

## 1. 研究の背景と目的

GeO<sub>2</sub> ガラスの高圧力下における局所構造変化X線回折法やX線吸収法、ラマン散乱法などにより調べられている。それらによると、GeO<sub>2</sub> ガラスは4~6 万気圧の比較的狭い圧力範囲で、局所構造が GeO<sub>4</sub> 四面体から GeO<sub>6</sub> 八面体へと急激に変化する[1]。しかしながら、この局所構造変化によりバルクの体積がどのように変化するかは明らかになっていない。

X線イメージングは非破壊で内部構造を測定できる手法として、医療や工業分野などで盛んに用いられている。有名な3次元イメージングはCT法であり、放射光においては入射X線と直交する軸で試料を回転させながらX線吸収イメージを測定する。しかし、高圧下の物質に対してこの方法を行う場合、圧力を保持する構造材がX線を遮蔽してしまうため、得られるのは不完全なCT像となる。CT法に似た手法にCL法がある。これは平板試料に有効な方法で、試料回転軸と入射X線とのなす角を90度以下にしてX線吸収イメージを測定する。ただし、この場合は回転軸に沿った方向の情報がぼやけてしまう(図1)。

本研究では、高圧下での3次元X線イメージング法を開発し、イメージングによるGeO<sub>2</sub> ガラスの体積変化測定から局所構造変化とマクロな体積変化との関連性を明らかにすることを目的とした。

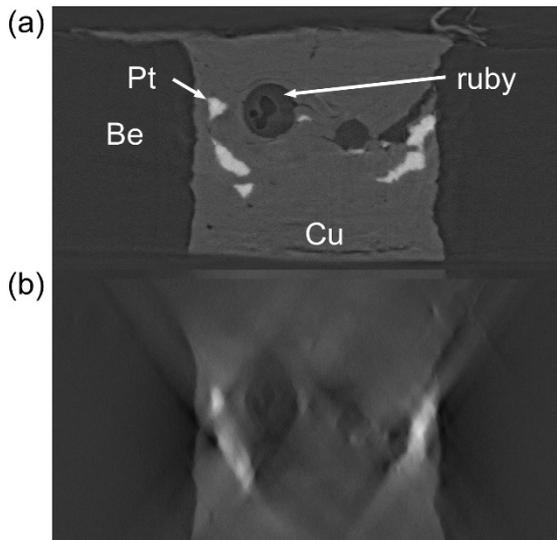


図1. CT法とCL法により得られた再構成断面像。(a)CT法により測定されたデータから得られたもの。(b)CL法(試料回転軸と入射X線とのなす角が60度)で測定されたデータから得られたもの。CL再構成像は上下方向(試料回転軸方向)にイメージがぼやけているのが見て取れる。

## 2. 研究方法・研究内容

### A. イメージ合成法の開発

これまでに測定したダミー試料の完全CTイメージングを加工し、高圧装置による影の効果を取り入れた不完全CTイメージを作成した。これと、CLイメージとを合成させる方法について研究を行った。具体的には、再構成されたCT断層像を逆ラドン変換し投影像を求め、そこから高圧装置であるダイヤモンドアンビルセル(DAC)の柱の陰になる部分のデータを削除した後に再度ラドン変換を施し、不完全CTイメージを作成した。これまで我々が使用してきたものを想定して、9本の柱の影の影響を取り入れた不完全CTイメージを作成した。イメージングに使用するためのDACとして柱を減らした場合についても不完全CTイメージを作成した。

本研究の試みは、CLデータと不完全CTデータを組み合わせることで情報を補完し、より実際（完全CT）に近いイメージを得ようとするものである。CLデータは周波数空間で回転軸に沿った方向（ $k_z$ 方向とする）の情報が失われている[2]。一方で、DACの柱は回転軸に沿った形で配置されているため、不完全CTデータでは $k_z$ の低周波数成分に柱の効果が表れると推測される。よって、情報の補完は周波数空間にて行った。具体的には、イメージを3次元フーリエ変換し、不完全CTの $k_z=0$ 付近の情報をCLの情報で置き換えることにより合成した後、3次元フーリエ逆変換することにより補完イメージを作成した。

## B. GeO<sub>2</sub> ガラスの高圧力下イメージング測定

石英型 GeO<sub>2</sub> を溶融させ、それを急冷することにより GeO<sub>2</sub> ガラスを合成した。顕微鏡による観察を行い、還元析出したゲルマニウムや気泡がないことを確認したのち、研磨剤により厚さ 30 ミクロン程度に研磨した。研磨したガラス薄片は集束ガリウムイオンビームにより円板状へと加工した。

