

# 高圧環境下その場におけるガラスの構造・物性研究

河野義生

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

佐藤友子

広島大学大学院先進理工系科学研究科 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1



高圧実験と放射光 X 線を組み合わせた測定法の開発により、高圧環境下その場におけるガラスの構造・物性の研究が可能となってきている。本稿では、高圧下におけるガラスの構造・物性を測定するための実験手法と、近年の実験により得られているガラス・ガラス形成液体の高圧下での構造・物性変化について紹介する。

## 1. はじめに

ガラスやガラス形成液体の高圧下における構造・物性変化の理解は、物理学、化学、材料科学、地球科学などの幅広い科学・技術分野において重要視されている。特に近年、大型放射光施設において、高圧下における非晶質物質の構造・物性測定法の開発が活発に行われ、ガラスの高圧下の挙動に関する研究は急速な発展を見せている。その結果、例えば、 $\text{SiO}_2$  ガラス<sup>1-4)</sup>、 $\text{GeO}_2$  ガラス<sup>5,6)</sup>などの酸化物ガラスや、金属ガラス<sup>7,8)</sup>の圧力誘起構造変化が発見されている。さらに、 $\text{SiO}_2$  ガラス<sup>9,10)</sup>やガラス状炭素<sup>11)</sup>などについて、高圧下での異常圧縮挙動、異常弾性特性変化など、圧力誘起の特異な特性変化も報告されている。このような高圧下におけるガラスの構造変化や圧力誘起の特異な特性の発現メカニズムの理解は、一気圧下では合成することができない特異な構造・特性を持つガラス材料の合成への新しい道を切り開く可能性がある。また、地球科学分野においては、地球内部のケイ酸塩マグマはケイ酸塩ガラスと同様の構造を持ち、似た圧力誘起構造変化をすることが知られている。地球深部マグマの構造・状態を理解するためのアナログ物質としてもケイ酸塩ガラスの高圧下における構造と物性の変化の研究は重要であると考えられている。地球内部のマグマは主に深さ200 km よりも浅い位置に存在するため、その深さに対応する圧力約7 GPa 以下での高圧実験が主に行われている。さらに、近年では、地球のマントル最深部（圧力135 GPa）におけるマグマの存在の可能性も示唆されており、100 GPa を超える超高压下でのケイ酸塩ガラスの実験研究なども行われている。

本稿では、主に日本の放射光施設 Photon Factory (PF) と、アメリカの放射光施設 Advanced Photon Source (APS) において、著者達がこれまで行ってきた高圧下におけるガラスの構造・物性測定実験について紹介する。

## 2. PF におけるダイヤモンドアンビルセル装置を用いたシリカガラスの圧縮挙動に関する研究

### 2.1 ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 装置を用いた高圧実験

DAC は、宝石様の形状に加工された先端を切り落としてフラットにした二つのダイヤモンド (ダイヤモンドアンビル) を対向させて、ガスケットと呼ばれる (一般的には金属製の不透明な) 板に空けた穴の中に保持された試料を一軸圧縮する、という非常に単純な機構の装置である (Fig. 1)。後述のパーエジンバラ型プレス装置と比べ、試料容量が10~100  $\mu\text{m}$  サイズとかなり小さいが、小型で扱いが簡便であり、かつ室温下で400 GPa 以上の圧力発生が可能である。また、DAC ごと冷却することによる数 K 程度の低温実験から、近赤外あるいは赤外線レーザーを集光してアンビル越しに試料に照射することで数千 K の高温までの幅広い温度条件も実現できる。そのため、様々な分野において高圧物性・構造測定に用いられている。ガラスの高圧挙動に関しては、ラマン散乱・ブリリュアン散乱・赤外分光などの光学的測定に加え、放射光 X 線を用いた X 線回折をはじめとする種々の測定がなされている。

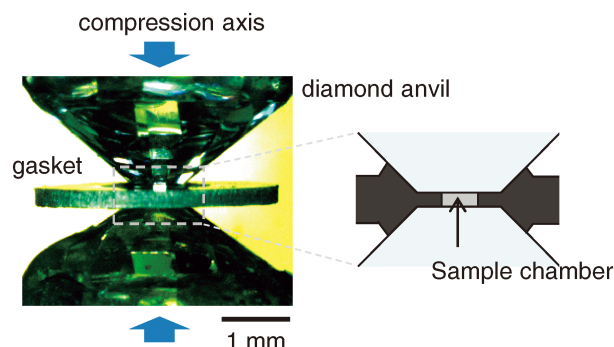


Fig. 1 (Color online) Photograph and schematic illustration of a diamond anvil cell.

## 2.2 シリカガラスの高圧挙動

シリカガラス ( $\text{SiO}_2$  ガラス) は、常圧下では  $\text{SiO}_4$  四面体を基本ユニットとする三次元的なネットワーク構造をもつ典型的なガラスである。高圧下における挙動についても、高圧実験黎明期から現在に至るまで数多くの理論的・実験的研究がなされてきた。重要な発見を年代順に紹介すると、1939年に2 GPa 付近で弾性定数のソフト化が起こる弾性弱化現象<sup>12)</sup>、1953年には10 GPa 以上まで加圧した場合に不可逆な高密度化が起こる永久高密度化現象<sup>13)</sup>が報告された。1990年前後には、ラマン散乱・赤外吸収・X線回折などにより、20 GPa 以上で4配位から6配位への配位数増加が起こることが強く示唆され<sup>14)</sup>、さらに最近では100 GPa 以上で配位数が6以上になるという報告もある<sup>15)</sup>。これらの現象はシリカガラスの短距離構造・中距離構造における大きな変化に起因すると考えられ、このようなガラスを含めた非晶質物質（本章では結晶ではない物質という意味で用いる）に起こる構造変化は非晶質-非晶質相転移あるいはポリアモルフィズム (polyamorphism) と呼ばれる。しかし、多くの圧力誘起ポリアモルフィズムは、結晶のように構造や密度の不連続を伴わず、一見変化は連続的である。非晶質物質の高圧下における構造や密度測定は難しさも相まって、シリカガラスのような極めて単純な組成のガラスの圧縮挙動についてでさえ、未だ説明すべき点は多い。以下では、シリカガラスの4配位から6配位への配位数増加を伴う圧力誘起構造変化に関して、PF で実施した研究について紹介する。

