

Brillouin 散乱及び X 線回折同時測定システムを用いた高温高压条件下における弾性波速度測定：地球深部科学への適用

村上元彦 東北大学大学院理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

要旨 地球深部に相当する超高压力高温条件において、地球構成鉱物の弾性波速度を決めることは、地球内部を伝播する地震波観測データとの直接比較を行うことができるため、地球内部の鉱物学的なモデルを構築する上で必要不可欠である。また、超高压力高温状態での試料の弾性波速度と体積の同時測定を行うことで、他の圧力スケールに全く依らない「絶対」圧力スケールを構築することが可能となる。本稿では、近年 SPring-8 にて導入したレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル装置と放射光 X 線回折及び Brillouin 散乱分光法を組み合わせた高温高压条件下における弾性波速度及び X 線回折同時測定システムについて解説を行い、それぞれのテーマの今後の展望について述べる。

1. 緒言

1.1 地球深部の鉱物学

我々が住む地球の内部はどうなっているのだろうか？ 百数十億光年も彼方の光を望遠鏡によって捉えることができるようになった今も、我々の足下に広がる地球深部の世界は未だに謎に包まれている。地球内部は、いわゆるマントルと呼ばれる岩石層と鉄を主成分とする核と呼ばれる層に分けられた成層構造を有していると考えられている。

Fig. 1 には、現在の地球の層構造を示す模式的な断面図と共に、その深さと圧力の関係を表している。図中、緑とオレンジで示された部分がマントル層で、灰色と黒で示した部分が核である。マントル層は得られる地球物理学的観測データの違いから上部からそれぞれ、上部マントル（薄緑色）、マントル遷移層（濃緑色）、下部マントル（オレンジ色）と呼ばれ、核は鉄を主成分とする液体で構成される外核（灰色）と固体の内核に分けられる。図に示した通り、地球中心部の深さは約 6400 km で圧力は約 360 万気圧 (3.6 Mbar) にも及び、想像を絶する極限的な超高压力条件であることが分かるだろう。

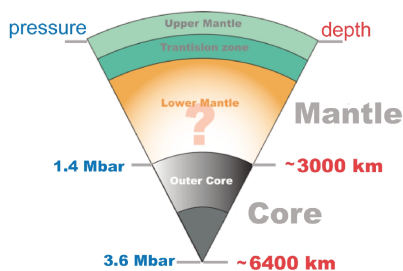


Fig. 1 Schematic drawing of the Earth's interior.

件であることが分かるだろう。このような極限的条件が、我々の地球深部への理解を妨げ続けてきたといっても過言ではない。これまで人類が最も深く「掘った」穴の深さは約 12 km に過ぎず、火山の噴火などで地球深部からもたらされる岩石の元々の深さも高々 100~200 km と考えられている。このように直接我々が手にすることができる地球深部物質は地球中心部には到底及ばない深さのものではあるが、その物質の直接分析等の地球化学的あるいは岩石学的アプローチにより、少なくとも上部マントルの最上部付近までの領域での岩石全体の化学組成は、いわゆるカンラン岩（パイロライト）(Fig. 2) のようなものに近いであろうという理解がなされている。

一方で、我々が直接手にすることができない上部マントル以深についてはどうであろうか？ 下部マントルについての鉱物学的なモデルは、様々な推察によって上部マントルと全く同じカンラン岩（パイロライト）的な化学組成で

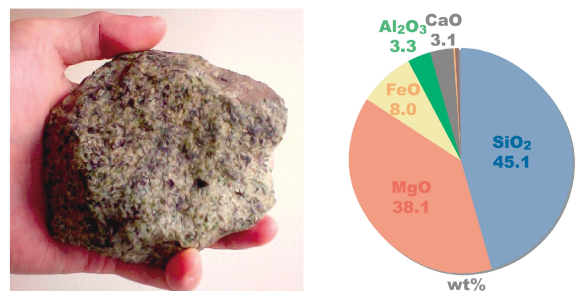


Fig. 2 A photo of the mantle xenolith from San Carlos, USA with peridotitic composition (left), and bulk chemical composition of pyroclitic mantle (right).

あるといった考え方と、上部マントルよりも Si に富む (高い Mg/Si 比を持つ) 化学組成である、という大きく 2 つのモデルが提唱されている (Fig. 3)。前者 (パイロライトモデル) は、地球のマントルは化学的に均質であるという考え方にに基づき、後者のモデルは、そもそも地球は隕石や小天体の衝突・集積で形成されたものであるため、現在知られている最も未分化な隕石の化学組成から核である鉄やニッケルの成分と、衝突の際のエネルギーによって失われると考えられる揮発性成分などを取り除いた後に残ったものが、現在の地球のマントルを構成する化学組成となるであろうという考え方に基づいて提唱されたもので、隕石の名称から「コンドライト」モデルとも呼ばれている。しかし、下部マントルの鉱物学的モデルとして果たしてどちらが相応しいのかという問題は未だに解明されていない。これは、現在の地球のマントルが上部と下部で化学組成が同じであるのか否かという非常に基本的かつ重要な問題であり、地球の物質分化の歴史を紐解く上で重要な要素を孕んでいる。それは、地球のマントルが均質である場合は、地球の歴史を通じて上部・下部を跨いだ「全マントル対流」が卓越し、マントル全体が化学的に十分に攪拌されたということの意味し、不均質であるということは、逆に上部・下部マントルそれぞれがお互い十分に攪拌されないような「上部・下部 2 層マントル対流」が卓越していたというこ

とを意味するからである。つまり、この問題は、地球誕生から現在までに上部マントルと下部マントルがどのような対流様式であったかという地球の熱史に対して非常に強い制約を与えることになる。

もはや直接目にするのでできない地球深部を理解するためには、実際地球深部に相当する超高压力高温の世界を実験室内で再現し、地球の内部での物質の挙動を捉えることが必要になる。近年のダイヤモンドアンビルセル (DAC) を中心とした超高压力技術の進歩と大型放射光施設の登場により、マルチメガバール領域における超高压力条件での実験が可能となり、相転移や物性に関する様々な研究が新展開を遂げている。これまでに、主としてレーザー加熱式 DAC と放射光 X 線を組み合わせた高温高压 X 線回折実験が精力的に行われており、下部マントルの主要構成鉱物であると考えられているマグネシウム珪酸塩ペロプスカイト相が、地球最下部マントルの温度圧力条件 (~1.3 Mbar, ~2600 K) において、これまで全く予想されていなかった新たな高压相 (ポストペロプスカイト相) へ相転移するなどのこれまでの地球深部の描像を塗り替えるような新発見が次々と報告されている^{1,2)}。そして、現在ではまさに地球中心核に相当する温度圧力条件 (~3.6 Mbar, ~6000 K) の達成を現実的な目標として捉えつつある状況にある。

上記したような地球深部の条件を再現する高温高压実験が、地球深部の物性を調べる上で非常に重要な手法である一方で、現在の地球の内部構造を明らかにする最も信頼性の高い「観測」データを我々に提供してくれるのは、地球内部を伝搬する地震波観測であると考えられている。Fig. 4 には、地球内部を伝播する地震波速度 (縦波速度, V_p ; 横波速度, V_s) および地震波観測から決まる密度と弾性率 (剛性率, G) の地震学モデルを示した。この速度構造が地球の深部構造や鉱物学モデルの構築のための最も基本的な情報であり、先に示したマントルや核の成層構造に関する制約は基本的にはこの地震波データに基づいている。

