最近の研究から

クリストバライトの静水圧圧縮により得られる SiO₂ の新しい 高圧相—結晶格子に与える静水圧性の影響—

高輝度光科学研究センター SPring-8 山片正明

東大物性研究所 八木健彦

Masaaki YAMAKATA and Takehiko YAGI: A new high pressure phase of SiO₂ formed by hydrostatic compression of cristobalite -Effect of non-hydrostatic stress on the crystal lattice-

Cristobalite was compressed under various degree of hydrostaticity in this work. It was clarified that, under high pressure, non-hydrostatic stress affects the crystal structure of high pressure polymorph. A new polymorph of SiO₂ was formed under quasi-hydrostatic compression of cristobalite. While the crystal structure of this new polymorph is very similar to that of rutile-type, lattice parameters are different from that of stishovite. No systematic study to clarify the effects of non-hydrostatic stress has ever been made. The effect of non-hydrostatic stress on the crystal lattice was discussed in this paper.

1. はじめに

圧力は、温度とともに物質の状態を決定する最も基本的な熱力学的パラメータの一つである。ほとんどすべての結晶は、圧力を加えると相転移を起こし、より密度の高い結晶構造へと変化する。このような高圧下での物質の振る舞いを明らかにするため、さまざまな手法がこれまで用いられてきた。最近では、高圧発生装置とシンクロトロン放射光を組み合わせることにより、高圧X線その場観察における測定精度が飛躍的に向上し、物質の振る舞いを直接的かつ詳細に観察することが可能となってきた。その結果、高圧発生装置毎に発生する静水圧性の違いにより生じる系統的な差が測定可能となり、圧力の絶対値だけでなく、その性質である静水圧性も問題とされるようになってきた。

現在知られているすべての物質は、室温では約10GPaで固化してしまう。したがって、厳密な意味においてはそれ以上の圧力において静水圧実験は不可能である。しかしながら、圧力媒体として希ガスを用いた場合、固化圧力以上においても、その柔らかさのため極めて静水圧に近い応力場、すなわち準静水圧場が実現する。一方、硬い固体試料を直接加圧した場合、大きな非静水圧場が発生する。一般的に非静水圧場はテンソルとして表されるが、ダイヤモンドアンビル装置 (DAC) を高圧発生装置として用いた場合、幾何学的な対称性から、試料に発生する応力場は、円筒対称な一軸性応力場として考えら

れる。同一の物質を、準静水圧場と一軸性応力場の下で加圧した結果を比較すると、圧縮率^{1), 4)} (図1) や、高圧相への相転移圧力^{3), 5)}に、大きな違いが現れていることが知られている。しかしながら、静水圧性が結晶格子に与える影響はまだ十分に明らかになっておらず、静水圧性を変えた系統的な高圧実験が必要である。

本実験では、SiO₂の多形の一つであるクリストバライトを試料として用いた。SiO₂は、簡単な組成であるにもかかわらず多くの多形が存在する。これまで、結晶科学や地球科学といった興味から、SiO₂の振る舞いを明らかにするために、広い温度圧力領域にわたる実験が数多くの行われてきた。クリストバライトは、常圧下では

図1 スティショバイトの圧縮曲線。(DAC: Diamond Anvil cell DIA型: DIA-type Multi Anvil Press MeOH + EtOH: Methanol Ethanol Mixture) (Compression curve of stishovite.)

