

NaAlSi₃O₈ ガラスの圧力による構造変化 Local structural change in NaAlSi₃O₈ glass with pressure

山田 明寛^{1,*}, 井上 徹², 亀卦川 卓美³

¹滋賀県立大学工学部ガラス工学研究センター, 〒522-8533 彦根市八坂町 2500

²愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

³物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Akihiro Yamada^{1,*} Toru Inoue² and Takumi Kikegawa³

¹Center for Glass Science and Technology, University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka, Hikone, 522-8533, Japan

²Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

³Institute of Structure and Material Science, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

長石類は地球の浅い部分に存在する主要な鉱物である。長石類の中で Na 端成分である albite (NaAlSi₃O₈)はその融液、ガラスについての物性測定が圧力下においても比較的多く行われている。鉱物場合と同様に、圧力に夜融液、ガラス中の局所構造の配位状態の変化は様々な物性変化を引き起こす要因であると考えられ、高圧下での構造変化を調べることは物性変化との関連を知る上でも興味深い。特に Al の圧力誘起の高配位数化は、Si のそれより比較的低い圧力で生じると予想されるため、様々な測定で調べられてきた。それらの結果によると、およそ 8 GPa で融解、急冷されたガラスでは数%の 5 配位の Al を含むことが明らかにされている。ところが、ガラス、融液の高圧下での構造は減圧過程でそのほとんどが失われることが示唆されており、圧力下での構造を知るためにはその場観察が必要不可欠である。そこで本研究では、大容量のマルチアンビル型高圧発生装置と、放射光 X 線を組み合わせて NaAlSi₃O₈ ガラスの圧縮による構造変化をその場観察した。

2 実験手法

実験試料は Na₂CO₃ と Al₂O₃、SiO₂ を NaAlSi₃O₈ 組成となるよう秤量し、電気炉(MoS₂加熱体)を用いて 1300°C で融解、その後空気中に取り出し、急冷することでガラスを得た。尚、融解前に 900°C で 9 時間保持することで Na₂CO₃ 中の二酸化炭素を十分揮発させた。合成されたガラスは、多量の気泡を含んでいたため、粗く粉末にし、高圧セル中に封入した。高温高圧実験は、NE5C ビームライン設置の MAX80 キュービック型マルチアンビルプレスに 6-6 型加压方式を組み合わせた二段型加压方式で行った。プレス側一段目の炭化タングステン製アンビルの先端は 27 mm□を用い、背面 18 mm□の二段目アンビル先端は圧力に応じて 6-3 mm の範囲で使い分けた。圧力伝達媒体は二段目アンビル先端サイズに応じて一辺 9-5 mm の立方体ボロンエポキシを使用した。発生圧力は NaCl または MgO を圧力標準物質として

それらの状態方程式を用いて計算した。使用した X 線は白色 X 線で、構造解析にはエネルギーは 30 keV-80keV の範囲を使用した。圧力決定のための回折測定には 2θ=8° または 6° を使用し、ガラスの回折測定は 3°-30° の範囲の約 9 点で回折測定をし、散乱ベクトル $Q (=4\pi E \sin\theta / 12.398, E: X \text{ 線のエネルギー}, \pi: \text{円周率}, \theta: \text{回折角の半分})$ の広い範囲での回折測定を行った。白色 X 線で得られたガラスの回折パターンは Funakoshi (1997)[1]で開発された解析ソフトによって強度の規格化を行い、構造因子を得た。更に得られた構造因子をフーリエ変換することによって、動径分布関数を算出し、実空間での局所構造に関する情報を得た。

3 結果および考察

図 1 に室温圧縮での NaAlSi₃O₈ ガラスの構造因子の変化を示す。キュービック型高圧発生装置の幾何学的な自由度と 6-6 型加压方式による高荷重までの実験によって、15 GPa までの圧力範囲で 20 Å⁻¹ 以上にわたる範囲での構造因子を得ることができた。