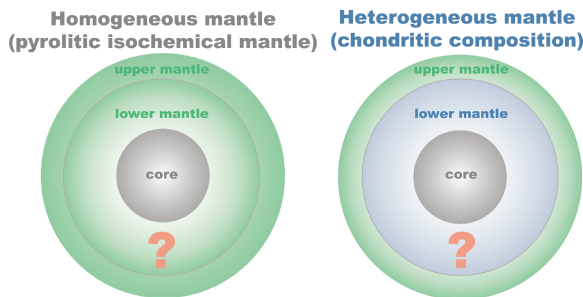


Fig. 3 Compositional models for Earth's lower mantle

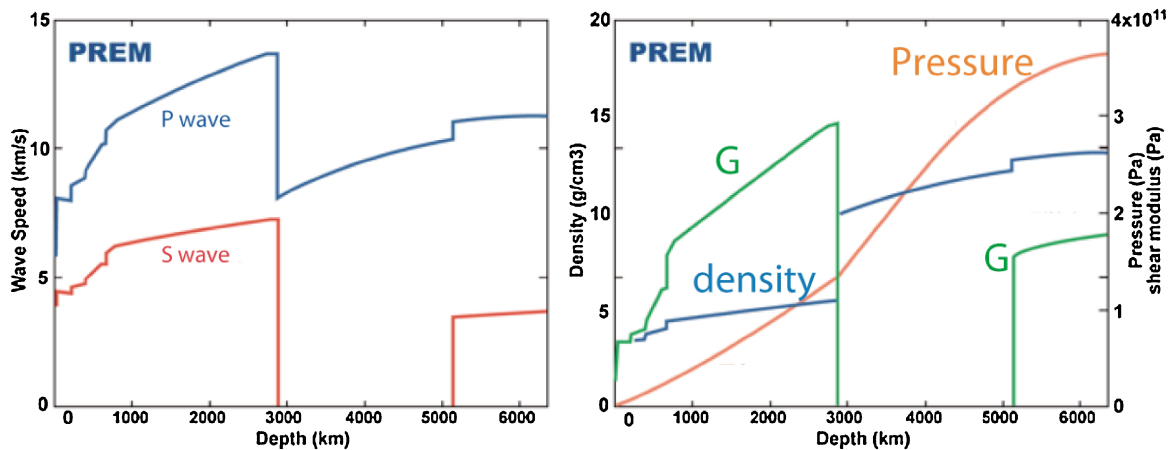


Fig. 4 Global seismological model for Earth's interior (PREM model). G, shear modulus.

従ってこの「観測」データである地震波速度構造を満たすような実験データを示し検証することが、即ち下部マントルの化学組成を決める最も重要な課題であることが分かる。つまり、下部マントルに相当する温度圧力条件を実験的に再現し、構成鉱物中の地震波の伝搬速度(弾性波速度)を決定し、どの鉱物がどの程度の割合で含有されれば地震学モデルが示す速度構造を満たすことができるかを検証することで、下部マントルの最も確からしい鉱物学的モデルを構築することができるのである。そのためには、下部マントルに相当する超高圧力高温の極限条件において、その構成鉱物の弾性波速度を決定するということが必須となる。

1.2 高圧力条件下での弾性波速度測定技術

高圧力条件下での弾性波速度測定技術は、マルチアンビル高圧発生装置(大容量プレス)を用いた超音波測定法とDACを用いた Brillouin 散乱分光法とに分類される。前者は、アンビル材の外側に取り付けられたトランスデューサーから試料室内に超音波を送り込み、試料端面の多重反射から波の伝搬時間を測定し、独立に求めた試料長の測定結果から試料中を伝わる波の早さを決定するという原理に基づいている。高圧力条件下での試料長は放射光 X 線を用いた試料の X 線透過写真から求めている。本手法は、高圧発生装置としてマルチアンビル装置を使用しているため高圧条件にて比較的安定した加熱を行うことができる。そのため本手法は高温高圧状態での弾性波速度測定を行うのに非常に適していると言える。しかし、より高圧力での条件では試料サイズが自ずと小さくなるために、多重反射スペクトルの分解能の問題と試料長の測定のエラーが圧力とともに増加するという問題も一方で存在する。また、下部マントルの鉱物学モデルとメガバル(1 Mbar = 100 GPa) 圧力領域での絶対圧力スケールの構築といった要請を満たすためには、本手法の発生圧力限界(～0.2 Mbar)と前述した弾性波速度測定技術の問題から、少なくとも現時点では有効な手法であるとは言い難い。

DACを用いた Brillouin 散乱測定の大きな利点は、その発生圧力範囲の大きさにある。DACは、先端を平坦にカットした対向する2つの単結晶ダイヤモンドの間に試料を封入し、圧縮することで地球深部に相当する超高圧力を発生させるという超高圧力発生装置であり(Fig. 5)、静的圧縮法としては、現在最も高圧力を発生させられる装置としてこれまで約3～4 Mbarの極限的超高圧力の発生に成功している。また Brillouin 散乱分光法は後述するように、試料の弾性波速度をプローブ光であるレーザーのフォトンと試料中のフォノンの相互作用による散乱光の微小な波長変調から決定するという光学的な手法に基づいているため、弾性波速度の決定に際して、超音波測定で必要とされるような試料の長さやサイズの精密測定などは不要であり、また試料の間隙率やマイクロクラック、マイクロインクルージョン等の影響が少ないということが挙げられるだ

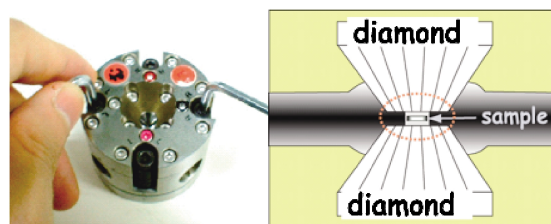


Fig. 5 A photo (left) and the schematic cross section (right) of diamond anvil cell apparatus (DAC).

ろう。DACに封入可能な試料サイズはマルチアンビル装置のそれに比べきわめて小さいが、 Brillouin 散乱分光法では、試料サイズは約10-20ミクロン径程度であるプローブレーザーの焦点サイズにのみ制約されるため、メガバル圧力領域での極微小サイズ(約20～70ミクロン径)の試料からの弾性波速度を測定するにあつての非常に大きなアドバンテージといえる。一般にこれまでのDACを用いた Brillouin 散乱分光法は、単結晶試料を用いた非常に精密な弾性定数の決定に適用され、これまでに高圧条件での多くの物質の弾性的性質を明らかにしてきたが、測定可能な圧力範囲も自ずと高圧力下における単結晶の大きな歪みや破壊の影響が低い低圧力条件(～0.2 Mbar)に限られていた。しかし、近年、多結晶体物質からの弾性波速度測定に関する技術開発がすすめられ、赤外線レーザーを使った試料加熱(アニール)によって超高圧力下での試料結晶の歪の解消と結晶度を改善することで、良質な弾性波速度のデータの取得が可能となり、測定の圧力範囲を大きく拡げることとなった。本手法を用いてこれまでに、地球深部構成鉱物において1.7 Mbarまで³⁾、またガラス物質に至っては2 Mbarを超えるような圧力領域において非常に精度の良い弾性波速度の決定に成功している⁴⁾。

以上のことから、メガバル圧力領域において弾性波速度測定が可能であるDACを用いた Brillouin 散乱分光法は、本研究が目指す目的を遂行する上で非常に有望な手段であることがわかる。一方で、下部マントルの鉱物学モデル構築のためには、上記した超高圧力条件だけでなく2000～3000 K程度とも考えられる下部マントルに相当する温度条件も再現し、弾性波速度を測定する必要がある。しかし、高温高圧条件での Brillouin 散乱測定は今もって挑戦的な課題であり、当然ながらメガバル条件における高温の Brillouin 散乱測定データは皆無である。

1.3 絶対圧力スケールの構築

前項で述べた、超高圧力条件下における地球深部の鉱物学モデルを精密に決定するためには、弾性波速度データの精密決定が求められることは言うまでもないが、超高圧力条件の実験において正しい「圧力」を決めることは実はそれほど簡単なことではない。通常、高圧実験を行う上ではその実験圧力条件を決定するために様々な手法によって決めら

れる圧力指標となる校正物質（圧カスケール物質）を用いるが、マルチメガバール圧力領域での実験が可能になった現在、このような極限的圧力条件における圧カスケールの信頼性が問題視されるようになってきている。下部マントルの鉱物学的モデル構築を目指す上では、少なくとも地球最下部マントルに相当する1.3 Mbar 程度の「モノサシ」の大きさが要請されるであろうが、現在、圧カスケールの不確かさにより、例えば0.2 Mbar 程度の低圧領域における地球深部物質の相転移圧力についても正確に決定することをも困難にしている。このような問題により、地球の上部マントルと下部マントルの境界に存在する地震波不連続の観察が一体何に起因するものなのか、といった地球の成層構造を問う最も基本的なテーマに対してさえ定量的に議論することができていない。従って、信頼性の高い圧カスケールの構築は、超高压科学あるいは地球深部研究においても現在最も重要な課題のひとつになりつつある。

