

物質科学 高エネルギーX線散乱、XAFS

ガラスの持つ大きなかご状構造の可視化と電子の“溶け出し”

ガラスは、通常、原料を高温で融体（液体）にした後、急冷して製造します。しかし、どんな物質でもガラスになるわけではなく、急冷してもガラスにならずに結晶になってしまう物質も多いです。ここでは、物質のガラス形成を理解するために、わずかな組成の違いでガラスを形成したり、形成しなくなるCaO-Al₂O₃系（ガラスになりやすい組成：64 mol%CaO-36 mol%Al₂O₃、ガラスになりにくい組成：50 mol%CaO-50 mol%Al₂O₃）に注目しました。ガラスになりにくい組成をガラスにするために、無容器法（図1）を用い、融体を容器なしで保持し、冷却することによりガラスを合成しました。得られたガラスの構造をSPring-8の高エネルギーX線散乱、XAFSを併用して調べ（図2）、その解釈にスーパーコンピュータを用いた大規模理論計算を援用し、その原子構造および電子状態を調べました。その結果、ガラスになりやすい組成では、大きなかご状構造（図3）が成長しているのに対して、ガラスになりにくい組成では、そのようなかご状構造が存在しないことが明らかになりました。また、このガラス化しやすい組成のガラスでは、還元雰囲気下で酸素を引き抜くことで電子が溶け出すことにより導電性（エレクトライド）ガラスとなることが最近報告されておりました。大規模理論計算から、かご状構造の中に電子が溶け出すことがガラス構造をエネルギー的に安定にすることを明らかにしました。



図1. 高温で浮遊する酸化物融体（東京大学 増野敦信氏提供）

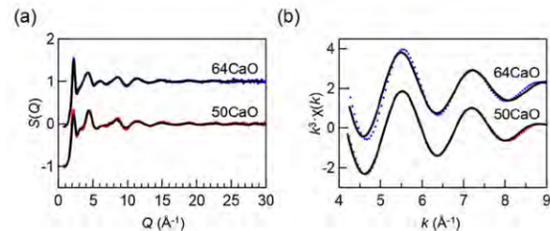


図2. 高エネルギーX線散乱実験 (a) およびCa K吸収端で行ったXAFS実験 (b) 結果（青点、赤点）と大規模理論計算結果の比較（黒線）

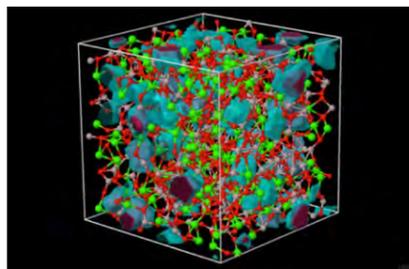


図3. ガラスになりやすい64 mol%CaO-36 mol%Al₂O₃ガラスの原子配列

BL01B1, BL04B2

NIMS 小原 真司

物質科学 超薄膜構造X線回折

ナノ複合結晶薄膜の規則成長とその構造決定に成功

高いガス吸着特性と高い規則性（結晶性）を有する多孔性配位高分子（PCP）は、ガス分子の高効率分離・濃縮機能や空孔内部での特異な反応など様々な機能の利用が可能な物質群です。このため、異なる機能を持ったPCPを集積化することで、高効率な燃料電池など、様々なエネルギー関連素子を作製することが可能となります。このような素子構築には、異種PCPを密着して集積するために、複数のPCP膜の結晶の向きをそろえて作製（配向成長）することが必要不可欠です。しかし、これまでは平面的に剛直なPCP以外での配向成長には成功していませんでした。今後、機能の多様性と作製した素子の耐久性、集積時の異種PCP間の密着性を高めるためには、3次元方向に剛直なPCPの結晶を配向成長させる技術の実現が切望されておりました。

本研究では、配向成長に適切な基板とその表面加工、3次元方向に剛直性を示しながらも成長方向を制御できる骨格形成材料を選ぶことで、配向成長した3次元なPCPのナノ薄膜作製に成功しました（図1）。また、このナノ薄膜において、可逆的なガスの吸脱着反応が起こることに加え、骨格構造の変化を伴わずに吸脱着反応がおこなわれるといった剛直性も確認しました。これらナノ薄膜の配向成長や吸脱着時の構造変化は、SPring-8の高輝度X線と表面・界面の精密な回折実験が可能となったBL13XUの計測基盤を用いることで初めて確認できたものです（図2）。

