〔実験室〕

ブリルアン散乱による結晶の弾性率測定

名古屋大学・理学部 澤 本 紘

1. はじめに

筆者達の研究室では、ここ十年来、地球の内部構造を実験室的に明らかにするために、超高温高温発生装置の開発に取り組んで来た。この装置開発の初期に於て、アメリカではダイヤモンド・セルとレーザー加熱装置が結合し高温高圧下における相転移の研究が飛躍的に進み、地球深部を構成する候補鉱物の高圧相が次々と明らかになった。筆者達は、ダイヤモンド・ショックを強く被わり、研究テーマの見直しを強いられた。ダイヤモンド・セルでできない実験は何かを考慮し、1) 高圧相鉱物の単結晶の育成とその弾性的、結晶学的性質、2) 地球の主要構成鉱物及び鉱物間の溶融及び溶融関係、を実験的に明らかにする事を主な目標として来た。

現在、 0.2 cm^3 の体積内に 24 GPa , 2600°C の圧力・温度が同時に発生可能となり、変型スピネル及びスピネル型硅酸塩鉱物の単結晶 ($\sim 500\mu\text{m}$ 程度) の合成が可能となった。地球内部構造を詳細に論ずるためには、これら単結晶の弾性的性質を測定することが決定的に重要である。

一方、ニューヨーク州立大学ストーニー・ブルク校の Weidner 教授の研究室に於て、ここ十年来、微小単結晶の弾性定数の測定を目指してブリルアン散乱法の開発研究が進められて来た。高圧鉱物として初めて、石英の高圧相であるコーサイト¹⁾、スティショバイト²⁾の単結晶の弾性定数が完全に求められ脚光を浴びていた。

最近筆者は、Weidner 教授の研究室に10か月間滞在し、3パス、ファブリ・ペロー干渉分光計を用いたブリルアン・スペクトロスコピーにより変型スピネル及びスピネル型硅酸塩鉱物の弾性定数を測定した。ここでは、筆者の経験を基に、ブリルアン散乱法により、どのように微小結晶の弾性定数を測定するかを具体的に述べ、その後、変型スピネル及びスピネル型硅酸塩鉱物の弾性定数の測定の結果を紹介する。

2. ブリルアン・スペクトロスコピー

2.1 はじめに

熱的に励起されたフォノンによる光の非弾性散乱(ブリルアン散乱)からフォノンの速度を決めることができる。この散乱過程において入射フォトンと散乱されたフォトン及びフォノンとの間には運動量及びエネルギーの保存則が成り立つ。エネルギーの保存則から

$$\Omega = \omega - \omega' \quad (1)$$

波動ベクトルの保存則から、

$$\sigma = k - k' \quad (2)$$

が導かれる。ここで ω 及び ω' は入射及び散乱されたフォトンの周波数であり、 Ω は散乱されたフォノンの周波数である。 k 及び k' は入射及び散乱されたフォトンの波動ベクトルであり、 σ は散乱されたフォノンの波動ベクトルである。

結晶を屈折率 n の連続体であると見なすと、波動ベクトルと周波数の比は各々速度を与える。

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}, \quad \frac{\Omega}{\sigma} = V \quad (3)$$

(1)～(3) 式から、光学的データーとフォノンの速度との関係式、

$$\frac{\Delta\omega}{\langle\omega\rangle} = \frac{V}{c} \sqrt{n_i^2 + n_s^2 - 2n_i n_s \cos \theta} \quad (4)$$

を導くことができる。ここで、 $\Delta\omega = \omega - \omega'$ 、 $\langle\omega\rangle = (\omega + \omega')/2$ 、 V ：フォノンの速度、 c ：光の速度、 n_i, n_s ：入射及び散乱光に対する屈折率、 θ ：散乱角である。

この微小な周波数シフト ($\Delta\omega$) の測定はピエゾ・スキャンによる、3パス、ファブリ・ペロー干渉分光計で行われる。

第1図 光学系のブロック・ダイアグラム

1：アルゴン・レーザー，2：回転式偏光装置，3：収光レンズ，4：試料，5：結像レンズ，6：グレイン・トムソン偏光装置，7：ピンホール，8：干渉フィルター，9：収光レンズ，10：ファブリ・ペロー干渉分光計，11：レンズ，12：光電子倍增管，13：ミラー，14：調整用レーザー

