

論文内容の要旨

論文題目 SiO₂ ガラスの密度と構造の超高圧下その場測定

(High-pressure in situ density and structure measurements of SiO₂ glass)

氏名 佐藤友子

本研究では、高圧下における非晶質物質の密度と構造を、X線吸収およびX線回折を用いてその場測定するための実験技術を開発し、SiO₂ ガラスについての測定を行った。実験結果から、SiO₂ ガラスの高圧下における振る舞いについての考察、および、地球科学的な観点からの考察を行った。

1章では、研究の背景および目的について述べる。ケイ酸塩メルト（マグマ）中の配位数を初めとする構造の変化、およびそれに伴う物性、例えば、密度や粘性などの変化についての知見は、火山活動やマグマオーシャンなど、地球のダイナミックな変動を理解する上で不可欠である。しかし、メルトやガラスといった非晶質の高圧下における測定には、技術的な困難が伴う。密度と圧力の関係は、高圧物理学における最も基礎的で重要な情報である。結晶については、X線回折法を用いることで、比較的容易に高圧下における密度と構造を同時決定することができるため、現在、数百 GPa 領域での測定が可能になっている。しかし、非晶質については、密度や構造の測定方法さえ十分に確立しているとは言えない。SiO₂ は地球や惑星の主要な構成成分であり、そのメルトの高圧下における振る舞いを理解することは、地球科学的な観点から非常に重要である。しかし、SiO₂ 結晶の融点は、他のケイ酸塩と比べても極めて高く、高圧下における SiO₂ メルトの構造や物性に関する実験的な研究はほとんど行われていない。ガラスはメルトを常温に凍結したものと考えることができるため、ガラスの密度や構造を決定することは、メルトの振る舞いを解明する上で重

要な意味を持つ。SiO₂ ガラスは、地球科学だけでなく、高圧物理学および材料科学の観点からも極めて重要な物質であることから、理論的にも実験的にも数多くの研究が実施されてきた。しかし、10GPa 以上の圧力領域における振る舞いについては未だ十分な理解は得られていない。本研究では、ガラスの密度および構造を測定するための新しい実験技術を開発し、SiO₂ ガラスの高圧下における振る舞いを調べた。

2章では、c-BN ガasketの開発について述べる。超高圧下における試料厚みの最大化を目的として、ダイヤモンドアンビル装置用の新しいガasket (c-BN ガasket) を開発した。試料厚みを増やすことができれば、信号強度の弱い試料に対する測定が可能になる。高圧下で保持できる試料厚みは、素材の降伏強度が高いほど大きくなると考えられる。c-BN はダイヤモンドに次ぐ硬度をもつ非金属材料であり、ガasket材として有望であると期待された。実際、c-BN は、高強度金属材料であるレニウムと比べると、25GPa で 2 倍強、50GPa では 3 倍強の厚みを保持できることが分かった。圧力の増加に伴って、c-BN の優位性は、さらに上昇するものと推定される。また、アンビルへのダメージは確認されなかった。粉末の c-BN をガasketとして利用するためには、その加工方法およびサンプリング方法を工夫する必要があった。YAG レーザーや新しく構築したサンプリングシステムなどを用いて、c-BN エポキシ混合体を必要なサイズに加工・成型する方法が確立されたため、従来のガasketと同程度の精度でルーチンに実験を行うことができるようになった。