## 2.3 X線吸収による密度測定

圧力に対する体積（密度）変化の関係は物質の圧縮挙動のうち最も基礎的な情報である。結晶の密度はX線回折により単位格子を決定することで容易に求められるが、非晶質物質の場合には直接的には決定できず、高圧下での測定は容易ではない。DACの場合、圧縮軸に水平な面の光学的観察はダイヤモンドを通して容易だが、圧縮軸と平行な面の観察は難しい。10 GPa 以下では静水圧を保持できる圧力媒体が存在するため、ガラスの力学的等方性を考えて、試料の一方向のサイズ変化から体積変化を見積もるという方法が用いられる<sup>16)</sup>。しかし、それ以上の圧力では必ず一軸圧縮性が現れてしまうために別の方法を考えなければならない。高圧下での液体やガラスの密度測定によく用いられるのは、X線吸収の式(1)

$$I/I_0 = \exp(-\mu pt) \quad (1)$$

である。透過X線強度  $I$  と入射X線強度  $I_0$  の比を測定し、吸収係数  $\mu$  は既知として、試料の厚さ  $t$  がわかれば、試料の密度  $\rho$  が求まるという単純な方法である。しかし、高圧実験の場合、 $t$  は未知数であり、何らかの方法で別に決定される必要がある。

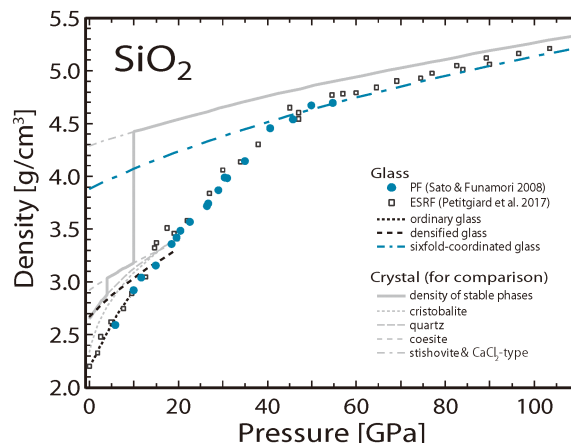


Fig. 2 Pressure dependence of density of silica glass. Density of crystalline silica phases are also shown for comparison.

PFのBL-18CにおいてX線吸収法を用いた50 GPa 超までの密度測定が行われている<sup>1)</sup>。PFは1983年に共用が開始された第二世代放射光施設であり、輝度は第三世代施設に劣るがフラックスは十分であり、硬X線領域で数十  $\mu\text{m}$  サイズの試料に関する測定は全く問題なく実施できる。実験ジオメトリ上の制約から、 $t$  だけでなく  $I_0$  の測定も困難であったことから、試料のほかに二つの密度が既知な参照物質を利用することで  $\rho$  を決定した<sup>17)</sup>。結果を Fig. 2 に示す。40 GPa 以上で圧力に対する密度増加量が急激に減少し、シリカガラスの短距離構造がこの圧力付近を境に4配位から6配位へと増加し終わることを強く示唆する。これは約30%の密度増加を伴う非常に大きな構造変化である。最近、ESRF で同じくX線吸収法を用いて、X線吸収の少ないベリリウムをガスケット材として圧縮軸と垂直方向からの吸収量を測定することで、100 GPa 超までの密度測定も報告されている<sup>18)</sup>。ESRF の実験による結果は、PF での結果および密度と弾性波速度より見積もった状態方程式 (Fig. 2 の青一点破線) とかなりよく一致しており、シリカガラスは100 GPa まで6配位の単一相として振る舞うという仮説は強く支持される。

## 2.4 X線回折による構造測定

ガラスのような非晶質物質は周期性が長距離まで続かないことから、X線回折パターンはブロードになり、信頼できる構造情報を得るためには、一般的に結晶よりも高S/N比のデータが必要となる。高圧実験において特に問題になるのは、試料以外(つまりアンビルやガスケット等)からの散乱の影響と開口角が限られることの主に二つである。DACを用いたX線回折測定で最もよく用いられるのは、単色X線を加圧軸と平行な方向から入射し、下流側に設置された二次元検出器で散乱X線を記録するという実験ジオメトリである。この場合、単結晶ダイヤモンドのアンビルを用いればダイヤモンドからの回折は(回折条件

を満たさない限り) 最低限に抑えられ、粉末の結晶試料の測定の場合には非常に都合がよい。しかし、X線パス上にある試料の厚さは  $100\ \mu\text{m}$  以下であるのに対し、ダイヤモンドアンビルは二つ合わせて  $3\sim 4\ \text{mm}$  の厚さであるのが一般的であり、試料由来の散乱に比べてダイヤモンドからのコンプトン散乱はかなり強くなる。特にケイ酸塩のような軽い元素を主成分とするガラス試料の場合には(特に高  $Q$  領域で) 深刻なノイズとなり、いかに除去するかが肝要となる。また、正確な二体分布関数  $g(r)$  を得るには高  $Q$ 、できれば  $Q = 15\ \text{\AA}^{-1}$  ( $1.5\ \text{nm}^{-1}$ ) 程度までの構造因子  $S(Q)$  を得たいところである。ダイヤモンドを支える台座(例えば室温実験では超硬製が一般的)の強度などの問題から、通常は開口が  $60^\circ$  (片側  $30^\circ$ ) 程度のものがよく用いられ、その場合 DAC 実験で一般的に用いられる  $30\ \text{keV}$  の X 線では、 $2\theta = 30^\circ$  において  $Q = 7.9\ \text{\AA}^{-1}$  となり、十分な高  $Q$  領域の情報が得られない。

ダイヤモンドのコンプトン散乱については、下流側の X 線パス部のアンビルを彫り込む perforated diamond の利用<sup>19)</sup>や、開口角の不足については、高エネルギー ( $100\ \text{keV}$  など) の単色 X 線の利用<sup>2)</sup>、さらに、アンビルと台座の加工を工夫した高開口タイプのセルの採用などで問題を低減しようとする試み<sup>20)</sup>が報告されている。また、単色 X 線ではなく高エネルギーまでの白色 X 線を用い、散乱 X 線を細いスリットで制限して検出するエネルギー分散型 X 線回折法が高圧プレス実験でよく採用される。DAC でも同じ手法を用いて、アンビルからのコンプトン散乱を低減かつ実測して除算することで、高  $Q$  までの測定が実現できる<sup>21)</sup>。しかし、いずれの手法を用いても、高  $Q$  側では干渉性散乱の強度が急激に弱くなることもあって、特に軽元素からなるガラスや非晶質物質の  $Q = 10\ \text{\AA}^{-1}$  以上での  $S(Q)$  の正確な高圧下その場測定は非常に困難である。

DAC を用いたシリカガラスの  $100\ \text{GPa}$  までの  $S(Q)$  の測定は、PF の縦ウィグラービームライン BL14-C2 (現在は廃止) の白色 X 線 ( $20\sim 60\ \text{keV}$ ) を用いたエネルギー分散法で実施した。結果を Fig. 3 に示す。  $2\ \text{\AA}^{-1}$  前後に見える第一回折ピーク (first sharp diffraction peak, FSDP) の形状  $\cdot 3\ \text{\AA}^{-1}$  付近の圧力上昇とともに強くなる新ピーク  $\cdot 35\ \text{GPa}$  以上で顕著になる  $8\sim 9\ \text{\AA}^{-1}$  の第二ピークなどに着目すると、 $10\ \text{GPa} \cdot 20\ \text{GPa} \cdot 35\ \text{GPa}$  の構造因子は明らかに異なる特徴を示しており、この間に大きな構造変化が起こったことがわかる。一方、 $35\ \text{GPa}$  から  $100\ \text{GPa}$  までの構造因子は、圧縮によりパターン全体が徐々に高  $Q$  側にシフトしているものの、非常に似ている。 $S(Q)$  をフーリエ変換して得た  $g(r)$  からは、 $10\ \text{GPa}$  から  $35\ \text{GPa}$  にかけて圧縮しているのにも関わらず第一近接 Si-O 距離は伸長し、 $35\ \text{GPa}$  以上では加圧とともに短縮される。さらに、配位数は  $20\ \text{GPa}$  から  $35\ \text{GPa}$  にかけて 4 から 6 に増加し、少なくとも  $100\ \text{GPa}$  まで 6 配位のままであるこ