1470℃以上で安定な高温多形であり、急冷することにより室温に準安定相として回収することが可能である。このクリストバライトの室温高压下での振る舞いは、以前より理論と実験の両面から研究されてきた。常行ら(1989)⁶⁾は、分子動力学(Molecular Dynamic)計算を用いて、高压下におけるクリストバライトの振る舞いをシミュレーションにより研究した。その結果、直接あるいは中間相を経て、約20GPaにおいてルチル構造のステイショバイトに転移することを示した。しかしながら、土田と八木(1990)⁷⁾が高压X線その場観察実験を行ったところ、約10GPaにおいてルチル構造とは異なる構造未知のX-I相に転移すること、またその相が少なくとも30GPaまでは安定に存在することが明らかになった。このシミュレーションによる予測と実験との食い違いの原因は明らかにされていないが、分子動力学計算におけるシミュレーションが、静水圧下での圧縮であるのに対し、土田と八木の実験では、ダイヤモンドアンビル装置を使用して金属ガasket中の粉末試料を圧力媒体を用いずに直接圧縮したため、試料に非静水圧場が発生していたものと考えられる。したがって、高压相の構造の違いは、圧力の静水圧性の違いが原因の一つとして考えられる。そこで、静水圧性の違いが鉱物に与える影響を考察するため、幾つかの静水圧性の下でクリストバライトの高压X線その場観察実験を行った。その結果、生成する高压相の結晶構造そのものが、静水圧性の違いによりまったく異なる例が見出された。⁸⁾ 本稿では、静水圧性の違いにより生じた新しいSiO₂の高压相を紹介し、圧力の静水圧性の違いが鉱物の結晶格子に与える影響を考察する。

2. 実験

高压実験は、レバー式ダイヤモンドアンビル装置を用いて行った。⁹⁾ 先端サイズ0.45 mmのダイヤモンドを使用し、初期厚み60 μmまで予備加压したレニウム板ガasketに直径200 μmの穴を開け、試料室として用いた。高い静水圧場での実験(準静水圧実験)には、Ar, Ne, H₂を圧力媒体として試料室内に十分に満たした。これらの物質は常温常圧下において気体であるが、ダイヤモンドアンビル装置を用いた場合、圧力媒体として充填することが可能である。¹⁰⁾ 一方、非静水圧場での実験(非静水圧実験)には、圧力媒体を用いずに固体粉末試料を直接加压した。さらに、これらの実験の中間的な静水圧場を達成するため、試料室内に粉末試料を入れた後、その隙間にわずかな量のAr圧力媒体で満たした実験(半静水圧実験)も行った。いずれの実験においても、圧力の測定にはルビー蛍光法を用いた。¹¹⁾

出発物質のクリストバライトは、沈降製SiO₂を1550℃で約5時間加熱した後、液体窒素中に急冷することにより作成した。主な高压X線その場観察実験は、放射光実験

施設Photon FactoryのBL6Bにおいて、偏向電磁石からの放射光を用いて行った。波長0.6888 Åの単色X線をダイヤモンドを通して試料室に入射し、回折X線は試料から約150mmに置いた平板のイメージングプレートによって検出した。実験手法に関する詳細については、他に譲る。¹²⁾

実験は主に常温で行ったが、高压相の熱力学的安定性を調べるため高压下での加熱実験も行った。高压試料の加熱は、CO₂やYAGレーザーを試料に入射することにより行った。試料温度は、ダイヤモンドの周りに置いた熱電対および試料からの輻射光によって見積もった。YAGレーザーを用いた加熱の場合には、レーザー光のエネルギーを試料に吸収させるため、試料に対して数wt.%の白金微粉末を混ぜた。

3. 結果と考察

3.1 各静水圧場で生成した高压相

3.1.1 準静水圧実験

十分な量の圧力媒体を用いた場合、すなわち十分に良い静水圧場では、約18GPaまでクリストバライトはその結晶構造を維持していることが、今回の高压X線その場観察実験から明らかになった。過去のクリストバライトの加压実験の中には、約1.5GPaにおいて対称性が正方晶系から単斜晶系に変化したことを報告している例もあったが、¹⁴⁾⁻¹⁶⁾ 我々の研究では、このような対称性の変化は観測されなかった(図2(a))。これらの結果の食い違いは、出発試料が異なることが一つの理由と想像される。そこで、本研究では我々が合成した試料を一連の実験に使用した。圧力を18GPa以上に上げると、試料は構造相転移を起こし、図2(b)に示したステイショバイト(ルチル

図2 準静水圧圧縮実験で観測されたX線回折パターン (a) クリストバライト(2.3GPa). (b) ステイショバイト類似相(28GPa) (X-ray diffraction pattern observed under quasi-hydrostatic condition (a) cristobalite (2.3GPa) (b) stishovite-like phase (28GPa).)

