

高圧単結晶法による SnO<sub>2</sub> rutile の圧縮挙動および post-stishovite 転移機構の考察Post-stishovite phase transition mechanism of SnO<sub>2</sub> by high-pressure single-crystal X-ray diffraction study

松村 宏志 [1]; 大井 健司 [2]; # 山中 高光 [3]; 岡田 卓 [4]

Hiroshi Matsumura[1]; Kenji Ohi[2]; # Takamitsu Yamanaka[3]; Taku Okada[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] 阪大・院理・宇宙地球

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

下部マントル領域で安定である SiO<sub>2</sub> stishovite の高圧下での構造を調べることは、地球科学的に重要である。SiO<sub>2</sub> stishovite はルチル型構造 (P4<sub>2</sub>/mnm) をしており、50-60GPa の高圧下で CaCl<sub>2</sub> 型構造 (Pnnm) へ、約 120GPa で PbO<sub>2</sub> 型構造へ、約 200GPa で pyrite 型構造へ転移すると考えられている (Andrault 1998)。IVb 族金属酸化物である SnO<sub>2</sub> は、常圧下でルチル型構造をとり、SiO<sub>2</sub> stishovite のアナログ物質である。SnO<sub>2</sub> の高圧粉末 X 線回折実験 (J. Haines and J. M. Leger 1997) では、11.8GPa という比較的低压で CaCl<sub>2</sub> 型構造へ転移することが確認されている。本研究は、SnO<sub>2</sub> の単結晶 X 線構造解析によって、rutile 相の圧縮メカニズム、および高圧相への転移機構を明らかにすることを目的としている。

実験に用いた SnO<sub>2</sub> 試料は flux 法により合成した。圧力の発生にはクランプ型のダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。ガスケットに Re、圧媒体にメタノール:エタノール:水 = 16:3:1 の混合溶液を使用した。圧力はルビー蛍光法により決定した。単結晶 X 線回折強度測定には、回転対陰極四軸型 X 線回折装置 AFC-5R (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71069 Å) および PF BL10A ( $\lambda$  = 0.7 Å) を利用した。測定によって得られたデータに補正を行い、フルマトリクス最小二乗精密化プログラム RADY89 (S. Sasaki 1987) による構造解析を行った。また、シリコングリスの量によって単結晶に与える非静水圧性の差応力を変化させ、20GPa までの圧力下で偏光顕微鏡による直接観察を行った。単結晶法による高圧相転移機構を議論するために、40GPa までの圧力下で高圧粉末 X 線回折測定を行った。

stishovite 相においては、共有稜 O-O 間が圧縮とともに相対的に短く、apical Sn-O[2] 距離は相対的に長くなることがわかった。rutile 型構造の不安定化は、これらの短距離クーロン相互作用と深く関係していると考えられる。また、非静水圧下では 15GPa で CaCl<sub>2</sub> 型相から PbO<sub>2</sub> 型相への転移による双晶の発生が観察できた。一方、静水圧下ではこの転移が観察されず、20GPa で転移双晶が観察できた。したがって、室温下においては PbO<sub>2</sub> 型相は安定に存在せず、CaCl<sub>2</sub> 型相から直接 pyrite 型相へ転移すると考えられる。

最新の報告によると、pyrite 型相は約 50GPa で orthorhombic-I 相に転移することが確認されている (Shieh et al. 2006)。本研究では 40GPa までの測定であり、これを確認することはできなかった。