

高圧 Raman 分光法によるハイドロガーネット, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ の構造相転移に関する研究 High-pressure Raman spectroscopic studies of hydrogarnet, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$

加藤 正人^{1*}; 興野 純²
KATO, Masato^{1*}; KYONO, Atsushi²

¹ 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球科学専攻, ² 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻
¹Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, ²Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

【はじめに】 Garnet は上部マントルを構成する鉱物の一つであり, 少量の OH 基と結合し水和物を形成することから Nominally Anhydrous Minerals (NAMs) と呼ばれる. OH 基を構造内部に有する NAMs によって地球内部の岩石学的プロセスは大きく左右されている可能性が高いため, 代表的な NAMs である hydrogarnet への関心が近年高まっている. SiO_4 四面体席内に H 原子を取り込むことにより, grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ と katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ は, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ が $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ と一対一で置換し完全固溶体を形成する. Lager et al. (2002) は, 単結晶 X 線回折法を用いて katoite の構造が 5 GPa 以上の高圧条件下で立方晶系の空間群 $\text{Ia}3\text{d}$ から I-43d に構造相転移することを提唱したが, 未だ議論の余地が存在する. NAMs の下部地殻・上部マントルにおける挙動を知るため, 本研究では高圧 Raman 分光法を用いて構造内の分子振動を測定し, 因子群解析によって katoite の高圧相転移を検証した.

【実験方法】 測定試料は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とし, 150 °C, 7 日間の条件で水熱合成した白色粉末を用いた. 生成物は粉末 X 線回折法によって相同定を行い, 主成分が katoite であることを確認した. 高圧 Raman 分光法では, 圧力発生装置にダイヤモンドアンビルセル (DAC), 圧力媒体に Met-Et- H_2O , 圧力決定にルビー蛍光法を使用し, 10 GPa まで測定を行った.

【結果】 1.0 GPa において, 格子振動による明瞭な 2 つのバンドが 332 と 537 cm^{-1} に, OH 伸縮振動による単一のバンドが 3652 cm^{-1} に観察された. ピーク位置とピーク形状は常温常圧条件のスペクトルと良い一致を示した. 格子振動の振動モードは, 低波数側と高波数側がそれぞれ $\text{E}_g + \text{F}_2\text{g}$, $\text{A}_1\text{g} + \text{F}_2\text{g}$ に帰属され, OH 伸縮振動は $\text{A}_1\text{g} + 2\text{E}_g + 3\text{F}_2\text{g}$ に帰属された. 圧力増加に伴って, 格子振動の振動モードは正の圧力依存性, OH 伸縮振動は負の圧力依存性を示した. OH 伸縮振動の負の圧力依存性は, 圧力によって O_4H_4 四面体が収縮し四面体内の水素結合距離が短くなり, 結合力が強くなるためと考えられる. さらに, OH 伸縮振動のピーク位置の圧力変化量は 5 GPa 付近から増加する傾向を示した. また, 格子振動によるバンドの半値幅は 6 GPa から増加率が変化した.

【考察】 Katoite の構造は, 5 GPa 以上で立方晶系の空間群 $\text{Ia}3\text{d}$ (点群 Oh) から I-43d (点群 Td) に構造相転移するとされている (Lager et al., 2002). しかし, Oh から Td への対称性変化では振動モードは分裂しない. 一方, Oh から正方晶系の D_4h への対称性変化では, E_g モードは $\text{A}_1\text{g} + \text{B}_1\text{g}$, F_2g モードは $\text{B}_2\text{g} + \text{E}_g$ に分裂する. つまり, 格子振動の $\text{E}_g + \text{F}_2\text{g}$, $\text{A}_1\text{g} + \text{F}_2\text{g}$ バンドの半値幅が 6 GPa から大きく増加することは, 振動モードが分裂していることを示しており, Oh から D_4h への対称性の変化を示唆している. したがって, katoite では圧力増加に伴い O_4H_4 四面体内の水素結合が強まり, 6 GPa 付近で O_4H_4 四面体の対称性が Oh から D_4h に変化すると考えられる. 本研究の結果から, katoite の結晶構造は, 約 6 GPa で立方晶系から正方晶系に相転移する可能性が示された.

キーワード: katoite, 高圧 Raman 分光法, 構造相転移
Keywords: katoite, high-pressure Raman spectroscopy, phase transition