

相関係を考慮した状態方程式の必要性

広島大学大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻
関根利守

1. はじめに

状態方程式は物質の圧力、温度、体積など熱力学的パラメータを記述する式であり、実験的に決める。実験的に測定できた範囲での記述パラメータの正当性は、最近では第一原理計算で得られるパラメータと比較される。また、測定実験条件の範囲を大幅に越えるような条件までしばしば外挿されて使われる場合もある。また、モデル計算で得られる値が使われることもある。最近では従来測定が困難であったメガバール領域を越えた圧力下での精度よく測定ができるようになってきた。ジャイアントインパクトやスーパーアース内部などの理解には、マルチメガバール領域での安定相の決定と状態方程式の決定が不可欠である。

地球惑星科学的に重要な系である MgO-SiO_2 系には、フォルステライト Mg_2SiO_4 (Fo) とエンスタタイト MgSiO_3 (En) が含まれる。それぞれの融解関係では ~ 13 GPa 位や一気圧付近で不一致熔融が知られている。最近の研究では、En は液体-液体相転移があるかもしれないとの報告があるが、理論的な検討では起きないとの反論がある。このような状態を解決するには、ケイ酸塩メルトに関する直接測定が不可欠である。その為に単結晶フォルツテライトについてレーザーショック実験を行い、その概要については既に報告している [1]。その実験に更に温度測定の結果を踏まえて、従来の約 200 GPa までの Fo 実験結果 [2] に加えて、ケイ酸塩メルトおよび MgO に関する熱力学的検討を行なった [3]。MgO に関する相転移 (B1-B2) や融解に関する実験結果の発表が相次いでいるので、それらも参考に 300 GPa 付近での MgO-SiO_2 系での相関係の検討結果を考察する。

2. 研究方法

レーザーショックによるフォルステライト Fo のユゴニオは約 1000 GPa まで発表している [1] が、温度計測については新たに加えた。主に二段式軽ガス銃による先行研究結果 [2] から Fo は、150 GPa 位から融解し始め 200 GPa では完全に融解する。レーザー衝撃実験ではストリークカメラを用いた光学温度測定 (SOP 法) で 270-300 GPa 付近での詳細な温度測定を実施した [1]。

3. 結果と考察

既知の石英のユゴニオを参照として衝撃波速度 U_s

と粒子速度 U_p の関係を決定した。この結果を使い、ランキンユゴニオの関係式から圧力 P と密度 d の関係を算出した。相転移や反応があっても、 U_s-U_p や $P-d$ の関係に不連続が明瞭ではない場合もあるので、さらに温度 T の計測も同時に行った。この $T-P$ の関係も含めて、得られたデータの解釈を行った。 U_s-U 関係では 250-1000 GPa の圧力範囲で 3 本の直線 (U_p が約 7 km/s 以下、 U_p が 7-9 km/s の時、 U_p が約 9 km/s 以上) で近似出来た。しかし、 $P-d$ の関係で見ると (1) U_p が 7 km/s 以下で圧力が増加しても密度はほとんど変化せず、しかも温度変化にスムーズでない温度上昇と温度下落が観測できた。(2) U_p が 7-9 km/s の時には大きな密度増を伴っている。(3) U_p が 9 km/s 以上でも密度変化がほとんどない領域が観測できた。

これらの実験結果を説明するには、 MgO-SiO_2 系での相図を基にする必要がある [1]。最近の研究で MgO の融解、B1-B2 相転移に関して明らかにされた。また MgSiO_3 に関しても幾つかの研究結果がある。これらの研究結果を参考に解釈を試みた。その結果は領域 (1) では Fo メルトから高融点成分 MgO (B1 の安定領域) が晶出し、その量は Mg_2SiO_4 1 mol に対して約 0.6 mol となる。この反応は発熱反応で観測された温度上昇に一致する。残りの液体は MgSiO_3 に富んだものになる。更に圧力の上昇で MgO が B1-B2 相転移を起こす。この相転移は吸熱反応で、この相境界は負の勾配を持つので温度が下がる観測に一致する。領域 (2) はメルト中の MgO 成分配位数が 4 から 6 へと増加に対応すると考えられる。領域 (3) では恐らく MgO の再熔融が起こっていると見られる。今後は、更に実際に Fo メルトから超高速で結晶化が起きていることやその結晶の特定かに向けて、長短パルス X 線等を利用する実験計画を行いたい。大阪大学 ILE の共同利用研究として実施され、大阪大学尾崎グループとの共同研究として行った。

参考文献

- [1] 関根ら, 第 53 回高圧討論会要旨集 3C17 (2012).
- [2] J.L. Mosenfelder et al. (2007) JGR 112, B-6208.
- [3] 関根ら, 第 56 回高圧討論会要旨集 1B12 (2015).