

解 説

地球マントル鉱物の高圧ラマン分光法を用いた
グリュネイゼン定数の決定と熱容量計算

梶谷 浩

学習院大学理学部化学科

(受取日: 2022年10月8日, 受理日: 2022年11月25日)

Determination of Grüneisen Parameter using
High-pressure Raman Spectroscopy and Heat Capacity Calculation
of Earth's Mantle Minerals

Hiroshi Kojitani

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University

(Received Oct. 8, 2022; Accepted Nov. 25, 2022)

Measurement temperature ranges of isobaric heat capacities (C_P) and thermal expansivities (α) of high-pressure stable materials such as Earth's mantle minerals are usually limited due to breakdown of the crystal structures, back transformation to lower pressure phases or amorphization by heating at 1 atm. In this study, α and C_P at 1 atm and high temperatures were theoretically calculated based on lattice vibrational information. Pressure dependences of vibrational frequencies of the mantle minerals were measured by high-pressure micro-Raman spectroscopy using a diamond anvil cell high-pressure apparatus. Thermal Grüneisen parameter (γ_{th}) was determined by weighted average of mode Grüneisen parameters derived from the pressure dependence of the vibrational frequencies. The obtained γ_{th} was applied to α calculation using the Grüneisen relation equation. Furthermore, C_P was calculated by lattice vibrational model calculation using the Kieffer model, in which the obtained α was used to calculate anharmonic contribution. The calculated C_P values show good agreement with the measured ones. The series of calculations of α and C_P enables us to make reliable extrapolation of measured C_P and α data to higher temperatures than maximum measurement temperature. Keywords: heat capacity, thermal expansivity, high-pressure Raman spectroscopy, Grüneisen parameter, lattice vibrational model calculation, Kieffer model.

1. はじめに

地球の内部は高圧と高温の世界であるため、地球内部を構成している物質を直接採取することは非常に困難である。そこで、地球内部がどのような物質から成っているのかを知るための手段として、実験室で地球内部と同じ圧力や温度を再現することによる実験岩石学的手法がまず挙げられる。さらにそれに加えて、高圧実験で明らかになった様々な高圧相について高圧高温下における安定性を熱力学的に検討する手法がある。

物質の熱力学的安定性を検討するためには、圧力と温度の関数で表されるギブスエネルギー

$$G(P,T) = \Delta_f H^\circ(T) - TS^\circ(T) + \int_{1\text{atm}}^P V(p,T) dp \quad (1)$$

を用いる。ここで、 $\Delta_f H^\circ(T)$ と $S^\circ(T)$ は、それぞれ1 atm、温度 T での生成エンタルピーとエントロピーである。また、

$V(p,T)$ は圧力 p 、温度 T での体積である。基準を1 atm、298 Kに取り直すと、 $\Delta_f H^\circ(T)$ と $S^\circ(T)$ は、

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + \int_{298}^T C_P dT \quad (2)$$

$$S^\circ(T) = S^\circ(298) + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT \quad (3)$$

と表される。ここで、 C_P は定圧熱容量である。したがって、様々な温度 T でのギブスエネルギーを求めるためには、 C_P が必要となる。

地球のマントルはケイ酸塩や酸化物から構成されていると考えられている。それらのマントル鉱物の多くは、高圧合成によりその構造を凍結した状態で1気圧下に回収することができる。このため、マントル鉱物の C_P を実測することは可能である。しかしながら、本来は高圧下で安定であるため、1気圧下での加熱により結晶構造の崩壊や低圧相

への後戻り転移が引き起こされる。例えば、下部マントルの最主要構成鉱物と考えられているペロブスカイト型 MgSiO_3 は 1 気圧、約 400 K 以上での加熱によりアモルファス化してしまう。このことから、高压で安定なマントル鉱物の C_P を実測できる最高温度はそれほど高くはない。したがって、マントルの圧力温度条件でのギブスエネルギーを計算するためには、実測による C_P データを高温側へ大きく外挿することが必要となる。従来は、経験的な C_P の温度多項式^{1,2)}を実測データに最小二乗フィットさせたものにより高温外挿が行われていた。しかし、それらの式に理論的な根拠はなく、より高温での外挿値には大きな不確かさが伴っていた。そこで、筆者はより信頼性の高い高温外挿を行うため、実測の C_P データおよび格子振動の情報に基づいて、理論的に C_P を推定する方法の開発を進めてきた。本稿では、その手法についての解説を行う。

