

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K14584

研究課題名（和文）高圧下その場蛍光XAFS-XRD複合測定によるマグマ中のXeの化学状態の解明

研究課題名（英文）High-pressure in-situ fluorescent XAFS and XRD measurements: Chemical state of Xe in magma under high pressure

研究代表者

若林 大佑 (Wakabayashi, Daisuke)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教

研究者番号：20759964

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：高圧下におけるシリカメルト中のXeの振る舞いについて、新たな知見を得た。Xeは、低圧領域ではSiO₄四面体が構成するネットワークの空隙間を移動しているが、6 GPa以上の圧力条件では特定の空隙中に閉じ込められる。Xeと他の原子との間に強い結合はなく、移動度の変化はネットワーク構造の変化（高密度化）による空隙サイズの低下が原因と考えられる。その他、シリカメルトを含む非晶質物質の相転移カインेटクスモデルを提案し、相転移過程の不均質を観察するためのX線顕微鏡および大規模シミュレーション法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高圧下におけるシリカメルト中のXeの振る舞いに関する研究成果は、ケイ酸塩メルト（マグマ）のネットワーク構造の変化によってXeが構造中に固定される可能性を示している。地球化学分野において長年の謎とされてきた“missing Xe”問題に示唆を与えるものである。また、本課題の過程で得られた大規模計算手法やX線顕微鏡、非晶質物質の相転移カインेटクスモデルの応用範囲は広く、今後、様々な研究に発展していくことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, new insights were obtained into the behavior of Xe in silica melt under high pressure. It was found that Xe, which moves between the voids of the network structure consisting of SiO₄ tetrahedra in the lower pressure region, is trapped in the voids above 6 GPa. There is no strong bonding between Xe and other atoms, and the trapping is likely due to a decrease in void size resulting from the changes in the network structure (densification). In addition, we have proposed a kinetic model for phase transitions in amorphous materials such as silica melt, and developed an X-ray microscope and a large-scale molecular-dynamics simulation method to observe inhomogeneities in the densification process.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：キセノン マグマ シリカメルト 分子動力学シミュレーション 高密度化 相転移カインेटクス

1. 研究開始当初の背景

希ガスは、化学的に不活性であることから、現在も、太古の地球および惑星の大気がそのまま反映された組成になっていると考えられる。ところが、希ガスの一つである Xe については、現在の地球大気における存在度が、始原的な隕石に比べて著しく低いことが知られている。この地球大気における Xe の欠乏は”missing Xe”と呼ばれ、地球化学分野における大きな謎の一つとして古くから研究されてきた。Xe は、希ガスの中でも重く化学反応性も比較的高いことから、高温高压下で化合物となり、地球形成時に深部に沈んだままトラップされているとする説が有力であるが、詳しいプロセスは未だ解明されていない。

2. 研究の目的

本研究は、地球深部条件におけるマグマ中の Xe の化学状態を解明することで、地球化学分野において長年の謎とされてきた”missing Xe”問題を解決することを目的としている。微量に含まれる Xe の振る舞いを理解するには、高压下におけるケイ酸塩メルト中の Xe の振る舞いを明らかにする必要がある。そのために、大型プレスと放射光 X 線を組み合わせた高压下その場 X 線吸収微細構造-X 線回折複合測定システムを高度化し、蛍光法を用いた微量 Xe の検出を目指した。さらに多粒子系の分子動力学シミュレーションからの情報と併せて、Xe が地球深部に固定される化学プロセスを明らかにすることを目指していた。

しかしながら、実験を予定していた大型プレスの重故障や COVID-19 の拡大、ウクライナの戦争に伴う Xe ガス供給の停止などで、実験を行うことが困難になった。そのため、分子動力学シミュレーションによるアプローチに切り替えて、高压下におけるケイ酸塩メルト中の Xe の振る舞いの解明を進めることとした。また、ケイ酸塩メルトは、高压下でネットワーク構造を変化させる（高密度化する）ことが知られており、Xe の振る舞いも大きく変わることが予想される。シリカガラスの高密度化現象をモデルに、相転移カイネティクスや転移過程の不均質構造の理解を深めるための研究を実施した。

3. 研究の方法

シリカメルト中の Xe ($48\text{Si}+960+1\text{Xe}$) の系を対象に第一原理分子動力学シミュレーションを行い、10GPa までの Xe の振る舞いを調べた。これによって、 SiO_4 四面体のネットワーク構造の変化と微量な Xe の振る舞いの関係や、Xe と他原子との間の結合の有無を明らかにすることができる。

シリカガラスの高密度化現象に関する知見を基に、非晶質物質の相転移カイネティクスを記述するモデルを構築した。このモデルからは、高密度化の過程において不均質構造が現れることが予想される。その不均質の詳細を観察するために、高分解能結像型 X 線顕微鏡と大規模シミュレーション法の開発を行った。

