

SMP044-07

会場:301B

時間:5月25日 11:45-12:00

## カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の高圧ラマン測定 High-pressure Raman spectroscopy of calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$

糀谷 浩<sup>1\*</sup>, ダニエル トエベンス<sup>2</sup>, 赤荻 正樹<sup>1</sup>  
Hiroshi Kojitani<sup>1\*</sup>, Daniel M. Toebbens<sup>2</sup>, Masaki Akaogi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 学習院大学理学部化学科, <sup>2</sup> インスブルク大学

<sup>1</sup>Gakushuin University, <sup>2</sup>University of Innsbruck

カルシウムフェライト相は、海洋地殻を構成している玄武岩が下部マントルまで沈み込んだ時の構成鉱物の一つと考えられている。そのカルシウムフェライト相の主要な端成分にカルシウムフェライト型  $MgAl_2O_4$  がある。カルシウムフェライト型  $MgAl_2O_4$  は約 25 GPa を超える圧力で安定なため、数十 mg 単位の試料を高圧合成することは困難である。このため、熱力学的安定性を議論する際に必要となるエンタルピー、エントロピー、熱容量などの熱力学パラメーターを決定するための熱量測定を行うことは、現在のところ現実的ではない。本研究では、高圧ラマン分光測定を行うことにより、理論的に定圧熱容量を求めるために用いられる熱力学グリューナイゼン定数を決定した。

試料は、川井式 6-8 マルチアンビル高圧発生装置を用いて、出発物質の  $MgAl_2O_4$  スピネルを 27 GPa, 2200 C で 1 時間加熱することにより高圧合成された。顕微ラマン分光測定には日本分光 NRS-3100 (Nd:YAG レーザー, 波長 532 nm) を用いた。波数較正はトリクロロエチレンのラマンシフトにより行われた。試料は、室温下でダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置により加圧された。圧媒体と金属ガasketには、それぞれメタノール : エタノール = 4:1 混合溶液と SUS304 を用いた。圧力は、ルビー蛍光法により決定された。

室温下で 1 気圧から圧媒体が固化する 10 GPa までの圧力範囲において、18 個のラマン活性な格子振動モードの振動数の圧力変化を測定した。それぞれの格子振動モードについて、1 気圧下での振動数、振動数の圧力依存性および Yutani et al. (1997) による体積弾性率  $K_T$  (241 GPa) より、モードグリューナイゼン定数が計算された。計算の結果、1.07-2.67 のモードグリューナイゼン定数が求められた。定積熱容量  $C_v$  におけるそれぞれの振動モードの寄与  $C_{v_i}/C_v$  を考慮したモードグリューナイゼン定数の加重平均から、熱力学グリューナイゼン定数は 1.67(4) と決定された。ここで、 $C_{v_i}$  はアインシュタイン関数により算出した。得られたカルシウムフェライト型  $MgAl_2O_4$  の熱力学グリューナイゼン定数は、同じ手法により決定されたカルシウムフェライト型  $CaAl_2O_4$  の 1.52(2) よりもわずかに大きい。この主な原因は、カルシウムフェライト型  $MgAl_2O_4$  の 200-300  $cm^{-1}$  に分布する振動モードの圧力依存性が、対応するカルシウムフェライト型  $CaAl_2O_4$  のものに比べ大きいことにある。その波数領域に分布する振動モードは、2 価の陽イオン ( $Mg^{2+}$  または  $Ca^{2+}$ ) の伸縮振動が主体となっている。このことから、2 価の陽イオンによる格子振動がグリューナイゼン定数に影響を与えていることが示唆される。

キーワード: カルシウムフェライト, ラマン分光測定, 高圧, 格子振動, グリューナイゼン定数

Keywords: calcium ferrite, Raman spectroscopy, High-pressure, lattice vibration, Grueneisen parameter