

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03711

研究課題名(和文) DACを用いた複合動的環境下におけるサブミリ秒XRD計測技術の開発

研究課題名(英文) Development of sub-millisecond XRD measurement technique under combined dynamic environment using DAC

研究代表者

河口 沙織 (Kawaguchi, Saori)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・放射光利用研究基盤センター・主幹研究員

研究者番号：00773011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、隕石衝突条件を再現してのその場観察など、動的条件下での反応速度の解明や反応過程の可視化が求められている。そこで本研究では、なかでも急激な圧力・温度変化下での結晶構造変化プロセスを観察するために、SPring-8 BL10XUにおいて、高速2次元X線検出器、レーザー加熱・温度計測システム、およびダブルメンブレン駆動式DACと新規ガス圧制御システムを同期させたDACを用いたサブミリ秒in situ XRD測定システムを開発した。本システムにより、レーザー加熱による5000Kまでの瞬間加熱・急冷実験が可能となり、また、高速加減圧中におけるDAC中の試料の構造変化の可視化が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、隕石衝突条件を再現してのその場観察など、動的条件下での反応速度の解明や反応過程の可視化が求められている。そこで本研究では、なかでも急激な圧力・温度変化下での結晶構造変化プロセスを観察するために、世界で初めてSPring-8 BL10XUにおいて、高速2次元X線検出器、レーザー加熱・温度計測システム、およびダブルメンブレン駆動式DACと新規ガス圧制御システムを同期させたDACを用いたサブミリ秒in situ XRD測定システムを開発した。本研究により開発されたシステムは、汎用性の高いものであり、地球科学分野に閉じず、機能性材料探求を目的とする実験のなど、広い分野の研究に応用されている。

研究成果の概要(英文)：To simulate and study reaction processes under extreme conditions, such as meteorite impacts, we developed a submillisecond in situ XRD measurement technique using DACs at the BL10XU/SPring-8 beamline. This involved two key developments: (1) a high-speed XRD system with microfocus X-rays, (2) a double membrane-driven DAC with a two-line gas-pressure control system for rapid compression-decompression experiments. The high-speed XRD system utilizes the LAMBDA 750k CdTe detector, providing high angular resolution and fast continuous measurements up to 2 kHz. High-speed XRD measurements of samples in DAC under changing temperature and pressure were achieved by synchronizing the detector with laser heating system and/or a pressure control system. This versatile system can integrate composite measurements, such as electrical resistance, and apply to extend experiments under complex sample environmental changes.

研究分野：固体地球科学、量子ビーム、放射光高圧科学

キーワード：ダイヤモンドアンビルセル X線回折計測技術 隕石・小惑星衝突 高温・高圧条件 その場時分割測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高輝度放射光 X 線の有用性を最大に活かすことで、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)中に封入された極微小な試料に対し、X 線回折法(XRD)を始めとする多岐に渡る測定が可能となり、数多くの成果が創出されている。しかし、静的な圧力発生下における実験、研究が数多く成されてきた一方、DAC 中の試料環境の動的変化中におけるリアルタイム計測システム構築は世界的に見ても着手されはじめたばかりである。例えば氷や揮発性物質を多く含む彗星、小惑星の衝突により海や大気もたらされたとする説は有力である。生命の源である地球の水とアミノ酸は隕石衝突が起源であるとされる仮説を議論するためには、隕石衝突と同様の急激な温度・圧力変化を実験的に再現し、化学反応、非平衡状態における相変化を可視化することは不可避である。また、高温超伝導相や高性能新奇材料探査を目的とする物性研究においても、偶然や幸運によらない合成パスの確立方法を目指す研究が増えており、その生成メカニズム解明、更に温度圧力カクエンチによる高圧相凍結による新奇物質のデバイス化のため高温・高圧下におけるその場・動的変化観察によるカイネティクス解明・反応過程の可視化が強く求められている。世界の放射光施設、例えば米国の APS、ドイツの PETRA III において、急激な加減圧を目的とする実験は行われ始めているが、圧力のみでなく温度も変化させながらの複合環境変化中のサブミリ秒の時間分解構造複合計測を可能とするシステムは構築されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、DAC を用いた温度圧力変化中における複合動的環境下でのサブミリ秒 XRD 計測技術の開発を行うことを目的としている。本計測技術の開発は、高温超伝導相を始めとする高性能材料探査を目的とする物性研究においても、試料の合成パスの確立方法を目指す研究が増えており、その場・動的変化観察が強く求められていることから、地球惑星科学分野以外の高圧科学全体においても創造性の高い研究開発である。また、現在よりも高フラックスを有する高エネルギー集光 X 線の利活用が期待される、SPRING-8-II アップグレード計画を視野に入れた開発でもある。