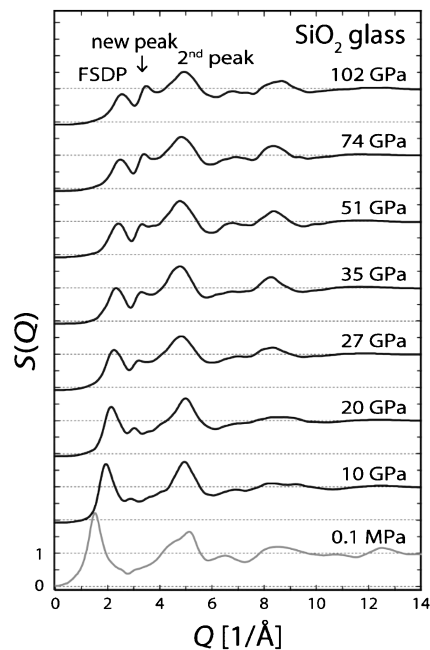


Fig. 3 Pressure dependence of structure factor of silica glass. The patterns at 0.1 MPa are from Funamori et al. 2004<sup>43)</sup>.

とが示された<sup>3)</sup>。この結果は前節の密度測定の結果とも調和的である。ただし、低圧下の 4 配位相ではほぼ 100% が 4 配位の Si であるが、6 配位相では 6 配位の Si は約 75% 程度であると分子動力学計算により推測されており<sup>22)</sup>、6 配位相は“平均的に”配位数 6 の構造である可能性が高い。

## 2.5 小角 X 線散乱による不均質構造観察

前二節では、シリカガラスは  $20\ \text{GPa}$  から  $35\ \text{GPa}$  にかけて短距離構造が大きく変化し、平均配位数が 4 から 6 に増加することを示した。一方、この中間、例えば  $27\ \text{GPa}$  では、密度と構造因子をみても  $20\ \text{GPa}$  と  $35\ \text{GPa}$  の間の構造を取っていることは明らかであるが、微視的に見ても配位数が 5 なのか、あるいは 4 配位の高密度化ガラス相と 6 配位相の二相が混合して平均的に 5 配位と見えているのかは、密度や構造の測定からは分からない。シリカガラスの構造変化が本質的には連続的 (近距離構造が微視的にも連続的に変化する) なのか不連続的 (二相の量が変化する) なのかという問いは圧力誘起ポリアモルフィズムを理解する上で非常に重要な課題であり、その解明には微視的な不均一を観察する手法を用いる必要がある。

小角散乱は、回折よりも大きな、 $1\sim 100\ \text{nm}$  程度のスケールの電子密度の不均一を観察する手法であり、 $Q = 0\sim 0.5\ \text{\AA}^{-1}$  程度の領域での散乱のことを言う。高分子・コロイドなどのソフトマテリアル、生体分子、溶液、超臨界流体、合金などの構造を調べる手法として幅広く用いられており、ケイ酸塩ガラスの不均質性や<sup>23)</sup>、酸化物液体の液体-液体一次相転移の観察<sup>24)</sup>など非晶質物質の観察にも



応用されている。高圧下その場観察については、1 GPa 以下の比較的低い圧力領域では様々な分野での圧力応答に関する報告があるが、DAC の得意とする数 GPa 以上の圧力領域での報告はほとんどない。前述した通り、DAC における試料の厚さはダイヤモンドアンビルに比べてかなり薄いので、小角 X 線散乱測定でも、試料外からの散乱を低減・減算することが不可欠である。単結晶ダイヤモンドは、吸収も寄生散乱も小さいため小角散乱のためのアンビルとしては最適だが、回折条件を満たす波長では強い散乱が見られることがあり、適切な波長を選ぶことが望ましい。PF の BL-18C において、二重コリメータシステムと真空管を導入することで  $Q > \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  程度の小角散乱測定も可能になり、シリカガラスの 40 GPa までの測定を実施した<sup>25)</sup>。

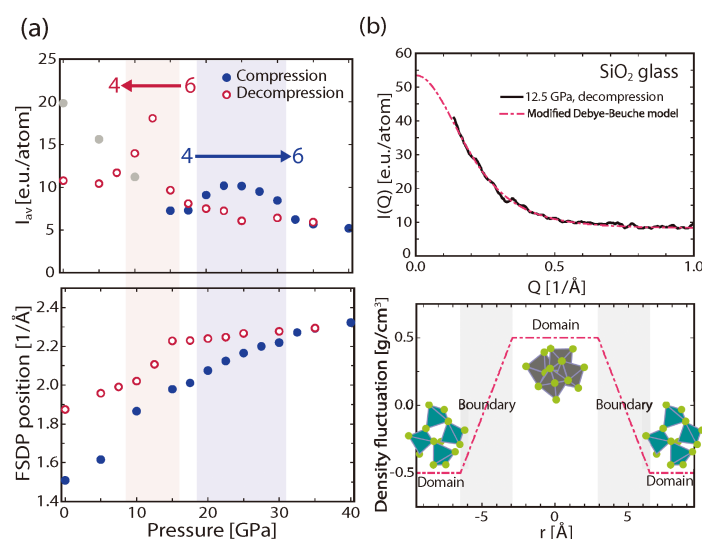
**Fig. 4** には小角散乱強度の圧力変化と小角散乱パターンの一例を示す。小角散乱強度には、加圧過程の 25 GPa、減圧過程では 12.5 GPa 付近において極大が見られた。4→6 配位の配位数増加が 20~35 GPa にかけて起こることを考えると、加圧過程における 25 GPa 付近の極大は、配位数の増加つまり短距離構造の変化に対応するものと考えられる。一方、減圧過程では 15 GPa から 10 GPa にかけて FSDP の位置と高さが急激に変化するのに対応して、小角散乱強度も 12.5 GPa 付近で極大を示している。FSDP の位置と高さの急激な変化は 6→4 配位の構造変化と対応すると考えられるので (4 配位相の FSDP は  $\text{SiO}_4$  四面体ネットワークの空隙により生じるとされているが<sup>26)</sup>、6 配位相の FSDP は 4 配位相とは由来が異なる可能性がある)、12.5 GPa 付近の小角散乱強度の極大も同様に構造変化に起因すると考えるのが自然である。4-6 配位構造変化中に X 線小角散乱強度が増加することは、構造変化の中間状