3章では、SiO₂ ガラスの X 線回折を用いた構造測定について述べる。c-BN ガasketを用いて、角度分散法を用いた予備的な X 線回折測定を行った。その結果、FSDP (First Sharp Diffraction Peak) 位置の圧力変化の様子から、大きな構造の変化は 50GPa までに完了し、少なくとも 50GPa から 100GPa までの圧力領域では、単一の非晶質相として振る舞うことが示唆された。しかし、FSDP は主に中距離構造を反映すると考えられるため、配位数などの短距離構造についての議論を行うことは難しい。この非晶質相の構造を明らかにするためには、より広い Q 領域における、精密な構造因子の測定が必要であった。そのため、白色 X 線を用いたエネルギー分散 X 線回折法により、構造因子 (および二体分布関数) の測定を 50GPa において実施した。測定法は、従来の大型プレス装置を用いた実験と基本的に同様であるが、ダイヤモンドアンビル装置内の微小試料に適するように、入射光学系および構造因子の算出方法の改良を行った (タングステンカーバイド製・10mm 厚の $\phi 30\mu\text{m}$ の入射コリメータを導入し、ビームサイズを十分に絞って試料に照射した。また、アンビルからの散乱を実測して、試料の回折パターンに補正を加えた)。測定結果を図 1 に示す。二体分布関数の第一ピークから、Si-O の結合距離は 1.71Å と求められた。また、

Si への O の配位数は、4 章の密度測定の結果を用いることで、6.3 と求められた。6 配位の結晶である stishovite の 50GPa における Si-O 結合距離は 1.71Å と推定され、第 1 ピークから求められた値と一致する。同様に、stishovite の 50GPa における O-O 間距離の最頻値は 2.4Å、Si-Si 間距離と Si-O 間の第 2 近接距離の最頻値は共に 3.1Å と推定され、それぞれ、二体分布関数の第 2 ピークと第 3 ピークの位置に一致する。したがって、この非晶質相は 6 配位の stishovite と類似の短距離構造を持つことが示唆された。

4 章では、軽元素から構成される非晶質物質の密度を測定するための手法と、SiO₂ ガラスの密度測定について述べる。ダイヤモンドアンビル装置内の試料は非常に薄く、アンビルは試料に比べ 2 桁程度厚い。試料が軽元素から構成される SiO₂ ガラスのような物質の場合、X 線吸収のほとんどはアンビルに起因することになるため、正確な測定を行うには様々な誤差の要素を排除する必要がある。原理的には、試料の密度は、試料および試料と同時に加圧された 2 種類の密度既知の参照物質 (X 線回折測定により密度が決定できる結晶質の物質) の厚みが互いに等しいとの仮定の下で、3 つの物質についての X 線透過強度から決定することができる。放射光強度の時間変動や単色 X 線に含まれる高次光の影響、ダイヤモンドアンビルに起因する吸収異常の影響などの技術的な問題を解決することにより、測定が可能になった。この新しく開発した手法を用いて、SiO₂ ガラスの密度測定を行った。3 回独立した実験を実施した。線吸収係数に対する要求から、参照物質には Be と Al を用いた。レニウムガスケットを用いて行なわれた run1 と run2 では、正確な密度測定のための十分な試料厚みを確保することが困難であったため、35GPa を超える圧力領域での測定は回避された。run3 では、2 章の c-BN ガスケットを用いることで、最低限必要な試料厚みを確保することが可能になり、SiO₂ ガラスの密度を、6 配位の非晶質相の出現が期待される 50GPa を超える圧力領域までの測定することに成功した。図 2 に密度測定の結果を示す。SiO₂ ガラスの密度の増加は、10~40GPa では極めて大きく、圧縮メカニズムが途中で変化している可能性が高いにも関わらず、圧力に対してほぼ直線的であった。また、結晶における 1 次相転移のような不連続な密度変化も見られない。20GPa 付近では、4 配位の SiO₂ の結晶 (quartz と coesite) の密度を上回っており、これらの結晶が、加圧により、20-30GPa の圧力領域でガラス化するという報告と調和的である。密度の増加は、40-45GPa 以上では、比較的小さくなっていた。10~40GPa における急激な密度増加は、本研究で測定された密度と弾性波速度の報告値から計算される体積弾性率では説明できない。このことは、10~40GPa において、SiO₂ ガラスは単一の非晶質相として振る舞うのではなく、圧力とともに、その構造を不可逆に変化させていることを示唆している。一方、40-45GPa 以上の圧力領域では、密度の増加と体積弾性率は調和的であり、単一の非晶質

