

2014 年度指定パートナーユーザー活動報告

極細 X 線ビームを使った超高压高温下の物性測定

東京工業大学 地球生命研究所

廣瀬 敬

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2014A0080/BL10XU						
PU 氏名 (所属)	廣瀬 敬 (東京工業大学)						
研究テーマ	極細 X 線ビームを使った超高压高温下の物性測定						
高度化	安定高温高压実験ステーション整備と先導的活用						
利用研究支援	当該装置を用いた利用実験の支援						
利用期	14A	14B	15A	15B	16A	16B	合計
PU 課題実施シフト数	36	57	51	42	41.625	38.375	266
支援課題数	4	10	7	14	17	16	68

(2) PU 活動概要

1) 高度化への協力

【高度化その 1】

- ・ X 線ビーム径を 1 ミクロン以下に集光

この高度化には、モノクロメータを液体窒素型のものへ交換すること、X 線集光光学系の開発が必要であった。廣瀬を代表者とする科研費・特別推進研究「地球中心核の物質と進化の解明」を予算源に、2013 年度中にはモノクロメータの交換と集光光学系の光学部品の導入が完了し、本 PU 指定期間中は、集光光学系の最適化と実際のユーザー利用への対応が課題であった。

結果として、従来半値幅で約 6 ミクロン以上もあった BL10XU の X 線ビーム径は 1 ミクロン程度へ集光可能になり、そもそも試料サイズが極小の超高压実験、加えて均質な温度領域が狭い比較的高圧下のレーザー加熱実験にとって大きなメリットになった (図 1)。他のグループによる超高压実験にも大きく役立っている。

【高度化その 2】

- ・ フラットパネルディテクタの導入

これまで BL10XU には X 線 CCD カメラが設置

されていた。同じく回折計に装備されているイメージングプレートによるデータ取得に 5 分以上要するのに対し、短時間内に回折データの取得ができる装置として、ユーザーに広く用いられてきた。設置から 10 年程度経過し、不具合も目立ってきたため、今回この CCD カメラを更新することとした。

CCD カメラの後継機として、当初は CMOS カメラを計画していたが、その後、ドイツ電子シンクロトロン (DESY) における実績も考慮し、2014 年度にフラットパネルディテクタを導入した。これにより、高速 (例えば 100 msec ごと) で自動連続 X 線回折データ取得が可能になり、変化が短時間内に起こる高温実験に極めて有効な装置になっている。

【高度化その 3】

- ・ レーザー加熱光学系の改良

レーザー加熱 DAC 実験においては、加熱された試料から輻射スペクトルを取得し、温度を決定している。この輻射スペクトルはレンズを通して分光器へ導かれるため、レンズの色収差の問題 (波長ごとに見ている場所が異なるので、試料中に温度差があると正確な温度が測定されない) が以前から繰り返し議論されてきた。そこで今回、温度計算に使用す

る波長範囲全体にわたって色収差が補正されるレンズを設計し、2014年度に導入した。これに伴い、レーザー加熱光学系と試料観察・温度測定光学系も変更した。

これにより、レーザー加熱 DAC 実験において、より信頼度の高い温度測定値が得られるようになった。

2) 高度化に関連する利用実験

上記高度化その1によって、X線ビームが極細化されたことにより、XRD 測定の空間分解能が上がり、また X 線観察領域内の温度差もずっと小さくなった(図1)。高度化その2によって、特に融解開始時の変化がとらえやすくなった。また高度化その3は温度決定精度を上げることに貢献した。

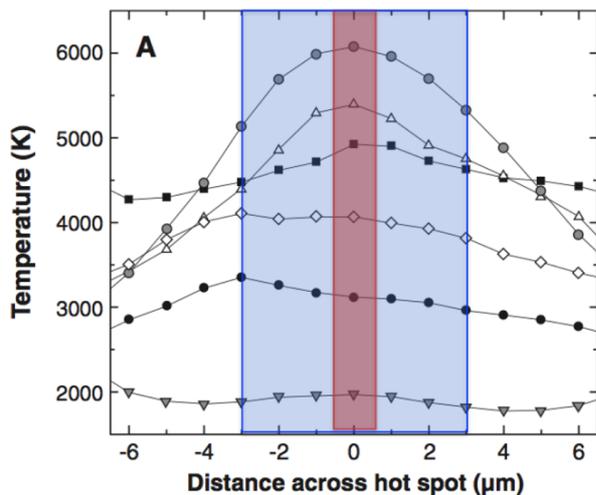


図1 DAC中で加熱された試料表面の温度分布。

以下に、2014Aから2016B期に得られた主な成果をまとめる。

1. 新たなFe-N合金の発見

窒素は宇宙存在度が高い元素な上、親鉄元素でもあり、コアに含まれる軽元素の1つであっても不思議はない。しかしながらFe-N合金に関する過去の高压実験は30万気圧以下に限られていた。今回Fe₄NとFe₇N₃合金につき、150万気圧まで高压高温XRD実験を行い、Fe₇N₃組成の新しい相(β相)を発見した[Minobe *et al.*, 2015 *GRL*]。これは40万気圧以上で最も鉄に近いFe-N中間化合物であり、地球惑星科学