この研究成果は、異なる機能を持ったPCPを集積した新たな機能素子を作製する基盤技術となるため、ナノ薄膜での機能素子の研究開発が大きく加速され、燃料電池の高性能化などへの応用が期待されます。

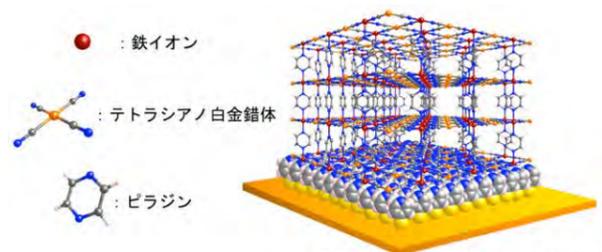


図1. 結晶配向性3次元多孔性配位高分子ナノ薄膜

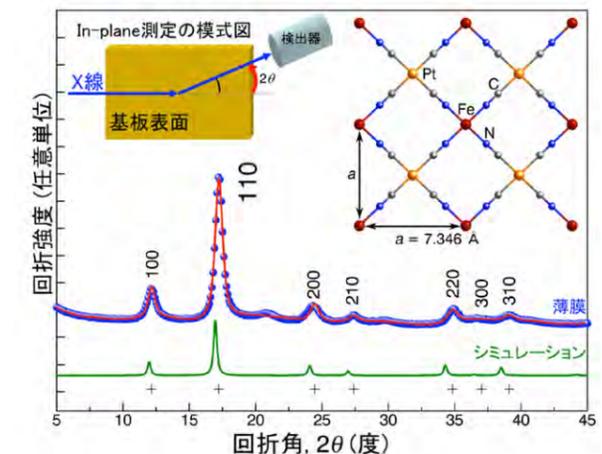


図2. 結晶配向性3次元多孔性配位高分子ナノ薄膜の放射光X線回折プロファイル

BL13XU

京都大学 大坪 主弥、北川 宏

地球科学 高温・高圧力下X線回折 (XRD)

地球コアに大量の水素
～原始地球には海水のおよそ50倍の水～

地球中心部の金属コアには鉄・ニッケル以外の軽い元素（原子番号の小さな元素）が大量に含まれていることは、今から70年も前から明らかにされています。観測される液体コア（外核）の密度は、液体の鉄の密度よりも8%も小さいのです（これを密度欠損と呼びます）。しかし、密度その軽元素の種類と量はこれまで地球科学の大きな謎とされてきました。私たちは、高圧構造物性ビームライン（BL10XU）において、ダイヤモンドを用いた装置を使い（図1）、地球深部の高い圧力と温度の下でX線回折測定を行っています。そして最近、金属鉄が地球中心へ移動しコアを形成する際、地球形成時たくさんあったはずの水の大部分を水素として取り込んだことが明らかになりました（図2）。このことは、水素がコアの主要な軽元素であることを示しています。現在の地球において、少なくとも海水と同じ量の水がマントルの岩石中に存在しています。金属に取り込まれなかった水が海水の2倍程度あることを考えると、コアには0.3-0.6 wt%の水素が含まれているはずで、これは外核の密度欠損の3割から6割を説明します。また地球のみならず、火星など地球の1/10以上の質量をもつ地球型（岩石型）惑星においても、大量の水が水素としてコアに取り込まれた可能性が高いことがわかりました。地球コア中の大量の水素は元々水として存在していたはずで、その水の量は海水の40-70倍に相当します。そのような大量の水は、原始地球が成長している時期に、太陽系の外側（現在の小惑星帯か、さらに外側）から運ばれてきたと考えられます。水と一緒に有機物も運ばれてきたはずで、有機物中の炭素は現在の地球のどこにあるのかを調べる研究が現在進んでいます。

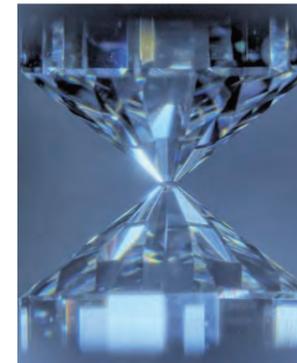


図1. ダイヤモンドセル高圧発生装置。2つのダイヤモンドを使って試料を高圧をかけ、さらにレーザーを照射して高温にする。X線回折測定により、高温高温下にある微小試料の状態を解析することができる。

