(MS40) 惑星物質の極端条件下における結晶学

座長：東京大学物性研究所 八木健彦

Takehiko YAGI: (MS40) Crystallography of the Planetary Materials at Extreme Conditions

本マイクロシンポジウムは、近年進歩が著しい極限環境下における惑星深部物質の結晶学に関する最近の話題を議論しようと企画されたものであり、特にJ-PARCの完成によってこれから飛躍的な進展が見込まれている高圧中性子回折実験と、地球深部科学において近年大きな成果を挙げたシンクロトン放射光を用いた超高压高温X線回折実験に関する話題を集めて企画された。もともと結晶学は地球で自然に産するさまざまな鉱物の研究から出発して大きな発展を遂げてきたが、近年の結晶学においては天然の鉱物試料が果たす役割は大幅に低下し、代わりに人工的に合成された新物質や生体関連物質に関する研究が大きな割合を占めてきている。しかし地球を含む惑星深部の研究には超高压、高温条件下における鉱物のふるまいを明らかにすることが不可欠であり、このような極端条件下における実験技術の開拓が、結晶学そのものにも新たな研究のフロンティアをもたらしつつある。

最初の2つの講演は、中性子を用いた結晶学に関するものである。中性子は粒子であるが、波としての性質も併せもち、回折の性質がX線とは異なった特徴をもつために結晶学においても重要な役割を果たしてきた。しかし従来の中性子回折実験は原子炉を線源とするものがほとんどで、X線に比べると輝度がずっと低いため、実験には1立方センチ位という多量の試料が必要とされ、超高压などの極端条件下での実験はきわめて困難だった。しかし近年大規模加速器を用いて陽子を高速で原子核に打ち込みそれを破碎することで強力な中性子のフラックスをパルス状

に発生させる Spallation neutron source が世界各国で建設されるようになり、状況が一変しつつある。日本でも東海のJ-PARCの中に世界最高強度のパルス中性子を発生する施設が建設中で、それを用いた新たな高圧中性子実験に関する研究計画が、学術創成研究や新学術領域研究などの大型研究予算を獲得して進められている。最初の講演者のエジンバラ大John Loveday氏は永年中性子回折実験を行い、ヨーロッパにおける高圧中性子実験で大きな役割を果たしている研究者であるが、彼はメタンや氷、アンモニアなど氷惑星の主要構成物質に関するX線や中性子を用いた実験とその惑星内部構造に関する応用について話をするとともに、ヨーロッパの高圧中性子実験についての紹介を行った。次に講演を行った原子力機構の深澤氏は日本の中性子科学研究の若手で、氷惑星で通常の室内実験のタイムスケールでは生成しない氷の高圧相XIが、巧みな実験で惑星内部条件下では生成する可能性が高いことを示し、今後の高圧中性子実験の有力な課題の1つとして注目を集めた。

3番目の講演の東工大の廣瀬氏は、2004年に下部マントルの大部分を占めると考えられているペロフスカイト構造のケイ酸塩が、120万気圧の超高压下ではより密度の高い“ポストペロフスカイト構造”の新しい相に転移するという、それまでの高圧地球科学の常識を覆す大発見を行った。彼の一連の研究は、SPRING-8をはじめとするシンクロトン放射光を用いた超高压高温X線回折実験技術の発展によって初めて可能となったもので、この分野はその後もさらに著しい発展を遂げつつある。廣瀬氏はこのような一連の超高压高温X線実験についてのレビューを行うとともに、今後の展望についても語った。さらにその後、オーストラリアのMaxim Avdeev氏がABX₃型化合物の高圧相転移についての系統的な考察と実験から、ペロフスカイト構造からCaIrO₃型のいわゆるポストペロフスカイト相以外の構造に転移する例についての紹介と議論を行った。最後にカナダのPatrick Mercier氏が粘土鉱物の一種であるカオリナイトの高圧相転移に関するAb-initio計算の研究について講演を行った。

このように、本分野は先端的な実験技術と計算科学を両

輪として現在も大きな発展を遂げつつあり、古典的な結晶学の分野に新たな研究のフロンティアを築き上げつつある。本特集では中性子の深澤氏とX線の廣瀬氏のお二人

により詳しい解説をお願いした。この分野の現状と今後の展望を理解する一助になれば幸いである。

氷 XI の発生と成長 —中性子回折実験で宇宙に強誘電体の氷が 存在することを提唱— (MS40)

講演者：日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 深澤 裕

Hiroshi FUKAZAWA: Nucleation and Growth of Ice XI — Study Suggests the Existence of Ferroelectric Ice in the Universe — (MS40)

