AIPO₄モガナイト相における相転移:高温その場ラマン分光法による研究 Phase transiton of AIPO₄-moganite: In-situ high-temperature Raman spectroscopic study

*神崎 正美¹

*Masami Kanzaki¹

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Matereials, Okayama University

Moganite構造のAIPO₄が高圧相の1つとして発見された(Kanzaki and Xue, 2012)。MoganiteはSiO₂のレア な多形の1つであり、その構造は石英(の双晶)と密接な関係がある。SiO₂やAIPO₄の多形と同様に、温度によ る変位型相転移が予想される。SiO₂-moganiteについては既に相転移が報告されている(Heaney et al., 2007)。SiO₂-moganiteは単相を得ることが困難なためにラマンおよび回折実験で良質のデータを得ることが 難しい。AIPO₄-moganiteは単相として合成できる利点があるが、常圧では準安定である(この点はSiO₂-moganiteも同じであるが)。本研究ではAIPO₄-moganiteにおける相転移の存在を確かめるために、高温その 場ラマン測定を800 °Cまで常圧で行った。なお、2011年の同セッションの講演でこの相転移に簡単に触れて いるが、今回は測定をやり直し、低周波数におけるソフトモードの存在についても調べた。

使ったAIPO₄-moganite相は以前に5 GPa, 1500 °Cで合成したものである(Kanzaki and Xue, 2012)。加熱に はワイヤーヒーターを使った(Kanzaki et al., 2012)。温度校正には5~6種類の融点既知の物質を使った。ラマ ン測定には自家製の共焦点顕微ラマン分光法システムを使った(488 nmレーザー, ~80 mW, f=500 mmポリク ロメーター、液体窒素冷却CCD検出器)。最初は100 cm⁻¹以上の周波数領域での測定を行ったが、その後、低 周波数領域の測定ができるようになり、室温において2つのラマンピーク(約60と73 cm⁻¹)を新たに見つけた (2016年同セッション講演参照)。これらのピークがソフトモードかどうかを調べるために100 cm⁻¹以下領 域の高温測定を追加で実施した。アンチストークス側も同時に測定することで、ラマンピークを装置起因ノイ ズと区別した。室温から25 °Cステップで800 °Cまでの昇温過程で測定した。

100 cm⁻¹以上の周波数領域で測定したラマンスペクトルを解析したところ、いくつかのピークが温度ととも にわずかに低周波数側にシフトすることが観察され、425 °C付近でシフト方向が反転するか、ほぼ一定に なった。しかし不連続は見つからなかった。これらのハードモードの結果から、高次の相転移の存在が明らか となり、転移点は約425 °Cと推定された。一方、100 cm⁻¹以下における測定では、73 cm⁻¹ピークは温度とと もに大きく低周波数側へシフトし、同時にピーク幅が急激に増加することが観察された。約475 °Cではピーク は消失した。これらの結果から73 cm⁻¹ピークはソフトモードと考えられる。一方、60 cm⁻¹のピークは、温度 により少し低周波数にシフトし、73 cm⁻¹ピークと一時オーバーラップするが、73 cm⁻¹ピーク消失後も残 り、温度によるシフトはほぼ一定になった。こちらは上記ハードモードの振る舞いとよく似ている。800 °C付 近では常圧安定相であるberlinite(石英相)の出現が観察された。

本研究でAIPO₄-moganite相においても高次の相転移が存在することが確認された。また、ソフトモードを観察することができた。SiO₂-moganiteについてはハードモードの測定結果があり、転移点は~570 Kとされている(Heaney et al., 2007)。低周波数領域が測定されていないこともあり、ソフトモードは観察されていないが、AIPO₄同様にソフトモードが存在する可能性がある。なお、ハードモードとソフトモードで転移温度が異なるが(425 °C vs 475 °C)、これは後者の測定時間間隔が短かったため、測定上の問題(熱的非平衡)である可能性が高い。今回の実験はberliniteが生じたために加熱過程のみであったが、冷却過程での測定を含め研究を続ける予定である。

Heaney, P.J. et al. (2007) Am. Mineral., 92, 631 Kanzaki, M. and Xue, X. (2012) Inorg. Chem., 51, 6164 Kanzaki, M. et al. (2012) J. Min. Petrol. Sci., 107, 114 キーワード:モガナイト型AIPO4、ソフトモード、ラマン分光法 Keywords: AIPO4-moganite, soft mode, Raman spectroscopy