

シリカガラスの高温高圧下における密度と弾性波速度変化

2014

鈴木 綾子

兵庫県立大学大学院生命理学研究科

## 目次

要 旨	4
第一章 はじめに	5
1-1 二酸化ケイ素	5
1-2 ガラス状態	6
1-3 シリカガラス	7
1-4 本研究の目的と手法の検討	11
第二章 放射光による弾性波速度測定	15
2-1 高温高圧放射光実験の概要	15
2-2 超音波測定システムについて	18
2-2-1 測定の概要	18
2-2-2 超音波用セルの作成	20
2-3 データ解析及び補正について	24
2-3-1 パルスエコーオーバーラップ法(PEO)	24
2-3-2 ボンド補正	26
2-3-3 弾性波速度と密度の計算	27
2-4 結果および考察	29
2-4-1 常温における加圧実験	29
2-4-2 加圧後加熱実験	29
2-4-3 等温圧縮実験	31

第三章 シリカガラスの高温高圧における弾性波特性の検証	33
3-1 再加圧実験	33
3-2 浮沈法による密度測定	34
3-3 高温高圧下における密度	35
3-4 高密度化シリカガラスのラマン散乱スペクトル	36
第四章 まとめ	37
謝辞	39
参考文献	41
Tables 1-3	46-49
Figures 1-25	50-76

## 要 旨

シリカ( $\text{SiO}_2$ )は地球表層及び内部の最主要構成成分であり、故にシリカガラスの構造及び物性を詳細に求めることは地球科学的及び工学的に極めて重要である。シリカガラスは高温高压下において、次のような極めて興味深い物性を示す。すなわち室温において、シリカガラスの弾性波速度は圧力とともに減少し、約 3 GPa で最小値をとり、その後増加に転じる。さらに圧力をかけていくとき、シリカガラスは約 9 GPa までは可逆的にふるまうがそれ以上の高压により非可逆に高密度化する。また加熱を行うとより低い圧力下でも高密度化ガラスが得られる。この高密度化については、分子動力学シミュレーション及び高压実験に基づいて、非晶質-非晶質間の一次相転移であるという報告もあるが、最終的な結論は得られていない。加えて、高压下で熱膨張が負になるとの実験結果も報告されているが、これについても再確認が必要である。しかしながら弾性波速度測定については、これまで技術的な困難により、常温高压、あるいは、常圧高温での実験報告はあったが、地球科学的により重要な高温かつ高压下における実験的研究はなかった。一方ごく最近、放射光と超音波測定およびマルチアンビル型高压発生装置を組み合わせることにより高温高压下での弾性波速度を精密に求める手法が開発され、この手法を応用することによって高温高压下におけるシリカガラスの弾性波速度を測定することが初めて可能になった。

実験は SPring-8 BL04B1 設置のマルチアンビル型高压発生装置(SPEED-1500)を用いて行い、超音波測定と X 線ラジオグラフィを組み合わせることにより高温高压下での弾性波速度を正確に測定した。放射光高温高压 X 線回折は白色光と Ge-SSD を用いたエネルギー分散法で行い、種々の温度圧力条件下における試料の長さは放射光と CCD カメラによる直接測定に基づいて求めた。NaCl の X 線回折データに基づいて圧力値を求めた。超音波のトラベルタイムはパルスエコーオーバーラップ法によって求めた。本研究では(1)室温における 5.2 GPa までの圧縮、(2)圧力をかけ負荷を一定に保ち 1200 K まで温度を上昇させる、(3) 500、650 及び 800 K の高温下における 6 GPa までの等温圧縮、の 3 種の実験を行なった。

高温高压下における放射光実験においてシリカガラスの P および S 弾性波速度は 6 GPa、800 K までの範囲で明らかな不連続は見られず連続的に変化した。すなわち、以前に示唆されていたような、非晶質-非晶質間の一次相転移は何ら観測されなかった。また、シリカガラスの P および S 弾性波速度は、500、650 及び 800 K のいずれの高温下においても常温の場合と同様に 2-4 GPa 付近に最小値を取ることが初めて明らかになった。さらにシリカガラスを再加圧（即ち 2 度目の圧縮）する実験によって一度高密度化したシリカガラスが弾性的、可逆的にふるまうことを確かめ、このことを利用して高温高压下での密度を求めた。その結果、6 GPa までの全ての圧力領域について、300 から 800 K にわたってシリカガラスは高压下で負の熱膨張を示すことが実験的に明らかになった。

## 第一章 はじめに

### 1-1 二酸化ケイ素

二酸化ケイ素は、化学式 $\text{SiO}_2$ で表される地球に存在する最も基本的な酸化物のひとつである。天然に産する二酸化ケイ素の結晶にはクォーツ、トリディマイト、クリストバライト、コーサイト、ステイショバイトを含む。クォーツとクリストバライトには低温型( $\alpha$ )と高温型( $\beta$ )があり、またトリディマイトは多くの結晶系をもつ。 $\alpha$ クォーツは常温常圧において安定であり、トリディマイトとクリストバライトは高温において、コーサイトとステイショバイトは高压において安定領域をもつ。 $\alpha$ クリストバライト、トリディマイト、コーサイト、ステイショバイトは常温常圧において準安定相として存在する(Heaney 1994, Hemley *et al.* 1994)。

常圧下における二酸化ケイ素の基本的な構造は、ケイ素Siを中心として酸素Oを各頂点に配した四面体が酸素Oを共有して連なった形をしている。このシンプルな構造をもつ物質は、地球科学的にも工業的にもあらゆるケイ酸塩化合物研究の出発点となるものである(Mysen and Richet 2005)。加えて、マントル上部の圧力で安定となるステイショバイトは六配位のケイ素を含む $\text{SiO}_6$ 八面体からなる。

あるマグマが徐々に冷えていくとき、そのマグマの組成によって晶出する温度や鉱物が異なり、晶出した鉱物から重力により沈殿し元のマグマの組成は変化していく。

マグマ中に含まれる二酸化ケイ素の割合は初生マグマでは40-50 wt%、上記の結晶分化作用を経たマグマでは75 wt%にもおよび、その割合が大きいほど粘性が大きい。これは、二酸化ケイ素の割合が増えるにつれて二酸化ケイ素を構成する $\text{SiO}_4$ 四面体が酸素を共有して重合していくためである。このようにマグマの物性を決める主成分として二酸化ケイ素は大きな役割を果たしておりこの基本的な四面体構造をもつ物質に対する理解が深まることは地球科学的に大変重要である。

マグマが噴火などによって急冷されると、結晶ではなく非晶質のガラスとなる。ガラスは多くが二酸化ケイ素を主成分とする。天然のガラスにはマグマが急冷されてできたオブシディアン（黒曜石）や、隕石の衝突の際に発生する熱により溶けた物質が空気によって急冷されてできたと考えられているテクタイトなどがある。ガラスは急冷によって得られるため液体の状態に似た構造を保ち、結晶のような周期構造をもたないが機械的には固体としてふるまう。ガラスは陶磁器や青銅器などとならんで人類によって使用されたもっとも古い材質のひとつでもある。

## 1-2 ガラス状態

ガラスとなる液体を急冷すると融点を下回ってもまだ液体のままとなる。さらに温度が下がるとこの過冷却液体は急激に粘度を増し、このことによって結晶へと再構成されることが難しくなりその結果非晶質となる。これをガラス転移といい、この転移が起こる温度をガラス転移温度という。そしてその温度は冷却速度により異なる。この時間依存性は構造緩和が測定のタイムスケールでは測れないことによる。ガラス転移が起

この温度はガラス転移温度( $T_g$ )と呼ばれ、温度に対してある物性値（体積、エンタルピー、密度や屈折率など）を図示した時ガラスと液体の曲線の交点として定義される。 $T_g$ は、実験のタイムスケールでは冷却速度が速いほど高くなり、冷却速度が遅いほど低くなる。このことはガラス転移が動的で非平衡なことを示している。なお、Angell (1988) は実験室で粘度を測定できなくなる温度、つまり構造緩和にかかる時間が実験のタイムスケールを越える温度を標準のガラス転移温度と定義している。

### 1-3 シリカガラス

ガラス状態の二酸化ケイ素はシリカガラスと呼ばれ地球科学的にも工業的にもその物理的特性を大変広範囲にわたり研究されてきた。構造的特性を始め熱力学的、光学的、電気的あるいは機械的性質など、さまざまな方面から実験および理論・シミュレーションによるアプローチがなされている。シリカガラスはそのシンプルな組成にもかかわらずさまざまな特異性をもつ。

たとえばシリカガラスは非常に小さい体積熱膨張率(以下単に熱膨張率と呼ぶ)をもつ。すなわちシリカガラスの熱膨張率は0-1373 Kに渡って測定されておりその値は273 Kで $1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Beattie *et al.* 1941)、1273 Kで $1.4\text{-}1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Oishi and Kimura 1969)と通常の酸化物の固体( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ のオーダー)に比べて一桁以上小さい。

さらにシリカガラスは高温高圧下において負の熱膨張を示す、つまり加熱によって体積が減少するということが報告されている(El'kin *et al.* 2002, Katayama and

Inamura 2003)。通常の物質であれば加熱によって体積は増加するが、 $\text{SiO}_2$ の結晶である $\beta$ クオーツも常圧において負の熱膨張率をもつ (Kikuchi *et al.* 1997, Welche *et al.* 1998)。

加えて、常圧において通常の固体の体積弾性率は温度上昇とともに減少するが、シリカガラスの体積弾性率は温度とともに逆に増加することが知られている (*e.g.* Bucaro 1974, Fukuhara and Sanpei 1994, Polian *et al.* 2002)。また等温条件下で体積弾性率は通常圧力とともに単調に増加するがシリカガラスの体積弾性率は常温下で約 2-3 GPaの圧力まで減少し、最小値をとってその後増加に転じる (*e.g.* Suito *et al.* 1992)。

地球科学的に重要な意味をもつ高圧下において、シリカガラスは弾性波速度についても特異的な物性を示す。すなわち常温で加圧したとき約 2-3 GPaまでは弾性波速度は減少していき、2-3 GPaにおいて最小値をとり上昇に転ずる (Kondo *et al.* 1981, Grimsditch 1984, Schroeder *et al.* 1990, Suito *et al.* 1992, Polian and Grimsditch 1993, Zha *et al.* 1994, El'kin *et al.* 2002, Tsiok *et al.* 1998)。この 3 GPa 付近の特異な現象は超音波法をはじめブリルアン散乱や歪みゲージなどの多くの手法で確認されている。Fig. 1ab)に例を示す。

さらに加圧を続けると、室温で 9 GPa までの圧力下ではシリカガラスの弾性波速度は可逆的に増加する。この圧力範囲で不可逆的な密度変化がないことも報告されている (Arndt 1983)。ところがさらに加圧していくと、約 9 GPa からは不可逆的にふるまい、弾性波速度は減圧しても元のパスを通らず約 2-3 GPa に最小値をもつこともない (*e.g.* Bridgman and Simon 1953, Grimsditch 1984, Polian and Grimsditch 1993, Zha *et al.*

1994)。可逆から不可逆的にふるまうようになる圧力は、非静水圧性の程度により大きく影響を受けるとの報告がある(*e.g.* Brückner 1970)。

室温で約9 GPa以上の圧力をかけたのち試料を回収するとシリカガラスは高密度化したまま回収される。1984年にはGrimsditchがシリカガラスの常温17 GPaまでのブリルアン散乱による実験を行い、この高密度化をシリカガラスのポリアモルフィズム(アモルファス間の相転移)であるとした。例えば室温において16 GPaの圧力をかけ回収した試料には元の密度 $2.20 \text{ g/cm}^3$ と比べて約20%の高密度化が起こっている(Susman *et al.* 1991)。

シリカガラスが可逆的にふるまうかどうかは、圧力のほかに温度にも大きく依存する。たとえば高圧下で加熱を行うと室温よりも低い圧力で高密度化する。室温において7.4 GPaまで加圧して減圧すると元のシリカガラスの密度に戻るが、この圧力下において973 Kまで加熱した後に回収すると元のシリカガラスに比べ約20%高密度化したガラスが得られる(Inamura *et al.* 1998)。Arndt and Söffler(1969)は圧力2GPaから6GPa、温度473 Kから1073 Kの温度圧力条件でシリカガラスを高密度化させる実験を行い、試料を常温常圧に回収した。その結果、温度を一定とすると高圧を経た試料の方が高密度化の度合いも大きく、圧力を一定とすると高温であるほど高密度化することを明らかにしている。このArndt and Söffler(1969)の結果をFig. 2に示す。

この高密度化においては $\text{SiO}_4$ 四面体の大きさ、つまりSiO間の距離とOSiO角度(短距離構造)はほとんど変化しておらず、 $\text{SiO}_4$ 四面体同士の角度の連なり、すなわち

SiO<sub>4</sub>四面体が作る中距離構造（たとえば環状構造など）の不可逆な変化によるもの記述がある（*e.g.* Inamura *et al.* 2004）。

最近、氷やリンにおいて液体-液体間やアモルファス-アモルファス間の相転移が観測され(Poole *et al.* 1997, Mishima and Stanley 1998, Katayama *et al.* 2000)液体やアモルファスにも固体と同様に相転移が起こることが知られるようになると、シリカガラスに関しても分子動力学法によるシミュレーションに基づいて前に述べた高密度化はアモルファス-アモルファス間の一次の相転移ではないかとする指摘がなされた(Lacks 2000)。その翌年、ピストンシリンダーによる高温高圧実験よりシリカガラスを約3.6 GPaにおいて加熱したとき約953 Kで体積が不連続に変化した(ピストンシリンダーの変位の変化)すなわち一次相転移が起こったとする報告がなされた(Mukherjee *et al.* 2001)。この研究では相転移の際にラマン散乱スペクトルの急激な変化も観測されている。しかしながらこの一次の相転移はその後のX線による研究では観測されておらず、未だ最終的な結論は得られていない(Inamura *et al.* 2004)。

また今回の研究では6 GPa以上の圧力領域については触れないが、常温10 GPa以上の高密度化については、シリコンの配位数に関する議論がある。すなわち高密度化や熱弾性的性質の変化は、ガラス中のシリコンの配位数変化によるといわれてきた。とりわけ、4配位の $\alpha$ クォーツから6配位のスティショバイトへの相転移に準えて扱われることが多い。しかしながらこの4配位から6配位への変化がどの圧力で起こるかについては、

実験あるいは理論の細かな差異によって15 GPa (Liang *et al.* 2007)、10-22GPa (Lin *et al.* 2007)、20 GPa以上(Williams and Jeanloz 1988)、20-35 GPa(Sato and Funamori 2010)、74 GPa以上(Fukui *et al.* 2008)、と諸説がある。これらの差異はガラスの構造解析の困難さを示すものであろう。

#### 1-4 本研究の目的と手法の検討

高温高圧下で実験により物質の密度、構造、相転移などに関する手がかりを得るには多くの方法があるが、シリカガラスに関してこれまで用いられてきた方法は主に弾性波速度測定、X線回折、およびダイヤモンドアンビルセル(DAC)による直接観察などがある。

シリカガラスが3.6GPa、953K付近で一次相転移を起こすとすれば、弾性波速度に顕著な変化が現れるはずである。しかしながらシリカガラスの弾性波速度についての従来の報告は高温常圧(Polian *et al.* 2002) あるいは常温高圧(Kondo *et al.* 1981, Suito *et al.* 1992) におけるもののみで高温かつ高圧における実験データはない。ゆえに我々は今回高温かつ高圧下における弾性波速度測定を試みた。

現在実験的に弾性波速度を測定する方法には共振法、ブリルアン散乱法、超音波パルス法などがある。

共振法は、特定の形状をもつ試料に強制振動を与えて固有振動数を測定するものである。一回の測定で独立なすべての弾性定数を決定することができ特に対称性の低い

構造をもつ物質の弾性定数を正確に測定する際に有利である。共振法では試料の形状や試料と周囲の物質との機械的カップリングが測定に大きく影響するため、高温下での測定例はあるが、高圧下での測定が極めて困難である。

ブリルアン散乱法はレーザー光を用いて弾性波を測定する光学的手法であり、弾性波(音響フォノン)などによる結晶格子の周期的密度変化すなわち屈折率の周期的変化によって、入射光の振動数が変化して散乱される現象(ブリルアン散乱)を利用する方法である。この方法では0.1 mm程度の小さな試料で測定でき、光学装置と圧力発生に用いるDACとの組み合わせで行われる一方、高温における実験は先鋭的研究(*e.g.* Murakami *et al.* 2012)を除くと一般にはきわめて困難である。

超音波パルス法とは、試料の端面から入力した超音波が試料中を通過する時間を測定し、試料の長さを測定した時間で割って弾性波速度を求める方法である。超音波の発生と検出にはクォーツやチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)などの圧電素子が用いられる。電氣的信号をこれらのトランスデューサによって超音波に変換し、試料部を通った後再度トランスデューサによって電氣的信号としてオシロスコープで読み取る。この超音波パルス法を高温高圧下で行う場合、大きな試料かもしくは高周波数のジェネレータが必要となる。

マルチアンビル型高圧発生装置と超音波パルス法による研究は鈹物の単結晶、多結晶の両方で米田らによってはじめられた(*e.g.* Yoneda 1990, Yoneda and Morioka 1992, Fujisawa 1998)。彼らの手法では、超音波の発生と受信を行うトランスデューサを圧媒体内部の試料に直接接する形で配置している。そのためトランスデューサが高温

高圧に直接曝され、圧力の上昇とともに超音波の発生が不安定になったり、トランスデューサに使用する圧電素子のキュリー点以上の温度では圧電素子が圧電性を失ってしまうという問題があった。

一方、ニューヨーク州立大学のLiらは、オーストラリア国立大学で開発されたピストンシリンダー型高圧発生装置と超音波パルス法による研究をマルチアンビルプレスに 응용することで発展させた(e.g. Li *et al.* 1996, Chen *et al.* 1996)。現在ではこれをX線ラジオグラフィとともに用いることでさらに発展させ(e.g. Li *et al.* 2004, Higo *et al.* 2009)、今まで実験が困難であった高温高圧条件下において正確な弾性波速度を測定することができるようになっている。現在この手法を用いて測定を行っているのはアメリカのAPS(Advanced Photon Source; Liらのグループ)と日本のSPring-8(肥後らのグループ)に限られる。

本研究では必要となる温度圧力領域を考慮し、細かい物性の変化をその場観察によって捉えるため圧力発生にマルチアンビル高圧発生装置を用いた超音波パルス法を採用した。この方法ではX線ラジオグラフィとともに用いるとより正確な弾性波速度測定が実現できるだけでなく高温高圧下で先に述べた一次の相転移のような不連続が存在すればその変化をとらえやすいと考えたからである。

以上のことをふまえ、本研究の目的は放射光を用いたX線ラジオグラフィとマルチアンビル高圧装置、超音波パルス法の組み合わせを用い、シリカガラスについて1. Mukgerjee *et al.* (2001)が報告した3.6 GPa、953 K付近のアモルファス-アモルファス一次相転移の有無を確かめること、2. 高温かつ高圧下での弾性波速度変化の詳細を明