的に重要である。観測される内核の横波速度が、純鉄のそれよりもはるかに遅いことが以前からよく知られている。ごく最近、この遅い横波速度はFe₇C₃相で説明可能という議論がある。このFe₇C₃相と今回発見したFe₇N₃組成のβ相は、同じ結晶構造、似た密度、ほぼ同じ圧縮挙動であり、これが内核でFe₇C₃相と固溶体を作っている可能性がある。

2. 内核-外核境界における軽元素の分別

隕石中に含まれる金属の多くが鉄-硫黄合金であることから、硫黄は最も有力なコアの軽元素とされてきた。ゆえに、Fe-S系の状態図は極めて重要である。今回XRD測定をしながら278 GPaまでの相平衡実験、ならびに254 GPaまでの融解実験を行ったところ、圧力の増加と共にFe-Fe₃S系の共融点組成が鉄に富んでいくこと、254 GPaにおいては共存する固体と液体中の硫黄量の差が1.5 wt.%しかないことがわかった。このことは、硫黄が主要なコアの軽元素であった場合、固体鉄が結晶化しないこと、内核・外核の密度ジャンプも説明できないことがわかった。つまり、コアの主要な軽元素は硫黄ではないことが明らかになった[Mori *et al.*, 2017 *EPSL*]。

3. 鉄および鉄合金の融解曲線の決定とコア温度の推定

鉄の融解曲線、特に内核-外核境界における鉄の融点は、コアの温度を制約する上で極めて重要とされる。これまで数多くの実験が行われてきたが、コア圧力において融解温度には1000ケルビン程度の不一致が見られる。そこで、本PU課題では、温度勾配の大きなレーザー加熱実験に代わり、内部抵抗加熱式DACを用いた実験を290 GPaまで行った。その結果、広く引用されているAnzellini *et al.* [2013]の結果より、内核-外核境界で500ケルビン程度異なる結果が得られた。これはその分、コアの温度も低く見積もられることを意味する[Sinmyo *et al.*, submitted]。

4. 状態方程式の決定

4-1 Fe₇N₃の新相(高压相)の圧縮・熱膨張挙動

上に記したFe₇N₃の新相につき、136万気圧・2500 Kまで体積測定を行い、圧縮・熱膨張挙動を明らかにした。この新相の結晶構造はFe₇C₃のそれと同じであ

り、また今回の実験で体積・圧縮性もよく似ていることがわかった [Minobe *et al.*, 2015 *GRL*]。また、内核の密度は、 Fe_7C_3 と Fe_7N_3 の固溶体で説明できることが明らかになった [Kusakabe *et al.*, submitted]。

4-2 Fe-Si-H 合金の圧縮挙動

われわれは最近、水素がコアの重要な軽元素であると主張している [Nomura *et al.*, 2014 *Science*]。地球化学・宇宙化学的な考察から、コアには 7 wt.% 程度のシリコンがあるとされる。そこで今回、(Fe-6.5 wt.%Si) H_x ($x = 0.7, 0.9$) の圧縮曲線を 136 万気圧 (コア圧力) まで決定し (図 2)、水素を含まない Fe-6.5 wt.%Si 合金のそれと比較して [Tateno *et al.*, 2015 *EPSL*]、圧縮率に及ぼす水素の影響を明らかにした。その結果、従来の結果と異なり水素は圧縮特性をほとんど変えないこと、低温 (20 K) で圧縮を開始すると bcc 相から hcp 相に相転移すること (dhcp 相ではなく) がわかった (図 2) [Tagawa *et al.*, 2016 *GRL*]。

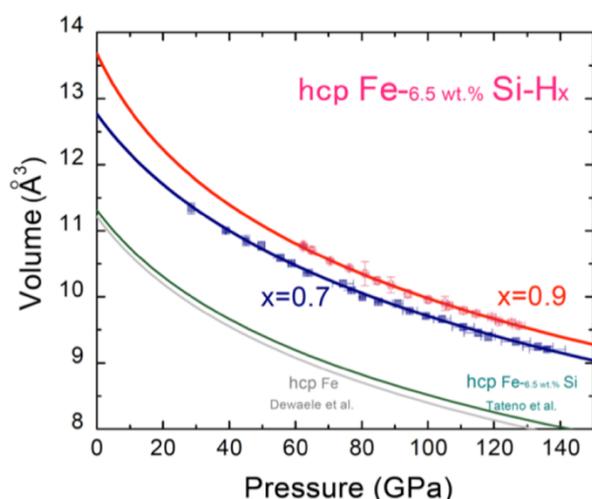


図 2 鉄-シリコン-水素合金の圧縮挙動。

4-3 水の体積に及ぼす水素/重水素の同位体効果

通常、原子をより質量の重い同位体原子に置き換えると、体積が減少する。ところが、氷に対してはこれが必ずしも当てはまらない。極めて単純な物質である氷に関して、異なる体積同位体効果が発生する理由は、これまで明らかになっていなかった。そこで今回、 H_2O ・ D_2O 両方の氷 VII 相につき、圧縮曲線を求めたところ、16 万気圧において、体積同位体効果が通常のものから異常なものへの変化が観測された