圧カスケールの信頼性に関する諸問題については、過去多くの記述・議論がなされてきているが、その問題の本質は、これまで用いられてきた圧カスケールは何らかの1次標準圧力を基準とした2次標準圧力であり、ひとつの完結した実験手法から圧力を独立に求めたものではない、ということに帰着できる。そして、この問題を解決する方法として提案されたのが、圧力標準物質の X 線回折と弾性波速度の同時測定による、いわゆる絶対圧カスケールの構築法である。約10年前に提案されたこの手法は⁵⁾、前者から体積を、後者から弾性率を求め、他の圧カスケールを1次圧力標準として用いることなく体積と圧力の関係（圧縮曲線）を決定するといった非常に単純且つ画期的なアイデアに基づいており、様々な問題を抱える従来の圧カスケールの世界に一種のパラダイムシフトをもたらす「救世主」として考えられていたが、X 線回折と弾性波速度の同時測定技術における高い実験的障壁ゆえ、本手法が提案されて以来約10年、メガバール圧力領域に適用可能な絶対圧カスケールが構築されたという報告は未だなされていない。

前項と本項で概観したように、地球深部に相当する超高压力高温条件下での X 線回折と弾性波速度の同時測定技術は、地球深部の鉱物学を明らかにするとともに信頼性の高い圧カスケールを与えるために必要不可欠であることが分かる。次項からは、近年、著しい技術的な進歩を果たした Brillouin 散乱分光法を用いた超高压力条件下での弾性波速度測定に関する研究の紹介を行い、我々が大型放射光施設 SPring-8 にて導入を行った高温高压条件下における Brillouin 散乱および X 線回折同時測定システム技術開発の現状を紹介し、地球深部マントルの鉱物学モデルおよび絶対圧カスケール構築のための展望について述べたい。

2. レーザー加熱式 DAC を用いた高温高压 Brillouin 散乱 + X 線回折複合同時測定システムの導入

2.1 システム概要

上述したすべての要請を満たし、本研究目的を達成するために、近年、赤外レーザー加熱システムを組み込んだ高温高压力条件下における Brillouin 散乱および X 線回折同時測定システムを大型放射光施設 SPring-8 において導入を行った⁶⁾。本項では、そのシステムの概要を説明する。高温高压条件下における Brillouin 散乱及び X 線回折同時測定システムは、Brillouin 散乱測定システム、放射光 X 線回折測定システム及び赤外線レーザー加熱システムの3つの光学システムから成り、独立した3つの光学プロブがお互いに物理的・光学的に干渉することなく DAC 中に封入した試料に集束され、各々のシステムで得られる信号を、独立した検出器/分析装置によって同時に抽出するこ

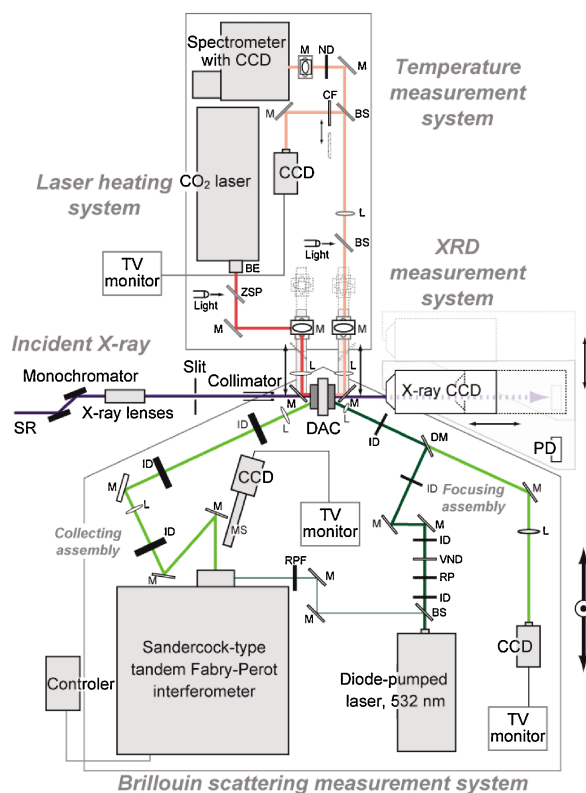


Fig. 6 Schematic layout of the Brillouin scattering measurement system combined with synchrotron radiation and infrared laser heating system of BL10XU beamline at SPring-8. Red, blue and green lines indicate the incident CO₂ laser, X-ray and diode-pumped laser, respectively. Light green and pale red lines indicate the scattered light and transmitted light through the sample. SR, synchrotron radiation; M, mirror; L, lens; BS, beam splitter; BE, beam expander; ZSP, ZnSe plate; PD, photodiode; DM, dichroic mirror; ID, iris diaphragm; CF, color filter; VND, variable ND filter; RP, retardation plate; RPF, rotational polarized filter. MS, microscope.

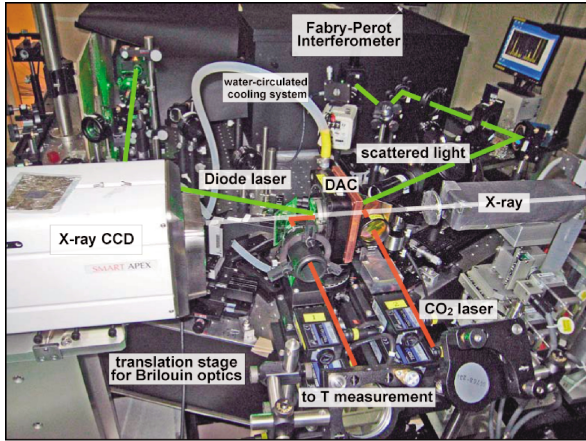


Fig. 7 Whole view of the Brillouin scattering measurement system combined with synchrotron X-ray diffraction and laser heating systems at BL10XU of SPring-8. Green, white and red lines indicate the schematic optical paths for Brillouin scattering measurement, X-ray diffraction measurement and laser heating system, respectively. A DAC mounted on multi-axial stage is equipped with the water-circulated cooling system for minimizing the cell temperature during laser heating.

とが可能となっている。本測定システムの模式図を **Fig. 6** に、また実際のシステムの全体写真を **Fig. 7** に示した。次項より、個々のシステムの概要を簡単に説明する。

2.2 Brillouin 散乱測定システム

Brillouin 散乱測定システムは、入射用半導体レーザー (Verdi V2, Coherent: $\lambda=532$ nm) とサンダーコック型タンデム式ファブリペロー干渉計 (TFP-1, JRS Scientific Instruments)⁷⁾、および入射・散乱光を制御する光学系で構成される。本構成においては、DAC は Brillouin 散乱の対称散乱角位置調整のために XYZ $\theta\chi\alpha\beta$ の 7 軸を有する装置ホルダーに固定され、**Fig. 6** に示すように五角形に成形された光学定盤の 130 度角を持つ角に設置される。これは、50 度 (入射光と散乱光の角度が 130 度) の対称散乱角 (θ) を満たす配置となっている。DAC 中の試料部へは約 20 μm 径に集光した入射レーザーが入射され、50 度の散乱角を有する散乱光が干渉計へ導かれ Brillouin 周波数シフト $\Delta\omega$ を測定することにより、試料の弾性波速度 V_i が決定される。対称散乱角配置が達成されている場合は、弾性波速度 V_i は、それに対応する音響モードの Brillouin 周波数シフト $\Delta\omega_i$ と以下の関係を持つ。

$$V_i = \Delta\omega_i \lambda / 2 \sin(\theta/2)$$

この関係式は、測定で直接観察される Brillouin 周波数シフト $\Delta\omega$ から、試料の高圧状態での屈折率に依らず弾性波速度を求めることができることを示し、また、正確な弾性波速度を得るためには、対称散乱角 θ を精度良く決めて

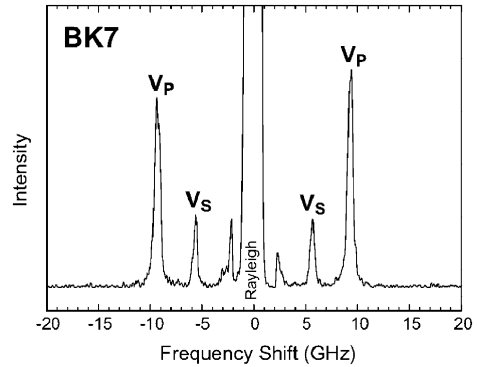


Fig. 8 Brillouin spectra of BK7 at ambient condition.