態が不均質であることの決定的な証拠である。減圧 12.5 GPa における小角散乱パターンを、散乱体が明確な形状を持たない二相混合状態を表す Debye-Beuche モデル<sup>27)</sup> に当てはめると、不均質の典型的なサイズ (ドメインサイズ) は 6 Å 程度と見積もられた。4 配位でも 6 配位でも Si-O 距離は 1.6~1.7 Å 程度であることを考えれば、相転移中は数個の  $\text{SiO}_4$  四面体および  $\text{SiO}_6$  八面体が一つのドメインを形成している可能性が高い。

### 3. APS における高圧下でのガラスの構造・物性測定

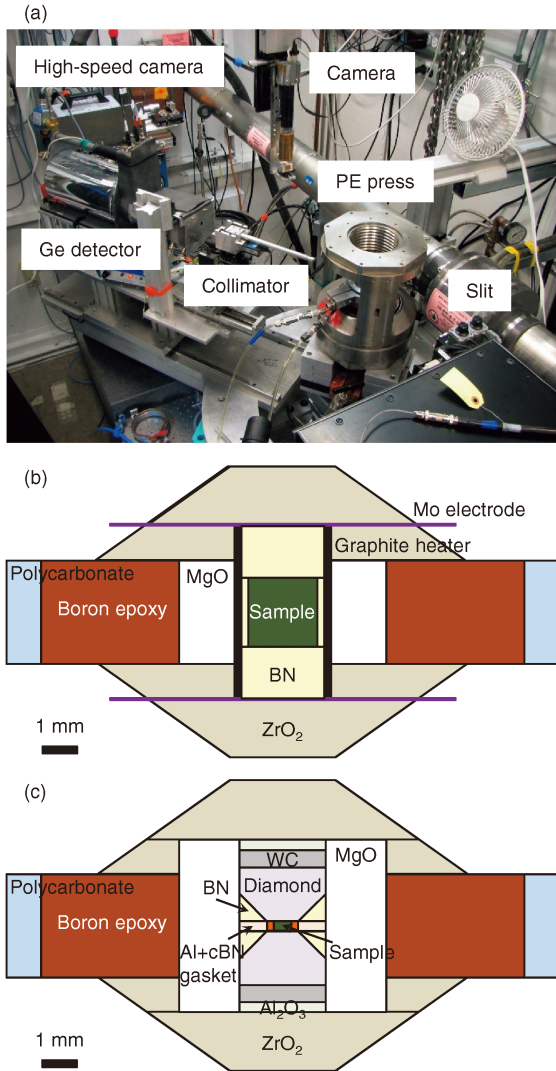
#### 3.1 パリーエンジンバラ型高圧プレス装置を用いた高圧実験

近年、アメリカの放射光施設 APS のビームライン 16-BM-B において、パリーエンジンバラ型 (PE) 高圧プレス装置と X 線回折、X 線イメージング、超音波測定を組み合わせた実験により、ガラスや液体の構造と物性 (弾性波速度、密度、粘性率) を包括的に研究するための実験セットアップが開発されている (**Fig. 5a**)<sup>(28,29)</sup> のレビューを参照)。さらに、APS のビームライン 13-BM-D においては、X 線トモグラフィー測定と対向型アンビルによる高圧実験を組み合わせた高圧下におけるガラスの密度測定<sup>30,31)</sup> も行われており、高圧下におけるガラスの構造・物性について研究が進展しつつある。**Fig. 5** に APS の 16-BM-B ビームラインにおける PE プレス実験セットアップの写真と、PE プレスを用いた高圧高温実験で主に使用されている PE セルの例を示す。APS の 16-BM-B ビームラインにおいて、高圧下におけるガラスの構造・物性測定のために PE セルが用いられる理由として、(1)高圧実験で良く用い



**Fig. 4** (Color online) (a) Pressure dependence of small-angle x-ray scattering intensity  $I_{av}$  and the position of the FSDP of silica glass. (b) A small-angle x-ray scattering pattern of silica glass at 12.5 GPa on decompression and a one-dimensional density-fluctuation model based on the extended Debye-Beuche model.





**Fig. 5** (Color online) (a) A photograph of the setup of synchrotron x-ray measurements combined with Paris-Edinburgh (PE) press at the 16-BM-B beamline in the Advanced Photon Source, USA. (b) A standard PE cell design used in the 16-BM-B beamline. (c) Opposed-type double-stage large volume cell developed for structure measurement of glass at ultrahigh pressure conditions.

られている DAC よりも遙かに大型の試料を用いた高压高温実験が可能である点、(2)大容量試料合成などに良く用いられる大型のプレス装置（例えば、キュービックアンビル装置、マルチアンビル装置）などと比べて、PE プレスは水平方向に幅広い開口角度を持つため、様々な放射光 X 線測定を組み合わせることが可能である点、が挙げられる。PE セルでは、mm サイズの試料を用いた高压実験が可能であり、例えば、圧力最大 7 GPa、温度最大約 2000°C の範囲で標準的に用いられている PE セルでは、最大直径 2 mm、高さ 2 mm の試料を用いることが可能である (Fig. 5b)。PE セルを用いた放射光 X 線測定では水平方向に X 線を入射して X 線回折測定、X 線イメージング測定を行うため、X 線を透過する必要のあるガスケットは、X 線

吸収の少ない非晶質ボロンをエポキシ樹脂で固めたボロンエポキシ材と、MgO のリングからなる。さらにグラファイトをヒーター材として使用し、試料周りのカプセルについては BN が一般的に使用されている。また、上下のキャップについては高温発生時に断熱性の良い ZrO<sub>2</sub> を用いている。

また、Fig. 5b で示した標準的な PE セルの圧力範囲 7 GPa よりもさらに高い圧力を発生するために、PE セルの中にダイヤモンドアンビルを組み込んだ対向型二段式大容量セルも開発されている (Fig. 5c)。数 10 GPa 以上の超高压実験では、一般的に高压発生装置として DAC が使用されているが、その試料サイズは数 10~100 μm 程度と非常に小さい。対向型二段式大容量セルでは、二段目のダイヤモンドアンビルを一段目の PE セルで加圧サポートすることにより、一般的な DAC 実験では破壊するため使用できない大サイズの加圧面の利用を可能にしておき、0.2~0.5 mm の大きな試料サイズで数 10 GPa から最大 131 GPa の超高压実験を行うことに成功している<sup>32)</sup>。例えば、直径 0.5 mm の大試料を用いた実験において、最大圧力 58 GPa の発生が報告されている<sup>32)</sup>。このような大試料を用いることにより、軽元素の炭素からなる非晶質物質であるガラス状炭素について、圧力 49 GPa までの超高压下における構造測定も可能となっている<sup>33)</sup>。

