

# 珪酸塩ガラスの静的及び動的圧縮によるナノ構造と物性の変化

著者	奥野 正幸
雑誌名	平成18(2006)年度 科学研究費補助金 基盤研究(B) 研究成果報告書
巻	2003-2006
ページ	14p.
発行年	2007-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/47339">http://hdl.handle.net/2297/47339</a>

# 研究成果報告書

---

## 珪酸塩ガラスの静的及び動的圧縮による ナノ構造と物性の変化

---

15340185

平成15年度～平成18年度科学研究費補助金  
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

金沢大学図書印



0800-04413-4

平成19年3月

研究代表者 奥野 正幸

金沢大学自然科学研究科教授

# は し が き

本報告書は、平成15年度～平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（B））による「珪酸塩ガラスの静的及び動的圧縮によるナノ構造と物性の変化」（課題番号15340185）の研究成果をまとめたものである。

本補助金を交付いただいた独立行政法人日本学術振興会、ならびに本研究の遂行と取りまとめにあたりご協力、ご援助いただきました共同研究者をはじめ多くの方々に深く感謝申し上げます。

## 研究組織

研究代表者： 奥野 正幸 （金沢大学自然科学研究科教授）  
研究分担者： 木原 國昭 （金沢大学自然科学研究科教授）  
研究分担者： 赤荻 正樹 （学習院大学理学部教授）  
研究分担者： 阿藤 敏行 （東京工業大学応用セラミックス研究所助教授）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	6,100,000	0	6,100,000
平成16年度	3,400,000	0	3,400,000
平成17年度	1,000,000	0	1,000,000
平成18年度	1,100,000	0	1,100,000
総計	11,600,000	0	11,600,000

## 研究発表 (\*は添付論文)

### 1. 学会誌等 (発表者名、テーマ名、学会誌名、巻、ページ、年)

- (1) 下田景士、奥野正幸、福岡清人、阿藤敏行、菊地昌枝、「CaSiO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub>系ガラスの衝撃圧縮」、平成14年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告書、112-113、2003
- (2) 奥野正幸、下田景士、福岡清人、阿藤敏行、菊地昌枝、「SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>系ガラスの衝撃圧縮」、平成14年度東北大学金属材料研究所新素材設計開発施設共同利用研究報告書、5-6、2003
- (3) Y. Murakami, J. H. Yoo, D. Shindo, T. Atou & M. Kikuchi “Magnetization distribution in the mixed-phase state of hole-doped manganites” *Nature*, 423, 965-968, 2003
- (4) \* T. Sugawara & M. Akaogi “Heats of mixing of silicate liquid in the system diopside-anorthite-akermanite, diopside-anorthite-forsterite and diopside-silica” *American Mineralogist*, 88, 1020-1024, 2003
- (5) 奥野正幸、下田景士、阿藤敏行、福岡清人、菊地昌枝、川崎雅司「CaSiO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub>系ガラスの衝撃圧縮」、平成15年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告書、141、2004
- (6) \* K. Shimoda, M. Okuno, Y. Shono, M. Kikuchi, K. Fukuoka, M. Koyano, S. Katayama, “Structural evolutions of an obsidian and its fused glass by shock-wave compression” *Phys. Chem. Minerals*, 31, 532-542, 2004
- (7) \* M. Akaogi, M. Yano, Y. Tejima, M. Iijima, H. Kojitani “High-pressure transitions of diopside and wollastonite: phase equilibria and thermochemistry of CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CaSiO<sub>3</sub> and CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaTiSiO<sub>5</sub> system” *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143-144, 145-156, 2004
- (8) \* M. Akaogi, N. Kamii, K. Kishi, H. Kojitani “Calorimetric study on high-pressure transitions in KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>” *Phys. Chem. Minerals*, 31, 85-91, 2004
- (9) T. Sugawara and M. Akaogi “Calorimetry of liquids in the system Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>” *American Mineralogist*, 89, 1586-1596, 2004
- (10) T. Atou, M. Kawasaki & S. Nakajima “Electric transition of cobalt monoxide under high-pressure” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, L1281-L1283, 2004
- (11) \* T. Hirose, K. Kihara, M. Okuno, S. Fujinami & K. Shinoda “X-ray, DTA and Raman studies of monoclinic tridymite and its higher temperature orthorhombic modification with varying temperature” *J. Minerl. Petrol. Sci.*, 100, 55-69, 2005
- (12) \* M. Okuno, N. Zotov, M. Schmücker, H. Schneider “Structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies” *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 1032-1038, 2005
- (13) 奥野正幸、下田景士、泉谷健介、阿藤敏行、福岡清人、菊地昌枝、川崎雅司「CaSiO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub>系ガラスの衝撃圧縮」、平成16年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告書、74、2005
- (14) 奥野正幸、北谷岳士、阿藤敏行、福岡清人、菊地昌枝、川崎雅司「NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>及びKAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>結晶の衝撃圧縮ならびに機械的粉碎による構造変化とその反応性の向上について

て」、平成 16 年度東北大学金属材料研究所金属ガラス総合研究センター共同利用報告書、3-4、2005

(15) 川合伸明、阿藤敏行、菊地昌枝、中村一隆、近藤健一 「ムライトセラミックスの回収実験」、平成 16 年度東北大学金属材料研究所金属ガラス総合研究センター共同利用報告書、5-6、2005

(16) \* K. Shimoda, H. Miyamoto, M. Kikuchi, K. Kusaba, M. Okuno “Structural evolution of  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  metasilicate glasses by static compression” *Chemical Geology*, 222, 83-93, 2005

(17) K. Kihara, T. Hirose, K. Shinoda “Raman spectra, normal modes and disorder in monoclinic tridymite and its higher temperature orthorhombic modification.” *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 100, 91-103, 2005

(18) \* T. Nakagawa, K. Kihara & S. Fujinami “X-ray studies of structural changes in melanophlogite with varying temperature.” *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 100, 247-259, 2005

