

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540497

研究課題名（和文） マントル物質および関連物質のラマン分光法による格子振動解析

研究課題名（英文） Lattice vibrational analysis of mantle minerals and related materials using Raman spectroscopy

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

研究成果の概要（和文）：マントル深部に存在していると考えられているカルシウムフェライト型結晶構造を持つ鉱物（化学組成 $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ ）について、高圧ラマン分光測定により原子の熱振動（格子振動）についての情報を求め、それに基づいた格子振動モデル計算から熱容量および格子振動エントロピーを決定した。また、同様の計算手法を適用することにより、マントルの深さ約 500～660 km に最も多く存在していると考えられているスピネル型 Mg_2SiO_4 の高温熱容量が再決定された。

研究成果の概要（英文）：The calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$ and $CaAl_2O_4$ are expected as deep mantle constituent. Their heat capacities and lattice vibrational entropies were determined using the lattice vibrational model calculation based on the information of lattice vibrations, which were obtained from high-pressure Raman spectroscopic measurements. The high-temperature heat capacity of the spinel-type Mg_2SiO_4 , which is the most abundant mineral in the depth range of 500–660 km in the mantle, was also re-determined using the same calculation method.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：格子振動, 高圧, ラマン分光, 熱容量, 格子振動モデル計算, エントロピー, 熱力学,

1. 研究開始当初の背景

地球のマントルを構成すると考えられている物質について、高圧高温下でのそれらの熱力学的安定性を検討するため、高圧高温実験とは独立に、熱力学計算が行われる。熱力

学計算では、エンタルピーやエントロピー、定圧熱容量といった熱化学データが必要となる。しかしながら、高圧鉱物においては、合成できる試料量がごく微量であることや、1気圧下での結晶構造の熱力学的不安定さから、熱化学データを決定するための高温熱

量測定ができないことが多い。このため、実測できない熱化学データに対して不確かさの大きい推定値を用いざるを得ない場合、計算結果が得られなかったり、非現実的であったりすることがしばしば生じる。

結晶中の原子またはイオンは熱振動している。それらは結晶格子中を伝わる波とも考えることができる。熱容量はこの格子振動の振動数の分布から理論的に計算することが可能である。また、熱容量が分かれば、格子振動エントロピーを計算することも可能となる。

その格子振動の振動数は、ラマンスペクトルや赤外線吸収スペクトルの測定によって知ることができる。特に、ラマン分光測定では試料に直径 $1\mu\text{m}$ 程度のレーザービームを照射することにより測定ができるため、高压合成で得られるごく微量の試料にも適用することができる。

したがって、高温熱容量測定ができない物質について、ラマン分光測定を行うことにより格子振動に関する情報を取得し、それに基づく理論計算から熱容量および格子振動エントロピーを求めることが可能となる。

2. 研究の目的

海洋地殻を構成している玄武岩が海洋プレート沈み込みにより下部マントルまで沈み込んだ時、カルシウムフェライト型結晶構造（以下 CF と省略）を持つ高压相が現れると考えられている。MgAl₂O₄ CF および CaAl₂O₄ CF はそのカルシウムフェライト相の端成分である。特に、MgAl₂O₄ CF においては、25 GPa を超える高压下で安定であり、1 気圧下では数百 での加熱で結晶構造が壊れてしまうことから高温定圧熱容量測定ができない。

本研究では、高温熱容量測定が非常に困難な MgAl₂O₄ CF、および高温熱容量の実測値が存在している CaAl₂O₄ CF の双方について、ラマン分光測定で得られる格子振動の情報に基づいた格子振動モデル計算から定圧熱容量および格子振動エントロピーを求める手法の確立を行った。

スピネル型 Mg₂SiO₄ は、マントル遷移層における主要鉱物と考えられている (Mg,Fe)₂SiO₄ リングウヅタイトの主要端成分である。このスピネル型 Mg₂SiO₄ も約 900 K 以上の加熱で結晶構造が壊れてしまうため高温熱容量の測定ができない。このため上述の手法を適用することにより、高温定圧熱容量の推定を行った。

3. 研究の方法

(1) MgAl₂O₄ CF および CaAl₂O₄ CF の熱容量と格子振動エントロピーの推定

ラマン分光測定に用いた MgAl₂O₄ CF 試料は、川井式高压発生装置を用いて MgAl₂O₄ スピネルを 27GPa, 2373 K で 1 時間保持し、急冷回収することにより合成した。同様に、CaAl₂O₄ CF 試料は、スタッドトリディマイト型 CaAl₂O₄ を 15GPa, 1873 K で 1 時間保持後急冷回収して合成した。