[Umemoto *et al.*, 2015 *PRL*]。これは VIII 相 (水素が秩序良く分布した、VII 相に類似する相) に対する理論計算による、14 万気圧以上で異常が現れるという予測と極めて良い一致を示す。理論計算によれば、分子内の水素酸素結合の伸縮に対応するフォノンモードの圧力依存性がこの変化に決定的な役割を果たしている。

5. 液体鉄の状態方程式の決定

コアの密度は重要な観測値の一つであり、高圧下で液体鉄合金の密度を実験的に決定することはコアの組成を明らかにする上で極めて重要である。本 PU 課題では、液体鉄の密度を XRD 測定における液体のハローパターン (diffuse scattering) から決定した [Kuwayama *et al.*, in preparation]。また現在、これと同じ液体試料を、BL43XU における非弾性散乱測定によって縦波速度を決定しつつあり、これらによって密度と速度を同時にコアの観測値と比較可能になる。

6. 高圧下における熱伝導率測定

われわれは最近、室温超高压における固体の Fe、Fe-Si 合金 [Gomi *et al.*, 2013 *PEPI*]、Fe-Ni 合金 [Gomi and Hirose, 2015 *PEPI*] の電気抵抗率測定に基づき、コアの熱伝導率が従来の推定の 3 倍近く高いことを示した。これは、古地磁気観測データが示す、少なくとも 35 億年前からコアの対流が起きていたことを考えると、コアの冷却速度が速い、つまりコアは高温だった、固体コアができたのは 10 億年より最近、ということを示す。

そこで本 PU 課題では、高圧高温下での電気抵抗率測定を、157 万気圧・4500 K の超高压高温まで、XRD 測定と同時にを行った (図 3)。その結果は、室温での測定に基づく Gomi *et al.* の予測をサポートし、コアの高い熱伝導率を示すことができた [Ohta *et al.*, 2016 *Nature*]。

3) 高度化に関連する利用者支援

われわれが行った利用者支援の内容は、レーザー加熱システム・フラットパネルディテクタを利用した実験の支援、およびレーザー加熱システムの事前整備・調整である。本 PU 課題中の 3 年間に、利用者支援は合計 68 課題であった。

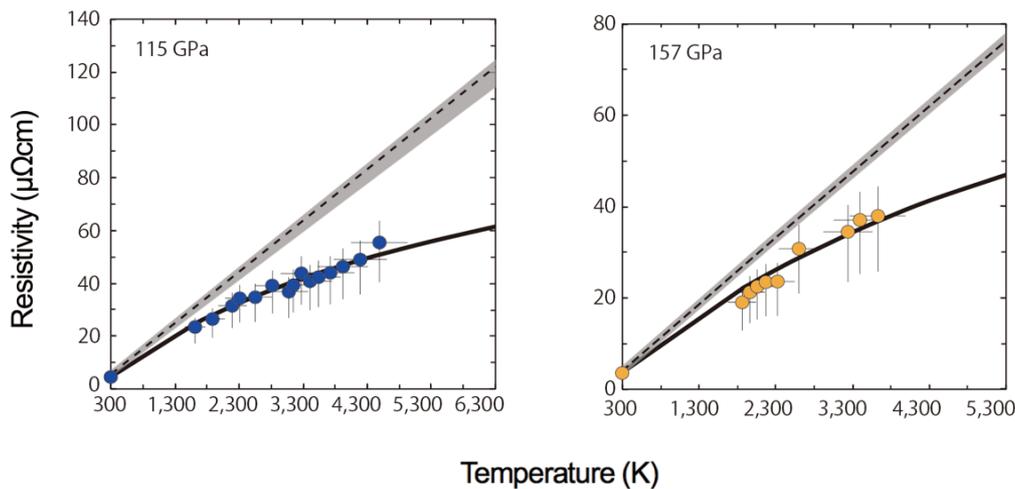


図3 高圧高温下における鉄の電気抵抗率の変化。

今回の高度化計画で実現した、X線マイクロビームは、加熱試料中の温度勾配が大きい、すべてのレーザー加熱実験にとって有用である。また、試料サイズが極端に小さなマルチメガバール(200万気圧)以上の超高压実験にも大きな役に立っている[Akahama *et al.*, 2014 JAP]。電気抵抗率を測る(超電導を見る)実験においても、電極を避けて試料のXRDデータを取得できるという点で大きなメリットになっている。