(19) \* M. Akaogi, H. Kojitani, H. Yusa, R. Yamamoto, M. Kino, K. Koyama “High-pressure transitions and thermochemistry of  $\text{MGeO}_3$  ( $M=\text{Mg, Zn}$  and  $\text{Sr}$ ) and  $\text{Sr}$ -silicates: systematics in enthalpies of formation of  $\text{A}_2\text{B}_4\text{O}_3$  perovskites.” *Phys. Chem. Minerals*, 32, 603-613, 2005

(20) \* H. Yusa, M. Akaogi, N. Sata, H. Kojitani, Y. Kato and Y. Ohishi “Unquenchable hexagonal perovskite in high pressure polymorphs of strontium silicates.” *American Mineralogist*, 90, 1017-1020, 2005

(21) T. Hongo, A. Matsuda, K. Kondo, K. G. Nakamura, T. Atou “Flyer acceleration by pulsed laser and its application to shock-recovery experiments on  $\text{MnF}_2$ ,” *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 44(7A9), 5006-5008, 2005

(22) \* 阿藤敏行、菊地昌枝 「衝撃圧縮により誘起される多彩な構造と組織の変化—透過電子顕微鏡の衝撃回収実験への応用—」 *高圧力の科学と技術*、15、238-246、2005

(23) J. F. Stebbins, L. Du, K. Kelsey, H. Kojitani, M. Akaogi, and S. Ono “Aluminum substitution in stishovite and  $\text{MgSiO}_3$  perovskite: High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR.” *American Mineralogist*, 91, 2006

(24) \* K. Shimoda and M. Okuno “Molecular dynamics study of  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{MgSiO}_3$  glasses under high pressure” *J. Phys: Condens. Matter*, 18, 6531-6544, 2006

(25) 奥野正幸、下田景士、菊地昌枝、阿藤敏行、福岡清人、川崎雅司、小矢野幹夫、片山信一 「珪酸塩ガラスの衝撃圧縮」、*高圧力の科学と技術*、第 16 巻特別号、176、2006

(26) 木原國昭 「X線回折、ラマン散乱による高温相解析、相転移の研究（シリカ系における熱振動と原子変位）」 *日本結晶学会誌*、48、7-12、2006

(27) \* T. Nakagawa and K. Kihara “Higher-order thermal motion tensor analysis and atom disorder in cubic melanophlogite” *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 101, 14-22, 2006

(28) M. Akaogi, H. Takayama, H. Kojitani, H. Kawaji, T. Atake “Low-temperature heat capacities, entropies and enthalpies of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  polymorphs, and  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  and

post-spinel phase relations at high pressure.” , Phys. Chem. Minerals, 34, 169-183, 2007

( 2 9 ) H.Kojitani, T.Tatsura, M.Akaogi “Aluminum substitution mechanisms in perovskite-type  $\text{MgSiO}_3$ : an investigation by Rietveld analysis” Phys. Chem. Minerals, In press.

( 3 0 ) H.Kojitani, R.Hisatomi and M.Akaogi “High-pressure phase relation and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ” American Mineralogist, In press

## 2. 口頭発表 (発表者名、テーマ名、学会等名、年月日)

(1) M.Okuno, N.Zotov, M.Schmuecker & H.Schneider “Structure of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies.” Conference on Non-Crystalline Inorganic Materials(CONCIM), University of Bonn, Germany, April 8-12, 2003

(2) M.Okuno, K.Takabatake, B.Reynard, T.Atou, Y.Fukuoka, M.Kikuchi and Y.Syono “Structure evolution of albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) glass by shock compression” 19<sup>th</sup> AIRAPT and 41<sup>th</sup> EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Bordeaux, France, 7-11 July 2003

(3) K.Shimoda, M.Okuno, Y.Syono, M.Kikuchi, K.Fukuoka, M.Koyano and S.Katayama “Structural evolution for an obsidian and its fused glass by shock-wave compression” 19<sup>th</sup> AIRAPT and 41<sup>th</sup> EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Bordeaux, France, 7-11 July 2003

(4) 北川結香、奥野正幸、木原國昭、朝田隆二 「珪藻のナノスケール構造とその加熱変化」 日本岩石鉱物鉱床学会、9月28日～10月1日 2003

(5) 奥野正幸、田口忠史、草場啓治 「斜長石組成ガラスの静的圧縮による構造変化」 日本岩石鉱物鉱床学会、9月28日～10月1日 2003

(6) 泉谷健介、奥野正幸、赤荻正樹 「シリカガラスの圧縮による構造変化」 日本岩石鉱物鉱床学会、9月28日～10月1日 2003

(7) T.Hirose, K.Kihara, S.Fujinami, M.Okuno “Crystal structure, Raman spectra and atomic displacements in monoclinic tridymite and its higher temperature orthorhombic phase” 日本鉱物学会 2004 年度年会、岡山、2004 年 9 月 22-24 日

(8) 山本由華、奥野正幸、小矢野幹夫、片山信一 「もみ殻を構成するシリカの加熱変化」 日本鉱物学会 2004 年度年会、岡山、2004 年 9 月 22-24 日

(9) 奥野正幸 「珪酸塩ガラスの静的及び動的圧縮によるナノ構造の変化」 日本セラミックス協会シンポジウム、石川、2004 年 9 月

(10) M.Okuno, N.Zotov and J.Horbach “Are there five- and six-coordinated Al atoms in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses: Reverse Monte Carlo and Molecular dynamics simulations” 20<sup>th</sup> International Congress on Glass, Kyoto, 2004, Sept.

