

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540521

研究課題名(和文) マントル鉱物の格子振動に関する研究：定圧熱容量およびエントロピー決定への応用

研究課題名(英文) Study on lattice vibration of mantle minerals: Application to determination of isobaric heat capacity and entropy

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) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：海洋プレートが下部マントルまで沈み込んだ場合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 NaAlSiO_4 について、1気圧下および高圧下でのラマン分光測定から得られた結晶の格子振動の情報に基づき、理論的に定圧熱容量とエントロピーが推定された。
また、地球下部マントルの最主要鉱物 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ペロブスカイトのアナログ物質である $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$ ペロブスカイトについて高圧ラマン分光測定を行い、格子振動の振動数の組成依存性に関するデータを取得した。

研究成果の概要(英文)：It is expected from high-pressure high-temperature experiments that calcium ferrite-type NaAlSiO_4 exists in subducted oceanic plates in the lower mantle. Heat capacity at constant pressure and entropy of calcium ferrite-type NaAlSiO_4 were estimated theoretically based on information about the lattice vibration, which was obtained by Raman spectroscopic measurements at 1 atm and high pressures.
 $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$ perovskite solid solution is a good analogue of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite which is the most abundant mineral in the Earth's lower mantle. We obtained data with relation to compositional dependency of lattice vibration of the $(\text{Mg,Fe})\text{GeO}_3$ perovskite by performing high-pressure Raman spectroscopy.

研究分野：鉱物物理化学

キーワード：格子振動 熱容量 エントロピー 高圧ラマン分光 マントル鉱物 熱力学

1. 研究開始当初の背景

地球マントルを構成していると考えられている鉱物相の高圧高温下における相関係や安定性をより詳細に議論する上で、高圧高温実験によるアプローチに加えて熱力学的手法によるアプローチが非常に有効である。それらの鉱物を熱力学的に扱うためには、エンタルピー、エントロピー、定圧熱容量、体積、熱膨張率、体積弾性率などの熱力学パラメータが必要となる。ところが、高圧安定物質において、しばしばその構造を1気圧下に急冷回収することができない場合があり、1気圧、高温下での熱力学データの実測が非常に困難となる。そのような物質について、高圧下での分光測定から得られる格子振動の情報に基づいて、理論的に熱膨張率や定圧熱容量さらにはエントロピーの推定を行うことができる。

2. 研究の目的

海洋地殻を構成している玄武岩や大陸地殻が、プレートの沈み込みに伴い下部マントルにまで運ばれた場合、カルシウムフェライト型結晶構造を持つ鉱物相が表れることが高圧高温実験から知られている。カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 は、そのカルシウムフェライト相の 50 mol%以上を占める最主要成分である。その重要性にも関わらず、1気圧下における約 100 以上での加熱により結晶構造が崩壊してしまうため、高温熱容量の測定は事実上不可能である。そこで、当研究では、ラマン分光測定および格子振動モード計算による格子振動の情報の情報を利用して理論的に定圧熱容量と格子振動の寄与による標準エントロピーの推定を行う。また、求めた熱力学データをカルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 の安定領域の熱力学計算に適用する。

MgSiO_3 - FeSiO_3 ペロブスカイト固溶体のアナログ物質である MgGeO_3 - FeGeO_3 ペロブスカイト固溶体についてラマン分光測定を行い、 Mg-Fe 固溶体の格子振動の情報を取得する。この固溶体は1気圧下に急冷回収を行うことができない。そこで、ダイヤモンドアンビル中で高圧合成した後、加圧したままの状態ですらに圧力を変化させてラマンスペクトルを測定する。

3. 研究の方法

- (1) カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 の高圧ラマン分光測定および熱容量とエントロピーの推定

カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 は、出発物質の NaAlSiO_4 カーネギーアイトを 25 GPa, 1400 で 15 分保持することにより高圧合成した。

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 レーザーの第二高調波 (真空波長: 532.36 nm) であった。波数較正には、インデンのラマンバンドを用いた。試料の加圧には、ダイヤモンドアンビルセル (アンビルのキュレットサイズは 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、圧媒体にはメタノール:エタノール=4:1 (体積比) の混合溶液を使用した。圧力は、ルビー蛍光法により決定した。

ラマンバンドの振動数の圧力依存性から、次式で表されるモードグリューナイゼン定数:

$$\gamma_i = (K_T/v_i)(dv_i/dP)$$

が決定される。ここで、 K_T は体積弾性率、 v_i は格子振動モード i の振動数である。測定された振動モードの γ_i に基づき、次式による全ての振動モードについての重み付け平均から熱的グリューナイゼン定数 γ_{th} :

$$\gamma_{th} = \sum \gamma_i (Cv_i / \sum Cv_i)$$

が求められる。 Cv_i は振動モード i の寄与による定積熱容量である。

格子振動モード解析および振動の状態密度の推定には、密度汎関数理論による計算を用いた。ラマン分光測定により観測された振動モード以外のものについては、振動モード解析の結果を用いて、類似の振動モードは同じ γ_i 値を持つと仮定することにより γ_{th} を決定した。