ダミー試料のイメージング結果に基づき、X線イメージング用のダイヤモンドアンビルセルを作製した（図2）。試料となる GeO<sub>2</sub> ガラス円板をベリリウム金属に開けた試料室へ挿入し、単結晶ダイヤモンドで蓋をした。ダイヤモンドの先端は 0.6mm であった。この状態で常圧での測定を実施し、その後試料室にメタノール=エタノール混合液を圧力媒体として注入し、高圧力下での測定を行った。イメージング測定の前後には 488nm レーザーを励起光としてラマン散乱スペクトルを測定した。イメージング測定は SPring-8 の BL20XU にて行った。まずエネルギーが 37.7keV を用いたが、試料と周囲の物質とのコントラストが付きにくかったため、ゲルマニウム *K* 吸収端近傍の 11.2keV の X 線を用いた。CL 測定はビームラインのステージ可動域の制約により実施することはできなかったため、CT 測定のみ実施した。

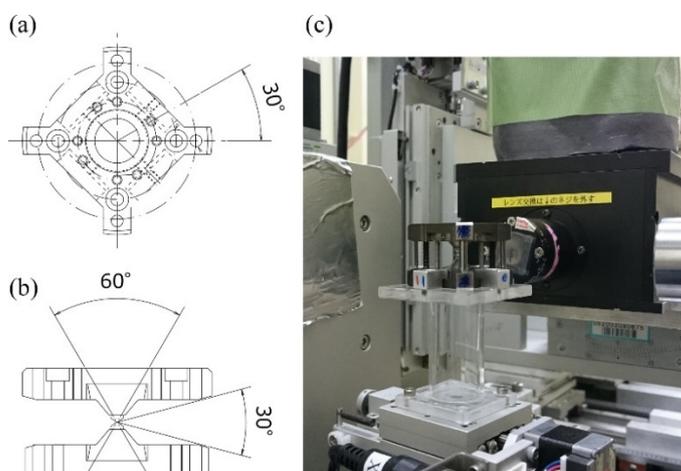


図 2. イメージング用ダイヤモンドアンビルセル (DAC)。(a) 試料回転軸からみた図。(b) 試料回転軸と垂直方向（X線照射方向）から見た図。(c) 作成した DAC をビームラインに搭載したところ。黒い部分が X 線検出器で、入射 X 線は手前左方向から試料へと照射される。

## 3. 研究成果

### A. CL と不完全 CT のイメージ合成

ダミー試料の完全 CT 断面像、不完全 CT 断面像（柱 9 本および柱 4 本）および CL 断面像（60 度傾けたもの）を図 3a-d に示す。柱 9 本および 4 本では 360 度中のそれぞれ 131.6 度および 46.8 度を影とした。不完全 CT 断面像では、柱の存在によるラインアーティファクトが現れた。アーティファクトの量は柱の数と相関している。CL 断面像では CT で見られる白金やルビーの形状が歪んでいる。これは、3次元イメージが回転軸方向にぼやけによる（図 1 参照）、上下の層の影響である。

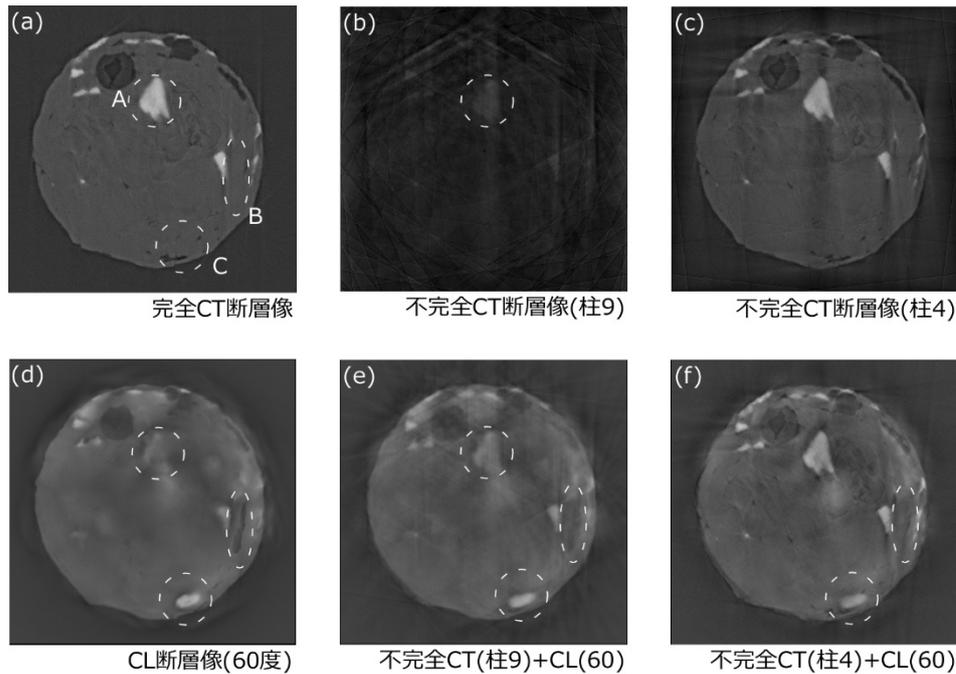


図 3. ダミー試料の断層像。(a) 測定で得られた CT 断層像。(b,c) CT 断層像(a)に柱の影響を加えて作成した不完全 CT 断層像。(d) 測定で得られた CL 断層像 (傾き 60 度)。(e,f) 不完全 CT 断層像と CL 断層像から得られた合成イメージの断層像。柱が 9 本の場合では、合成による画質の改善が見られる。一方で柱 4 本の場合では、今回の合成により画質が悪くなった部分も見られる。

