

## トピックス

非晶質固体および液体  $\text{GeO}_2$  の圧力誘起配位数変化：  
高压下での XAFS 測定

大高 理\*

大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻\*

Pressure Induced Coordination Number Change in Amorphous  
and Liquid  $\text{GeO}_2$ :

## XAFS Measurements under Pressure

Osamu OHTAKA

Department of Earth and Space Science, Osaka University

## Abstract

Using a large volume high-pressure apparatus, quartz-type crystalline  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass and pure  $\text{GeO}_2$  gel have been compressed to 14 GPa at room temperature and their local structural changes have been investigated by an in-situ X-ray absorption fine-structure (XAFS) method. The pressure-induced coordination number changing from 4 to 6 is observed around 10 GPa for crystalline  $\text{GeO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass, while the coordination number change for  $\text{GeO}_2$  gel gradually occurs over a pressure range from 2 to 12 GPa. The same method has been then applied to the structural analysis of liquid germanate ( $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  composition) under high pressures up to 9 GPa and high temperature of 1000°C. The Ge-O distances obtained with the analysis of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and the modification in the X-ray-absorption near-edge structure (XANES) indicate that the time-averaged coordination of Ge ions in the present liquid germanate is a mixture of fourfold and sixfold around 3 GPa and completely sixfold above 4 GPa, respectively. The transition pressure is much lower than that observed in crystalline  $\text{GeO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass with room temperature compression.

## 1. はじめに

水には低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷という2種類の密度の異なる非晶質相があること<sup>1,2)</sup>, 液体炭素に液体-液体間の一次相転移があること<sup>3)</sup>等を示唆する研究結果が報告され、今や結晶相と同様に、液相や非晶質相も圧力によってその構造が変化し、場合によっては一次の相転移も起こり得ると考えられるようになってきた。そして近年、放射光の利用による液体や非晶質固体の圧力誘起構造変化の直接観察が徐々に可能となり、例えば、液体リンには複数の構造が存在し、圧力によって液相-液相間で一次相転移が起こるといふ事実も報告された<sup>4)</sup>。しかし、圧力をパラメータとした液体や非晶質固体の構造変化の直接的な研究はまだまだ始まったばかりで、例えば高压下の液相とその結晶相との構造の関係や液相の構造とその物性との関係などはほとんど分かっておらず、今後、従来の常識を覆す新事実が数多く出るかもしれない、大変興味深い分野である<sup>5)</sup>。

我々はここ数年来、非晶質固体および液体  $\text{GeO}_2$  の加圧に伴う局所構造変化を XAFS の高压下その場観察によって調べてきた。なぜ  $\text{GeO}_2$  なのか? “ゲルマン酸塩(ジャーマネート)は珪酸塩(シリケート)のアナログ物質”がその主な理由である。よく知られているようにマントルは数種類のシリケートから構成されている。これらの結晶相に関しては、地球の深さ方向に対する、即ち温度と圧力の上

昇に伴う、構造相転移のシークエンスや各相の状態方程式が詳しく調べられ、地震波速度などの観測データとも比較することで多くの研究がされている。地球内部を静的な層状構造として捉える限り、マントル部分を結晶相として扱ってもあまり問題はないが、地球進化のダイナミクス(原始地球でのマグマオーシャンと核の形成さらに現在のマントル対流等)の議論には液体シリケート(シリケートメルト)の構造と物性の理解が必要となる。本研究は基本的にはシリケートメルトの高压下での構造変化を意識して行われたものである。大きな目的(今のところ遥か彼方にあるが)は、温度と圧力と化学組成をパラメータにシリケートメルトの構造と物性を記述することである。

高温高压下では、結晶相と同様に、シリケートメルト中のSiにもおそらく配位数変化が起こり、これに伴い、例えば粘性や密度等の物理的性質が大きく変化することが予想される。しかし配位数変化の機構やその温度圧力条件、さらに局所構造とその物性との関係は未だ明らかになっていない。この理由として、まず、高温高压の液体状態をそのまま室温1気圧下へ取り出すこと(凍結)ができないこと、そしてシリケートは概して融点が高く、また構造変化が予想される圧力領域が高いことから、そのような高温高压条件下でシリケートメルトを何がしかの方法で直接観察するのが実験上難しいためである。現時点で、液体や非晶質固体のようなランダムな構造を高温高压下で直接調べる

\* 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1  
TEL: 06-6850-5797 FAX: 06-6850-5840 E-mail: ohtaka@ess.sci.osaka-u.ac.jp

手段には、X線回折実験、XAFS測定、密度測定が挙げられる<sup>5)</sup>。高温高压中性子線回折実験は魅力的ではあるが、その実現にはまだ少々時間がかかるだろう。これら3種類の方法にしてもシリケートメルトに適用するのはなかなか困難である。測定に必要な時間(数分から場合によっては数時間)、シリケートメルトを高温高压下で安定に保持するのが難しいことが主な理由である。試料を、より高い温度圧力状態により長く保持する技術と、より鮮明にその場観察する技術は、大抵の場合、相反する。なお、高压下でのシリケートメルトの物性研究として、粘性測定が第三世代の強力な放射光を利用して試みられている。“玉落とし”と呼ばれるこの方法は、X線ラジオグラフィにより、液体中を落下する金属玉を高速ビデオで撮影し、その落下速度から液体の粘性を決める方法である。この方法によりシリケートメルトの、配位数変化に伴うと思われる、粘性の変化が測定されており<sup>6,7)</sup>、構造とその物性の関係を明らかにすることは重要である。