構造)に極めて類似したX線回折像へと変化した。Ar, Ne, H₂のいずれの圧力媒体を使用しても、生成した高压相のX線回折像は同じであった。その回折線のほとんどは、ルチル構造によって説明できたが、常に低角側に指数がつけられない回折線も存在していた。また、ルチル構造として計算した格子定数は、高温高压下で合成した通常のスティショバイトに比べ有意に大きかった。したがって、この相は明らかにスティショバイトとは異なるものと考えられ、仮にスティショバイト類似相と名付ける。このスティショバイト類似相は、圧力を降ろしていくと常圧まで回収することが可能であった。この相の結晶学的な考察は、後に述べることにする。

3.1.2 非静水圧実験

圧力媒体を用いずに試料を直接圧縮した場合、わずかに数GPaの加圧により、回折線の半値幅は大きくなり、試料室内に大きな非静水圧場が発生した。約10GPaまで加圧すると試料は構造相転移を起こし、土田と八木⁸⁾により見出されたX-I相の回折線と、さらに数本の回折線が観測された(図3)。このX-I相の回折線の強度比は、過去の論文で紹介されているものと同様であった。本実験では、回折X線の検出に高感度・高分解能のイメージングプレートを使用したことから、以前に報告されているX-I相の回折線に加え数本の回折線が検出された。しかしながら、この相の結晶構造についてはまだ解かれていない。

3.1.3 半静水圧実験

試料室に少量のAr圧力媒体を入れて圧縮した場合、約15GPaにおいて、X-I相がクリストバライトに混じって出現した。さらに加圧して行くと、約18GPaでX-I相とともにスティショバイト類似相が生成した。したがってこの実験条件下では、圧力媒体を十分に入れた場合と、試料を直接加圧した場合のそれぞれの条件下で観測された両方の相が生成した。

3.2 スティショバイト類似相

準静水圧下で生成されたスティショバイト類似相に関

図3 一軸性圧縮実験で観測されたX-I相のX線回折パターン(25GPa)(X-ray diffraction pattern of X-I phase obtained by uniaxial compression (25GPa).)

して考察する。この相をルチル構造として計算した格子定数 a , c および格子体積 V を、圧力の関数として図4に示す。この相は、常温下で合成されたため結晶性が悪く、回折線の半値幅が広い。このため面間隔の決定精度が低く、さらに観測される回折線の本数が少ないことから、計算される格子定数のばらつきが比較的大きい。しかしながら、スティショバイト類似相の格子体積は、スティショバイトのそれに比べ有意に大きく、特に圧力を降ろして常圧に回収した試料では、体積が1.2%程度も大きくなっていることが読みとれる。

水素を圧力媒体として鉄を加圧した場合、3.5GPaにおいて水素が鉄の格子間に浸入し、鉄の格子体積が著しく増大する現象が観測される。¹⁷⁾同様な現象が、ルーズな結晶構造を持つクリストバライトにも生じている可能性がある。ArやNe, H₂といったさまざまな物質を圧力媒体として用いたが、いずれの圧力媒体を用いた場合でも、生成する高压相のX線回折パターンやその体積に有意な差は観測されなかった。このことから、試料の格子定数の増加は、圧力媒体との反応が引き起こしたのではないと考えられる。回収試料や出発試料の化学組成をEPMAを用いて分析したが、SiO₂以外の成分は観測されなかったことから、体積増加の原因は不純物によるものではない。したがって、格子体積の違いは本質的な結晶構造の違いに起因するものと考えられる。

このスティショバイト類似相には、低角側にスティショバイトには現れない回折線が常に観測されていた。この回折線は、面間隔や圧縮率から考え、SiO₂の他の多形の回折線ではない。この面間隔の圧力変化の割合は、ルチル構造の a 軸のそれに近かった。この結果は、この回折線がルチル構造の超格子回折線として説明できる可能性を示している。実際、 a 軸を整数倍した適当な大きさの格子を考えることにより、観測された d 値をほぼ満足する

図4 スティショバイト類似相と、スティショバイトの格子定数の比較。(Comparison between lattice parameters of stishovite-like phase and that of stishovite.)

表1 スティショバイト類似相のd値 (a) ルチル構造 (b) 超格子構造. (Observed d-values of stishovite-like phase (a) rutile structure (b) super lattice structure.)