(11) 泉谷健介、奥野正幸、北谷岳士、阿藤敏行、福岡清人 [GeO<sub>2</sub> 及び 80GeO<sub>2</sub>-20GeO<sub>2</sub> ガラスの衝撃圧縮] 日本鉱物学会 2005 年度年会、愛媛、2005 年 9 月 22-24 日

(12) 北谷岳士、奥野正幸 「機械的粉碎による長石の構造変化について」 日本鉱物学会 2005 年度年会、愛媛、2005 年 9 月 22-24 日

(13) 奥野正幸、下田景士、宮本久未、福岡清人、阿藤敏行、菊地昌枝 「CaSiO<sub>3</sub>及びCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ガラスの衝撃圧縮」 日本結晶学会 2005 年度年会、姫路、2005 年 12 月

(14) T. Kitatani, M.Okuno, T.Atou, K.Fukuoka, M.Kikuchi, M.Kawasaki, T.Araki, B.Reynard, M.Koyano, and S.Katayama “Structural change of sanidine crystal by shock compression” International Mineralogical Association Meeting, Kobe, Japan, July 2006

(15) A.Inoue, M.Okuno, H.Okudera, T.Atou, K.Fukuoka, M.Kikuchi, M.Kawasaki, M.Koyano, and S.Katayama “Vitrification of opal by shock compression” International Mineralogical Association Meeting, Kobe, Japan, July 2006

(16) M.Okuno, Y.Kitagawa, R.Asada, and K. Tazaki “Structural change of non-crystalline biogenic silica of diatoms by heat treatment” International Mineralogical Association Meeting, Kobe, Japan, July 2006

(17) 奥野正幸、下田景士、菊地昌枝、阿藤敏行、福岡清人、川崎雅司、小矢野幹夫、片山信一 「珪酸塩ガラスの衝撃圧縮」 第 47 回高圧討論会、熊本、2006 年 11 月 9-11 日

### 3. 出版物（著者名、書名、出版社名、年）

(1) N.Kawai, T.Atou, S.Ito, k.Yubuta, M.Kikuchi, K.G.Nakamura and K.Kondo “The amorphization and disproportionation of mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) under shock compression.” Shock Compression of Condensed Matter-2005, edited by M.D.Furnish et al., American Institute of Physics, 248-251, 2006

# 研究 成 果 概 要

本研究は、高圧力下での珪酸塩ガラスのナノメータスケールの構造やその詳しい物性についての情報を集積し、下部地殻及び上部マントルでのマグマの挙動の解明ならびに隕石の衝突過程や隕石クレータの生成過程の解明の基礎資料とすること目的として行った。つまり、珪酸塩ガラスの静水圧実験ならびに衝撃圧縮実験を行い、圧縮試料を回収し、X線回折法、赤外分光法、ラマン分光法、熱分析及び計算機シミュレーションなどを駆使して、その構造や物性の圧力変化を明らかにした。以下に、本研究で得られた成果の概要を、いくつかの項目に分けてまとめ、さらに、公表された研究論文のうち主要なものを添付する。

## 1、 SiO<sub>2</sub> ガラスの静的圧縮による、ナノの構造の変化

SiO<sub>2</sub> 組成ガラスは、基本的な珪酸塩ガラスでありその常圧での構造については多くの研究がなされている。また、我々のグループではすでに SiO<sub>2</sub> ガラスの衝撃圧縮による構造変化についての研究を行っているが、これと対比するため新たに静的圧縮実験を行い、回収したガラス試料について密度変化ならびに構造変化を調べた。

まず、市販の SiO<sub>2</sub> ガラスを、高圧プレスにより 15GPa まで圧縮し、回収したガラス試料について、密度測定、X線回折測定、ラマン分光測定を行った。静水圧での圧縮により、15GPa で 28.2%の密度増加が観測された。(表 1) 続いて、X線回折測定を行い、得られた回折パターン (図 1) の第一ピーク (FSDP) の圧力変化を調べた。

表 1 静的圧縮 SiO<sub>2</sub> ガラスの密度

圧力・温度	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	増加率 (%)
常温・常圧	2.21 [1]	—
5GPa・400°C	2.37 [1]	7.30
7.5GPa・400°C	2.44 [1]	10.33
10GPa・400°C	2.53 [1]	14.50
15GPa・300°C	2.83 [3]	28.18

