

微量高圧相のPPMS装置による熱容量、エントロピーの測定：TiO₂及びMnSiO₃ 高圧相 Heat capacity and entropy measurements by PPMS for high-pressure phases in TiO₂ and MnSiO₃

赤荻 正樹^{1*}; 小島 芽子¹; 深井 安矢¹; 糺谷 浩¹
AKAOGI, Masaki^{1*}; KOJIMA, Meiko¹; FUKAI, Aya¹; KOJITANI, Hiroshi¹

¹ 学習院大・理

¹Dept. of Chemistry, Gakushuin University

高圧鉱物の熱力学特性はその鉱物の基本的な物性量であり、その実測データは高圧高温下の安定関係を計算するために広く使われている。それらの実験データは、第一原理計算の結果を検討するためにも重要である。高圧鉱物の標準エントロピー (S_{298.15}) は、極低温から室温までの温度範囲で測定された定圧熱容量 (C_p) に基づき、C_p/T を絶対零度から 298.15K まで積分することによって求められる。従来の低温熱容量測定には、断熱型熱量計を用いた方法が最も精度が高い実験法として使われてきた。しかしこの断熱法は数 g 以上の試料を必要とするため、高圧相試料については極めて限られた物質しか測定されて来なかった。最近開発された熱緩和法に基づく物理特性測定装置 (PPMS) を使用した低温熱容量測定では、十数 mg の高圧鉱物でも断熱型熱量計と同程度の精度で熱容量を測定できる。この方法では、液体ヘリウムで冷却し 2K から室温付近までの温度範囲で、試料を接着する台に取り付けられたヒーターによって試料に一定の熱的パルスを与え、試料温度の緩和過程を解析して、1~2K 間隔で C_p を測定する。筆者らは、東京工業大学阿竹・川路研究室との共同研究として、Mg₂SiO₄ wadsleyite、ringwoodite、MgSiO₃ akimotoite、perovskite、SiO₂ stishovite など低温熱容量をこの方法で測定し、これらの S_{298.15} を決定してきた (Akaogi et al., 2007, 2008, 2011)。今回、学習院大学理学部に設置された PPMS 装置を用いて、TiO₂ 及び MnSiO₃ の高圧相の低温熱容量測定を行い、それらの S_{298.15} を決定した結果について報告する。

マルチアンビル装置を用い、rutile 型 TiO₂ の焼結体を 3 GPa、700 °C で、α-PbO₂ 型 TiO₂ を 8GPa、600 °C で合成した。C_p 測定に用いた試料は、10~21mg の焼結体 (α-Al₂O₃ は単結晶) である。また MnSiO₃ garnet の焼結体を 15GPa、1000 °C で合成した。それぞれの円柱状焼結体試料の一面を研磨し、グリースで PPMS 装置の試料台に接着し、C_p 測定を行った。C_p 測定の温度範囲は 2~308K であり、最初に α-Al₂O₃ 単結晶 (NBS 標準リファレンス物質 720) の C_p 測定を行い、断熱型熱量計による Dittmar et al. (1982) の測定結果と良好一致を示すことを確認した。

今回測定された rutile 型 TiO₂ の C_p は断熱型熱量計による従来のデータと良く一致し、本研究による S_{298.15} は 50.10J/molK であった。今回の α-PbO₂ 型 TiO₂ の C_p を、今までに測定された 2 例 (Yong et al., 2014, Manon, 2008) と 220~308K の温度で比較すると、PPMS による Yong et al. (2014) の結果にほぼ一致し、DSC による Manon (2008) の結果とは大きく異なっていた。これは、この温度範囲での PPMS 測定の精度の高さを示していると考えられる。本研究による α-PbO₂ 型 TiO₂ の S_{298.15} は 46.50J/molK であった。MnSiO₃ garnet の C_p 測定データには、15K に磁気転移と考えられるピークが見られ、S_{298.15} は 90.92 J/molK であった。これらの測定結果を使って計算される高圧相平衡関係も合わせて報告する。

キーワード: 熱容量, エントロピー, 高圧相, PPMS 装置

Keywords: heat capacity, entropy, high-pressure phase, PPMS apparatus