4. 研究成果

シリカメルト中の Xe の第一原理計算の結果、まず、主成分であるシリカメルトの構造や振る舞いの圧力変化は Xe の有無で変わらないことが明らかになった。すなわち、 SiO_4 四面体で構成されるネットワーク構造は、圧力の増加とともに繋ぎ変わって高密度化し、空隙が小さくなっていく。一方で、Xe は、低压領域で空隙間を移動して広く拡散する一方で、6 GPa 以上の圧力領域では、小さくなったネットワーク構造の空隙に捉えられて動けなくなることが明らかになった (図 1)。原子間の電子軌道の重なりを見積もったところ、Xe と他原子 (Si と O) の間に、軌道の重なり (共有結合性の強い結合) はほとんど認められなかった。Xe は、結合ではなく、ホストのネットワーク構造の高密度化によって、構造中に閉じ込められていると考えられる。これは、マグマ (ケイ酸塩メルト) 中においても、マントル浅部の圧力条件では構造中を拡散している Xe が、深部条件ではネットワーク構造中に閉じ込められてより深い領域に運ばれる可能性を示唆している。

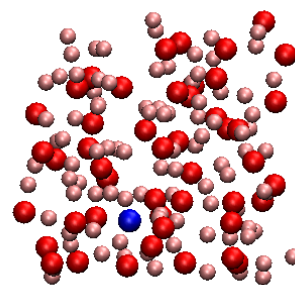


図 1 6 GPa におけるシリカガラス中の Xe の原子配置。

非晶質物質 (メルト・ガラス) の相転移の理解を深めるため、これまでに得られたガラスの相転移に関する知見に基づいて、相転移カイネティクスをモデル化した。このモデルによって、シリカガラスの高密度化現象が良く再現されることを確認した [Wakabayashi et al., Physical Review B, 2021]。このモデルに基づくと、高密度化過程のシリカガラスは、二相混合のような不均質構造となっていることが期待される。高分解能結像型 X 線顕微鏡および大規模シミュレーションを開発することで、不均質構造の観察を目指した。

フレネルゾーンプレート (FZP) を用いた新しい高分解能結像型 X 線顕微鏡を開発した [Wakabayashi et al., Rev. Sci. Instrum., 2022]。二つの FZP を用いることで、多くの光学顕微鏡と同じく自由に倍率を変更(ズーム)することができ、吸収だけでなく位相コントラストを強調した像を得ることができる。10 keV の硬 X 線ビームを用いて、300 倍以上の高い倍率で 40 nm 程度の空間分解能を達成した (図 2)。この顕微鏡を用いて、合成した高密度化過程のシリカガラスを観察したところ、明瞭な不均質は認められなかった。これは、不均質構造のスケールが、40 nm よりも小さいことを示唆している。

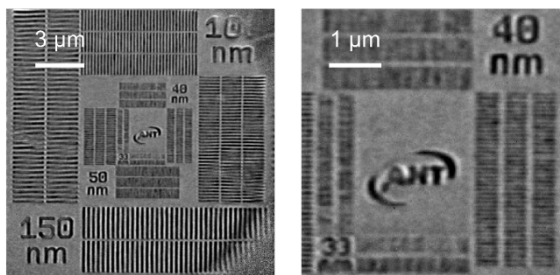


図 2 テストパターンの 320 倍の観察像。

nm スケールの不均質構造を可視化するためには、少なくとも数万原子での大規模シミュレーションを行う必要がある。そこで、第一原理計算の結果に基づく機械学習ポテンシャルを用いて、シリカメルトの大規模シミュレーションを行う方法を開発した [Wakabayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn., 2023]。シリカのような高い共有結合性の系では、高圧下の大規模計算が不安定化しやすい。能動学習とポテンシャルの平均化を採り入れることで、問題を緩和できることが明らかになった。この手法を用いてシリカガラスの減圧過程のシミュレーションを実施した。ガラスの相転移の過程で構造因子の低 Q 領域に相関が現れ、nm スケールの不均質の出現が再現されることを確認した (図 3)。18 GPa から 10 GPa にかけて現れる不均質は配位数変化に伴うもので、0 GPa でも残留する不均質は、ネットワーク構造の変化 (高密度化) に伴うものと考えられる。本研究で開発された大規模計算法によって、これらの不均質の微視的な構造や相転移の時間発展に関する知見が得られるようになった。