少々シリケートについての説明が長くなったが、ここでそのアナログ物質であるジャーマネートの出番となる。ジャーマネートはシリケートよりも低い圧力領域でシリケートと同様な相転移を起こすことから、より実験しやすいモデル物質としてしばしば使われてきた。最も単純な二酸化物を例とすると、 $\text{SiO}_2$ では4から6への配位数変化を伴う構造相転移が10 GPa程度で起こるのに対し、 $\text{GeO}_2$ では0.1 GPa以下で起こる。1気圧で融解させた場合、 $\text{SiO}_4$ あるいは $\text{GeO}_4$ 四面体のネットワーク構造からなる融体になり、そこから急冷すれば、いわゆる石英ガラスができる。数あるシリケートとジャーマネートについてそれぞれの対比をここでは述べないが、シリケートで起こることは、よりマイルドな温度圧力条件でジャーマネートにも同様に起こると思ってよい。さらに、本研究で用いたランダム系の局所構造解析に有効なXAFS法に関して、SiのK吸収端は軟X線領域にあるために高压下での測定が事実上不可能なのに対し、Geでは高压装置の中で加圧された試料のその場X線吸収実験が可能である。

静的圧縮による高压装置は、2つの単結晶ダイヤモンドの間に試料を挟んで加圧するダイヤモンドアンビルセル、及び大型のプレス装置を使って複数のアンビルにより立方体あるいは正八面体の圧媒体中に装填された試料を加圧するマルチアンビル装置の2種類に大別される。ユーザー数が圧倒的に多いダイヤモンドアンビルセルは、ダイヤモンドからの回折線がグリッチとして吸収スペクトルに重なるために、XAFS実験との相性が悪く、これが局所構造解析の強力な手段であるXAFS法がほとんど高压下で行われていない理由であろう。一方、マルチアンビル装置では、X線はアンビルではなく圧媒体(非晶質ボロン、パイロフィライト、半焼結MgO等が使用される)を直接通過するのでグリッチは出現しない。さらにマルチアンビル装置では試料の安定な加熱もできるので、高温高压下での

XAFS測定にはマルチアンビル装置と放射光の組み合わせが最適である。マルチアンビル装置を用いた高压XAFSは、1980年代にPFにおいてMAX80を用いて下村等によって初めて試みられ<sup>8)</sup>、その後、片山等によって測定手法の改良が続けられた<sup>9-11)</sup>。現在PFでの測定は行われておらず、替わってSPring-8のBL14B1に測定システムが立上げられている<sup>12,13)</sup>。また、Paris-Edinburgh Pressなる小型の高压装置をSPring-8のBL01B1(XAFS専用ビームライン)に持ち込んでの高温高压XAFS実験も行われている<sup>14-16)</sup>。本稿では、SPring-8のBL14B1での高压XAFS測定により調べた非晶質固体および液体 $\text{GeO}_2$ の加圧に伴う局所構造変化の結果について述べる。

## 2. 非晶質固体 $\text{GeO}_2$ の圧力誘起配位数変化：室温高压下での XAFS 実験

SPring-8のBL14B1でマルチアンビル装置を用いた測定システムが立上げられた当初、3種類の $\text{GeO}_2$ 試料(quartz型 $\text{GeO}_2$ 結晶、 $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 組成のジャーマネートガラス、および $\text{GeO}_2$ ゲル)について室温高压下でのXAFS実験を行った。ここで $\text{GeO}_2$ の相図<sup>17)</sup>をFig. 1に示し、少し説明をしておく。 $\text{GeO}_2$ はquartz型(4配位)とrutile型(6配位)の2つの多形を持ち、それぞれ $\text{SiO}_2$ の多形の $\alpha$ -quartz( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ )とstishoviteに対応する。なお、 $\text{GeO}_2$ は30 GPa、 $\text{SiO}_2$ では60 GPaでCaCl<sub>2</sub>型(歪んだrutile型)構造へ二次相転移する。配位数から見ると4配位のquartz型が低压相で6配位のrutile型が高压相となる。 $\text{SiO}_2$ では6配位のstishoviteは10 GPa以上で現れるが、Fig. 1が示すように、 $\text{GeO}_2$ の室温1気圧での熱力学的安定相はrutile型である。ただし、 $\text{GeCl}_4$ の加水分解から作られる通常の、市販されている、 $\text{GeO}_2$ はquartz型である。1気圧でのquartz型 $\text{GeO}_2$ 中の $\text{GeO}_4$ 四面体の配列は歪んでおり、約10 GPaまで圧縮された $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ のそれに近い<sup>18)</sup>。quartz型 $\text{GeO}_2$ をrutile型にするには、相境界直下の温度でアニールするか、100°C以上で僅かに加圧してやればよい。なお、 $\text{SiO}_2$ では4配位の構造として、 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{SiO}_2$ 、tridymite、cristobalite、coesiteが存在するが、 $\text{GeO}_2$ では4配位の相はquartz型 $\text{GeO}_2$ だけである。

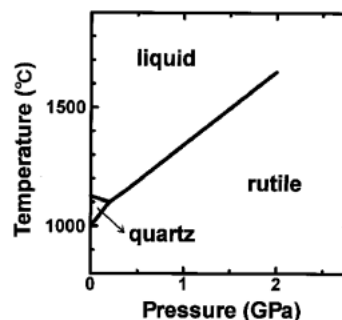


Figure 1. Pressure-temperature phase diagram of  $\text{GeO}_2$ .

Itie 等はダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧 XAFS 実験で, quartz 型  $\text{GeO}_2$  結晶を室温で加圧すると約 6–10 GPa で Ge の配位数変化を伴う相転移が起き, 減圧しても 6 配位成分が一部凍結されると報告した<sup>19)</sup>。その後の高圧 X 線回折実験により, 回折図形が相転移ともなまって quartz 型の結晶からハローパターンへ変化することが示され, この現象は圧力誘起非晶質化現象と呼ばれている<sup>20)</sup>。この高圧相は X 線的には非晶質相とする報告<sup>20–23)</sup>と, 微結晶からなる結晶相とする報告<sup>24,25)</sup>がある。またこの 6 配位の Ge は減圧しても保持されるか 4 配位にもどるかも議論が分かっている。Itie 等は純粋な  $\text{GeO}_2$  ガラスについても測定を行い,  $\text{GeO}_2$  ガラスでも約 6–10 GPa で配位数変化が生じるが, この配位数変化は圧力に対して可逆的と報告している<sup>19)</sup>。