日本原子力研究開発機構 (Japan Atomic Energy Agency : JAEA) では中性子ビームの高度利用研究を推進しており、その一環として筆者は水素の挙動解明に取り組んでいる。水素は電子が少ないからX線や電子線では調べにくいものの、原子核と相互作用がある中性子を用いれば詳しく分析できる。現在、米国の中性子科学の拠点、Oak Ridge National Laboratory (ORNL) の研究用原子炉 (High Flux Isotope Reactor : HFIR) を利用した中性子散乱研究に携わり、HFIR に設置した広角中性子回折装置 (Wide Angle Neutron Diffractometer : WAND, 図1) の整備を進めている。¹⁾

ORNL に滞在中、高圧用ビームラインを建設するニューヨーク州立大のParise教授が主催したミーティング

(Compress '08) にて、講演を依頼された。生命探査を目的としてNASAが火星から冥王星までの氷を調査する計画や、その基礎となるLawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) の取り組みを紹介した。氷天体の表面、内部の構造に関心が集まっており、その水素の状態を理解するために高強度の中性子ビームが必要であることを述べた。

このミーティングがIUCrで講演の機会を与えてくださった切欠となった。高圧技術に関するKeynote LectureをなさったKlotz教授ら、上記のミーティング参加者の多くがIUCr 2008で発表している。筆者は、JAEAの中性子科学への取り組みとWANDを用いた氷の研究を解説した。また、東海村とオークリッジの加速器施設 (Japan Proton Accelerator Complex : J-PARC ; Spallation Neutron Source : SNS) で展開可能な研究テーマを提案した。以下にWANDで得られた成果を詳述したい。

WANDは感度優先の設計であり、Rietveld法やMEMを用いた構造解析に求められる1万カウント程度の粉末回折パターンが短い時間で測定できる。¹⁾ 氷の場合、0.2 gの試料に必要な測定時間は10分である。WANDを用いて氷の中性子回折を10分ごとに1週間連続で測定したところ、55～70 Kの温度、真空中から0.5 GPaの圧力で水素がゆっくりと揃いだすことがわかった。水素はプラスの電荷を帯びているが、それがc軸方向に揃って強誘電体の氷XI (ice-eleven) となった。

通常の純粋な氷では水素の動きが緩慢で、強誘電体への変化は1週間で生じることはない。しかしながら、水素の欠陥を導入すれば、周囲の水分子が動きやすくなり強誘電体への変化が速くなる。水酸化物を含有させることでごくわずかな水素欠陥を氷中に発生させ、上記の温度圧力範囲で水素が揃うことを見出した。不純物を含有した氷の水素

図1 HFIRにJAEAが設置した広角中性子回折装置WAND. (WAND installed at HFIR, Oak Ridge.) 中央に見える装置がWANDで白色の冷却装置が搭載されている。この冷却装置は大口徑 (直径10 cm) のトップローディング式で、大型の加圧セルなどを3.5 Kまで冷却可能。左端の装置は現在建設中の高分解粉末回折装置。

図2 冥王星とカイパーベルト天体の構造モデル。(A structure model of Pluto and Kuiper Belt Object.) 冥王星などの準惑星やカイパーベルト天体は分厚い強誘電体の氷で覆われていると予測。内部には2層の水素秩序氷が存在すると考えられる。

が一部揃うことは1970年代の日本の先駆的研究²⁾で発見されているものの、過去の中性子構造解析では、その確からしさを表すR因子が20%以上と非常に高く(測定と計算値の差を表すR因子は、その値が低い場合、正確な構造が求められたと判断される)、水素秩序配置の証拠としては欠けている部分があった。一方で、LBNLなどが薄膜中の分子配向を分析する和周波発生分光法という新たな手法を開発し、これを用いて氷薄膜中の水素の偏りを分析した結果、水素の部分秩序が見出された。³⁾これを端に、不純物を含まない薄膜中の部分秩序と不純物を含有した氷の秩序化は同じ現象であるのか議論が始まった。その経緯は小文⁴⁾で紹介したので省略するが、氷の水素がどの程度揃っているのか、また、不純物の含有により格子に歪みが発生していないかなどを精密な構造解析で再度調べる事が期待された。⁵⁾

筆者は当時LBNLに所属してこの議論に加わっていたが、中性子ビームが利用できるJAEAに移動し、粉末回折の実験を開始した。まず、JAEAの研究用原子炉(Japan Research Reactor 3: JRR3)に東北大学が設置の回折装置HERMESで秩序化を観察した。⁶⁾その後上述の実験をORNLで実施した。従来の1/100程度のごくわずかな不純物のドーブ(約5万個の水分子の中に水酸化ナトリウム分子を1個混ぜる)によって、試料中の6割ほどの水素が揃った証拠をRietvelt解析で得ることができた。不純物はイオン化して氷の空隙に収まっており格子の歪みはまったくなかった。R因子も6%程度と十分低い値となり、水素の秩序化が水分子本来の性質で生じた証拠を構造解析の立場からも示された。^{6),7)}