X-ray diffraction data									
(a) rutile-type structure (Z=2)					(b) super lattice structure (Z=18)				
d _{obs} (Å)	h	k	l	d _{cal} (Å)	d _{obs} /d _{cal} -1	h	k	l	d _{cal} (Å)
3.539				—		3	2	0	3.519
2.981	1	1	0	2.983	-0.001	3	3	0	2.991
2.251	1	0	1	2.250	0.001	3	0	1	2.250
1.985	1	1	1	1.985	0.000	3	3	1	1.985
1.537	2	1	1	1.539	-0.001	6	3	1	1.541
1.494	2	2	0	1.492	0.001	6	6	0	1.495
Calculated unit cell					Calculated unit cell				
a=4.219 (4) (Å)					a=12.69 (3) (Å)				
c=2.660 (4) (Å)					c=2.655 (1) (Å)				
v=47.3 (1) (Å ³)					v=427 (2) (Å ³)				

指数を付けることは可能である (表1). 結晶学的な裏付けが十分でないこと, さらに, 他の超格子回折線が観測されていないこと, S/N 比が悪いために回折線の強度の議論ができないことから, 超格子構造としてこれ以上の議論は不可能であるが, スティショバイト類似相はスティショバイトに極めて近い構造であると考えられる.

スティショバイト類似相の熱力学的安定性を調べるため, 約30GPaの準静水圧下において加熱実験を行った. 300℃までの加熱により, 低角側の余分な回折線は消滅した (図5(a)). 高圧下においてYAGレーザーを用いて約1000℃まで加熱した実験では, 回折線の半値幅が極めて狭く, S/N 比の高いX線回折像が得られた (図5 (b)). これらの加熱された試料の格子定数が, スティショバイトのそれと同じになることから, スティショバイト類似相を出発物質とすると比較的低温の加熱によってスティショバイトが生成されることがわかった. この加熱実験の結果から, スティショバイト類似相は, 転移に必要な熱エネルギーが不足したため生じた準安定相であると考えられる.

以上の結果をまとめると, クリストバライトを室温準静水圧場で圧縮して行くと, 分子動力学によって予想された約18GPa付近でスティショバイトに極めて近い構造に転移する. この相は, わずかな加熱により熱力学的安定相であるスティショバイトに変化する. おそらく熱エネルギーが不十分のため, さまざまな欠陥が入り, 不完全なルチル構造になったと考えられる.

3.3 静水圧性

実験方法の違いにより高圧相の結晶構造の違いが生じた理由を明らかにするため, 各実験における静水圧性の評価を行った. 評価には, 試料室に入れた微量なルビーからの蛍光線を用いた. ルビーの蛍光は, Al₂O₃に数%不純物として入っているCr³⁺イオン内の電子転移に起因するものであり, そのエネルギーレベルはCr³⁺イオンの局所的な環境に依存する.¹⁸⁾ 圧力の絶対値の変化に対して, ルビー蛍光は波長シフトを生じる. したがって, 試料室

図5 高圧下(約30GPa)におけるレーザー加熱実験により生成されたスティショバイトのX線回折パターン (a) CO₂レーザー～300℃(29GPa). (b) YAGレーザー～1000℃(常圧) (X-ray diffraction pattern of stishovite obtained by LASER heating under high pressure (a) CO₂ LASER – 300℃ (29GPa) (b) YAG LASER – 1000℃ (atmospheric pressure).)

内のさまざまな位置に置いたルビーからの蛍光を測定することにより, 試料室全体の圧力分布を測定し, 静水圧性を見積もることが可能である. このルビー蛍光の波長に対するプロファイルは, 圧力の絶対値だけでなく, 静水圧性にも大きく影響される. 一般に大きな非静水圧場に置かれたルビーの蛍光線は, 静水圧場に置かれたそれに比べ半値幅が大きいことが知られている.¹⁹⁾ したがって, このプロファイルの幅からも, 試料室内の静水圧性を評価可能である.