我々は, Itie 等による高圧 XAFS 実験結果の検証と, BL14B1 での XAFS 測定システムの性能評価を目的に, まず quartz 型  $\text{GeO}_2$  結晶について実験を行った<sup>13)</sup>。さらにジャーマネートガラス ( $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  組成) と  $\text{GeO}_2$  ゲルについても測定を行った<sup>26)</sup>。常圧下で合成されたアルカリ  $\text{GeO}_2$  ガラスには最大 20% の 6 配位 Ge が含まれることが知られており, ジャーマネート異常と呼ばれている<sup>27)</sup>。このジャーマネート異常が最大になる組成が  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  である。出発試料に予め 6 配位成分が含まれていると, 加圧による配位数変化は, 純粋なガラスとは異なり, より低い圧力で起こるのではないかと予想されたからである。また, ゲルは高温での液体状態により近いと考えられることから, その圧縮挙動に興味を持たれたからである。

## 2.1 実験方法

quartz 型  $\text{GeO}_2$  は市販の特級試薬をそのまま測定に用いた。 $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスは, 特級試薬の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と quartz 型  $\text{GeO}_2$  を空气中 1200°C で溶融後急冷し, 試料の均質性を高めるために, 粉碎–溶融–急冷の行程をさらに二度繰り返して作製した。 $\text{GeO}_2$  ゲルは  $\text{GeCl}_4$  の加水分解により準備した。これらの出発試料はそれぞれ非晶質ボロンで希釈し, 圧力マーカーの金箔とともに非晶質ボロンをエポキシ樹脂で固めた圧力媒体に挿入した。高圧セル構成を Fig. 2 に示す。室温での実験のため加熱用ヒーターもなく, 単純な構成となっている。X 線パスに対して試料部は加圧前で 1.5 mm あり, 加圧中の圧力勾配は 1 割程度と見積もられる。また, 室温での固体圧媒体を用いた加圧のため, 試料には差応力がかかっており, 静水圧による圧縮ではない。

このセルを, SPring-8 の BL14B1 に設置されたキュービック型プレス (SMAP180)<sup>28)</sup> を用いて最高 14 GPa まで加圧した。偏向電磁石ビームラインからの白色光を Si (111) のモノクロメータにより単色化し, ミラーにより集光した。スリットで切り出した試料位置でのビーム径は縦 0.2 mm 横 0.3 mm である。X 線の検出には電離箱を用いた。X 線吸収測定は Ge *K*-edge と Au *L*-edge について行った。測定手順は, それぞれの荷重に達してから, 圧媒体

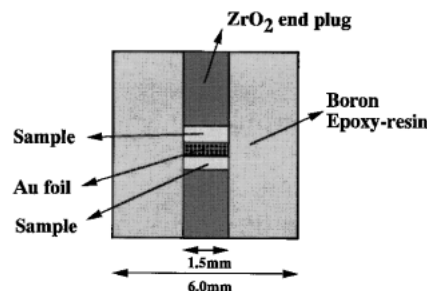


Figure 2. High-pressure cell assembly for room-temperature measurements.

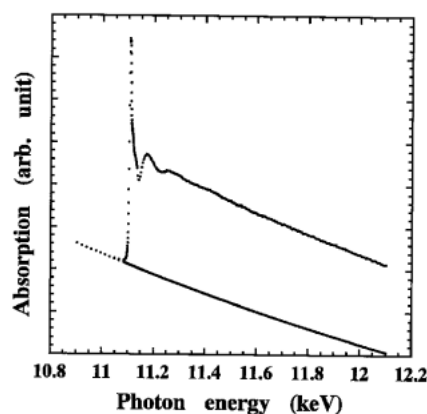


Figure 3. EXAFS spectrum of quartz-type  $\text{GeO}_2$  recorded at 14 GPa.

の変形がおさまりに試料にかかる圧力が安定するまで, 30 分待った後, Au と試料をそれぞれ測定した。1 試料の測定には約 1 時間かかった。発生圧力は Au の EXAFS 解析より決めた Au–Au 距離からその状態方程式に基づき見積もった<sup>29)</sup>。EXAFS データ解析の詳細は文献に示す<sup>30)</sup>。

Fig. 3 に測定スペクトルの一例を示す。試料は quartz 型  $\text{GeO}_2$  で 14 GPa でのデータである。吸収端を越えること 1000 eV 程度の広い領域で, 1 気圧のデータと遜色の無いスペクトルが測定された。前述したようにダイヤモンドアンビルセルを用いた XAFS 測定では, 単結晶ダイヤモンドからの回折線がグリッチとしてスペクトルに重なる。これを回避するためにエネルギー分散法という特殊な方法が用いられるが<sup>19)</sup>, それでも吸収端から 300 eV 程度までしかグリッチの無いスペクトルが得られないことは対照的である。現在, SPring-8 での高圧 XAFS 実験は, 我々を含めほんの少しのグループしかやっていない。試料にもよるが, 10 GPa 数 100°C 程度までの条件であれば高圧技術としても決して難しくはないので, 今後, 色々な分野のユーザーが増えることを希望する。

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 XANES スペクトル

XANES スペクトルは吸収原子の電子状態や配位状態に影響される。その理論的解析は複雑で標準的な方法はまだ

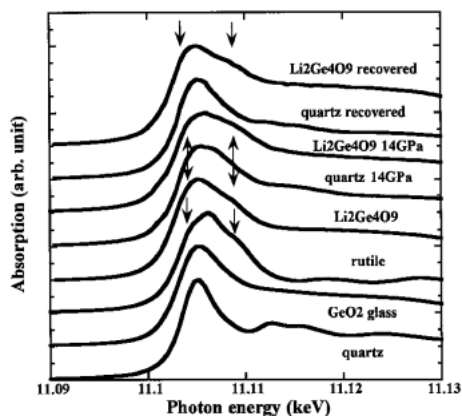


Figure 4. Experimental Ge *K*-edge XANES spectra of various samples.

