

氏名	鈴木 綾子 (スズキ アヤコ)
学位の種類	博士 (理学)
学位記授与報告番号	乙第47号
学位記授与年月日	平成26年12月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当 (論文博士)
論文題目	シリカガラスの高温高压下における密度と弾性波速度変化
論文審査委員	(主査) 教授 佐藤 博樹 (副査) 教授 樋口 芳樹 (副査) 教授 赤浜 裕一 (副査) 特任教授 松井 正典 (兵庫県立大学大学院生命理学研究科) (副査) 教授 神崎 正美 (岡山大学地球物質科学研究センター)

## 1. 論文内容の要旨

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、室温下、シリカガラスのP及びS弾性波速度は、約3 GPaで極小値を取る。また、高温高压から常温常圧に回収したものは不可逆に高密度化され、この高密度化の程度は温度、圧力の両者に依存する。この高密度相に関連して、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1次相転移の可能性が示唆されているが、最終的な結論は未解決である。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。本研究では、SPring-8に設置の大容量マルチアンビル型高压発生装置を用いて、放射光高温高压X線その場観察、X線ラジオグラフィと超音波測定技術を組み合わせることにより、シリカガラスのP及びS弾性波速度を、室温~1173K、圧力0~6 GPaの広範な温度圧力範囲にわたって精密測定することにより、シリカガラスの高温高压下におけるこれら特異な挙動を詳細に解明することを試みた。

シリカガラスのP及びS弾性波速度について、1) 室温下における0~6GPaの圧力変化、2) 2~6GPaにおける荷重一定条件下での室温~1173Kまでの温度変化、及び3) 650及び800 Kの高温下における6GPaまでの圧力変化の3種の実験を行なった。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。第2段アンビルに貼り付けた $\text{LiNbO}_3$ の超音波発振子を高周波の電気信号で駆動し、圧媒体内部からの反射エコーから試料のトラベルタイムを

測定し、先に求めたCCDカメラによる試料長と組み合わせて、種々温度圧力条件下におけるP、S弾性波速度を求めた。圧力測定はNaClスケールを用いた。

室温における実験については、P、S波の両者共3GPa付近において速度が極小になること、加えて密度変化についても、従来の結果を精度良く再現することを確認した。圧力2~5 GPa、温度300~1173Kの温度圧力範囲に亘って、P、S波の両者共それらの速度が連続的に変化することを見出した。即ち、以前に報告されていたような、非晶質-非晶質間の1次相転移は何ら観測されなかった。650及び800Kにおける0から6 GPaまでの等温圧縮過程、及びそれに引き続いて6から0 GPaまでの等温減圧過程でのP及びS波速度の測定から、圧縮過程時には、両温度共、3~4.5 GPa付近で、P及びS波速度が極小になるとの興味深い結果を今回初めて見出すことに成功した。また、常圧への減圧過程においては、P及びS波速度とも圧縮過程とは不可逆に変化（高密度化）することを見出した；650及び800Kにおいて6 GPaから常圧に回収した試料の密度を浮沈法で測定したところ、それぞれ2.42(1)、2.52(1) g/cm<sup>3</sup>と、出発試料のもの(2.20 g/cm<sup>3</sup>)に比べて、それぞれ10%、15%高密度化していることを確認した。

更に、650及び800Kの減圧過程が、それに続く圧縮過程（即ち2度目の圧縮）と可逆（弾性的）であることを見出し、この可逆性に基づいて、減圧過程でのP及びS波速度から両温度での密度の圧力依存を求めた。その結果6 GPaまでの全ての圧力領域について、300から800Kにわたって熱膨張が負になることを実験的に精度良く確認することができた。

## 2. 論文審査結果

シリカ(SiO<sub>2</sub>)は、地球科学及び物質科学の分野で極めて重要な成分酸化物である。本論文は、シリカガラスの高温高压下における密度と熱弾性についての放射光X線回折と超音波速度測定に基づく結果の詳細な記述である。シリカガラスの弾性波速度測定については、これまで、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。このような研究は、大容量マルチアンビル型高压発生装置を用いた高温高压下における、1)放射光X線回折、2)X線ラジオグラフィによる試料長の直接測定、及び3)P及びS超音波速度測定の3者を組み合わせることにより、初めて可能になった。本研究では、圧力2~5 GPa、温度300~1173Kの広範な温度圧力範囲に亘って、弾性P、S波の両者共それらの速度が連続的に変化することを見出した。即ち従来、シミュレーション及び高压実験に基づいてその可能性が示唆されていた、非晶質-非晶質間の1次相転移は何ら観測されなかった。また、650及び800Kにおける0~6 GPaまでの等温圧縮、及びそれに引き続く等温減圧過程でのP及びS波速度測定から、圧縮過程時には、両温度共、3~4.5 GPa付近で、P及びS波速度がともに極小になるとの極めて興味深い結果を今回初めて見出すことに成功した。加えて650及び800Kでの等温圧縮とその後の減圧過程が不可逆であり、その結果高密度化シリカガラスが得られることを見出した。更に、本研究で取り扱われた0~6 GPa、300~800 Kの温度圧力範囲にわたって“負の熱膨張”を示すとの直接的な実験結果を得ることに成功した。これらの結果は学術誌、国際学会等で発表し、国内外で高い評価を得ている。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成26年10月30日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。