おく必要があることが分かる。そのため、対称散乱角 θ については、弾性波速度既知の珪酸塩ガラス (BK7) を標準物質として用い (**Fig. 8**)、一連の測定の前後で校正を行うことで高精度の弾性波速度を得ている。

2.3 放射光 X 線回折測定システム

本複合測定システムは、SPring-8 の BL10XU ビームラインに設置され、10–60 keV の入射 X 線のエネルギーにおける角度分散型 X 線回折測定を行うことが可能である⁸⁾。当然ながら実験ハッチ内を通る入射 X 線のパスは固定されているため、極微小サイズ (直径約 50 μm) の DAC 試料へ入射 X 線のパスを通すための作業が必要となる。前述したように Brillouin 散乱システムにおいて DAC を支持する可動ステージ類は既に Brillouin 散乱測定用に調整され、動かすことができないため、ここでは Brillouin 散乱測定システム全体を支える光学定盤自体を垂直・水平方向へ動かすことで Brillouin 散乱測定用の光学パスに変化を加えることなく、X 線の入射パスと試料位置を一致させるシステムを採用している (**Fig. 6, 7**)。この光学定盤自体を動かす大型可動ステージの採用により、3 μm 程度の位置分解能で X 線と試料位置を一致させることが可能となっている。試料からの二次元回折像は X 線 CCD 検出装置 (SMART APEX, Bruker AXS) で記録を行っている。

2.4 赤外レーザー加熱システム

前方散乱測定を基本とする Brillouin 散乱測定において、良質の信号を得るためには試料の高い透過性が要求され、自ずと測定可能な試料は透明な物質に限定される。さらに、地球深部における高温状態を再現するためには、少なくとも 2000 K を超える温度条件を達成させる必要がある。このような透明試料 (酸化物) の加熱を達成させ高温での測定を可能にするために、本システムにおいては、通常我々が DAC 試料の加熱用に使用している約 1 μm 程度の波長を有する Nd : YAG レーザーや YLF レーザーではなく、その約 10 倍の波長の炭酸ガスレーザー (Evolution

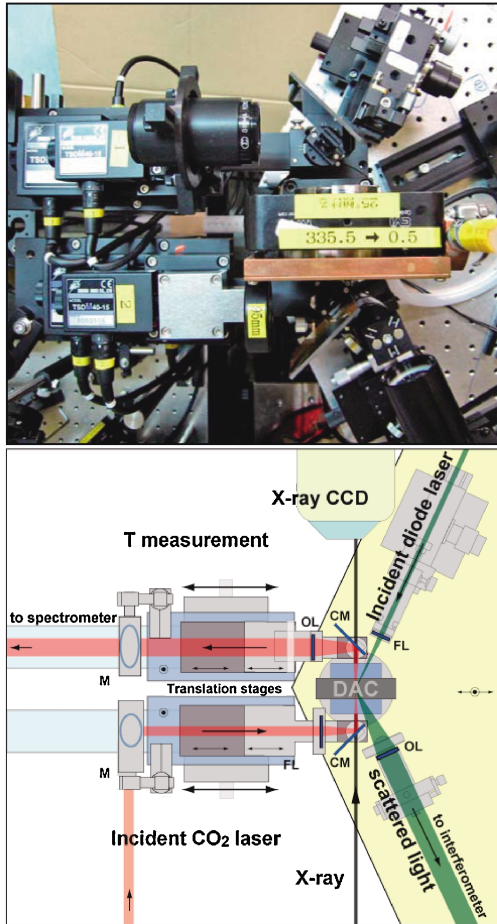


Fig. 9 Enlarged image (upper figure) and schematic view (lower figure) of the combined system around the DAC. Red, black and green lines indicate the optical paths for CO₂ laser heating, X-ray diffraction and Brillouin scattering systems, respectively. Pentagonal optical bench can be moved vertically and horizontally for adjusting the DAC position to the collimated X-ray position. Laser focusing and guiding optics for CO₂ laser heating system has remotely-operable linear translation stages. FL, focusing lens; OL, objective lens; M, mirror; CM, amorphous carbon mirror.

100, SYNRAD: $\lambda = 10.59 \mu\text{m}$) を加熱用レーザーとして採用した。**Fig. 6, 9** に示すように、集光した加熱レーザーは上流 X 線側から DAC 中の試料部へと入射し加熱を行い、加熱中の試料からの放射光を下流 X 線側から CCD 分光器を用いてモニターすることにより温度測定を行っている。

Fig. 9 に示すように、レーザー加熱を制御するすべての光学系は他のシステムとの物理的・光学的干渉を避ける配置となっている。また、入射 X 線のパスを通る形に配置される DAC の直近にあるミラーの材質については、無用な回折ピークを避けるためにアモルファスカarbonを採用している。なお、DAC 周辺のレーザー加熱光学系全体は入射 X 線と垂直方向に伸びるレール上に設置され、加熱時以外の光学系調整時等は、レーザー加熱光学系に変更を加えることなく退避できるシステムとなっている (**Fig. 6**)。

3. X 線複合同時測定システムの評価

Brillouin 散乱、赤外線レーザー加熱を組み込んだ、X 線複合同時測定システムの導入により、これまで到達し得なかったマントル深部に相当する高温高压状態での弾性波速度および X 線回折同時測定が原理的に可能となる。しかし前述したとおり、これまでにこのような極限条件下における Brillouin 散乱測定の報告は未だ成されていないため、レーザー加熱時における本複合同時測定システムの評価が必要となる。本項では高压条件下において比較的低い融点を有し、且つその融解現象が容易に判定できる H₂O の測定を例に高温高压条件下での本複合同時測定システムの評価について述べたい。良質の Brillouin 散乱データ取得に要請される高い透過性と静水圧性を示す液相の H₂O 試料は、本システム評価にとって非常に適した標準試料と言える。

高压条件下での液相の H₂O に関する Brillouin 散乱測定については、5 GPa 以下の低圧力条件下においてこれまで外熱式 DAC を用いた実験による結果がいくつか報告されている⁹⁾。外熱式 DAC はヒーターを用いて DAC 装置全体を加熱して高压試料を高温状態にさせる装置であるが、本装置を用いた実験では、試料を封入する金属ガスケットと試料である H₂O が共に高温状態にさらされるため、高温状態での金属ガスケットと高い反応性を有する H₂O との反応が避けられず、反応で生成される金属酸化物や水素の試料中への混入量が加熱時間とともに増加し、結果として純粋な H₂O 組成の弾性波速度を測定することが困難になるという大きな技術的問題がある。一方、本システムで採用したレーザー加熱は、試料サイズに対してレーザープローブが十分小さい集光サイズであるため、慎重な光学系の調整と加熱スポットの常時モニターを行うことによって、金属ガスケットと試料の反応の問題を最小化できるという大きな利点がある。