2. グリーンアイゼン定数

C_P は、準調和近似を仮定すると

$$C_P = C_V + \alpha^2 K_T V T \quad (4)$$

により計算される。ここで、 C_V 、 α 、 K_T 、 V はそれぞれ定積熱容量、熱膨張率、等温体積弾性率、体積である。式(4)の右辺第 1 項は調和振動による熱容量への寄与、第 2 項は非調和効果による寄与である。室温での K_T は放射光を用いた高压その場観察実験により、比較的精度よく決定することができる。一方、1 気圧下での高温 X 線回折測定によりマントル鉱物の α を決定しようとする場合も、 C_P と同様に加熱による結晶構造の崩壊を防ぐため、測定温度範囲は比較的低温に限られたものとなる。したがって、 C_P の理論計算による高温外挿を行うためには、 α を理論的に高温外挿することも同時に必要となってくる。グリーンアイゼンの関係式によると、上述の C_V 、 α 、 K_T 、 V の間には

$$\alpha(T) = \frac{\gamma_{\text{th}} C_V(T)}{K_T(T) V(T)} \quad (5)$$

の関係がある。 γ_{th} は、熱的グリーンアイゼン定数と呼ばれ、非調和効果の大きさの程度を表す。この γ_{th} がわかれば、式(5)に基づいて α を理論的に導くことが可能となる。

結晶性物質の格子振動において、基本格子 (primitive lattice) 中に n 個の原子が存在している場合、 $3n$ 個の振動の種類 (これを振動モードと呼ぶ) が許される。 i 番目の振動モードにおいて、そのモード固有のグリーンアイゼン定数であるモードグリーンアイゼン定数 (γ_i) は、格子振動の振動数 (ω_i) の体積依存性により次のように定義される。

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \right)_T \quad (6)$$

この γ_i を用いると、 γ_{th} は

$$\gamma_{\text{th}} = \frac{\sum_{i=1}^{3n} \gamma_i C_{V,i}}{\sum_{i=1}^{3n} C_{V,i}} \quad (7)$$

により求められる。 $C_{V,i}$ は i 番目の振動モードによる C_V への寄与であり、アインシュタイン関数:

$$C_{V,i} = \varepsilon \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right) = \frac{(\hbar \omega_i / kT)^2 \exp(\hbar \omega_i / kT)}{[\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1]^2} \quad (8)$$

により計算される。 ω_i は角振動数で表される振動数、 $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数、 k はボルツマン定数である。つまり、 γ_{th} は $C_{V,i}$ の重み付けによる γ_i の加重平均として得られる。ここで、式(6)は

$$\gamma_i = \frac{\frac{1}{\omega_i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial P} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{K_T}{\omega_i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial P} \right)_T \quad (9)$$

のように変形することができる。したがって、 K_T や ω_i に加えて格子振動の振動数の圧力依存性である $(\partial \omega_i / \partial P)_T$ がわかれば、式(9)からモードグリーンアイゼン定数 γ_i が、さらに式(7)により γ_{th} が得られる。 $(\partial \omega_i / \partial P)_T$ は、格子振動の振動数そのものを観測するラマン分光測定を高压下で行い、圧力を変化させたときの様々な振動モードの振動数の変化を実測することにより決定できる。

3. 高压ラマン分光測定

3.1 高压ラマン分光測定法

ラマン分光測定には、顕微ラマン分光装置 (日本分光 NRS-3100) を使用した。励起光は Nd-YAG レーザー (波長 532 nm) で、レイリー散乱光はエッジフィルターによりカットされた。データは、20~60 秒の露光時間による測定を 3 回積算することにより取得した。ラマンシフトの波数は、Ne の輝線およびインデンのラマンピークにより校正した。

