圧力誘起非晶質相転移機構

大阪大学理学部 山中高光

Takamitsu YAMANAKA: Mechanism of Pressure-induced Amorphization

In the last decade the pressure-induced amorphization of several crystals such as SiO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O , GeO_2 , $\alpha\text{-AlPO}_4$ etc. have been found under compression at room temperature. The pressure-induced amorphization was previously regarded as the thermodynamically metastable phase, which corresponds the super cooled liquid phase at room temperature. The amorphization is a precursor phenomenon of the phase transition to the high pressure form. There are two different types of the reversible and irreversible amorphization. Dynamical lattice-instability due to shear and stress induces the reversible amorphization, which produces memory glass. On the other hand the irreversible mode is attributed to the nucleation of high pressure form in the parent lattice but thermal energy is not high enough to provide the large crystallite size coherent to the X-ray wave length. The successive structure change of the pressure-induced amorphization was investigated under various pressure and temperature by X-ray diffraction study, XAFS and Raman spectroscopy with diamond anvil pressure cell.

1. はじめに

転移の議論は古くから興味ある問題として、スピン系、電子系、格子系それぞれについてなされている。古典的なランダウの相転移理論に見られるように、磁気スピンの秩序度から生じる磁気転移、格子振動（フォノン）と電子の相互作用から生じる二次転移（秩序—無秩序転移）、displacive な転移（変位型転移）などについての理論や実験が非常に多く報告されている。しかし一次構造転移は物理的に連続体でないため議論が難しいこともあり、前者と比較するとあまり研究がなされていない。圧力誘起による転移には一次転移が多く、Buerger (1951) の唱える reconstructive（再配列型）な転移が多い。カイネティックスとして統計的扱いはなされるが、転移の過渡現象や前駆現象、さらに転移の素過程などが具体的に観測され、議論されたことは非常に少ない。

マルチアンビルやダイヤモンドアンビルなどの高压発生装置の進歩により、高温高压下での物質の構造研究や相平衡実験が精力的に行われ、熱力学的な安定関係が明らかにされてきた。また X 線や中性子線の散乱・回折実験と高压技術の一体化により高密度状態にある物質の基礎物性や、応力場での物質の構造転移、格子歪、変形など興味ある研究がされてきた。現在 350 GPa を越える超高压下での構造研究も可能になり、一方では原子間ポテンシャルを与えて分子動力学による高温高压状態での物質の構造のシミュレーションや、理論的な予察もな

れている。

多くの物質は結晶質のほうが、同じ組成のガラスや非晶質状態よりも密度が一般的に高い。高压では非晶質状態から結晶質相に転移する現象、すなわち再結晶化は容易に理解される。しかし逆に高压状態で結晶質相から、より密度の高い非晶質状態に変態する例が、近年多く見いだされるようになってきた。この現象を説明することは、単に転移機構ばかりでなく、物質科学的にも、地球物理的な観点からも非常に興味深く、また重要な研究課題でもある。これらの研究の地球科学的意義については筆者が日本鉱物学会の会誌¹⁾に、また材料科学的には水渡²⁾、三島³⁾がすでに紹介しているため、本稿では加圧過程で非晶質に転移する機構について結晶学の観点から述べる。

圧力誘起により結晶質から非晶質へ構造転移する研究は、高压発生装置としてダイヤモンドアンビルを用い、X 線回折実験、X 線吸収 (EXAFS)、ラマン分光等のその場観察実験で行われてきた。また高压過程で非晶質状態が常圧に戻しても得られる場合は、電子顕微鏡等の実験手段を用い格子像の観察も行ってきた。その結果と考察したことを紹介する。

2. 圧力非晶質転移を示す物質

77 K の低温で 10 kbar で水 (ice-Ih) が非晶質に変化することが初めて紹介され⁴⁾、また室温で SnCl_4 が非晶質固体に転移することが明らかにされた⁵⁾。その後、quartz、

crystobarite などの SiO_2 の各多形が高压下で非晶質に転移することが高压実験で見いだされ、⁶⁾ 現在までに非常に多くの鉱物や物質が高压で非晶質転移することが明らかになってきた。珪酸塩鉱物、酸化物、水酸化物ばかりでなくさまざまな構造の結晶も圧力誘起非晶質転移を示すことが明らかにされた。

