

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05347

研究課題名(和文) マントル関連物質のグリューナイズン定数の温度依存性に関する研究

研究課題名(英文) Study on temperature dependence of Grueneisen parameter of materials related to Earth's mantle

研究代表者

梶谷 浩 (KOJITANI, Hiroshi)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：60291522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Mg₂SiO₄フォルステライトについて、ダイヤモンドアンビル高圧発生装置と外熱ヒーターを組み合わせることにより高温高圧ラマン分光測定を行った。300-573 Kにおいて決定された6つの格子振動モードのモードグリューナイズン定数は温度変化によらずほぼ一定であった。このことから、約600 K以下では熱的グリューナイズン定数もほぼ一定であることが導かれた。また、熱的グリューナイズン定数の温度依存性を組み込んだ熱膨張率の理論計算の手法を開発し、MgSiO₃アキモトイト、Mg₁₄Si₅₀24 anhydrous phase Bおよび-PbO₂型TiO₂の熱膨張率の高温外挿に適用された。

研究成果の概要(英文)：High-temperature high-pressure Raman spectroscopy of Mg₂SiO₄ forsterite was performed using a diamond anvil cell high-pressure apparatus combined with an external heating system. Mode Grueneisen parameters of six lattice vibrational modes were determined at 300, 323, 373, 423, 473, 523 and 573 K. It was found that they were almost constant with the temperature change. This result suggests that thermal Grueneisen parameter of forsterite, which is obtained by the weighted average of the mode Grueneisen parameters, is also constant with relation to temperature below about 600 K. In addition, a theoretical calculation of thermal expansion coefficient with including temperature dependence of thermal Grueneisen parameter was developed. In thermodynamic studies of MgSiO₃ akimotoite, Mg₁₄Si₅₀24 anhydrous phase B and -PbO₂-type TiO₂, the calculation method enabled us to make high temperature extrapolations of their measured thermal expansion coefficients.

研究分野：鉱物物理化学

キーワード：グリューナイズン定数 温度依存性 ラマン分光 高圧 高温 格子振動 非調和性 熱膨張率

1. 研究開始当初の背景

地球内部は高温高压の世界である。このため、地球を構成している物質について熱力学的取り扱いをする際には、熱力学パラメータの圧依存性のみならず温度依存性をよく知る必要がある。一般的に、高压鉱物は1気圧下での加熱により比較的低温で結晶構造が崩壊するため、1気圧下での熱膨張率や熱容量を実測できる温度範囲は非常に限られる。したがって、それらの熱力学パラメータの実測値を地球内部の高温側まで理論的に外挿するためには、高温のために生じる格子振動の非調和効果を精度良く見積もる必要がある。熱的グリューナイゼン定数(γ_{th})は、その非調和効果の程度を示すための鍵となる重要なパラメータであり、グリューナイゼンの関係式：

$$\gamma_{th} = \alpha K_T V / C_V \quad (1)$$

によって表される。 α , K_T , V , C_V は、それぞれ熱膨張率、等温体積弾性率、体積、定積熱容量である。これらの熱弾性や熱物性の値が測定により知られている場合に限って、式(1)により γ_{th} を計算することができる。しかしながら、それらの物性値の温度依存性まで精度よく求められている物質はほとんどない。

一方、これとは別に、結晶内を伝わる様々な種類の振動(格子振動モード)についてのグリューナイゼン定数(モードグリューナイゼン定数： γ_i)について、それぞれの格子振動モードの定積熱容量への寄与分を考慮した加重平均：

$$\gamma_{th} = (\sum \gamma_i C_{Vi}) / \sum C_{Vi} \quad (2)$$

から γ_{th} を求める方法もある。高压下でのラマン分光測定を行うことにより格子振動の振動数の圧力依存性から γ_i を決定し、式(2)を用いることにより γ_{th} を推定することができる(例えば Kojitani et al. 2013)。ところが、高压ラマン分光測定が室温でのみ行われてきたことから、決定される γ_{th} は室温での値に限定されていた。