試料の加圧は、ダイヤモンドアンビル高压発生装置を用いて行った。金属製の板 (ガスケット) に開けた直径 0.2 mm の穴の中に試料と圧力測定用ルビーの結晶粒そして圧力媒体を入れ、それらを対向させた 2 つのダイヤモンドアンビルで挟み込んでいくことにより加圧を行った (Fig.1)。ダイヤモンドアンビルの先端径は 0.6 mm であり、ガスケットには初期厚さ 0.25 mm のステンレス鋼 SUS304 を用いた。圧力は、ルビー-R1 線の波長の圧力依存性³⁾を用いて決定した。また、圧力媒体にはメタノール:エタノール = 4:1 混合溶液を用いた。この圧力媒体は約 10 GPa までは固化せず、試料を静水圧下で圧縮することができる。

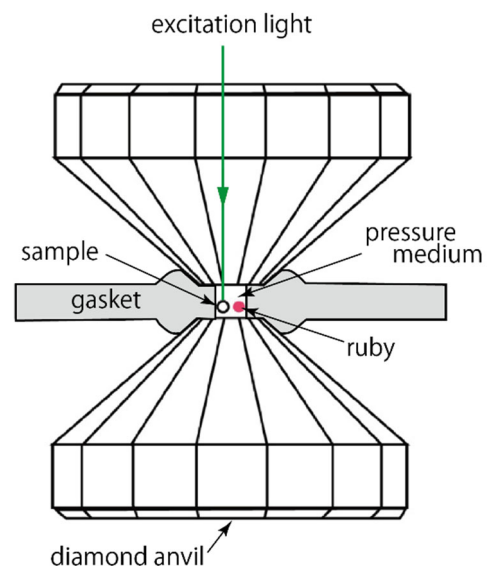


Fig.1 High-pressure Raman spectroscopy using a diamond anvil cell high-pressure apparatus.

3.2 実験によるグリューナイゼン定数の決定

Fig.2 に例として高圧ラマン分光測定によって観測された α -PbO₂ 型 TiO₂ の様々な圧力におけるラマンスペクトル⁴⁾を示す。また、Fig.3 には、 α -PbO₂ 型 TiO₂ の各ラマンピークの波数、すなわち格子振動の振動数、の圧力による変化⁴⁾がプロットされている。なお、ラマン分光の観測値である波数 ν_i と角振動数 ω_i の間には、 $\omega_i = 2\pi c\nu_i$ の関係がある。 c は光速である。したがって、式(9)の ω_i を ν_i に置き換えても同じ γ_i 値を与える。

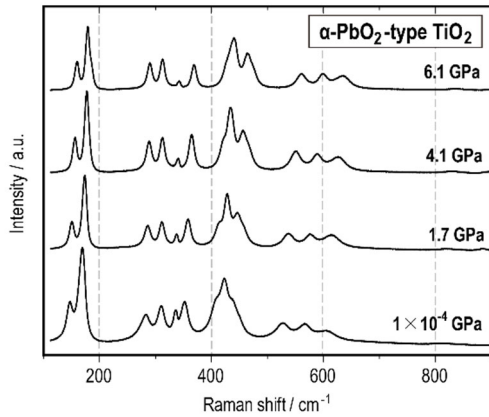


Fig.2 Raman spectra of α -PbO₂-type TiO₂ observed at 1 × 10⁻⁴, 1.7, 4.1 and 6.1 GPa.

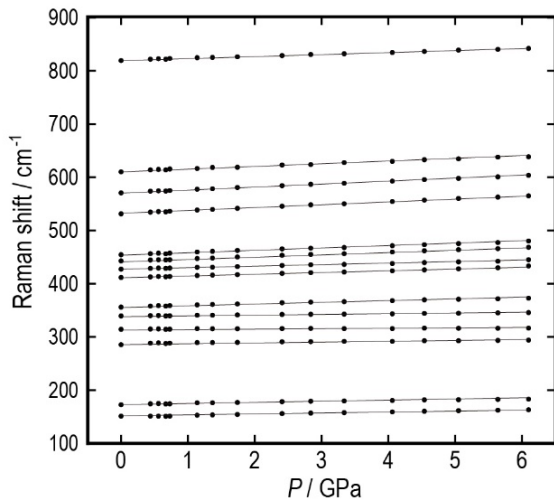


Fig.3 Pressure dependences of lattice vibrational frequencies of α -PbO₂-type TiO₂.