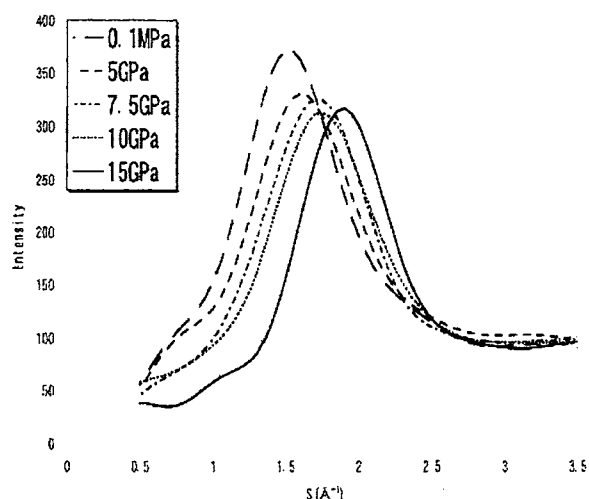


図 1 高密度化 SiO<sub>2</sub> ガラスの X 線回折パターンの第一ピーク (FSDP) の変化



ここで得られた結果から、密度と FSDP の位置の圧力変化を図 2 にまとめた。

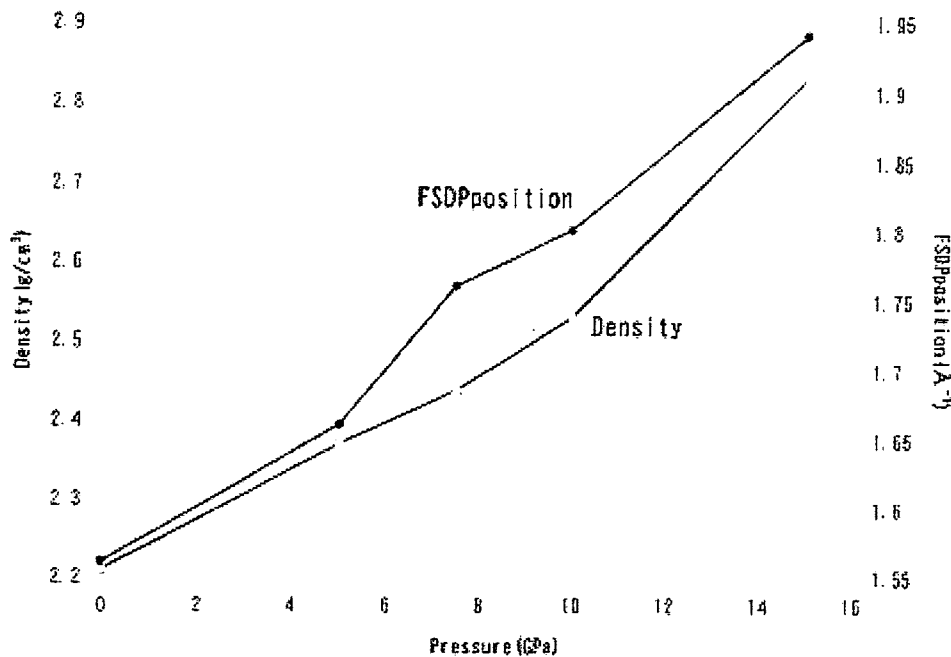


図 2、高密度化 SiO<sub>2</sub> ガラスの密度と FSDP の位置の圧力変化

FSDP の位置は、ガラス中の構造単位の大きさに関連することが従来の研究より明らかにされており、これらの結果は、SiO<sub>2</sub> ガラスの密度増加はガラス中の構造単位が小さくなることと非常によく対応していることを示している。よって、SiO<sub>2</sub> ガラスは圧縮により SiO<sub>4</sub> 四面体の 3 及び 4 員環といった小さいリング構造が増加することにより密度増加したものと考えられる。また、従来の衝撃圧縮による SiO<sub>2</sub> ガラスの高密度化の研究では、密度増加の多くの部分は空隙の減少、四面体ネットワークの結合角 (Si-O-Si 角) の減少及び小さいリング構造の生成が原因と考えられていることから、静水圧による継続的な圧縮では、3 及び 4 員環といった小さいリング構造が生成されやすいことを荒かにした。

## 2、 SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 系ガラスの衝撃圧縮

この研究では、SiO<sub>2</sub> ガラスと類似した構造を持つと考えられている GeO<sub>2</sub> ガラス成分を、SiO<sub>2</sub> ガラスに混合しその衝撃挙動に与える影響を探るために、GeO<sub>2</sub> 及び 80mol%GeO<sub>2</sub>-20mol%SiO<sub>2</sub> ガラスについて衝撃圧縮実験を行い、その構造変化を X 線回折法ならびにラマン分光法により調べた。

熔融・急冷法で作成した、GeO<sub>2</sub> 及び 80GeO<sub>2</sub>-20SiO<sub>2</sub> ガラスを直径 10mm、厚さ 2mm のディスクに成型し衝撃実験に用いた。衝撃実験は、東北大学の一段式衝撃波発生装置を用いて行い、試料を約 15~40GPa の圧力で圧縮した。回収した試料について、X 線回折測定、ラマン分光測定を行った。ラマン分光測定は、北陸先端大学院大学所有の Ramanor T-6400 ラマン分光装置 (Horiba-Jobin Yvon 社) を用いて行った。

X 線散乱強度の FSDP (First Diffraction Peak) の解析により、GeO<sub>2</sub> 成分の増加に伴い、より低い衝撃圧で中距離構造の変化、ならびに衝撃圧の残留熱による構造緩和が生じていることが明らかになった。(図 3) また、ラマンスペクトルの解析により、この中距離構造の変化が、(Si, Ge)O<sub>4</sub> 四面

体のネットワーク構造中の結合角( $\angle T-O-T$ :  $T=Si, Ge$ )の減少ならびに $(Si, Ge)_4O_4$ 四面体の3員環構造の増加であることを明らかにした。また、これらの構造変化は、より高い圧力での衝撃圧縮でその残留熱により緩和され、ガラス構造は衝撃前の状態に近づくことも分かった。ラマンスペクトルの解析からも、これらの構造変化と構造緩和が生じる衝撃圧は $GeO_2$ 成分の増加に伴い低下することが確認された。これは、 $Si^{4+}$ に比べ $Ge^{4+}$ のイオン半径が大きいため、 $Ge-O$ 結合は $Si-O$ 結合よりその結合力が弱く、 $(Si, Ge)_4O_4$ 四面体の再編が容易であるためと考えられる。また、ラマンスペクトルの $\nu=420\text{cm}^{-1}$ 付近のバンドの波数の変化から、 $GeO_2$ 成分の増加に伴い $\angle T-O-T$ の変化が小さくなることを見出された。これは、未衝撃の $GeO_2$ ガラスが $SiO_2$ ガラスよりコンパクトな構造をしているためであると思われる。(図4)

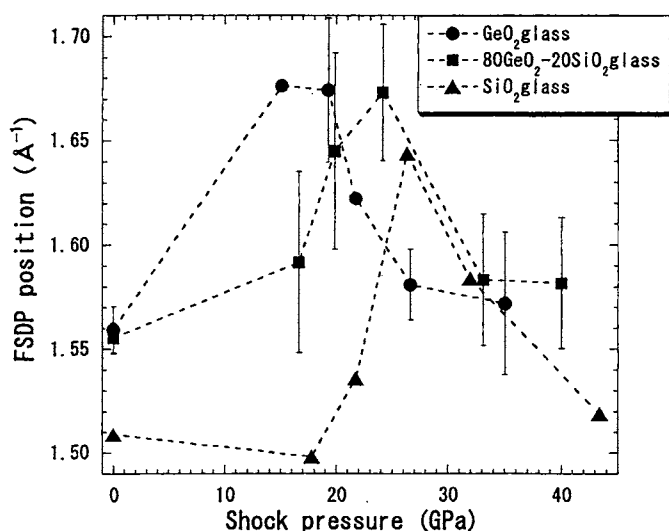


図3  $GeO_2$ 及び $80GeO_2-20SiO_2$ ガラスのFSDP位置の圧力変化  
(▲は $SiO_2$ ガラスのデータ、Shimada et al., 2002より引用)