3. 研究の方法

隕石衝突時のような動的極限条件を再現する急激な加減圧・温度変化における高速構造変化の可視化を目的とし、高圧構造物性ビームライン SPRING-8/BL10XU において DAC を用いた複合動的環境下におけるサブミリ秒 XRD 計測技術開発に着手し始めた。高速ハイブリッドピクセルアレイ X 線検出器 LAMBDA 750k (X-spectrum)を主軸とし、加熱の安定性と温度計測の高速化に向け最適化したレーザー加熱・温度測定システム、新たに開発したガス圧制御システムの統一制御について LabVIEW をベースに構築することで、レーザー加熱による瞬間加熱の制御、高速加減圧実験、及びそれらの可視化を実現した。また、開発したサブミリ秒 XRD 計測を利用し、急激レーザー加熱、急激加減圧実験についてそれぞれ試験計測を行うほか、鉄かんらん石を試料とした急激レーザー加熱実験を行うことで、リキダス相の同定を行った。以下にそれぞれの開発内容について詳細を述べる。

4. 研究成果

(1) 集光 X 線を用いたサブミリ秒高速 X 線回折計測システム開発

本研究では大型放射光施設 SPRING-8 BL10XU において、DAC を用いた複合動的環境下におけるサブミリ秒 XRD 計測技術の開発を行った。デジタル遅延パルス発生器 (DG645、(Stanford Research Systems)による外部トリガ制御により、最高 2 kHz で連続高速撮像が可能である 2 次元 X 線検出器 LAMBDA 750k(X-spectrum 社)とレーザー加熱・温度測定システム、ガス圧制御システムを同期させることで、レーザー加熱による瞬間加熱の制御、高速加減圧実験中における試料の結晶構造変化の可視化を実現した。その際、DAC に封入された高圧試料の試料サイズが小さいことから、X 線複合屈折レンズを用い、30 keV の単色 X 線を垂直方向で 6.5 μm 、水平方向で 9.5 μm (FWHM)まで集光した。この際、サンプル位置でのフラックスは 1.1×10^{12} photon/s であり、サブミリ秒での X 線計測を行う本研究においても、十分に解析が可能なデータ取得が可能であることを確認した。

(2) ダブルメンブレン駆動式 DAC の製作と急速加減圧実験

急激に圧力を上昇、減圧しながらの XRD 計測を可能とするため、ダブルメンブレン式 DAC を、企業と開発し、別に開発した二系統ガス圧制御装置を上記で紹介したサブミリ秒高速 X 線回折計測システムに組み込んだ。メンブレン式 DAC とは、DAC のピストン部にメンブレンと呼ばれる金属の風船を取り付け、スプレッドをメンブレンに印加することでピストンが駆動され試料が加圧される仕組みである。本研究では、ピストンとシリンダの間にメンブレンを設置することで、メンブレンによる減圧機構も追加した新たなダブルメンブレン駆動式 DAC を企業と共同で開発・製作した(株式会社 SYNTEK)。以下は本システムを用いて行った、急速加減圧実験の詳細と、実験結果である(図 1)。