ところで、生まれたての恒星の周囲(原始太陽系)にはナノスケールの氷微粒子が広く存在する。筆者の中性子回折実験は直径200 nm程度の領域で電荷の偏りが存在することを示す。したがって、原始太陽系の氷粒も水素が偏っており、それ自体が1 GD程度の電荷の偏りをもつと推定される。この強誘電体の氷粒はクーロン力で合体したり、ほかのイオンや電子を結合させたりするだろう。そこで氷の強誘電性が惑星形成を促したとする仮説を提案した。⁷⁾この提案は新聞やテレビなどのメディアで紹介され広い関心が寄せられている。DOEは薄膜氷の両端に生じる電位差を最近報告したが、⁸⁾この結果は筆者の仮説と一致する。

現在、仮説の実証に向けて、天体観測で強誘電体の氷を発見する計画を進めている。原始太陽系の氷微粒子は合体を繰り返して氷天体に成長した。その一例である冥王星は直径2000 kmの巨大な氷塊で、表面から内部まで氷である。同類の氷天体(Kuiper Belt Object: KBO)が太陽の重力圏内に無数に存在することもわかっている。したがって、冥王星やKBOに強誘電体の氷が存在すれば、原子太陽系の氷微粒子も強誘電体であったと言える。強誘電体の氷は水分子の回転振動に特徴があるので赤外線望遠鏡による観測で検出可能である。

無数にある氷天体のどれを観測すれば強誘電体が発見しやすいか、これを解明するため、氷中で水素が秩序化する割合と温度、圧力範囲の全容を中性子で調べている。図2に氷天体の予想図を示すが冥王星が観測に適しているようだ。今後、超高圧下や微粒子状態の水素位置を調べる際には、ビーム制御に優れたJ-PARC、SNSの利用が適している。また、非常に精密な構造解析を実施する際にもこれらの加速器施設が威力を発揮する。今後、天体望遠鏡で冥王星の氷を観察し、加速器施設で人工の冥王星を誕生させたい。

文 献

- 1) 深澤 裕, 大山研司: 日本中性子科学会誌波紋 **18**, 214 (2008).
- 2) S. Kawada: *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1442 (1972).
- 3) X. Su, L. Lianos, Y. R. Shen and G. A. Somorjai: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1533 (1998).
- 4) 深澤 裕: 低温科学 **64**, 167 (2005).
- 5) J. P. Cowin and M. J. Iedema: *J. Phys. Chem. B* **103**, 8194 (1999).
- 6) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi and Y. Ishii: *J. Cryst. Growth* **282**, 251 (2005); H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, N. Igawa and Y. Ishii: *Physica B* **385-386**, 113 (2006).
- 7) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos and J. A. Fernandez-Baca: *Astrophys. J.* **652**, L57 (2006); Editor's Choice: *Science* **315**, 18 (2007).
- 8) H. Wang, R. C. Bell, M. J. Iedema, G. K. Schenter, K. Wu and J. P. Cowin: *J. Phys. Chem. B* **112**, 6379 (2008); Research Highlights: *Nature* **453**, 5 (2008).

地球深部物質の高圧相転移 (MS40)

講演者：東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻 廣瀬 敬

Kei HIROSE: High-Pressure Phase Transitions of Deep Earth Materials (MS40)

1. 超高压高温下におけるX線回折実験

地球の内部は深くなるにつれ圧力と温度が上がっていく超高压高温の世界である。そのため地球内部物質の合成や物性測定は超高压高温で行う必要がある。現在広く用いられている超高压高温発生装置としてマルチアンビルとダイヤモンドアンビル (DAC) の2種類がある。後者は試料中の温度の勾配が大きく、また不安定というデメリットがある一方、より高い圧力と温度を発生できる装置である。例えば地球内部のマントル (岩石) とコア (金属) の境界 (コア・マントル境界) の圧力温度は 135 GPa・約 4000 K とされているが、そのような超高压高温状態もレーザー加熱を用いた DAC で十分発生可能である。