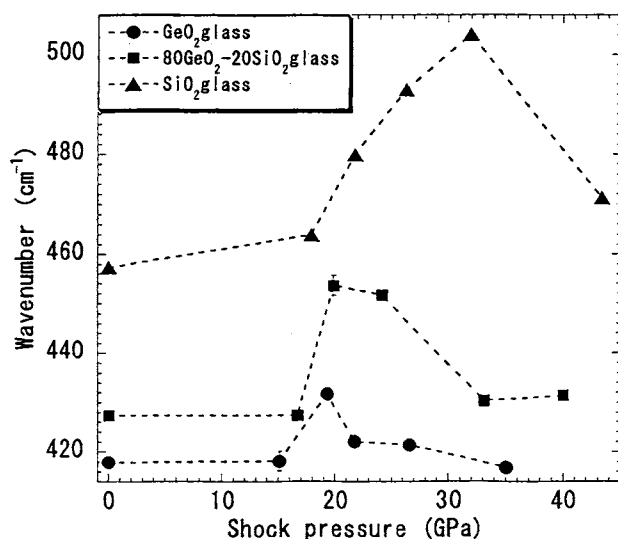


図4  $GeO_2$ 及び $80GeO_2-20SiO_2$ ガラスのラマンスペクトルの $\nu\approx 420\text{cm}^{-1}$ バンドの振動数の圧力変化 (▲は $SiO_2$ ガラスのデータ、Okuno et al., 1999より引用)

### 3、 斜長石組成 (Ab:NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-An:CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ガラス構造の圧力変化

#### (1) 静水圧縮による構造変化

プレスにより 7.7GPa までの静水圧下で圧縮された斜長石ガラスの密度測定、X線回折測定ならびにラマン測定は、本研究に先立って行っていたが、本研究を通じて詳しい解析を行った。表 2 に測定で得られた密度を示す。また、図 5 は、圧力と密度の関係をグラフで示した。

まず、常温での圧縮では、密度増加は殆どなく、またラマンスペクトルにも変化が見られないことから常温での圧縮は弾性圧縮であり、圧縮中は四面体ネットワークの結合角 (T-O-T 角 : T は Si と Al) の減少が起こっていると思われるが、圧力の開放に伴いその構造は常圧の構造に戻ったものと思われる。

500℃で圧縮したガラスについては 4.0GPa で 7~9%、7.7GPa で 15~17%の密度増加が観測されている。しかし、詳細に比較すると 4.0GPa では Ab ガラスの密度増加が大きく、7.7GPa では Ca を含むガラスのほうが密度増加が大きくなっている。

表 2 斜長石組成 (NaAl Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O) ガラスの静的圧縮による密度変化

圧縮条件 圧力・温度	Ab glass NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Lab glass (Na <sub>0.5</sub> , Ca <sub>0.5</sub> )	An glass CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
非圧縮試料	2.390(9)	2.539(6)	2.700(8)
4.0GPa・500℃	2.600(4) +8.8%	2.745(5) +8.1%	2.894(6) +7.2%
7.7GPa・500℃	2.76(1) +15.5%	2.959(9) +16.5%	3.144(6) 16.4%
7.7GPa・室温	2.400(7) +0.4%	2.551(5) +0.5%	2.72(1) 0.7%

