

SrSiO₃ の高压分解相

High-pressure decomposition phases of SrSiO₃

糞谷 浩[1]; 城戸 美早[2]; 赤荻 正樹[3]

Hiroshi Kojitani[1]; Misaki Kido[2]; Masaki Akaogi[3]

[1] 学習院大・理・化学; [2] 学習院大・理・化学; [3] 学習院大・理

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

CaSiO₃ は地球内部構成物質の主要成分の一つであり、CaSiO₃ の高压相転移は多くの研究者により研究がなされている。さらに、CaSiO₃ の挙動を結晶化学的に理解するためには、アナログ物質についての研究からの比較検討も必要となる。そのような CaSiO₃ のアナログ物質の一つとして SrSiO₃ が挙げられる。SrSiO₃ は圧力の増加に伴って pseudo-wollastonite 型 SrSiO₃, SrSiO₃-₁, SrSiO₃-₂ と相転移することが報告されている。本研究において、約 1000 °C において 10 GPa を越えた辺りで SrSiO₃-₁ 相がさらに高压相へと転移することが確認された。その急冷回収試料について SEM-EDS を用いて組成分析を行った結果、SrSiO₃-₁ は Sr₂SiO₄ と SrSi₂O₅ の組成を持つ 2 つの相に分解していることが判明した。この SrSiO₃-₁ の高压分解反応は、CaSiO₃ walstromite の Ca₂SiO₄ larnite + CaSi₂O₅ titanite への高压分解反応と類似していることから、Sr₂SiO₄ 相は larnite 構造、SrSi₂O₅ 相は titanite 型 CaSi₂O₅ 構造であることが予想される。本研究では、Sr₂SiO₄ および SrSi₂O₅ のそれぞれの組成について別々に合成を行い、それらの相の結晶構造を明らかにすることを試みた。

larnite 型 Sr₂SiO₄ は、SrCO₃ と SiO₂ を 2 : 1 のモル比で混合したものを常圧下 1250 °C で 12 時間加熱して合成した。また、SrSi₂O₅ 相の高压合成は、pseudo-wollastonite 型 SrSiO₃ + SiO₂ quartz を出発物質として 16 GPa, 900 °C で 1 時間保持することにより行われた。高压実験には、学習院大学理学部設置のマルチアンビル高压発生装置を使用した。WC アンビルの先端径は 5 mm であった。圧媒体には MgO、断熱体として LaCrO₃、ヒーターには Pt が使用された。温度は、ヒーター中心部で Pt/Pt-13%Rh 熱電対により測定された。合成試料の X 線回折パターン測定には、学習院大学理学部設置の粉末 X 線回折装置 (Cr K α , 45 kV, 250 mA) を使用した。測定は、 2θ が 20° - 140° の範囲においてステップスキャン法により行われた。

larnite 型 Sr₂SiO₄ について得られた X 線回折パターンは、高压回収試料の X 線回折ピークの一部と一致した。このため、高压下での Sr₂SiO₄ 相は、予想通り larnite 型 Sr₂SiO₄ であると同定された。一方、SrSi₂O₅ 相においては、得られた X 線回折パターンは予想された CaSi₂O₅ titanite のものと全く異なっていた。その回折パターンは、BaGe₂O₅ の高压相として報告されている BaGe₂O₅-₁ (斜方晶系、空間群 Cmca) のものに非常によく類似していることが分かった。観測された回折ピークは、全て BaGe₂O₅-₁ の回折ピークに対応させることができたことから、SrSi₂O₅ 相が BaGe₂O₅-₁ 型の結晶構造を持つことはほぼ確実と考えられる。そこで、BaGe₂O₅-₁ を SrSi₂O₅ 相の結晶構造モデルとして格子定数の決定を行った。その結果、BaGe₂O₅-₁ 型 SrSi₂O₅ の格子定数は $a = 5.2376(2)$ Å, $b = 9.2751(3)$ Å and $c = 13.4352(3)$ Å と決定された。