近年、高压高温その場 X 線回折実験による P-V-T 状態方程式は、Mie-Grüneisen-Debye の式を用いて表現されることが多くなってきた。この状態方程式の表現では、温度 T K での圧力は、室温である体積まで圧縮するのに必要な圧力に、その時の体積のまま室温から T K まで温度を上昇させたときの熱圧力を加えることで求められる。その熱圧力の項の計算に γ_{th} が用いられている。一般的には、準調和近似により γ_{th} が温度ではなく体積のみ依存しているとして次式：

$$\gamma_{th}(V) = \gamma_{th}(V_0) \times (V/V_0)^q \quad (3)$$

により表される。衝撃圧縮実験や高压高温その場 X 線回折実験データのフィッティングにより得られる q は、一般的には 1 以上の値

である(例えば Tange et al. 2012)。その場合に式(3)では、体積の増加、すなわち温度の増加に伴い γ_{th} は常に増加していくことになる。一方で、例えば $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ パイロープ、 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ グロッシュラー、 Mg_2SiO_4 フォルステライトなどにおいて、式(1)により得られた γ_{th} は約 1000 K 以下においてほぼ一定か温度上昇に伴いわずかに減少していく傾向を示す(Anderson 1995)。これら異なる 2 つの手法から得られる結果は一致しておらず、 γ_{th} の温度依存性に関しては未だに明らかになっていないことが多い。

2. 研究の目的

熱膨張率 α 、等温体積弾性率 K_T 、定圧熱容量 C_p 、体積 V は、互いに密接に関連しあっている。信頼性のある熱力学データセットでは、それらの熱力学パラメータが内的に調和している。別々の研究者によって独立に測定されたそれらのパラメータを用いて式(1)から算出される γ_{th} の温度依存性には、データ内の内的不一致に起因する見掛けの効果が含まれてしまう可能性がある。本研究では、室温のみで行っていた高压顕微ラマン分光測定を高温に拡張し、様々な温度において分光測定に基づいて決定した γ_i を用いて、式(2)より γ_{th} の温度依存性を制約することを目的とした。

また、これまで式(1)を使用し、 γ_{th} は温度によらず一定であると仮定することにより高温下での α や C_p を理論的に推定してきた(Kojitani et al. 2012)。しかし、 γ_{th} の温度依存性が明らかにされれば、もはや γ_{th} が一定であるという仮定は適用できない。そこで、得られた γ_{th} の温度依存性を考慮した熱力学パラメータの理論計算による推定にも取り込んだ。

3. 研究の方法

(1) Mg_2SiO_4 フォルステライトの γ_{th} の温度依存性の測定

Mg_2SiO_4 フォルステライトは、 $MgO:SiO_2 = 2:1$ (モル比)の混合物を大気中 1773 K で合計 86 時間加熱することにより合成した。

顕微ラマン分光測定は、日本分光社製 NRS-3100 を用いて行った。励起光は、Nd-YAG レーザー(波長: 532 nm)であった。ラマンスペクトルは、露光 60 秒を 5 回積算することにより取得した。波数較正は、インデンのラマンバンドで行った。

試料の加圧は、ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置を用いた。ダイヤモンドアンビルセル(キュレットサイズ 0.6 mm)を使用した。ガスケットには SUS304 ステンレススチールの板(厚さ 0.25 mm、試料部の穴径 0.2 mm)、圧媒体には NaCl を使用した。なお、

NaCl は試料充填直前に真空中、473 K で加熱することにより乾燥させた。フォルステライトの粉末は、試料室内で NaCl ディスクに挟まれるように置かれた。

試料の加熱は、ニクロム線を 1 mm × 長さ 10 mm に巻いたヒーター3 個を直列につなげたものにより 3 方向から行った。試料部温度は Pt-Pt13%Rh 熱電対を用いて高温接点をダイヤモンドアンビル底面（キュレット面の反対側）に接触させることで測定した。高温高圧下での顕微ラマン測定中は、ダイヤモンドアンビルセルは水冷式の冷却ステージ上に置かれ、顕微鏡への熱ダメージを防いだ。