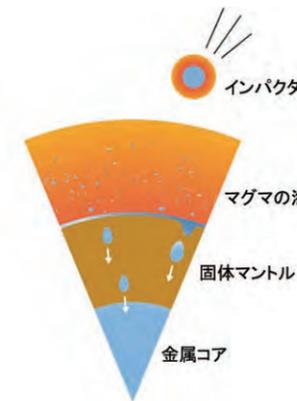


図2. 地球誕生時の金属コア形成プロセス。当時の地球はマグマの海に覆われていた。新たに地球へ集積した物質（インパクト）中の金属は、地球中心部へ移動する途中で、マグマの海の中を雨粒のように落下する。その際、マグマに含まれる水を水素として取り込む。

BL10XU

東京大学 廣瀬 敬

惑星科学 マイクロCT (Micro-CT)

炭素質小惑星リュウグウの形成と進化：
リターンサンプルのCT撮影から得た証拠

小惑星探査機はやぶさ2は、2020年12月に炭素質小惑星リュウグウのサンプルを地球に持ち帰りました。本研究では、このリターンサンプル初期分析の一環として、SPring-8の種々のX線CT手法を組み合わせたマルチスケール非破壊3次元分析を行い、小惑星リュウグウの形成進化過程を調べました。リターンサンプルは10 μm～8 mmの黒色粒子であり（図1）、粒子径100 μm以上の大きい粒子はBL20XU、それより小さい粒子はBL47XUのX線CTシステムを用いて撮影を行いました。

BL20XUでは、サンプルの体積を空間解像度1 μm以下のCT撮影によって精密に求め、電子天秤で測定した質量からサンプルの密度を求めました（図1）。これらの分析は、サンプルの汚染を避けるため大気遮断環境で行いました。その結果、サンプルの平均密度は1.79 ± 0.08 g/cm³であり、小惑星リュウグウ全体の密度（1.19 g/cm³）より非常に大きいことがわかりました。このことは、リュウグウの内部に30%以上の隙間があることを示しており、リュウグウがラブルパイル構造をもつ小惑星（母天体の衝突破壊によって生じた岩塊が集積してできた小惑星）であることと整合的です。

BL47XUでは、2つのモード（結像型吸収CTと走査結像型位相CT）で空間解像度～100 nmのCT撮影を行い、サンプルを構成する物質の3次元空間分布を調べました。その結果、結晶の内部に閉じ込められた液体の水を発見しました（図2）。この水は、かつてリュウグウ母天体にあった水であり、cryoTOF-SIMS分析を行った結果、塩や有機物を含む炭酸水でした。このことは、リュウグウの母天体が太陽系の木星軌道より外側の低温領域で形成したことを示唆します。本研究の成果は、炭素質小惑星が、太陽系のどこで、どのように形成され、進化し、破壊され、現在の姿になったのか、その謎を解く重要な手掛かりとなりました。

BL20XU, BL47XU

東北大学 松本 恵、立命館大学 土山 明、JASRI 上根 真之
論文：T. Nakamura et al., *Science* 379, eabn8671 (2023). DOI: 10.1126 / science.abn8671

C0002粒子の光学顕微鏡写真



C0002粒子内部のCT像

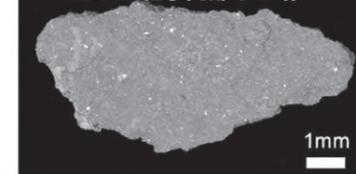


図1. C0002粒子（探査機が採取した3番目に大きい粒子）の光学顕微鏡写真と内部のCT像

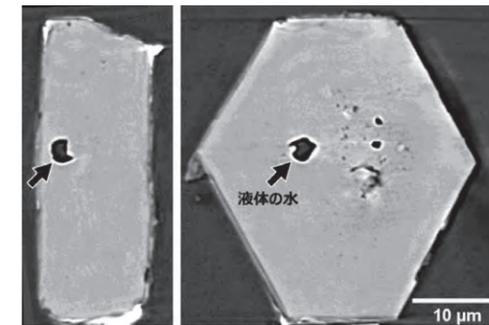


図2. 六角板状結晶（磁鉄）内部に発見された空孔を満たすCO₂を含む液体の水のCT像