### 3.2 PE プレス装置を用いたガラスの構造・密度測定

APS の 16-BM-B ビームラインでは、主に白色 X 線を用いることにより、PE プレス高压実験と組み合わせたガラスの構造測定<sup>4,6)</sup>、X 線イメージング測定<sup>29)</sup>が行われている。さらに、小型のチャンネルカットモノクロメーターを使用することにより、単色 X 線を用いた X 線吸収法による非晶質物質の密度測定も可能となっている<sup>34)</sup>。高压下におけるガラスの構造測定は、2-4 節で紹介されている PF での実験と同様に、エネルギー分散型 X 線回折測定を異なる 2θ 角度で行うことにより行われている。16-BM-B ビームラインでは、試料から 60 mm の距離となる高压プレス直近の位置にスリット幅 50 μm のコリメーションスリットを設置することにより、PE セル材料などからのバックグラウンドの影響を取り除き、ガラス試料のみからの散乱データを得ることを可能としている。一般的に PE セル実験で使用されている直径 1.5 mm の試料を用いた場合、2θ 角度 = 4.5° 以上においてコリメーション長は試料サイズ以下となり、バックグラウンドの影響のない試料のみからの散乱データを測定することが可能である。さらに、PE プレスを使用する利点として、水平方向の大きな開口により高 2θ 角度までの X 線回折測定が可能であり、白色 X 線の高エネルギー領域（主に 30~60 keV 範囲）の利用と合わせて、高压その場測定においても比較的高い Q 範囲（約 13~17 Å<sup>-1</sup>）までのガラスの構造因子 S(Q) の測定が行われている<sup>4,6)</sup>。

また、16-BM-B ビームラインでは、高圧下におけるガラスやガラス形成液体の密度、弾性波速度 (3-3 節)、粘性率 (3-4 節) などの物性測定も行われている。X 線吸収法によるガラスの密度測定については、すでに 2-3 節で紹介されているため、そちらを参照いただきたい。一方、PE セルを用いたガラスの密度測定のもう一つの手法として、X 線トモグラフィ測定を用いた実験がある<sup>30,31)</sup>。APS の 13-BM-D ビームラインでは、対向型の加圧様式である PE セルの水平方向 360° の開口を生かし、高圧下において PE セルを独立に 180° 回転させながら X 線イメージを撮影することにより、3 次元の X 線トモグラフィ像の構築を行い、高圧下における試料の体積変化を直接決定することが可能となっている。

### 3.3 高圧下におけるガラスの弾性波速度測定

高圧下におけるガラスの弾性波速度測定は、超音波法による弾性波伝搬時間測定と、X 線イメージングによる試料長測定を組み合わせることにより行われている<sup>35)</sup>。PE プレスアンビル背面に貼り付けた LiNbO<sub>3</sub> 振動素子により高圧セル内部の試料に弾性波を伝搬させ、試料の上面 (R1) と下面 (R2) で反射した弾性波の到達時間差の計測により、試料中の縦波、横波伝搬時間を決定する (Fig.

6a)。そして、X 線イメージングにより、高圧下における試料長をその場で測定し、縦波、横波伝搬時間と組み合わせ、高圧下におけるガラスの縦波速度 ( $V_L$ )、横波速度 ( $V_T$ ) を決定する。さらに、測定した縦波、横波速度からポアソン比  $= (V_L^2 - 2V_T^2) / \{2(V_L^2 - V_T^2)\}$  を計算することが可能である。超音波法を用いた高圧下弾性波速度測定自体は、近年では世界中の高圧プレスビームラインで行われているが、APS の 16-BM-B ビームラインの特長として、ガラスの構造測定と弾性波速度測定を同時に行うことが可能であり、高圧下その場におけるガラスの構造変化と弾性特性の変化の関係についての研究なども行われている<sup>35,36)</sup>。

高圧下におけるガラスの弾性波速度、ポアソン比変化の例として、Fig. 6b, 6c に組成の異なるケイ酸塩ガラスの高圧下における弾性波速度 (Fig. 6b)、ポアソン比 (Fig. 6c) を示している。CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MgSiO<sub>3</sub> ガラスでは、圧力増加に伴い、縦波速度は緩やかに増加するのに対し、横波速度はやや減少する。一方、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, SiO<sub>2</sub> ガラスでは、圧力 2~4 GPa 以下の低圧下において、圧力増加に伴い縦波速度、横波速度ともに急激な低下を示す。そして、約 6 GPa 以上の高圧下において、縦波速度、横波速度は増加に転じる。また、CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MgSiO<sub>3</sub> ガラ