応力場で生じた非晶質状態が常圧まで減圧しても存在する場合は、すなわち非可逆的な monotropic transition であり、一方減圧すると可逆的に元の構造（常圧相）に戻る enantiotropic transition を示す圧力誘起非晶質転移も存在する。以下に現在明らかにされている圧力誘起非晶質転移を示す物質を示す。

非可逆転移

試料	転移圧 (GPa)	文献
H_2O (Ih) (77K)	1	Mishima <i>et al.</i> (1988) ⁴⁾
SiO_2 (α -quartz)	25	Hemley <i>et al.</i> (1988) ⁶⁾
SiO_2 (coesite)	30	Hemley <i>et al.</i> (1988) ⁶⁾
GeO_2	6.5	Yamanaka <i>et al.</i> (1992) ⁷⁾
Fe_2SiO_4	39	Williams <i>et al.</i> (1990) ⁸⁾
Mg_2GeO_4	25	Nagai <i>et al.</i> (1994) ⁹⁾
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	--	Williams <i>et al.</i> (1991) ¹⁰⁾

可逆転移

試料	転移圧 (GPa)	文献
SnI_4	20	Fujii <i>et al.</i> (1985) ⁵⁾
α - AlPO_4	18	Kruger <i>et al.</i> (1990) ¹¹⁾
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	11	Meade <i>et al.</i> (1992) ¹²⁾
serpentine	9.7	Meade <i>et al.</i> (1992) ¹²⁾
LiKSO_4	13	Akilesh <i>et al.</i> (1990) ¹³⁾

3. 圧力誘起非晶質転移のその場観察

これまで行われてきた圧力誘起の非晶質転移に関する研究手段および実験方法は、本質的には高压回折実験と同一であり、高圧発生装置として最も軽便であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) が一般的に用いられる。圧力媒体を使用した静水圧下の場合と、媒体を用いない一軸圧縮の応力場での回折や分光実験などのその場観察が行われている。

粉末試料または単結晶試料をダイヤモンドアンビルのガスケットの直径 10 ~ 300 μm 、厚さ 250 μm 程度の試料容器中につめ加圧する。ガスケット材料としてはステンレス SAS330、インコネル、U700 などが用いられる。圧力媒体は 4 : 1 メタノール-エタノール混合液が一般的には用いられる。発生圧力によっては色々な圧力媒体（液体アルゴン、シリコンオイル、ペンタンなど）が用いられる。圧力測定はルビー蛍光線レーザー測光や、状態式が既知の標準物質を内部試料として加圧し、その回折線を測定する方法がある。

X 線源として放射光や回転対陰極強力 X 線発生装置が

利用される。高压回折実験には加圧セル等の装置の要請から白色 X 線を利用したエネルギー分散法が多く用いられてきた。Ge（真性）固体半導体検出器 (SSD) でエネルギー分散法を用いた構造解析方法も確立した。¹⁴⁾ またモノクロメーターで単色化した X 線の回折線をイメージングプレート (IP) や湾曲型位置敏感検出器 (PSD) で観察する角度分散法回折法が近年多く利用されるようになってきた。¹⁵⁾

3.1 圧力誘起非晶質転移の論理

熱力学的には相 (Phase) は温度、圧力に関して安定領域が設定されなければならない。したがって高温状態での液相やその状態から急冷されて得られたガラス相は非晶質相として定義できるが、応力場で見いだされる非晶質状態は相としては定義できない。そのため厳密な意味では非晶質化それ自体は相転移ではない。上で述べたように高压相への相転移、あるいは圧力分解の過渡現象の一素過程でありカイネティックスの議論である。ここでは結晶が非晶質化することを非晶質転移と定義する。

圧力による転移エネルギーは $\Delta G = P\Delta V - T\Delta S$ で、圧力変化に対して ΔV は一般に小さく（圧縮率が小さい）、熱エネルギーによる転移と比較すると圧力転移は非常に sluggish な転移である。したがって、もし中間相や準安定相が存在するならば、その場観察によって容易に確認できる。多くの物質では物質固有のデバイ温度と比較して室温は充分低温であり、高压相に一次転移する前駆現象として、圧力誘起非晶質転移の一つがある。すなわち温度が低い場合高压相に転移した核が存在するが、X 線の波長に干渉できる大きさまでに結晶子が成長しない状態も X 線的に非晶質として観測される。しかしラマン散乱や XANES に対しては局所構造は転移しているため、配位数の変化などとして観測される。