状態密度モデルを用いた格子振動モデル計算により定積熱容量 Cv が求められると、熱膨張率 α は次式:

$$\alpha = \gamma_{th} Cv / K_T V$$

から決定できる (V は体積)。よって、定圧熱容量は準調和近似による

$$Cp = Cv + \alpha^2 K_T V T$$

の式を用いて計算した。さらに、298 K での格子振動の標準エントロピーは

$$S^{\circ}_{298} = \int_0^{298} Cp/T dT$$

より求めた。

得られたカルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 の熱力学パラメータを用いることにより、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeite = NaAlSiO_4 calcium ferrite + SiO_2 stishovite の相平衡境界線の熱力学計算を行った。相境界線は、様々な温度において反応のギブスエネルギー:

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

がゼロとなる圧力を計算することにより決定した。

- (2) MgGeO_3 - FeGeO_3 ペロブスカイト固溶体のラマン分光測定

MgGeO_3 パイロキシンは $\text{MgO} : \text{GeO}_2 = 1:1$ の混合物を大気中 1000 で合計 78 時間加熱して合成した。また、 FeGeO_3 パイロキシンは $\text{Fe} : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 1:1:3$ の混合物を AuPd カ

プセルに包み、石英ガラス管に真空封入した後、900 で合計 60 時間加熱して合成した。次に、等モルの $MgGeO_3$ と $FeGeO_3$ の混合物を AuPd カプセルに包み、石英ガラス管に真空封入して 900 で 48 時間加熱することにより $(Mg_{0.5}Fe_{0.5})GeO_3$ パイロキシン固溶体を合成した。

$(Mg_{0.5}Fe_{0.5})GeO_3$ ペロブスカイトの高圧高温合成および高圧ラマン分光測定には、ダイヤモンドアンビルセル（キュレット径は 0.25 mm）を用いた。出発物質の $(Mg_{0.5}Fe_{0.5})GeO_3$ パイロキシン固溶体を Re ガスケットに開けた 0.08 mm の穴の中で圧媒体の NaCl ディスクで挟み、室温下で約 40 GPa まで加圧した後、物質材料研究機構設置のレーザー加熱システムにより加熱した。

高圧合成後加圧したままの試料について、室温下でさらに加圧することにより 44 - 55 GPa の圧力範囲において高圧ラマン分光測定を行った。使用したラマン分光装置は、カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ と同様であるが、圧力決定にはダイヤモンドの E_{2g} モードの圧力シフト(赤浜 2006)を適用した。

4. 研究成果

- (1) カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ の高圧ラマン分光測定および熱容量とエントロピーの推定

高圧ラマン分光測定結果

カルシウムフェライト型結晶構造の格子振動モードの規約表現は

$$\Gamma = 14A_g + 14B_{1g} + 7B_{2g} + 7B_{3g} + 7A_u + 7B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u}$$

であり、全 84 モードのうちラマン活性モードは 42 個ある。そのうちの 16 個が、本研究によるラマン分光測定により観測され(図 1)。

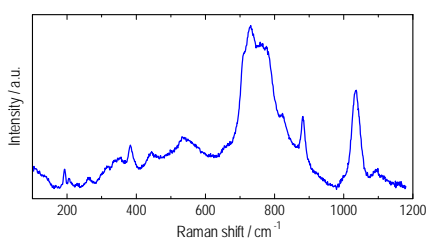


図 1. $NaAlSiO_4$ CF のラマンスペクトル

圧力媒体として用いたメタノール - エタノール混合溶液が固化する約 10 GPa までの圧力範囲においてラマンピークの振動数の圧力依存性が測定された(図 2)。

全てのピークにおいて振動数は圧力の変化に対して直線的に変化していたため、一次関数で最小二乗フィットすることにより勾配を決定した。体積弾性率 K_T に Guignot and

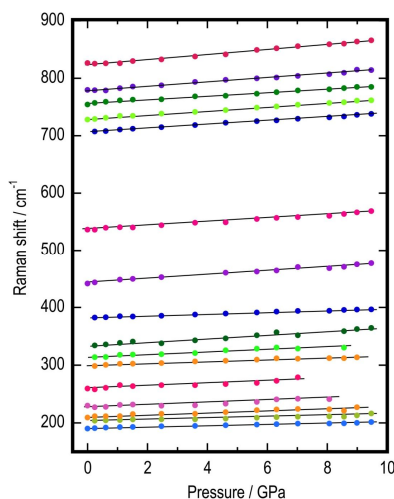


図 2. ラマンピークの振動数の圧力依存性

Andrault (2004)による 199 GPa を用いることにより、決定された勾配からそれぞれのピークに対応する格子振動モードのモードグリューナイゼン定数 γ_i が求められた。

