

高圧鉱物科学における X 線非弾性散乱の応用：水の局所構造変化

福井宏之

岡山大学・地球物質科学研究センター

放射光の高輝度化に伴い、X 線非弾性散乱は高圧鉱物科学においても非常に有効な手段となると考えられる。それは、高圧鉱物の安定領域が極限（高温・高圧）環境であることといくらか関係している。

我々のグループでは高圧鉱物科学における、いくつかの X 線非弾性散乱法を用いた応用研究を計画中であるが、そのうちのひとつが内殻電子による X 線非弾性散乱、いわゆる X 線ラマン散乱によるものである。X 線ラマン散乱は X 線吸収分光法と相似の情報を与える。X 線吸収法では Ca よりも軽い原子についての測定を行うためには高真空などを実現する必要があるため、高圧鉱物の主要構成元素（O、Si など）を対象としたその場観察は非常に困難となる。X 線ラマン散乱法はこれまでも論じられているように極限条件・軽元素に対して非常に有効であるため[1]、軽元素からなる鉱物に対しては X 線吸収法よりも適した実験方法であると言える。また、吸収法と同様にケイ酸塩融体や熱水流体、つまりマグマの構造解析に非常に有効な手法となることが期待される。

水は共存する鉱物の物理化学性質を左右するため、岩石の融点降下によるマグマ発生の原因のひとつと考えられている。近年、X 線回折および中性子回折法、レーザーラマン分光法を用いた高圧その場観察実験により[2]、低圧領域での特徴的な振る舞いが報告されている。固相である氷は 13 の結晶相と 3 の非晶質相と多彩な構造変化を示すことから、液相である水にも構造相転移が

存在し、水の圧縮挙動の変化は構造変化に関連しているのではないかと議論されている。これらは水と鉱物との相互作用を変える可能性があり、水の圧縮挙動・局所構造変化を理解することが重要となる。そこで、水に対して酸素 K 吸収端に対応する X 線ラマン散乱測定を行い、酸素に関する局所構造の圧力変化を観察した。

実験は ESRF の非弾性散乱ビームライン ID16 にて行った。試料は比抵抗 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の純水を用いた。圧力発生には時計型ダイヤモンドアンビルセルとベリリウム金属製のガスケットを用いた。発生した圧力はルビー蛍光法にて決定し、圧力測定は X 線ラマン散乱測定の前で行った。散乱角度は 40 度に固定し、散乱 X 線は Si(444)あるいは Si(555)反射を用いてそれぞれ 7.90965、9.8888 keV に単色化されたものを検出した。常圧での測定も行った。このときの分解能は約 1.0 eV である。圧力が 0.27 GPa および 0.47 GPa の条件では高分解能モノクロメータを使用した分解能 0.5 eV での測定も行った。

得られたスペクトルを図 1 に示す。本実験条件では、試料室の半径および使用する X 線のエネルギーと得られたシグナルの強度とには正の相関が得られた。

これらのスペクトルに対し、EXAFS 解析手法の適用を試みた。しかしながら、S/N が低いことや減衰関数が未知であることなどに加え、測定したエネルギー領域の狭さのためにバックグラウンドの推定に困難を伴う。そこで離散ウェーブレット分解を用

いることで、バックグラウンドの推定を行った。詳細は省略するが、ウェーブレットとしては *symlet7* を使用していくつかのバックグラウンドを推定し、それを減算したスペクトルに k^3 の重みをかけたものを Fourier 変換した。図 2 には得られた定性的動径構造関数 (qal-RSF) を X 線吸収測定による結果 [3] と共に示す。いずれも似た構造を示すが、レベル 6 の低周波成分 (App6) をバックグラウンドとした場合 XAFS により得られた RSF との一致が良いことが分かる。

同様の解析手法を高圧で得られたスペクトルにも適用した結果を図 3 に示す。この結果から、分子内および分子間 OH 距離と分子間 OO 距離は加圧の初期段階で圧力と共に増加し、その後減少することが示された。

高分解能で測定された near-edge スペクトルでは両圧力条件で差が認められなかった。このことから、酸素に対する化学結合にはほとんど変化が起こっていないと予想される。

以上の結果をふまえ、発表では水の局所構造変化と圧縮のメカニズムについて考察する。

References

- [1] Krisch and Sette (2002) *Surf. Rev. Lett.* **9**, 969
- [2] Okhulkov et al. (1994) *J. Chem. Phys.* **100**, 1578; Soper and Ricci (2000) *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2881; Okada, et al. (2005) *Spectro. Acta A* **61**, 2423
- [3] Yang and Kirz (1987) *Phys. Rev. B* **36**, 1361

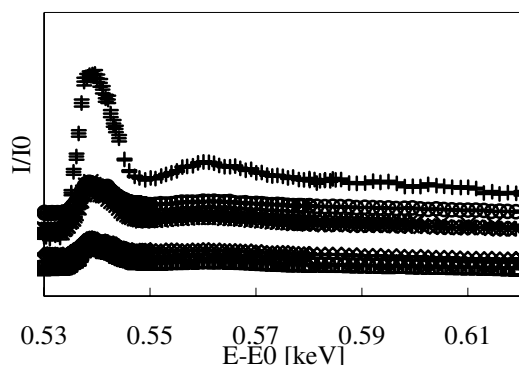


Figure 1. Obtained X-ray Raman spectra with respect to O *K*-edge for water normalized by peak-top intensity.

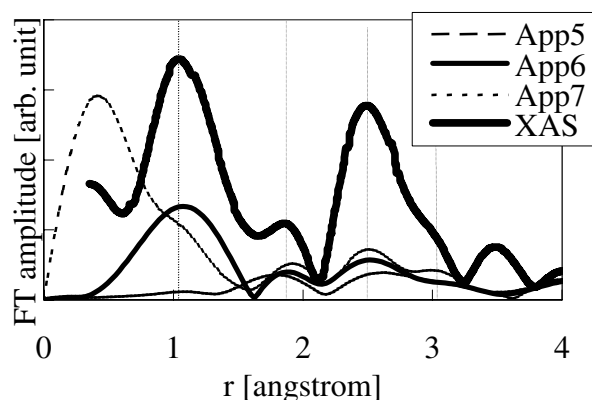


Figure 2. Qualitative radial structural functions (qal-RSF) from XRS and RSF from XAS [3].

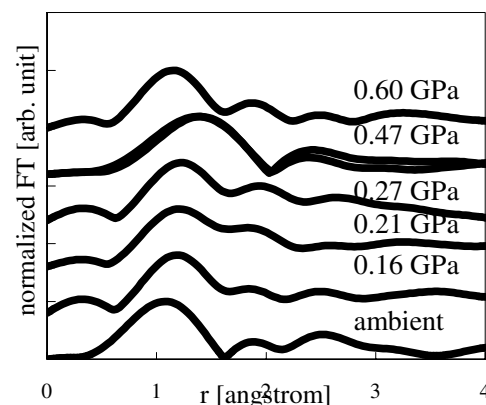


Figure 3. Pressure variation of normalized qal-RSF. These are normalized by peak-top intensity.