この装置の光学的なブロック・ダイアグラムを第1図に示す。

2.2 光 源

光源として、単色性に優れ、高出力のレーザーを使用する。レーザーの出力に比例してブリルアン散乱の信号が増加するので、高出力のレーザーを使用する方が収集時間を短縮できる。しかし、レーザー出力が高過ぎても結晶表面に試料以外の物質が成長しデーターの収集を困難にする場合がある。この物質は屈折液が炭化したものと考えられる。

普通、光源として高出力のアルゴン・レーザーの 514.5 nm 及び 480.0 nm のスペクトル線が良く用いられる。

2.3 偏 光 装 置

レーザー光は偏光装置によって偏光することができる。ブリルアン・スペクトロスコーピーにおいても入射及び散乱ビームを偏光装置により任意に制御できる方が望ましい。特に光学的異方性を持つ結晶の屈折率を(4)式から正確に計算するためには入射及び散乱側の偏光状態が分かっていた方がよい。

経験的には、第1図中の2及び6の偏光装置を垂直—垂直，又は水平—水平にセットして置く縦波に関するブリルアン信号が、垂直—水平，又は水平—垂直にセットした場合は横波に関する信号が収集される。

2.4 浸液箱・試料保持

この装置の特徴の一つは、単結晶を試料とほぼ同じ屈折率をもつ高屈折液中に浸すことである。これは、結晶表面から散乱する光を極端に減少させることと、光が結晶表面で屈折し、入射あるいは散乱光の方向及び偏光方向が変わるのを防ぐためである。結晶と浸液の屈折率が完全に合えば、測定誤差はなくなる。しかし大抵の結晶は光学的異方性があるので結晶と液の屈折率を完全に合わせることは不可能である。従って少し測定誤差を含むことになる。しかし結晶に平坦な面（自然に成長した面、劈開面又は研磨面）があれば、これらの誤差は補正することができる。

この装置のもう一つの特徴は χ, ϕ, ω の3軸が任意に変化できる手動式3軸ゴニオメーターに試料が取り付けられていることである。収束レンズ、収光レンズ、及び浸液箱保持台のため、 χ, ω の取り得る角度はある程度制限を受けるが、 ϕ は 360° 回転できるので、結晶を任意の方位に設定することができる。この3軸ゴニオメーターは、 x, y, z 方向に微動できる台上に設置されているので、 L_1 レンズにより絞られたビームを結晶の任意の位置に当てることができる。

2.5 干渉分光計

ファブリ・ペロー干渉分光計のプレートの間隔は 1.64 mm であり、縦波速度による周波数シフトが FSR（レーリー・ピークから次のレーリー・ピークまでの周波数幅： 91.5 gHz ）の約 $1/2$ になる様なものが使用されている。波長 488 nm のスペクトルを使用し屈折率を 1.7 、フォノンの速度の範囲を $3\sim 12\text{ km/sec}$ とすれば、周波数シフトの範囲は $15\sim 50\text{ gHz}$ となる。従って2個のブリルアン・ピークが FSR の中心付近に来る場合が多い。2個のブリルアン・ピークがどちらのレーリー・ピークからのシフトに対応するのかが紛らわしい場合があるので、常に2種類の波長のスペクトルを用いて測定を行い識別をする。

3. 実験方法

3.1 結晶のマウントと方位決定

1) 結晶をネールポリッシュを使用しガラス・ファイバーの先端に付ける。プリセクション・カメラで単結晶であるかどうか確認する。ある結晶軸がゴニオメーター・ヘッドの回転軸に平行になるように調整する。

2) 結晶方位を保持したまま、ブリルアン散乱用ゴニオメーター・ヘッドにマウントし直す。ガラス・ファイバーの先端に極くわずかのエポキシ接着剤を付け、ファイバーが少し撓む程度の圧力をかけ一日放置した後、ネールポリッシュをアセトンで溶かす。結晶表面にエポキシ樹脂が付かないよう最大の注意を払うことが必要である。

3) 単結晶4軸回折装置でオリエンテーション・マトリックスを決定する。

4) ブリルアン散乱用3軸装置に単結晶をセットする。この時生ずる誤差は 0.5° 以内である。

3.2 ファブリ・ペロー干渉計の調整

干渉計の調整は実験の前に常に行った方がよい。まず結晶をレーザー・ビーム位置から外し、屈折液からのレーリー散乱のピークの強度を MCA で観察しながら調整を行う。偏光装置はいずれも垂直偏光にし、3本のピークが同じ高さに成るように丹念に調整を行う。その後はコンピューター制御に切替える。

