

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月18日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25287111

研究課題名(和文) 超高压条件下におけるケイ酸塩メルトの密度と粘性のその場測定

研究課題名(英文) Density and viscosity measurements of silicate melts under lower mantle conditions

研究代表者

船守 展正 (Funamori, Nobumasa)

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・教授

研究者番号：70306851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドアンビル装置により加圧されたSiO₂ガラスの光学顕微鏡観察と小角X線散乱測定により、その構造変化が連続・一様ではなく相転移的であり、低圧相と高圧相のナノスケールのドメインが共存する中間状態が出現すること、および、高圧相(高密度化4配位相)が大きな剪断流動を示すことなどが明らかになった。本研究で開発・高度化した装置(高圧下その場小角X線散乱・X線回折同時測定装置など)は、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設において共同利用に供されて研究成果を創出している。

研究成果の概要(英文)：High-pressure in-situ optical microscopy and small-angle X-ray scattering of SiO₂ glass pressurized in diamond-anvil cells have clarified that (1) the structural change of the glass is phase-transition-like and the intermediate state consists of subnanometer-scale domains for low-pressure and high-pressure phases and (2) the densified fourfold-coordinated phase shows a very large shear flow under differential stresses. Our newly developed apparatuses (e.g., simultaneous small-angle X-ray scattering and X-ray diffraction system for diamond-anvil cells) are now used by other groups at the Photon Factory of KEK. Several papers are already published by these groups.

研究分野：高圧鉱物物理学

キーワード：SiO₂ガラス 剪断流動 相転移中間状態 高圧実験 小角X線散乱 X線吸収微細構造分光 X線回折 ケイ酸塩メルト

1. 研究開始当初の背景

高圧実験技術の進歩により、固体地球を構成するケイ酸塩や鉄について、地球中心の温度圧力条件までの結晶構造の変化が明らかにされつつある。結晶の構造は、相転移により、不連続に変化するが、メルトの場合には、構造の変化は連続的であるとする研究者が多数である。この議論は、結晶に比べて圧縮されやすいメルトが結晶よりも高い密度を高圧下で持つという仮説（密度逆転の仮説）の出発点でもある。しかしながら、研究開始当初には、研究代表者のグループを含む幾つかのグループが、メルトの構造変化も相転移的であると主張するようになってきていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ケイ酸塩メルトの構造の圧力変化が相転移的であることを実証し、相転移的な場合に予想される密度や粘性の急激な変化を捉えることである。当初目標については、研究代表者が自身の実験室に構築してきた基盤的な装置群を最大限に活用し、また、実験技術に関する知識と経験を最大限に活用することで、固体地球ダイナミクスの理解に極めて重要なケイ酸塩メルトの密度と粘性を下部マントルの圧力条件下で測定することに設定した。

3. 研究の方法

本研究の開始後に、東京大学・大学院理学系研究科から高エネルギー加速器研究機構（KEK）・放射光科学研究施設（Photon Factory）への移動が決まったため、自身の実験室の装置群の高度化から、放射光ビームラインで利用できる装置の開発と高度化に重点を移し、少し異なる視点から、地球内部におけるケイ酸塩メルトの研究を進めた。実験室では、ダイヤモンドアンビル装置中の試料に対する光学顕微鏡観察を中心に実施した。PFのBL-18Cビームラインでは、かつて自身のグループが導入した小角X線散乱（SAXS）・X線回折（XRD）同時測定装置を高度化して、ダイヤモンドアンビル装置中の試料に対する測定を実施した。AR-NE5Cビームラインでは、二結晶分光器を再整備して、X線吸収微細構造分光（XAFS）とX線回折の複合測定を大型プレス装置中の試料に対して実施できるようにした。

4. 研究成果

本研究では、二つの重要な発見があった。脆性物質であるSiO₂ガラスが高圧下において予想外に大きな剪断流動を示したこと、そして、SiO₂ガラスの構造変化の過程で低圧相と高圧相の混合状態と解釈されるサブナノメートルスケールの不均質が出現したこと、である。まず、これらの発見について、その概要を説明する。

SiO₂ガラスは、共有結合性が高く、また、

長距離秩序（結晶性のすべり面）を持たないため、ほとんど流動性を示さないと考えるのが一般的である。放射光XRDによる構造解析などの結果、新しく発見された流動性は、中距離秩序（SiO₄四面体の形成するネットワーク構造）の異なる別の相への圧力誘起相転移によって引き起こされたと解釈することが可能であり、地球内部においてケイ酸塩メルトの粘性が圧力とともに低下することも説明することが可能であるとの結論に至った。我々は、ケイ酸塩メルトの密度の圧力変化についても、同様のモデルを提案しており、密度と粘性という二つの重要な物性が、同じ枠組みで説明されたことの意義は大きい。

結晶の相転移の際には、通常、光学的な不均質が観察されるが、ガラスでは均質性が保たれる。これが構造変化の連続性・一様性に起因するの否かは、ガラスやメルトの構造変化の理解に決定的に重要である。SiO₂ガラスの短距離秩序（4配位構造・6配位構造）の変化の過程でSAXS測定により発見された不均質は、構造変化が連続・一様ではないことを示すものである。さらに、その後、中距離秩序の変化に際しても同様の結果が得られた。二相混合の中間状態をとることが実証されたことを踏まえ、現在、ガラスの相転移のカイネティクスをモデル化する試みを行っている。また、この研究の過程で開発・高度化した高圧下その場SAXS・XRD同時測定装置は、装置を設置したKEK・PFにおいて共同利用に供され、これまでに、イオン液体の構造変化に関する研究成果が得られている。