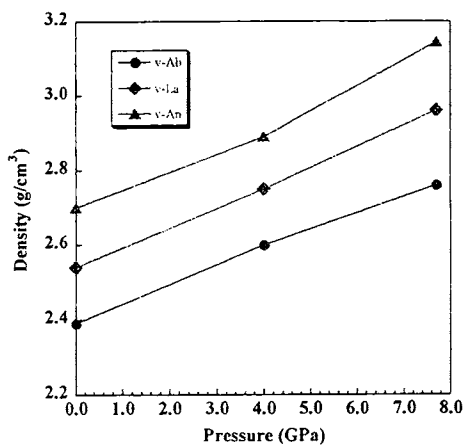


図 5 斜長石ガラスの密度の圧力変化

次に、圧力変化に伴う、ラマンスペクトルならびにX線回折パターンの第一ピーク（FSDP）の位置の変化を以下に示す。

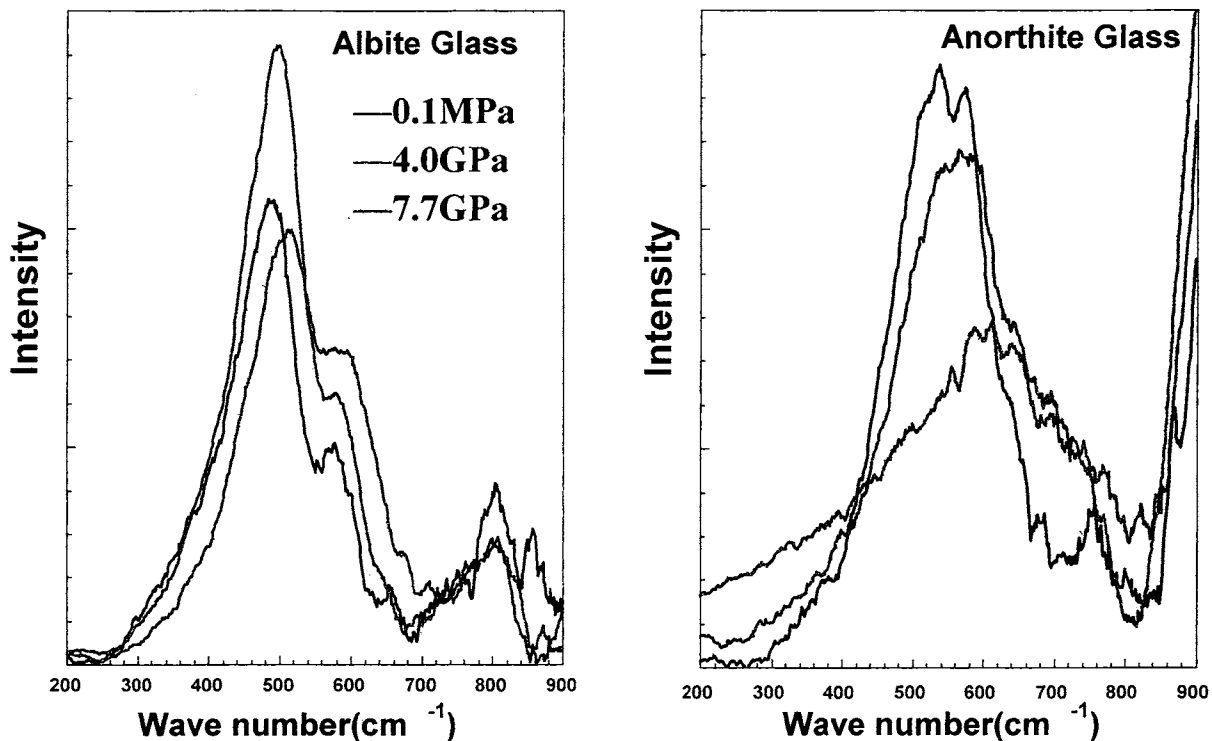


図6 Albite (Ab) ガラス及び Anorthite (An) ガラスのラマンスペクトルの圧力変化

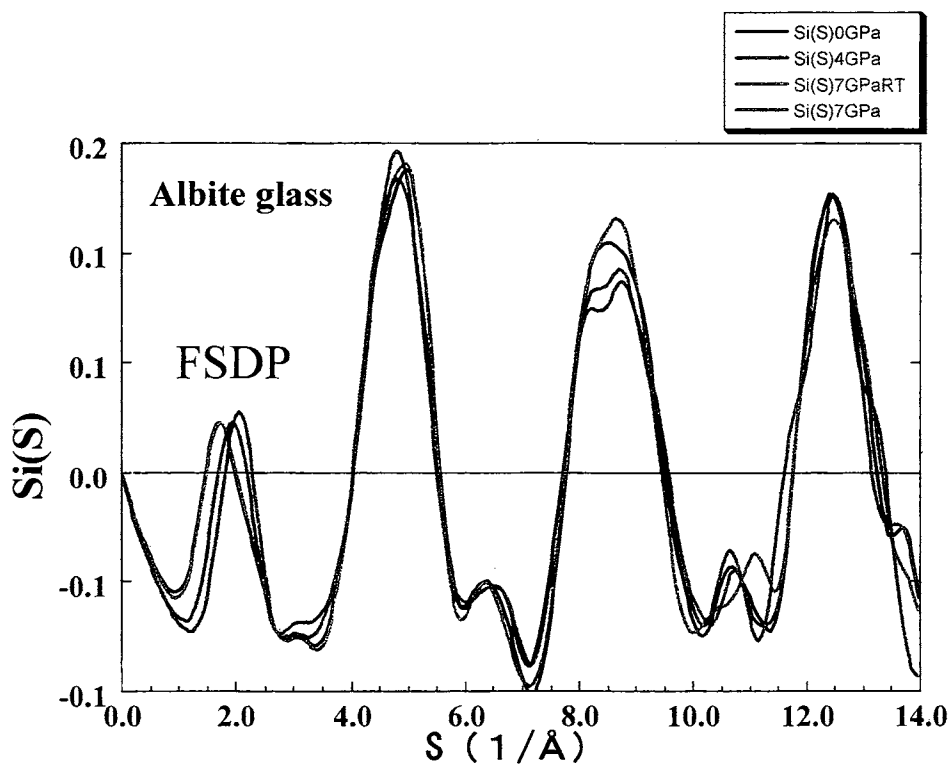


図7 Albite (Ab) ガラスの Si (S) 曲線と FSDP の圧力変化

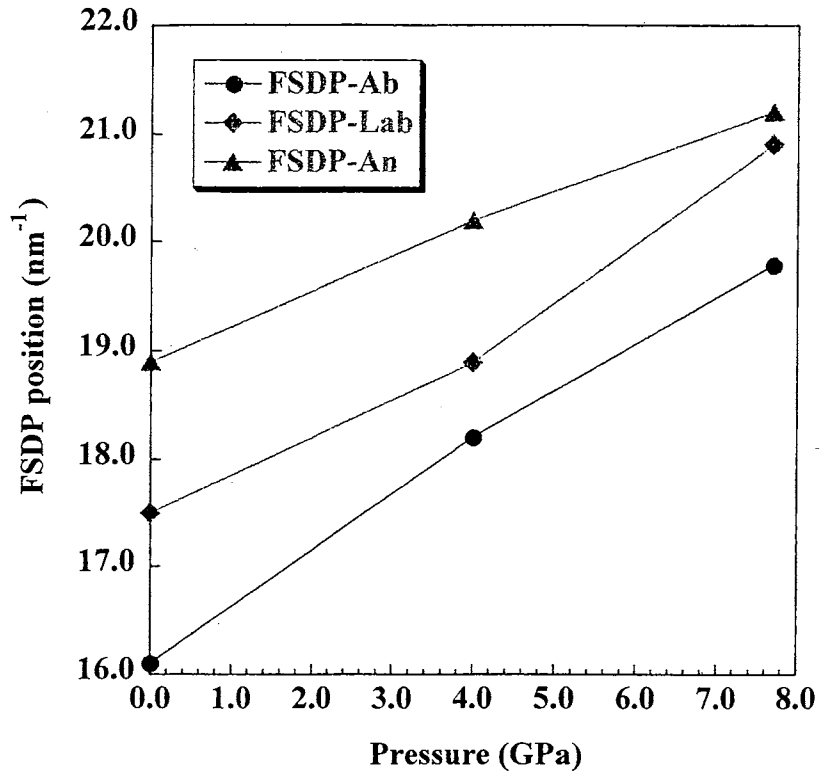


図8 FSDP 位置の圧力変化

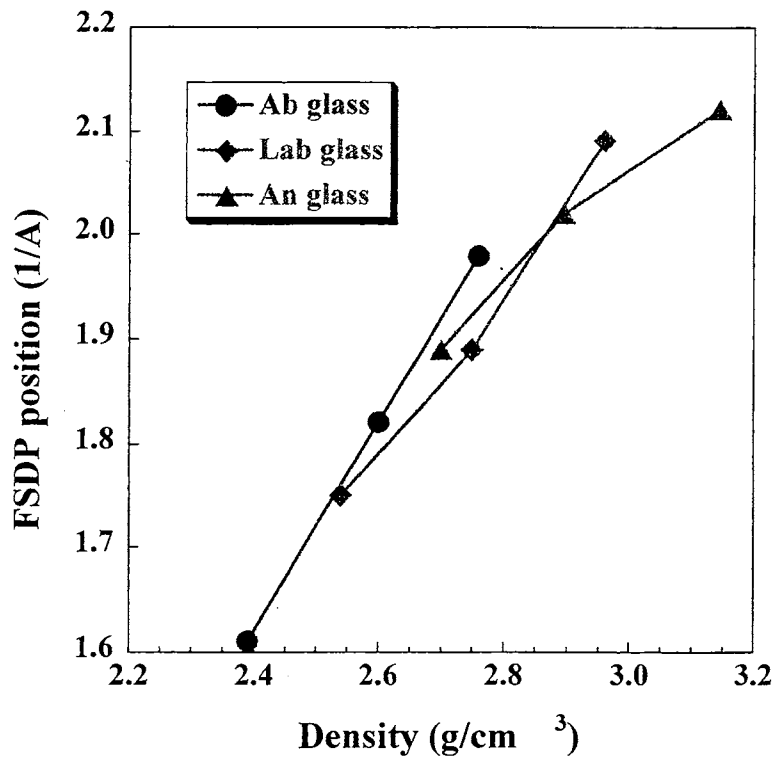
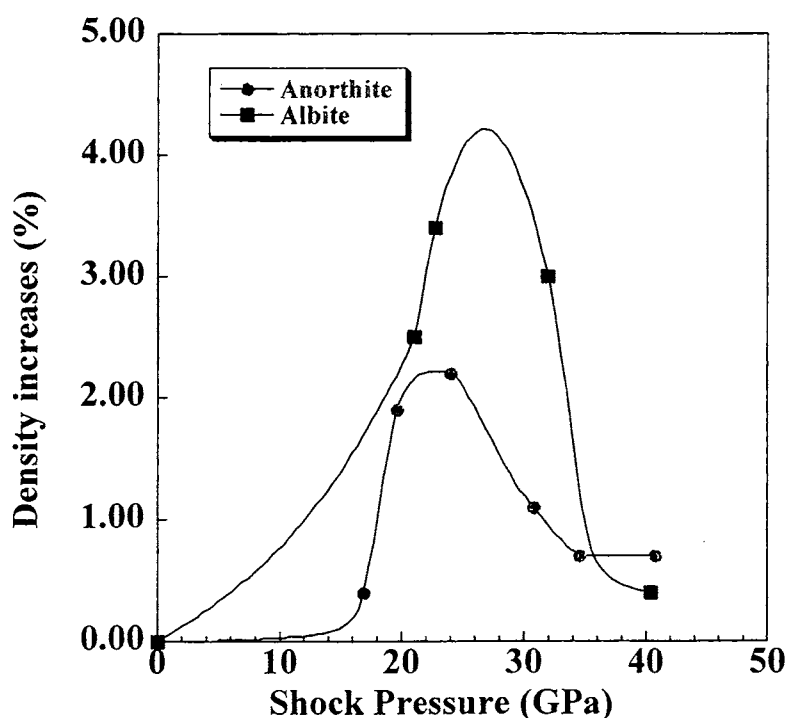


図9 FSDP 位置と密度の関係

ラマンスペクトルの変化から圧力の増加に伴い、Ab glass では四面体結合角 (T-O-T 角) の減少と四面体の 3 員環の増加が、Lab glass では T-O-T 角の減少と 3 員環の増加ならびに  $TO_4$  四面体のネットワーク構造の減少と 6 配位 Al の出現が、An glass では T-O-T 角の減少と  $TO_4$  四面体のネットワーク構造の崩壊並びに 6 配位 Al の増加が密度増加に関係していることが示唆される。他方 FSDP の位置の圧力変化は、Ab ガラスのほうが An ガラスより変化が大きい (図 8)。また、密度変化に対する FSDP 位置の変化も Ab ガラスで大きくなっている。これらのことから、Ab ガラスでは、Al, Si の配位数はほぼ 4 であり、 $TO_4$  四面体の結合角の減少と四面体の 3, 4 員環の生成により密度増加が起こっていると考えられる。一方、An ガラスでは、従来の研究から、常圧での構造ですでに  $TO_4$  四面体の 4 員環が主たる構造で、 $TO_4$  四面体のリングの縮小は起こりにくくそのため FSDP の変化が小さいと考えられ、つまり An ではリング構造の縮小による密度増加は小さいことが分かる。そのため、より高圧側での密度増加は、6 配位の Al の生成によるものであると考えられる。

