

Zn₂SiO₄ の高圧相転移：その場ラマン分光測定 High-pressure phase transitions of Zn₂SiO₄: In-situ Raman spectroscopic study

神崎 正美^{1*}
KANZAKI, Masami^{1*}

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター
¹ Inst. Study Earth Inst., Okayama U.

Zn と Mg イオンはほぼ同じイオン半径を持つが、それらを含むケイ酸塩の結晶構造は大きく異なる。Zn₂SiO₄ の高圧相転移においては I(常圧相:willemitite), II, III, IV, V (変形スピネル) 相が知られているが (Syono et al., 1971)、Mg₂SiO₄ 系と共通して出現するのは変形スピネル相のみであり、オリビンもスピネル構造も存在しない。両者の比較は結晶化学的に興味深い。最近、我々は高圧相の III と IV 相の構造を決定し、それらが retrograde 相である可能性を指摘した (Liu et al., 2013)。さらに検討のために第一原理 DFT 計算を実施し、それぞれ圧力誘起相転移が生じ得ることを示したが、実際の高圧安定相については決定できなかった (神崎、連合大会 2014)。本研究では、高圧その場ラマン分光測定を行って、それらの予測された相転移が実際に存在するかどうかを調べた。また、II 相については高圧下で (準安定な) スピネル構造に転移することが第一原理計算から予測されたので、この相についても調べた。

相転移の観察はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使ったその場ラマン分光法で行った。使った DAC は対称セルであり、キュレット直径 500 ミクロンの低蛍光ダイヤモンドアンビルを使った。試料は以前のマルチアンビル高圧実験で得られた II, III と IV 相である (Liu et al., 2013)。ガスケットは 250 ミクロン厚の SUS301H であり、仮押し後に放電加工器で約 200 ミクロン直径の穴を開けた。圧力媒体にアルコール混合物 (III, IV 相) または KBr (II 相) を使った。使用したレーザーは 488 nm であり、50x の超長作動距離対物レンズで約 1 ミクロンに絞って試料に当てた。ラマン散乱光は home made のイメージングモノクロメーター+液体窒素冷却 CCD 検出器の顕微ラマンシステムで取得した。圧力はルビー蛍光法で決定した。測定は全て室温下で行った。

III 相については加圧過程において 5.5 GPa 保持中にラマンスペクトルが一変し、相転移が確認された。減圧時は約 1.5 GPa で逆転移が観察され、III 相のスペクトルに完全に戻った。一方、IV 相では加圧・減圧両過程ともに約 2.5 GPa で転移が観察され、こちらはヒステリシスがなかった。II 相については加圧過程で約 13 GPa において新しいパターンが現れたが、非静水圧性のためか (転移前も含めて) ピークがブロードであった。高圧相のラマンスペクトルはそれぞれ低圧相とは不連続に大きく変化するため、各相転移は全て 1 次だと思われる。

これらのラマンその場測定の結果は、III および IV 相が retrograde 相であり、高圧下では異なる構造の相に転移するという予想を実験で裏付けた。観察されたその場転移圧は報告されている急冷実験により決まった安定圧力領域 (Syono et al., 1971) よりも低く、矛盾はしない。我々の第一原理計算の結果と比較すると、II, IV 相については調和的であるが、III 相については計算で予想された高圧相は 6 配位 Si から成るため、実験で観察された比較的低圧での相転移はこれとは異なるものと考えられる。

現在、高圧相の同定のために高圧相候補のラマンピーク振動数を第一原理で計算しているところであり、発表時に報告する。

Reference:

- Liu, X., Kanzaki, M., Xue, X. (2013) Crystal structures of Zn₂SiO₄ III and IV synthesized at 6.5-8 GPa and 1,273 K, *Phys. Chem. Minerals*, **40**, 467-478.
Syono, Y., Akimoto, S., Matsui, M. (1971) High pressure transformations in zinc silicates, *J. Solid State Chem.*, **3**, 369-380.

キーワード: Zn₂SiO₄, 相転移, ラマン分光, 高圧, 結晶化学, 結晶構造

Keywords: Zn₂SiO₄, phase transition, Raman spectroscopy, high pressure, crystal chemistry, crystal structure