密度汎関数理論による格子振動モード計算から、それぞれの振動モードに関する原子変位の方向と大きさが予想された。その解析結果から、190 - 470 cm^{-1} の振動モードは Na が大きく並進するモード、490 - 650 cm^{-1} は $(Al,Si)O_6$ 八面体の変形するモード、650 - 830 cm^{-1} は $(Al,Si)O_6$ 八面体の変形 + (Al,Si) の並進モード、であることが分かった。ラマン分光測定では観測されなかった残りすべての振動モードにおいて、類似の振動モードは同じモードグリューナイゼン定数を持つと仮定することにより、それらの重み付け平均から熱的グリューナイゼン定数 γ_{th} が 1.28(8) と決定された。

熱容量の格子振動モデル計算および標準エントロピーの推定

観測されたラマンスペクトルと密度汎関数理論計算から得られた振動モードの振動数に基づいて、振動の状態密度を図 3 に示すようにモデル化した。

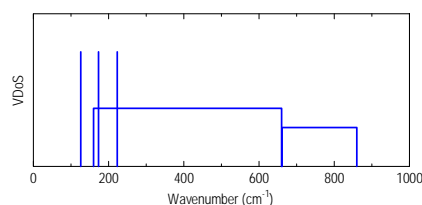


図 3. 格子振動の状態密度モデル

3 つの音響モードのカットオフ振動数は 3 本の縦線で、また光学モードの密度分布は 2 つの長方形の”箱”で表現されている。この状態密度を用いた格子振動モデル計算により

定積熱容量 (C_V) が求められた(図 4)。

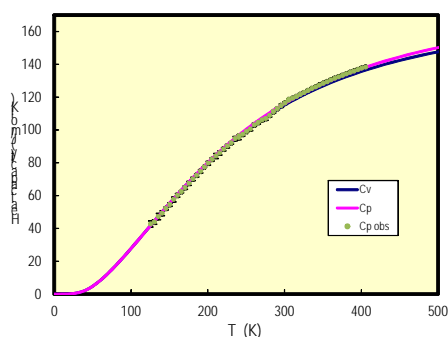


図 4. 格子振動モデル計算による熱容量

さらに、 K_T の温度依存性 ($\partial K_T / \partial T$)_P をカルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の -0.03 GPa/K と同じであると仮定し、得られた C_V と γ_{th} を適用することにより、熱膨張率は $\alpha = 2.654 \times 10^{-5} + 6.295 \times 10^{-9} T + 3.133 \times 10^{-4} / T - 0.8395 T^{-2}$ と計算された。 C_V に非調和項を加えることにより、図 4 に示す定圧熱容量 (C_p) が求められた。計算による C_p は、当研究室での 125 - 406 K の実測値に非常によく一致している。

得られた C_p を用いることにより、298 K での格子振動のエントロピーは 85.9 J/mol.K と推定された。また、Al と Si について同じサイト内での完全ランダム分布を仮定すると、配置のエントロピーは 11.5 J/mol.K となる。これら 2 つの値から、カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ の標準エントロピー (S°_{298}) は、 97.4 J/mol.K と求められた。

高压分解反応の相平衡境界線の熱力学計算

高压相関係実験からヒスイ輝石 $NaAlSi_2O_6$ は約 20 GPa 以上の圧力でカルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ と SiO_2 スティショバイトに分解することが知られている。上記の格子振動の情報から求められたカルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ の熱力学パラメータを適用することにより、この高压分解反応の相平衡境界線を熱力学計算により求めた。計算結果を図 5 に示す。計算による相平衡境界線の

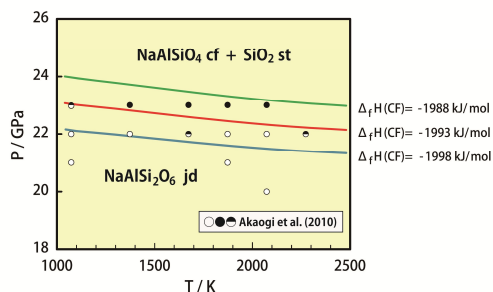


図 5. 相平衡境界線の熱力学計算結果

勾配は、Akaogi et al. (2010) による高压高温実験結果とよく調和しており、相境界線の緩やかな負の勾配が本質的なものであることを示唆している。また、カルシウムフェライト型 $NaAlSiO_4$ のエンタルピーは未知である。高压高温実験の結果を再現するような相境界線から、標準生成エンタルピーは $-1993(5) \text{ kJ/mol}$ と予想された。