各ラマンピークの波数は、圧力の上昇に伴って直線的に増加している。そこで、各ラマンピークにおいて一次関数を P - ν_i データに最小二乗フィットして得られる傾きから室温での $(\partial\nu_i/\partial P)_T$ 、すなわち $(\partial\omega_i/\partial P)_T$ が、さらに式(9)により γ_i が決定できる。

また、格子力学計算や DFT 計算による振動モード解析から、観測された各ラマンピークに対して振動モードが帰属される。しかしながら、ラマン分光測定により観測される振動モードは、全振動モードの一部でしかない。このため、式(7)により γ_{th} を求めるためには、ラマン活性ではない振動モードやラマン活性であっても観測されない振動モードについての γ_i を推定する必要がある。そこで、類似した原子の動きを示す振動モードは同じ γ_i を持つと仮定することによって全ての振動モードに γ_i を割り振り、その加重平均により γ_{th} が求められる。⁵⁾

4. 熱容量の格子振動モデル計算

4.1 キーファーモデルを用いた定積熱容量の計算

調和振動による定積熱容量 C_V は、

$$C_V = \int_0^{\omega_{\max}} \varepsilon\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) g(\omega) d\omega \quad (10)$$

により計算される。 $\varepsilon(\hbar\omega/kT)$ は式(8)のアインシュタイン関数、 $g(\omega)$ は振動の状態密度である。この $g(\omega)$ を表すモデルとして、デバイモデルが良く知られている。デバイモデルは、最大の格子振動の振動数に \hbar/k を掛けたデバイ温度 θ_D と呼ばれる変数だけで扱えるため、一般的に用いられることが多い。しかしながら、複雑な結晶構造を持つケイ酸塩や酸化物などの振動の状態密度は、デバイモデルによる表現とかなり異なる。このため、主にケイ酸塩や酸化物からなるマントル構成物質の振動の状態密度をより実際のものに近づけた表現にするため、Fig.4 に示したキーファーモデル⁶⁻¹⁰⁾が用いられる。 $3n$ 個ある格子振動モードのうち、3 個は音響モード (Fig.4 の TA1, TA2 および LA で示される振動モード)、残りの $3n-3$ 個は光学モードに分類される。キーファーモデルでは、音響モードと光学モードを別々に取り扱う。音響モードは、弾性波が伝わる時の原子の変位による格子振動であるため、連続弾性体を仮定しているデバイモデルと同じデバイ振動子により表現される。一方、光学モードにおいては、Fig.4(a)の分散関係に示されるように各光学モードの振動数はブリルアンゾーン内で変化するため、複数の振動モードが重なり合って分布している。こ

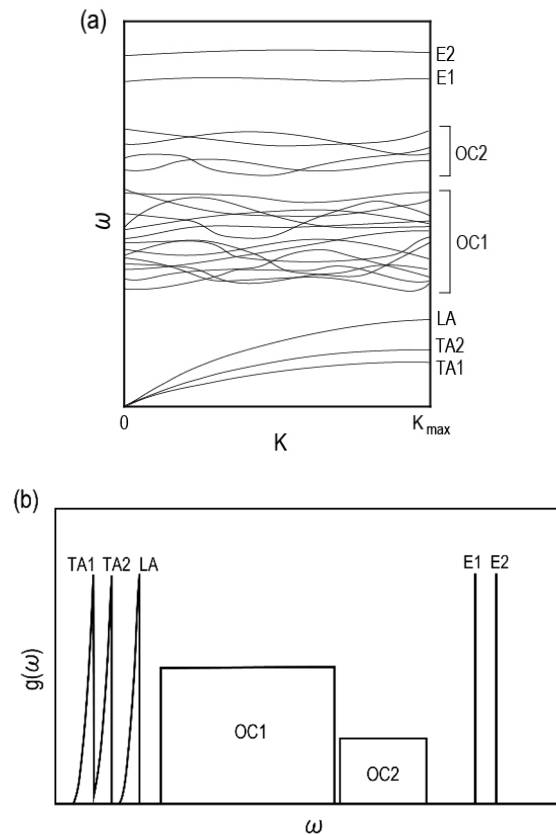


Fig.4 Dispersion relations (a) and representation of vibrational density of states using Kieffer model (b). TA1, TA2 and LA represent two transverse and one longitudinal acoustic modes, respectively. The rectangles labeled OC1 and OC2 are optic continua. Lines E1 and E2 are optic modes treated as Einstein oscillator.