高压ラマン分光測定は、日本分光製 NRS-3100 顕微ラマン分光装置を用いて行われた。励起光には Nd:YAG レーザー（波長：532.38 nm）を使用した。50 秒の露光時間を 5 回積算することによりラマンスペクトルを取得した。試料の加圧には、ダイヤモンドアンビルセル高压発生装置を用いた。ガスケットには厚さ 0.25 mm の SUS304 板、圧媒体にはメタノール：エタノール = 4:1（体積比）の混合溶液を用いた。圧力は、ルビー-R₁ 蛍光線の圧力シフトから決定された。測定は室温で行われた。

格子振動モード解析は、密度関数理論計算により行われた。また、定積熱容量 (C_V) の理論的推定には、キーファーモデルによる格子振動モデル計算を使用した。定圧熱容量 (C_P) は、一般的に次式

$$C_P = C_V + \alpha^2 K_T V T$$

を用いて計算される（ α ：熱膨張率、 K_T ：体積弾性率、 V ：体積）ところが、MgAl₂O₄ CF や CaAl₂O₄ CF の精度の良い α の値が存在しないため、本研究では α を用いない表現

$$C_P = C_V + (\gamma_{th} C_V)^2 T / (K_T V)$$

により計算を行った。

(2) MgO + Al₂O₃ = MgAl₂O₄ CF の相転移境界線の熱力学計算

相転移エンタルピーを求めるために、MgO + Al₂O₃ および MgAl₂O₄ CF の落下溶解エンタルピー測定が行われた。MgAl₂O₄ CF 試料は、川井式高压発生装置および先端径 2.5 mm の 2 段目超硬アンビルを用いることにより、MgAl₂O₄ スピネルを 28GPa, 1900 K で 2 - 3 時間保持することにより合成した。落下溶解エンタルピー測定は、978 K のカルペー型高温熱量計内に置かれたホウ酸鉛溶媒に約 3 mg の試料を落下させることにより行われた。

MgO + Al₂O₃ = MgAl₂O₄ CF の相転移境界線は、MgO + Al₂O₃ と MgAl₂O₄ CF のギブスエネルギー差 (ΔG)

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T + \int_{1\text{atm}}^P \Delta V_{P,T} dP$$

が 0 となる圧力と温度を計算することにより熱力学的に決定された。ここで、 ΔH°_T 、 ΔS°_T は、それぞれ 1 気圧下、温度 T での相転移エンタルピーと相転移エントロピーを示す。高压高温下での体積 $V_{P,T}$ は、3 次の Birch - Murnaghan 状態方程式を用いて計算した。

(3) スピネル型 Mg_2SiO_4 の高温熱容量の決定

熱容量測定に用いたスピネル型 Mg_2SiO_4 試料は、川井式高圧発生装置を用いてオリビン型 Mg_2SiO_4 を 22 GPa, 1473 K で 1 時間加熱することにより合成した。

高温熱容量測定は、300 - 840 K の温度範囲で示差走査型熱量計 (DSC) を使用して行われた。熱容量値はエンタルピー法により決定した。エンタルピーの較正には $\alpha-Al_2O_3$ を用いた。

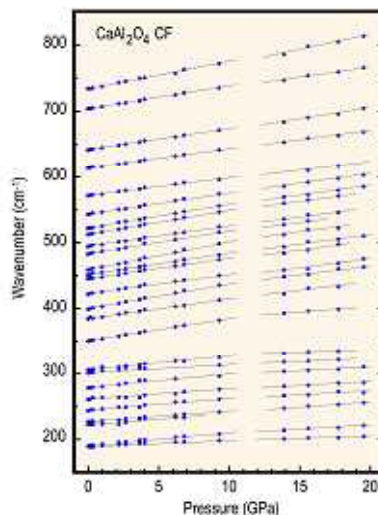
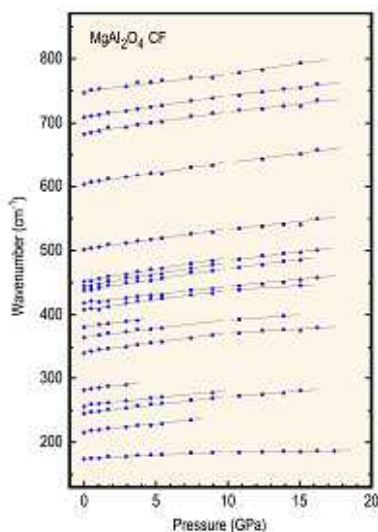
840 K を超える温度範囲での定圧熱容量は、キーファーモデルによる格子振動の状態密度モデルを用いて格子振動モデル計算により推定した。(1)の計算と同様に非調和項は、熱膨張率を含まない表現により計算された。

