

カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 の定圧熱容量測定とラマンおよび赤外分光Heat capacity measurement, and Raman and infrared spectroscopy of calcium ferrite-type NaAlSiO_4

梶谷 浩 [1]; 蒲原 真理子 [1]; 鍵 裕之 [2]; 赤荻 正樹 [3]

Hiroshi Kojitani[1]; Mariko Kanbara[1]; Hiroyuki Kagi[2]; Masaki Akaogi[3]

[1] 学習院大・理; [2] 東大院・理・地殻化学; [3] 学習院大・理・化学

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [2] Geochem. Lab., Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [3] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

海洋プレートのマントル深部への沈み込みを想定した中央海嶺玄武岩の高圧高温実験から、20 GPa を超える圧力領域においてカルシウムフェライト型結晶構造を持つ相が現れることが知られている。カルシウムフェライト型結晶構造中には、比較的大きなサイズのイオンを取り込むことができる陽イオン席があるため、Na や K のホスト相となっている。そのカルシウムフェライト相は、主要 3 成分により NaAlSiO_4 - MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4 固溶体として扱うことが可能であり、中でも NaAlSiO_4 端成分は全体の約半分を占める。本研究では、カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 について熱力学的に相の安定性を議論するために必要となる定圧熱容量 (C_p) とエントロピーの決定を行った。また、カルシウムフェライト型 NaAlSiO_4 は、常圧下で約 600 K 以上の温度では結晶構造が壊れてしまう。このため、400 K 以上の高温側における C_p は、ラマン分光測定や赤外 (IR) 分光測定から得られる格子振動の情報に基づき、キーファーモデルを用いることにより推定した。

C_p 測定、ラマンおよび IR 測定に使用した試料は、川井型高圧発生装置を用いて、出発物質の NaAlSiO_4 カーネギーアイトを 23-27 GPa, 1673 K で 15 分間保持することにより合成された。 C_p 測定は、示差走査型熱量計 (DSC) を用いて行った。125-400 K の範囲において、5 K のステップでデータを取得した。標準試料には Al_2O_3 を用いた。ラマンスペクトルは、学習院大学理学部設置の顕微ラマン装置を用いて測定した。鏡面研磨した多結晶試料表面に 532 nm の励起光を照射した。また、IR 測定には東大地殻化学実験施設設置の FT-IR 装置を使用した。メノウ乳鉢中で砕いた粉末試料について、普通赤外領域では KBr 錠剤法により、また遠赤外領域では流動パラフィンとポリエチレン膜を用いたヌジュール法により測定を行った。

得られたラマンスペクトルは、カルシウムフェライト型の MgAl_2O_4 や CaAl_2O_4 のものと比べるとかなりのブロードニングが見られる。IR スペクトルも同様にかかなりのブロードニングを示す。これらは、 $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_6$ 八面体サイトにおける Al と Si の分布がランダムであることを示唆している。DSC 測定による C_p は、以前当研究室で測定されたカルシウムフェライト型 CaAl_2O_4 のものと比較すると全測定温度範囲で約 5 % 小さい。この結果は、 NaAlSiO_4 のラマンピークが CaAl_2O_4 のものに比べ相対的に高波数側にシフトしていることと調和的である。測定された C_p とラマンおよび IR スペクトル測定結果を考慮したキーファーモデルにより 0 K から 1500 K における C_p が計算された。この結果を用いると、298 K での格子振動の寄与によるエントロピーは 86.7 J/mol.K と求められた。さらに、 $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_6$ 八面体サイトにおいて Al と Si が完全にランダムに分布していると仮定すると、配置エントロピーは、11.5 J/mol.K と計算される。これらから、298 K におけるエントロピーは $S^0_{298} = 98.2 \text{ J/mol.K}$ と決定された。また、キーファーモデルを用いた計算から、400 K 以上での C_p は $C_p = 246.79 - 1.9624 \times 10^3 * T^{-0.5} - 2.3007 \times 10^6 * T^{-2} + 1.8426 \times 10^8 * T^{-3}$ と推定された。