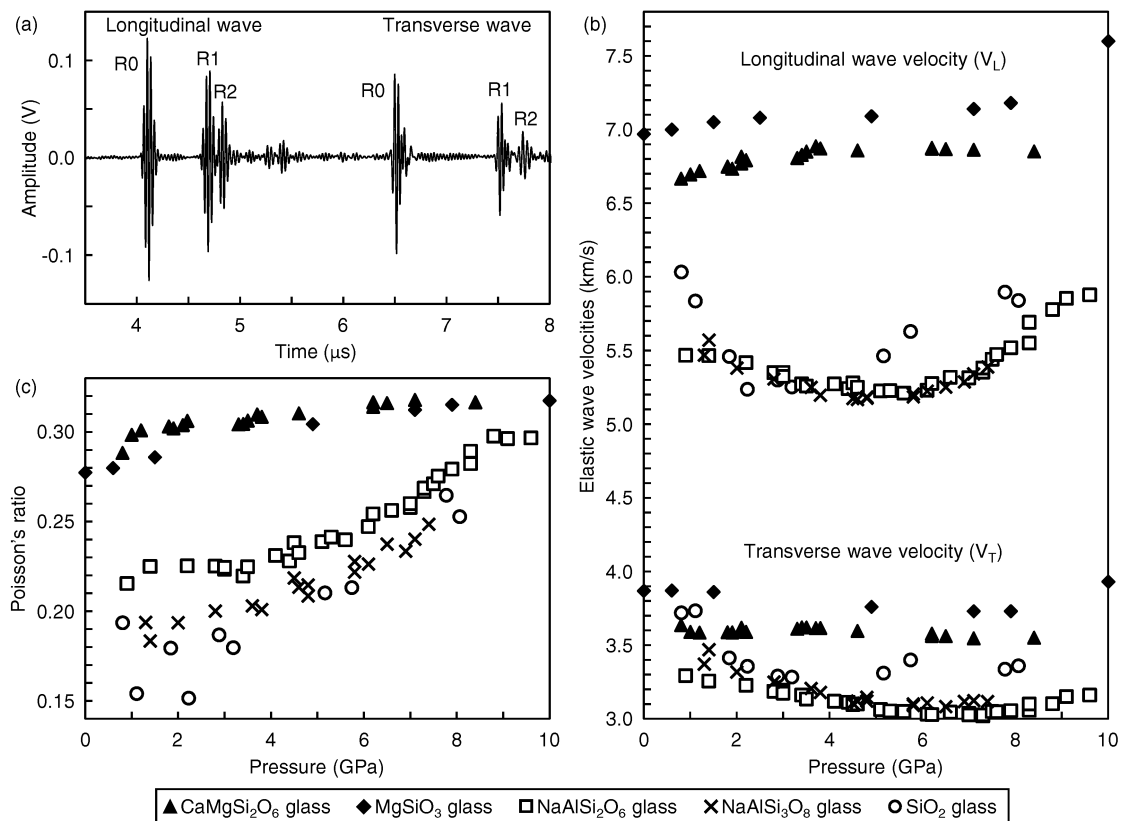


Fig. 6 (a) An example of longitudinal and transverse wave signals reflected at the surface of anvil (R0), and the interfaces of the top (R1) and bottom (R2) of the sample in PE cell. Elastic wave velocities (b) and Poisson's ratio (c) of silicate glasses (SiO<sub>2</sub><sup>9)</sup>; MgSiO<sub>3</sub><sup>44)</sup>; CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>36)</sup>) at high pressures.

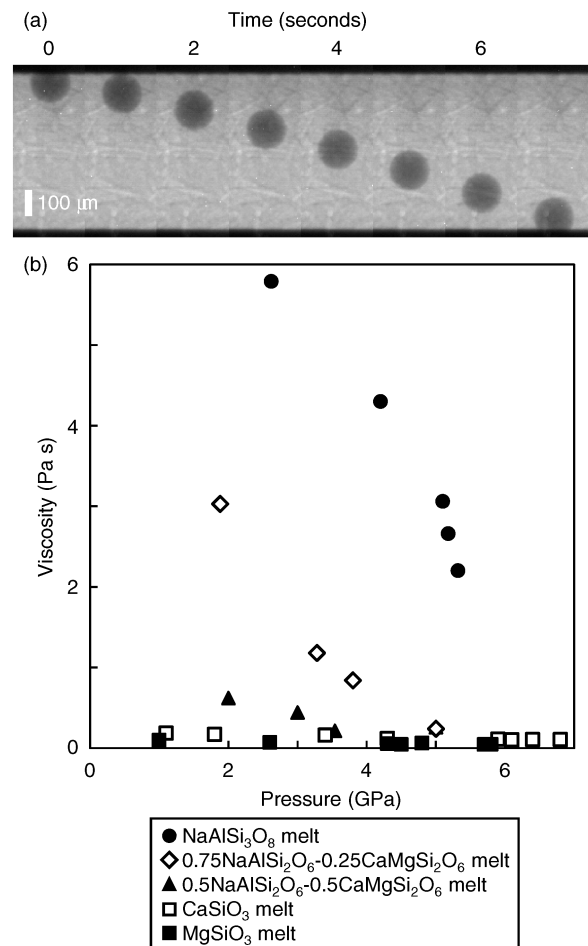
スが高いポアソン比を持ち、圧力上昇に対するポアソン比の変化は小さいのに対し、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{SiO}_2$  ガラスのポアソン比は低圧下では非常に小さい値であり、圧力上昇とともに急激にポアソン比が増加する傾向がある。このような異なる組成のケイ酸塩ガラスにおける高圧下での弾性波速度、ポアソン比の異なる挙動は、ケイ酸塩ガラスの重合度の違いによると考えられている<sup>36)</sup>。一気圧下におけるケイ酸塩ガラスの重合度は、一般的に  $\text{NBO}/\text{T}$  と呼ばれる指標を用いて表される<sup>37)</sup>。 $\text{NBO}/\text{T}$  は、ケイ酸塩ガラス中で四面体構造を作るイオン（例えば、 $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ）の数  $\text{T}$  に対する非架橋酸素（ $\text{NBO} = \text{non-bridging oxygen}$ ）の数を表している。ケイ酸塩ガラスの一気圧下における  $\text{NBO}/\text{T}$  は、電荷のバランスにより、 $\text{NBO}/\text{T} = (2 \times \text{O} - 4 \times \text{T})/\text{T}$  で概算できることが知られている<sup>37)</sup>。

**Fig. 6** に示したケイ酸塩ガラス組成の  $\text{NBO}/\text{T}$  を計算すると、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgSiO}_3$  ガラスの  $\text{NBO}/\text{T}$  は 2 であり、重合度は低い。一方、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{SiO}_2$  ガラスの  $\text{NBO}/\text{T}$  は 0 であり、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{SiO}_2$  ガラスの重合度は非常に高い。このような重合度の違いが高圧下における異なる弾性波速度、ポアソン比挙動の要因であると考えられている。しかしながら、この異なる弾性波速度圧力依存性のメカニズムについての理解は未だ不十分なまま残されているのが現状である。最近、Kono et al. (2022)<sup>38)</sup> により、高圧下その場における  $\text{SiO}_2$  ガラスの詳細な構造解析が行われ、 $\text{SiO}_2$  ガラスは 1 気圧から低圧下では四面体性の高い構造から成る一方、高圧下では四面体性が崩れることが報告され、それが高圧下における  $\text{SiO}_2$  ガラスの異常特性の構造的起源である可能性が議論されている。今後、 $\text{SiO}_2$  ガラスと同様に、高圧下において弾性波速度の異常低下を示す  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  や  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ガラスと、高圧下で単調な弾性波速度変化を示す  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgSiO}_3$  ガラスについても同様の詳細構造解析を高圧下その場で行うことにより、高圧下において異なるガラスの弾性特性変化挙動のメカニズムを明らかにできるのではないかと期待される。また、Greaves ら<sup>39)</sup> によると、ガラスのポアソン比と原子の充填率に関係があることが知られており、異なる組成のガラスにおいて充填率の低いガラスほどポアソン比は低く、充填率の高いガラスではポアソン比は高くなることが示されている。一気圧下における  $\text{SiO}_2$  ガラスと  $\text{MgSiO}_3$  ガラスの空洞体積解析によると<sup>40)</sup>、 $\text{SiO}_2$  ガラスは 31.9 vol.% もの非常に大きな空洞体積率を持つのに対し、 $\text{MgSiO}_3$  ガラスの空洞体積率はわずか 2.6 vol.% と非常に小さい値であることが示されている。 $\text{SiO}_2$  ガラスの低いポアソン比と、 $\text{MgSiO}_3$  ガラスの高いポアソン比の違いは、このような空洞体積率の違いを反映している可能性があり、一気圧下における異なる組成のケイ酸塩ガラスの空洞体積率の研究や、高圧下その場における空洞体積率の変化の測定を推進することにより、高圧下におけるガラスのポアソン比変化の理解が進むのではないかと期待さ

れる。

### 3.4 ガラス形成液体の高圧下粘性率測定

ガラスの形成を考える上で、ガラス形成液体の粘性率は重要なパラメーターであると考えられている。温度変化に伴うガラス形成液体の粘性率の振る舞いは、粘性率の温度依存性がアレニウス則に従うような Strong 液体と、温度変化に伴い急激な粘性率変化を示す Fragile 液体があることが知られており、さらに、その Strong 液体-Fragile 液体の間の中間的な性質を示す様々な液体が存在することが知られている<sup>41)</sup>。さらに、高圧下におけるガラス形成液体の粘性率の変化やその Fragility の変化は、高圧下におけるガラス形成液体や高圧合成ガラスの性質を理解する上で重要であると考えられる。高圧下における粘性率測定は、高圧プレス装置による高圧高温実験と放射光 X 線イメージング測定を組み合わせた落球法により行われている (**Fig. 7a**)。落球法とは、高圧高温その場環境下において液



**Fig. 7** An example of falling sphere viscosity measurement of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  melt at high pressure and high temperature condition (a). (b) Variation of pressure dependence of viscosity of glass-forming silicate melts ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ <sup>45)</sup>;  $0.75\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - 0.25\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $0.5\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - 0.5\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ <sup>46)</sup>;  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ <sup>47)</sup>).