のことから、それらの振動モードが一様に分布していると仮定し、**Fig.4(b)**の長方形により示される光学連続体として状態密度を表現する。また、**Fig.4(a)**の E1, E2 で示されるモードのように Brillouin ゾーン内においてほぼ一定の振動数を示す場合に限り、アインシュタイン振動子として光学連続体から独立させて扱うことができる。各音響モードのカットオフ振動数（最大の振動数）は超音波測定や Brillouin 散乱測定による縦波・横波の伝播速度から決定できる。光学連続体の数やそれらの振動数の分布範囲をモデル化する際は、ラマン分光測定や赤外線吸収スペクトル測定により観測される Brillouin ゾーン中心 (**Fig.4(a)**の $\mathbf{K}=0$) での格子振動の振動数、および格子力学計算などによる振動モード解析を参考にする。

約 200 K 以下では、式(4)の第 2 項で示される非調和効果は無視できるくらいに小さくなるため、 C_P と C_V は等しいとみなせる。そこで、キフアーモデルにより計算される C_V が、約 200 K 以下の低温で測定された C_P を再現するように格子振動の状態密度、特に光学連続体の振動数の上限と下限を微調整する。**Fig.5** に調整後の状態密度モデルを使って計算したスピネル型 Mg_2SiO_4 の C_V と実測による低温 C_P ¹¹⁾ との比較例を示す。スピネル型 Mg_2SiO_4 は、上部マントルの構成鉱物であるカンラン石の高压多形であり、マントル遷移層の主要構成鉱物であると考えられているリングウッドイトの Mg_2SiO_4 端成分である。計算による C_V は、200 K 以下において実測 C_P をよく再現している。

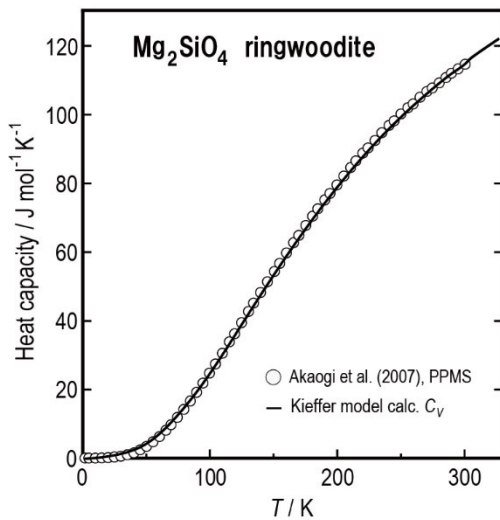


Fig.5 Comparison between isochoric heat capacity (C_V) calculated using the Kieffer model and low temperature isobaric heat capacity (C_P) measured by the thermal relaxation method¹¹⁾ of spinel-type Mg_2SiO_4 (ringwoodite).

4.2 熱膨張率の計算

得られた C_V は、式(5)による理論的な α の推定に適用される。式(5)の右辺に γ_{th} , C_V , K_T , V を代入すれば単純に α が計算されるわけではない。まず、温度 T での体積は

$$V(T) = V(298) \cdot \exp \left[\int_{298}^T \alpha(T) dT \right] \quad (11)$$

により計算されるため、求めるべき α が式(5)の右辺にも含まれている。したがって、式(5)により解析的に α を求めることは困難となる。それから、温度 T における K_T は、

$$K_T(T) = K_T(298) + \left(\frac{\partial K_T}{\partial T} \right)_P (T - 298) \quad (12)$$

によって計算されるが、 K_T の温度微分である $(\partial K_T / \partial T)_P$ については、精度よく決定されていることはあまりない。そこで、熱力学関係式から導かれる

$$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T} \right)_P = - \overline{\alpha K_T} (K_T' + q^{\text{ht}} - 1) \quad (13)$$