らかにすること、および3. 高温高圧下における密度と負の熱膨張を詳細に求めることとした。

## 第二章 放射光による弾性波速度測定

### 2-1 高温高圧放射光実験の概要

放射光による高温高圧実験は大型放射光施設SPring-8のビームライン(BL04B1)に設置されている川井型マルチアンビル装置SPEED-1500を用いて行われた。放射光X線回折は白色X線を用いて $2\theta$ を約 $5^\circ$ に固定したエネルギー分散法で行った。圧力は放射光X線回折により圧力標準物質(NaCl, Au)のX線回折パターンを収集し解析することで決定した。

第二段アンビル（セルに接するアンビル）には切り欠き長さ(TEL; truncation edge length)12 mm、一辺が26 mmのタングステンカーバイドアンビル(WC: ToshibaF)を用いた。ガスケットにはパイロフィライトを用いた。圧力媒体には正八面体のCoを含むMgO(一辺18 mm、CoO17wt %)を用い、これに精密ボール盤等を用いて円筒状に穴を開け内部に試料等を配置した。このセル内部の図をFig. 3、Fig. 4に示す。

試料には直径約2 mmのシリカガラスのロッド（ビードレックス社製typeGE214純度99.93 %）をカットして用いた。試料厚みはおよそ1.3から1.5 mmである。浮沈法によって測定された密度は $2.204(4) \text{ g/cm}^3$ であった。

ヒーターにはグラファイトを用い、温度測定はW97%Re3%-W75%Re25%の熱電対によって行なった。誘導電流による超音波信号のS/N比の悪化を防ぐため、加熱時には通常用いられる交流電源の代わりに直流電源を用いて加熱を行なった。

グラファイトヒーターは円筒状になっており、円筒の上下方向に温度勾配があることが予想された。つまり、熱電対のある場所と試料部とでは多少の温度差が発生していると考えられた。そこで熱電対を二つ用いて二つの場所の温度を同時に測定し、セル内の温度勾配を見積もった。加熱用のセルに熱電対をそれぞれ試料の上面と通常の熱電対の位置（塩化ナトリウムの下部）に配置し1373 K付近まで加熱を行った。

試料部と通常の熱電対の場所の温度差はこの予備実験によっておよそ5%以内と見積もられた(Fig. 5, Fig. 6)。

塩化ナトリウム(NaCl)と金(Au)を圧力標準としてタングステンディスクの隣に配置した。圧力は塩化ナトリウムの格子定数より求め(Decker1971)、金に基づく圧力値を補助として用いた。塩化ナトリウムは純度99.99%のものを乳鉢で細かく砕き、これに金粉末10 wt%と窒化ボロン粉末(BN)20 vol%を加え更に乳鉢で細かくしたものをディスク状に固めて用いた。この塩化ナトリウムディスクは高圧力下での差応力の発生を抑える働きも果たす。試料の周縁に用いた窒化ボロンはバフアロッドや試料の滑りをよくし、差応力の発生を抑える役割をもつ。ランタンクロマイト(LaCrO<sub>3</sub>)はヒーターの熱を封じ込める断熱材として用いた。

弾性波は第二段アンビルのトランケーション部分にはりつけた10° Y-cutのニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)単結晶トランスデューサによって高周波の電気信号を超音波に変換することで発生させた。試料の両端面からの反射波をオシロスコープで観測し、試料中を超音波が通過する時間を測定した。またこの時間と、その場観測のX線ラジオグラフィで撮影された画像より得られた試料長から試料の弾性波速度を求めた。試料は高

温高圧下において変形が進むため、超音波データを取得するとともに逐次X線ラジオグラフィによって試料長を確認するための画像を取得している(Fig. 7)。

弾性波測定のアンビルからセル内部への超音波の伝播経路の概略をFig. 8に示す。弾性波はFig. 8の上図左側よりWCアンビルとアルミナのバッファロッドを經由して試料に達し、それぞれの境界面でインピーダンスの差に応じて反射される。シリカガラスと圧力標準物質の塩化ナトリウムとのインピーダンス差は小さく、高圧下では反射波が得られなくなるためインピーダンスの高いタングステン(W)のディスクを試料の終端に置いた。

弾性波速度を得る実験は、1. 室温における約5.2 GPaまでの圧縮実験、2. 圧力をかけ負荷を一定に保ち約1173 Kまで温度を上昇させる実験、および3. 温度を一定に保ち約6 GPaまでの等温圧縮を行う実験の三種類を行った。高温高圧実験のデータ取得点をFig. 9、Fig. 10に示す。各点において超音波データ、試料長を測定するための画像、試料部のX線回折パターン、圧力標準物質のX線回折パターン、の四つを取得した。

## 2-2 超音波測定システムについて

### 2-2-1 測定の概要

試料に超音波パルスを入射し超音波が試料を通過する時間(トラベルタイム)を試料の長さで割ることにより弾性波速度を求める(超音波パルス法)。本研究では反射波を用いるパルスエコー法によって弾性波速度を測定した。

パルスエコー法では、Fig. 8に示すようにバッファロッドを通して試料の入射端面で反射した超音波と、ここで透過した超音波が試料中を伝播し入射端面と反対側の端面で反射して戻ってきた超音波との時間差から試料中のトラベルタイムを算出する。

入射波はパルスジェネレータ(Agilent 33250A)によって計測の開始基準信号となるトリガーを発生させ、任意波形ジェネレータ(Tektronix AWG2021)で高周波電圧信号を発生させた(Fig. 11, Fig. 12)。本研究ではP波の測定のために60 MHzを5サイクル、S波の測定に40 MHzで8サイクルのサイン波バースト波形を使用した。この電圧信号が第二段アンビル(WC)の切り欠き部分に接着されたニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)のトランスデューサによって超音波信号に変換され、第二段アンビルを通過して八面体のセルに到達する。セル内では超音波信号はアルミナのバッファロッドを通して試料に伝達される。この超音波信号はアンビル-バッファロッド間、バッファロッド-試料間、試料とバックキングのタングステンディスク間の各端面で反射と透過を繰り返す。各端面からの反射波はトランスデューサによって再び電圧信号に再変換され、デジタルオシロスコープ(Tektronix DPO7104)で観測される。出力デジタル信号のレコード長は200000 ポイント、時間分解能は200 psである。オシロスコープで観測される順は、入射信号、アンビル-バッファロッド間、バッファロッド-試料間、試料-タングステンディスク間からの信号の順である(Fig. 13)。

システムはすべて50Ωの同軸ケーブルで接続され、開放端となるトランスデューサ付近には50Ωの終端抵抗を入れて回路全体のインピーダンスを保った。

オシロスコープに現れる波形の例をFig. 14に示す。上図は加重をかけずに超音波を入射したときのもので、主に第二段アンビル端面からの反射である。左から順に、原点付近の入射波、アンビル端面からのP波、S波、P波の二重反射がくっきりと見える。下図はこれを加圧したときのものである。加圧によってセル内のわずかな隙間がなくなり、アンビル端面からの反射の後ろにセル内部からの反射が見てとれる。

また、高温高圧下では試料は変形し試料長さは温度圧力によって変化する。従って弾性波速度を算出するための試料長さは逐次計測を行う必要がある。しかし高温高圧下での直接測定は難しく、従来はCook (1957)の手法を用いてトラベルタイムの変化を利用して微分的に試料長さを推定していた(e.g. Li *et al.* 1996, Higo *et al.* 2006)。近年になって放射光と超音波測定を組み合わせるようになり、X線ラジオグラフィにより直接試料長さを逐次測定できるようになった(e.g. Li *et al.* 2004, Higo *et al.* 2009)。そこで本実験でもこの手法を用い、超音波データを取得する毎に画像データも取得し、これを解析することにより試料長さを決定した。

画像の1ピクセルは約2  $\mu\text{m}$ 四方であるが、10  $\mu\text{m}$ ずつ画像のX方向(横方向)、あるいはY方向(縦方向)へ200  $\mu\text{m}$ ほどイメージを取得しながら動かし、これを用いて1ピクセルの補正を行った。1ピクセルは実験によって異なるがおよそ2.004  $\mu\text{m}$ であった。

測定後に波形データと画像データ、試料および圧力標準物質のX線回折パターンをパーソナルコンピュータへ転送し、実験後に弾性波速度の計算や補正等の解析を行った。

### 2-2-2 超音波用セルの作成

電気信号から超音波を発生させるトランスデューサには多くの圧電素材があるが、本実験においては高温下で用いることが可能なニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )を使用した。ニオブ酸リチウムは電気機械結合係数 $k$ が比較的大きいことも選定の理由のひとつである。

一般に圧電素子は結晶軸に対してどの角度で切り出すかでP波S波あるいはその両方を発生する圧電素子を得ることができる。ニオブ酸リチウムでは、P波の発生には $36^\circ$  Y-cut、S波の発生にはZ-cutまたは $163^\circ$  Y-cutの結晶を用いるが本実験ではP波S波を同時に発生させることができる $10^\circ$  Y-cutの結晶を用いた。

高温下の実験では、トランスデューサの耐熱性を検討する必要がある。本実験ではトランスデューサは第二段アンビルの外側に配置され高温の影響は少なくなっているが、熱伝導によりかなりの高温になる。ニオブ酸リチウム圧電素子は圧電性を持たせるために圧電性を失う温度(キュリー点)より高温で分極処理を行っている。圧電素子がキュリー温度を超える温度に曝されると圧電性を失い弾性波の発生ができなくなる。ニオブ酸リチウムはキュリー点が $1406\text{ K}$ (Turner *et al.* 1994)と非常に高い特徴を持つ。ジルコン・チタン酸鉛系圧電セラミックスのキュリー点はおよそ $573\text{ K}$ であり、ニオブ酸リチウムは非常に優れた耐熱特性を有している。

圧電素子の出す超音波の周波数帯は、圧電素子の厚みに依存している。圧電素子の厚みが薄いほど、より高い周波数の超音波を発生させることができる。この発生周波数の高さとは圧電素子の厚みの関係は周波数定数 $N\text{ H}\cdot\text{m}$ で表され、物質に依存する。圧電

素子の厚みが同じでも、周波数定数Nが大きいほど、高い周波数の超音波を発生することができる。縦波の周波数で比較すると、周波数定数はニオブ酸リチウム(N=3700)、水晶(N=2870)、ジルコン・チタン酸鉛系圧電セラミックス(N=1770)であり、ニオブ酸リチウムは比較的周波数の高い超音波を発生することが可能である(中村 2001)。このようにニオブ酸リチウムは耐熱性、高周波発生特性ともに本実験について適した圧電トランスデューサと言える。

10° Y-Cutのニオブ酸リチウムウエハーの製作は(株)山寿セラミックスに依頼した。ウエハーは10° Y方向での切り出し、鏡面研磨、Auおよび下地としてAl、Crでの両面蒸着がなされた状態で入手した。ウエハーの直径は76.2 mm、目的の周波数(P波: 60 MHz、S波: 40 MHz)を得るため、厚みは50 μmで蒸着層の厚さは合計で300 nm以下である。このウエハーを愛媛大学GRC設置のレーザー切断機を用い、直径3.2 mmの円盤状に切り出した。GRC設置のレーザー切断機は波長355 nm、出力20 WのYAGレーザー発生装置を備え、合成石英基盤のバリアブルアッテネータと集光装置が内臓されている光学部、および計算機制御によるXYステージをもつ。切削する試料に照射する光強度は、バリアブルアッテネータの透過率を変化させることで制御した。ニオブ酸リチウムのウエハーは急激な温度の変化を被ると、熱膨張により簡単に破壊される。そこで、切削の際は適切な光強度に調節するとともに、レーザー照射領域付近の温度勾配を緩和するよう、厚さ50 μmのニオブ酸リチウムの切削条件をレーザー透過率20%、XYステージの移動速度0.2 mm/sに設定した。ニオブ酸リチウムとガラス板の接着には、固着時の体積変化が少ないAremco製のCrystal bond555を使用した。この接着剤は327 Kで液

化するため、レーザーの照射領域において、熱を吸収し液化して分散させる働きを行うとともに、レーザーにより蒸発したニオブ酸リチウムや金が再度ウエハーへ付着するのを防ぐ働きがある。接着剤は切削後に熱湯につけることによって容易に除去が可能である。

本実験では高圧を発生させる必要があり、静水圧性を保つため試料はセルのなるべく中央部におくようにしたい。このため試料への超音波入力にはトランスデューサーを直接試料に隣接させて発振するのではなくアンビルやバッファロッドを通して試料内へ伝播させることになる。つまり超音波エネルギーがアンビルやバッファロッド端面で反射や散乱によって失われてしまいがちであり、目的である試料からの波を捕捉しづらくなる。そこで超音波伝播効率を高めるため、トランスデューサーおよび各端面の接着、表面研磨、各物質のインピーダンス差には細心の注意を払った。

アンビルの切り欠き面は散乱による超音波エネルギーの損失を防ぐため、接触面の表面粗さを1  $\mu\text{m}$ 程度まで研磨する必要がある。そこで、アンビル部分をしっかり固定できるよう治具を用い、試料のロッドの切断面を平行に鏡面研磨した。アンビルの研磨に用いた治具はアンビル先端面も研磨できるよう、立方体アンビルの[111]方向に固定でき、周りに配した三本のアルミナディスクを貼り付けた脚でアンビルの先端面と研磨面が平行になるように調節できる(Fig. 15)。ダイヤモンドペーストを用い、ガラス板を濡らしてアルミ箔を密着させた研磨台の上で研磨した。研磨は粒度9、6、3  $\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで各10分ずつ、1  $\mu\text{m}$ で3分ほど順に細かくして行い、9および6  $\mu\text{m}$ の

粒度では潤滑油としてクレ556superを、3および1  $\mu\text{m}$ の粒度ではルブリカントホワイトを用いた。

このような鏡面研磨を、超音波の透過、反射するアンビル面2面、アルミナのバフアロッド両面、サンプル端面両面、および試料端面に接するタングステンディスク片面にほどこし超音波の散乱を極力おさえるようにした。タングステンディスクのもう片面は不要な反射波を防ぐため切り出したまま研磨をしなかった。

バフアロッドおよびタングステンディスクはアンビル端面にアロンアルファで接着して研磨し、試料はFig. 16に示す別の治具を使用して研磨した。

次に研磨したアンビルの切り欠き部分（トランケーションエッジ）にトランスデューサの接着を行った。接着層の厚みが超音波波形に大きな影響を及ぼすため、使用する接着剤はなるべく少なく、薄くする必要がある。接着部分が厚いとトランスデューサーが振動し、かつトランスデューサとアンビル部で超音波の多重反射による定在波が形成されてしまい、必要な反射波形の分離が難しくなる。接着剤にはEpoxy Technology社のEPO-TEK353NDを用いた。指定の割合で二液剤をよく混合した後、新たな泡がなくなるまで真空引きをして空気を抜く。トランスデューサの両面とアンビル切り欠き面をエタノールと綿棒を用いて清掃し、ごく少量の接着剤を針でアンビルに付けその上にバキュームピンセットを用いてトランスデューサーをのせた。小さい綿棒で上から押し付けた上に金箔、そしてガラス片を置き治具(Fig. 17)を用いて垂直に荷重をかけた。トランスデューサを付けたアンビルは治具にセットしたままホットプレートの上へのせ、加熱しながら荷重をかけてできるだけ薄い接着層になるようにする。ホットプレートを

徐々に423 Kまで加熱し、その過程で1.5、1.0、0.5 kgの錘を追加し、計3 kg、423 Kで1 時間保持した。その後室温まで徐冷し、荷重を取り除いた。トランスデューサー周りにはみ出た接着剤や金箔を剃刀で取り除き、銅線を導電性エポキシ樹脂の接着剤を用いてトランスデューサーに付け乾燥させる。その後波形テストを行い、良好な超音波波形を得られることを確認した。

研磨およびトランスデューサ接着に使用した冶具は愛媛大学肥後祐二氏作成の図面をお借りし、兵庫県立大学工作センターに依頼して作成した。

アンビルおよびセルの各部品は主に旋盤や平面研削盤、フライス盤(CAMM3)などの工作機械を用いて作成し組み上げた。その際超音波の透過と反射の起こる面にはメカニカルインピーダンスを考慮して厚み2.5  $\mu\text{m}$ の金箔をはさんだ(Fig. 3, Fig. 4)。ガスケットにはパイロフィライトを用いた。実験によっては放射光の透過性を高めるためランタンクロマイトにボロンや酸化マグネシウムの窓を設けた。

## 2-3 データ解析及び補正について

### 2-3-1 パルスエコーオーバーラップ法(PEO)

本研究では、Fig. 8に示すようにバッファロッドを通して試料の入射端面で反射した超音波と、ここで透過した超音波が試料中を伝播し入射端面と反対側の端面で反射して戻ってきた超音波との時間差から試料中のトラベルタイムを算出した。

超音波は物質境界においてインピーダンス差によって反射される。試料のシリカガラスは比較的インピーダンスの小さい物質であり、当初これよりインピーダンスの小さい塩化ナトリウムを試料終端に配置していたが高圧下において両者のインピーダンス差が小さくなり反射波を観測することが難しくなったため、強いコントラストがつくようタングステンのディスクを試料終端に配置することにした。このディスクは試料に比べインピーダンスが大きいので固定端反射になり入射波の逆位相の反射波が戻ってくる。

パルスエコーオーバーラップ法では、バッファロッド-入射側試料端面からの反射波と入射側試料端面-逆側の試料端面からの反射波とを重ね合わせることで近似性を評価し、これらの時間差を検出する。本研究においては前述のようにこの両者が正確に逆位相となるときの時間差を評価した。

具体的には各バースト波を切り取りドラッグしてある程度目分量で逆位相となる位置まで重ね合わせ、このとき $\pm 10$  nsの範囲で強度の差分をとり、差分の二乗和が最小となるときの時間差が、超音波が試料を往復するのにかかった時間であるとした。

このようにして求めたトラベルタイムを、各データポイントで取得した画像から求めたサンプル長で除し弾性波速度を求めた。またトラベルタイムには次節に述べる補正を行った。

### 2-3-2 ボンド補正

八面体セル内の超音波の反射透過する端面、すなわちアンビル、バッファロッド、試料および終端のタングステンディスクの各接触面には機械的接触をよくするための厚み $2.5\ \mu\text{m}$ の金箔を挟み込んである。本実験では試料が $1.5\ \text{mm}$ ほどと小さいためこの金箔（ボンド）からの多重反射が超音波の位相に無視できない影響を与えることが考えられる。そこでこのボンドによる位相のずれを以下の計算により見積もりトラベルタイムを補正した(Jackson *et al.* 1981)。圧力や温度によるボンドのインピーダンス変化や厚みの変化は考慮していない。

バッファロッド、ボンド、試料、終端物質の音響インピーダンスをそれぞれ $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ とするとバッファロッド-試料間の反射波と試料-終端物質間の反射波との位相のずれ $\phi$ は、ボンドの多重反射として以下のように書ける。

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{N}{D}\right), \quad D \geq 0 \quad (1)$$

または

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{N}{D}\right) + \pi, \quad D < 0 \quad (2)$$