圧力の決定は、ルビー蛍光法により、Ragan et al. (1992) によるルビー-R₁ 線の波長の 1 気圧下における温度依存性と Piermarini et al. (1975) によるルビー-R₁ 線の波長の圧力依存性を組み合わせることにより行った。

(2) 理論計算による熱膨張率の推定

熱膨張率 α は、式(1)を変形した

$$\alpha = \gamma_{th} K_T(T) V(T) / C_V(T) \quad (4)$$

により理論的に計算できる。C_V は、低温熱容量測定により求められた 2 - 200 K の C_p を再現するように、キーファー モデル(Kieffer 1979)により格子振動の状態密度をモデル化し、計算された。また、 γ_{th} については、温度依存性を式(3)により体積の依存性として組み込み込んだ。さらに、V(T)と K_T(T)は

$$V(T) = V(298) \times \exp[\int \alpha dT] \quad (5)$$

$$K_T(T) = K_T(298) + (\partial K_T / \partial T)_p \times (T - 298) \quad (6)$$

により求めた。なお、K_Tの温度依存性である $(\partial K_T / \partial T)_p$ は実験によって決定されていないことが多いため、Anderson (1995)による

$$(\partial K_T / \partial T)_p = -\langle \alpha K_T \rangle (K_T' - q^{ht} + 1) \quad (7)$$

の式を用いて推定した。K_T'は K_Tの圧力微分、q^{ht}は高温での q の極限值、 $\langle \alpha K_T \rangle$ はデバイ温度以上での αK_T の平均値である。式(5)や(7)にも α が含まれているため、そのままでは直接式(4)から α を求めることはできない。そこで、初期値として V(T)に V(298)かつ $(\partial K_T / \partial T)_p$ に適当な値を用いることにより得られた α を使って次の α を計算し、 α 値が収束するまで繰り返し計算を行った。

さらに、得られた α や $(\partial K_T / \partial T)_p$ を用いて、

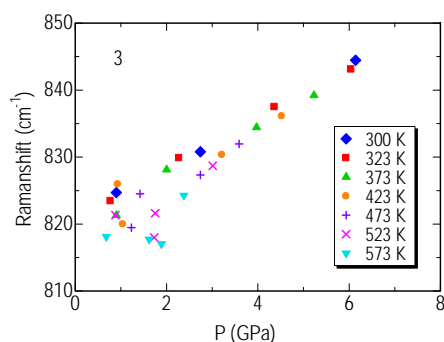
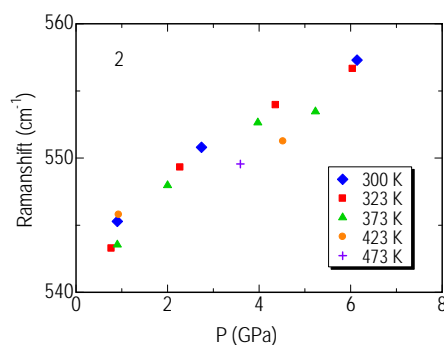
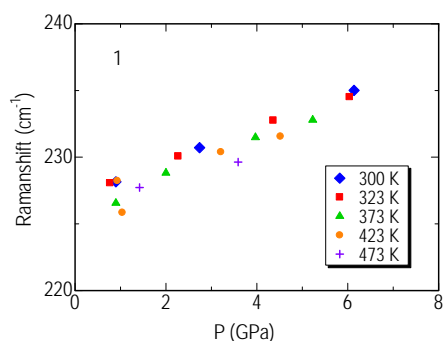
$$C_p(T) = C_V(T) + \alpha(T)^2 K_T(T) V(T) T \quad (8)$$

より計算した C_p から、実測による高圧鉱物の C_p を理論的に高温外挿することが可能となる。また、それらは、状態方程式にも用いられるため、C_p, α , K_T, K_T', $(\partial K_T / \partial T)_p$, V の全てが内部一致した熱力学データセットを与えることができる。