加圧による結晶相から非晶質への転移のために lattice-instability が生じる根拠として、格子振動、弾性、格子欠陥、原子の秩序度の揺らぎによるエントロピー効果等が考えられる。微少クラスターやガラス相の熱力学的なアプローチや、スピンガラスのフラストレーションが議論されてきた。

高压状態での高密度相を急に減圧すると X 線回折線が得られない非晶質になることがある。高压相が常温常圧に戻るとき体積膨張が生じる。この際、結晶相が微小結晶に機械的破壊をおこす。この非晶質は単純に X 線の波長に対して非干渉なまでに細粒化したためである。

3.2 可逆的な非晶質化現象

非晶質化は結晶中の原子が外部エネルギーと平衡に存在していた状態から、応力により等温圧縮で密度揺動により生じる。これは後述する再配列型の非可逆非晶質転移の一次転移とは異なる。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、サーペンティンや雲母等の水和物は高压状

態では dynamical instability によって低圧相の構造が不安定になる。¹²⁾ しかし温度が低い場合イオンの平均自由行程が小さく移動が困難なため、常圧相がわずかに原子変位するだけで、格子が部分的に変形し、長距離秩序がなくなり非晶質となる。減圧過程では非晶質構造は"slip back"して母相の結晶方位まで、すなわち非晶質状態から絶対構造まで保存して結晶に戻る。このように応力が高いが温度が低い場合、エネルギー障壁により一種の準安定状態に転移する。また低温であるため揮発成分(H₂O成分)は分解せず格子中に保存され不安定状態でも結合は維持される。

3.2.1 Ca(OH)₂の非晶質化現象と臨界状態での格子の揺らぎ

Ca(OH)₂ (*P3m1*, *Z* = 1, *a* = 3.59 Å, *c* = 4.91 Å) は CdI₂ 型の層構造をもつが、11 GPa 以上では図1に示すようにX線の回折線は消失し非晶質化する。また減圧すると可逆的に再結晶化し元の構造に戻ることが確認された。一方光学的にはラマン活性なO-Hの伸縮振動モード(A_{1g})が3615 cm⁻¹に観察されるが、高圧になるにつれ低エネルギー側すなわち長波長側に5.67 cm⁻¹/GPaの割合でシフトする(図2)。これは昇圧下では原子間距離の収縮から一般に観測される伸縮振動の変化とは逆の現象を示すためである。DACを用いて非晶質化するまでの高圧下での単結晶構造解析を行った。O-H原子間距離は圧力変動はほとんどなく、H-H間距離は常圧では2.2 Åであり、非晶質化の前の10.7 GPaでは2.0 Åになる。この現象は加圧され層構造が収縮し水素結合性が強まるためである(矢野)¹⁶⁾ Sikka and Sharma (1992)¹⁷⁾によればCa(OH)₂の水素のファンデルワールス半径(1.1 Å)から水素間距離が2.0 Åになると水素結合エネルギー(—

6.85 kJ/mol)と斥力のエネルギー(—6.81 kJ/mol)が同等になり、さらに昇圧すると結晶相が不安定になり積層が揺らぎ非晶質状態に変化する。我々はDACに加熱装置を付置した高温高圧粉末X線回折実験でCa(OH)₂の高圧相の存在を確認している。したがって非晶質状態は熱活性することによって高圧相に相転移する。

3.2.2 α-AlPO₄の非晶質化現象とメモリーガラス

ここに可逆転移を示すもう一つの例としてα-AlPO₄ (berlinite)の転移の機構を紹介する。α-AlPO₄はAlとPを同種イオンと見なすとSiO₂と同構造になることから、SiO₂との多型構造転移と比較される。