ここで

$$N = 2Z_2Z_3(Z_1 + Z_2)(Z_1 - Z_2)(Z_3 - Z_4) \tan \delta \quad (3)$$

$$D = (Z_3 - Z_4) \left[ Z_2^2(Z_1 + Z_3)(Z_1 - Z_3) + (Z_2^2 + Z_1Z_3)(Z_2^2 - Z_1Z_3) \tan^2 \delta \right] \quad (4)$$

$$\tan^2 \delta = Z_2^2 \left( \frac{Z_3^2 - Z_1^2}{Z_2^4 - Z_1^2 Z_3^2} \right) \quad (5)$$

ここで得られた位相のずれからボンドによる時間のずれを計算し、これを得られたトラベルタイムに加えることによって補正を行った。この結果P波で-8.0 ns、S波で-12.7 ns の補正を行った。これは速度にして約0.1 km/sほどとなる。

### 2-3-3 弾性波速度と密度の計算

物質の弾性的ふるまいは密度  $\rho$  と体積弾性率  $K$  および剛性率  $G$  によって表すことができる。また、これらの物性値は2つの弾性波である縦波速度  $V_p$  と横波速度  $V_s$  を用いて次のように表すことができる。

$$\rho V_p^2 = K_s + \frac{4}{3}G \quad (6)$$

$$\rho V_s^2 = G \quad (7)$$

またバルク音速  $V_\phi$  は下記の式(8)で表現することができる。

$$V_\phi^2 = V_p^2 - \frac{4}{3}V_s^2 = \frac{K_s}{\rho} \quad (8)$$

ここで、 $K_s$  は断熱下における体積弾性率を示す。

一方、等温体積弾性率  $K_T$  は次のように書ける。

$$K_T = \rho \frac{dP}{d\rho} \quad (9)$$

また  $K_S$  と  $K_T$  の関係は次式(10)で表現できる(*e.g.* Anderson 1989)。ただし、 $\alpha$  は熱膨張率、 $\gamma$  はグリューナイゼン常数、 $T$  は温度である。

$$K_S = K_T (1 + \alpha\gamma T) \quad (10)$$

シリカガラスは熱膨張率が非常に小さい物質である(約 $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )。加えて $\gamma$ は多くの物質において1~2であり $T=300 \text{ K}$  のとき $\alpha\gamma T$ は約 $10^{-3}$ となり1より極めて小さいので式(10)において $K_S = K_T$ とおける。ゆえに式(8)と式(9)より下記の式(11)を得る。

$$d\rho = \frac{dP}{V_\phi^2} \quad (11)$$

式(11)を積分して最終的に式(12)を得る。

$$\rho_P = \rho_0 + \int_{P_0}^P \frac{1}{V_\phi^2} dP \quad (12)$$

式(12)で $P$ 、 $P_0$ は任意の圧力と常圧であり $\rho_P$ 、 $\rho_0$ はそれぞれの圧力での密度、常圧での密度である。

この式(12)を用いて $V_\phi$ (式(7)参照)と圧力からそれぞれの圧力での密度 $\rho_P$ を得ることができる。

## 2-4 結果および考察

### 2-4-1 常温における加圧実験

本研究ではまず、常温において5.2 GPaまでの加圧実験を行い、従来の研究との整合性を確かめた。本研究で得られたP波およびS波速度の圧力依存をFig. 18とTable 1に示した。図中にはZha *et al.* (1994)、Polian and Grimsditch (1993)、そしてSuito *et al.* (1992)によるデータ点を共に示す。Zha *et al.* (1994)、Polian and Grimsditch (1993)は共にブリルアン散乱法によるもの、Suito *et al.* (1992)は超音波法によるものである。Fig. 18に示すように弾性波速度はP波S波とも、これらの文献とよく比較できる。3 GPa以上の高圧側での若干の差は、それぞれの実験における非静水圧の効果等によるものだと考えられる。2-3 GPa付近の最小値もよく再現されている。減圧過程においても数点を得、他の多くの文献にもあるようにシリカガラスはこの圧力範囲では可逆的にふるまうことも確かめられた。

### 2-4-2 加圧後加熱実験

この実験では、まず目的の圧力まで加圧しプレスの負荷をほぼ一定にして約1200 Kまで加熱を行った。三つの測定を行い、それぞれ加熱前に3.9、5.2、5.9 GPaまでの加圧を行った。Fig. 9に測定を行った温度圧力履歴を示す。各点で、試料部と圧力標準物質(NaCl, Au)のX線回折データ、X線ラジオグラフィによる試料の画像、および超音波デ

ータを取得している。負荷(RAM Pressure)に対する圧力の変化はFig. 19に示す。温度が上がるとセル内の圧力が緩和され、圧力が下がることが見てとれる。

Inamura *et al.* (2004)の行った高温高圧におけるシリカガラスのX線回折実験では、5 GPa、1100 K付近でシリカガラスは完全に結晶化していると報告されている。本研究で回収した試料には周縁部にわずかながら結晶化が見られ、X線回折(MoK $\alpha$ 線)によって $\alpha$ クォーツ、コーサイトであると確認されたが、シリカガラス中心部分のその場観察では結晶化は見られなかった(Fig. 20)。Inamura *et al.* (2004)には各温度圧力条件で一点をとるのにかかる測定時間が記載されていないが同種の実験を行ったInamura *et al.* (2007)では各二時間との記載がある。Inamura *et al.* (2004)でも同様の測定時間を要したと仮定すると、加熱時間が非常に長かったため周縁部から結晶化が進んだものと考えられる。あるいはセル構成などの違いによる可能性も残されている。本実験において、Fig. 9に示す温度圧力条件で一点のデータを取るのにかかる時間、すなわち試料部と圧力標準物質(NaCl, Au)のX線回折データ、X線ラジオグラフィによる試料の画像、および超音波データを取得するのにかかる時間は、機器のトラブルや放射光のビームダンプ等も挟むため一定ではないが通常20分程度である。

取得したデータよりP波およびS波速度を計算したものをFig. 21、Table2に示す。Fig. 21に示したようにこれらの実験でP波およびS波速度のどちらも、約600 Kまでおよそ一定の値を示し、その後温度とともに急激に増加する。この急激な速度の増加は高温でのシリカガラスの高密度化を反映していると考えられる。P波およびS波速度の変化はいずれもすべての温度圧力領域(圧力2-5 GPa温度1173 Kまで)に渡って連続的であった。

すなわち以前のMDシミュレーション(Lacks 2000)やピストンシリンダーの実験(Mukherjee *et al.* 2001)に示唆されるような一次のアモルファス間相転移はなんら観測されなかった。

### 2-4-3 等温圧縮実験

そこで2-3-3の方法によって高温高压下での密度を見積もるため、500、650、800 Kにおいて約6 GPaまでの等温圧縮実験をおこなった。まず、試料からの反射波が測定できるようになる1 GPa以下の圧力まで加圧し、そこから目的の温度まで加熱しこの温度を保ちながらゆっくりと加圧を行い、この過程で試料部と圧力標準物質(NaCl、Au)のX線回折データ、X線ラジオグラフィによる試料の画像、および超音波データを取得した。また約6 GPaから温度を保ったまま減圧を行い減圧過程においても同様のデータを取得した。データ取得の温度圧力条件はFig. 10に示した通りである。

Table 3 abにこれらのデータから求めた弾性波速度を示す。Fig. 22 abはTable 3 abをグラフ化したものである。白抜きのデータ点は減圧過程を示している。

300、500、650、800 Kにおける等温圧縮実験で、圧力の関数としての弾性波速度はP波およびS波のどちらも2から3 GPaまでは減少傾向を見せた。また、それぞれの温度でP波およびS波弾性波速度のどちらもその後圧力をかけるに従ってその後増加に転じた。これらは常圧での報告に見られたシリカガラスの特異な弾性波速度の最小値と

同様であり、この現象は高温においても同様に観測されることが今回新たに確かめられた。

P波S波ともに同じ圧力では温度が高いほど弾性波速度が速い傾向があり、最小値を経てさらに温度依存性が高まる。このような弾性波の特異な挙動は、高密度化と密接に結びついていると考えられる。P波S波の650 Kから800 Kに至る間の急激な弾性波速度の増加は、まさに2-4-2で行った実験の弾性波速度の増加(Fig. 21)に対応している。

常圧までの減圧過程では、P波とS波のどちらも、また常温以外のどの温度でも、弾性波速度は不可逆的な挙動を示した。P波では減圧に従い弾性波速度はほぼ単調に変化し約2 GPaほどから少し増加する。S波では減圧にしたがって6 GPa付近から減圧し終わるまで、一貫して弾性波速度は増加した。

### 第三章 シリカガラスの高温高压における弾性波特性の検証

#### 3-1 再加圧実験

シリカガラスを常温で17 GPaまで加圧したブリルアン散乱測定(Grimsditch 1984)によると、一度17 GPaまで加圧したシリカガラスをもう一度同じ圧力まで加圧すると、P波のブリルアンシフトは一度めの実験とほとんど正確に同じパスを通ったという。つまり、高密度化したシリカガラスは更なる高密度化なしに可逆的なふるまいを見せたことになる。

本実験のような高温での高密度化においても、室温同様、一度高密度化したシリカガラスが更なる高密度化を起こすかどうかを調べるために、一度加圧、加熱した試料を新しく作ったセルに入れ再度加圧、加熱する再加圧実験を行った。この高密度化シリカガラスが弾性的にふるまうとすれば、2-3-3の方法を用いて高密度化シリカガラスの高温高压下での密度を求めることができる。

再加圧実験は、岡山大学の地球物質科学研究センター（三朝）に設置のマルチアンビル装置を用いて行われた。加熱にはグラファイトヒーターを用い温度測定にはW97%Re3%-W75%Re25%の熱電対を用いた。圧力はBiの相転移を用いて作成した圧力曲線から推定した。第二段アンビルにはTEL12 mm、一辺が26 mmのWCアンビルを用い、ガスケットにはパイロフィライトを用いている。圧力媒体には正八面体のCo入り

MgO(一辺18 mm)を用い、試料には第二章の放射光実験で用いたものと同じシリカガラスを用いた。

Fig. 23に示すように二つの試料を対称に配置し、圧力を約6 GPaまでかけた後に温度を800 Kに上昇させた。温度を下げ、減圧した後に二つの試料を回収した。さらに片方を新しいシリカガラスに換えてもう一度同じ構成のセルを作成し、先ほどと同じ温度圧力(6 GPa, 800 K)をかけて回収した。その後浮沈法を用いてこの回収試料の密度測定を行った。

### 3-2 浮沈法による密度測定

第二章の放射光実験および前項の再加圧実験で得られた回収試料の密度を調べるため、比重瓶を用いた浮沈法による密度測定を行った。

浮沈法とは、推定される試料の密度より大きな液体と小さな液体をよく混合し、その中に試料の小片を入れ、二液を少しずつ加えることによって混合液が試料と同じ密度になるとき、つまり試料がちょうど浮きも沈みもしない状態になったときの液体の密度を計るというものである。

このときの二つの液体は、混合したときに反応しないものでなくてはならず、また試料とも反応しないものを選ばなくてはならない。今回は四塩化炭素(密度1.58 g/cm<sup>3</sup>)、ジヨードメタン(密度3.32 g/cm<sup>3</sup>)、ジブロモメタン(密度2.5 g/cm<sup>3</sup>)を使用して実験を行った。

まず電子天秤を用いて比重瓶の質量を測定しておく。ビーカー中で、密度の異なる二液を混合し試料を入れる、試料がビーカーの途中で静止するように二液を少しずつ加えて試料と同じ密度の混合液を作った。この混合液で比重瓶を満たし質量を計る。これら液体は揮発しやすいので混合液ができてからは手早く作業を行った。最後に、比重瓶を水で満たし、質量を計っておく。その日の水温から水の密度を調べ、比重瓶の体積を計算しておき、混合液の質量を体積で除して密度を求めた。

この測定の結果、800 Kにおいて一度加圧したものと二度加圧したものの密度はそれぞれ2.52(1) g/cm<sup>3</sup>、2.51(1) g/cm<sup>3</sup>と誤差の範囲内で一致することを見出した。つまり、ある温度圧力を経験して得られた高密度化シリカガラスは、同じ経路を通過してその温度圧力まで再度加熱加圧したとき、さらなる高密度化なしに弾性的にふるまうことが明らかになった。

### 3-3 高温高圧下における密度

前節のことから、第二章で得られた放射光による弾性波速度のうち減圧過程におけるものは一度高密度化しているためそれ以上の高密度化なく可逆的にふるまうと考えられる。そこで減圧過程の弾性波速度を用いて2-3-3の方法による密度計算を試みた。

Fig. 24に得られた高温高圧下での密度を示す。初期値 $\rho_0$ として浮沈法によって測定されたそれぞれの回収試料の密度(650 K: 2.42 g/cm<sup>3</sup>, 800 K: 2.52 g/cm<sup>3</sup>)を用いている。Fig. 24より高密度化シリカガラスの密度は6.1 GPaまでのすべての圧力範囲において300、650、800 Kと温度とともに増加している。すなわち今回調べた温度圧力範囲に渡って熱

膨張が負であることを示している。例えば5 GPaでの密度は300、650、800 Kにおいてそれぞれ2.60 g/cm<sup>3</sup>、2.70 g/cm<sup>3</sup>、2.74 g/cm<sup>3</sup>であった。

### 3-4 高密度化シリカガラスのラマン散乱スペクトル

兵庫県立大学極限物性学講座のJASCO NR1800を用いてラマン散乱スペクトルを観測した。励起光源はArイオンレーザーで波長は514.5 nmである。中心波数は低波数側520 cm<sup>-1</sup>と高波数側1100 cm<sup>-1</sup>に分けて測定したものと、中心波数700 cm<sup>-1</sup>で測定したものがあ。各試料十数点について、測定時間は5-10 分で二回の積算を行った。

Fig. 25に5.92GPaまで加圧し1173Kまで加熱した後回収した高密度化シリカガラスのラマン散乱スペクトルを示す。本研究で得られた6.1GPa、1273Kまでの様々な温度圧力条件から回収した高密度化シリカガラスのラマン散乱スペクトルはFig. 25の高密度化シリカガラスと類似したスペクトルを示し、Mukherjee *et al.* (2001)に報告されたように低波数領域のスペクトルが消失するようなことはなかった。一方、これらのスペクトルはMcMillan *et al.* (1984)などの研究と調和的であった。

## 第四章 まとめ

本研究では、地下200 km弱に対応する6 GPa付近(Dziewonski and Anderson 1981)までの高温高压下におけるシリカガラスの弾性波速度を測定し、その弾性的ふるまいを明らかにした。

まず常温、4.5 GPaまでの加圧で、弾性波速度は可逆的に変化した。これは以前の研究(*e.g.* Zha *et al.* 1994) と調和的である。次に3.9 GPaから1300 K付近までの加熱を行ったが変化は連続的であり以前のMDシミュレーション(Lacks 2000)やピストンシリンダーの実験(Mukherjee *et al.* 2001)に示唆されるような一次のアモルファス間相転移は観測されなかった。しかし3.9 GPaから5.2 GPa付近、600 K以上の温度圧力条件に弾性波速度が増加する領域があり、この弾性波速度の増加はこの領域でシリカガラスの高密度化が起こっていることを示している。

300、500、650、800 Kにおける等温圧縮実験より、常温で圧縮したときに見られる弾性波速度の最小値は高温においても観測されることがわかった。この等温圧縮実験で、シリカガラスは300 Kでは弾性的にふるまうが高温では非弾性的なふるまいを示し高密度化が起こる。弾性波速度は高温ほど速くなり、800 Kでは顕著に速度が増加する。このことは高温ほど高密度であることを示唆している。

高温高压を経た高密度化シリカガラスを再加圧した実験より、高密度化したシリカガラスはその経験した温度圧力までは弾性的にふるまうことがわかった。再加圧実験では弾性波速度を測定したわけではないので、今後高密度化シリカガラスの弾性波測定などによりさらにシリカガラスの物性が明らかにされていくと思われる。

高密度化シリカガラスが弾性的にふるまうということからバルク音速の積分によって高温高压下での密度を計算し、シリカガラスは加熱によって密度が大きくなることを示した。つまり、常圧下で熱膨張率の非常に小さい物質であるシリカガラスは高压下で負の熱膨張を示し、高温ほど高密度化するという特異な性質が明らかになった。

近年マルチアンビル型高压発生装置を用いた弾性波速度測定技術の発展によって、高温高压下における鉱物の熱弾性が明らかになりつつあり、弾性波速度とX線密度を同時測定することによる絶対圧力スケールの確立も進められている。

また結晶だけでなくマグマ等の高温高压の液体の弾性波速度を測定することはますます求められることになるだろう。これには液体を封じ込める技術などの発展が欠かせないが、今回のシリカガラスの実験がその一歩となれば幸いである。

## 謝辞

本研究を行うにあたって、初めから最後まで松井正典教授に丁寧なご指導と、さまざまなお支援をいただいた。一度研究の中断に至った後も、再び論文に取りかかることをお許しいただき粘り強くご助言をいただいたことに心から感謝の意を表す。芳賀信彦准教授、萩谷健治講師、赤浜祐一教授にも実験技術のみならず多大なご支援をいただいた。佐藤博樹教授には種々の議論コメントをいただいた。ここに感謝を申し上げる。

マルチアンビルのセル作成をはじめとする実験技術や弾性波速度測定技術については愛媛大学の肥後祐司博士(現高輝度光科学研究センター)に丁寧なご指導とご助言をいただいたことでこの実験を遂行することができた。なお、超音波に関する実験は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの装置(オシロスコープなど)を使わせていただくことで実施することができた。愛媛大学の入舩徹男教授、井上徹教授には地球深部ダイナミクスセンターでの予備実験や装置の使用に関してご許可、ご助言いただいた。また、愛媛大学の河野義男博士(現カーネギー研究所)には弾性波測定に関するご助言を、高輝度光科学研究センターの舟越賢一博士(現CROSS東海)には放射光実験に関するご教示、ご協力をいただいた。岡山大学地球物質科学研究センター(三朝)では共同利用プログラムによって装置を使わせていただき、実験に際しては桂智男教授(現バイロイト大学)のご指導とご助言をいただいた。これら実験の遂行にあたり新明亨、丹下慶範、山田明寛、國本健広各博士、また石村進、上田安紘、熊田利昭、岡本義広各氏に多大なるご協力をいただいた。併せて感謝の意を表したい。

また、夫、鈴木立人博士には陰に日向に支えていただき、有益な助言をいただいたことに深く感謝する。University College LondonのDavid P. Dobson教授には研究に参加する機会をいただき、論文執筆への後押しをしていただいた。深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- Angell, C., 1988. Perspective on the glass transition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49, 863–871.
- Anderson, D., 1989. *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific Publications.
- Arndt, J., 1983. Densification of glasses of the system  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  by very high static pressures. *Physics and Chemistry of Glasses* 24, 104–110.
- Arndt, J., Stöffler, D., 1969. Anomalous changes in some properties of silica glass densified at very high pressures. *Physics and Chemistry of Glasses* 10, 117–124.
- Beattie, J.A., Blaisdell, B.E., Kaye, J., Gerry, H.T., Johnson, C.A., 1941. An experimental study of the absolute temperature scale -viii the thermal expansion and compressibility of vitreous silica and the thermal dilation of mercury. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 74, 371–388.
- Bridgman, P.W., Šimon, I., 1953. Effects of Very High Pressures on Glass. *Journal of Applied Physics* 24, 405.
- Brückner, R., 1970. Properties and structure of vitreous silica. I. *Journal of Non-Crystalline Solids* 5, 123–175.
- Bucaro, J.A., 1974. High-temperature Brillouin scattering in fused quartz. *Journal of Applied Physics* 45, 5324.
- Chen, G., Li, B., Liebermann, R.C., 1996. Selected Elastic Moduli of Single-Crystal Olivines from Ultrasonic Experiments to Mantle Pressures. *Science* 272, 979–980.
- Cook, R.K., 1957. Variation of elastic constants and static strains with hydrostatic pressure: A method for calculation from ultrasonic measurements. *The Journal of the Acoustical Society of America* 29, 445–449.
- Decker, D., 1971. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics* 42, 3239–3244.
- Dziewonski, A.M., Anderson, D.L., 1981. Preliminary reference Earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 25, 297–356.
- El'kin, F.S., Brazhkin, V. V., Khvostantsev, L.G., Tsiok, O.B., Lyapin, A.G., El, F.S., 2002. In situ study of the mechanism of formation of pressure-densified  $\text{SiO}_2$  glasses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 75, 342–347.

