

SMP044-02

会場:301B

時間:5月25日 10:15-10:30

モガナイト構造を持つ高圧 AlPO_4 相について High pressure form of AlPO_4 with moganite structure

神崎 正美^{1*}, 薛 献宇¹
Masami Kanzaki^{1*}, Xianyu Xue¹

¹ 地球物質科学研究センター

¹ Inst. Study Earth Int.

昨年度の講演で3つの AlPO_4 高圧相の結晶構造について発表した。6-7 GPa で生じる2相の構造と NMR スペクトルについては Acta Cryst. B (2011) に報告した。3つ目の相 (5 GPa で合成) についてはその後、moganite (SiO_2) と同じ構造であることが明らかとなった。“PON”については moganite 相が高圧下で報告されているが、 ABO_4 系からは初めてである。今回はこの AlPO_4 の moganite 相について詳しく報告する。

AlPO_4 moganite 相は SPring-8 の SPEED1500 プレスを使い、5 GPa, 1500 °C、1H で合成された試料から見つかった。顕微ラマン測定から berlinite (石英相) とスペクトルに似たところはあるが、これまで知られていない相であることが分かった。³¹P MAS NMR と ²⁷Al 3Q MAS NMR 測定を行い、その構造中には P, Al とともに2つの4配位サイトがあり、その量比がどちらも2:1であった。粉末化した試料をリガクの SmartLab 粉末 X 線回折計で測定した。最初 moganite 相とは気づかず、未知構造として NMR の情報も利用して構造を求めた。FOX プログラムで粉末回折パターンから初期構造を決め、Rietveld 法 (RIETAN-FP) で構造を精密化した。得られた結晶構造は moganite の Si を Al, P で置き換えたものであり、berlinite 同様に Al と P は order して分布しており、そのため空間群は P2/c になっている (SiO_2 , PON の moganite 相は I2/a)。この構造は石英構造のミクロな双晶として導くことができ、Al, P 四面体を作る4員環が存在する。第一原理計算 (Quantum-Espresso) により、格子や原子位置の最適化を行ったが、基本的に構造は保たれていた。GIPAW 法を使った NMR パラメータの第一原理計算も行い、³¹P MAS NMR, ²⁷Al 3Q MAS NMR の測定結果と一致することを確認した。

この相については SPring-8 BL04B1 での高温高圧下その場 X 線回折実験でも観察した (Kanzaki, unpublished)。berlinite から moganite 相への転移は約 4 GPa で生じる。6 GPa 以上では moganite 相から、低温側 (<1250 °C) で AlVO_4 相 (P-1) に、高温側 (>1250 °C) で P21/c 相に転移する。 SiO_2 においては moganite 相の安定領域は見つかっていない。PON において moganite 相の高圧合成が報告されているが、石英相の低圧相とされている (Chateau et al., Am. Mineral., 1999)。したがって AlPO_4 と PON で2相 (石英と moganite) の安定関係が逆転していることになる。 SiO_2 の石英と moganite は体積、エンタルピーが近いことが知られているので、化学組成の違いによりそれらが逆転し、相の安定関係が変わると考えられる。

SiO_2 の moganite 相には石英、クリストバライトと同様に低温 / 高温相転移が報告されており (Heaney & Post, Am. Mineral., 2001)、 AlPO_4 の moganite 相でも同様な相転移が期待される。確認のため、 AlPO_4 moganite 相の高温ラマン分光実験等を進めており、当日の講演で発表する予定である。

SiO_2 moganite の合成方法は確立されておらず、結晶性が悪く石英相などと共存する天然試料しか得られない。 AlPO_4 moganite 相は、結晶性のよい試料を合成により得ることが可能であり、moganite 構造を持つ物質の構造物性を解明するために役立つと考えられる。

キーワード: モガナイト, AlPO_4 , 高圧, 相転移, 結晶構造

Keywords: moganite, AlPO_4 , high pressure, phase transformation, crystal structure