今回は圧力マーカーとして一般的に用いられる NaCl と Au を、試料として用いた。圧力は Au の

111 ブラッグ反射から得られた格子体積を利用し、報告されている Au の状態方程式 (Tsuchiya et al., 2003) に基づいて計算している。キュレットサイズ 300 μm のダイヤモンドアンビルを利用し、初期圧力 13.5 GPa まで加圧したのち、ガス圧制御システムに 8 MPa のガス圧力を印加した。ガス圧制御装置のバルブ開と、X 線検出器による撮像を同時に開始すべく、それぞれに同時に TTL 信号を送信した。XRD データは 1 ミリ秒での連続撮像を行った。バルブ開から 937 ミリ秒後、NaCl の B1 相から B2 相へ相転移が開始 (28.8 GPa)、その後、実験開始から 1060 ミリ秒後に NaCl は B2 相へ完全に相転移した (34.2 GPa)。また、この際最大加圧速度は 76 GPa/s であった。また、同試料を加圧用メンブレンに 6 MPa までガス圧を印加することで 37.7 GPa まで加圧したのち、ガス圧制御装置とメンブレン間のバルブ閉の状態で減圧用のガスラインに 5 MPa のガス圧を供給した。X 線検出器への TTL 信号と同時に、加圧用ガスラインのリークバルブを開、さらにその 100 ミリ秒後に減圧用メンブレンへのバルブを開いた。XRD データは 0.5 ミリ秒での連続撮像を行っている。NaCl の B1 相由来の回折線は、初期トリガーから 491.5 ms 後に 20.2 GPa で観察され始め、510 ms 後には NaCl の B2 相からの XRD ピークが完全に消失し、その際、圧力は 17.2 GPa に達した。初期トリガーから 573 ms 後に、最大減圧速度 355 GPa/s に到達したことがわかった。

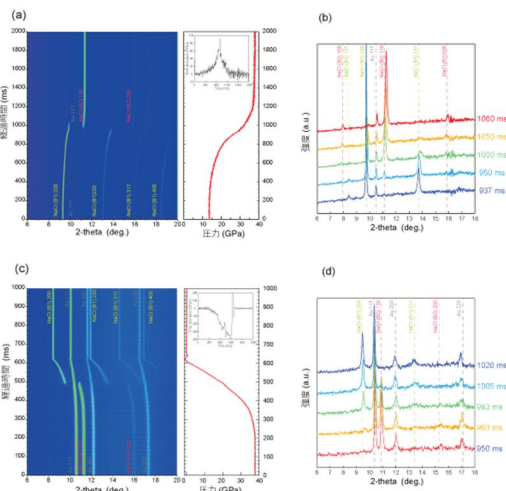


図 1 急速加減圧実験結果

(3) 急激融解実験とサブミリ秒パルスレーザー加熱

本研究ではまず、安定化電源によるレーザー出力制御を高速 XRD 計測システムに組み込み、地球のマントルや隕石を構成する鉱物を代表する $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 系の Fe 端成分であるファイアライトの瞬間溶融実験を行った。28.6-52.0 GPa の圧力範囲において計 6 回の実験を行っている。合成されたファイアライトを出発試料として使用し、ダイヤモンドアンビルセルで任意の圧力を印加した。最初のトリガーパルスにより XRD 測定と輻射温度測定を開始し、さらに、最初のパルスから 500 ミリ秒後、レーザーを発振するために安定化電源へ TTL 信号を送ることで、上下流合わせ 50-70 W のレーザーを出力した。各 run において、試料は最大 3270-3700 K まで加熱され、全ての run において試料は全溶融状態となった。レーザー出力は発光後 0.5 秒維持され、その後レーザーの出力を切ること、試料を急冷した。本実験の代表的な結果を図 2 に示す。図 2 は 1 ミリ秒ごとに連続撮像された XRD 2 次元データを積分し、1 次元化した結果をまとめたもの、温度測定データ、および XRD パターンより得られた圧力を示す。XRD1 次元データは Le Bail 法によりフィッティングした。圧力は KCl B2 相の格子体積と、P-V-T 状態方程式から導出した (Tateno et al., 2019)。この run では、初期パルスから 600 ミリ秒後、液体サンプルに由来するハローパターンが観察され、44.3 GPa および 3400 K で Fe_2SiO_4 が完全に溶融したことを示した。初期トリガーから 1 秒経過後、安定化電源の出力をゼロにする信号を送信し、初期トリガーから 1106 ミリ秒後に融解した試料からスティショバイト (SiO_2) が晶出し、その 4 ミリ秒後に FeO B1 相が晶出した。これらの結果は、44.3 GPa での Fe_2SiO_4 のリキダス相がスティショバイトであることを示している。今回行ったすべての圧力条件下で、スティショバイトはレーザー急冷後の溶融試料から最初に晶出し、FeO は 3~5 ms 後に結晶化しており、すべての実験圧力条件下での Fe_2SiO_4 の液相はスティショバイトであると結論付けることができた。本研究結果は、*ex situ* 化学分析を用いた先行研究結果と一致する (Kato et al., 2016)。このようにして、レーザー加熱 DAC を用いた高压高温下での *in-situ* 高速 XRD 測定を利用した新しいアプローチを実証することに成功した。本研究で開発されたシステムは 2021 年から共用を開始しており、既に成果が創出されている (Ohta et al., 2023)。