Kruger & Jeanloz (1990)¹¹⁾によるとX線と赤外吸収実験からこの結晶が室温で18 GPaで非晶質に転移するが、非晶質は5 GPaまで降圧すると再び常圧安定相の結晶に戻る。その際、元の結晶方位が保たれることを見だし、"Memory Glass"と命名した。Al-OとP-Oの伸縮振動のスペクトルは非晶質でも確認され、AlとPの四配位分子は存在している。またα-AlPO₄の圧力誘起非晶質転移についてTse and Klug (1992)¹⁹⁾は分子動力学計算から非晶質の構造記憶のシミュレーションを行った結果、図3に示すように計算ではKruger等の実測値よりは高い31 GPaで非晶質転移を示し、体積収縮に不連続が生じることを見出した。非晶質の構造中でPO₄の四配位構造は80 GPaでも維持され、またAl-O-P結合も保存される。一方AlO₄の四配位は五～六配位になり、これらはKruger等の赤外吸収実験結果ともよく一致している。以上のように応力場で部分的に原子位置のわずかなシフトから非晶質化した後、常圧に降ろした場合、容易に元の構造に再結晶する可逆転移が理解できる。

図1 Ca(OH)₂の粉末X線回折の圧力変化。
昇圧と減圧過程(下から測定順)
線源: MoKα (50 kV 180 mA) 検出器: PSD
測定時間: 1時間 コリメーター: 100 μmφ

図2 Ca(OH)₂のラマンスペクトルの圧力変化。
昇圧と減圧過程(下から測定順)
Ar+ レーザー (488.0 nm, 600 mW) PMA 測定, 圧力媒体 Ar

Lattice Deformation or Fluctuation under compression

(a)

Memory Glass of AlPO₄

(b)

図3 α -AlPO₄の分子動力学による可逆的非晶質相転移の計算機シミュレーション (Tse and Klug 1992)。(高压下での格子の局所的な揺らぎ)

3.3 非可逆的な非晶質化現象

3.3.1 高压相の核形成と非干渉結晶子

圧力誘起による非晶質状態は加压過程での一種の準安定相であり、前述したように高压相への転移、または分解による前駆現象として理解される。

高压相の核形成のエネルギーは次式のように体積、表面エネルギー (σ)、歪エネルギー (ϵ) の和である。

図4 X線非晶質と結晶相を規定する核の臨界サイズの温度変化。

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{\text{surface}} + \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{strain}} \\ &= 4/3 \cdot \pi r^3 (\Delta G_{\text{volume}} + \epsilon) + 4\pi^2 \sigma\end{aligned}\quad (1)$$

図4に示すように低温では核形成の臨界エネルギー (W_c) は小さく、臨界サイズ (r_c) も小さく、結晶子が成長しても微少で無秩序に配向した構造がX線的に非干渉で非晶質として検出される。非晶質状態は微小な高压結晶相の無秩序配列で説明される。温度が上昇し W_c が大きく、核形成の歪エネルギーが大きい場合は臨界サイズ (r_c) も大きくなり、また核形成後の粒成長が容易であり高压結晶相の回折線がX線で検出される。はじめに r_c が小さくX線的に非晶質状態の場合、加熱しても容易に結晶相として観察されない。応力場でのX線回折で非晶質として観察されるか、高压結晶相として観察されるかは核形成の臨界サイズによる。

上記のモデルの場合、X線的な非晶質は厳密な意味での非晶質相ではなく、X線の波長に対して非干渉な大きさの結晶子の集合である。微小なドメインやクラスターの無秩序方位配列である。

3.3.2 SiO₂ と GeO₂ の圧力誘起非晶質化現象

SiO₂ の石英とその高温多形のコーサイトをそれぞれ常温で加压すると 25 GPa と 30 GPa で非晶質になる。⁶⁾ SiO₂ と同型の多形構造をもつことがよく知られている GeO₂ も図5に示すように室温で 6.5 GPa 以上で結晶より高密度の非晶質物質に転移する。その後 25 GPa まで加压しても結晶相は現れない。非晶質状態から減圧し常温常圧では再結晶化は確認されなかった。したがって非晶質過程は非可逆的な転移であり、常圧で非晶質状態が維持される。