また新たにフラットパネルディテクタを導入したことにより、高速で自動連続X線回折データの取得が可能になった。従来のX線CCDカメラではデータ取得に数秒以上かかっていたことに比べると格段に速くなった。この結果、反応の進行具合や融解の開始(もしくはその兆候)を検知することができるようになった。これらX線マイクロビームや自動連続XRDシステムにより、BL10XUにおけるXRDデータの質がさらに向上したと言える。

今回はレーザー加熱光学系のアップデートも行った。本研究グループは、同システム的设计・導入・高度化・維持・管理・アップデート・ビームタイム前調整を継続して行っている。BL10XUの全ビームタイムのうち、4割以上がレーザー加熱DAC実験である。われわれはこれら全般を直接的・間接的に支援している。

(3) 成果リスト (査読付き論文)

SPRING-8 利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを

掲載します。(その他、PUとして支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

[1] SPRING-8 publication ID = 28780

S. Imada: "Sound Velocity and Density of Liquid Fe-Ni-S Alloy at High Pressure" Doctor Thesis (Tokyo Institute of Technology) (2015).

[2] SPRING-8 publication ID = 29198

S. Minobe *et al.*: "Stability and compressibility of a new iron-nitride β -Fe₇N₃ to core pressures" *Geophysical Research Letters* **42** (2015) 5206-5211.

[3] SPRING-8 publication ID = 29922

K. Umemoto *et al.*: "Nature of the volume isotope effect in ice" *Physical Review Letters* **115** (2015) 173005.

[4] SPRING-8 publication ID = 30665

C. Kato *et al.*: "Melting in the FeO-SiO₂ System to Deep Lower-Mantle Pressures: Implications for Subducted Banded Iron Formations" *Earth and Planetary Science Letters* **440** (2016) 56-61.

[5] SPRING-8 publication ID = 31199

S. Tagawa *et al.*: "Compression of Fe-Si-H Alloys to Core Pressures" *Geophysical Research Letters* **43** (2016) 3686-3692.

[6] SPRING-8 publication ID = 31374

K. Ohta *et al.*: "Experimental Determination of the Electrical Resistivity of Iron at Earth's Core Condition" *Nature* **534** (2016) 95-98.

- [7] SPring-8 publication ID = 33203
 K. Ohta *et al.*: “Thermal Conductivity of Ferropicelase in the Earth’s Lower Mantle” *Earth and Planetary Science Letters* **465** (2017) 29-37.
- [8] SPring-8 publication ID = 34002
 Y. Okuda *et al.*: “The Effect of Iron and Aluminum Incorporation on Lattice Thermal Conductivity of Bridgmanite at the Earth’s Lower Mantle” *Earth and Planetary Science Letters* **474** (2017) 25-31.
- [9] SPring-8 publication ID = 34471
 S. Suehiro *et al.*: “The Influence of Sulfur on the Electrical Resistivity of Hcp Iron: Implications for the Core Conductivity of Mars and Earth” *Geophysical Research Letters* **44** (2017) 8254-8259.
- [10] SPring-8 publication ID = 34799
 Y. Kidokoro *et al.*: “Phase Transition in SiC from Zinc-Blende to Rock-Salt Structure and Implications for Carbon-Rich Extrasolar Planets” *American Mineralogist* **102** (2017) 2230-2234.
- [11] SPring-8 publication ID = 34800
 Y. Mori *et al.*: “Melting Experiments on Fe-Fe₃S System to 254 GPa” *Earth and Planetary Science Letters* **464** (2017) 135-141.
- [12] SPring-8 publication ID = 34801
 S. Labrosse *et al.*: “Fractional Melting and Freezing in the Deep Mantle and Implications for the Formation of a Basal Magma Ocean” in *The Early Earth: Accretion and Differentiation*, AGU monograph **212** (2015) 123-142.
- [13] SPring-8 publication ID = 34805
 T. Ishii *et al.*: “Synthesis and Crystal Structure of LiNbO₃-type Mg₃Al₂Si₃O₁₂: A Possible Indicator of Shock Conditions of Meteorites” *American Mineralogist* **102** (2017) 1947-1952.
- [14] SPring-8 publication ID = 35339
 T. Wakamatsu *et al.*: “Measurements of Sound Velocity in Iron-Nickel Alloys by Femtosecond Laser Pulses in a Diamond Anvil Cell” submitted to *Physics and Chemistry of Minerals*.

廣瀬 敬 HIROSE Kei

東京工業大学 地球生命研究所
 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1
 TEL : 03-5734-3528
 e-mail : kei@elsi.jp