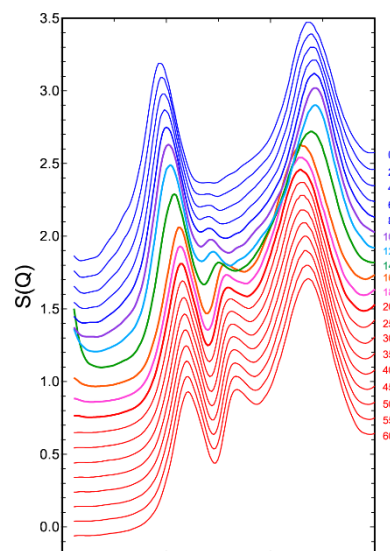


図 3 減圧過程における SiO_2 ガラスの構造因子。数字は圧力を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakabayashi Daisuke, Shimamura Kohei, Koura Akihideo, Shimojo Fuyuki	4. 巻 92
2. 論文標題 Large-scale Molecular-dynamics Simulations of SiO ₂ Melt under High Pressure with Robust Machine-learning Interatomic Potentials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074002 ~ 074002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.92.074002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shibazaki Yuki, Wakabayashi Daisuke, Suzuki Yoshio, Nishimura Ryutaro, Hirano Keiichi, Sugiyama Hiroshi, Igarashi Noriyuki, Funamori Nobumasa	4. 巻 94
2. 論文標題 Alignment and use of microbeam with full-field x-ray microscopes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 013102 ~ 013102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0123780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wakabayashi Daisuke, Suzuki Yoshio, Shibazaki Yuki, Sugiyama Hiroshi, Hirano Keiichi, Nishimura Ryutaro, Hyodo Kazuyuki, Igarashi Noriyuki, Funamori Nobumasa	4. 巻 93
2. 論文標題 X-ray zooming microscopy with two Fresnel zone plates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 033701 ~ 033701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0070720	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Noritake Fumiya, Sato Tomoko, Yamamoto Akane, Wakabayashi Daisuke, Urakawa Satoru, Funamori Nobumasa	4. 巻 579
2. 論文標題 Structure of sodium silicate water glass X-ray scattering experiments and force-field molecular dynamics simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121370 ~ 121370
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121370	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wakabayashi Daisuke, Funamori Nobumasa, Sato Tomoko	4. 巻 103
2. 論文標題 Kinetic model for phase transformation of noncrystalline solids: Application to permanent densification of SiO ₂ glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 144104 ~ 144104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.144104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Daisuke Wakabayashi, Yoshio Suzuki, Yuki Shibasaki, Hiroshi Sugiyama, Keiichi Hirano, Ryutaro Nishimura, Kazuyuki Hyodo, Noriyuki Igarashi, Nobumasa Funamori
2. 発表標題 X-ray zooming microscopy with two Fresnel zone plates
3. 学会等名 XRM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuki Shibasaki, Daisuke Wakabayashi, Yoshio Suzuki, Keiichi Hirano, Hiroshi Sugiyama, Ryutaro Nishimura, Noriyuki Igarashi, Nobumasa Funamori
2. 発表標題 Microbeam X-ray diffraction combined with X-ray zooming microscope
3. 学会等名 XRM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平野馨一、若林大佑、杉山弘、柴崎裕樹、西村龍太郎、鈴木芳生、五十嵐教之、船守展正
2. 発表標題 X線マルチコントラスト・ズーミング光学系の開発
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 若林大佑、柴崎裕樹
2. 発表標題 高圧下その場XAFS測定のための湾曲結晶を用いたX線集光技術の開発
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦川啓、足立菜摘、若林大佑、柴崎裕樹
2. 発表標題 高圧下のRbBrの構造
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daisuke Wakabayashi
2. 発表標題 High-pressure X-ray Multiscale Measurements on Non-crystalline Materials at Photon Factory
3. 学会等名 ACHPR 10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 若林大佑、鈴木芳生、柴崎裕樹、杉山弘、平野馨一、西村龍太郎、兵藤一行、五十嵐教之、船守展正
2. 発表標題 2つのFZPを用いた結像型X線ズームング顕微鏡
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 Daisuke Wakabayashi
2 . 発表標題 Current status and future perspective of high-resolution X-raymicroscope at Photon Factory
3 . 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (招待講演)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Ayaka Nakamura, Masaaki Miyahara, Hiroki Suga, Akira Yamaguchi, Daisuke Wakabayashi, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, Yoshio Takahashi, Eiji Ohtani
2 . 発表標題 Aqueous alteration in the nakhlites Y 000802
3 . 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Hiroki Suga, Sakiko Kikuchi, Shuya Tan, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, Daisuke Wakabayashi, Masao Kimura, Yoshio Takahashi, Yasuhito Sekine
2 . 発表標題 The Preparation for Return Sample from Asteroid Ryugu by STXM atKEK-PF
3 . 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Ayaka Nakamura, Masaaki Miyahara, Hiroki Suga, Akira Yamaguchi, Daisuke Wakabayashi, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, Yoshio Takahashi, Eiji Ohtani
2 . 発表標題 The discovery of Mn-precipitates in nakhlites Yamato 000802
3 . 学会等名 11th Symposium on Polar Science
4 . 発表年 2020年