Ar, Ne, H₂といった物質を試料室に十分に満たした実験では, ルビー蛍光線の半値幅は, 圧力上昇に伴いわずかな増加が認められるものの, 30GPaにおいても十分にR₁とR₂線の分離が可能であった(図6(a)). 30GPaにおいても, 試料室中には観測できるほど大きな圧力分布は存在しなかった. したがって, 圧力媒体を十分に試料室に

図6 各静水圧条件において得られた、ルビー蛍光線のプロファイル (a) 準静水圧圧縮 (b) 一軸性圧縮. (Profiles of ruby fluorescence observed under various hydrostatic condition (a) quasi-hydrostatic compression (b) uniaxial compression.)

封入した実験では、準静水圧が達成されていたものと考えられる。一方、固体試料のみを試料室に封入して直接圧縮したときのルビー蛍光の変化を図6(b)に示す。この圧縮方法では、数GPaまで加圧するだけでR₁とR₂線の分離が不可能となった。このことは、加圧初期に試料室内の非静水圧性が急激に上昇したことを示唆している。この結果は、クリストバライトの回折線の半値幅が、数GPaの加圧により急激に増加したことに対応する。また、試料室中の圧力分布を測定したところ、試料室の中心とガスケット付近（中心から約100 μmの位置）では、10%程度の圧力差が観測された。これらの結果から、非常に静水圧性が低下していたことがわかる。

これまで見てきたように、準静水圧下では約18GPaでスティショナイト類似の相が生成するのに対し、非静水圧下では約10GPaでX-I相が生成した。すなわち、クリストバライトの室温での圧縮実験では、試料室内の圧力媒体の量によって静水圧性が変化し、これが原因として生成する高压相の構造が異なっていた。以上の結果から、圧力の絶対値だけでなくその静水圧性も、生成される相を決定するための重要なパラメーターとなり得ることが明らかになった。

3.4 静水圧性の格子歪みに与える影響

これまで、静水圧性の違いが異なる高压相を生成する様子を詳しく述べてきたが、静水圧性の違いは結晶の見かけ上の圧縮率をも変化させる。クリストバライトの場合、図7に示したようにその違いが極めて顕著に現れた。実線は準静水圧下で観測された圧縮曲線、破線は一軸性圧縮下で得られた圧縮曲線を表している。図中には、一軸性圧縮で観測された3本の回折線のどの指数を用いて格子定数を決定したかも示している。準静水圧圧縮で得られた体積は、どの回折線を用いて計算しても有意な差

図7 準静水圧圧縮と一軸性圧縮実験において観測された、クリストバライトの圧縮曲線. (Compression curves of cristobalite observed under quasi-hydrostatic compression and uniaxial compression.)

図8 一軸性応力場における格子面と加圧軸の関係. (Relation between lattice plane and compression axis under uniaxial stress field.)

は観測されなかったが、一軸性圧縮で得られた値は、どの指数から計算したかにより有意に異なることが読みとれる。さらに、一軸性圧縮では、いずれの回折線を用いて体積を決定しても、準静水圧下でのそれに比べ、圧縮率が小さく観測されている。固体試料をダイヤモンドアンビル装置を用いて直接加圧した場合、試料室に大きな一軸性応力場が生じる。すなわち、試料にかかる応力は加圧軸には大きく、逆にその垂直方向では小さい。その結果、加圧軸に垂直な格子面間隔は大きく圧縮され（図8(a)）、圧縮曲線の変化として現れる。ダイヤモンドアンビル装置では、通常加圧軸に平行にX線を入射することから、最も圧縮されていない格子面に関する情報を得ていることになる。これが、静水圧下での圧縮に比べ、一軸性圧縮では小さな圧縮率が観測される理由である。また、非静水圧場での圧縮の場合、図7にも明瞭に現れているが、格子の圧縮率は、面間隔の指数によって異なることが弾性論による解析によっても示されている^{20), 21)}。したがって、高压下のX線回折実験においては、圧力が非静水圧的になった場合、応力場とX線光学系の位置関係を、充分考慮して解析しなければならない。

4. まとめ

本稿では、高圧実験において試料に加える圧力の静水圧性が、見かけ上の圧縮率はもちろん、高圧相の結晶構造そのものまで変化させてしまう場合のあることを、クリストバライトの圧縮実験を例にとって示した。非静水圧性の圧縮率や転移圧への影響は、従来からさまざまな議論が行われてきたが、まだ十分な実験が行われていない状況である。