- Fujisawa, H., 1998. Elastic wave velocities of forsterite and its  $\beta$ -spinel form and chemical boundary hypothesis for the 410 km discontinuity. *Journal of Geophysical Research* 103, 9591.
- Fukuhara, M., Sanpei, A., 1994. High temperature-elastic moduli and internal dilational and shear frictions of fused quartz. *Japanese Journal of Applied Physics* 33, 2890–2893.
- Fukui, H., Kanzaki, M., Hiraoka, N., Cai, Y., 2008. Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa: An x-ray Raman scattering study at the silicon L edge. *Physical Review B* 78, 012203.
- Grimsditch, M., 1984. Polymorphism in Amorphous  $\text{SiO}_2$ . *Physical review letters* 52, 2379–2381.
- Heaney, P.J., 1994. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 29, 1–40.
- Hemley, R.J., Prewitt, C.T., Kingma, K.J., 1994. High-pressure behavior of silica. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 29, 41–81.
- Higo, Y., Inoue, T., Li, B., Irifune, T., Liebermann, R.C., 2006. The effect of iron on the elastic properties of ringwoodite at high pressure. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 159, 276–285.
- Higo, Y., Kono, Y., Inoue, T., Irifune, T., Funakoshi, K., 2009. A system for measuring elastic wave velocity under high pressure and high temperature using a combination of ultrasonic measurement and the multi-anvil apparatus at SPring-8. *Journal of synchrotron radiation* 16, 762–768.
- Inamura, Y., Arai, M., Kitamura, N., 1998. Intermediate-range structure and low-energy dynamics of densified  $\text{SiO}_2$  glass. *Physica B: Condensed Matter* 903–905.
- Inamura, Y., Katayama, Y., Utsumi, W., 2007. Transformation in intermediate-range structure of vitreous silica under high pressure and temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 415104.
- Inamura, Y., Katayama, Y., Utsumi, W., Funakoshi, K., 2004. Transformations in the intermediate-range structure of  $\text{SiO}_2$  glass under high pressure and temperature. *Physical Review Letters* 93, 015501.
- Jackson, I., Niesler, H., Weidner, D.J., 1981. Explicit correction of ultrasonically determined elastic wave velocities for transducer-bond phase shifts. *Journal of Geophysical Research* 86, 3736–3748.
- Katayama, Y., Inamura, Y., 2003. Synchrotron radiation studies on pressure-induced structural changes in liquids and glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, 343–350.

- Katayama, Y., Mizutani, T., Utsumi, W., Shimomura, O., 2000. A First-order liquid-liquid phase transition in phosphorus 403, 170–173.
- Kikuchi, Y., Sudo, H., Kuzuu, N., 1997. Thermal expansion of vitreous silica: Correspondence between dilatation curve and phase transitions in crystalline silica. *Journal of Applied Physics* 82, 4121-4123.
- Kondo, K., Iio, S., Sawaoka, A., 1981. Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa. *Journal of Applied Physics* 52, 2826–2831.
- Lacks, D., 2000. First-order amorphous-amorphous transformation in silica. *Physical review letters* 84, 4629–32.
- Levien, L., Prewitt, C., Weidner, D., 1980. Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist* 65, 920–930.
- Li, B., Jackson, I., Gasparik, T., Liebermann, R., 1996. Elastic wave velocity measurement in multi-anvil apparatus to 10 GPa using ultrasonic interferometry. *Physics of the Earth and ...* 9201.
- Li, B., Kung, J., Liebermann, R.C., 2004. Modern techniques in measuring elasticity of Earth materials at high pressure and high temperature using ultrasonic interferometry in conjunction with synchrotron X-radiation in multi-anvil apparatus. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143-144, 559–574.
- Liang, Y., Miranda, C., Scandolo, S., 2007. Mechanical strength and coordination defects in compressed silica glass: Molecular dynamics simulations. *Physical Review B* 75, 1–5.
- Lin, J.-F., Fukui, H., Prendergast, D., Okuchi, T., Cai, Y., Hiraoka, N., Yoo, C.-S., Trave, A., Eng, P., Hu, M., Chow, P., 2007. Electronic bonding transition in compressed SiO<sub>2</sub> glass. *Physical Review B* 75, 012201.
- McMillan, P., Piriou, B., Couty, R., 1984. A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *The Journal of chemical physics* 81, 4234–4236.
- Mishima, O., Stanley, H., 1998. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* 396, 329–335.
- Mukherjee, G., Vaidya, S., Sugandhi, V., 2001. Direct observation of amorphous to amorphous apparently first-order phase transition in fused quartz. *Physical Review Letters* 87, 195501.
- Murakami, M., Ohishi, Y., Hirao, N., Hirose, K., 2012. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature* 485, 90–94.
- Mysen, B., Richet, P., 2005. *Silicate glasses and melts: Properties and structure.*

- Oishi, J., Kimura, T., 1969. Thermal expansion of fused quartz. *Metrologia* 5, 50–55.
- Polian, A., Grimsditch, M., 1993. Sound velocities and refractive index of densified  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> to 25 GPa. *Physical Review B* 47, 13979–13982.
- Polian, A., Vo-Thanh, D., Richet, P., 2002. Elastic properties of  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> up to 2300 K from Brillouin scattering measurements. *Europhysics Letters (EPL)* 57, 375–381.
- Poole, P.H., Grande, T., Angell, C.A., McMillan, P.F., 1997. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses. *Science* 275, 322–323.
- Sato, T., Funamori, N., 2010. High-pressure structural transformation of SiO<sub>2</sub> glass up to 100 GPa. *Physical Review B* 82, 184102.
- Schroeder, J., Bilodeau, T.J., Zhao, X.-S., 1990. Brillouin and Raman scattering from glasses under high pressure. *High Pressure Research* 4, 531–533.
- Schroeder, K., Dumn, K.J., Bundy, F., 1982. Proceedings of the 8th AIRAPT Conference. Arkitektkopia, Uppsala, Sweden, 259.
- Suito, K., Miyoshi, M., Sasakurau, T., Fujisawa, H., 1992. Elastic properties of obsidian, vitreous SiO<sub>2</sub>, and vitreous GeO<sub>2</sub> under high pressure up to 6 GPa. *High Pressure Research* 67, 219–225.
- Susman, S., Volin, K., Price, D., Grimsditch, M., Rino, J., Kalia, R., Vashishta, P., Gwanmesia, G., Wang, Y., Liebermann, R., 1991. Intermediate-range order in permanently densified vitreous SiO<sub>2</sub>: A neutron-diffraction and molecular-dynamics study. *Physical Review B* 43, 1194–1197.
- Tsiok, O., Brazhkin, V., Lyapin, A., Khvostantsev, L., 1998. Logarithmic Kinetics of the Amorphous-Amorphous Transformations in SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> Glasses under High Pressure. *Physical review letters* 999–1002.
- Turner, R.C., Fuierer, P.A., Newnham, R.E., Shrout, T.R., 1994. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review. *Applied Acoustics* 41, 299–324.
- Welche, P.R.L., Heine, V., Dove, M.T., 1998. Negative thermal expansion in beta-quartz. *Physics and Chemistry of Minerals* 26, 63–77.
- Williams, Q., Jeanloz, R., 1988. Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts. *Science* 239, 902–905.
- Yoneda, A., 1990. Pressure Derivatives of Elastic Constants of Single Crystal MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Physics of the Earth* 38, 19–55.

Yoneda, A., Morioka, M., 1992. Pressure Derivatives of Elastic Constants of Single Crystal Forsterite, in: High-Pressure Research: Applications to Earth and Planetary Sciences. 207–214.

Zha, C., Hemley, R.J., Mao, H., Duffy, T.S., Meade, C., 1994. Acoustic velocities and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. Physical Review B 50, 13105–13112.

中村 僖良, 2001. 超音波 日本音響学会 音響工学講座 8. コロナ社.

肥後 祐司, 2004. 超音波法による高圧下での弾性波速度測定技術の開発及び ringwoodite の弾性的性質に及ぼす鉄の効果. 愛媛大学. 博士論文.

**Table 1** 常温におけるP波およびS波速度の圧力依存。

S1777			S1780		
Pressure(GPa)	P wave(km/s)	S wave(km/s)	Pressure(GPa)	P wave(km/s)	S wave(km/s)
1.10	5.433	3.531	0.56	5.782	3.697
1.44	5.266	3.442	1.10	5.476	3.544
1.68	5.208	3.409	1.91	5.184	3.385
2.04	5.057	3.312	2.84	4.876	3.147
2.24	5.013	3.279	3.91	4.977	3.149
2.36	4.956	3.237			
2.56	4.920	3.202			
2.80	4.897	3.174			
2.98	4.893	3.158			
3.18	4.871	3.130			
3.40	4.876	3.120			
3.60	4.888	3.113			
3.83	4.937	3.131			
3.91	4.946	3.121			
4.26	4.976	3.121			
4.68	5.043	3.142			

**Table 2** 加圧後加熱実験のP波およびS波速度。

S1780	P wave	S wave	S1817	Pwave	S wave	S1818	P wave	S wave
T(K)	$V_p$ (km/s)	$V_s$ (km/s)	T(K)	$V_p$ (km/s)	$V_s$ (km/s)	T(K)	$V_p$ (km/s)	$V_s$ (km/s)
300	4.977	3.149	300	5.152	3.159	300	5.002	3.022
473	4.910	3.106	373	5.065	3.092	473	5.100	3.052
673	5.161	3.260	573	5.037	3.060	673	5.407	3.250
773	5.140	3.240	773	5.836	3.512	773	5.736	3.378
823	5.433	3.392	873	6.140	3.605	873	6.274	3.661
873	5.490	3.408	923	6.391	3.745	923	6.454	3.728
923	5.635	3.507	973	6.717	3.896	973	6.550	3.766
973	5.881	3.623	1023	6.596	3.812	1023	6.601	3.778
1023	6.004	3.674	1073	6.690	3.849	1073	6.699	3.824
1073	6.008	3.654	1123	6.741	3.881	1173	6.761	3.835
1073	6.025	3.676	1173	6.737	3.875	1173	6.772	3.850
1123	6.123	3.717	1223	6.670	3.841			
1173	6.107	3.690	1223		3.875			
1273	6.336	3.793						

**Table 3 a** 等温加熱実験のP波速度。

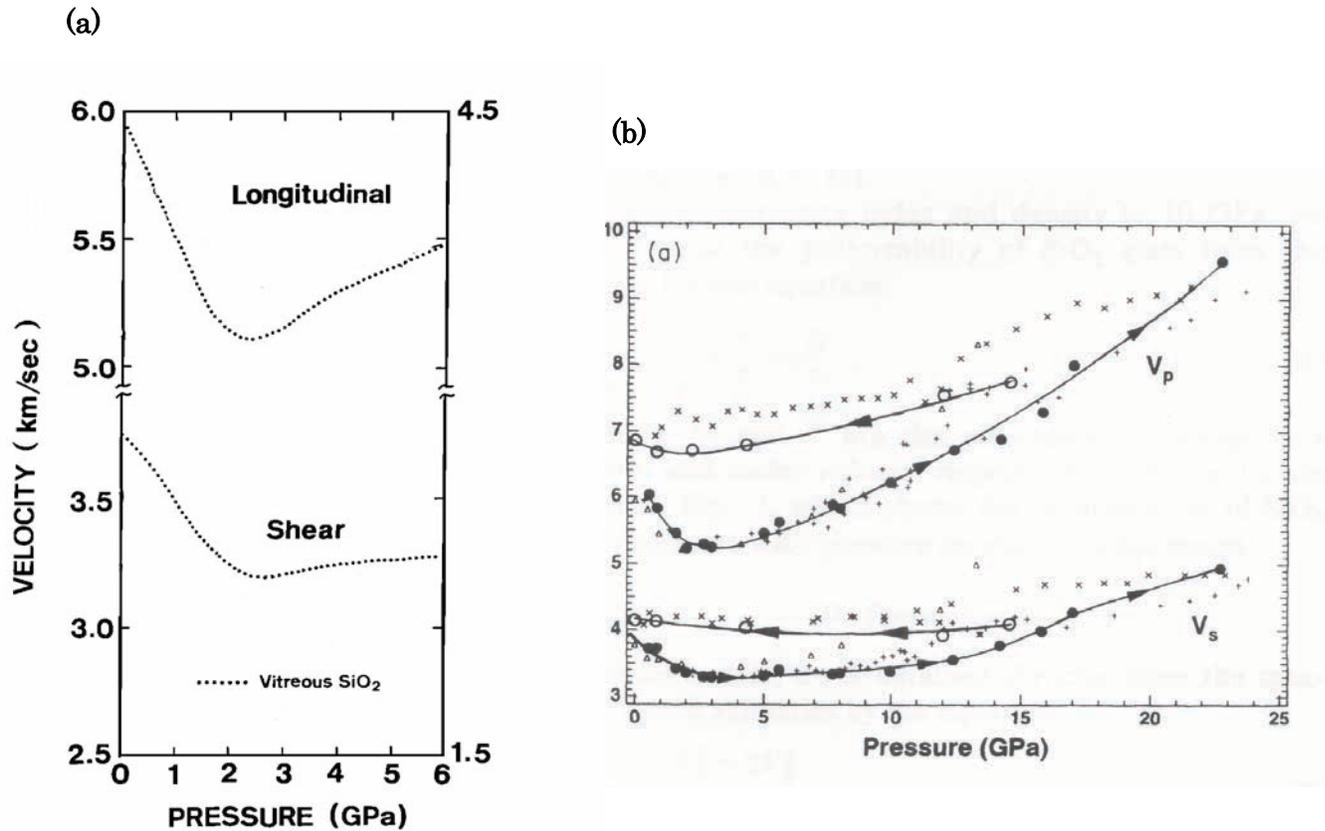
S1936	300K	S1935	500K	S1991	650K	S1992	800K
P(GPa)	V(km/s)	P(GPa)	V(km/s)	P(GPa)	V(km/s)	P(GPa)	V(km/s)
0.41	5.885	0.21	5.934	0.73	5.650	0.67	5.594
1.61	5.284	0.09	6.208	0.27	6.145	0.24	6.337
2.82	5.002	0.59	5.883	0.92	5.779	0.69	6.113
4.46	5.173	0.98	5.748	1.47	5.583	1.14	5.931
4.10 *	5.114	1.30	5.546	1.87	5.407	1.51	5.773
2.37 *	5.117	1.78	5.367	2.53	5.217	1.80	5.645
		2.24	5.232	3.21	5.080	2.22	5.536
		2.58	5.134	3.67	5.032	2.58	5.496
		3.16	5.051	4.32	5.080	3.02	5.505
		3.59	5.057	4.96	5.203	3.55	5.568
		4.04	5.030	5.58	5.524	3.92	5.588
		4.41	5.130	6.12	5.761	4.34	6.069
		4.97	5.225	5.90 *	5.873	4.92	6.123
		5.38	5.426	5.44 *	5.880	5.38	6.430
		5.83	5.590	5.17 *	5.914	6.08	6.606
		5.75 *	5.642	4.70 *	5.901	5.96 *	6.681
		5.52 *	5.678	4.25 *	5.903	5.55 *	6.728
		4.81 *	5.666	3.93 *	5.902	4.91 *	6.736
		4.07 *	5.644	3.43 *	5.918	4.48 *	6.770
		3.48 *	5.642	2.72 *	5.909	4.13 *	6.763
		2.66 *	5.653	2.28 *	5.934	3.83 *	6.775
		2.41 *	5.660	2.15 *	5.939	3.59 *	6.765
		1.95 *	5.700	1.75 *	5.981	3.30 *	6.743
		1.51 *	5.757	1.57 *	6.015	2.98 *	6.748
		1.18 *	5.813			2.50 *	6.759
						1.55 *	6.785
						0.82 *	6.829
						0.71 *	6.864