100 GPa 以上の DAC 実験の場合、超高压高温の発生領域はおおよそ直径 50 ミクロン、厚み 10 ミクロン以下の極微小領域に限られる。そのため、試料の測定に困難が伴う。しかし 1990 年代後半以降、第3世代放射光の利用により、高温高压下における X 線その場観察実験 (回折実験およびイメージング) は高压研究の主流となった。¹⁾ SPring-8 のビームライン BL10XU はレーザー加熱式 DAC を用いた超高压高温下における X 線回折実験の世界的な拠点である。最近、ビームライン担当者の大石泰生氏を中心に X 線の集光光学系が開発・整備され、今では高輝度の X 線が 10 ミクロン程度の領域に照射できるようになった。さらに、東北大学の菅谷栄治研究室やわれわれのグループが超高压超高温の発生に取り組んでおり、BL10XU で最も最近行われた実験は 300 GPa・4000 K にも達している。このような条件は、地球の中心の環境 (364 GPa・5000～6000 K) にはやや及ばないものの、そう遠くはない将来、地球中心に至る超高压超高温の実験が行われる日が来るだろう。このような近年の放射光利用技術と超高压超高温発生技術双方のめざましい進歩により、地球惑星深部物質の相転移と物性測定の研究が大きな進展を見せている。ここではわれわれのグループの成果を中心に比較的最近の話題をいくつか紹介させていただく。

2. ポストペロフスカイト相

地震学的な観測に基づき、マントル内部には地震波速度の不連続面によって互いに境をなす、いくつかの層構造があることが古くから知られている。1960 年代から高压実験によって、この層構造の成因を調べる試みが盛んに行わ

れてきた。1974 年にはシリケイトのペロフスカイト相が初めて合成され、深さ 660 km の地震波不連続面は Mg_2SiO_4 を主成分とするスピネル相が MgSiO_3 組成のペロプスカイト構造相と MgO 相への分解によることが明らかにされた。一方、マントルの最下部、深さ 2600 km 付近にも不連続面が存在するが、その成因は長い間不明とされてきた。2004 年にわれわれのグループは、SPring-8 の BL10XU における実験に基づき、 MgSiO_3 ペロフスカイト相が 120 GPa 以上でポストペロフスカイト相へ一次の相転移を起こすことを世界で初めてつきとめ、D''層と呼ばれるマントル最下部層の主要鉱物を解明することについて成功した。このポストペロフスカイト相はマントルとコアの間のさまざまな相互作用の担い手となっているはずである。^{1),2)} ゆえに、発見以来この5年間、ポストペロフスカイト相および関連する最下部マントルの研究は世界中で活発に行われ、当時地球内部の最も謎めいた領域と言われていた D''層の理解は飛躍的に進みつつある。³⁾ 以下に、ごく最近の関連する話題を2つ取り上げる。

地球内部の温度構造は実はよくわかっていない。深さ 2900 km に位置するコア・マントル境界付近の熱構造は、金属コアからの熱流量やマントルのダイナミクスを理解するのにきわめて重要であるが、これまではおおまかに見積もられていたに過ぎなかった。しかしポストペロフスカイト相転移を用いることにより、マントルの底の温度を初めて直接決定することが可能になった。そこでわれわれは、ペロフスカイト相からポストペロフスカイト相への相転移の圧力温度境界を決定し、コア・マントル境界付近の熱構造を推定した。⁴⁾ レーザー加熱式 DAC 実験では通常 $\pm 10\%$ もの温度の誤差があるため、相転移境界を正確に決定することが比較的困難である。しかし今回の実験は 170 GPa・4400 K に至る広い圧力温度範囲で行われたため、境界の位置はかなり強く制約されている (図1)。その結果、1) コア・マントル境界の温度は相転移温度より数百度高い約 3800 K であること、2) 熱伝導率を適当に仮定してマントル最下部の温度勾配から見積もったコアからの熱流量は 7 テラワット程度であること、などが明らかになった。

また、ポストペロフスカイト相の結晶構造はペロフスカイト相のものと大きく異なり層状であることから、両者の熱伝導度や電気伝導度は大きく異なっている可能性が高い。そこで今回われわれは、大阪大学の清水克哉研究室との共同研究により、ポストペロフスカイト相の電気伝導度

図1 MgSiO_3 の状態図. (Phase diagram of MgSiO_3 .) 黒塗りのシンボルはペロフスカイト (Pv) 相, 白抜きシンボルはポストペロフスカイト (Post-Pv) 相の安定領域を示す.