次に結晶をビーム位置に戻し、レーリー散乱の強度が一番弱い結晶の部位を3軸装置の設置してある台の x, y, z 位置を微動しながら探す。あるいは、試料後方に電灯光をセットしレンズ L_2 によって16倍に拡大された結晶の像を観察しながら、結晶中の最も暗い部分がピンホール上に来るように x, y, z の位置を選ぶ。結晶中を通過するビームが光るのは結晶中の不完全性（不純物あるいは格子欠陥）に起因する寄生散乱によるものである。又レーザー・ビームが結晶の中に入る点・出る点での表面散乱は非常に強い。これら表面散乱とブリルアン散乱の強度比は 10^{15} にも及ぶ。これら輝度の強い光が測定系に入らないようにするには、レンズ L_2 と結晶の位置を変えたり、結晶の最も暗い部分を選ぶ等の対策

を講じる必要がある。

以上のような測定準備が終れば、測定を開始する。暗室から出てモニターで有要なデータが収集されているか、ノイズが入っていないか等を監視する。データ収集時間は約30分間である。実験終了後、結果をXYプロッターで記録し又結果をディスクに転送する。

4. 苦土カンラン石の相平衡図と単結晶の合成

苦土カンラン石 (Mg_2SiO_4) の変型スピネル構造 (β)→スピネル構造 (γ) 相平衡図を 18–23 GPa, 1600–2200°C の圧力・温度領域まで決定した。

結果を第2図に示す。 γ 相の単結晶 ($\sim 200\mu\text{m}$) を合成するためには、2段階の加熱加圧工程を踏まなければならない。第一段階として、圧力を18–22 GPa まで上昇し温度を β 相の安定領域まで上昇する。加熱途中で γ 相に成った試料を一旦 β 相にする。第二段階で圧力を更に $\beta \rightarrow \gamma$ 相境界近傍のスピネル領域まで上昇し30–60分間保持することにより合成される。一方 β 相の単結晶 ($100\text{--}500\mu\text{m}$) は最初、圧力を18–20 GPa まで上昇した後、温度を相境界の β 相側近傍の温度まで上昇し30–60分間保持することにより合成される。このように、固相–固相反応によって単結晶を合成するためには、相境界の近傍 (圧力にして転移圧の5%以内の範囲内) に生の物質を置き核生成の数を抑えて結晶を育成することが必要である³⁾。

このようにして合成した β 相単結晶の格子定数は $a=5.696(1)$, $b=11.453(1)$, $c=8.256(1)$ であり、理論密度は 3.474 g/cm^3 である⁴⁾。屈折率, n_a , n_b , n_c は各々, 1.683, 1.696 及び 1.672 である⁵⁾。一方 γ 相単結晶の格子定数は, $8.0687(7)$, u パラメーターは $0.36877(4)$ である。屈折率は $1.698(1)$ である⁵⁾。

第2図 Mg_2SiO_4 の $\beta \rightarrow \gamma$ 相平衡図³⁾

5. 結晶の品質

ブリルアン散乱法により弾性定数を正確に測定するために最も必要な条件は単結晶の品質である。この理由は既に3.2で述べた。結晶の品質 (完全性) を見積る最も簡便な方法は絞ったレーザー光を結晶内に入れ結晶内のレーザー光を観察することである。即ちレーザー光が完全に見え無ければ、結晶の品質は非常に秀れていることを意味し、レーザーのパスが良く見えれば、不純物又は格子欠陥等が非常に多いことを意味する。

γ 相の結晶は光学的にも透明であり、結晶内のレーザーのパスも全く観察できなかったのも非常に高品質の結晶である。鉄を10%含む γ 相の結晶は、顕微鏡下では、不純物等は観察されなかったが、結晶中のレーザー・ビームは明るく輝き、結晶全体に格子欠陥あるいは小さな不純物が多く存在しているのにちがいない。この結晶の弾性定数は決定できなかった。鉄を40%以上含む結晶の場合は、レーザーは全く結晶を通過することができず、試料の温度が上昇しブリルアン散乱法では測定不可能である。