一方、わずかに 85 °C の加熱状態で加压すると α -石英

図5 GeO_2 の加熱、加圧プロセスによる構造変態の違い。はじめに昇温した後に加圧すれば高压相に容易に転移し、室温で加圧した場合は非晶質化する。非晶質状態は応力場で加熱しても容易に結晶化しない。矢印は加熱、加圧方向 (Yamanaka *et al.* 1992) ⁷⁾

型構造からルチル型構造に容易に転移し非晶質状態は現れない。しかし一度非晶質に転移した試料を高压相の安定圧力領域で300℃以上に加熱しても結晶化はしない。加圧、加熱過程による回折図の変化をまとめた図5が示すように、一度非晶質になった後に、熱エネルギーを加えても、X線の波長に可干渉な大きさの結晶子にまで成長しない。そのためX線的に非晶質であると考えられる。応力場で無秩序に核形成したドメインの方を熱エネルギーだけで秩序配列させるためには非常に高温にしなければならないことが想像される。⁷⁾

加圧状態のその場観察と比較しても顕微ラマン分光スペクトルはほぼ同様なスペクトルを示す。²⁰⁾ Ge-O伸縮振動モードが上記の圧力と同圧力で高エネルギーにシフトし消滅することを報告した。さらに高压での非晶質状態が常圧で得られるため、Wolf等は非晶質相の電子顕微鏡での格子像を観察し、4回回転軸をもつルチル型構造と思われる格子像を示す微小ドメインが無秩序な方位関係で非晶質相中に存在することを明らかにした(図6)。 GeO_2 の圧力誘起非晶質相は四配位の α -石英型の構造中に高压型の六配位結合をもつルチル型構造が核形成され、粒成長する過程で両者が共存している状態である。ただしそのドメインがX線の波長に対して干渉するだけの大きさに成長していないため、回折は起きず、X線的に非晶質となる。またドメインの結晶方位が秩序配列していない現象として説明される。

Itieら(1989)²¹⁾は GeO_2 の高压XANESその場観察のスペクトル解析から、加圧により非晶質中にGeイオンの四配位結合の構造部分が減少し六配位構造のドメインの存在確率が徐々に、また連続的に増加することを見出した。XANES実験と回折実験で求めた転移圧は一致する。しかし五配位、さらに六配位の構造は局所的な構

Nucleation of High-Pressure Phase and Clustering

(a)

(b)

図6 GeO_2 のX線非晶質に見い出される高压相(ルチル型構造)電子顕微鏡による微小ドメインの格子像 (Wolf *et al.*, 1992)²⁰⁾ (4回回転軸は石英型構造には存在しない)。

造と想像されるがX線回折実験では確認できず非晶質の微小ドメインとして存在すると思われる。

非可逆転移であるためマルチアンビルで合成した非晶質状態の密度と弾性波速度の圧力変化は、同じ組成をもつ結晶相や熔融ガラス非晶質相とは異なる。そこで高压下での GeO_2 の単結晶構造解析²²⁾と比較した。非晶質であるためX線比重測定ができないのでバーマンバランス

により比重測定を行った。非晶質状態では α -石英型より比重が高くルチル型よりは低く、溶融ガラスよりはるかに高い。試料が受けた最高圧が高いほど室温で測定しても比重が高いことが明らかになった。これは上述したように密度の高い高压相（ルチル型構造）のドメインの存在確率が高压ほど高くなっているためと判断される。¹⁸⁾ また 13, 20 GPa から急に減圧した GeO_2 の非晶質試料の弾性波速度の圧力変動について longitudinal (P) 波の速度 v_p と shear (S) 波の速度 v_s を高压下で超音波法を用いて測定した結果（図 7），より高压での非晶質物質の方が弾性波速度は早くなり、密度と同様の結果を得た²³⁾。

4. 圧力誘起非晶質の X 線回折

応力場での結晶相から非晶質（または非晶質相）に変化（転移）するいくつかの異なる機構について紹介した。3.1 に示したように厳密な意味で格子のゆらぎから生じる非晶質になる場合以外に、3.2 の例のように高压相の核形成による“X 線非晶質”がある。一方で応力場で粒子が弾性限界を超え、転移の増加によって格子破壊され結晶子がサブミクロンサイズ以下になれば回折線の半値幅 (FWHM) が広がり、最終的にハローパターンになる。その結果見かけ上非晶質になる。逆に高压安定相を急激に