\*印は減圧過程を示す。

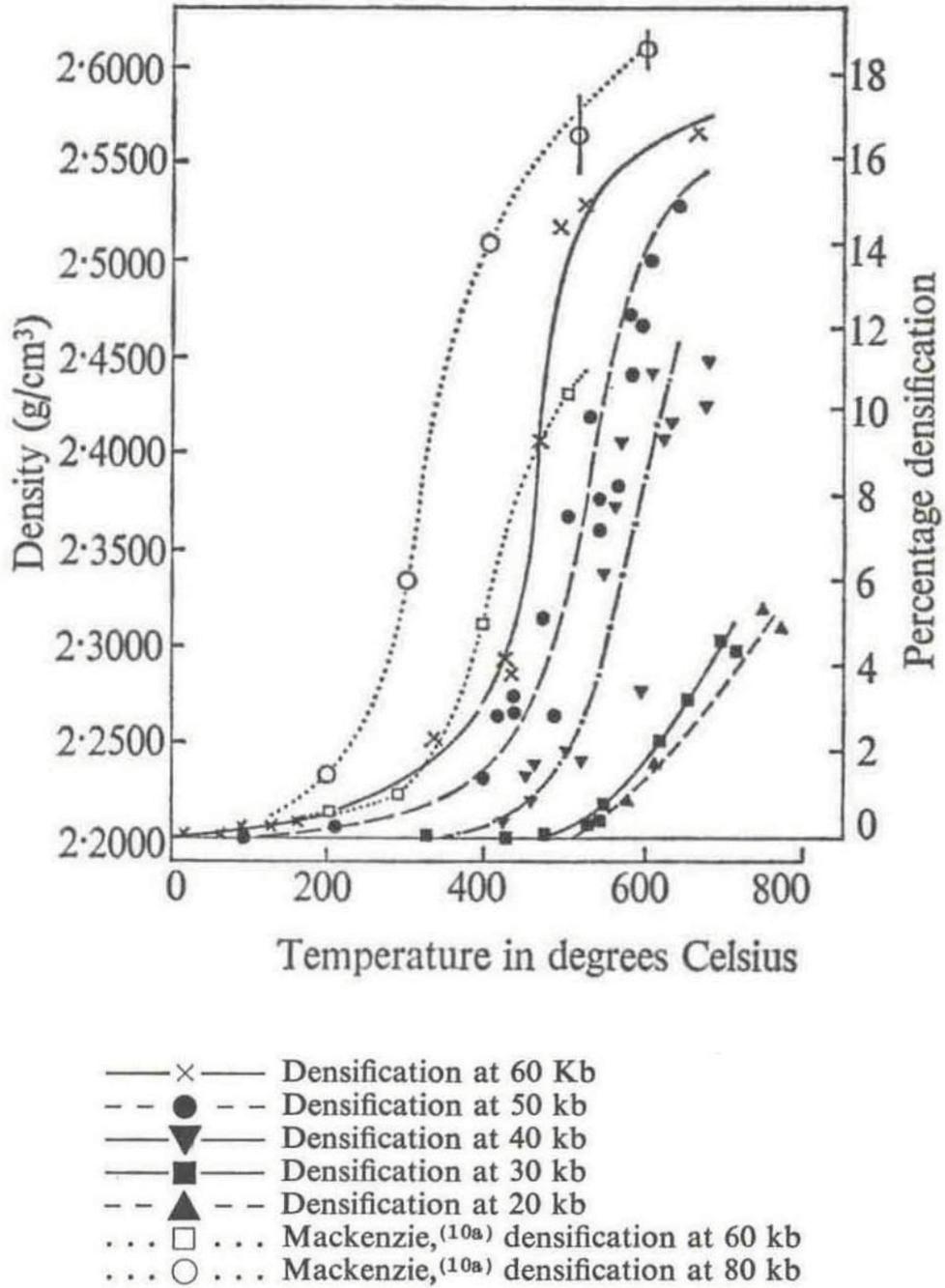
**Table 3 b** 等温加熱実験のS波速度。

S1936	300K	S1935	500K	S1991	650K	S1992	800K
P(GPa)	V(km/s)	P(GPa)	V(km/s)	P(GPa)	V(km/s)	P(GPa)	V(km/s)
0.41	3.750	0.21	3.899	0.73	3.657	0.67	3.663
1.61	3.442	0.09	4.033	0.27	3.839	0.24	3.977
2.82	3.215	0.59	3.853	0.92	3.654	0.69	3.874
4.46	3.244	0.98	3.787	1.47	3.543	1.14	3.772
4.10 *	3.226	1.30	3.666	1.87	3.443	1.51	3.686
2.37 *	3.318	1.78	3.545	2.53	3.310	1.80	3.603
		2.24	3.444	3.21	3.200	2.22	3.523
		2.58	3.365	3.67	3.124	2.58	3.483
		3.16	3.268	4.32	3.102	3.02	3.358
		3.59	3.234	4.96	3.137	3.55	3.363
		4.04	3.185	5.58	3.278	3.92	3.463
		4.41	3.244	6.12	3.372	4.34	3.536
		4.97	3.271	5.90 *	3.428	4.92	3.637
		5.38	3.368	5.44 *	3.459	5.38	3.766
		5.83	3.436	5.17 *	3.499	6.08	3.817
		5.75 *	3.474	4.70 *	3.515	5.96 *	3.862
		5.52 *	3.511	4.25 *	3.535	5.55 *	3.906
		4.81 *	3.543	3.93 *	3.548	4.91 *	3.943
		4.07 *	3.581	3.43 *	3.579	4.48 *	3.987
		3.48 *	3.616	2.72 *	3.619	4.13 *	3.996
		2.66 *	3.674	2.28 *	3.660	3.83 *	4.019
		2.41 *	3.692	2.15 *	3.672	3.59 *	4.035
		1.95 *	3.737	1.75 *	3.715	3.30 *	4.036
		1.51 *	3.789	1.57 *	3.738	2.98 *	4.052
		1.18 *	3.837			2.50 *	4.132
						1.55 *	4.203
						0.82 *	4.341
						0.71 *	4.315

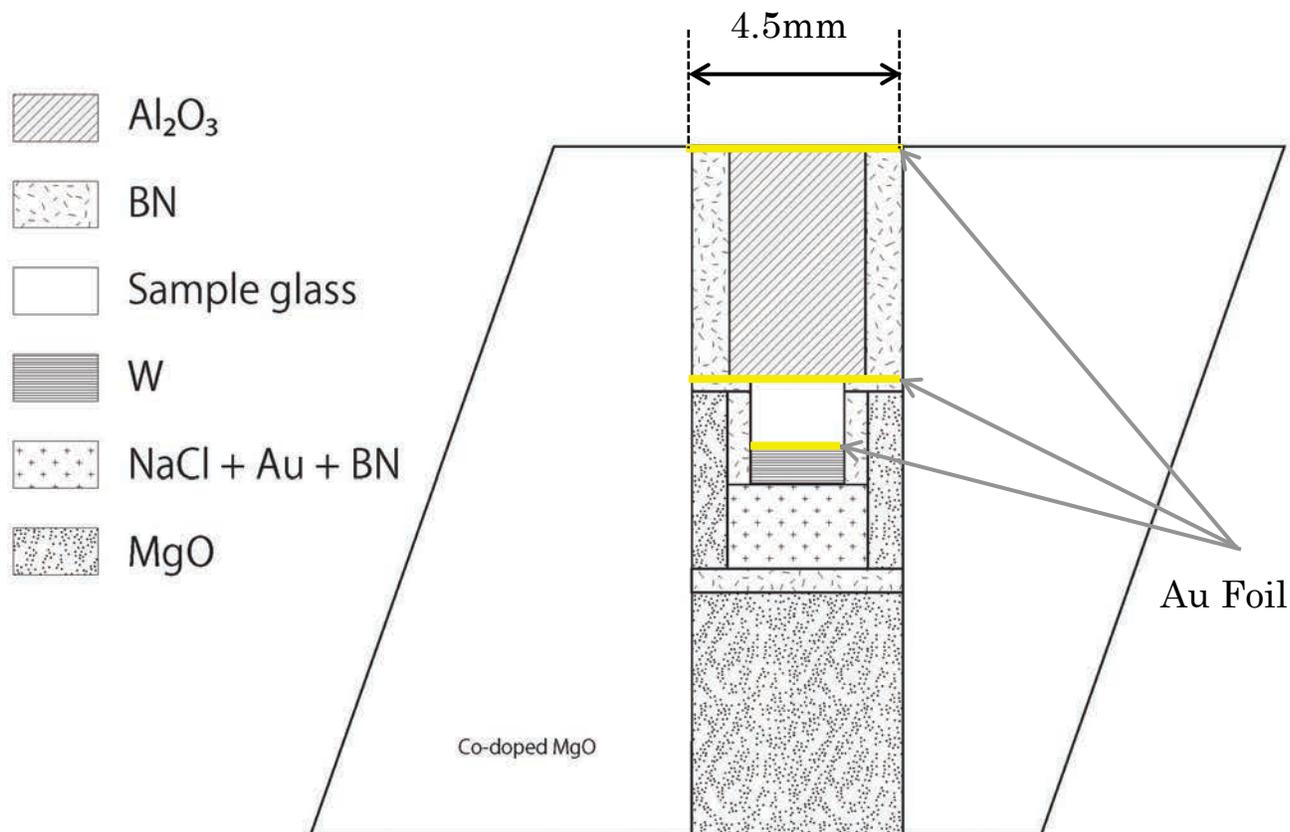
\*印は減圧過程を示す。



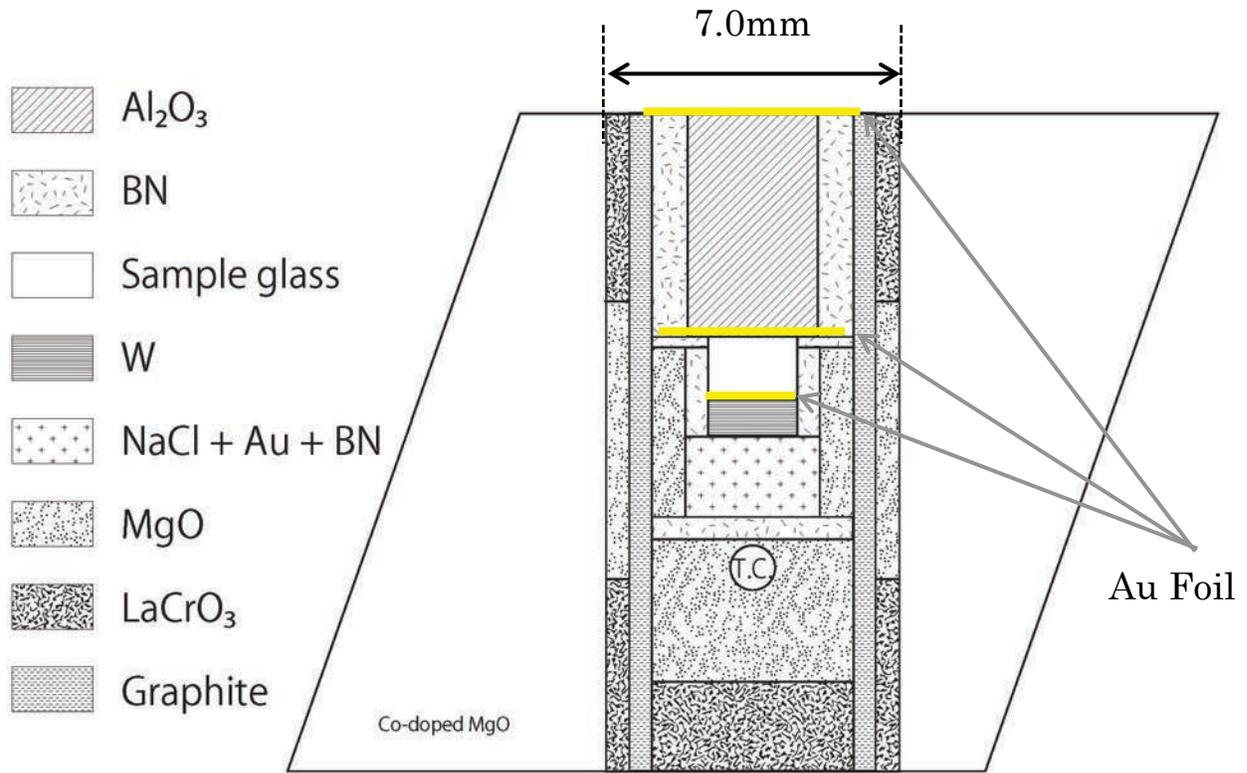
**Fig. 1** (a) Suito *et al.* (1992)を編集。上がP波、下がS波の弾性波速度である。マルチアンビルによる超音波測定。P波、S波とも2-3 GPaに弾性波速度の最小値をもつことがわかる。(b) Zha *et al.* (1994)による弾性波速度。ブリルアン散乱法によるもので、23 GPa程度から減圧すると元のパスを通らず不可逆的に変化する。黒丸が彼らの結果の圧縮過程におけるもの、白丸が減圧過程のものである。+印×印が、Polian and Grimsditch (1993)のそれぞれ圧縮過程、減圧過程における結果を示している。△印は Schroeder *et al.* (1982) の圧縮過程の結果である。



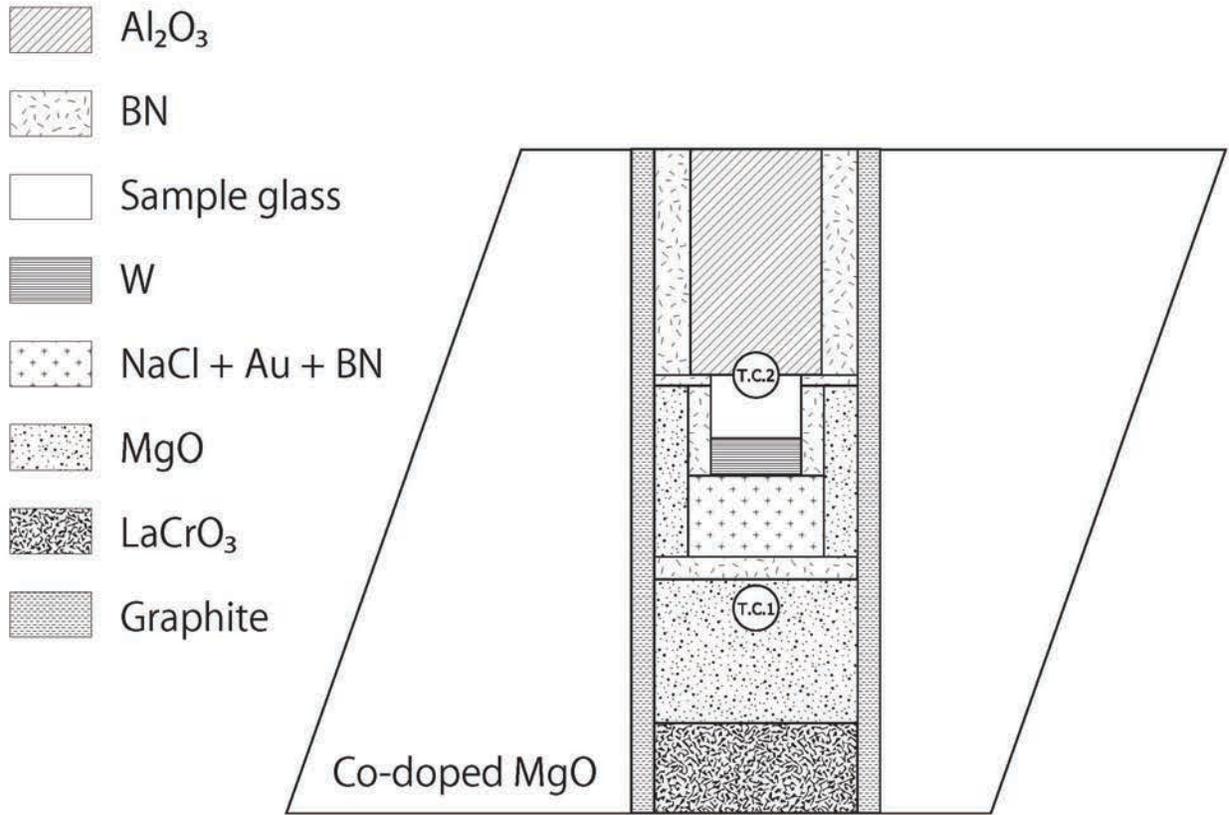
**Fig. 2** 高温高压を経て常温常圧下に回収された高密度化シリカガラスの密度と温度圧力の関係。試料は2分間保持した後回収された(Arndt and Söffler 1969)。



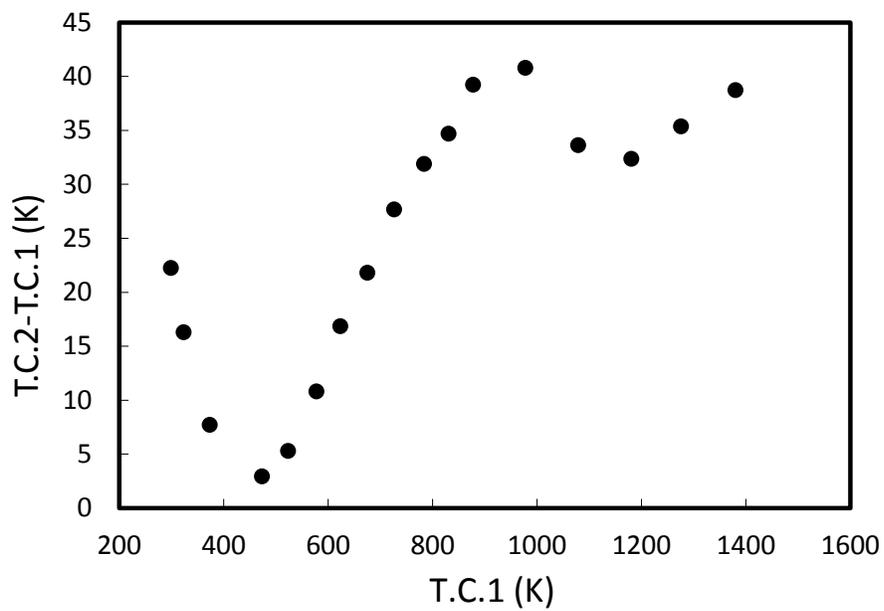
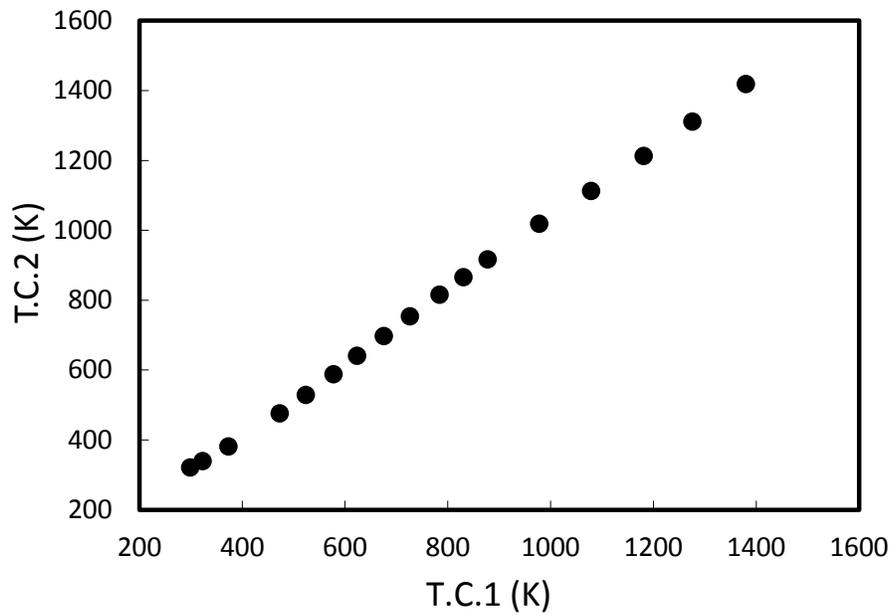
**Fig. 3** 常温用セル図。超音波は図の上方から下方へ向かって伝播する。超音波はアルミナのバッファロッドを経由して試料のシリカガラスに達し、試料下部のタングステンディスクの上面で反射して上方へ戻る。タングステンディスクの下部には圧力標準としてNaClのディスクを配している。超音波の伝播する経路には、それぞれ厚み $2.5\ \mu\text{m}$ の金箔を挟んである。MgOはスペーサーとして用いた。