図 1 : NaAlSi₃O₈ ガラスの構造因子、S(Q)

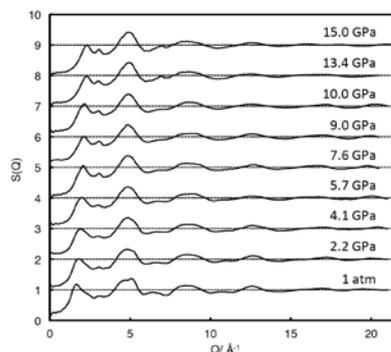
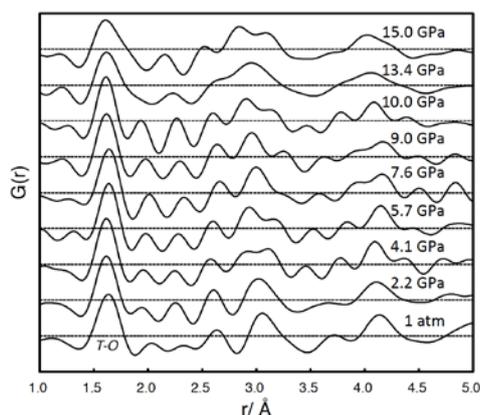


図 2 に各構造因子をフーリエ変換した動径分布関数を示す。動径分布関数中のおよそ 1.6 Å 付近にみられるピークは Si-O あるいは Al-O 原子間に由来するピークである。両原子間距離は互いに 4 配位の構造をとり、良く似た距離であるため、一本のピークとして現れることが知られている(図 2 中 T-O)。図

中の T-O ピークの幅は、10 GPa の圧力まで 1 atm のそれと比較して、圧力とともに小さくなっているように見える。一方、13.4 GPa より高い圧力のデータでは、明らかにピークの長距離側に肩を持つようにピーク幅が広がっている。T-O ピークの右肩に置ける約 2 Å にみられるフーリエ変換の打ち切りによるゴーストピークの影響を完全に除くことはできないが、T-O ピークの幅が 10-13.4 GPa の圧力領域で不連続に広がったことは明らかである。この幅の広がりには Si-O あるいは Al-O 四面体の配位数がより高い状態に移りつつあることを示唆している。例えば、6 配位構造を持つ SiO₂ stishovite 中の Si-O 結合距離は 1.75-1.8 Å の結合距離をもつ。また、Al の 6 配位構造を持つ jadeite は 1.8-1.99 Å の範囲の結合距離を示す。また、SiO₂ ガラスの室温圧縮の研究から、Si-O 結合距離の長距離化(高配位数変化)は 15-20 GPa で生じる事が報告されており [2]、本研究とはわずかにずれがある。この事から、今回の実験で見られた T-O ピークのブロードニングは Al-O 構造単位の配位状態の変化に寄るところが大きいと考えられる。このような局所構造の変化が比較的狭い圧力領域で

[2] 船守、佐藤, *PF NEWS*, **28**, 25-29 (2010).



不連続に生じることから、この圧力領域での物性にも急激な変化が生じる可能性が示唆される。

図2 : NaAlSi₃O₈ ガラスの動径分布関数, G(r). 図中 T-O は Si-O, Al-O を示す。

4 まとめ

NaAlSi₃O₈ ガラスの高圧 X 線回折による動径分布解析を行った。6-6 型加圧方式の導入により、キュービック型マルチアンビルプレスを用いて、15 GPa までの圧力領域での非晶質系の構造解析が可能になった。動径分布関数中の第一ピーク T-O (T=Si, Al) のピーク幅は 10 GPa までわずかに小さくなる傾向を示したが、13.4 GPa から突然ブロードニングを生じる。この変化は Al-O の構造単位の高配位数化によるものと考えられ、この圧力領域での NaAlSi₃O₈ ガラスの物性変化が急激に変化する事を示唆している。

参考文献

[1] K. Funakoshi, *PhD thesis*, Tokyo Inst. Technol. (1997).