4. 研究成果

(1) フォルステライトの γ_{th} の温度依存性

フォルステライト試料は、室温にて 0.9, 2.7, 4.8, および 6.1 GPa の異なる 4 つの初期圧力まで加圧を行い、その加圧状態の設定のまま昇温させ、300, 323, 373, 423, 473, 523, 573 K においてラマンスペクトルとルビー-R₁ 線スペクトルの取得を行った。高温にしてもピークが観測可能であった v1(A_g), v2(A_g), v3(A_g), v4(A_g), v5(B_{2g}), v6(B_{3g}) の 6 つのラマンバンドについて解析を行った。それぞれのラマンバンドについて様々な温度圧力で観測された振動数を Fig. 1 に示す。



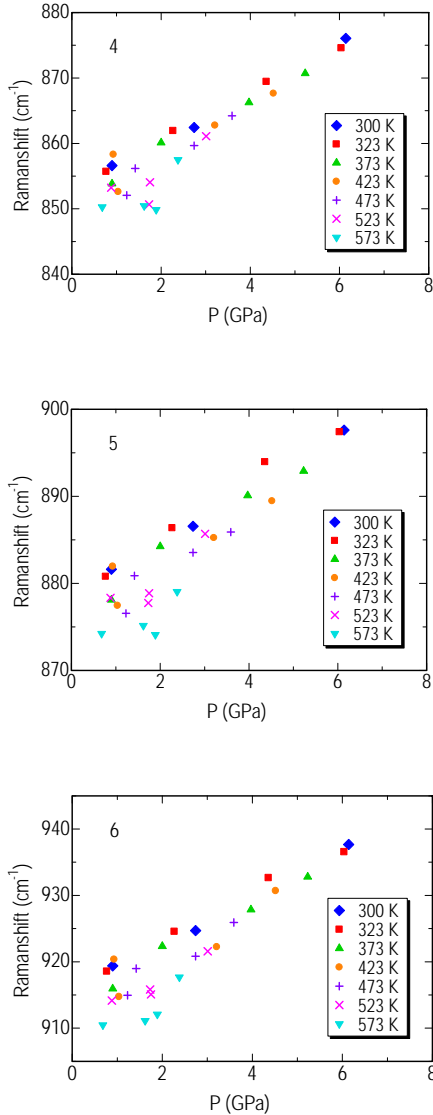


Fig. 1. Mg₂SiO₄ フォルステライトの高温高圧ラマン分光測定結果

v1 ~ v6 のそれぞれについて、各温度におけるラマンピーク中心波数の圧力変化の勾配 $(\partial v_i / \partial P)_T$ を最小二乗法により決定し、モードグリューナイズン定数 γ_i を

$$\gamma_i = K_T(T) \times (\partial v_i / \partial P)_T / v_i \quad (9)$$

により求めた。v_i は、モード i の 1 気圧下での各温度における振動数である。K_T(T) は式 (6) により計算し、その際 K_T(298) = 127.4 GPa, $(\partial K_T / \partial T)_P = -0.0234$ GPa/K を用いた。

Fig. 2 に v1 ~ v6 について得られた γ_i の温度依存性をプロットした。v1 は主に Mg²⁺ の並進運動、v2 ~ v6 は SiO₄ 四面体の内部基準振動の振動モード n に帰属されている。v1 は他のものに比べてより大きな γ_i を示す。この傾向は、室温下での高圧ラマン分光測定により決められた γ_i (Chopelas 1990) と調和的である。

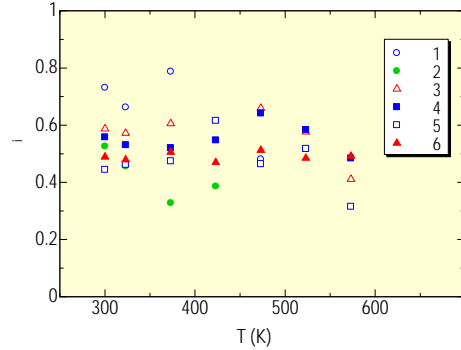


Fig. 2. Mg₂SiO₄ フォルステライトのモードグリューナイズン定数 γ_i の温度依存性。

いずれの振動モードにおいてもばらつきの範囲内で γ_i はほぼ一定とみなすことができる。式 (2) により求められる γ_{th} は様々な γ_i の加重平均であるため、約 600 K までの γ_{th} も温度によらずほぼ一定であるという結論が導かれた。