β 相の単結晶の場合、縞状に薄く光る所があり、部分的に微小な不純物あるいは格子欠陥が局在していると思われる。

5. 弾性定数の測定結果

5.1 変型スピネル

変型スピネル構造は斜方晶系であり，独立な9個の弾性定数を決定しなければならない．そこで結晶の回転方向が異なる（ a 軸方向と b 軸方向に石英ファイバーを付けた）2個の単結晶を用意した．100回以上の測定を行い独立な19の結晶方位について，合計38個の縦波及び横波速度を得た．これらのデータから Weidner and Carleton¹⁾の方法により9個の弾性定数を決定した．変型スピネル相の弾性定数を第1表に示す．これらの弾性定数を基に計算される，縦波及び2種類の横波速度の結晶方位依存性モデルと観測値（最も近い主軸面に投影したもの）を第3図に示す⁴⁾．結晶方位による弾性波速度変化のパターンは，110及び001面ではほぼ対称である．勿論 β 相は斜方晶系であるが弾性的性質は正方晶的であることを示している．モデル速度と観測値の差は最小自乗法のセンスで0.08 km/secである．

第1表 変型スピネル型
 Mg_2SiO_4 の弾性定数⁴⁾

ij	C_{ij} , GPa	S_{ij} , GPa^{-1}
11	$360. \pm 6.$	0.00320
22	$383. \pm 4.$	0.00295
33	$273. \pm 5.$	0.00453
44	$112. \pm 2.$	0.00895
55	$118. \pm 4.$	0.00847
66	$98. \pm 4.$	0.01017
12	$75. \pm 9.$	-0.00030
13	$110. \pm 6.$	-0.00117
23	$105. \pm 9.$	-0.00102

5.2 スピネル

スピネル構造は立方晶系であり，弾性的性質は C_{11} , C_{12} 及び C_{44}

第3図 変型スピネル型 Mg_2SiO_4 の弾性波速度⁴⁾

の3個の弾性定数で表せる．90回以上のブリルアン・スペクトロスコープの測定を行い，独立な14の結晶方位に関する28個の弾性波速度から弾性定数を計算した．スピネル構造の3個の弾性定数を第2表に示す．第4図にモデル速度と観測速度を結晶方位の関数として示す．各々の， $a-b$ 面は等価であり対称性がある．これは立方晶結晶の特徴である．モデル速度と観測速度の差は最小自乗法のセンスで0.11 km/secである⁶⁾．

第2表 スピネル型 Mg_2SiO_4
の弾性定数⁶⁾

ij	C_{ij} , GPa	S_{ij} , GPa^{-1}
11	$327. \pm 4.$	0.00370
44	$126. \pm 2.$	0.00792
12	$112. \pm 3.$	-0.00094

5.3 β , γ 相の弾性的性質の比較

第1表及び第2表に示した β , γ 両相の弾性定数を比較すると β 相の弾性定数の中には， γ 相の弾性定数よりも値が大きいものもある．

変型スピネル構造の座標軸はスピネル構造を[001]軸のまわりに45°回転した場合に対応する．即ち

第4図 スピネル型 Mg_2SiO_4 の弾性波速度⁶⁾

β 相の[100]方向は γ 相の[110]方向に対応し、[001]方向は両相とも同じ方向である。即ち変型スピネル構造の格子定数はスピネル構造の格子定数(a_0)の $1/\sqrt{2}$ 、 $\sqrt{2}$ 、及び1倍に相当する。実際の格子定数を比較すると、 a 軸は $a_0/\sqrt{2}$ よりも0.1%程度短かく、 b 軸は $\sqrt{2}a_0$ よりも0.3%程度長い。一方 c 軸は a_0 よりも2.3%も長い。従って、両相の弾性的性質を比較するためには、 γ 相の[110][110]及び[001]方向の弾性定数に変換して β 相と比較した方がよい。この結果を第3表に示す。スピネル構造を 45° 回転した各軸方向の弾性定数は斜方晶系の弾性定数と違って、 $C_{11}=C_{22}$ 、 $C_{44}=C_{55}$ 、 $C_{13}=C_{23}$ である。このようにして比較すると両構造の弾性定数は非常に良く類似していることが分かる。変型スピネル構造の a 軸、 b 軸はスピネル構造よりも固く、 c 軸はスピネル構造の[001]軸よりも柔らかい。これは、格子定数との関係と良く調和する。 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} の弾性定数は、両相とも非常に類似しているが、わずかにスピネル構造の方が大きい即ち固いセンスである。