Fig. 10 に実験中の H₂O 試料の顕微鏡写真を示す。ここでは、金属 (レニウム) ガスケット中の約 100 μm 径の試料室内へ純水を封入後、5.5 GPa まで昇圧し氷 VII 相になった様子を示している (A)。その後、レーザー加熱を開始すると、レーザーのホットスポット周辺が融解して水になっている様子が容易に判別できる (B)。さらに、加熱レーザーの出力を上げると融解領域が広がり、温度の高い中心部 (2200 K) では赤熱光が現れるのが分かる (C)。(D) に示すように、各々の状態において Brillouin 散乱測定用のプローブレザーを試料室へ入射することで弾性波速度の決定を行うことが可能となる。この測定中に、プローブレザーと同位置に前述した放射光 X 線入射位置をあらかじめ調整しておくことで、X 線回折像の同時測定を行うことができる。**Fig. 11** には、その各々の状態における Brillouin 散乱データを示した。加熱前に観察される氷 VII 相の縦波音響モードに由来するピーク (V_P) は、融点まで加熱した時点で消滅し、より低周波数側 (低速度側) に

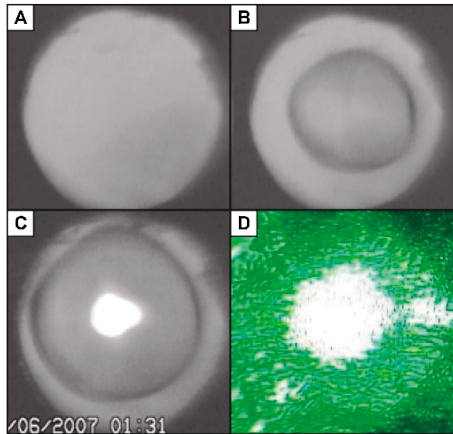


Fig. 10 Photomicrographs of the H₂O in a DAC at 5.5 GPa at room temperature (A), at melting temperature (B), at 2200 K (C) and during Brillouin scattering measurement (D). The sample chamber is ~100 μm in size.

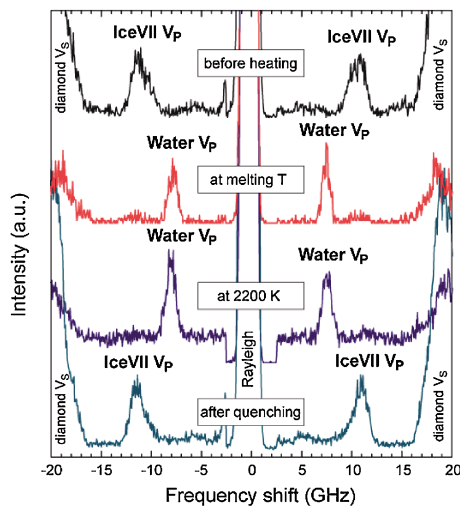


Fig. 11 Brillouin spectrum of H₂O before heating, during heating and after quenching.

において融解した水からの V_P が現れるのが見て取れる。さらに赤熱を伴うような高温の条件においても、水からの V_P は観察されるが、同時にバックグラウンドの雑音信号強度が融解時に比べて有意に高くなっていることが分かる。その後、レーザー出力を切り試料を急冷すると、高温で観察された雑音信号の強度は下がり、水の V_P が消滅し再び氷VII相の V_P を確認することができた。

以上の結果から、X線複合同時測定システムにおいて、少なくとも本実験で行ったような5 GPa程度の低圧力条件では良質な Brillouin 散乱データを取得可能であるということが分かった。次項では、下部マントルの温度圧力に即したより厳しい条件での下部マントル構成鉱物の弾性波速度測定に結果について紹介する。

4. 下部マントル構成鉱物の弾性波速度測定

4.1 超高压力条件での MgO の弾性波測定と下部マントルの鉱物学モデル

下部マントルの主要構成鉱物は大きく (Mg, Fe)SiO₃ を主成分とする珪酸塩ペロプスカイト相 (Pv相) と (Mg, Fe)O を主成分とするフェロペリクレス相 (Fp相) の2相で構成されていると考えられている。前述した下部マントルの鉱物学モデルとして提案されているパイロラトモデルは Pv相と Fp相がおおよそ4:1体積比を持ち、コンドライトモデルはより Pv相に富むものと考えられている。従って、下部マントル構成鉱物である Pv相と Fp相の弾性波速度を決定することはこの鉱物学的モデルを直接制約することになり、非常に重要である。Pv相の Mg端成分である MgSiO₃ ペロプスカイト相の弾性波速度測定結果は近年、筆者らとイリノイ大学の共同研究により圧力約1.0 Mbar までの室温でのデータが報告されている一方で¹⁰⁾、Fp相については、下部マントル最深部までの弾性波速度測定はなされていない。そこで、ここでは Fp相の Mg端成分である MgOでの最下部マントル圧力(約1.3 Mbar)に至る室温超高压力条件での弾性波速度測定の結果について紹介したい¹¹⁾。

本実験手順については前項で説明したものとほぼ同じであるが、本実験では静水圧性の向上のため、多結晶 MgOの試料(厚み約40ミクロン)がダイヤモンドアンビルに直接接しないよう上下に圧力媒体かつ断熱材の用途として NaClの薄い層(厚み10ミクロン以下)を挟み込んだ。実験は6つの異なる圧縮シリーズにおいて行い、圧力0.1~1.3 Mbar までの圧力範囲において計18点において弾性波速度測定を行った。室温圧縮実験においては、圧縮とともに試料の歪みが蓄積され、試料室内に大きな差応力が生じ、データの質を著しく損なう可能性があるため、本実験では、取得データの質の向上のため圧力約0.7 Mbarにおいて本測定システムに導入された赤外レーザーによる加熱(アニール)を行い、超高压力条件における試料室内の差応力軽減を目指した。

Fig. 12 (A, B, C)には、それぞれ1 Mbarを越えた条件での2次元X線回折像、X線回折パターンおよび Brillouin 散乱データを示した。この図からわかるように、このような超高压力条件下でも試料からの非常に美しいX線回折像と Brillouin データが取得できたことが分かる。Fig. 12Cにおいては、試料からの非常にシャープな横波音響モードに由来する Brillouin ピーク (V_S) が観察されたが、縦波音響モードに由来するピーク (V_P) は完全にダイヤモンドアンビルの V_S に隠れてしまっていることが見て取れる。Fig. 13には、本実験で得られた MgO 試料の横波速度の圧力依存性を、過去の低圧力条件での実験結果と理論計算の結果と共に示した。ここでは、本実験データを有限歪みの式でフィッティングしたものを実線で示している。本フィ

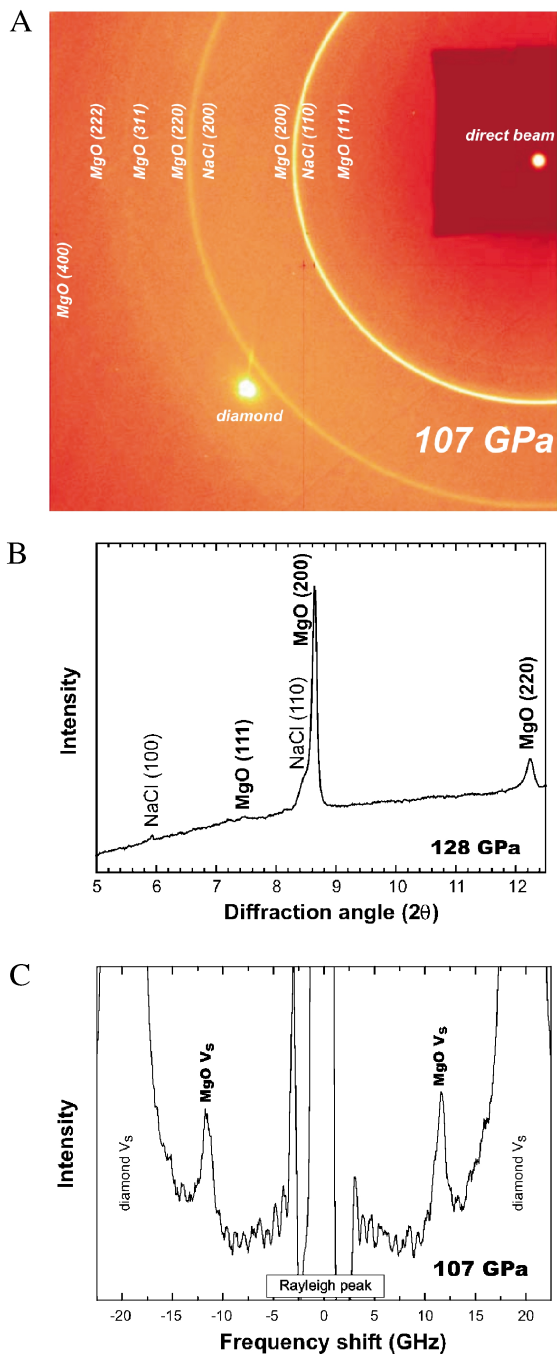


Fig. 12 2-dimensional X-ray diffraction image of MgO at 107 GPa (A). X-ray diffraction pattern of MgO at 128 GPa. The wavelength of the X-ray is 0.27976 Å (B). Representative high pressure Brillouin spectrum at 107 GPa (C). V_s , shear acoustic mode of the Brillouin shift.

