

受入年度 平成 26 年

課題名 シリカ多形の DAC による加圧実験

---

追加嘱託研究員氏名 鹿山 雅裕

所属・職名 神戸大学理学研究科・特別研究員

受入教員 富岡 尚敬

シリカ多形、特にモガナイトの DAC による加圧実験から、圧力増加に伴うシリカガラスへの相転移過程の解明を試みた。モガナイトは単斜晶系 (I2/a) に属するシリカ多形の一つである。含水量が高く (0.1 から数 wt.%)、コーサイトと同様に四員環構造をなすことなど、他のシリカ多形には認められない特異的な性質を有する。そのため、このような性質が高圧相やガラス化への相転移過程にどのように寄与するかについては物質科学的に重要なテーマである。DAC による加圧時の XRD その場観察 (Léger et al. 2001) では、モガナイトは 25 GPa 以上で完全にガラスに相転移するものの、25-30 GPa 以下の加圧であれば減圧時にガラスの一部がモガナイトに戻る現象を報告している。また、45 GPa 以上に達した試料ではガラスからモガナイトへ戻る相転移は生じない。しかし、高圧条件下においてモガナイトの XRD パターンは不鮮明であることからガラス化過程に関する詳細な議論は得られていない。そのため、本研究ではモガナイト固有の信号を容易に検出かつ区別することのできるラマン分光法を用いて DAC によるその場観察を試みた。

ラマンその場観察の結果、 $504\text{ cm}^{-1}$  に位置するモガナイト固有のピークは、圧力の増加に伴い長波長側へシフトする。これは加圧に伴う O-Si-O 伸縮振動 (A1) の原子間距離の変化に起因する。波数の圧力依存性は傾きが 23 GPa 以上で緩やかとなることから、モガナイトの圧縮特性もしくは構造に変化が生じたと示唆される。また、その場観察から 23 GPa 付近でラマンピークの強度に急激な減少がみられ、さらに回収物のラマン分析からも 23 GPa 以上の加圧試料において同様の強度の減少が確認される。23 GPa 以上の回収物から高密度シリカガラスの信号が得られており、モガナイトの一部がガラス化したと推察される。37-42 GPa 以上の試料では、その場観察および回収物ともにモガナイトのピークは得られていない。回収物に関しては高密度ガラスの信号のみが検出される。このことからモガナイトがガラスに完全に相転移したと示唆される。XRD その場観察に関する先行研究とは大きく異なる結果が得られ、特に 25-30 GPa 付近のガラスからモガナイトへ戻る相転移については、一部ガラス化が生じているに過ぎないことが判明した。さらに Hemley et al. (1988) は石英からガラスへの相転移が開始する圧力を 20-25 GPa、コーサイトからガラスを 30-35 GPa としており、この間にモガナイトの転移圧力が位置すると示唆される。このことは、シリカ多形のガラス化過程において六員環構造をなす結合の破断が生じやすく、四員環構造に関係する結合は高圧条件でないと破断しないと考えられる。