確立されていないようであるが、我々は単純に標準試料とのスペクトルの比較により、配位数変化を調べた。Fig. 4 に quartz 型  $\text{GeO}_2$  および  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスの加圧前後と加圧下での XANES スペクトルを 1 気圧での rutile 相と  $\text{GeO}_2$  ガラスのそれらと共に示す。共に 4 配位構造からなる quartz 型  $\text{GeO}_2$  と  $\text{GeO}_2$  ガラスの 1 気圧での最強ピークの形はよく似ている。一方、1 気圧での rutile 相のスペクトルが示すように、6 配位の Ge に特徴的な XANES スペクトルは最強ピークの両側に現れる、図中矢印で示した、2 つの肩である<sup>30)</sup>。quartz 型  $\text{GeO}_2$  では 14 GPa ではこの肩が認められるが減圧後には再び消えている。一方  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスでは加圧前にすでに僅かに肩が見られ、これがジャーマネート異常に対応すると考えられる。14 GPa では完全に 6 配位の特徴を示し、減圧後は出発試料の傾向に近い。Fig. 5 に  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラス(a) と  $\text{GeO}_2$  ゲル(b) の XANES スペクトルの圧力に対する変化を細かくプロットしたものを示す。6 配位 Ge の特徴である 2 つの肩を図中に A と B で示す。 $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスでは 0 から 6 GPa の間で最強ピーク位置が徐々に高エネルギー側へ移動し、より大きなピークシフトが 6 から 10 GPa で見られる。6 配位の Ge に特徴的な 2 つの肩は 10 GPa 以上で顕著となる。一方、 $\text{GeO}_2$  ゲルの 1 気圧での XANES スペクトルは  $\text{GeO}_2$  ガラスのそれに近い。ただし、図中 C で示した小さなピークは純粋  $\text{GeO}_2$  ガラスには見られないもので、残留する OH 或いは部分的な 5 配位成分などが理由として考えられるが、よく分からない。加圧に伴い最強ピークは徐々に高エネルギー側へ移動し、6 配位の Ge による 2 つの肩も徐々に現れてくる。減圧後のスペクトルは加圧前のものに極めて近い。

### 2.2.2 Ge-O 距離 (第一近接) 及びその平均二乗変位 (Debye-Waller factor)

Fig. 6 と Fig. 7 に EXAFS 解析より求めた quartz 型  $\text{GeO}_2$  および  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスの加圧減圧過程での Ge-O 距離 (第一近接) 及びその平均二乗変位 (Debye-Waller

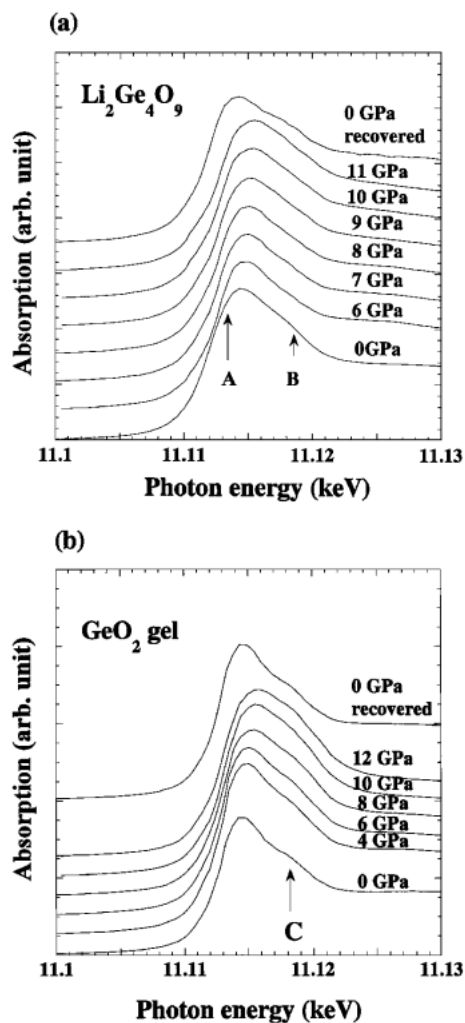


Figure 5. Experimental Ge *K*-edge XANES spectra of  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass (a) and  $\text{GeO}_2$  gel (b) at various pressures. The arrows indicate the peaks A, B, and C as discussed in the text.

factor) の変化をそれぞれ示す。まず、quartz 型  $\text{GeO}_2$  について見ていく (●が加圧過程, ○が減圧過程)。Ge-O 距離は 8 GPa までほぼ線形に減少する。それに対応する平均二乗変位はほぼ一定、あるいは若干の上昇傾向が見られる。この圧力領域では試料が quartz 型の結晶構造を保ったまま圧縮されているので、平均二乗変位の僅かな上昇傾向は、非静水圧下での加圧による  $\text{GeO}_4$  四面体の歪を反映しているのかもしれない。Ge-O 距離は 8–12 GPa で急激に増加し、配位数変化を伴う相転移が生じたと考えられる。平均二乗変位もここで急激に大きくなる。この相転移の圧力値は報告されている圧力誘起非晶質化の圧力条件にほぼ対応している。12–14 GPa では Ge-O 距離が再び減少するが、これらを 1 気圧まで外挿すると、rutile 結晶での Ge-O 距離によく一致する。即ち、12 GPa では配位数変化が完了していると考えられる。測定点は少ないが、試料部の圧力勾配や非静水圧性による差応力を考えると、配位数変化はかなり限られた圧力範囲で生じていると言え

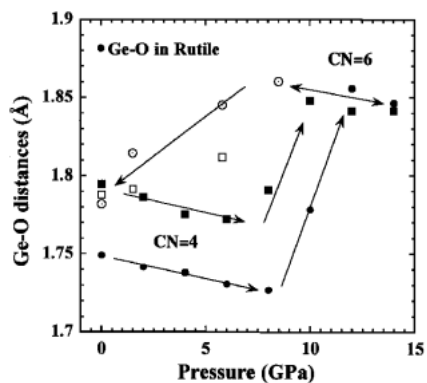


Figure 6. Variation of Ge-O distance of quartz-type  $\text{GeO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass on compression (filled symbols) and decompression (open symbols). Circles are quartz-type  $\text{GeO}_2$  and squares  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass. Solid lines are only a guide for the eye.