ティングの結果からは、常圧での弾性波速度 (V_s) および弾性率 (G , 剛性率) の値は過去の研究結果と非常に良い一致を示すのに対して、弾性波速度および弾性率の圧力微分 (勾配) は、過去の実験データが示す値よりも有意に低い値を示すことが明らかになった (Table 1)。これは、低圧力 (5 GPa 以下) で得られた実験データを下部マントル圧力条件にまで外挿することに起因する大きな不確かさ

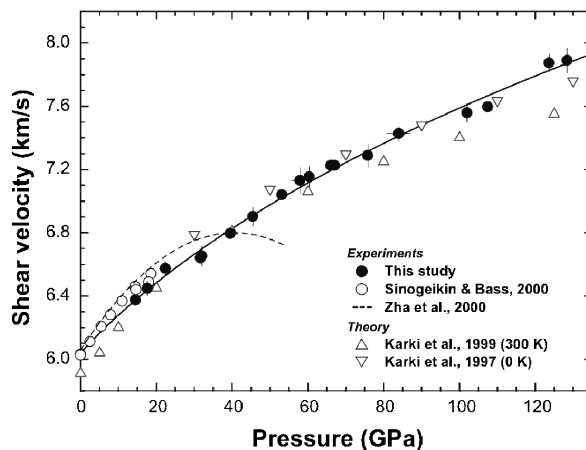


Fig. 13 Shear acoustic wave velocities of MgO as a function of pressure at 300 K (black circles). Third-order Eulerian finite strain fit is shown in black line. Open circles and dotted line indicate previous experimental results by Brillouin scattering measurements (Sinogeikin and Bass, 2000; Zha et al., 2000). Open upward and downward-pointing triangles indicate the results by computational calculations using first principles at 0 K (Karki et al., 1997) and 300 K (Karki et al., 1999).

を示していると言える。Fig. 14 には、MgO 端成分の実験結果とともに、鉄をいくらか含有する系での弾性率の圧力微分の値もプロットした。これを見ると、弾性率の圧力微分値は鉄の含有量にほとんど依らないということを強く示唆していることが分かる。

本実験で明らかになった MgO の下部マントル最下部条件にいたるまでの弾性波速度の結果は、地球下部マントルの鉱物学に対してより強い制約を与える。ここでは、本実験結果と前記した MgSiO₃ ペロブスカイト相の結果¹⁰⁾と併せて再構築した下部マントルの鉱物学モデルについて簡単に述べたい。モデル構築においては、前述したように (Mg, Fe)SiO₃ ペロブスカイト相および (Mg, Fe)O 相の 2 相が現れる MgO-SiO₂-FeO の三成分系の単純化した下部マントルを想定し、下部マントルの代表的な温度勾配に従った 2 相の横波速度 (V_s) の変化を計算することで行った。その他の速度計算のための方法、熱弾性パラメータについては、すべて Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2005¹²⁾に従った。Fig. 15 に結果を示す。この結果からは先ず下部マントルの地震波モデル (PREM) (十字丸) が Pv 相 (黒丸) の速度自身と速度勾配が非常に近いことが見て取れる。また Fp 相 (青丸) については、従来の結果から導かれた速度プロファイルよりも有意に低い速度変化を示すことが分かる。そして、この両相の速度プロファイルから、PREM モデルを最もよく再現する鉱物モデルを計算した結果、Pv 相が 92% の体積を占める下部マントルの鉱物学モデルが導きだされた。赤線で示された、そのベストフィットカーブは、PREM からのずれが平均して 0.1% 以内となり、図からも分かる通り、下部マントル

Table 1 Selected aggregate elastic properties of MgO

Source	G_0 (GPa)	G'_0	G''_0 (GPa ⁻¹)	V_{S0} (km/s)	V_{P0} (km/s)	$max P$ (GPa)	Remarks
<i>Experiments</i>							
This study (3rd order)	130.9(11)	1.92(2)	—	6.04(2)	9.70(5)	128	Brillouin spectroscopy
This study (4th order)	130.3(25)	1.92(11)	-0.020(2)	—	—	—	—
Sinogeikin and Bass (2000)	130.2(10)	2.21(10)	—	6.03(2)	9.69(2)	18	Brillouin spectroscopy
Zha et al. (2000)	130.4(17)	2.85(9)	-0.084	6.06(3)	9.68(4)	55	Brillouin spectroscopy
Yoneda (1990)	131.1	2.41	—	6.05	9.70	8	Ultrasonic interferometry
Jackson and Niesler (1982)	130.9	2.53	-0.033	6.04	9.69	3	Ultrasonic interferometry
Spetzler (1970)	131.1	2.45	—	6.05	9.70	0.8	Ultrasonic interferometry
Chopelas (1996)*	130.9(5)	2.56	-0.030(10)	6.05(1)	9.70(2)	37	Flourescence spectroscopy
<i>Theory</i>							
Karki et al. (1997)	122	2.18	-0.034	5.91	9.58	—	0 K
Karki et al. (1999)	128	2.44	—	5.97	9.63	—	300 K

Numbers in parentheses are standard deviation uncertainties in the last digit(s).
*Cr³⁺-doped MgO was used for fluorescence sideband method.

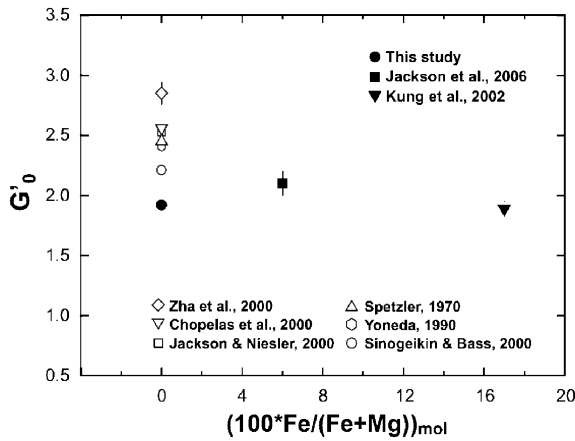


Fig. 14 The pressure derivatives of the adiabatic shear moduli at ambient condition (G'_0) of $(Mg_{1-x}, Fe_x)O$ plotted as a function of iron content.