4. 研究成果

(1) $MgAl_2O_4$ CF および $CaAl_2O_4$ CF の熱容量と格子振動エントロピーの推定

高圧ラマン分光測定

約 20 GPa までの圧力において、ラマンピーク位置の圧力依存性が測定された。 $MgAl_2O_4$ CF では 18 本のラマンピークについて、また $CaAl_2O_4$ CF では 26 本のラマンピークについてデータが取得された。これらのラマンピーク位置、即ち格子振動の振動数は、使用したメタノール:エタノール=4:1(体積比)混合溶液の圧媒体が固化する約 10 GPa までの圧力において、何れも圧力の変化に伴い直線的に変化していた。そこで、一次関数をそれぞれのピークについてのデータに最小二乗フィットすることにより格子振動の振動数の圧力依存性を決定した。さらに、得られた振動数の圧力依存性を用いることによりモードグリューナイゼン定数 (γ_i) が求められた。



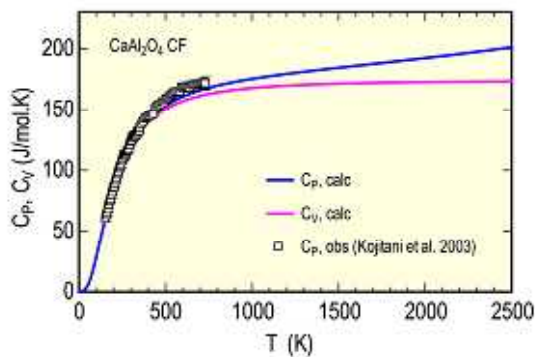
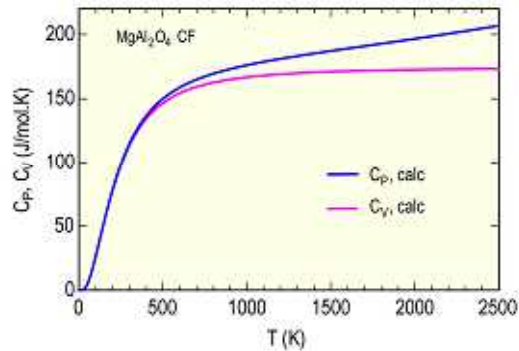
熱的グリューナイゼン定数の決定

定圧熱容量 (C_p) と定積熱容量 (C_v) を結び付ける重要なパラメータとして、熱的グリューナイゼン定数 (γ_{th}) がある。 γ_{th} は、 γ_i を平均化することによって求めることができる。カルシウムフェライト型結晶構造においては、格子振動モードは全部で 84 個ある ($\Gamma = 14A_g + 14B_{1g} + 7B_{2g} + 7B_{3g} + 7A_u + 7B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u}$)。密度関数理論による格子振動モード計算を行い、それら全ての振動モードについて原子の動きを解析した。84 個の振動モードの内、ラマン活性モードは 42 個である。しかしながら、観測されているラマンピークは 42 個よりも少ない。そこで、観測されなかったラマン活性モードやラマン不活性モードについては、観測されたラマンモードに類似した原子の動きを持つモードは、同じ γ_i を持つと仮定された。全格子振動モードの平均から、 $MgAl_2O_4$ CF および $CaAl_2O_4$ CF の γ_{th} は、それぞれ 1.50(5) および 1.31(3) と決定された。従来の研究では、観測されたラマン活性および IR 活性モードのみについて γ_i を平均していたが、本研究の手法では全モードを考慮することにより、より妥当な γ_{th} を決定することができた。

格子振動モデル計算による熱容量とエントロピーの決定

1 気圧下で観測されたラマンスペクトルと密度関数理論による格子振動モード計算の結果を用いて格子振動の状態密度をモデル化し、キーファーモデル計算を行うことにより C_v を計算した。 C_p は C_v に非調和効果を加えることにより求めた。 $MgAl_2O_4$ CF は $C_p(T) = 262.58 - 2.4708 \times 10^{-2}T - 1.4184 \times 10^6 T^{-2} - 2.1439 \times 10^3 T^{-0.5} + 7.9301 \times 10^{-6} T^2$ 、 $CaAl_2O_4$ CF は $C_p(T) = 260.66 - 2.9536 \times 10^{-2}T - 1.4284 \times 10^6 T^{-2}$