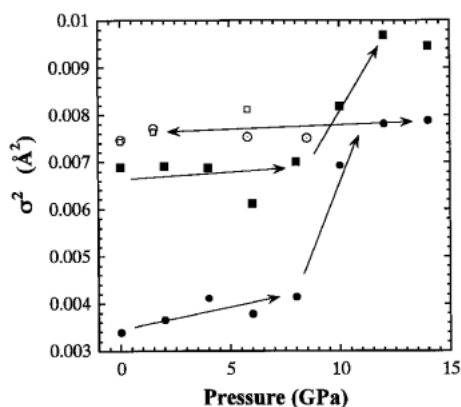


Figure 7. Variation of Debye-Waller factors,  $\sigma^2$  of quartz-type  $\text{GeO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass on compression (filled symbols) and decompression (open symbols). Circles are quartz-type  $\text{GeO}_2$  and squares  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass. Solid lines are only a guide for the eye.

る。ただし、厳密な議論には時間項が必要だが、実験方法で述べたように本研究では一定圧力下で保持時間を変えた測定は行っていない。

配位数変化が完了した領域でも、quartz型  $\text{GeO}_2$  の平均二乗変位の方が  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスのそれよりも小さい。これは高圧相が、第一近接原子間で、ガラスほどのランダムさを持たないことを示す。最近 Haines 等は室温高圧下での X 線その場観察により、quartz 型  $\text{GeO}_2$  が 7.8 GPa で、結晶性は大変悪いが、単斜晶相 ( $P2_1/c$ ,  $Z=6$ ) へ相転移すると報告した<sup>25)</sup>。この結晶相は隣共有した  $\text{GeO}_6$  八面体が 3X2 のキックしたチェーン構造からなり、その密度は quartz 型  $\text{GeO}_2$  より 45% 高く、rutile 相より 1% 低いという。一方で、高圧相が X 線的には非晶質相とする報告<sup>20-23)</sup> もあることから、配位数変化が完了した後の quartz 型  $\text{GeO}_2$  は、X 線の波長に対して干渉するかしんないか微妙な程度の大きさを持つ 6 配位成分 (rutile 相なのか、その歪んだ単斜晶相なのか判断できないが) のドメインから成ると考えられる。X 線回折でブロードながら

ピークが検出される最小の結晶子サイズを考えると、このドメインの大きさは数 10 Å 程度と見積もられる。

減圧過程では約 6 GPa で逆転移が始まり大きなヒステリシスを持つ。圧力解放後も Ge-O 距離は quartz 型  $\text{GeO}_2$  のそれにはもどらず  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスの値に近い。平均二乗変位も 1 気圧での  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラス程度の値となる。quartz 型  $\text{GeO}_2$  を室温において 14 GPa まで加圧し回収した試料の粉末 X 線図形がハローパターンを示すことに対応している。ただし、回収試料の XANES スペクトル (Fig. 4) には 6 配位の特徴である 2 つの肩が見られないことから、本実験では減圧により配位数が 4 に戻ったと考えられる。高圧相の減圧に伴う逆転移についても議論は分かれており、6 配位成分が、ほぼ全部<sup>25)</sup>あるいは部分的に凍結される<sup>19,20,23,31)</sup>との報告がある。高圧相が数 10 Å 程度の 6 配位成分のドメインから成るとすると、その室温 1 気圧下への凍結は、ドメインの大きさやドメイン内の結晶性に直接左右されると考えられる。ガラスを出発試料にした場合には配位数変化が可逆的であることから、ドメインのサイズが小さく結晶性も悪い場合には逆転移が起こりやすいであろう。ドメインの形成に影響する因子としては、出発試料、静水圧性、到達圧力、保持時間、加圧レートなどが挙げられる。このうち、到達圧力と回収試料の密度測定により見積もられた残留 6 配位成分には相関があることが報告されている<sup>31,32)</sup>。

次に  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスを見てみよう (■ が加圧過程, □ が減圧過程)。1 気圧での Ge-O 距離及び平均二乗変位は共に quartz 型  $\text{GeO}_2$  に比べて大きい。ガラスの場合その作製条件によって Ge-O 距離が変化することが知られているが、今回の試料ではジャーマネート異常によって予め 6 配位成分が存在していることがこの主たる理由であろう。7 GPa までは Ge-O 距離は徐々に縮まり、平均二乗変位はほとんど変化しない。第一近接の Ge-O 間に際立った局所構造変化が生じることなく、即ち 4 と 6 配位成分の割合が変わることなく圧縮されていくことが示唆される。

8 から 10 GPa の範囲で Ge-O 距離が大きく伸び、配位数変化が起こったと考えられる。これに伴い平均二乗変位も急激に大きくなる。10 GPa 以上では Ge-O 距離は再び縮まり、その 1 気圧への外挿は rutile 型  $\text{GeO}_2$  結晶の Ge-O 距離によく一致することから、10 GPa で 4 から 6 への配位数変化が完了していることがわかる。この相転移圧力は quartz 型  $\text{GeO}_2$  より 1 から 2 GPa 程度低い。この試料には予め 6 配位成分が含まれているにも関わらず、加圧による配位数変化は 8 GPa まで起こらず、そして 8 から 10 GPa の狭い圧力領域で完了した。これは少々意外な結果だった。熱活性による拡散プロセスが抑えられた室温では、頂点共有した  $\text{GeO}_4$  四面体の 3 次元ネットワークが加圧によって 6 配位構造へ、いわば力づくで変化させられるだろう。quartz 型  $\text{GeO}_2$  結晶中での  $\text{GeO}_4$  四面体の 3 次元ネットワークに比べると、 $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラス中ではネッ

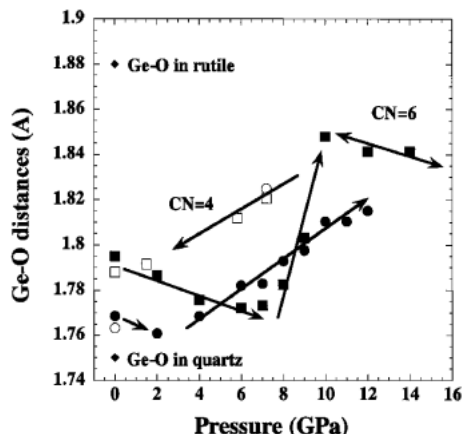


Figure 8. Variation of Ge-O distance of  $\text{GeO}_2$  gel (circles) and  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  glass (squares) on compression (filled symbols) and decompression (open symbols). Solid lines are only a guide for the eye.