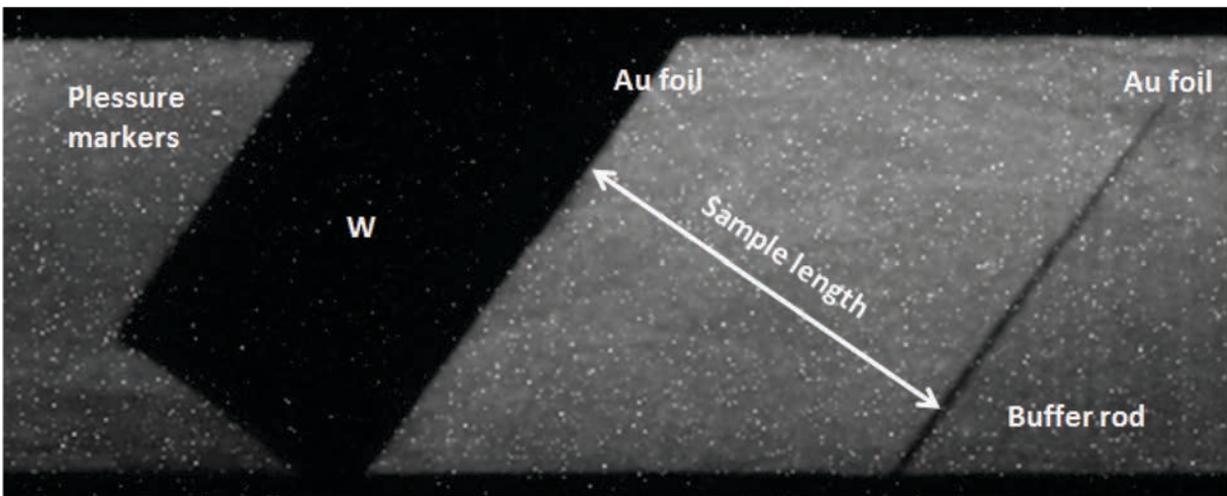
**Fig. 4** 高温用セル図。超音波の伝播経路は常温用と同じだが、圧力標準のNaClの下にW97%Re3%-W75%Re25%の熱電対(T.C.)を配している。ヒーターとして円柱状のグラファイトを用いている。また断熱材としてLaCrO<sub>3</sub>をヒーターの周囲に置いた。試料の部分はX線ラジオグラフィでイメージを取得するので放射光を透過しやすいMgOにした。超音波の伝播する経路には、それぞれ厚み2.5 μmの金箔を挟んである。



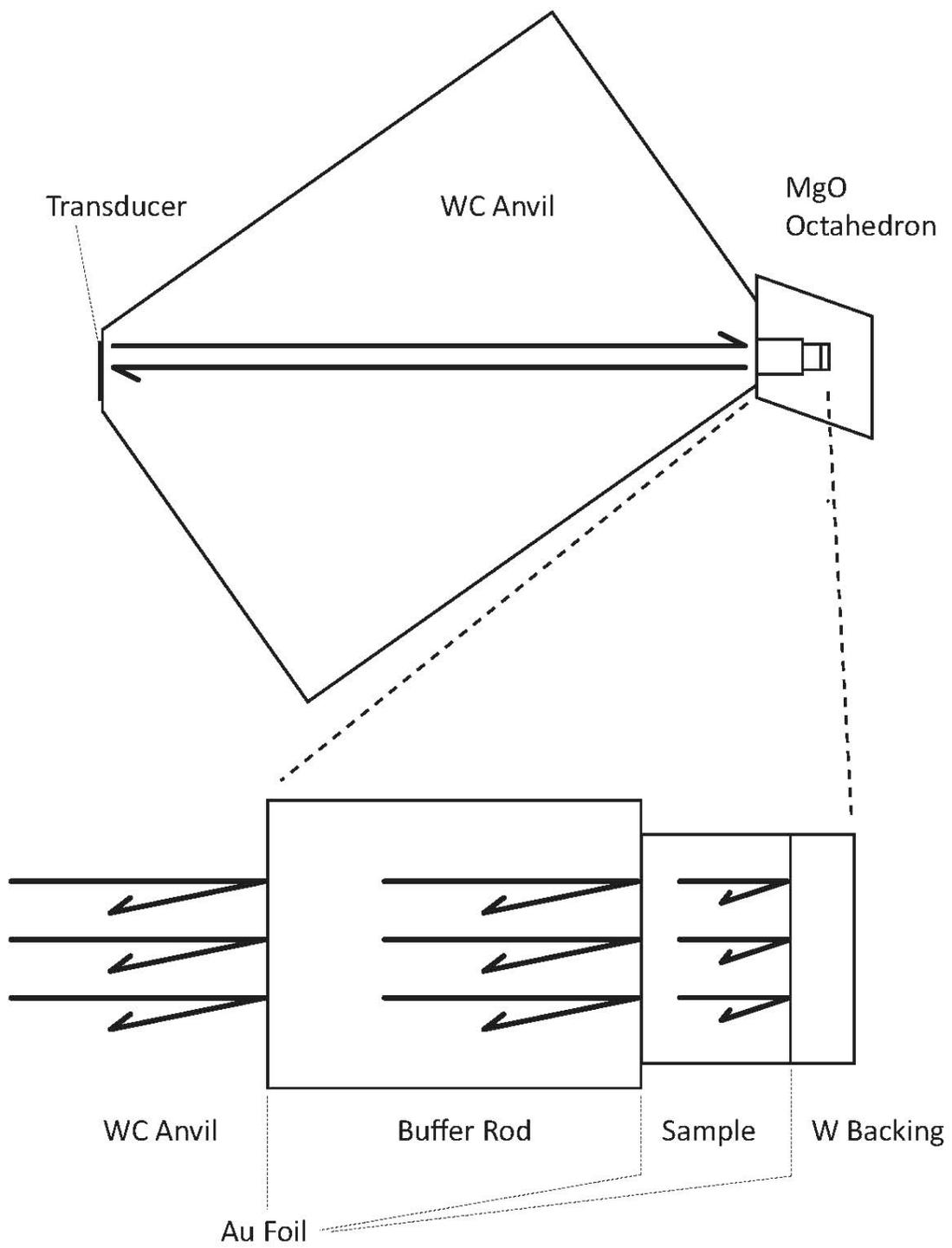
**Fig. 5** 温度勾配の測定に用いたセル。W97%Re3%-W75%Re25%の熱電対 (T.C.)を二つ配し試料の直近の温度と熱電対の位置での温度を同時に測定した。



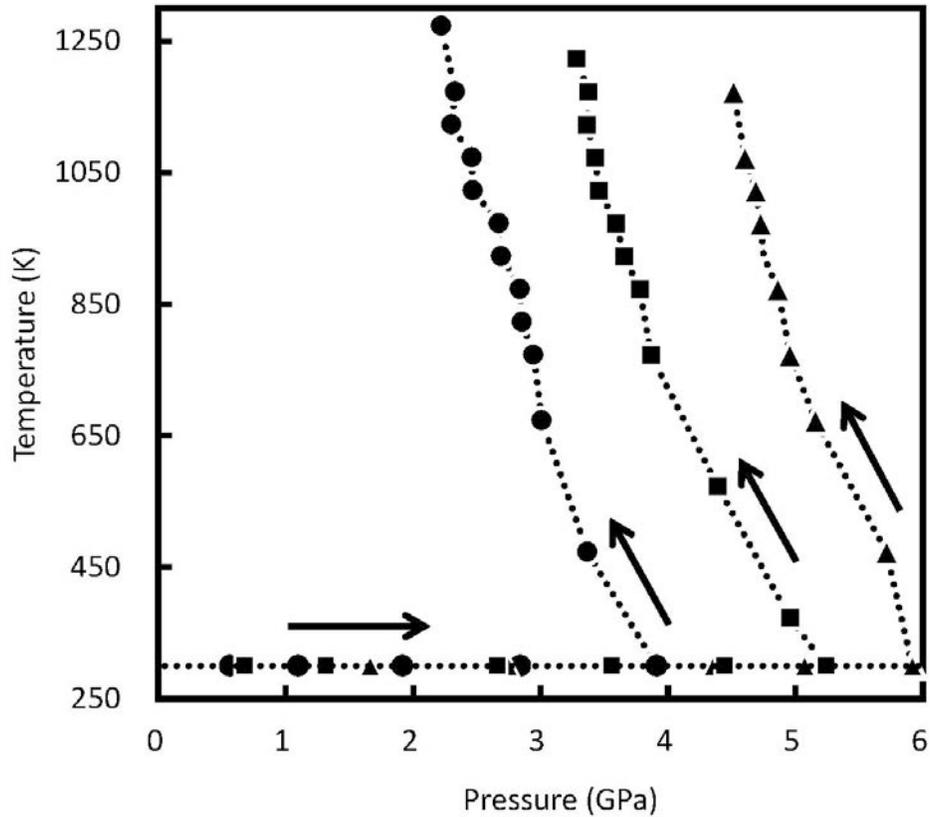
**Fig. 6** 上 : T.C.1の温度に対してT.C.2の温度を示す。下 : T.C.1の温度に対してT.C.2のT.C.1からの乖離を示す。約1400 Kまでの範囲においてT.C.1とT.C.2の温度差は50 K以内であった。



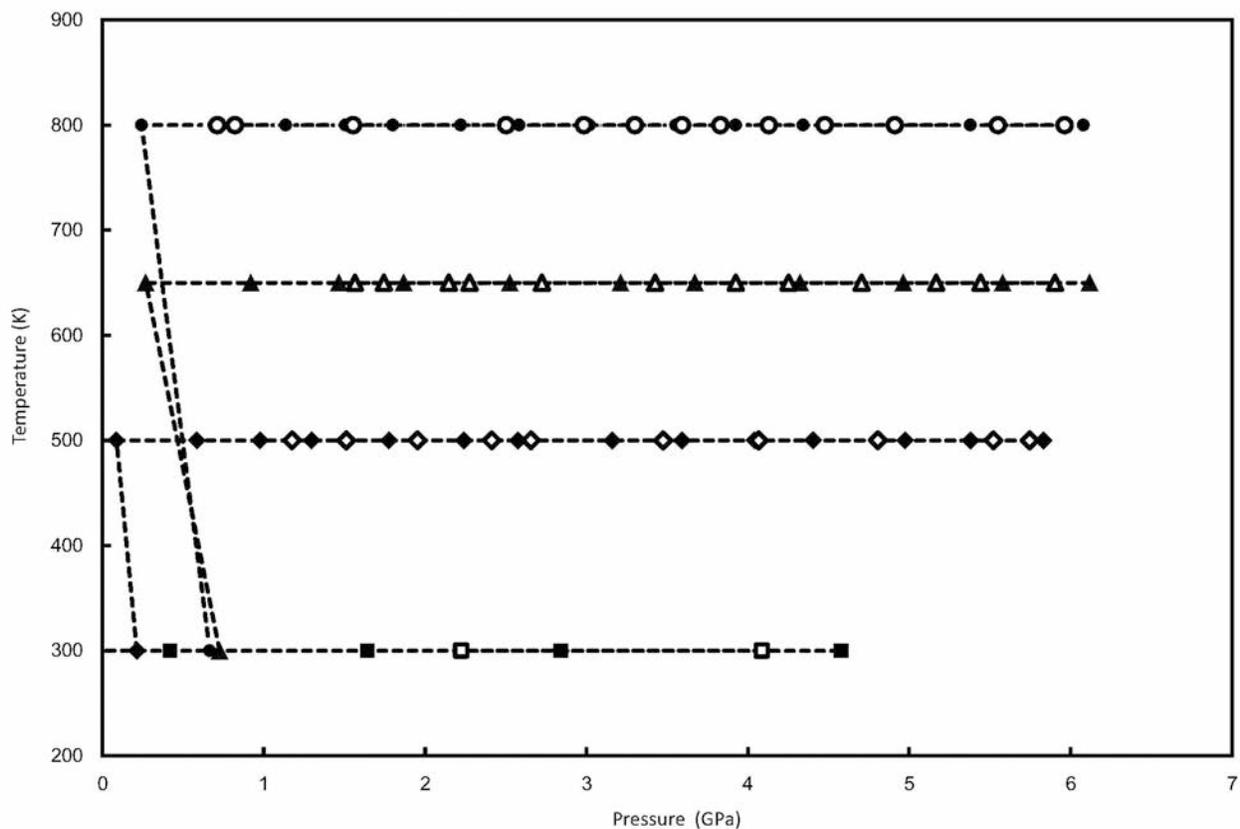
**Fig. 7** X線ラジオグラフィによるセル内部のイメージ。超音波は画像の右下よりアルミナのバッファロッドを通して試料に入射される。金箔が黒い線となって右側に見える。左側の黒い部分はタングステンのディスクであり、このタングステンディスクと金箔の黒線との距離が試料の長さとなる。タングステンディスクの左側は圧力標準物質のNaClディスクである。



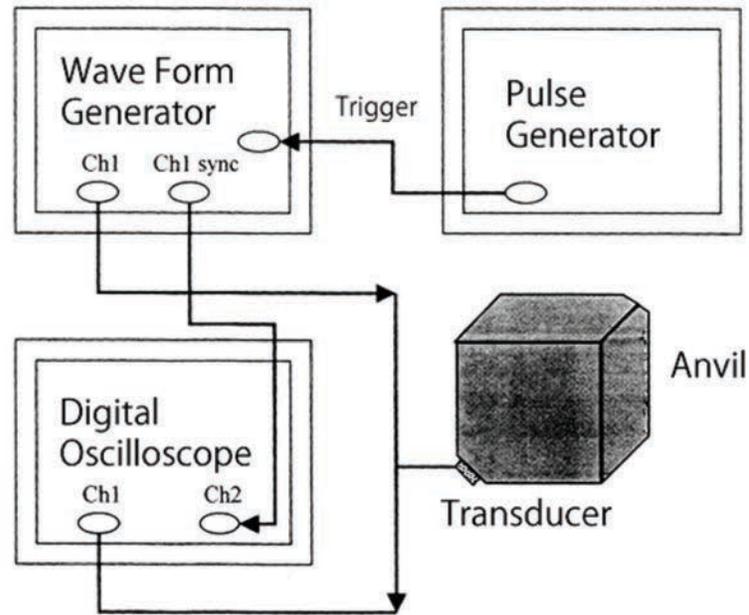
**Fig. 8** 超音波経路の概略図。電気信号は $\text{LiNbO}_3$ トランスデューサによって超音波信号に変換され、WCアンビルを通してセル内部に入射される。入射された超音波はWCアンビルとアルミナのバッファロッド間の端面で反射かつ一部が透過し、透過した超音波が高圧セル( $\text{MgO}$ オクタヘドロン)に入射される。バッファロッドと試料の端面でも反射と透過が起こり、透過した波が試料に入射される。試料を通った超音波は、試料とタングステンディスクの端面で反射されて戻っていく。反射された波は再びトランスデューサによって電気信号に変換されオシロスコープで観測される。タングステンディスク内へ入射した波は、タングステンディスクのもう片方の研磨されていない端面で散乱されて戻ってこない。



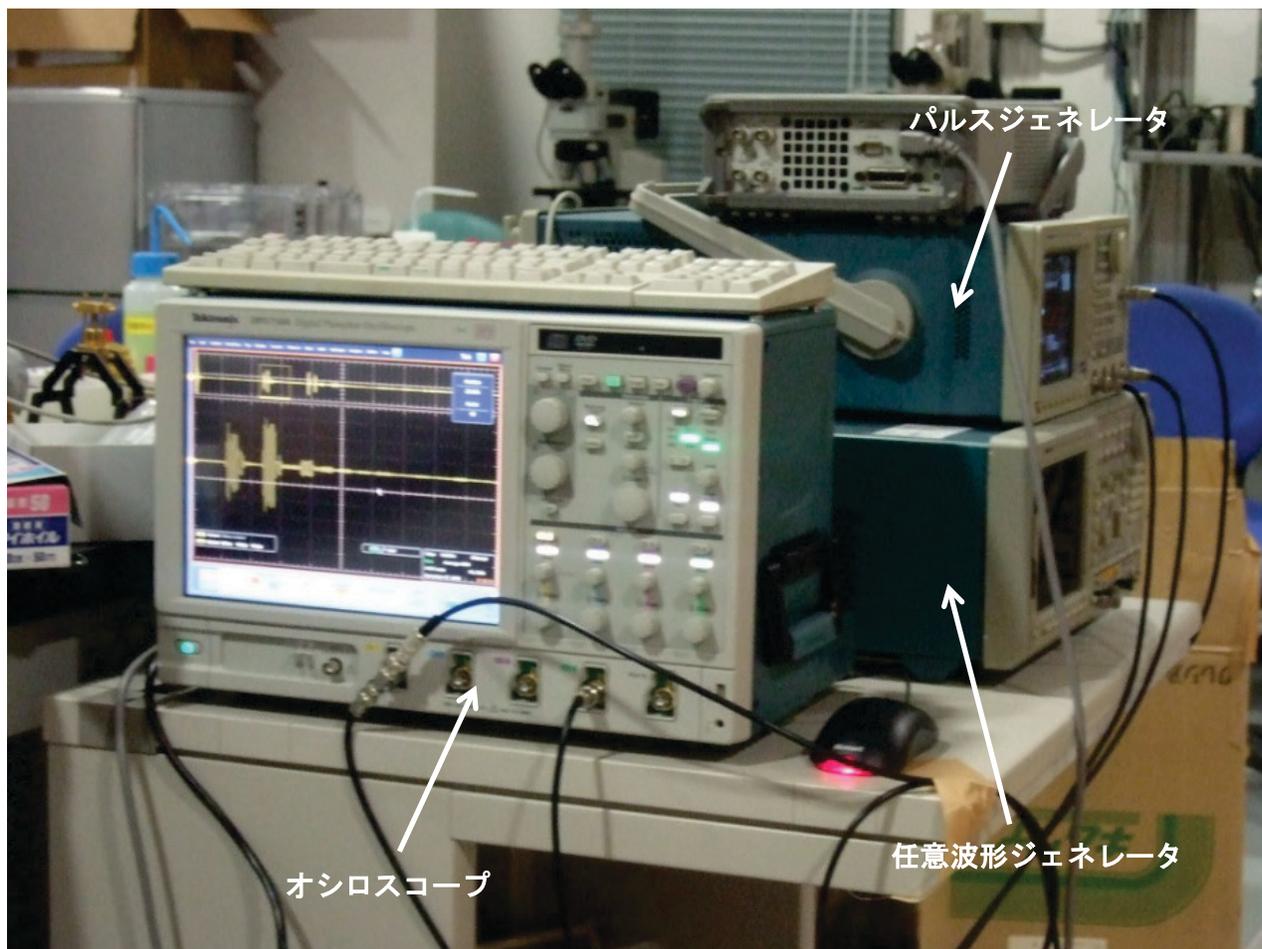
**Fig. 9** 加圧後加熱実験の温度圧力履歴。各点で試料部と圧力標準物質(NaCl, Au)のX線回折データ、X線ラジオグラフィによる試料の画像、および超音波データをそれぞれ取得している。それぞれ、●は3.9 GPaから加熱した実験、■は5.2 GPaから加熱した実験、▲は5.9 GPaから加熱した実験の温度圧力パスである。