## (2) 衝撃圧縮による構造変化

斜長石組成のガラスの衝撃圧縮実験については、従来までに An ガラス、Lab ガラス及び Ab ガラスについて研究を行っており、それらの結果に新しい衝撃実験の結果を加えて、斜長石ガラスの衝撃圧縮について以下のように取りまとめた。



Density increase of albite and anorthite glasses

図 10

3つのガラスとも約 25GPa の圧縮で密度が最大になり (図 10)、より高圧力では密度が再び減少し始め、40GPa 以上の圧縮で非圧縮ガラスの密度に戻る。この密度変化は、ラマンスペクトルの解析から約 25GPa の圧縮では四面体ネットワークの結合角の減少及び  $TO_4$  四面体の 3 ないしは 4 員環といった小さいリング構造の形成で密度が増加するものの、40GPa 以上の圧縮による温度上昇 (残留

熱の増加)により、高密度構造のアニーリングがおこり構造が緩和され圧縮前の構造に戻ったものと考えられる。40GPaでの残留温度は約900度と推定された。また、衝撃圧縮での最大密度増加率は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 及び $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 組成ガラスでそれぞれ11%、4.4%及び2.4%であった。これらの相違は、それぞれの非圧縮ガラスのナノ構造の違いに由来するものと結論付けた。つまり、 $\text{SiO}_2$ ガラスは $\text{SiO}_4$ 四面体の6員環構造を基本とし、大きい空隙を持つが、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 組成ガラスでは骨格構造は $\text{SiO}_2$ ガラスに類似するが空隙の一部を $\text{Na}^+$ イオンが埋めるため、さらに $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 組成ガラスでは骨格構造が $\text{SiO}_2$ ガラスとは異なるコンパクトな $\text{TO}_4$ 四面体の4員環構造を基本とし、その空隙を $\text{Ca}^{2+}$ イオンが埋めるため $\text{SiO}_2$ ガラスに比べ、圧縮されにくかったものと考えられる。

