

## AlPO<sub>4</sub>の相関係と高圧相の結晶構造

### Phase relation of AlPO<sub>4</sub> and crystal structures of high-pressure phases

神崎 正美<sup>1\*</sup>, 薛 献宇<sup>1</sup>

Masami Kanzaki<sup>1\*</sup>, Xianyu Xue<sup>1</sup>

<sup>1</sup>岡山大学・地球物質科学研究センター

<sup>1</sup>Inst. Study Earth's Interior, Okayama U.

AlPO<sub>4</sub>は石英構造をとり、圧力誘起非晶質化と低圧に戻した時に再び結晶に戻るという報告 (Kruger and Jeanloz, Science, 1990)がなされ、それに関連してダイヤモンドアンビルセル(DAC)により、その相関係がよく調べられている。常圧では石英構造を持つberlinite, 10 GPa以上でCrVO<sub>4</sub>相、60 GPa以上でrutile類似相に転移するとされている(Pellicer-Porres et al., Nature Materials, 2007)。これらの転移に伴い、Al, Pの配位数はberliniteで両方とも4、CrVO<sub>4</sub>相(Cmcm)ではAlは6、Pは4配位、そしてrutile類似相では両方ともに6配位となる。これらのDAC実験はほとんど室温での実験であり、相の安定性及び転移圧については疑問が残る。一方60年代に行われた急冷実験によると6-7 GPa付近でいくつか未知相があることが報告されているが(Seifert, Fort. Mineral., 1968)、それらの相の情報はCrVO<sub>4</sub>相を除いて、全く分かっていない。我々はメルト構造の圧力変化と関連して、複数の配位数を同時に持つCrVO<sub>4</sub>相、さらに未知の相があるなら、その相の結晶化学に興味がある。そこで本研究では5-7 GPa付近におけるAlPO<sub>4</sub>の高温高圧相関係を調べ直した。

マルチアンビル装置を使った高温高圧急冷実験を行い、回収した試料を顕微ラマン、<sup>31</sup>P MAS NMR, <sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR, EPMA,粉末X線回折で詳細に調べた。その結果、3つの未知相を見出した。5 GPa, 1500 °Cでは斜方晶相が得られた。6 GPa, 1250 °C以下では三斜晶相が得られ、1250 °C以上では単斜晶相が得られた。その後の放射光(SPring-8, BL04B1)を使ったその場粉末X線回折実験により、これらの相が高温高圧下で安定であることを確認した。また出発試料の脱水が不十分であると、含水相であるtrolleite (Al<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>)が6 GPa, 1250 °C以下で見られた。trolleiteは従来2.4 GPaまでは観察されていたが(Bass and Sclar, Am. Mineral., 1979)、さらに高圧まで安定であることが分かった。

3つの未知高圧相の結晶構造を、NMRから得られたAl, Pの局所情報を最大限利用して、非経験的粉末回折構造解析法(FOX)で解いた。三斜晶、単斜晶相の粉末X線データはSPring-8 BL19B2の大型デバイ・シェラーカメラで得た。斜方晶相は通常の粉末X線回折計から得たデータを用いた。FOX(Favre-Nicolin and Cerny, J. Appl. Crist., 2002)は実空間で原子、分子、配位多面体を構造モデルとして使い、焼きなまし法で粉末パターンをもっとも再現する構造を求める。NMRからはAl, Pの席数、比率、配位数が得られるので、モデルとして配位多面体を扱うことができる(e.g., PO<sub>4</sub>)。これは計算時の自由度を減らすのに効果的であり、比較的簡単に構造を探索することができる。そこで得られた初期構造からRietveld法(RIETAN-FP; Izumi and Momma, Solid State Phenom., 2007)で構造パラメータを精密化した。斜方晶相では2つのAl席と2つのP席があり、全て4配位であった。(Al,P)O<sub>4</sub>四面体が角を共有して、3次元ネットワークを作っている点でberliniteと同じであるが、berliniteにはない4員環を持つ。4員環はSiO<sub>2</sub>の高圧相である、coesiteに存在する。他の2つ、三斜晶、単斜晶相の構造は似ており、どちらも2つの6配位Al席、1つの5配位Al席、3つの4配位P席を持つ。構造のモチーフは6つの稜共有したAl多面体を作るS字形短鎖であり、これらがPO<sub>4</sub>で繋ぎ合わされて結晶構造を構成する。2相の構造上の

違いはこの短鎖の向きにあり、三斜晶相では1種の向きのみであり、単斜晶相では2つの向きが交互に並んでいる。このようなユニークな短鎖や5配位Al席は他の $\text{AlPO}_4$ 相や $\text{ABO}_4$ アナログ系では見つかっていない。

本研究により、berliniteと $\text{CrVO}_4$ 相の間に少なくとも3つの相が存在することが明らかになった。DACによる室温加圧実験は安定な相関係をかならずしも与えないことが分かる。したがってそのような実験しか行われていない系においては、まだ未知の相が隠れている可能性が高い。

本研究の一部はMisasa International Student Internship Program 2008, 2009で行われた。参加されたS. Reibstein, E. Berryman, S. Namgungさんに感謝する。

キーワード:  $\text{AlPO}_4$ , 相関係, 高圧, 結晶構造, 粉末X線回折, 核磁気共鳴

Keywords:  $\text{AlPO}_4$ , phase relation, high pressure, crystal structure, powder X-ray diffraction, NMR