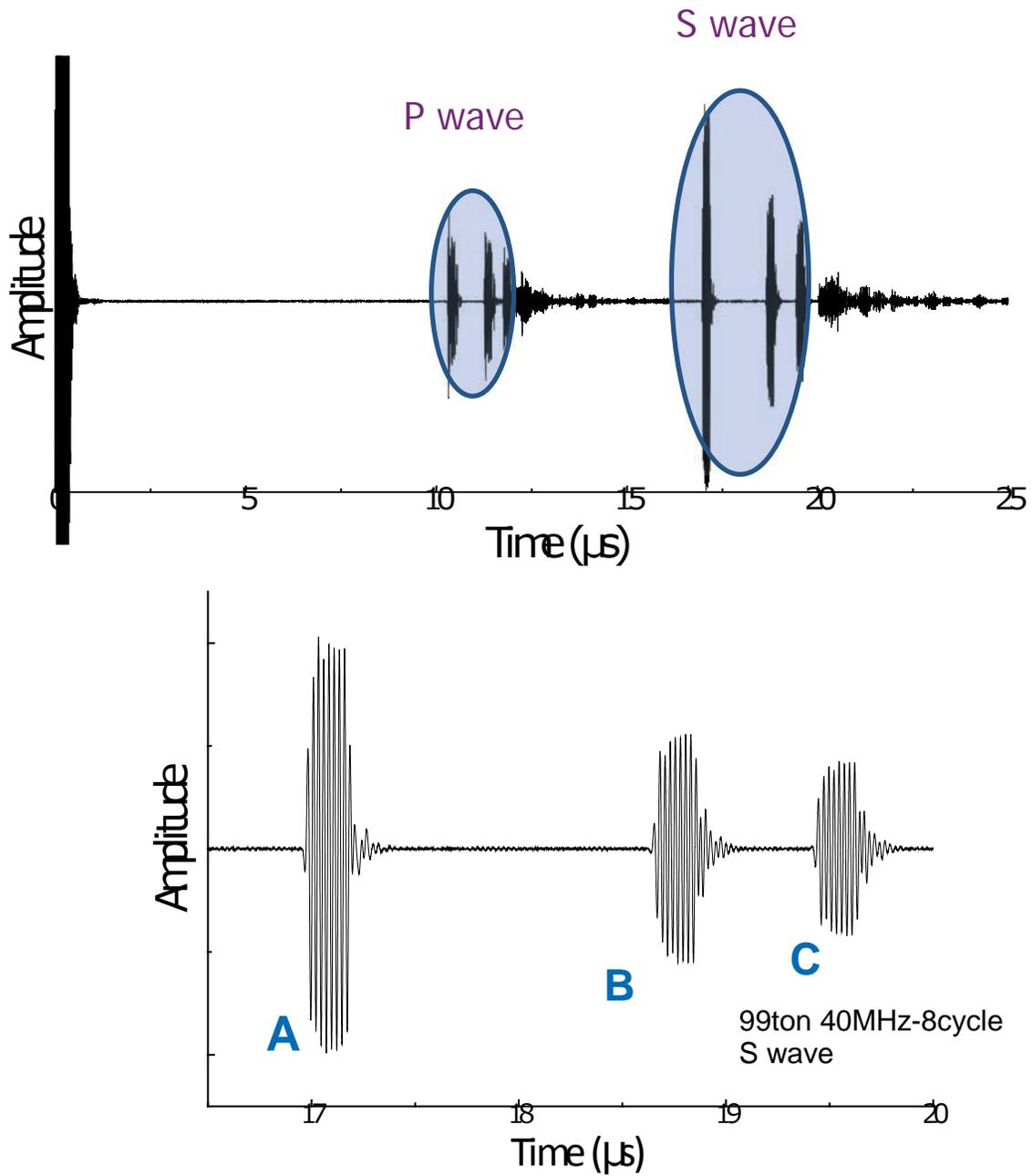
**Fig. 10** 等温圧縮実験の温度圧力条件。各点で試料部と圧力標準物質(NaCl, Au)のX線回折データ、X線ラジオグラフィによる試料の画像、および超音波データをそれぞれ取得している。それぞれ、■は常温加圧実験、◆は500 Kでの等温圧縮、▲は650 Kでの等温圧縮、●は800 Kでの等温圧縮パスである。白抜きのものは減圧過程におけるデータ取得点である。



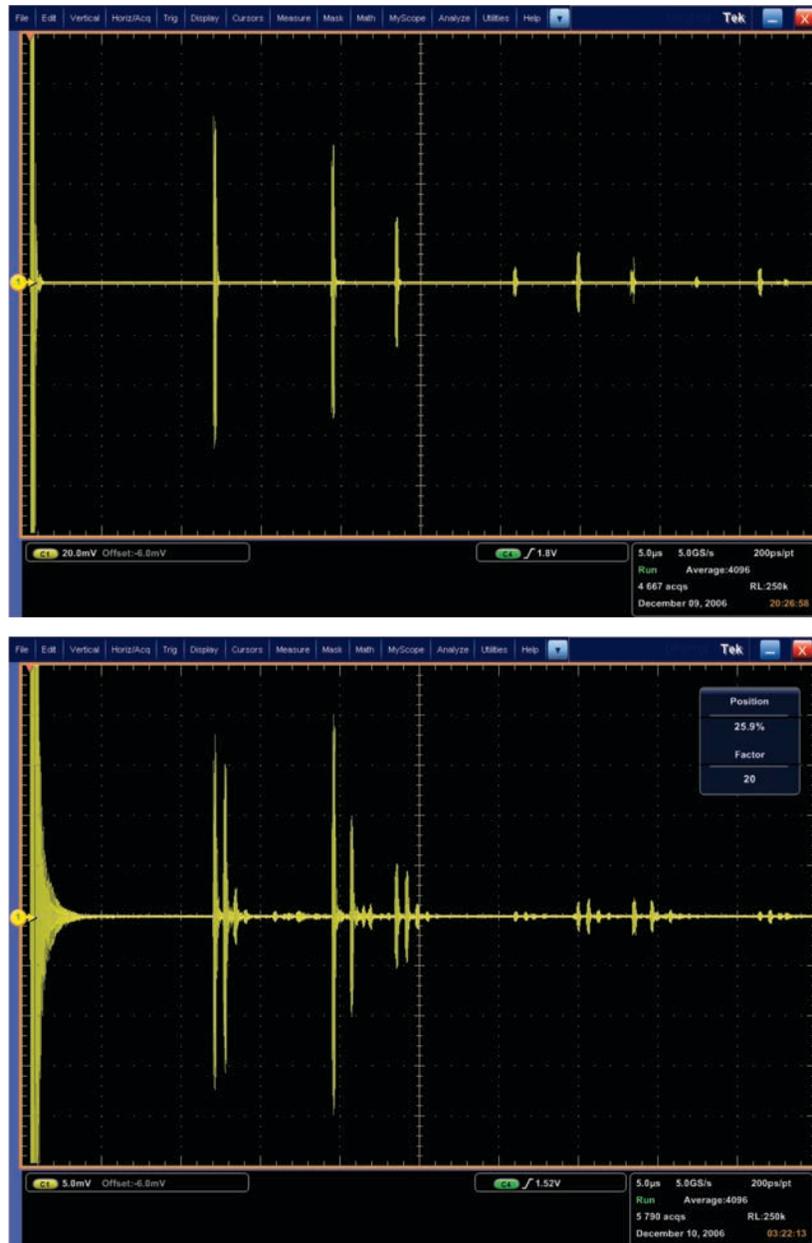
**Fig. 11** 超音波測定システム図(After Higo 2004)。パルスジェネレータで基準信号を発生させ任意波形ジェネレータでサイン波のバースト波を出力する。トランスデューサで電気信号を超音波信号に変換しアンビルを通して高圧セル内に入射する。試料を通り戻ってきた反射信号を同じトランスデューサで再び電気信号に変換し、戻ってきた電気信号をデジタルオシロスコープで観測する。



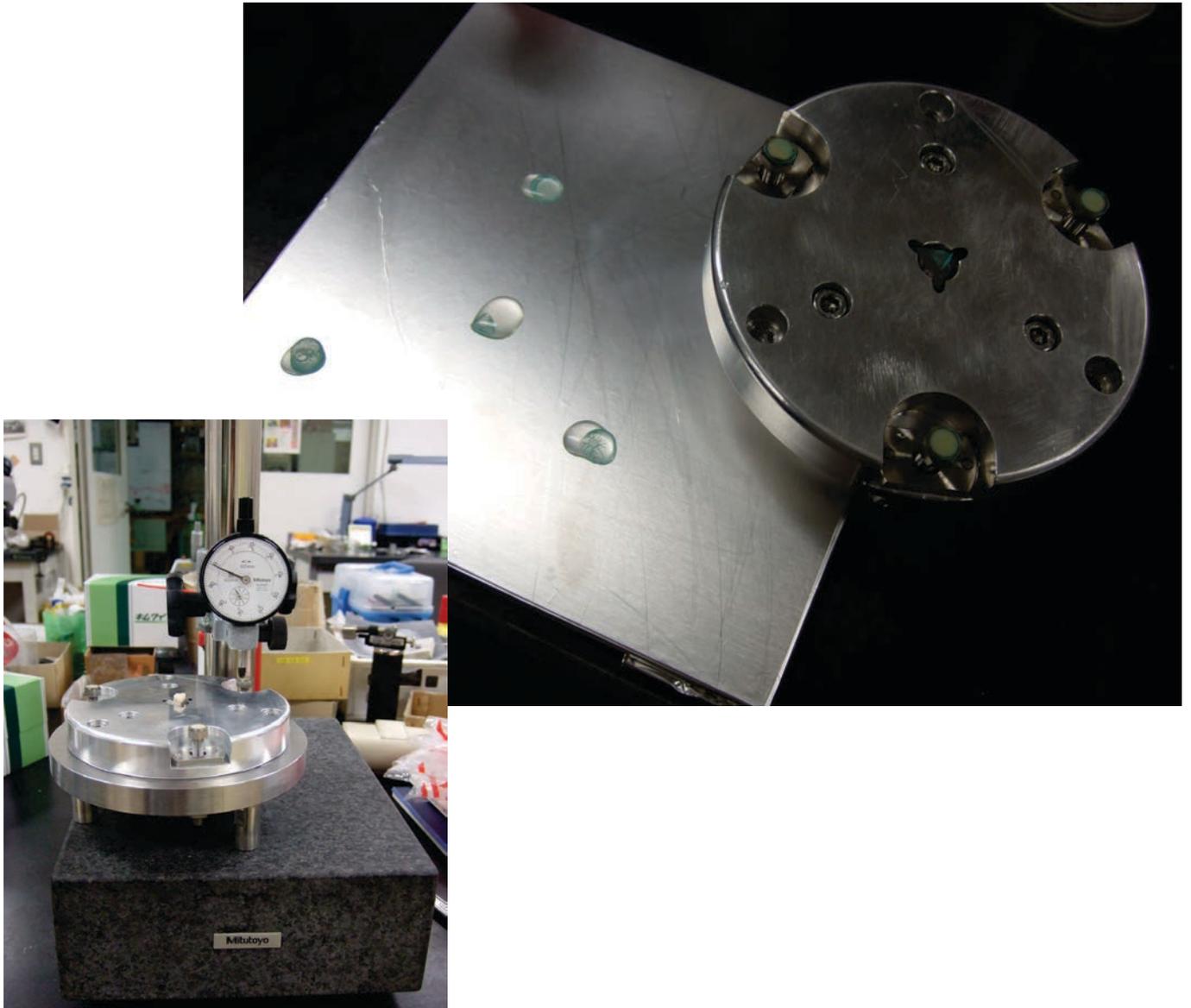
**Fig. 12** 実際の超音波測定装置配置例。写真は愛媛大学の地球深部ダイナミクス研究センターにて。



**Fig. 13** 得られる超音波波形の例。上：P波とS波を同時に測定している。下：S波部分だけを拡大したもの。A: WCアンビルとバッファロッドの端面からの反射波。B: バッファロッドと試料端面からの反射波。C: 試料とタングステンディスク端面からの反射。



**Fig. 14** オシロスコープ上の超音波波形の例。上：荷重をかけずに超音波を入射したときの波形。左から、原点付近の入射波、アンビル端面からのP波、S波、P波の二重反射。下：荷重をかけたときの波形の例。荷重をかけると高圧セル内の隙間がなくなり内部まで超音波が伝播するので、内部からの反射が加わる。写真は約3 GPaに加圧し、約1173 Kまで加熱したときの波形。



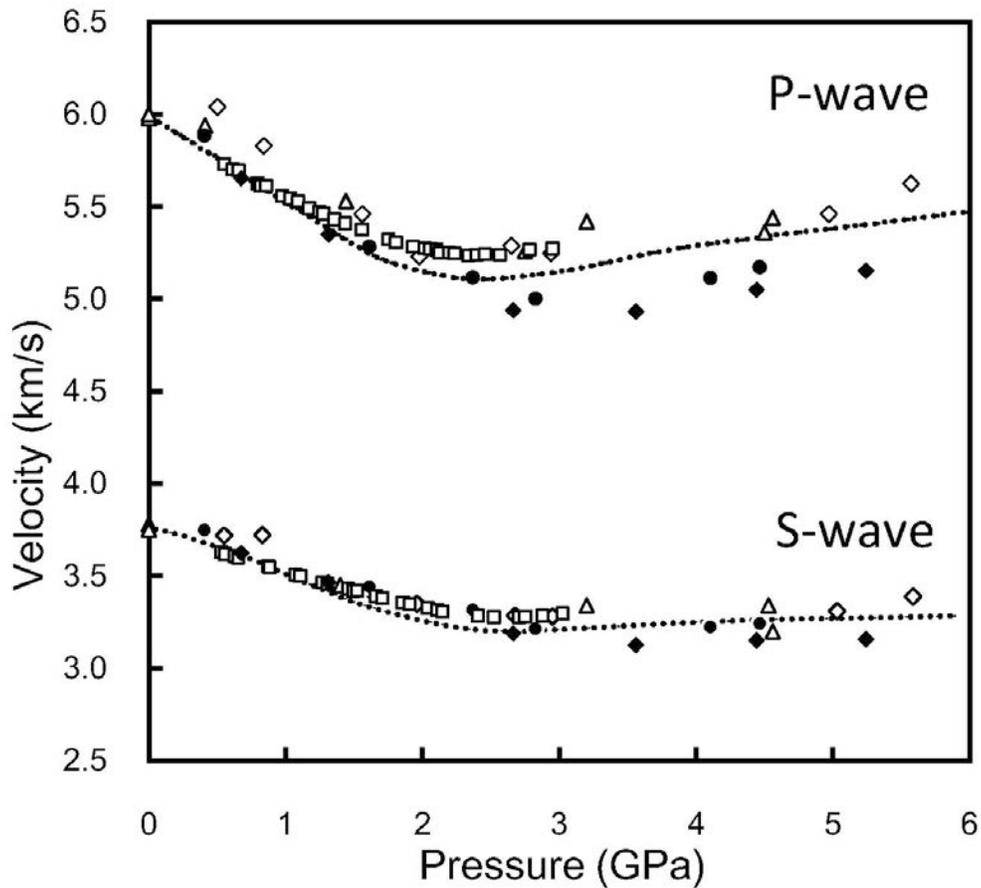
**Fig. 15** アンビル端面を研磨するために用いた研磨治具。研磨したい端面を中心に出し、周囲の三点の高さを合わせることができるようになっている。研磨する端面は周囲より数 $\mu\text{m}$ 高くなるようにする。周囲の三点のボルトにはアルミナのディスクが貼ってある。



**Fig. 16** 試料などを研磨するための研磨治具。オプティカルグラスでおおまかな平行を保ち、Oリング(黒色のリング)を挟むことで高さの調節をしやすくした。アンビル端面の研磨治具と同様に三点のアルミナディスクの高さと中心の試料との高さを合わせて研磨する。

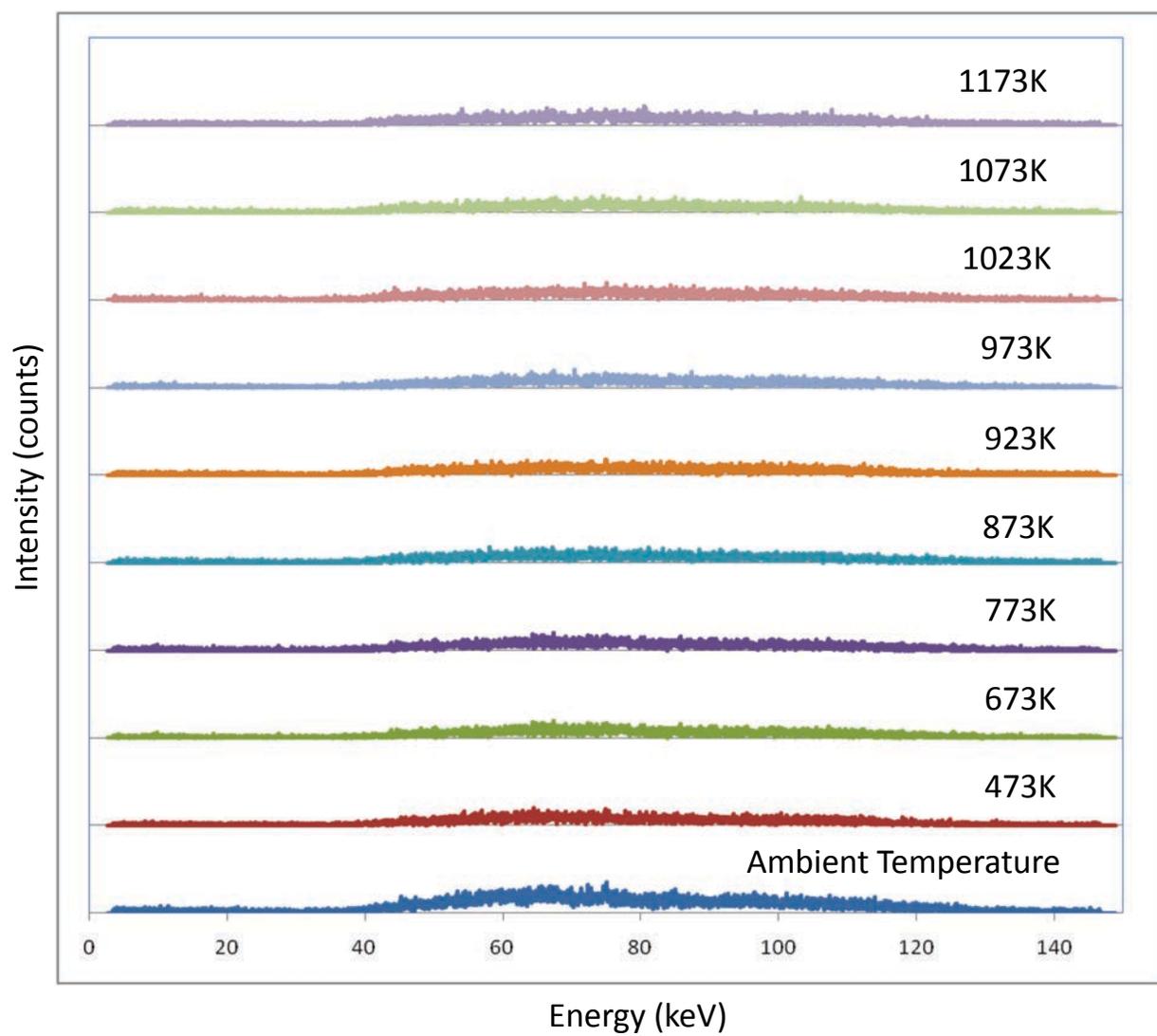


**Fig. 17** トランスデューサ接着用治具。荷重をかけてアンビル端面にトランスデューサを貼り付けるために使う。この治具ごとホットプレートに乗せ加熱しながら荷重をかける。アンビル端面に垂直に荷重をかけられるように角を支えられる受け治具がついている。