全領域の圧力範囲において極めて良い一致を示している。一方で、下部マントルモデルの有力な候補の一つであるパイロライトモデル(緑線)で計算した結果は、図中で示されるように PREM からの明瞭なずれが見取れる。このずれは、平均して 3% の速度減少を示しており、少なくとも本実験結果からは下部マントルがパイロライト的であるということ不支持しない。

4.2 高温高圧条件での MgO の弾性波測定と今後の課題

前項で述べた Pv 相に富む(コンドライト的な)下部マントルの鉱物学的モデルは従来の下部マントルの描像を大きく塗り替える非常に重大な結果である。しかし、このモデルの構築においては、実験で得られたデータが室温高圧力のものであるために下部マントルの高温状態での横波速度を計算する際 Stixrude and Lithgow-Bertelloni¹²⁾の熱弾性パラメータを使用している。この熱弾性パラメータは、

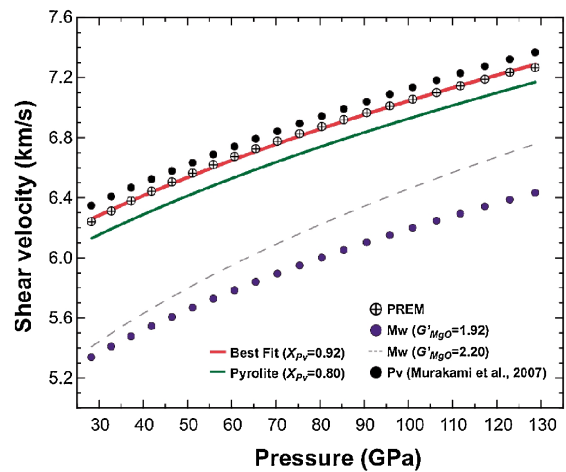


Fig. 15 Calculated shear-wave velocity profiles of ferropericase and perovskite as a function of pressure along the representative mantle geotherm (Brown and Shankland, 1981), along with the PREM lower mantle seismic model. Blue circles, $(Mg, Fe)O$ ferropericase with X_{Mg} of 0.79; black circles, $(Mg, Fe)SiO_3$ perovskite with X_{Mg} of 0.94 (Murakami et al., 2007b); white circles with cross, PREM. Red line indicates the best fit profile to PREM ($X_{Pv}=0.92$). The shear wave velocity profile of simplified pyrolite model ($X_{Pv}=0.80$) is also shown as green line. The dotted line shows the profile of ferropericase calculated from the $G'_0=2.20$ of MgO for comparison.

理論的あるいは常圧(あるいは低圧力)で見積もられた値であり、下部マントルの条件で実際に実験的に求められたデータをもとに計算された訳ではない。従って、下部マントルがコンドライト的であるという結果を検証するためには、下部マントルの条件に即した温度圧力条件で決定した弾性波速度データが決定的な役割を果たす。本項では、MgO の下部マントル条件における弾性波速度測定を試みについて紹介し⁶⁾、今後の展開について簡単に述べたい。

実験構成は、前項の超高圧力条件で採用したものと同様

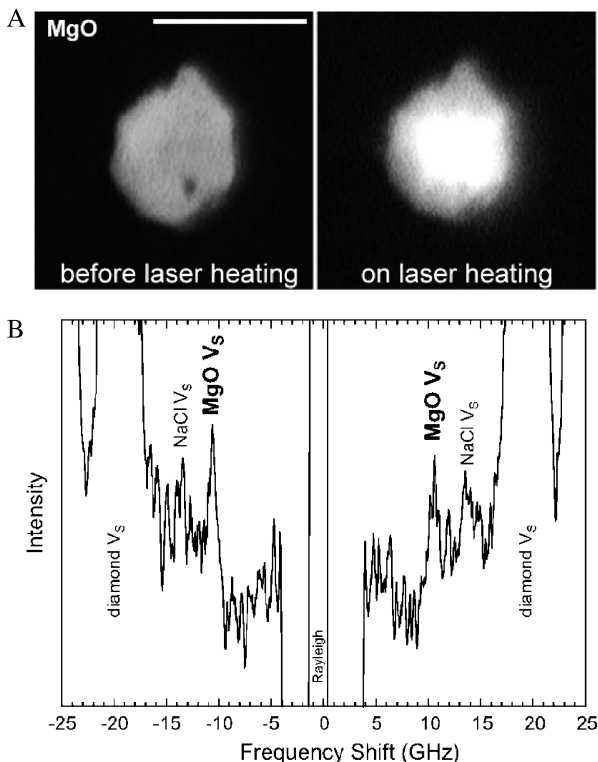


Fig. 16 Photomicrographs of polycrystalline MgO in a DAC before laser heating (at 45 GPa) and during laser heating (at ~2300 K) (A). Black portion in the sample chamber indicates the small Pt fragments. White bar indicates 100 μm . Brillouin spectrum of polycrystalline MgO at 49 GPa and ~2300 K (B).

の条件で行った。Fig. 16A に、約45 GPa, 2300 K でのレーザー加熱中の MgO 試料の様子を示す。ここでは、50–60 μm 程度の MgO 試料に対して、約40 μm 程度の加熱スポットが確認することができる。Brillouin 散乱用のプローブレザーの集光径が約20 μm であることを考慮すれば、加熱用レーザーと Brillouin 散乱測定用レーザーの精密な位置調整を行うことで、実際に加熱されている試料部からの Brillouin 散乱の信号を抽出することが可能となることを示している。Fig. 16B には、本温度圧力条件において、約2.5時間の測定を行った Brillouin 散乱データを示す。ここでは、 H_2O のデータと比較して明らかにノイズなスペクトルを示すものの、MgO 及び NaCl からの横波音響モード (V_s) に由来するピークが確認することができる。ここでも、前項での超高压力条件での MgO の Brillouin データと同様に MgO の V_p はダイヤモンド横波音響モードからのピークと重なり観察することはできなかった。

H_2O 及び MgO の結果より、本システムを用いて少なくとも地球下部マントル温度圧力条件内において弾性波速度の決定を行うことが可能となった。ただし、Fig. 16B に示す MgO の高温データを見るとまだまだ良質の Brillouin データとは言い難く、信頼性の高いデータの取得を行うに

あたっては、より一層の技術的な改善が必要であろう。現在では10時間を超えるような長時間の安定したレーザー加熱を行うことが可能となっており、今後より良質のデータを取得できるものと期待している。レーザー加熱の温度の安定性については、試料の種類やサンプリングの具合で大きく変わるが、これまでの試験的な実験ではプローブ光の直径に相当する約20ミクロン範囲における空間的な温度勾配、および時間変動を加味すると150 K 程度のエラーが典型的に生じることが分かっている。断熱材の厚みやレーザー加熱手法の技術的改善による温度の安定性を確保することが今後課題となるであろう。また本実験結果からは、高温条件に特有の問題として、Brillouin 散乱データにおいて赤熱した試料のバックグラウンドの信号強度が顕著になることが判明した。 H_2O の実験結果からも明らかに、この雑音信号の増大は、加熱による試料からの(波長532 nm付近の色を持つ)輻射光に由来するものであると予想される。一般に、温度の上昇に伴って、試料からの Brillouin ピークの強度は増大することが分かっている。しかし、過去の常圧でのレーザー加熱実験によると、加熱に伴い試料が赤熱し、加熱温度がある閾値を越えた時点でバックグラウンドのノイズが急激に増えるという現象が報告されている¹³⁾。これは、高压条件の本実験で観察された現象と一致する。温度効果によるバックグラウンド強度の成長速度と試料からのピークの成長速度の関係は、個々の試料ごとに異なり一概に結論することはできないが、本文献によると、より高温状態ではいずれ前者が後者を上回ると予想している。MgO の結果を見る限りにおいては、少なくとも2300 K の温度条件では、幸いにもそのような状況には至っていないが、今後より高温状態での測定を行う上で、バックグラウンド信号強度の増大については注意が必要となるであろう。

5. 絶対圧カスケールとしての NaCl

本項では Brillouin 散乱によって決定される絶対圧カスケールについて紹介する。絶対圧カスケールを構築するための標準物質として本実験では NaCl を採用した。NaCl は DAC を用いた実験において最も良く使用される圧媒体の一つであり、断熱材としてもこれまで高い頻度で使用されることから、その圧カスケールとしての有用性は非常に高い。NaCl は常圧で B1 型の構造をとり、約30 GPa 付近において B2 型へ構造相転移することが知られる¹⁴⁾。ここでは、より高压力条件で適用可能な B2 相についての測定結果を紹介し、絶対圧カスケール構築へむけての課題について述べたい。

実験構成は、前項と同様で試料構成は NaCl の多結晶体で圧力媒体等は使用していない。Fig. 17 には、高压条件での Brillouin 散乱データを示す。ここでは B2 相における非常に良質な Brillouin 散乱測定データの取得に成功した

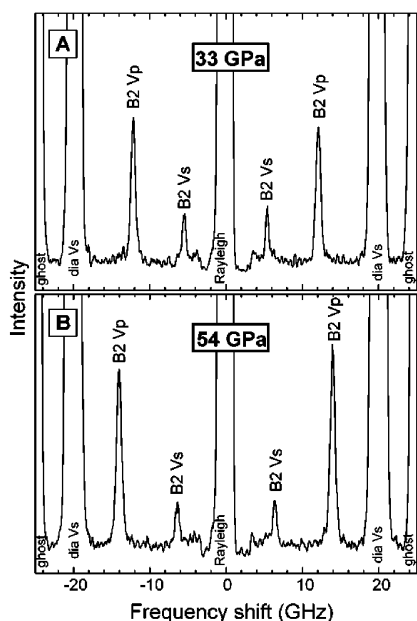


Fig. 17 Brillouin spectra of polycrystalline B2 phase of NaCl at 33 GPa (A) and 54 GPa (B).

