

クリストバライトのヘリウム中における異常な圧縮挙動

Anomalous behavior of cristobalite in helium under high pressure

佐藤友子¹、高田啓人²、八木健彦³、後藤弘匡³、岡田卓³、若林大佑²、船守展正²
1 広大理、2 東大理、3 東大物性研

クリストバライトは、 SiO_4 四面体を基本単位とした三次元ネットワーク構造を持つ SiO_2 結晶であり、構造中に多くの空隙を含んでいる。これらの空隙に、ヘリウムや水素のような小さなガス分子が大量に入り込めば、圧縮挙動に影響を与える可能性がある。実際、クリストバライトに近い構造を持つとされる SiO_2 ガラスをヘリウム中で圧縮すると、通常に比べ著しく低い圧縮率を示す[Sato et al., 2011]。今回、クリストバライトの粉末に対して、ヘリウム中での高圧下その場X線回折測定を行った。8 GPa付近までは、主にクリストバライトのまま圧縮され、圧縮曲線は過去に報告されている他の圧媒体中のもの[Downs & Palmer, 1994 他]と良く一致していた。ただし、クリストバライト II [Palmer & Finger, 1994]のピークも観察され、その割合は加圧に従って増加した。さらに加圧すると、8 GPa付近において未知相への転移が観察された。この新相 I は、クリストバライトの最強線である(101)より低角側に特徴的なピークを持つ。クリストバライトの(101)の面間隔($d = 4.05 \text{ \AA}$; 常圧値)は、 SiO_4 四面体の六員環の直径とおおよそ対応しており、クリストバライトの空隙中にヘリウムが入り込むことにより体積が増加したことが強く示唆される。新相 I をさらに加圧すると、21 GPa付近でピークがブロードになり、別の新しい相(新相 II)に転移した。新相 II と、過去に報告されている X-I 相[Tsuchida & Yagi, 1990 他]のX線回折パターンは類似しており、似た構造を持っている可能性がある。一方、新相 I を減圧すると、6.5 GPa付近でまた別の相(新相 III)に転移した。この新相 III もクリストバライトの(101)より低角側に特徴的なピークを持つ。この相は、2.5 GPa付近でクリストバライト II に戻り、常圧には、ほぼ完全にクリストバライトとして回収された。

クリストバライトの圧縮率はクォーツよりも高く、新相 I への相転移が起こる8 GPa付近では、クリストバライトの密度はクォーツの密度に非常に近くなっている(それぞれ 3.03 と 3.06 g/cm^3)。比較のため、クォーツについても同様の実験を行ったが、30 GPaまでの圧力領域で圧縮挙動に大きな異常は見られなかった。密度だけでなく、 SiO_4 四面体の成すネットワーク構造の違いが、ヘリウムの大量溶解が起こることと大きく関係していると考えられる。