

CaGeO₃ 構造相転移の観察

Structural Phase Transition in CaGeO₃

小野重明

独立行政法人海洋研究開発機構

ガーネット構造からペロフスカイト構造への相転移は、地球内部の構造や進化を理解する上で、極めて重要な現象であることが知られていて、これまで、この相転移様式に関する数多くの研究が行われてきた。特に MgSiO₃ や CaSiO₃ は、地球マントルを構成する代表的な鉱物であり、これらの鉱物が、地球内部に相当する高温高压条件において、ガーネット構造やペロフスカイト構造をとりうる事はよく知られている。ABO₃ 物質は、MgSiO₃ や CaSiO₃ の良いアナログ物質であり、本研究では CaGeO₃ について研究を行った。

実験は、AR-NE7A で行い、ハッチ内に設置されているマルチアンビル型高压発生装置を用い、高温高压条件での X 線その場測定を試みた。実験試料は、合成した Wollastonite 型 CaGeO₃ 粉末を用い、試料容器中の発生圧力を見積もるために白金の粉末を使用した。測定した白金の体積と、熱電対で測定した試料温度を、白金の状態方程式へ組み込み、その結果から、発生した試料容器中の圧力を見積もった。実験手順においては、従来のクエンチ法と同様の手順で、加圧→加熱→減圧のサイクルで行った。これは、構造相転移におけるカイネティクスの影響を極力抑え、熱力学的な相転移境界を精密に決定するための工夫である。

およそ、30回の実験を行い、ガーネット構造からペロフスカイト構造への相転移境界を精密に決定した。我々の実験結果から見積もられた相転移圧力は、過去のクエンチ法による研究[1]や X 線その場観察法による研究[2]と、ほぼ同じ値 (~6GPa) を得た[3]。しかしながら、相転移境界の傾き(温度依存性)は、過去の高压実験研究[1,2]に比べて、2~3倍の値を示した[3]。一般的に、過去のクエンチ法から得られた結果は、大きな誤差を含んでいることが知られていて、我々の値と差異は、予想された範囲に収まっている。ところが、過去の X 線その場観察法との差異は無視できない。この差異の原因は、構造相転移におけるカイネティクス効果の影響が無視できないためであると予想される。一方、過去に報告された熱力学的考察から得られた相転移境界の傾き[1]は、我々の実験から得られた値と、極めて良い一致を示した。

References

- [1] Ross et al. (1986) J. Geophys. Res., 91, 4685–4696.
- [2] Susaki et al. (1985) Geophys. Res. Lett., 12, 729–732.
- [3] Ono et al. (2011) Phys. Chem. Minerals, 38, 735–740.