減圧すると、粒子が細粒化し、転移密度が増加して見かけ上の非晶質状態になる。

現在まで X 線粉末回折線の半値幅と結晶子のサイズの関係については色々と議論されてきた（Scherrer 1918²⁴⁾ ;Toumarie 1956²⁵⁾ ;Wilson 1962²⁶⁾）。粉末 X 線回折強度のフーリエ係数 An は

$$An = An^p An^s \quad (2)$$

のように粒子サイズ効果 An^p と格子歪効果 An^s のコンボリューションで表される。 An^p は反射指数に対して独立であり、一方 $\ln An^s$ は指数の二乗に比例する。格子歪効果 An^s は主に転移密度 ρ とその分布関数 M の二つのパラメータで規定される。ピークの形状はガウス関数とコーシー関数のコンヴォリューションとして定義できる Voigt 関数でフィッティングで表され、それぞれのプロファイルの半値幅の比 β_p/β_G から M が見いだされる。また全体のピーク幅 β から ρ が導かれる。

また結晶構造は回折面に垂直な格子のコラムからなるとして結晶子のサイズの分布を Warren and Averbach (1950)²⁷⁾ が回折ピークのフーリエ変換から導かれることを示した。その後 Bienenstock (1961, 1963)²⁸⁾, Smith and Simpson (1965)²⁹⁾ など色々な方法が導かれピークプロファイル中の角度 ϕ_i での回折強度 $y(\phi_i)$ は N 個の散乱中心からなるコラムによって

$$y(\phi_i) = K \sum_{N=1}^{\infty} \xi(N) G(N, \phi_i) \quad (3)$$

と表される。 K はスケール因子、 $G(N, \phi_i)$ は 1 つのコラムからの寄与で $G(N, \phi_i) = \sin^2 N\phi / \sin^2 \phi$ であり、 $\xi(N)$ はコラムのサイズ分布関数で規格化が計られている。 N が大きくなると、幅広い ϕ_i にわたって強度がわずかながらでも存在するようになる。すなわちプロファイルの広がり現象となる。3.3 で示す X 線非晶質は回折線の半値幅が粒子サイズや転位密度の増大によって起こる現象と考えらる。

Scherrer の方法では結晶に不完全性がなく理想的な格子を形成していると仮定して、プロファイルの広がりか結晶子の大きさにのみ起因するとし、またそのサイズが均一とする 以下の実験式がある。

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (4)$$

ここで各項は D_{hkl} : 結晶子の大きさ ($\text{\AA}$) (hkl 面に垂直方向の大きさ), λ : X 線の波長 ($\text{\AA}$), β : サイズ効果による半値幅の広がり (ラジアン), θ : 回折角, k : 比例定数である。

測定される線幅 (B) から、 β を求めるには、格子歪のない結晶子サイズの充分大きな ($10\mu\text{m}$ 程度) 標準試料を準備し装置の光学系に起因する広がり係数 b を差し

図 7 GeO_2 非晶質の超音波法による弾性波速度。

非晶質相の加圧圧力 (13, 20GPa) が高いほどに V_p , V_s は大きくなる。溶融ガラスより密度が高いため弾性波速度はガラスより大きい。(Fujisawa *et al.* 1994)²³⁾ (Fujisawa *et al.*, 1994 ; Kawasaki *et al.*, 1994)

引いた $\beta_0 = B_0 - b$ を知っておく必要がある。格子が理想的に完全な結晶子からなる粉末粒子は現実的でなく、必ず多少なりとも格子歪がある。格子自身の歪もプロファイルの広がる要因となる。結晶子の不均一歪によって格子が局所的に歪を受けると、格子面間隔が一様にならない。

平均結晶子サイズを $\langle D \rangle_a$ 、平均二乗ストレインを $\langle e^2 \rangle$ とすると

$$\langle D \rangle_a = -(dl) \{ dA^f(n, l) / dn \}^{-1} \quad (5)$$

$$\langle e^2 \rangle = 1/4\pi^2 \cdot \{ d^2 A^f(n, l) / dn^2 \}_{n=0}^n - d^2 A^s(n) / dn^2 \}_{n=0}^n \quad (6)$$