これらに加え、当初計画にはない研究も実施した。研究期間中の2015年4月に、KEK・PFに異動したことから、ケイ酸塩のメルトやガラスの化学を理解することを目的に、高圧下その場XAFS・XRD複合システムの整備を進めた。現在までに、液体ヨウ素の分子解離と金属化に関する研究成果が得られている。実験データに対して逆モンテカルロモデリングを行うことで、約4万気圧で、隣接分子との結合の繋ぎ替えの頻度が急上昇し、分子解離することなしに電子状態の変化が起こることが明らかになった。今後、このシステムを更に高度化して、ケイ酸塩に関する研究を本格化させる予定である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 18 件)

H. Abe, N. Hamaya, Y. Koyama, H. Kishimura, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, D. Wakabayashi, N. Funamori, and K. Matsuishi, Extremely long periodic crystal structure for a room-temperature ionic liquid determined by high-pressure small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray scattering:

1-decyl-3-methylimidazolium chloride, ChemPhysChem, in press. (査読有)
DOI: 10.1002/cphc.201701273
Y. Yoshimura, T. Takekiyo, Y. Koyama, M. Takaku, M. Yamamura, N. Kikuchi, D. Wakabayashi, N. Funamori, K. Matsui, H. Abe, and N. Hamaya, High-pressure glass formation of a series of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide homologues, Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 199-205, 2018. (査読有)
DOI: 10.1039/C7CP06594A
D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Kikegawa, K. Watanabe, S. Kohara, H. Nitani, Y. Niwa, Y. Takeichi, H. Abe, and M. Kimura, Nature of the transformation in liquid iodine at 4 GPa, Phys. Rev. B, **96**, 024105, 2017. (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.024105
K. Nishida, A. Suzuki, H. Terasaki, Y. Shibasaki, Y. Higo, S. Kuwabara, Y. Shimoyama, M. Sakurai, M. Ushioda, E. Takahashi, T. Kikegawa, D. Wakabayashi, and N. Funamori, Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe-S system, Phys. Earth Planet. Inter., **257**, 230-239, 2016. (査読有)
DOI: 10.1016/j.pepi.2016.06.009
Y. Yoshimura, M. Shigemi, M. Takaku, M. Yamamura, T. Takekiyo, H. Abe, N. Hamaya, D. Wakabayashi, K. Nishida, N. Funamori, T. Sato, and T. Kikegawa, Stability of the liquid state of imidazolium-based ionic liquids under high pressure at room temperature, J. Phys. Chem. B, **119**, 8146-8153, 2015. (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03476
D. Wakabayashi and N. Funamori, Solving the problem of inconsistency in the reported equations of state for h-BN, High Press. Res., **35**, 123-129, 2015. (査読有)
DOI: 10.1080/08957959.2015.1028931
N. Funamori, K. M. Kojima, D. Wakabayashi, T. Sato, T. Taniguchi, N. Nishiyama, T. Irifune, D. Tomono, T. Matsuzaki, M. Miyazaki, M. Hiraishi, A. Koda, and R. Kadono, Muonium in stishovite: Implications for the possible existence of neutral atomic hydrogen in the Earth's deep mantle, Sci. Rep., **5**, 8437, 2015. (査読有)
DOI: 10.1038/srep08437
D. Wakabayashi, N. Funamori, and T. Sato, Enhanced plasticity of silica glass at high pressure, Phys. Rev. B, **91**, 014106, 2015. (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.014106
D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, and T. Sekine, Equation of state for silicate melts: A comparison between static and shock

compression, Geophys. Res. Lett., **41**, 50-54, 2014. (査読有)

DOI: 10.1002/2013GL058328

M. Matsui, T. Sato, and N. Funamori, Crystal structures and stabilities of cristobalite-helium phases at high pressures, Am. Miner., **99**, 184-189, 2014. (査読有)

DOI: 10.2138/am.2014.4637

T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi, Differential strain and residual anisotropy in silica glass, J. Appl. Phys., **114**, 103509, 2013. (査読有)

DOI: 10.1063/1.4820263

D. Wakabayashi and N. Funamori, Equation of state of silicate melts with densified intermediate-range order at the pressure condition of the Earth's deep upper mantle, Phys. Chem. Minerals., **40**, 299-307, 2013. (査読有)

DOI: 10.1007/s00269-013-0571-y

他、6件 (査読無)

〔学会発表〕(計 62件)

若林大佑 (招待講演), 亀卦川卓美, 船守展正, フォトンファクトリーにおける鉱物科学の将来展望, 日本鉱物科学会 2017年 会, 2017年.

船守展正 (招待講演), シリカガラスの圧力誘起構造相転移と相転移中間状態, 第4回放射光・中性子によるセラミックス原子相関解析研究会 (日本セラミックス協会), 2017年.

N. Funamori (invited), The possible existence of neutral atomic hydrogen in interstitial voids of silicates inferred from muon rotation spectroscopy, Goldschmidt 2016, 2016.

N. Funamori (invited), D. Wakabayashi, T. Sato, T. Yagi, Macroscopic and microscopic strain of SiO₂ glass under uniaxial compression, IUCr2014, 2014.

船守展正 (招待講演), ルチル型 SiO₂・GeO₂ 中のミュオンの電子状態, 第5回 MLF シンポジウム, 2014年.

他、57件

〔図書〕(計 1件)

大高理, 船守展正 (編), 新放射光源施設における高圧ビームライン提案書, 日本高圧力学会 研究・作業グループ「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学」, 2014, 71ページ.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

船守 展正 (FUNAMORI, Nobumasa)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号：70306851

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

佐藤 友子 (SATO, Tomoko)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：80553106

若林 大佑 (WAKABAYASHI, Daisuke)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教
研究者番号：20759964