の式¹²⁾ を用いて $(\partial K_T / \partial T)_P$ の推定を行う。 K_T' は K_T の圧力微分、 $\overline{\alpha K_T}$ はデバイ温度以上における αK_T の平均値である。ここでも計算上 α が必要となる。 q^{ht} は

$$q = \frac{d \ln \gamma_{\text{th}}}{d \ln V} \quad (14)$$

で表される γ_{th} の体積依存性についての高温での値であり、一般的には $q^{\text{ht}} = 1$ と仮定できる。¹²⁾ なお、式(14)から導かれる

$$\gamma_{\text{th}} = \gamma_{\text{th},0} \left(\frac{V}{V(298)} \right)^q \quad (15)$$

を用いて体積 V での γ_{th} が計算される。 $\gamma_{\text{th},0}$ は高压ラマン分光により室温(298 K)で決定される γ_{th} である。

上述のようなケースでは、以下に述べる反復計算による解法が有効である。⁴⁾ 最初のステップにおいて、適当な値を $(\partial K_T / \partial T)_P$ の初期値に与えておき、 $V(T)$ は温度によらず $V(298)$ で一定であるとして α を計算させる。そして、式(13)から新たな $(\partial K_T / \partial T)_P$ を求める。次のステップでは、得られた α と $(\partial K_T / \partial T)_P$ を使って $V(T)$ および $K_T(T)$ を計算させ、次の α を求める。これを繰り返していくと、 α と $(\partial K_T / \partial T)_P$ はある値に収束していく。5~10 回の反復計算により、 10^{-6} % 以内の相対残差で収束する。なお、収束値は $(\partial K_T / \partial T)_P$ の初期値に依存せず、計算誤差の範囲内で同じ値となる。**Fig.6** にこの方法を用いて計算したスピネル型 Mg_2SiO_4 の α を実測データ¹³⁾ と比較して示す。高压ラマン分光測定により決定された $\gamma_{\text{th}} = 1.1$,¹⁴⁾ および $K_T(298) = 184 \text{ GPa}$,¹⁵⁾ $K_T' = 4.8$,¹⁵⁾ $V(298) = 39.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ¹⁶⁾ を用いて計算される α は、高温 X 線回折測定により決定されたもの¹³⁾ と良い一致を示す。

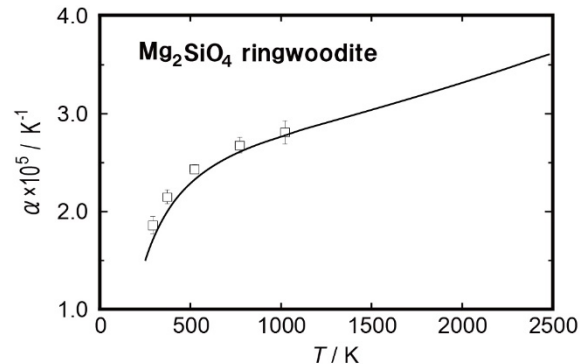


Fig.6 Thermal expansivity (α) of spinel-type Mg_2SiO_4 (ringwoodite). Solid curve shows α calculated by the method described in the text. Open squares are α determined by high-temperature X-ray diffraction measurements¹³⁾.

4.3 定圧熱容量の計算

高压ラマン分光測定から決定された γ_{th} とキフアーモデルを用いた格子振動モデル計算による $C_V(T)$ を利用することにより、グリーンアインゼンの関係式から $\alpha(T)$ と $(\partial K_T / \partial T)_P$ が最適化される。それと同時に $V(T)$ と $K_T(T)$ も求められることになる。そして、 $C_P(T)$ はそれら全てを用いて

式(4)により計算される。Fig.7にキファーモデルを用いた格子振動モデル計算によるスピネル型 Mg_2SiO_4 の C_V および C_P の計算結果を振動の状態密度モデルと併せて示す。振動の状態密度は、 C_V が 200 K 以下の実測 $C_P^{11)}$ を再現するようにモデル化されている。さらに、200~800 K の温度範囲においても、計算による C_P は実測による C_P データ^{11,17)} を測定誤差の範囲内でよく再現している。このことから、本稿の計算方法を用いることにより測定温度範囲を超えて高温側に外挿した C_P の信頼性は高いと考えられる。