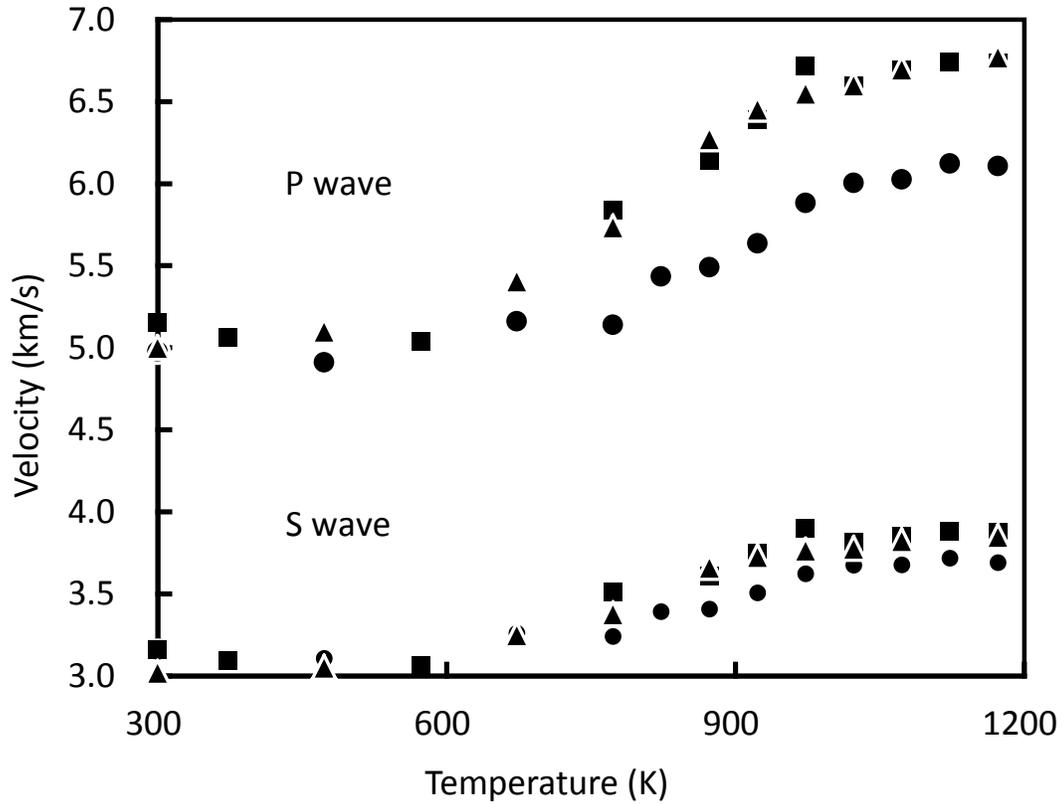


**Fig. 18** 常温で加圧したときの弾性波速度。黒塗りの点が本研究の結果である。●と◆は異なるランである。□がKondo *et al.* (1981)の超音波実験によるもの。点線が同じく超音波実験によるSuito *et al.* (1992)である。△はPolian *et al.* (1993)、ブリルアン散乱実験によるもの、◇は同じくブリルアン散乱によるZha *et al.* (1994)の実験結果である。

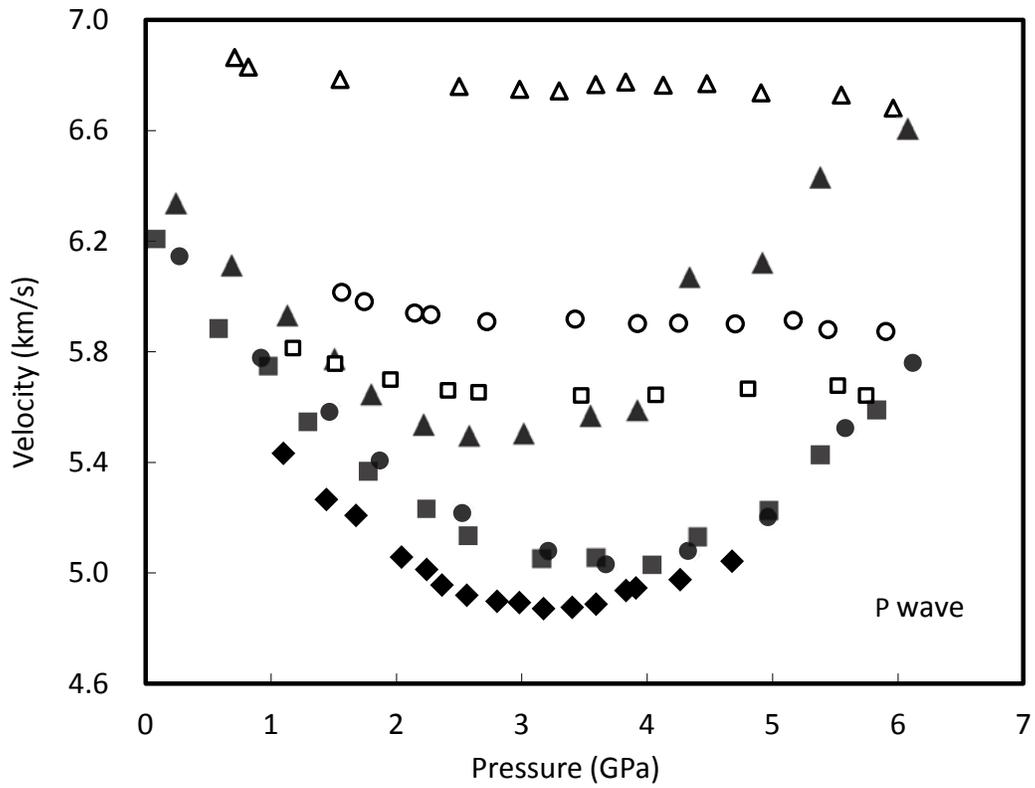




**Fig. 20** 5.92 GPaで加熱を開始し1173 Kまで加熱したときの試料部のX線回折パターン。結晶化は見られない。

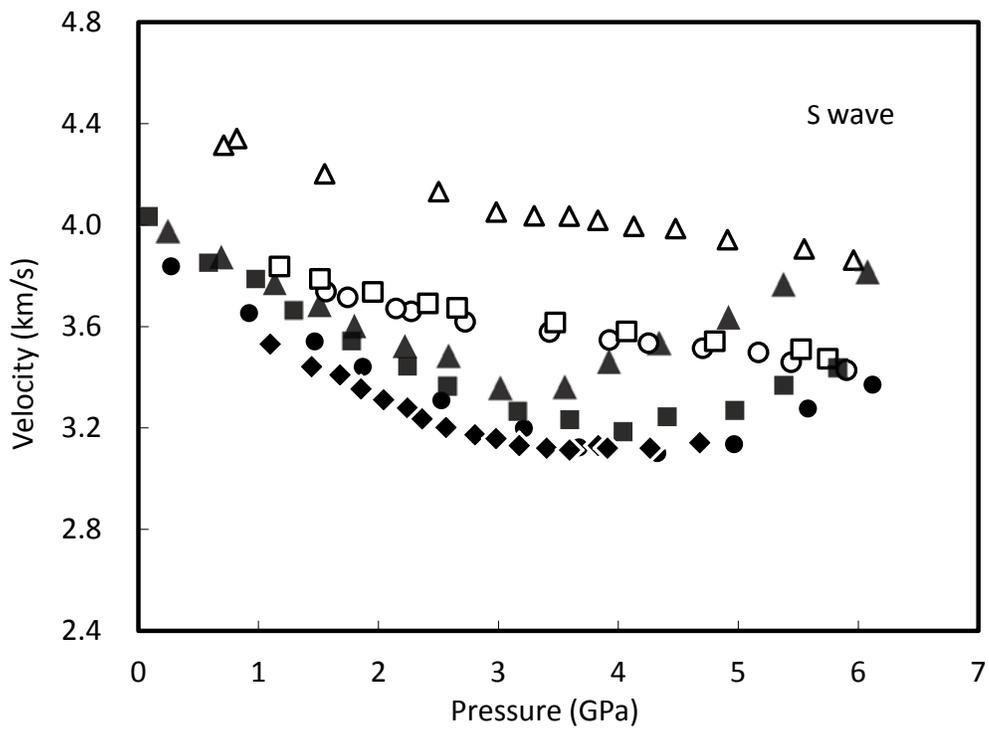


**Fig. 21** 加圧後加熱実験のP波およびS波速度の温度依存性を示す。●印は3.9 GPaから加熱した実験、■印は5.2 GPaから加熱した実験、▲印は5.9 GPaから加熱した実験のデータ点を示している。いずれの圧力からの加熱でも、弾性波速度は約600 Kまではほぼ一定の値をとり600 Kから急激に増加している。また約1000 Kを越えると増加が鈍る傾向がある。

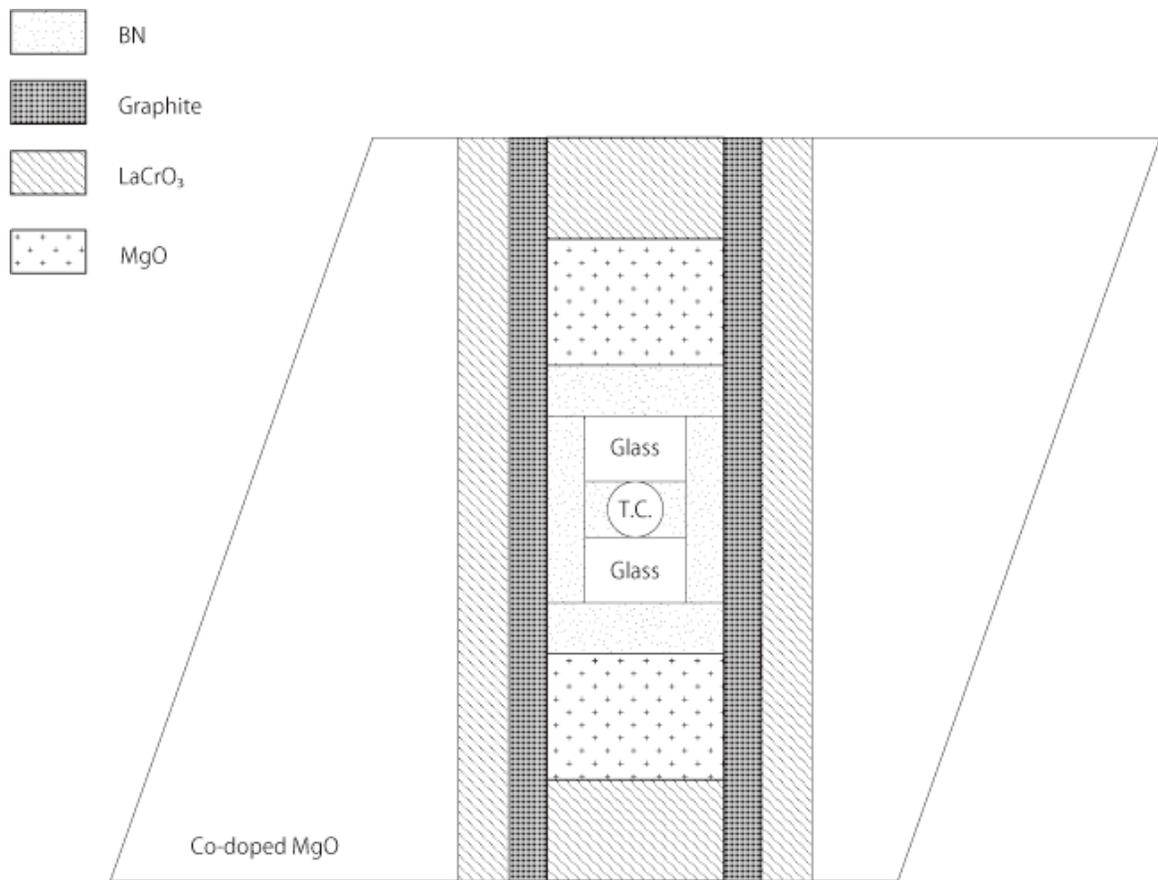


**Fig. 22 a** 等温圧縮実験のP波速度の圧力依存。◆は常温圧縮実験の結果である。

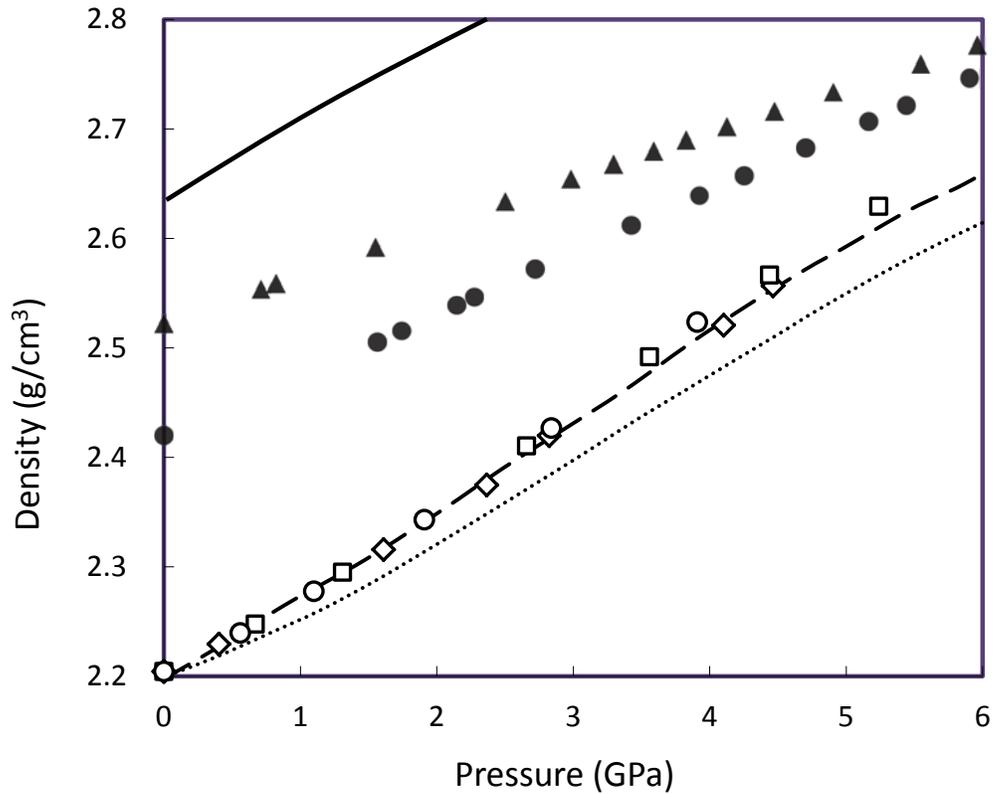
■印は500 Kでの等温圧縮、●印は650 Kでの等温圧縮、▲印は800 Kでの等温圧縮実験の結果である。それぞれ、白抜き点は減圧過程を示す。



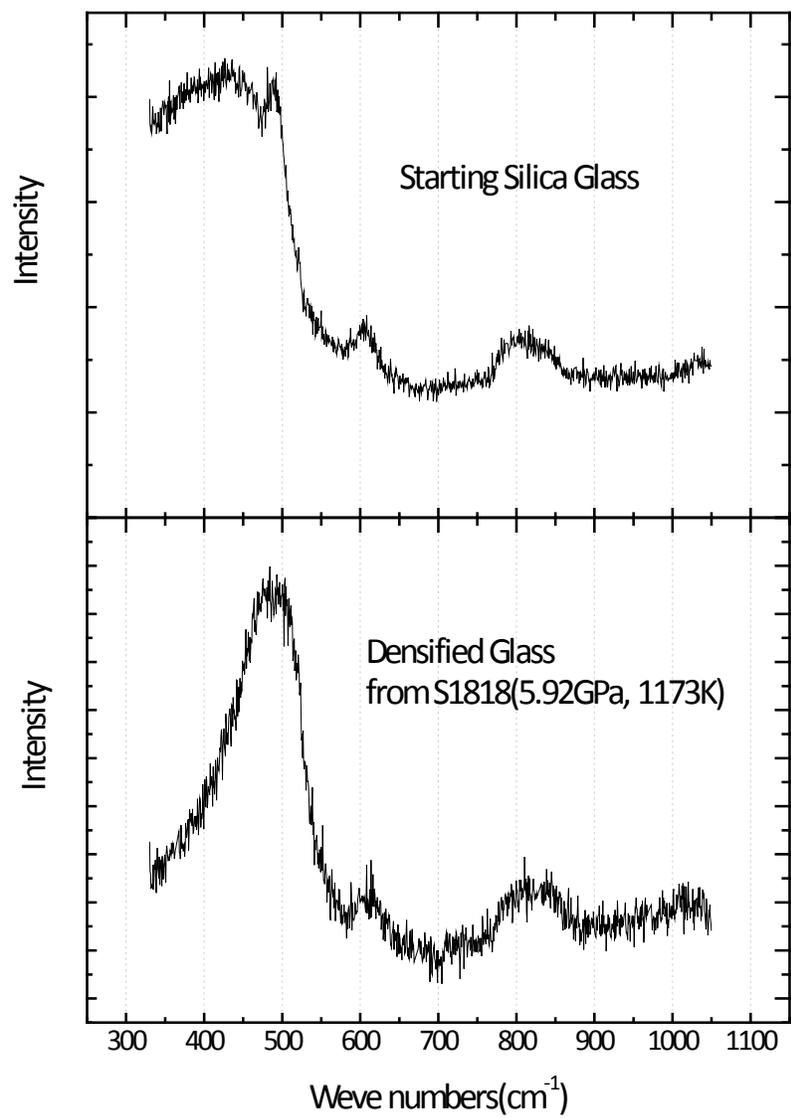
**Fig. 22 b** 等温圧縮実験のS波速度の圧力依存。◆は常温圧縮実験の結果である。■印は500 Kでの等温圧縮、●印は650 Kでの等温圧縮、▲印は800 Kでの等温圧縮実験の結果である。それぞれ、白抜き印は減圧過程を示す。



**Fig. 23** 再加圧実験のセル図。中心に熱電対(T.C.)を通し、両側に対称になるよう試料を配置した。目的の温度圧力まで加圧加熱した後、試料を回収し、片方を新しいシリカガラスに換えて再加圧する実験を行った。グラファイトはヒーターで、MgOはスペーサー、LaCrO<sub>3</sub>は断熱材として用いている。



**Fig. 24** 計算による高温高圧下におけるシリカガラスの密度と圧力の関係。  
 白抜きデータ点は300 Kにおける本研究の密度である。●は650 K、▲は800 Kでの等温圧縮実験の減圧過程における弾性波速度を用いて計算した密度である。点線はZha *et al.* (1994)、破線はTsiok *et al.* (1998)による常温における密度である。300 Kでの $\alpha$ クオーツ(Levien *et al.* 1980)の密度を比較のために実線で表してある。



**Fig. 25** 上：シリカガラス（出発試料）のラマン散乱スペクトル。下：5.92 GPa  
で加熱を始め1173 Kまで加熱し回収した試料のラマン散乱スペクトル。