相として振る舞っていると解釈することができる。密度と弾性波速度のデータから非晶質相の状態方程式のパラメータを求めると $\rho_0 = 3.88 \text{g/cm}^3$ 、 $K_0 = 190 \text{GPa}$ 、 $K_0' = 4.5$ （固定値； K' ：体積弾性率の圧力微分）となった。 SiO_2 の6配位の結晶相と非晶質相の圧縮曲線はほぼ平行であった。

5章では、 SiO_2 ガラスの高圧下における振る舞いについての考察、および、地球科学的な考察を行っている。3章と4章の測定結果に基づく考察から、 SiO_2 ガラスの構造の圧力変化は以下のようにまとめられる。(1) 常圧から10GPaまでの圧力領域では、4配位の非晶質相として振る舞う。(2) 10GPa付近で、中距離構造に不可逆な変化が起こり始める。(3) 25GPa付近で、短距離構造に不可逆な変化が起こり始め、圧力上昇に伴って配位数が4から6へ連続的に増加する。(4) 40-45GPaまでに短距離構造の変化は終了し、その後、少なくとも100GPaまでの圧力領域では、stishoviteに類似の短距離構造をもつ6配位の非晶質相として振る舞う。地球科学的な観点からの考察は、 SiO_2 ガラスは過冷却された SiO_2 メルトと仮定して行う。本研究の結果から、 SiO_2 成分に富んだケイ酸塩メルトの密度は、マントル全域で、結晶の密度を上回ることがないと推察される。また、 SiO_2 成分に富んだケイ酸塩メルトについては、圧力上昇に伴う配位数の増加によってネットワーク間の結合が弱くなるため、下部マントルでは粘性が大きく低下すると考えられる。

6章では、本研究の成果を簡潔にまとめている。

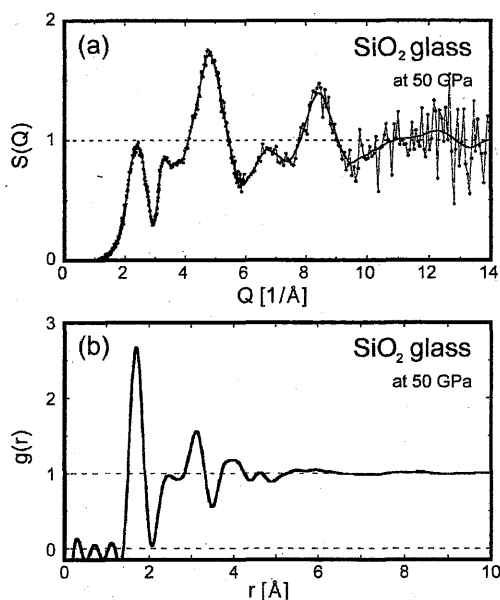


図1. 50GPaにおける SiO_2 ガラスの
(a) 構造因子と (b) 二体分布関数

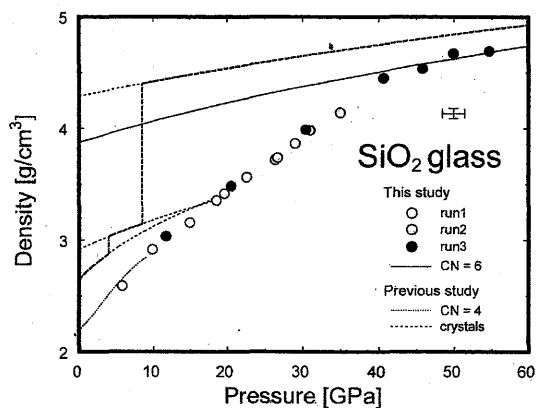


図2. SiO_2 ガラスの密度の圧力依存性