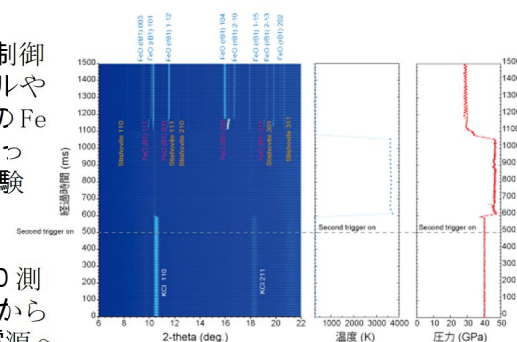
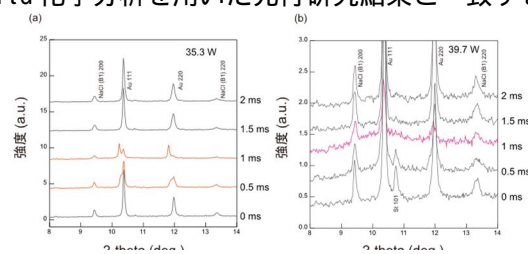


図 2 Fe_2SiO_4 の急激融解実験結果

その後、レーザー加熱システムのパルス時間幅の、より精密な制御をするため、ファンクションジェネレータによるレーザー発振の直接制御を行い、図 3 のように、サブミリ秒パルスレーザー加熱を実現した。

図 3 サブミリ秒パルスレーザー加熱実験結果



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawaguchi-Imada Saori, Sinmyo Ryosuke, Ohta Kenji, Kawaguchi Shogo, Kobayashi Toshiyuki	4. 巻 31
2. 論文標題 Submillisecond in situ X-ray diffraction measurement system with changing temperature and pressure using diamond anvil cells at BL10XU/SPring-8	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 343 ~ 354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577523010974	査読の有無 無
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 Ohta Kenji, Suehiro Sho, Kawaguchi Saori I., Okuda Yoshiyuki, Wakamatsu Tatsuya, Hirose Kei, Ohishi Yasuo, Kodama Manabu, Hirai Shuichiro, Azuma Shintaro	4. 巻 130
2. 論文標題 Measuring the Electrical Resistivity of Liquid Iron to 1.4 Mbar	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.130.266301	査読の有無 無
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 Fukuda Masayuki, Murata Hidenobu, Nishikubo Takumi, Liu Qiumin, Lee Koomok, Koike Takehiro, Takahashi Yuma, Kawaguchi Saori I., Hirao Naohisa, Funakubo Hiroshi, Azuma Masaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Suppression of Pressure-Induced Phase Transitions in a Monoclinically Distorted LiNbO ₃ Type CuNbO ₃ by Preference for a CuO ₃ Triangular Coordination Environment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12719 ~ 12725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c01766	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 Maitani Shuhou, Sinmyo Ryosuke, Ishii Takayuki, Kawaguchi Saori I., Hirao Naohisa	4. 巻 49
2. 論文標題 The electrical conductivity of Fe ₄ O ₅ , Fe ₅ O ₆ , and Fe ₇ O ₉ up to 60 GPa	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-022-01188-4	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 Saori I. Kawaguchi, Guillaume Morard, Yasuhiro Kuwayama, Kei Hirose, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi	4. 巻 -
2. 論文標題 Density Determination of Liquid Iron-Nickel-Sulfur at High Pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2021-7924	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 該当する

1. 著者名 HIGO Yuji, KAWAGUCHI Saori	4. 巻 64
2. 論文標題 Overview of the High-Pressure Beamlines at SPring-8 and the Latest Research Results	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Kessho Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 33 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.64.33	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3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 河口沙織
2. 発表標題 DACを用いた複合動的環境下における サブミリ秒XRD計測技術の開発
3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河口沙織・新名良介・太田健二・河口彰吾・小林俊幸
2. 発表標題 ダイヤモンドアンビルセルを用いた複合極限環境下における動的構造計測基盤開発
3. 学会等名 令和4年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河口沙織
2. 発表標題 複合動的環境下におけるサブミリ秒XRD計測技術の開発
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年～2022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

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