(2) 理論計算による熱膨張率の推定

γ_{th} の温度依存性を体積の依存性として組み込んだ熱膨張率 α の理論計算の手法を開発し、高温 X 線回折測定により決定された MgSiO₃ アキモトアイト、Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B および α -PbO₂ 型 TiO₂ (TiO₂-II) の α のさらなる高温への外挿に適用した。

MgSiO₃ アキモトアイトについては、K_T(298) = 210 GPa, K_T' = 5.2 (Wang et al. 2004), V(298) = 26.35 cm³/mol (Horiuchi et al. 1982)、Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B については、K_T(298) = 151.5 GPa, K_T' = 5.5 (Crichton et al. 1999), V(298) = 252.61 cm³/mol (本研究)、TiO₂-II については K_T(298) = 258 GPa, K_T' = 4.05 (Staun Olsen et al. 1999), V(298) = 18.414 cm³/mol (本研究) を用いて計算を行った。また、q^{ht} は 1 と仮定した。5 ~ 8 回の繰り返し計算で値が 10⁻⁴% 以内に収束することが分かった。また、 $(\partial K_T / \partial T)_P$ は初期値に関係なく同じ値に収束した。

MgSiO₃ アキモトアイトについては高圧分光測定から制約されている値に基づき $\gamma_{th} = 1.25$ として計算を行った。また、Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B と TiO₂-II の γ_{th} は実験的に決定されていない。このため、ある範囲にあるいくつかの γ_{th} について計算を行った。計算結果を Fig. 3 に示す。これらの計算から、Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B の γ_{th} は 1.2、TiO₂-II は 1.7 が最も妥当な値であると制約された。また、それらの γ_{th} を採用した場合、 $(\partial K_T / \partial T)_P$ は Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B が -0.028 GPa/K、TiO₂-II が -0.027 GPa/K と求められた。また、MgSiO₃ アキモトアイトの

$(\partial K_T/\partial T)_P$ は、 -0.030 GPa/K と求められた。

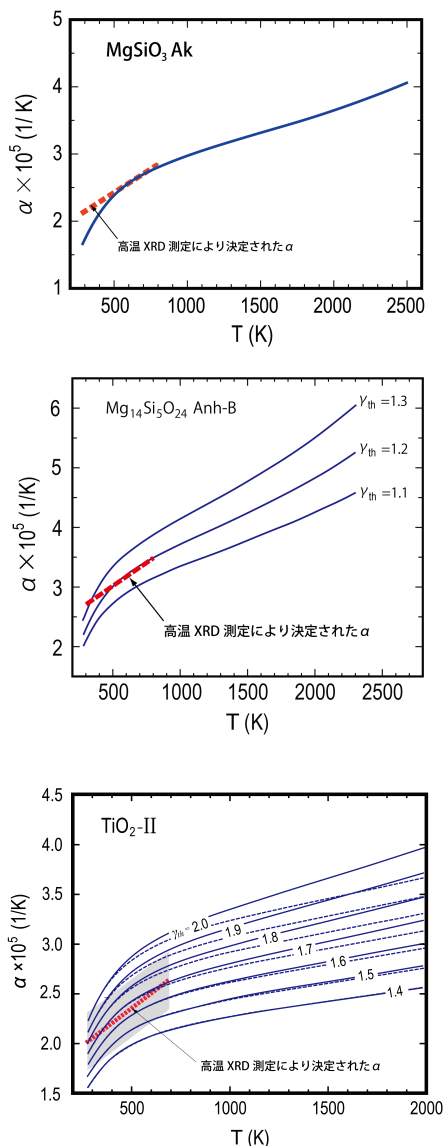


Fig. 3. MgSiO_3 アキモトアイト、 $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ anhydrous phase B および TiO_2 -II の熱膨張率の計算結果. 青色実線は準調和近似による計算、青色破線は C_V の非調和性を考慮した計算を示す。赤色破線は実測による熱膨張率である。