$-1.9952 \times 10^3 T^{-0.5} + 9.0113 \times 10^{-6} T^2$ (J/mol K)と決定された。また、得られた C_p を用いることにより $MgAl_2O_4$ CF と $CaAl_2O_4$ CF の 298 K における格子振動エントロピーは、それぞれ 83.5 J/mol K および 91.1 J/mol K と推定された。よって、分光測定と第一原理計算による格子振動の情報を合わせることにより、熱量測定により直接決定できない定圧熱容量および格子振動エントロピーを推定することが可能となった。



(2) $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$ CF の相転移境界線の熱力学計算

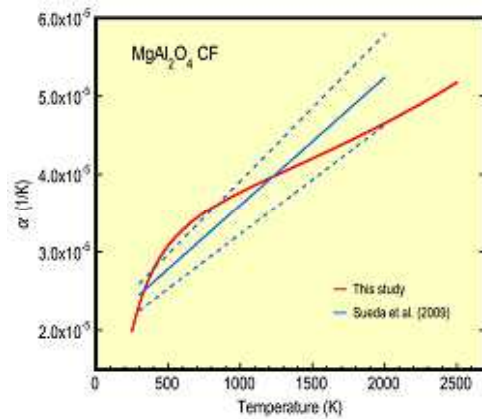
$MgAl_2O_4$ CF の熱膨張率の推定

$MgAl_2O_4$ CF は、1 気圧下では加熱による結晶構造の崩壊が起こるために、高温下での格子定数の測定から熱膨張率を精度よく決定することができない。このため、(1)の研究において C_p を計算する際には、

$$\alpha = (\gamma_{th} C_v) / (K_T V)$$

の熱力学関係式を用いて α を使用しない方法を使った。逆に言えば、この式を用いることで α を推定することができる。そこで、本研究では、 $MgAl_2O_4$ CF の α を上記の式を用いて求めた。この方法は、(3)で述べたスピネル型 Mg_2SiO_4 にも適用され、かなり良く実測値と一致することが確認された。このため、熱膨張率の測定が困難な物質について、比較的

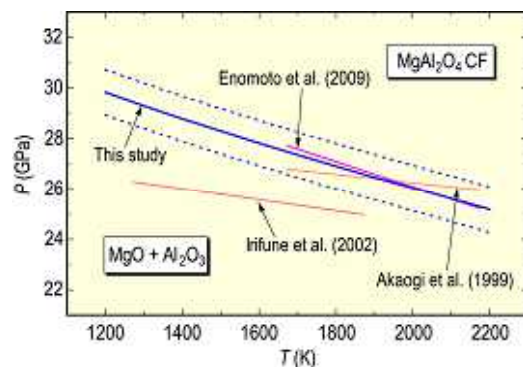
簡単にかつ精度良く推定値を求める方法として将来的に期待される。



相転移境界線の計算

これまで存在しなかった相転移エンタルピー (ΔH_T) のデータは、本研究による落下溶解エンタルピー測定の結果から、298 K で 31.30 ± 1.24 kJ/mol と決定された。また、(1)の研究による $MgAl_2O_4$ CF の C_p は、エンタルピーとエントロピーの温度補正に使用された。さらに、 $MgAl_2O_4$ CF の α は高温での体積を求める際に使用された。

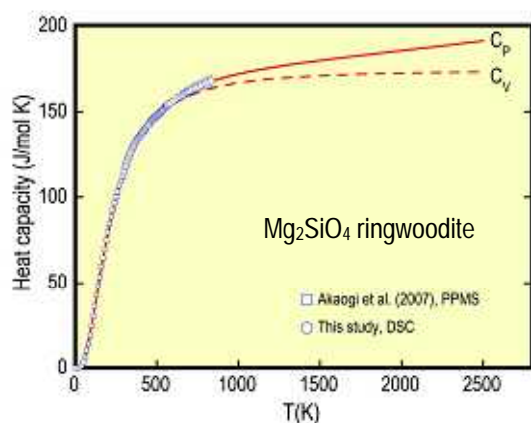
熱力学計算による相転移境界線が、高温高圧実験とは独立に求められた。計算結果は、従来の高圧高温実験で得られている約 2000 K で 26 GPa という相転移境界が妥当であることを示した。また、相境界線の傾きに関しては、最近の Enomoto et al. (2009)により報告されたものを支持する。