体中を落下する球の終端速度 ( $v$ ) を実験的に測定することにより、ストークスの式 ( $\eta = 2r^2(\rho_s - \rho_l)g/9v$ ) を用いて液体の粘性率 ( $\eta$ ) を決定する手法である。

高圧下における液体の落球法粘性率測定は、主に高压地球科学分野の研究者により、地球内部の高圧下におけるケイ酸塩マグマの粘性率変化を理解するために行われてきた。ケイ酸塩マグマは急冷によりガラスを形成する液体であり、地球科学において知られているケイ酸塩マグマの高圧下における粘性率変化の知見は、高圧下でのガラス形成液体の理解にも役立つと考えられる。Fig. 7b にケイ酸塩液体の高圧下における粘性率変化の例をいくつか示す。NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 液体や 0.75NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - 0.25CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 液体では、圧力増加に伴い粘性率は急激に低下する。一方、CaSiO<sub>3</sub> 液体、MgSiO<sub>3</sub> 液体では、圧力変化に対してあまり粘性率が変化しない。このような組成の異なるケイ酸塩液体における高圧下での粘性率変化の挙動の違いは、ケイ酸塩液体中の重合度 NBO/T の違いにより解釈されている<sup>42)</sup>。重合度の高い (NBO/T < 1) ケイ酸塩液体 (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 0.75NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - 0.25CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 0.5NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - 0.5CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) においては、圧力上昇に伴い粘性率は大きく低下するのに対し、重合度の低い (NBO/T = 2) ケイ酸塩液体 (CaSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>) では高圧下において粘性率はほとんど変化しない、もしくは緩やかに上昇することが知られている。重合度の高いケイ酸塩液体では、一気圧下ではほとんどすべての酸素が架橋酸素となっているが、圧力上昇によりケイ酸塩液体中の T-O-T 角度が縮小し、それに伴い架橋が壊れることが分子動力学シミュレーションにより報告されている<sup>42)</sup>。その結果、高圧下では重合度の低下が起こるため、粘性率の大きな低下が起こると議論されている。一方、一気圧下での重合度が低い (NBO/T = 2) ケイ酸塩液体では、高圧下においても架橋が壊れることなく構造変化が起こるため、粘性率に大きな変化はないと考えられている。

#### 4. 今後の展望

高圧実験と組み合わせたその場放射光 X 線測定は、特にこの20年間で大きく発展した分野の1つであり、本稿で紹介した実験以外にも様々な高圧下その場放射光 X 線測定が現在行われている。しかしながら、高圧下その場放射光 X 線測定の多くは結晶を対象としており、ガラスなどの非晶質物質についての高圧下その場放射光 X 線測定は未だ限定されているのが現状である。特に、高圧実験では試料サイズが小さく、さらに散乱の弱いガラスのような非晶質物質の X 線回折測定はフラックスハングリーな実験である。現在世界中で進行している次世代の放射光施設へのアップグレードによる X 線フラックスの大幅増加が、現在挑戦的な高圧下その場におけるガラスの放射光 X 線測定にブレークスルーをもたらすと期待している。

最近、SPring-8 において、次世代の放射光 X 線測定の重要な要素技術の一つとして考えられている高エネルギーピンクビームを利用した実験手法の開発が行われ、高圧下その場における SiO<sub>2</sub> ガラス試料から質の高い回折データが報告されている<sup>38)</sup>。このように、次世代の放射光施設における高エネルギーピンクビームの利用により、現在の一気圧下での研究で行われているようなガラスの構造の詳細解析が、高圧高温環境下で可能になり、ガラスの圧力誘起構造転移などの高圧下での現象の理解がさらに大きく発展すると期待している。

#### 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本の放射光施設 Photon Factory の BL14-C2・BL18C と、アメリカの放射光施設 Advanced Photon Source の Sector 16 (HPCAT) の 16-BM-B ビームラインで行った。

#### 参考文献

- 1) T. Sato and N. Funamori: Physical Review Letters **101**, 255502 (2008).
- 2) C. J. Benmore, E. Soignard, S. A. Amin, M. Guthrie, S. D. Shastri, P. L. Lee and J. L. Yarger: Physical Review B **81**, 054105 (2010).
- 3) T. Sato and N. Funamori: Physical Review B **82**, 184102 (2010).
- 4) Y. Kono, Y. Shu, C. Kenney-Benson, Y. Wang and G. Shen: Physical Review Letters **125**, 205701 (2020).
- 5) M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Xu, J. L. Yarger, D. D. Klug, J. S. Tse, H. K. Mao and R. J. Hemley: Physical Review Letters **93**, 115502 (2004).
- 6) Y. Kono, C. Kenney-Benson, D. Ikuta, Y. Shibasaki, Y. Wang and G. Shen: Proceedings of the National Academy of Sciences **113**, 3436 (2016).
- 7) H. W. Sheng, H. Z. Liu, Y. Q. Cheng, J. Wen, P. L. Lee, W. K. Luo, S. D. Shastri and E. Ma: Nature materials **6**, 192 (2007).
- 8) Q.-s. Zeng, Y. Ding, W. L. Mao, W. Yang, S. V. Sinogeikin, J. Shu, H.-k. Mao and J. Z. Jiang: Physical review letters **104**, 105702 (2010).
- 9) C.-s. Zha, R. J. Hemley, H.-k. Mao, T. S. Duffy and C. Meade: Physical Review B **50**, 13105 (1994).
- 10) O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin and L. G. Khvostantsev: Physical Review Letters **80**, 999 (1998).
- 11) Z. Zhao, E. F. Wang, H. Yan, Y. Kono, B. Wen, L. Bai, F. Shi, J. Zhang, C. Kenney-Benson, C. Park, Y. Wang and G. Shen: Nature Communications **6**, 6212 (2015).
- 12) P. W. Bridgman: American Journal of Science **237**, 7 (1938).
- 13) P. W. Bridgman and I. Šimon: J. Appl. Phys. **24**, 405 (1953).
- 14) R. J. Hemley, C. T. Prewitt and K. J. Kingma: Reviews in Mineralogy and Geochemistry **29**, 41 (1994).
- 15) C. Prescher, V. B. Prakapenka, J. Stefanski, S. Jahn, L. B. Skinner and Y. Wang: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **114**, 10041 (2017).
- 16) C. Meade and R. Jeanloz: Phys. Rev. B **35**, 236 (1987).
- 17) T. Sato and N. Funamori: Rev. Sci. Instrum. **79**, 073906 (2008).
- 18) S. Petitgirard, W. J. Malfait, B. Journaux, I. E. Collings, E.