#### 4、 黒曜石 (Obsidian) の衝撃圧縮による構造変化

天然の火山ガラスである黒曜石については、我々のグループですでに常温・常圧下での構造ならびに静水圧での圧縮による構造変化について研究を行ってきた。本研究では、さらに天然のガラスの衝撃圧縮による挙動ならびに、黒曜石に含まれる微小結晶(クリスタライト)の衝撃圧縮への影響を明らかにするために、黒曜石の衝撃圧縮実験を行った。回収試料について、X線回折法、ラマン分光法によりその構造変化を明らかにした。その結果、クリスタライトの存在が、衝撃圧縮挙動に少なからず影響を与えることを見出した。

(添付論文(6)Shimoda et al., 2004 参照)

#### 5、 $\text{CaSiO}_3$ - $\text{MgSiO}_3$ 系ガラス構造の圧力変化

##### (1) 静水圧縮による構造変化

$\text{CaSiO}_3$ 及び $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ガラスを、500°Cで7.5Gpaまでの静水圧で圧縮をし、7.5Gpaで約5%の密度増加が観測された。その構造変化をX線回折法、ラマン分光法ならびに分子動力学計算によって調べ、 $\text{SiO}_4$ 四面体の3,4員環の増加が密度増加に寄与していることを明らかにした。

(添付論文(16)Shimoda et al., 2005, (24)Shimoda et al., 2006 参照 参照)

##### (2) 衝撃圧縮による構造変化

$\text{CaSiO}_3$ 及び $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ガラスを、それぞれ36及び38Gpaまでの圧力で衝撃圧縮を行った。回収試料について密度測定、ならびにX線回折、ラマン分光測定を行った。

重液法で測定した密度は、2つのガラスともほとんど衝撃圧には依存せずほぼ一定の値を示した。X線回折測定の結果から、計算した動径分布曲線(RDF(r))から、これらのガラスでは $\text{SiO}_4$ 四面体が構造の基本をなし、平均のSi-O-Si角は約 $150^\circ$ であり、衝撃圧による大きな違いは認められなかった。さらに、回折強度曲線のFSDP(First Sharp Diffraction Peak)の位置は20Gpa前後の圧力でわずかに高角度側へシフトする程度で、明瞭な圧力変化は認められなかった。このFSDPの位置(S1)から導かれる $dm=2\pi/S1$ (averaged cell dimension)は数Å程度の中距離構造単位に対応し、これらのガラスでは、衝撃圧縮による中距離構造の変化も小さいと考えられる。ラマンスペクトルについても、大きな圧力変化は認められない。例えばFig. 11に示した $640\text{cm}^{-1}$ バンド位置の衝撃圧力による変化は、Si-O-Si角の変化に対応するが、 $\text{CaSiO}_3$ 及び $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ガラスではその変化は $6\text{cm}^{-1}$ 以下で、 $\text{SiO}_2$ ガラスの衝撃圧縮での変化の値(約 $45\text{cm}^{-1}$ )に比べて非常に小さいことが分かった。

以上の結果から、鎖状 $\text{SiO}_4$ 四面体が基本構造であると考えられる $\text{CaSiO}_3$ 及び $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ガラスで

は、衝撃圧縮で構造変化が起こるものの、衝撃圧縮後の残留熱により大きな構造緩和がおり、もとのガラスと同じ構造に戻ったものと推定される。

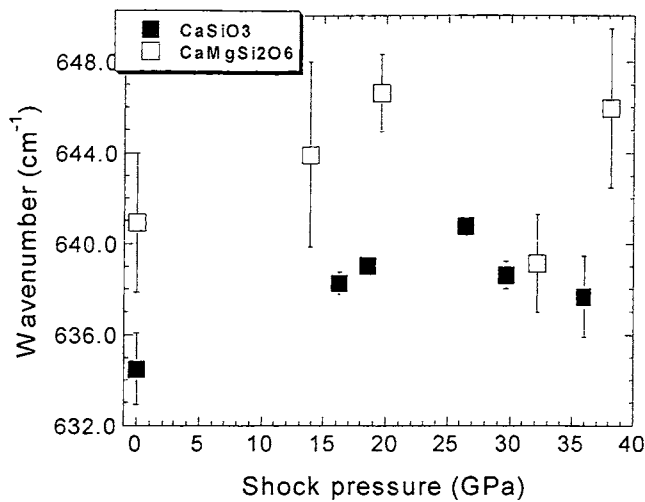


図 11 Frequency variation of 640cm<sup>-1</sup> band of Raman spectra

## 6、 オパールの衝撃圧縮による構造変化

オパールについて、38Gpa までの衝撃圧縮実験を行いそのナノスケールの構造変化を明らかにした。その結果オパールは 20-30Gpa の衝撃圧縮で約 20%密度が増加し、より高圧では再び密度が減少することを見出した。X線測定の結果から、衝撃圧縮によるオパール中に含まれる結晶様の構造は失われ無秩序構造に変化することを明らかにした。

## 7、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの構造とムライト(3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)の衝撃圧縮

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの構造を、X線回折法、赤外分光法ならびにラマン分光法により詳細に研究し Al 原子の多くは 4 配位でありトリクラスターを形成している可能性が高いことを明らかにした。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の結晶相であるムライトの衝撃圧縮実験を行い、40GPa 以上で部分的に非晶質化し、65Gpa の圧縮ではムライトが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と SiO<sub>2</sub>に分解することを明らかにした。(添付論文(12)Okuno et al. 2005、出版物(1)Kawai et al. 2006 参照)

## 8、 珪酸塩鉱物の高圧力下での相変化についての研究

(添付論文(4)Sugawara & Akaogi 2003, (7) Akaogi et al. 2004, (8) Akaogi et al. 2004, (19)Akaogi et al. 2005, (20)Yusa et al. 2005 参照)

## 9、 SiO<sub>2</sub> 鉱物の高温での相変化についての研究

(添付論文(11)Hirose et al. 2005, (18)Nakagawa et al. 2005, (27)Nakagawa & Kihara, 2006 参照)

## 10、 その他の研究

衝撃誘起による物質の構造と組織の変化について、透過型電子顕微鏡による研究のまとめを行った。

(添付論文 (22) 阿藤・菊池, 2005)