と表される。ここで A^f , A^s は構造的に幅広くなったプロファイル f の規格化された cosin フーリエ係数とサイズ効果のプロファイルである。 d は面間距離、 l は反射指数 (hkl) を表す。 $\langle D \rangle_a$ は単一の回折線の一次微分から導かれ、 $\langle e^2 \rangle$ は二次微分係数で表される。しかし実験的には非常に困難であるため、いくつかの判定の基に X 線強度分布関数のプロファイル解析から相対的に導くことが行われている。その結果次式が用いられる。

$$d^2 A^s(n) / dn^2 \}_{n=0}^n = 4(\beta^f c)^2 / \alpha^2 \quad (7)$$

したがってサイズ効果は近似的にローレンツ (コーシー) 関数として表現される。ただし β は積分幅、 α は 2θ でのステップ間隔である。ガウス関数とローレンツ関数の和として表した Pseudo-Voigt 関数をプロファイルの分布関数に採用すれば、

$$\langle D \rangle_a = \lambda / 2 C_1 \cos \theta \quad (8)$$

$$\langle e^2 \rangle^{1/2} = \{ C_3 - 2(C_2 - C_1) / \pi \}^{1/2} / 2(2\pi)^{1/2} \tan \theta \quad (9)$$

となり、角度 θ に依存した関数となる。ここで C_1 , C_2 はローレンツ成分の β で定義される定数項で ($C_2 - C_1$) は粒径に起因する。また C_3 はガウス成分の β による項で装置に因する。したがっていくつかの回折線に対して Pseudo-Voigt 関数でプロファイルフィッティングしてガウス分布とローレンツ分布関数の半値幅を独立に求めれば、結晶子サイズと格子歪が同時に得られる。

プロファイル解析から粉末試料の圧力誘起の非晶質過程の定量的な議論は可能である。しかし実際の高圧実験で回折強度のその場測定では、マルチアンビルや DAC セル内部の圧力勾配があるため、粉末試料の格子定数にも広がりが生じ、ピークの広がりを引き起こす。そのため均一な静水圧で試料の加圧をする必要がある。室温で非晶質化する圧力が高いため、圧力媒体が固化しセル内部の圧力勾配を誘発することが多い。

5. まとめ

過去圧力誘起非晶質相転移は熱力学的に説明され、相平衡図の液相線や融解曲線の dT/dP が負のカーブであれば、低温までその液相線を延長すると測定された転移圧と等しくなるとして、圧力誘起による非晶質相は液相の準安定な過冷却相であると考えられた。その結果非晶質化現象を "melting" と考え熱力学的な相転移とした。しかし現在色々な物質を室温や低温で、加圧すると非晶質化することが判明し、それらの相図は必ずしも dT/dP が負のカーブではないことから、当初の考えは否定される。構造変態の前駆現象としては矛盾なく理解される。

実験以外に分子動力学法 (MD 法) を用いて、結晶構造中の原子の高圧下での挙動を調べることができる。始めに原子間ポテンシャルパラメーターを既報の構造変化を再現するように決定し、そのパラメーターを用いて圧力を変数にした構造のシミュレーションや予測を行う。また求めた原子間力により物性値も算出できる。

図8 MD計算で得られた Mg_2SiO_4 オリビンの Si-O と Mg-O の結合距離と配位数の圧力変化。
(常圧でのフォーステライト、40GPa 高圧での非晶質)
(横軸 配位数；縦軸 結合距離)

フォルステライト (Mg_2SiO_4 *Pbnm* $Z=4$) の例では、室温で 45 GPa 以上では酸素のパッキングは常温常圧と比較すると揺動し、それに伴い配位多面体が維持できなくなり、非晶質化した。その結果、Si 原子は 4 配位だけでなく 5 配位、6 配位がランダムに存在するようになる (図 8) ³⁰⁾。