を 143 GPa・3000 K までの超高压高温下で測定することに成功した⁵⁾。その結果、ペロフスカイト相に比べ、ポストペロフスカイト相の伝導度は 1～3 桁大きいことが明らかになった (ペロフスカイト相の伝導度は鉄のスピン状態の変化により圧力によって大きく変化する)。このことは、層状の構造をとるポストペロフスカイト相中で鉄イオンが並ぶ面内の電気伝導度が高いことに起因していると考えられる。また、ポストペロフスカイト相を主要鉱物とするマントル最下部域が高い電気伝導度をもつことにより、液体の外核と固体のマントルの間に強い電磁気相互作用が起こり、その結果地球の自転速度や自転軸の揺らぎに大きな影響を与えていると考えられる。

3. 鉄化合物の構造決定

マントル (岩石圏) の下に位置する地球の金属コアは、固体 (内核) と液体 (外核) に分かれている。物質学的にはコアについてはまだまだ謎だらけである。例えばコアの化学組成すらいまだにわかっていない。地震学的観測から、外核の密度は鉄ニッケル合金よりも 10 % 程度軽いことは 1950 年の初頭に明らかにされた。しかし、密度低下の原因となる軽元素が何であるのか、いまだに決着を見ない。コアに関連する問題の多くが未解決である大きな理由は、それが 135 GPa・4000 K 以上の超高压高温下にあり、室内実験で物性を明らかにして観測と比較することが困難であるためである。さらに加えると、コアの大部分は液体であるが、超高压下における液体の実験は難しい。近年ようやく外核に相当する超高压高温実験が可能になったばかりであり、コアの物質学的研究はいまだその端緒についたばかりと言えるだろう。ここではコアを構成している可能性のある鉄化合物に関する、われわれの最近の成果を 2 つ紹介する。

鉄はコアの主成分であり、その状態図はきわめて重要である。室温では約 10 GPa から 300 GPa 以上まで六方最密充填 (hcp) 構造をとることがよく知られている。一方、高压高温下における安定な構造については議論が絶えない。実験および理論計算によってさまざまな提案がなされてきたが、どれも決定打にはなっていない。われわれはごく最近、SPring-8 の BL10XU における X 線回折実験により、鉄の hcp 構造相が 300 GPa・2000 K まで安定であるとの結果を得た⁶⁾。これは現在までに行われた鉄の構造決定を目的とした実験としては、最も高压高温の実験である。われわれはさらに鉄-ニッケル合金の状態図を作製し、ニッケルが含まれることによって面心立方格子 (fcc) 構造の安定領域が大きく拡大すること、内核 (固体コア) に含まれるニッケル量次第では内核に fcc 構造相が存在する可能性があることを示した。

硫黄はコアに含まれる軽元素の最有力候補であり、FeS の構造変化や圧縮挙動はコアの理解にとって重要である。FeS には高压高温下で安定な数多くの多形が存在するが、これまで知られていた FeS の I 相から VI 相はすべて NiAs (B8) 型もしくはその変形構造相であった。最近われわれは、FeS VI 相を 180 GPa 以上で加熱することにより、FeS VII 相へ相転移を起こすことを見出した⁷⁾。この新しい VII 相は I-VI 相とは構造上大きく異なる、CsCl (B2) 型の cubic 構造相である。また FeS VI 相から VII 相への相転移に伴い、配位数は 6 から 8 に増加し、密度は 3 % も増加する。B2 構造相中では鉄原子と硫黄原子の大きさがほぼ等しい。低压下では Fe-FeS の 2 成分系には中間相がいくつか存在するのみであるが、200 GPa 程度の超高压下では広い連続固溶体が存在する可能性がある。固体コアの理解にとって、固体鉄中への軽元素の溶解量を知ることはとても重要である。

今後、コアの物質科学的な理解を飛躍的に進めるには、実際にコアに相当する超高压超高温の実験を行うことが必要不可欠である。衝撃圧縮のような動的な実験を除き、内核条件 (330 GPa・5000 K 以上) の実験にはまだ世界中のどのグループも成功していない。しかしごく最近、レーザー加熱式 DAC を用いた実験の圧力温度範囲は急速に拡大しつつある。近い将来、内核そして地球中心に相当する超高压高温下での実験が可能になるだろう。

文 献

- 1) K. Hirose: *J. Crystal. Soc. Jpn.* **47**, 247 (2005).
- 2) M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata and Y. Ohishi: *Science* **304**, 855 (2004).
- 3) K. Hirose: *Rev. Geophys.* **44**, RG3001 (2006).
- 4) S. Tateno, K. Hirose, N. Sata and Y. Ohishi: *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 130 (2009).
- 5) K. Ohta, S. Onoda, K. Hirose *et al.*: *Science* **320**, 89 (2008).
- 6) Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata and Y. Ohishi: *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 379 (2008).
- 7) N. Sata *et al.*: *Am. Mineral.* **93**, 492 (2008).