トワーク修飾陽イオンである Li によりこのネットワークが分断されている。それでも配位数変化は quartz 型  $\text{GeO}_2$  より僅か 1 から 2 GPa 低い圧力まで起こらなかった。なお、減圧に伴い逆変化が起こり、Ge-O 距離も平均二乗変位も出発試料の値に戻る。

Fig. 8 に  $\text{GeO}_2$  ゲルの Ge-O 距離の圧力変化 (●が加圧過程, ○が減圧過程) を  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスと比較して示す。 $\text{GeO}_2$  ゲルの Ge-O 距離は, quartz 型  $\text{GeO}_2$  および  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスの傾向と異なり, 約 2 GPa 以上ではほぼ線形に増加する。しかし 12 GPa でもその距離は同じ圧力での  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ガラスの Ge-O 距離よりも短く, 配位数変化が完了していないことが示唆される。減圧に伴い逆変化が起こり, Ge-O 距離も出発試料の値に戻る。出発試料の  $\text{GeO}_2$  ゲルの正確な構造はよくわからないが, ゲルもガラスと同様に頂点を共有した  $\text{GeO}_4$  四面体の三次元ネットワーク構造から成っていると考えられる。ガラスとの一番の違いはおそらく, 一つのネットワーク構造を構成するクラスターの大きさであろう。ガラスに比べこのクラスターが小さいため, それぞれの  $\text{GeO}_4$  四面体の移動の自由度が高く, 例えば Stolper & Ahrens によって提案された機構<sup>33)</sup>のように, 加圧に対して連続的に 6 配位成分が作られるのではないだろうか。また, 5 配位成分などの形成にも融通が利くことから, 12 GPa になってもすべての結合が 6 配位に成らないのかもしれない。ただし, 今回の XAFS 解析からは 5 配位成分の存在は確かめられていない。

### 3. 液体 $\text{GeO}_2$ の圧力誘起配位数変化: 高温高压下での XAFS 実験

地球科学におけるシリケートメルトの重要性から, シリケートガラスあるいはアナログ物質のジェーマネートガラスを用いた高压下での構造研究は, 本稿で紹介した我々の研究も含め, これまでにも行われてきた。しかし, 実験上の困難さから高温高压下でのシリケートメルト或いはジ

ャーマネートメルトの構造を直接調べた報告はない。我々はここまで述べてきたようにガラス等を試料とした室温での高压 XAFS 実験を行うと共に, 高压下でジェーマネートを融解させるための技術開発を行ってきた。その結果, アルカリジェーマネートメルトを, 2 時間程度安定に高压容器内に保持出来るようになり, その XAFS 測定を試みた。

#### 3.1 実験方法

$\text{GeO}_2$  あるいはジェーマネートを融解させる際, 最も問題となるのは Ge への還元反応である。通常の高圧実験では加熱用のヒーターとしてグラファイトあるいは Pt や Re などの化学的に安定な高融点金属箔を高压セル内に組み込む。グラファイトはダイヤモンドへの相転移がおこらない圧力領域では, 最も安定したヒーター材である。しかし, グラファイトや金属ヒーターは高压セル内を還元雰囲気にし, そのため  $\text{GeO}_2$  やジェーマネートを加熱すると金属 Ge が還元されて析出してしまふ。実は, 現在までに  $\text{GeO}_2$  の高压下での融解曲線すら正確には決定されていないのだが, これは  $\text{GeO}_2$  の融解が起こるより低温で還元された Ge の融解が先に起こってしまい,  $\text{GeO}_2$  自身の融点を正しく検出できないという理由による。そこで我々は Ge への還元反応を抑えるヒーター材を工夫し, さらに融点が 1000°C 程度と純粋な  $\text{GeO}_2$  よりはずっと低い  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  組成のアルカリジェーマネートについて XAFS 測定を行った<sup>34)</sup>。なお, この組成比はアルカリシリケートの  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  や  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  に対応する。

Fig. 9 に測定に用いた高压セル構成を示す。ヒーター材に  $\text{MoSi}_2$  あるいは  $\text{LaCrO}_3$  を用いることで試料の還元を抑えることが出来た。1 組のディスク状ヒーターの間に BN の試料カプセルを置き, その側面に接触させた熱電対で測温した。試料は  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  組成のアルカリジェーマネートを  $\text{B}_2\text{O}_3$  及び BN 粉末と重量比 3 : 2 : 12 で混合したものをを用いた。 $\text{B}_2\text{O}_3$  は試料の還元を抑えるため, BN は試料の希釈のためにそれぞれ用いた。XAFS 測定は SPring-8 の BL14B1 に設置されたキュービック型プレスを用いて, 室温での実験と同じ光学系で, 1000°C において 9 GPa まで行った。試料を熔融状態に保持する時間を短くし, また発生圧力の見積もり誤差を減らすため, 1 回の高圧実験で 1 つの測定を行った。即ち, 実験の温度-圧力パスは, 室温で目標値まで加圧した後 1000°C まで 10 分程度で加熱し, 約 1 時間の XAFS 測定後は急冷し減圧した。試料の圧力は室温でのプレス荷重-発生圧力の較正曲線から見積もった。なお, 予め予備実験として行った高温高压下での X 線回折測定により, 試料が今回実験を行った温度圧力条件で完全に融解することを確認した。

#### 3.2 結果と考察

Fig. 10 に得られた XANES スペクトルを示す。6 および 9 GPa のスペクトルは 6 配位成分を示す 2 つの肩が顕著である。2 GPa はこれらの中間と見なせなくは無い。室

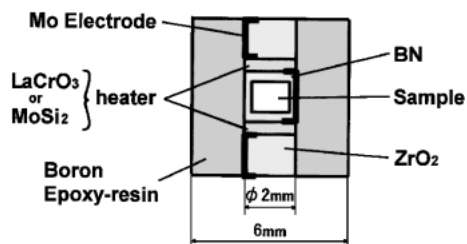


Figure 9. High-pressure cell assembly for high-temperature measurements.