文 献

- 1) 山中高光：日本鉱物学会誌 **23**, 59 (1994) .
- 2) 水渡喜一：材料 **42**, 333 (1993) .
- 3) 三島修：高圧力の科学と技術 **3**, 134 (1994) .
- 4) O. Mishima, L.D. Calvert and E. Whalley: *Nature* **310**, 393 (1984) .
- 5) Y. Fujii, M. Kowaka and A. Onodera: *J. Phys. C. Solid State Phys.* **18**, 789 (1985) .
- 6) R.J. Hemley, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.C. Ming and M.H. Manghnani: *Nature* **334**, 52 (1988) .
- 7) T.Yamanaka, T.Shibata, S. Kawasaki and S.Kume: *High pressure research in mineral physics* ed. Y. Shono and M.H. Manghnani **3**, 493 (1992) .
- 8) Q. Williams, E. Knittle, R. Reichlin, S. Martin and R. Jeanloz: *J. Geophys. Res.* **95**, 21549 (1990) .
- 9) T. Nagai, K. Yano, M. Dejima and T. Yamanaka: *Mineral. Jour.* (1995) in press.
- 10) Q. Williams and R. Jeanloz: *Nature* **338**, 413 (1989) .
- 11) M.B. Kruger and R. Jeanloz: *Science* **249**, 647 (1990) .
- 12) C. Meade, R. Jeanloz and R.J. Hemley: *High pressure research in mineral physics*, ed. Y. Shono and M.H. Manghnani 3rd, 485 (1992) .
- 13) H. Sankaran, S.K. Sikka, S.M. Sharma and R. Chidambaran : *Phys. Rev.* **B38**, 170 (1988) .
- 14) 山中高光：日本結晶学会誌 **30**, 245 (1988) .
T.Yamanaka and K.Ogata: *J. Appl. Cryst.* **24**, 111 (1991) .
- 15) T.Yamanaka, S.Kawasaki and T.Shibata: *Advance in X-ray Analysis* **35**, 415 (1992) .
- 16) 矢野公一：1994 年大阪大学大学院基礎工学研究科修士論文.
- 17) S.K. Sikka and S.M. Sharma: *Current Science* **63**, 317 (1992)
- 18) S. Kawasaki, O. Ohtaka and T. Yamanaka: *Phys. Chem. Mineral.*, **20**, 531-535 (1994) .
- 19) J.S. Tse and D.D. Klug: *Science* **255**, 1559 (1992) .
- 20) G.H. Wolf, S. Wang, C.A. Herbst, D.J. Durben, W.F. Oliver, Z.C. Kang and K. Halvorson: *High pressure research in mineral physics*, ed. Y. Shono and M.H. Manghnani. 3rd, 503 (1992) .
- 21) J.P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine and H. Tolentino: *Phys. Rev. Lett.* **63**, 398 (1989) .
- 22) J. Glinemann, H.E. King Jr., H. Schultz, T. Hahn, S.J.L. Placa and F. Dacol: *Z. Kristallogr.* **198**, 177-212 (1992) .
- 23) H. Fujisawa, E. Ito, O. Ohtaka and T. Yamanaka: *Geophys. Res. Lett.* **21**, 14, 1499-1502 (1994) .
- 24) P. Scherrer: *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl* **2**, 98 (1918) .
- 25) M.M. Toumarie: *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **241**, 2016 (1956) .
- 26) A.J.C. Wilson: *Nature (London)* **193**, 568 (1962) .
- 27) B.E. Warren and B.L. Averbach: *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950) .
- 28) A. Bienenstock: *J. Appl. Phys.* **32**, 187 (1961) ; *J. Appl. Phys.* **34**, 1391 (1963) .
- 29) V.H. Smith and P.G. Simpson: *J. Appl. Phys.* **36**, 3285 (1965)
- 30) 出島雅美：1994 年大阪大学大学院基礎工学研究科修士論文.

プロフィール

山中高光 Takamitsu YAMANAKA
 大阪大学理学部宇宙地球科学
 〒560 豊中市待兼山町 1-16
 TEL. 06-850-5793 FAX. 06-850-5817
 e-mail: b61400a@center.osaka-u.ac.jp
 最終学歴：東京大学理学系大学院研究科鉱物学専攻 理博 昭和 47 年
 専門分野：結晶学、鉱物科学
 現在の研究分野
 (1) 高圧 X 線結晶構造解析および高圧物性
 (2) エネルギー分散・角度分散粉末回折・プロファイル解析
 (3) 地球深部物質の物質科学と地球物理学