ことが見て取れる。前述したように絶対圧力スケールの構築にとっては、試料中の V_p , V_s の両弾性波速度のデータと X 線回折測定からの体積データの同時取得が必須となる。従って、より高圧力条件の測定に際して立ちはだかる大きな問題として、試料からの V_p がダイヤモンドの V_s のピークに吸収されてしまうということが挙げられる。

Fig. 17 から分かる通り、圧力の上昇と共に試料の弾性波速度は上昇し、試料に由来する Brillouin ピークもそれに伴って高周波数側へシフトしていく。それと同時にダイヤモンドアンビルに由来するピークも高周波数側にシフトするが、ダイヤモンドよりも柔らかい試料の弾性波速度の上昇率ははるかに高く、いずれ試料のピーク (V_p) がダイヤモンドの V_s の巨大なピークへ吸収されてしまう。当然ながら、ダイヤモンドアンビルセル装置を弾性波速度測定システムとして採用する限り、すべての Brillouin 散乱測定データにおいてこの巨大なピークが存在することとなり、光学的な処理でこれらを除去することもできない。従って上記したようなピークの吸収が起こらない最大圧力が、即ち本目的を遂行する上での測定圧力限界となってしまふ。幸いにして、Fig. 17 に見られるように NaCl の V_p は 54 GPa においてもダイヤモンドピークに吸収されることはなく、理想的には 110–40 GPa 程度までは測定が可能であると見積もられるため、今後測定圧力を伸ばし、良質のデータを系統的に取得することで最下部マントル圧力条件 (1.3 Mbar) 付近まで適用できる絶対圧力スケールを構築することが可能であると考えられる。

しかし当然ながら、今後マルチメガバールへの圧力範囲においての絶対圧力スケールの適用を目指す場合は、上記した問題は致命的となる。この問題を直接解決する術は今

のところ無いが、ダイヤモンドのピークに隠れた試料の V_p が再びダイヤモンドピークを乗り越えてより高周波数側で観察され、より高圧条件で再び絶対圧力スケール構築のためのデータを得ることができる。現実的には、1 メガバールを超えるような超高圧力条件ではダイヤモンドアンビル自体に蓄積される大きな歪の影響で、ダイヤモンドのピーク幅及びピークの裾野が大きく広がることが知られており、実際に試料の V_p がダイヤモンドピークを乗り越える圧力を正確に見積もることはできないが、およそ 2 メガバール以上となることが予想される。仮にこの種の測定が実現すればダイヤモンドピークの影響でデータが得られなかった圧力範囲を、低圧と高圧において得られたデータで挟み込んで補完することができるため、より強固な圧力スケールの構築が可能となる。今後、ダイヤモンド V_s ピークを乗り越えての超高圧力条件下の測定は、マルチメガバール圧力領域に適用可能な絶対圧力スケール構築へむけた取り組みの中で最も重要な課題のひとつとなるであろう。

以上、室温高圧力条件での絶対圧力スケールの構築について述べてきたが、今後、地球深部研究において「圧力」を議論するためには、当然それに伴った高温条件での適用が要請される。前述したように高温での弾性波速度測定にはまだまだ多くの解決すべき技術的課題があるが、絶対圧力スケール構築における次なるターゲットは間違いなく高温への拡張であろう。今後の測定技術の進展に期待したい。

6. おわりに

以上、放射光を利用した高温高圧条件下での弾性波速度および X 線回折複合同時測定システムの概要とそれを利用した地球深部科学研究への応用について解説した。本システムは、地球マントル最下部条件を再現し弾性波速度と体積を同時に測定することのできる世界唯一の測定システムであり、今後の一層の技術開発を重ねることで、地球深部研究にブレークスルーを与える結果をもたらすことが可能であると信ずる。本稿では、地球深部科学への適用を主として論じたが、本手法は広く物性科学分野等、他分野への適用も可能であり、今後の展開がますます期待される。

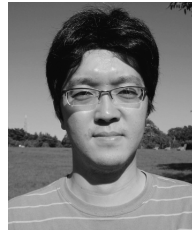
謝辞

本研究を行うにあたり、佐多永吉博士、大石泰生博士、平尾直久博士、廣瀬敬教授、大谷栄治教授には多大な協力をいただいた。NaCl の実験データの取得においては、東北大学地球惑星物性学講座の高田紀子さんのご協力を頂いた。ここに深く謝意を表す。また、本稿を執筆する機会を下さり、また非常に丁寧な査読を行って下さった編集委員の方々にこの場を借りて深く謝意を表す。

参考文献

- 1) M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata and Y. Ohishi: Science **302**, (2004).
- 2) M. Murakami, K. Hirose, N. Sata and Y. Ohishi: Geophys. Res. Lett. **32**, L03304 (2005).
- 3) M. Murakami, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, N. Sata, Y. Ohishi and K. Hirose: Earth Planet. Sci. Lett. **259**, 18 (2007).
- 4) M. Murakami and J. D. Bass: Phys. Rev. Lett. **104**, 025504 (2010).
- 5) C.-S. Zha, H.-K. Mao and R. J. Hemley: PNAS **97** 13494 (2000).
- 6) M. Murakami, Y. Asahara, Y. Ohishi, N. Hirao and K. Hirose: Phys. Earth Planet. Int. **174**, 282 (2009).
- 7) J. R. Sandercock: Topics in Applied Physics **51**, (1982).
- 8) Y. Ohishi, N. Hirao, N. Sata, K. Hirose and M. Takata: High Press. Res. **28**, 163 (2008).
- 9) A. Polian and M. Grimsditch: Phys. Rev. B. **27**, 6409 (1983).
- 10) M. Murakami, S. V. Sinogeikin, H. Hellwig, J. D. Bass and J. Li: Earth Planet. Sci. Lett. **256**, 47 (2007).
- 11) M. Murakami, Y. Ohishi, N. Hirao and K. Hirose: Earth Planet. Sci. Lett. **277**, 123 (2009).
- 12) L. Stixrude and C. Lithgow-Bertelloni: Geophys. J. Int. **162**, 610 (2005).
- 13) S. V. Sinogeikin, D. Lakshtanov, J. D. Nicolas and J. D. Bass: Phys. Earth Planet. Int. **143**, 575 (2004).
- 14) W. A. Bassett, T. Takahashi, H.-K. Mao and J. S. Weaver: J. Appl. Phys. **39**, 319 (1968).

● 著者紹介 ●



村上元彦

東北大学大学院理学研究科・准教授
E-mail: motohiko@m.tohoku.ac.jp

専門：地球科学・超高压力物性

【略歴】

2004年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了，理学博士。2004年4月日本学術振興会特別研究員，2005年1月東京工業大学助手，2006年6月岡山大学地球物質科学研究センター助手（2007年4月，同助教）を経て，2008年4月より現職。

In-situ sound velocity measurements at high pressure and high temperature using Brillouin spectroscopy with synchrotron radiation and infrared laser heating system: Application to the deep earth science

Motohiko MURAKAMI Department of Earth and Planetary Materials Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

Abstract Average composition and structure of the Earth's deep interior can be approached by comparing observed seismic velocities to appropriate laboratory sound velocity data collected for candidate minerals under relevant pressure and temperature conditions. Simultaneous measurement of sound velocities and densities also enable us to construct a primary pressure scale, which can independently determine the pressure. Our newly developed high-pressure and high-temperature sound velocity measurement system using Brillouin spectroscopy with synchrotron radiation and infrared laser heating techniques has proven to be highly suitable for establishments of Earth's mineralogical model and the primary pressure scale.