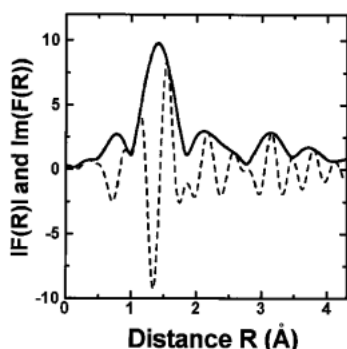


Figure 10. Fourier transform of Ge *K*-edge EXAFS spectra of germanate melt recorded at 6 GPa and 1000°C. No phase-shift corrections are made.

高温高圧下では、相転移領域の XANES は 4 配位と 6 配位のそれぞれのスペクトルの足し合わせで説明できるという報告があるが<sup>19)</sup>、高温の熔融状態では、あくまで時間平均を見ているので、この足し合わせの議論は単純にはできないであろう。

測定されたスペクトルから取り出した EXAFS 振動成分をフーリエ変換したものを Fig. 11 に示す。Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ガラスを室温で加圧した場合には第二近接の Ge-Ge 距離を表すピークが認められたが、Fig. 11 では第一近接の Ge-O 距離に対応するピークしかみられず、試料が融解していることが示唆される。EXAFS データの解析では、室温データの場合と異なり、非調和ポテンシャルモデルでパラメータフィッティングを行った。

Fig. 12 に第一近接の Ge-O 距離 (●) の圧力変化を示す。rutile 型 GeO<sub>2</sub> 結晶の圧縮率<sup>35)</sup>と熱膨脹率<sup>36)</sup>から見積もった、1000°C での rutile 型結晶中での Ge-O 距離 (▲) も比較のために載せる。4 GPa 以上では、rutile 結晶での Ge-O 距離にも近いことから、配位数変化が完了していると考えられる。データ数が少ないが、0 から 4 GPa の間で Ge-O 距離が増加し、時間平均として 6 配位成分が増加していくと考えられる。Fig. 1 に示した純粋な GeO<sub>2</sub> の相図を見ると、結晶相では 4 配位成分からなる quartz 型 GeO<sub>2</sub> の安定な圧力領域は僅かであり、0.25 GPa 以上では融点直下の結晶相は rutile 型である。今回のジェーマネートメルトでの、4 GPa 以下では完全な 6 配位成分にはならない

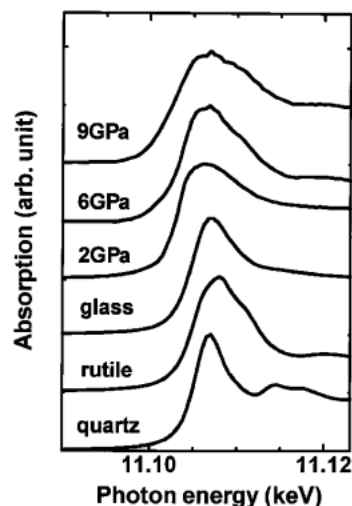


Figure 11. Experimental Ge *K*-edge XANES spectra of germanate melts recorded at various pressures and 1000°C together with those of rutile- and quartz-type GeO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> glass at ambient conditions.

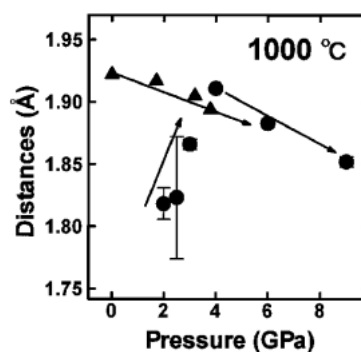


Figure 12. Variation of the first-neighbor Ge-O distance of germanate melts (close circles) and rutile-type GeO<sub>2</sub> (close triangles) at 1000°C. Solid lines are only a guide for the eye.

という結果は興味深い。また、本稿前半部分で紹介した、Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ガラスや GeO<sub>2</sub> ゲルの圧力誘起配位数変化とも異なった結果となった。メルトとの類似性を仮定した、ガラスを用いた高圧下での構造研究結果の解釈には注意が必要であろう。本研究のメルト試料には B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が加えられており、この構造に対する影響も当然あるだろうが、ジェーマネートメルトの Ge 周辺の局所構造を直接観察した最初の結果が得られた。

#### 4. まとめ

放射光とマルチアンビルプレスの組み合わせにより、高温高圧下での XAFS 実験を行った。quartz 型 GeO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ガラスおよび GeO<sub>2</sub> ゲルでは室温での圧力誘起による配位数変化が観察された。さらに、Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 成分のジェーマネートメルトの 1000°C における 9 GPa までの XAFS 測定に成功した。このジェーマネートメルトでは 2

から 3 GPa で配位数変化がおこり、4 GPa 以上ではほぼ全て 6 配位成分からなる高密度液体となることが実験的に初めて確認された。今後、この試料を用いた高压下での粘性測定等も行い、高温高压下でのメルトの構造とその物性の関係を明らかにしていきたい。

