

CO₂を含むメラノフロジャイトの高温その場ラマン分光研究

High-temperature Raman spectroscopic study of CO₂-containing melanophlogite

*神崎 正美¹

*Masami Kanzaki¹

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University

緒言: メラノフロジャイトはシリカ鉱物の一種で、クラスレート構造を持つ。その構造は2種のカゴからなり、12個の5員環からなるM¹²カゴと、それにさらに2個の6員環が加わったM¹⁴カゴがある。過去の結晶構造解析からは、CO₂はより大きなM¹⁴カゴに主に入っていると考えられている。数年前に我々はCO₂を含むメラノフロジャイトに強くてブロードな低周波数ラマンピークがあることを発見した。このピークの原因を探るために、熱処理実験と1100 °Cまでの高温その場ラマン分光観察を行った。

実験方法: 顕微ラマンスペクトルはシングルモノクロメーター、CCD検出器と低周波数が測定できるOndax SureBlockフィルターからなる自家製のラマンシステムで取得した。熱処理にはマッフル炉を使い、その場観察にはワイヤーヒーターを使った。イタリアのFortunillo産の球状メラノフロジャイト単結晶を砕き、破片を実験に使用した。

結果と議論(低周波数ピークの起源): 熱処理実験において、950 °C 6 h保持条件では、CO₂の振動ラマンピーク (Fermi diad) 強度から判断して、ほとんどCO₂が脱ガスしたメラノフロジャイトが得られた。同時に低周波数ピークもほぼ消えた。より低温や短時間の条件ではまだ残っているCO₂の振動ピークが観察された。また、そのようにして得られた試料のCO₂振動ピークが分裂していることを新たに見出した。

その場高温観察においては、CO₂の総積分振動ピーク強度が450 °Cくらいから低下することが観察され、同時に低周波数ピークの強度も低下した。それらのピークは1100 °Cで完全に消えたが、メラノフロジャイト自体はまだ安定であった。これらの観察から、低周波数ピークはメラノフロジャイト自体ではなくて、CO₂に由来するものと結論づけた。そして、CO₂分子のカゴ内でのlibrationalとtranslationalモードが低周波数ピークの起源だと推定した。したがって、メラノフロジャイトの脱ガス過程は、CO₂の振動ピークだけではなくて、低周波数ピークを使っても調べることができることになる。

(CO₂振動ピークの分裂): その場観察から、450 °CくらいからCO₂振動ピークが分裂する (正確には新しいピークが高周波数側に出現して温度とともにその強度を増加させる) ことに気づいた。この分裂はある程度は急冷可能で、それは前述の熱処理実験の結果でも見られた。メラノフロジャイト中におけるCH₄とH₂Sの振動ピークについては、分裂があることが既に知られており、分子がM¹²とM¹⁴カゴ両方に入っているためと解釈されている。我々の観察したCO₂振動ピーク分裂も同様に解釈できるであろう。CO₂のピーク分裂については、極低温における1例を除いて、報告がこれまでなかった。我々の実験から、450 °C以上で最初M¹⁴カゴに入っていたCO₂が、高温になることで隣接するM¹²やM¹⁴カゴに移動できるようになり、M¹²カゴのCO₂振動ピークが出現したと解釈できる。M¹⁴カゴは隣のM¹⁴カゴと6員環を共有して1次元の鎖を作るので、M¹⁴からM¹⁴への移動は長距離の拡散となり、これが脱ガスに寄与する。一方で、M¹⁴からM¹²への移動はピーク分裂に寄与する。したがって、高温その場ラマン分光測定は、メラノフロジャイトにおけるCO₂ (および他のガス分子) の拡散を詳細に調べるために有用であると言える。

キーワード: 二酸化炭素含有メラノフロジャイト、高温その場ラマン分光、低周波数ラマン分光、包摂化合物、脱ガス過程

Keywords: CO₂-containing melanophlogite, In-situ high-temperature Raman spectroscopy, Low-frequency Raman spectroscopy, clathrasil, degassing process

