

## 高温 X 線回折測定と高圧ラマン測定に基づく SiO<sub>2</sub> スティショバイトと MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトの熱膨張率の決定

### Thermal expansivities of stishovite and akimotoite by high-pressure Raman and high-temperature X-ray diffraction methods

山崎 萌波<sup>1\*</sup>, 糀谷 浩<sup>1</sup>, 赤荻 正樹<sup>1</sup>Monami Yamazaki<sup>1\*</sup>, Hiroshi Kojitani<sup>1</sup>, Masaki Akaogi<sup>1</sup><sup>1</sup> 学習院大学理学部化学科<sup>1</sup>Dept. Chemistry, Gakushuin Univ

SiO<sub>2</sub> スティショバイトや MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトは、マントル深部に沈み込んだ海洋プレートや大陸地殻の構成物質であると考えられている。どちらの物質とも、常圧で一定温度以上に加熱するとその構造を保てないため 1 気圧高温下での熱膨張率の測定が困難であり、未だに精度良く決定されていない。本研究では、高圧ラマン測定結果に基づく格子振動モデル計算と高温粉末 X 線回折測定により、SiO<sub>2</sub> スティショバイトとイルメナイト型 MgSiO<sub>3</sub> の熱膨張率を決定した。

高圧合成した SiO<sub>2</sub> スティショバイトと MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトについて、ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置と顕微ラマン分光装置を用いて、高圧ラマン測定を常圧から 10 GPa の範囲で行った。ラマンピーク位置の圧力依存性から各振動モードのモードグリューナイゼンパラメーターを決定し、それらの荷重平均から熱力学的グリューナイゼンパラメーター ( $\alpha_{th}$ ) を求めた。熱膨張率は  $\alpha = C_V \alpha_{th} / K_T V$  より算出された。定容熱容量  $C_V$  は格子振動モデル計算を用いて求められた。また、MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトについては、室温から 773 K の範囲で高温粉末 X 線回折測定を行い、格子体積の温度変化から熱膨張率を決定した。

$\alpha = a + bT + cT^{-1} + dT^{-2}$  の式を使い、SiO<sub>2</sub> スティショバイトの熱膨張率は、 $a = 1.85 \times 10^{-5}$ ,  $b = 3.25 \times 10^{-9}$ ,  $c = -2.41 \times 10^{-3}$ ,  $d = -1.11 \times 10^{-1}$ 、MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトの熱膨張率は、 $a = 2.53 \times 10^{-5}$ ,  $b = 7.62 \times 10^{-9}$ ,  $c = -8.63 \times 10^{-4}$ ,  $d = -5.51 \times 10^{-1}$  と決定された。

今回決定された SiO<sub>2</sub> スティショバイトの熱膨張率は、Nishihara et al. (2005) の高圧高温その場観察実験による値よりも小さいが、実験的に決められた相境界線を用いて Mao et al. (2001) により最適化された熱膨張率と調和的である。また、Nishihara et al. (2005) の熱膨張率を用いて定圧熱容量  $C_P$  を  $C_P = C_V + \alpha^2 K_T V T$  より算出した場合、Akaogi et al. (2011) の熱量測定と格子振動モデル計算による  $C_P$  を 2000 K で 5% 上回る。一方、本研究の熱膨張率から計算された  $C_P$  は、Akaogi et al. (2011) の値と良い一致を示しており、本研究で求めた熱膨張率は信頼性が高いといえる。

本研究の高温 X 線回折測定による MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトの熱膨張率は、Ashida et al. (1988) により同じ方法で測定された熱膨張率と調和的である。Wang et al. (2004) は高圧高温その場観察実験を用いて熱膨張率を求めた。実測値の熱膨張率と比較すると、Wang et al. (2004) の熱膨張率は小さい。この実験方法は、高圧高温での体積データを用いて常圧での熱膨張率を求めるということから大きな不確かさを伴う。本研究の高圧ラマン測定に基づいた熱膨張率は、上記の実測値と調和的であるため、1000 K 以上の熱膨張率もより信頼性が高いと思われる。よって MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトの熱膨張率は従来用いられてきた値よりも大きいと考えられる。

キーワード: アキモトアイト, スティショバイト, 熱膨張率, 高圧ラマン測定, 高温 X 線回折測定

Keywords: akimotoite, stishovite, thermal expansivities, high-pressure Raman spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction measurements