(2) $MgGeO_3 - FeGeO_3$ ペロブスカイト固溶体のラマン分光測定

高压下でのラマン分光測定

$(Mg_{0.5}Fe_{0.5})GeO_3$ パイロキシンを室温下で加圧していくと約 20 GPa でラマンバンドのピーク強度の低下が始まり、30 GPa 付近でラマンピークが完全に観測されなくなった。約 40 GPa まで加圧した後、レーザーによる加熱を行うと、パイロキシンとは異なるラマンピークが観測された(図 6)。この試料についての高圧その場観察 X 線回折実験から、合成された試料はペロブスカイト構造をとることが確認された。

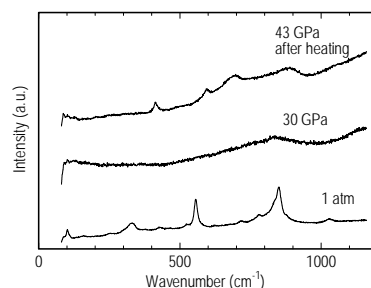


図 6. $(Mg_{0.5},Fe_{0.5})GeO_3$ のラマンスペクトル

ラマンピーク波数の圧力依存性

明瞭なピークが 3 本と、ピーク分離により推測されるピークが 1 本、合計 4 本のラマンバンドが観測された。これらのラマンバンドの波数の圧力シフトが、室温下 44 - 55 GPa の圧力範囲で測定された(図 7)。

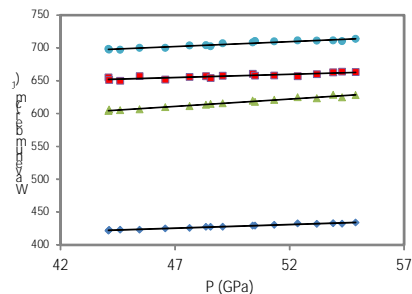


図 7. $(Mg_{0.5},Fe_{0.5})GeO_3$ ペロブスカイトのラマンバンド波数の圧力依存性

波数と圧力の関係を 0 GPa に外挿することにより、それぞれのピークの 1 気圧下における波数が、約 370, 500, 610, 630 cm^{-1} と推定された。この結果は、 MgGeO_3 - FeGeO_3 ペロブスカイト固溶体の格子振動の振動数の組成依存性を考察する際に用いられる。

<引用文献>

赤浜裕一，高圧力の科学と技術，**16**，137-145, 2006.

N. Guignot, D. Andrault, Phys. Earth Planet. Inter., **143-144**, 107-128, 2004.

M. Akaogi, M. Haraguchi, K. Nakanishi, H. Ajiro, H. Kojitani, Earth Planet. Sci. Lett., **289**, 503-508, 2010.

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, T. Ishii, M. Akaogi, Thermodynamic investigation on phase equilibrium boundary between calcium ferrite-type MgAl_2O_4 and $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Phys. Earth Planet. Inter., **212-213**, 100-105, 2012, 査読有.

DOI:10.1016/j.pepi.2012.10.002

H. Kojitani, D.M. Többens, M. Akaogi, High-pressure Raman spectroscopy, vibrational mode calculation, and heat capacity calculation of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 and CaAl_2O_4 , Am. Mineral., **98**, 197-206, 2013, 査読有.

DOI:10.2138/am.2013.4095

[学会発表](計11件)

H. Kojitani, Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on high-pressure calcium ferrite-type compounds, the 14th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, 2012年9月10日, Beijing (China).

糀谷浩、高圧ラマン測定に基づいた Mg_2SiO_4 リングウッドイトの熱膨張率の決定、第53回高圧討論会、2012年11月9日、大阪大学会館(大阪府豊中市)。

H. Kojitani, Re-determination of high-temperature heat capacity and thermal expansivity of Mg_2SiO_4 ringwoodite: Implication for Clapeyron slope of post-spinel transition, Asia Oceania Geosciences Society 10th Annual Meeting, 2013年6月26日, Brisbane (Australia).

糀谷浩、カルシウムフェライト型

NaAlSiO_4 の高圧ラマン分光測定、鉱物科学会年会、2014年9月18日、熊本大学(熊本県熊本市)。

糀谷浩、高圧ラマン分光測定によるカルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 のグリューナイゼン定数の決定、第55回高圧討論会、徳島大学(徳島県徳島市)。

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

(4)研究協力者

トエベンス ダニエル (TÖBBENS, Daniel)
遊佐 斉 (YUSA, Hitoshi)