(3) スピネル型 Mg_2SiO_4 の高温熱容量の決定

本研究による高温熱容量測定から、スピネル型 Mg_2SiO_4 の熱容量は従来の測定値よりも約 4% 大きいことが判明した。この結果は従来用いられてきたスピネル型 Mg_2SiO_4 の C_p が過小に見積もられていることを示す。スピネル型 Mg_2SiO_4 も高温での加熱により結晶構造を保てなくなるため、900 K 以上の高温熱容量は、(1)の研究で確立された手法を適用することにより再決定された。

計算結果は、Akaogi et al. (2007)による 0 - 300 K での実測値および本研究での 300 - 840 K における実測値の双方を良く再現しており、2500 K までの高温熱容量を高い信頼性で求めることができた。得られた C_p は、マントル物質においても特に重要である Mg_2SiO_4 の変型スピネル - スピネル相転移やスピネル型 Mg_2SiO_4 - ペロブスカイト型 $MgSiO_3 + MgO$ 相転移の相転移境界線の熱力学計算に応用される。



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4件)

H. Kojitani, M. Oohata, T. Inoue, M. Akaogi, Redetermination of high-temperature heat capacity of Mg_2SiO_4 ringwoodite: Measurement and lattice vibrational model calculation, *Am. Mineral.*, in press, 査読有.
Y. Shirako, H. Kojitani, A.R. Oganov, K. Fujino, H. Miura, D. Mori, Y. Inaguma, K. Yamaura, M. Akaogi, Crystal structure of $CaRhO_3$ polymorph: High-pressure intermediate phase between perovskite and post-perovskite, *Am. Mineral.*, **97**, 159-163, 2012, 査読有

H. Kojitani, T. Iwabuchi, M. Kobayashi, H. Miura, M. Akaogi, Structure refinement of high-pressure hexagonal aluminous phases $K_{1.00}Mg_{2.00}Al_{4.80}Si_{1.15}O_{12}$ and $Na_{1.04}Mg_{1.88}Al_{4.64}Si_{1.32}O_{12}$, *Am. Mineral.*, **96**, 1248-1253, 2011, 査読有..

H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa, High-pressure high-temperature phase relations in $MgAl_2O_4$, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2010, doi:10.1088/1742-6596/215/1/012098, 査読有.

[学会発表](計11件)

糀谷 浩, カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の安定領域に関する熱力学的検討, 第52回高圧討論会, 2011年11月10日, 沖縄キリスト教学院.

糀谷 浩, 高圧ラマン測定によるカルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ のグリーンアイゼン定数の決定, 日本鉱物科学会, 2011年9月11日, 茨城大学水戸キャンパス.

糀谷 浩, カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の高圧ラマン測定, 地球惑星科学連合大会, 2011年5月25日, 幕張メッセ国際会議場.

H. Kojitani, High-pressure synthesis and structure refinement of post-perovskite type $CaRuO_3$ and $CaRhO_3$, Pacificchem, Dec/16/2010, Hawaii.

糀谷 浩, カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ の構造精密化, 第51回高圧討論会, 2010年10月22日, 仙台市戦災復興記念館.

糀谷 浩, カルシウムフェライト型 $CaAl_2O_4$ の高圧ラマン分光測定, 日本鉱物科学会年会, 2010年9月24日, 島根大学松江キャンパス.

H. Kojitani, Structure refinement of high-pressure K- and Na-hexagonal aluminous phase, International Mineralogical Association 20th General Meeting, Aug/24/2010, Budapest.

糀谷 浩, KおよびNa六方晶相のリートベルト法による構造精密化, 地球惑星科学連合大会, 2010年5月23日, 幕張メッセ国際会議場.

糀谷 浩, カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ の熱容量測定および Kieffer モデル計算によるエントロピーの推定, 日本鉱物科学会年会, 2009年8月9日, 北海道大学.

H. Kojitani, High-pressure High-temperature Phase Relations in $MgAl_2O_4$, Advancement of High Pressure Science and Technology & Japan Society of High Pressure Science and Technology joint meeting, Jul/28/2009, Tokyo.

糀谷 浩, カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ の定圧熱容量測定とラマンおよび赤外分光, 地球惑星科学連合大会, 2009年5月16日, 幕張メッセ国際会議場.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

糀谷 浩 (KOJITANI HIROSHI)
学習院大学・理学部化学科・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・理学部化学科・教授
研究者番号：30126560