

カルシウムフェライト型 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のラマン分光測定と熱容量測定Raman spectroscopy and heat capacity measurement of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcium ferrites

# 糞谷 浩[1], 西村 梢[1], 久保 敦[2], 赤荻 正樹[3]

# Hiroshi Kojitani[1], Kozue Nishimura[1], Atsushi Kubo[2], Masaki Akaogi[3]

[1] 学習院大・理・化学, [2] 学習院大・理・化, [3] 学習院大・理

[1] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ., [2] Chem., Gakushuin Univ., [3] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

最近の高圧高温実験から下部マントル条件下で中央海嶺玄武岩 (MORB) の高圧相としてアルミニウムに富む相が報告されている。特にカルシウムフェライト型構造を持つ相は、そのようなアルミニウムに富む相の有力な候補の一つと考えられている。MORB の高圧相として現れたカルシウムフェライト相の組成分析は、2 価の陽イオンを含むカルシウムフェライト相の主要端成分が MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であることを示している。カルシウムフェライト相の高圧高温下での安定性を議論するためには、それらのカルシウムフェライト型結晶に関する熱化学的データが必要となるが、これまでに報告例は無い。本研究では、カルシウムフェライト型 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の定圧熱容量 (C<sub>p</sub>) の測定を行った。また、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトのラマン分光測定も行った。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトについては、熱量測定に必要な量の試料合成が困難である。このためラマンスペクトルから得られる格子振動の情報を利用し、Kieffer モデルを用いた格子力学計算から C<sub>p</sub> と格子振動エントロピーの推定を行った。なお、CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトについても Kieffer モデルによる格子力学計算を行い、測定された C<sub>p</sub> との比較から計算に使用したモデルの妥当性を検討した。

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトは、学習院大学理学部設置の川井式マルチアンビル高圧発生装置を用いて合成された。CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトは、スタッフドリディマイト型 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を 15 GPa, 1873 K で 1 時間保持し合成した。一方、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトは、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルを出発試料とし、27 GPa, 2273K で 8 分保持し合成した。熱容量測定は、学習院大学理学部設置の DSC 装置を用いて行った。155-350 K の温度範囲では 6 K/min の昇温スピード、5 K の温度間隔で、353-733 K の温度範囲では 7 K/min の昇温スピード、10 K の温度間隔でデータの取得を行った。測定に使用した粉末試料の重量は 23.68 mg であり、標準試料としてコランダムを用いた。ラマン分光測定には、産業技術総合研究所青木研究室設置の顕微ラマンシステムを使用した。測定用試料には、高圧回収試料をガラススライド上にエポキシ系接着剤で固め、表面を粒径 1 micrometer のコランダムで鏡面研磨したものをを用いた。励起光には Ar イオンレーザー (514.5 nm) を使用した。試料表面でのレーザー出力は約 5 mW、ビーム径は 5-10 micrometer、露光時間は 60 秒であった。また、ラマンシフトの波数較正は Ne ランプを用いて行った。

CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトについて、DSC 測定により 155 K から 733 K までの温度範囲で 79 個の C<sub>p</sub> データが得られた。250 K 以上の C<sub>p</sub> データを Berman and Brown の式に最小二乗フィットすることにより、測定された CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトの C<sub>p</sub> は  $C_p(T) = 190.6 - 1.116 \times 10^{-7} T^2 + 1.491 \times 10^{-9} T^3$  と表される。ラマン分光測定では、カルシウムフェライト型結晶構造において理論的に予測される 42 個のラマン活性モードに対して、34 個のラマンピークが MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトのそれぞれで観測された。

得られたラマンピークの情報に基づいて格子振動フォノン分布をモデル化し、Kieffer モデルによる格子力学計算から MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトの C<sub>p</sub> と格子振動エントロピーおよびデバイ温度の計算を行った。計算による CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトの C<sub>p</sub> は、測定の誤差範囲内で測定データと一致した。このことは、計算に使用したモデルの妥当性を示している。一方、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトの定圧熱容量は  $C_p(T) = 223.4 - 1352 T^{-0.5} - 4.181 \times 10^{-6} T^2 + 4.300 \times 10^{-8} T^3$  と求められた。また、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトの 298 K における格子振動エントロピーは、それぞれ 97.6 と 114.9 J/mol・K と求められた。得られた MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトの格子振動エントロピーを用いて、MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> カルシウムフェライトに相変化するときの相平衡境界の勾配を計算した場合、従来の高圧高温実験で得られているものよりも約 2 倍大きな負の勾配が得られた。