不完全 CT イメージと CL イメージの合成は、不完全 CT イメージの  $k_z$  方向について空間周波数  $0.012 \mu\text{m}^{-1}$  の領域を CL イメージで置換することで合成した結果を図 3e,f に示す。合成により柱 9 本のイメージは大きく改善され、中央の金属部分の形状もはっきりと見て取れる (図中 A)。また CL イメージで見られた異なる層からの影響による空隙 (図中 B) も取り除かれたが、異なる層の金属からの影響 (図中 C) は以前残っている。一方で柱 4 本の場合では、CL イメージによりラインアーティファクトは軽減されたものの、異なる層からの影響によるボケなどが生じており (例えば図中 C)、一長一短である。 $k_z$  と垂直な面での空間周波数の小さい領域にラインアーティファクトの影響が少なく、一方で異なる層からの情報のしみ出しは回転軸方向の空間周波数の小さい領域に影響が大きいと予測される。よって、周波数空間での原点付近は不完全 CT の情報を利用するなど、合成領域の工夫による画質改善が期待される。

## B. $\text{GeO}_2$ ガラスの高圧力下イメージング

イメージング用の DAC を用いて測定した  $\text{GeO}_2$  ガラスの高圧力下 CT 断層像を図 4a に示す。コントラストが低いものの、試料室内の  $\text{GeO}_2$  ガラスが見て取れる。コントラストが低い場合は、アーティファクトの影響が大きく見られるため、CL 合成による効果はダミー試料の場合よりも大きかったかもしれない。CL 測定ができなかったことが悔やまれる。図 4b に、CT 像から求められた  $\text{GeO}_2$  ガラスの 3 次元ポリゴン画像を示した。ポリゴン化するに当たり、大きい粒子のみを取り出したためアーティファクトの影響が軽減された。ただし、得られたポリゴンの体積がガラスの体積を示しているかについては、慎重な解析が必要である。

圧力を上げていくと  $\text{GeO}_2$  ガラスの形状が不明瞭になった。 $\text{GeO}_2$  ガラスはアルコールと反応することが報告されており[2]、本研究結果は、 $\text{GeO}_2$  ガラスのアルコール中への溶解度が加圧と共に上昇していることを示している。今後は異なる圧力媒体を用いて同様の測定をすることで、ガラスの圧縮挙動を明らかにするとともに、溶解度の圧力変化の定量的な解析が可能になると期待される。

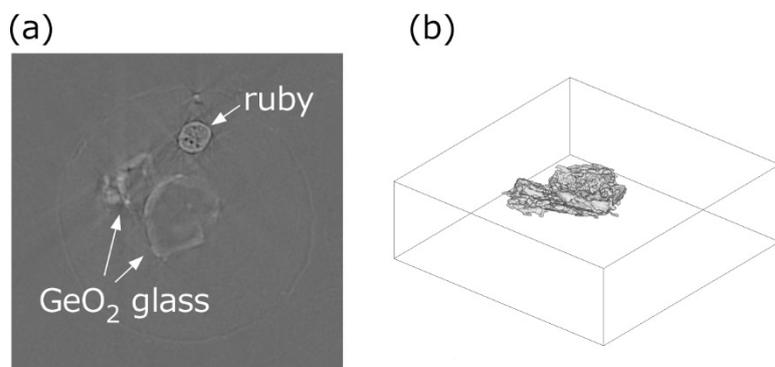


図 4. 高圧下（約 2.3 GPa）における  $\text{GeO}_2$  ガラスの X 線イメージ。(a) イメージング用 DAC 中の試料の CT 断層像。圧力マーカーとして同封されたルビーも見て取れる。柱の影響によるラインアーティファクトが見られるものの、 $\text{GeO}_2$  ガラスの形状がはっきりと確認できる。(b)  $\text{GeO}_2$  部分のポリゴン画像。

#### 4. 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で取り扱った測定対象は非常に特殊なケースであるが、周波数空間での情報補完による画質改善というアイデアは、イメージングを用いる様々な関連分野において利用することができると思う。

#### 参考文献

- [1] 例えば、星野他 放射光 vol. 26, pp. 257-267 (2013).
- [2] J.F. Mammone and S.K. Sharma, Carnegie Institution Year Book 78 pp. 640-645 (1978).