- S. Jennings, I. Blanchard, I. Kantor, A. Kurnosov, M. Cotte, T. Dane, M. Burghammer and D. C. Rubie: *Phys. Rev. Lett.* **119**, 215701 (2017).
- 19) E. Soignard, C. J. Benmore and J. L. Yarger: *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 035110 (2010).
- 20) R. Boehler and K. De Hantsetters: *High Pressure Research* **24**, 391 (2004).
- 21) T. Sato, N. Funamori and T. Kikegawa: *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 043906 (2010).
- 22) M. Murakami, S. Kohara, N. Kitamura, J. Akola, H. Inoue, A. Hirata, Y. Hiraoka, Y. Onodera, I. Obayashi, J. Kalikka, N. Hirao, T. Musso, A. S. Foster, Y. Idemoto, O. Sakata and Y. Ohishi: *Phys. Rev. B* **99**, 045153 (2019).
- 23) G. Greaves, Y. Vaills, S. Sen and R. Winter: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2**, 299 (2000).
- 24) G. N. Greaves, M. C. Wilding, S. Fearn, D. Langstaff, F. Kargl, S. Cox, Q. V. Van, O. Majerus, C. J. Benmore, R. Weber, C. M. Martin and L. Hennem: *Science* **322**, 566 (2008).
- 25) T. Sato, N. Funamori, D. Wakabayashi, K. Nishida and T. Kikegawa: *Phys. Rev. B* **98**, 144111 (2018).
- 26) S. Kohara, M. Shiga, Y. Onodera, H. Masai, A. Hirata, M. Murakami, T. Morishita, K. Kimura and K. Hayashi: *Sci Rep* **11**, 22180 (2021).
- 27) P. Debye and A. M. Bueche: *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).
- 28) Y. Kono, C. Park, C. Kenney-Benson, G. Shen and Y. Wang: *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **228**, 269 (2014).
- 29) Y. Kono, C. Kenney-Benson, Y. Shibazaki, C. Park, Y. Wang and G. Shen: *Review of Scientific Instruments* **86**, 072207 (2015).
- 30) Y. Wang, T. Uchida, F. Westferro, M. L. Rivers, N. Nishiyama, J. Gebhardt, C. E. Leshner and S. R. Sutton: *Review of Scientific Instruments* **76**, 073709 (2005).
- 31) Y. Kono, A. Yamada, Y. Wang, T. Yu and T. Inoue: *Review of Scientific Instruments* **82**, 023906 (2011).
- 32) Y. Kono, C. Kenney-Benson and G. Shen: *High Pressure Research* **40**, 175 (2020).
- 33) Y. Shibazaki, Y. Kono and G. Shen: *Scientific reports* **9**, 7531 (2019).
- 34) F. Zhu, X. Lai, J. Wang, G. Amulele, Y. Kono, G. Shen, Z. Jing, M. H. Manghnani, Q. Williams and B. Chen: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **126**, e2020JB021089 (2021).
- 35) Y. Kono, C. Park, T. Sakamaki, C. Kenney-Benson, G. Shen and Y. Wang: *Review of Scientific Instruments* **83**, 033905 (2012).
- 36) T. Sakamaki, Y. Kono, Y. Wang, C. Park, T. Yu, Z. Jing and G. Shen: *Earth and Planetary Science Letters* **391**, 288 (2014).
- 37) B. O. Mysen, D. Virgo and F. A. Seifert: *Reviews of Geophysics* **20**, 353 (1982).
- 38) Y. Kono, K. Ohara, N. M. Kondo, H. Yamada, S. Hiroi, F. Noritake, K. Nitta, O. Sekizawa, Y. Higo, Y. Tange, H. Yumoto, T. Koyama, H. Yamazaki, Y. Senba, H. Ohashi, S. Goto, I. Inoue, Y. Hayashi, K. Tamasaku, T. Osaka, J. Yamada and M. Yabashi: *Nature Communications* **13**, 2292 (2022).
- 39) G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes and T. Rouxel: *Nature materials* **10**, 823 (2011).
- 40) S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. Weber, M. Wilding and C. Benmore: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 14780 (2011).
- 41) C. A. Angell: *Science* **267**, 1924 (1995).
- 42) Y. Wang, T. Sakamaki, L. B. Skinner, Z. Jing, T. Yu, Y. Kono, C. Park, G. Shen, M. L. Rivers and S. R. Sutton: *Nature Communications* **5**, 3241 (2014).
- 43) N. Funamori: *J. Geophys. Res.* **109**, B03203 (2004).
- 44) C. Sanchez-Valle and J. D. Bass: *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 523 (2010).
- 45) A. Suzuki, E. Ohtani, K. Funakoshi, H. Terasaki and T. Kubo: *Physics and Chemistry of Minerals* **29**, 159 (2002).
- 46) A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki and K.-i. Funakoshi: *Physics and Chemistry of Minerals* **32**, 140 (2005).
- 47) B. Cochain, C. Sanloup, C. Leroy and Y. Kono: *Geophysical Research Letters* **44**, 818 (2017).

## 著者紹介



### 河野義生

愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター 准教授

E-mail: kono.yosio.rj@ehime-u.ac.jp

専門: 高圧物性, 高圧地球科学

#### 【略歴】

2006年, 横浜国立大学環境情報学府博士後期課程修了, 博士(学術)。2006-2011年, 愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター, 研究員, COE助教。2011-2018年, 米国・カーネギー地球物理研究所, ビームラインサイエンティスト。2018年7月より現職。



### 佐藤友子

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 准教授

E-mail: tomokos@hiroshima-u.ac.jp

専門: 高圧物性, 高圧地球科学

#### 【略歴】

2009年, 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。2009-2011年, 東京大学物性研究所, 特任研究員。2011-2020年, 広島大学大学院理学研究科, 助教, 准教授。2020年4月より現職。

---

# In situ high-pressure synchrotron x-ray experiments on the structure and properties of glasses

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

**Tomoko SATO** Department of Earth and Planetary Systems Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagami-yama, Higashi-Hiroshima, 739-8526, JAPAN

---

**Abstract** Combination of high-pressure experiments and in situ synchrotron x-ray measurements enabled us to investigate structure and properties of glasses and liquids under high-pressure conditions. This article introduces high-pressure synchrotron x-ray experiments and some recent results on the structure and properties of glasses and glass-forming liquids.