得られた α や $(\partial K_T/\partial T)_P$ の値はさらに C_P の実測値の高温外挿や状態方程式にも適用され、内部一致した熱力学データセットを最適化することが可能となった。そして、得られたデータセットは、相平衡境界線の熱力学計算に適用され、 MgSiO_3 アキモトアイトや $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ anhydrous phase B、 TiO_2 -II の熱力学的安定領域の検討に貢献することができた。

<引用文献>

Anderson, Oxford monographs on geology and geophysics, No. 31, 1995.

Chopelas, Phys. Chem. Miner., 17, 149–156, 1990.
 Crichton et al., Phys. Chem. Miner., 26, 570–575, 1999.
 Horiuchi et al., Am. Mineral., 67, 788–793, 1982.
 Kieffer, Rev. Geophys. Space Phys., 17, 1–19, 1979.
 Kojitani et al., Am. Mineral., 97, 1314–1319, 2012.
 Kojitani et al., Am. Mineral., 98, 197–206, 2013.
 Piermarini et al., J. Appl. Phys., 46, 2774–2780, 1975.
 Ragan et al., J. Appl. Phys., 72, 5539–5544, 1992.
 Staun Olsen et al., J. Phys. Chem. Solids, 60, 229–233, 1999.
 Tange et al., J. Geophys. Res., 117, B06201, 2012.
 Wang et al., Phys. Earth Plane. Inter., 143–144, 57–80, 2004.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

H. Kojitani, M. Yamazaki, M. Kojima, Y. Inaguma, D. Mori, M. Akaogi, Thermodynamic investigation of the phase equilibrium boundary between TiO_2 rutile and its α - PbO_2 -type high-pressure polymorph, Physics and Chemistry of Minerals, 査読有, in press, DOI: 10.1007/s00269-018-0977-7.

H. Kojitani, S. Terata, M. Ohsawa, D. mori, Y. Inaguma, M. Akaogi, Experimental and thermodynamic investigations on the stability of $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ anhydrous phase B with relevance to Mg_2SiO_4 forsterite, wadsleyite and ringwoodite, American Mineralogist, 査読有, 102, 2032–2044, 2017, DOI:10.2138/am-2017-6115.

[学会発表](計6件)

H. Kojitani, M. Akaogi, Thermodynamic calculations of high-pressure phase relations in the systems Mg_2SiO_4 and MgSiO_3 , Japanese Geoscience Union, 2017.

梶谷浩, 小島芽子, 山崎萌波, 濱田隆宏, 赤荻正樹, α - PbO_2 型 TiO_2 の熱力学的安定性, 日本鉱物科学会, 2017.

梶谷浩, 小島芽子, 山崎萌波, 濱田隆宏, 赤荻正樹, ルチル - α - PbO_2 型 TiO_2 相転

移境界線の熱力学計算, 高压討論会, 2017.

糀谷浩, 井上徹, 野田昌道, 赤荻正樹, 落下溶解熱量測定による MgSiO_3 アキモトアイトのエンタルピーの再決定, 日本鉱物科学会, 2016.

糀谷浩, 井上徹, 野田昌道, 赤荻正樹, 熱力学手法による MgSiO_3 アキモトアイト - ブリッジマナイト相転移境界の再検討, 高压討論会, 2016.

糀谷浩, 山崎萌波, 赤荻正樹, $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 の非調和性に関する研究, 高压討論会, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

糀谷 浩 (KOJITANI, Hiroshi)
学習院大学・理学部・助教
研究者番号: 60291522

(3) 連携研究者

赤荻 正樹 (AKAOGI, Masaki)
学習院大学・理学部・教授
研究者番号: 30126560