

ゲルマニウム酸塩のイルメナイト−ペロブスカイト転移と高圧相の熱力学的性質

Ilmenite-perovskite transformation in germanates and thermodynamic properties of the high-pressure polymorphs

赤荻 正樹[1]; 山本 僚[2]; 糺谷 浩[3]

Masaki Akaogi[1]; Ryo Yamamoto[2]; Hiroshi Kojitani[3]

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

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

高圧下でイルメナイト−ペロブスカイト転移を起こすいくつかのゲルマニウム酸塩 $A_2+B_4+O_3$ が知られているが、それらの相関係は従来詳しく研究されてこなかった。今回、高温高圧実験により $MgGeO_3$ 、 $ZnGeO_3$ 、 $MnGeO_3$ の高温高圧下の相平衡関係を明らかにした。さらにこれらの相境界線からイルメナイト−ペロブスカイト転移の転移エンタルピーを計算し、イオン半径との関係を考察した。

高温高圧実験に 6-8 型マルチアンビル装置を使用した。輝石型 $MgGeO_3$ 、イルメナイト型 $ZnGeO_3$ 、 $ZnO + GeO_2$ 、イルメナイト型 $MnGeO_3$ を合成し、相平衡実験の出発物質に用いた。これらの出発物質をレニウムヒーターに詰め、10-27GPa、1200-1800 °C に 1 時間保持し、急冷回収試料を微小部 X 線回折装置、粉末 X 線回折装置で調べた。また高圧相（後述のニオブ酸リチウム型相）を出発物質として逆反応実験を行った。

$MgGeO_3$ では 1600 °C、23GPa でイルメナイト相が高圧相に転移し、その急冷回収物はニオブ酸リチウム ($LiNbO_3$) 型の相であった。この相は高圧下で安定な斜方晶ペロブスカイトが減圧過程で転移した相である (Leinenweber et al., 1994)。そのため $LiNbO_3$ 型相が合成された圧力温度条件ではペロブスカイト相が安定であるとした。 $MgGeO_3$ のイルメナイト−ペロブスカイト転移の相境界線は $P(\text{GPa})=36.2 - 0.008T(^\circ\text{C})$ と決められた。1600 °C での $MgGeO_3$ のイルメナイト-ペロブスカイト転移圧力はほぼ $MgSiO_3$ の転移圧力と同じであるが、相境界線の勾配はより大きな負の値になっている。 $ZnGeO_3$ は 1600 °C、21GPa でイルメナイト型が高圧相に転移し、この高圧相を常圧に回収したものは $LiNbO_3$ 型であったので、 $MgGeO_3$ と同様に高圧相がペロブスカイト型であると解釈した。 $ZnGeO_3$ のイルメナイト−ペロブスカイト転移の相境界線は $P(\text{GPa})=26.4 - 0.003T(^\circ\text{C})$ であった。 $MnGeO_3$ イルメナイトは 1200 °C、15.5GPa で高圧相に転移し、ペロブスカイト相が常圧に回収された。 $MnGeO_3$ のイルメナイト−ペロブスカイト転移の相境界線も負の勾配を示した。 $MgGeO_3$ 、 $ZnGeO_3$ 、 $MnGeO_3$ の相境界線がいずれも負勾配を持つことは、ペロブスカイト相がイルメナイト相よりも高いエントロピーを持つことを示す。このことは、比較的小さな二価陽イオンがペロブスカイト構造の大きな 8~12 配位サイトに入ることによって生ずる格子振動エントロピーの増大によって説明できる。

3 つのゲルマニウム酸塩のイルメナイト−ペロブスカイト転移境界線を熱力学計算で再現することによって、この転移のエンタルピー変化を求めたところ、 $MgGeO_3$ では 44.3 kJ/mol、 $ZnGeO_3$ では 38.8 kJ/mol、 $MnGeO_3$ で 32 kJ/mol であった。これらと Akaogi and Navrotsky (1987) により転移エンタルピーが実測されている $CdGeO_3$ (34.3 kJ/mol) を合わせると、 A_{2+} と B_{4+} のイオン半径の差が増大すると転移エンタルピーが減少する傾向にあることが示される。これはイオン半径の差の増大によって転移圧力が減少することと対応している。