## 謝 辞

共同研究者である、大阪大学の吉朝朗、福井宏之、有馬寛、竹部仁、奥部真樹、村井啓一郎（現徳島大）、原研の片山芳則、内海渉の諸氏に深く感謝する。特に XAFS のデータ解析は吉朝によるものである。また西畑保雄氏（原研）にはいつも光学系の調整をして頂いている。D. Andrault, J. P. Itie 氏（パリ大学）と共に試みた ESRF での GeO<sub>2</sub> 高压メルトの X 線回折実験は本研究の実施に大変参考になった。SPring-8 が稼動する直前、当時院生だった菊池元宏氏（現丸三産業）は GeO<sub>2</sub> の融解実験の技術開発を行ってくれ、本研究の出発点となった。お世話になった皆様に感謝する。本研究は SPring-8 課題番号 2000A0074-CX-np, 2000B0064-CX-np, 2001A0103-NX-np, 2001B0059-NX-np, 2002A0332-NX-np のもとに行われた。また、本研究の一部は科学研究費補助金(#09640569, #11640478) による。

## 参考文献

- 1) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley: *Nature* **314**, 76 (1985).
- 2) O. Mishima and H. E. Stanley: *Nature* **396**, 329 (1998).
- 3) M. Togaya: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2474 (1997).
- 4) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata and K. Funakoshi: *Nature* **403**, 170 (2000).
- 5) 片山芳則: 放射光 **12**, 375 (1999).
- 6) A. Suzuki, E. Ohtani, K. Funakoshi, H. Terasaki and T. Kubo: *Phys. Chem. Minerals* **20**, 159 (2002).
- 7) K. Funakoshi, A. Suzuki and H. Terasaki: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11343 (2002).
- 8) O. Shimomura and T. Kawamura: High Pressure Research in Mineral Physics, ed M. H. Manghnani, Y. Syono (Terra Scientific Publishing Co. Tokyo, 1987) p. 187.
- 9) 片山芳則: 高压力の科学と技術 **4**, 42 (1995).
- 10) Y. Katayama, H. Kanda, K. Tsuji, O. Shimomura and H. Oyanagi: *Physica B* **208 & 209**, 265 (1995).
- 11) Y. Katayama, K. Tsuji, H. Oyanagi and O. Shimomura: *J. Non-Cryst. Solid* **234**, 93 (1998).
- 12) 内海 渉, 片山芳則, 水谷 剛, 下村 理, 山片正明, 東正樹, 斎藤高志: 日本結晶学会誌 **42**, 59 (2000).
- 13) O. Ohtaka, A. Yoshiasa, H. Fukui, K. Murai, M. Okube, Y. Katayama, W. Utsumi and Y. Nishihata: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 791 (2001).
- 14) Y. Katayama: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 182 (2001).
- 15) M. Okube, A. Yoshiasa, O. Ohtaka, H. Fukui, Y. Katayama and W. Utsumi: *Solid State Com.* **121**, 235 (2002).
- 16) M. Okube, A. Yoshiasa, O. Ohtaka, H. Fukui, Y. Katayama and W. Utsumi: *J. Phys. Condensed Matter* **14**, 11511 (2002).
- 17) I. Jackson: *Phys. Earth Planetary Interior* **13**, 218 (1976).
- 18) H. Sowa: *Z. Kristallogr.* **184**, 257 (1988).
- 19) J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine and H. Tolentino: *Phys. Rev. Lett.* **63**, 398 (1989).
- 20) T. Yamanaka, T. Shibata, S. Kawasaki and S. Kume: High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences, ed. by Y. Syono, M. H. Manghnani (American Geophysical Union, Washington, D.C., 1992) p. 493.
- 21) M. Madon, P. Gillet, C. Julien and G. D. Price: *Phys. Chem. Minerals* **18**, 7 (1991).
- 22) D. J. Durben and G.H. Wolf: *Phys. Rev. B* **43**, 2355 (1991).
- 23) G. H. Wolf, S. Wang, C. A. Herbst, D. J. Durben, W. F. Oliver, Z. C. Kang and K. Halvorson: High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences, ed. by Y. Syono, M. H. Manghnani (American Geophysical Union, Washington, D.C., 1992) p. 503.
- 24) F. Vannereau, J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine and H. Tolentino: *High Pressure. Res.* **7**, 372 (1991).
- 25) J. Haines, J. M. Leger and C. Chateau: *Phys. Rev. B* **61**, 8701 (2000).
- 26) O. Ohtaka, A. Yoshiasa, H. Fukui, K. Murai, M. Okube, H. Takebe, Y. Katayama and W Utsumi: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10521 (2002).
- 27) H. Verweij and J. H. J. M. Buster: *J. Non-Crystalline Solids* **34**, 81 (1979).
- 28) W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, M. Yamakata, K. Tsuji, H. Konishi and O. Shimomura: *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 1484 (1998).
- 29) J. C. Jamieson, J. N. Fritz and M. H. Manghnani: High Pressure Research in Geophysics, ed. by S. Akimoto, M. H. Manghnani (Cent. for Acad. Publ., Tokyo, 1982) p. 27.
- 30) A. Yoshiasa, T. Tamura, O. Kamishima, K. Murai, K. Ogata and H. Mori: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 1051 (1999).
- 31) S. Kawasaki, O. Ohtaka and T. Yamanaka: *Phys. Chem. Minerals* **20**, 531 (1996).
- 32) O. Ohtaka, M. Kikuchi, K. Nakajima, A. Yoshiasa and T. Yamanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, Suppl. 38-1, 164 (1999).
- 33) E. M. Stolper and T. J. Ahrens: *Geophys. Res. Lett.* **14**, 1231 (1987).
- 34) 有馬寛, 大高理, 吉朝朗, 福井宏之, 奥部真樹, 片山芳則, 内海渉: 高压力の科学と技術 (第43回高压討論会 講演要旨集) **12**, 278 (2002).
- 35) R. M. Hazen and L. W. Finger: *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 143 (1981).
- 36) Y. S. Touloukian: Thermal expansion: Nonmetallic solids, Thermophysical properties of matter vol. 13 (IFI/Plenum, New York, 1977) p. 244.