

MgXO₃ (X=Si, Ge, Ti) イルメナイトの高温・高圧ラマン散乱測定による格子力学的考察

Lattice dynamical implication of ilmenite MgXO₃ (X=Si, Ge, Ti) using Raman spectroscopy at high-pressures and high-temperatures

岡田 卓[1]; 成田 利治[2]; 山中 高光[3]; 永井 隆哉[4]

Taku Okada[1]; Toshiharu Narita[2]; Takamitsu Yamanaka[3]; Takaya Nagai[4]

[1] 阪大・院理・宇宙地球; [2] 阪大・理・宇宙地球; [3] 阪大・理・宇宙地球; [4] 北大院・理・地球惑星

[1] Dep. Earth and Space Sci., Osaka Univ.; [2] Earth and Space Sci, Osaka Univ; [3] Dept. Earth and Space Osaka Univ.; [4] Earth and Planetary Sciences, Hokkaido Univ.

<http://globe3.ess.sci.osaka-u.ac.jp/index.htm>

MgSiO₃ エンスタタイトの高圧多形体として、ガーネット構造、イルメナイト構造、ペロブスカイト構造などがあり、また最近ではポストペロブスカイト構造という新たな構造も発見されている。その中のひとつである MgSiO₃ イルメナイトは、20~24GPa、1000~2000 という、高圧でありながら、比較的低温で安定であることから、沈み込むスラブの 600~700km における構成物質と考えられ、その高温、高圧下での結晶構造の安定性についての知識は沈み込むスラブの動力学の理解や、相図を描く際の熱力学データを求めるのに役立ち、地球科学的に大変興味深い。

ラマン分光法では、各原子の振動に対する知見を得ることができ、原子間力、結合エネルギーといった格子力学的立場から結晶構造の振る舞いを観測することができる。その点では、直接原子間距離を求め、結晶構造についての知見を得る X 線を用いた解析方法とは相補的な関係にあると考えられる。本研究では、結晶構造の膨張、圧縮機構を原子間力の変化が原子間距離の変化を導くという立場から捉え、原子間力を決めるパラメータである力の定数の温度、圧力による変化を観測し、格子力学の点から、イルメナイト構造の膨張、圧縮機構を調べ、MgSiO₃、MgGeO₃、MgTiO₃ イルメナイト構造物質のそれぞれの安定領域下での結晶構造についての知見を得ることを目的としている。また、高温での熱容量やエントロピーといった熱力学データを得るために用いてきたこれまでの振動モデルは、常に準調和近似を想定してきた。しかしながら高温において、物質の非調和項の効果が現れるため、この近似を用いて得た値は信用することができない。これらの効果は高温、高圧ラマン測定により得られるデータにより与えられる振動モデルに含まれるため、非調和項を導くパラメータである非調和定数を求め、イルメナイト構造の非調和項の効果についての知見を得ることを目的とし、今回 MgXO₃ (X = Si, Ge, Ti) の高温、高圧ラマン散乱測定を行った。

得られた結果から、力の定数を導き、その温度変化率から考察を行い、XO₆ 八面体では、GeO₆、SiO₆、TiO₆ 八面体の順に膨張されやすいことが分かった。SiO₆、GeO₆ 八面体全体では、これらの八面体は膨張によって Si-O、Ge-O 間のそれぞれの結合距離が等しくなるような八面体に近づく傾向にあることが分かる。一方で、TiO₆ 八面体全体では、この八面体は膨張によってより歪んだ八面体に近づくという膨張機構が観測された。力の定数の圧力変化率からは、膨張挙動と対称的に、SiO₆、GeO₆ 八面体ではこれらの八面体は圧縮によってより歪んだ八面体に近づく傾向にあることが分かる。一方で、TiO₆ 八面体全体を見ると、この八面体は圧縮によって Ti-O 間のそれぞれの結合距離が等しくなるような八面体に近づく傾向にあることが分かる。このように MgSiO₃、MgGeO₃ と MgTiO₃ では異なる膨張、圧縮機構が観測された。これは MgSiO₃、MgGeO₃ が常温、常圧でイルメナイト構造を保っているが、準安定(不安定な)状態に存在しているためだと考えられる。よって、高温、高圧実験で、MgSiO₃、MgGeO₃ がイルメナイト構造の安定領域に入ると、その後は、MgTiO₃ と同じような膨張、圧縮の振る舞いをすると考えられる。

次に物質の非調和項の効果について議論するために、得られた結果から、グリューナイゼン定数をもとに非調和定数を導いた。定積モル比熱の非調和項 CV' の値は、2500 K の高温でも数 J / mol・K 程度であり、MgSiO₃、MgGeO₃、MgTiO₃ イルメナイト構造物質の非調和項の効果が小さいことが分かった。この結果より、これまで準調和近似を想定して得てきた熱化学データ(熱容量、エントロピー等)に対するイルメナイト構造物質の非調和項の寄与は小さく、また力の定数による議論の結果にも、非調和項の効果に対する影響をほとんど与えないことが分かる。しかしながら、今回求めた非調和定数の値は、773K までの温度による測定データを基にしていて、非調和項の効果が重要とされる高温に対し、比較的低温での実験で得た値であるため、より正確な考察をするためには MgSiO₃ イルメナイトの安定領域での高温高圧実験を行うことに興味もたれる。