1. 発表者名 大野 圭太、林 純一、葛谷 俊博、関根ちひろ、武田 圭生、濱中 泰、若林 大佑、佐藤 友子、船守 展正
2. 発表標題 AgInS ₂ ナノ粒子の高圧下光学特性と構造I
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 あかね、佐藤 友子、船守 展正、若林 大佑、浦川 啓、服部 高典
2. 発表標題 地球内部における水ケイ酸塩流体の構造に関する研究2
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口 翔一、大高 理、大西 佑輝、高橋 明寛、有馬 寛、舟越 賢一、船守 展正、若林 大佑
2. 発表標題 リチウムジャーマネート融体における圧力誘起局所構造変化
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丹羽 正貴、大野 圭太、林 純一、葛谷 俊博、関根 ちひろ、武田 圭生、濱中 泰、若林 大佑、佐藤 友子、船守 展正
2. 発表標題 CuInS ₂ ナノ粒子の粒子間隔と光学特性
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 若林 大佑、鈴木 芳生、平野 馨一、杉山 弘、西村 龍太郎、柴崎 裕樹、五十嵐 教之、船守 展正
2. 発表標題 2つのFZPを用いたX線ズーム顕微鏡の開発
3. 学会等名 JSR2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野 馨一、杉山 弘、若林 大佑、西村 龍太郎、鈴木 芳生、五十嵐 教之、船守 展正
2. 発表標題 X線マルチコントラスト・ズーム光学系の開発
3. 学会等名 JSR2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下 翔平、八尋 淳平、藪田 ひかる、野口 高明、癸生川 陽子、高橋 嘉夫、若林 大佑、武市 泰男、木村 正雄
2. 発表標題 PF BL-19Aにおける大気非暴露STXMの開発
3. 学会等名 JSR2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原野 貴幸、武市 泰男、大東 琢治、信藤 大祐、根本 英治、若林 大佑、山下 翔平、村尾 玲子、木村 正雄
2. 発表標題 cSTXMでの試料回転ホルダーの開発と炭素 軌道配向イメージング
3. 学会等名 JSR2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村 龍太郎、鈴木 芳生、杉山 弘、若林 大佑、平野 馨一、五十嵐 教之、船守 展正
2. 発表標題 シュリーレン顕微鏡のための新しい位相回復像解析プログラムの開発
3. 学会等名 JSR2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 若林 大佑、鈴木 芳生、平野 馨一、杉山 弘、西村 龍太郎、柴崎 裕樹、五十嵐 教之、船守 展正
2. 発表標題 2つのFZPを用いた結像型X線ズーム顕微鏡の開発
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原野 貴幸、武市 泰男、大東 琢治、信藤 大祐、根本 英治、若林 大佑、山下 翔平、村尾 玲子、木村 正雄
2. 発表標題 BL19におけるcSTXM専用試料回転ホルダーの開発と炭素 軌道配向イメージング
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野 馨一、杉山 弘、若林 大佑、西村 龍太郎、鈴木 芳生、五十嵐 教之、船守 展正
2. 発表標題 X線マルチモーダル・ズーム光学系の開発
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村 龍太郎、鈴木 芳生、杉山 弘、若林 大佑、平野 馨一、五十嵐 教之、船守 展正
2. 発表標題 シュリーレン顕微鏡のための新しい位相回復像解析手法とプログラムの開発
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原野 貴幸、武市 泰男、大東 琢治、信藤 大祐、根本 英治、若林 大佑、山下 翔平、村尾 玲子、木村 正雄
2. 発表標題 BL19におけるcSTXM専用試料回転ホルダーの開発と炭素 軌道配向イメージング
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 圭生、大野 圭太、林 純一、葛谷 俊博、関根 ちひろ、濱中 泰、若林 大佑、佐藤 友子、船守 展正
2. 発表標題 カルコバイライト構造をもつ半導体ナノ粒子の高圧X線回折
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	船守 展正 (Funamori Nobumasa)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐藤 友子 (Sato Tomoko)		
研究協力者	鈴木 芳生 (Suzuki Yoshio)		
研究協力者	柴崎 裕樹 (Shibazaki Yuki)		
研究協力者	杉山 弘 (Sugiyama Hiroshi)		
研究協力者	平野 馨一 (Hirano Keiichi)		
研究協力者	西村 龍太郎 (Nishimura Ryutaro)		
研究協力者	五十嵐 教之 (Igarashi Noriyuki)		
研究協力者	島村 孝平 (Shimamura Kohei)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	高良 明英 (Koura Akihide)		
研究協力者	下條 冬樹 (Shimojo Fuyuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関