SPring-8をはじめ第三世代の高輝度放射光実験施設による高圧実験が開始され、高圧下のX線回折実験データの質や、圧力領域もさらに向上すると期待される。本研究の結果は、X線回折実験技術の向上に伴って、高圧実験の圧力の質にも十分な注意を払う必要性を示している。もちろん理想的な静水圧条件を生み出すことが最も基本的なことではあるが、本研究で行ったように、圧力媒体の量を調整すること等によって制御した非静水圧条件と注意深い解析により、結晶の高圧下の振る舞いに関してより豊富な情報を得られる可能性がある。さらに、積極的に一軸性応力場を、新しい物質を生み出す手段として利用するのも面白いと思われる。また、分子動力学を用いた理論計算においても、静水圧だけでなく、一軸性応力場における振る舞いを計算できれば、実験との対比が興味深い。

文 献

- 1) L. G. Liu, W. A. Bassett, and T. Takahashi, *J. Geophys. Res.* **79**, 1160 (1974).
- 2) Y. Sato, *Earth Planet. Sci. Lett.* **34**, 307 (1977).
- 3) Y. Tsuchida and T. Yagi, *Nature* **340**, 217 (1989).
- 4) N. L. Ross, J. F. Shu, and R. M. Hazen, *Am. Mineral.* **75**, 739 (1990).
- 5) H. K. Mao and R. J. Hemley, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **354**, 1315 (1996).
- 6) S. Tsuneyuki, Y. Matsui, H. Aoki, and M. Tsukada, *Nature* **339**, 209 (1989).
- 7) Y. Tsuchida and T. Yagi, *Nature* **347**, 267 (1990).
- 8) M. Yamakata and T. Yagi, *Proc. Japan Academy* **73(B)**, 85 (1997).
- 9) T. Yagi and S. Akimoto, "High-Pressure Research in Geophysics", eds. by Akimoto, S. and Manghnani, M. H. 81, CAPJ, Tokyo (1982).
- 10) T. Yagi, H. Yusa, and M. Yamakata, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 2981 (1996).
- 11) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- 12) T. Yagi, Y. Uchiyama, M. Akaogi and E. Ito, *Phys. Earth Planet Inter.*, **74**, 1 (1992).
- 13) D. C. Palmer and L. W. Finger, *Am. Mineral.* **79**, 1 (1994).
- 14) R. T. Downs and D. C. Palmer, *Am. Mineral.* **79**, 9 (1994).
- 15) D. J. Parise, A. Yaganeh-Haeri, and D. J. Weidner, *J. Appl. Phys.* **75**, 1361 (1994).
- 16) Y. Yahagi, T. Yagi, H. Yamawaki, and K. Aoki, *Solid State Commun.* **89**, 945 (1994).
- 17) M. Yamakata, T. Yagi, W. Utsumi, and Y. Fukai, *Proc. Jpn Acad.* **68**, 172 (1992).
- 18) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2774 (1975).
- 19) G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- 20) N. Funamori, T. Yagi, and T. Uchida, *J. Appl. Phys.* **75**, 4327 (1994).
- 21) T. Uchida, N. Funamori, and T. Yagi, *J. Appl. Phys.* **80**, 739-746 (1996).

プロフィール

山片 正明 Masaaki YAMAKATA

(財)高輝度光科学研究センター SPring-8

〒678-1298 兵庫県佐用郡三日月町三原 323-3

SPring-8, Mikazuki-cho, Sayou-gun, Hyogo 678-1298, Japan

e-mail: yamakata@sp8sun.spring8.or.jp

最終学歴：東京大学大学院理学系研究科鉱物学専攻博士課程 1996 年修了

専門分野：高圧物性

現在の研究テーマ：高密度ガラスの合成

趣味：スポーツ

八木 健彦 Takehiko YAGI

東京大学物性研究所新物質科学部門

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

〒106 東京都港区六本木 7-22-1

e-mail: yagi@issp.u-tokyo.ac.jp

最終学歴：東京大学大学院理学系研究科地球物理学専攻博士課程 1976 年修了

専門分野：固体地球科学、高圧物理学

現在の研究テーマ：超高压高温下の相転移と固体物性

趣味：スポーツ、自然観察