5.4 集合体の弾性的性質

苦土カンラン石及び各高圧多形集合体の弾性的性質を第4表に示す。

第4表 Mg_2SiO_4 の各相の集合体の弾性的性質

	Olivine phase			Beta phase			Gamma phase		
	Reuss	Voigt	VRH	Reuss	Voigt	VRH	Reuss	Voigt	VRH
V_p , km/sec	8.49	8.64	8.57	9.63	9.72	9.66	9.78	9.80	9.79
V_s , km/sec	4.96	5.06	5.01	5.67	5.74	5.71	5.76	5.78	5.77
K , GPa	127.	131.	129.	173.	175.	174.	184.	184.	184.
μ , GPa	79.	83.	81.	112.	115.	114.	118.	119.	119.
$\rho_{x\text{-ray}}$, g/cm ³	3.224			3.475			3.557		

第3表 変型スピネルの弾性定数とスピネルの c 軸の周りに 45° 回転した各軸方向の弾性定数の比較

ij	Beta C_{ij}	Gamma rotated C_{ij}
11	360.	346.
22	383.	346.
33	273.	327.
44	112.	126.
55	118.	126.
66	98.	108.
12	75.	94.
13	110.	112.
23	105.	112.

変型スピネルとスピネルの弾性的性質の類似性は集合体の弾性的性質を比較すると更に顕著に現われる。スピネルの体積弾性率及び剛性率は変型スピネルよりも5.4%大きい、密度は約半分の2.4%増加する。しかしスピネルの縦波速度及び横波速度は変型スピネルに比べて約1%しか増加しない。

オリビン→変型スピネル転移に伴う密度増加は7.8%であるが、縦波及び横波速度は各々13%及び14%増加する。一方体積弾性率及び剛性率の増加は、各々35%及び41%と非常に大きい。

6. 地震学的資料との比較

400 km 深さにおける地震学的不連続層が、オリビンから変型スピネル構造への転移によるとすると、400 km の地震波速度の不連続の大きさは、この深さでのオリビン組成の体積比と、両相の弾性波速度の差に関っているはずである。ただし、この深さでは、他の構成鉱物は相転移を起こさないとすれば、オリビン組成の体積比の上限が決るはずである。しかし、400 km 深さでの地震波速度の不連続の大きさは、文献によって非常にバラツキている。ここでは、Burdic の P 波のモデル⁷⁾、Grand and Helmberger の S 波のモデル⁸⁾と実験データとを比較することにする。400 km の P 波の地震波速度の不連続の大きさは、0.43 km/sec である。これは、 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に伴う不連続幅 (1.06 km/sec) の約 40% に相当する。S 波の地震学的不連続幅は、0.23 km/sec であり、 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に伴う転移幅 (0.71 km/sec) の約 35% である。従ってオリビン組成の体積比の上限は約 40% であり、他の 60% を構成する物質はこの近傍で相転移を起こさないものでなければならない。

$\beta \rightarrow \gamma$ 転移に伴う弾性波速度の不連続は、P 波が 0.13 km/sec、S 波が 0.06 km/sec である。オリビン組成の体積比が 40% であるとする、P 波、S 波の不連続幅は、各々 0.05 km/sec、及び 0.02 km/sec となり、地震学的には検出が不可能であると思われる。従って、550 km 深さの不連続は存在しないか、あるいは存在するとすれば、別の相転移に起因するものである。

本稿を書くことをすすめていただいた東京大学理学部堀内弘之助教授はじめ編集委員の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) D. J. Weidner and H. R. Carleton : J. Geophys. Res. **82**, 1334 (1977).
- 2) D. J. Weidner, J. D. Bass, A. E. Ringwood and W. Siuclair : J. Geophys. Res. **87**, 4740 (1982).
- 3) H. Sawamoto : Phys. Chem. Miner, in press.
- 4) H. Sawamoto, D. J. Weidner, S. Sasaki and M. Kumazawa : Science, **224**, 749 (1984).
- 5) H. Sawamoto, H. Horiuchi, M. Tokonami and M. Kumazawa : paper prented at U. S.-Japan Seminar on High-pressurs Research, Applications in Geophysics (1981).
- 6) D. J. Weidner, H. Sawamoto, S. Sasaki and M. Kumazawa : J. Geophys. Res. **89**, 7852 (1984).
- 7) L. J. Burdick : J. Geophys. Res. **86**, 5926 (1981).
- 8) S. P. Grand and D. V. Helmberger : Geophys. J. R. Astron. Soc. **76**, 399 (1984).