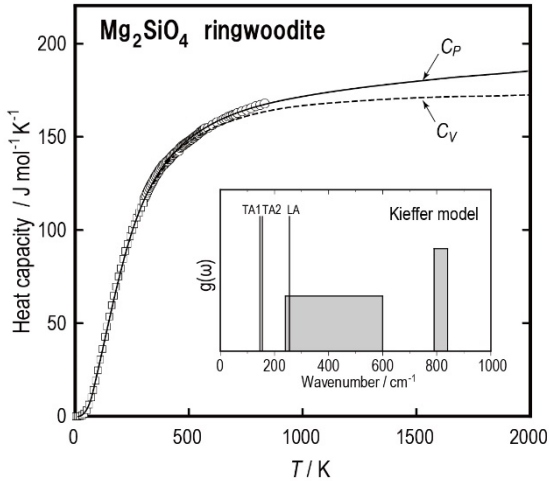


Fig.7 Result of heat capacity calculation of spinel-type Mg_2SiO_4 (ringwoodite) using the Kieffer model calculation. Solid and dashed curves show calculated isobaric heat capacity (C_P) and isochoric heat capacity (C_V), respectively. Open squares and open circles are C_P data measured by the thermal relaxation method¹¹⁾ and the differential scanning calorimetry,¹⁷⁾ respectively. Inset represents the vibrational density of states model of Mg_2SiO_4 ringwoodite.

5. おわりに

高圧ラマン分光測定では、数十 μm 程度の大きさの結晶粒があればラマンスペクトルを取得することができる。このため、1 気圧下への減圧により結晶構造が壊れてしまうような高圧安定物質においても、ダイヤモンドアンビルセル内でレーザー加熱などにより試料を高圧合成し、そのまま高圧ラマン分光測定を行うことも可能であろう。そこで、本稿で紹介した手法を用いれば、1 気圧下に急冷回収できない高圧安定物質の熱容量やエントロピーを推定することができると思われる。

また、 α や K_T , K_T' , $(\partial K_T / \partial T)_P$ といった熱弾性パラメータは、お互いが複雑に関連し合っており、その関係性を満たすように α と $(\partial K_T / \partial T)_P$ を最適化するのがこの手法の特徴である。これらの熱弾性パラメータは、 C_P の計算だけではなく、式(1)の $\int V(p, T) dp$ 項を計算するための状態方程式にも適用されることになる。そのため、最適化された熱弾性パラメータは、実測の C_P のみならず高圧高温実験による P - V - T データをも再現することが要求される。このことから、地球マントルの圧力温度条件において信頼性の高いマントル鉱物の $G(P, T)$ を計算するためには、使用される熱力学データセットの自己調和性が鍵となると言っても過言ではない。本研究による α や $(\partial K_T / \partial T)_P$ の推定方法を P - V - T データを用いた状態方程式の精密化に組み込むなどの改良を行い、自己調和した熱力学データセットを評価することが今後の課題となるであろう。

謝 辞

本研究を進める上で赤荻正樹 学習院大学名誉教授から様々な助言をいただきました。また、高圧ラマン分光測定や定圧熱容量測定は、研究室の学生達の協力により行われました。これらの方々に深く感謝申し上げます。本研究の一部は、JSPS 科研費 15K05347 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) J. L. Haas, Jr. and J. R. Fisher, *Am. J. Sci.* **276**, 525-545 (1976).
- 2) R. G. Berman and T. H. Brown, *Contrib. Mineral. Petrol.* **89**, 168-183 (1985).
- 3) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774-2780 (1975).
- 4) H. Kojitani, M. Yamazaki, M. Kojima, Y. Inaguma, D. Mori, and M. Akaogi, *Phys. Chem. Miner.* **45**, 963-980 (2018).
- 5) H. Kojitani, D. M. Töbrens, and M. Akaogi, *Am. Miner.* **98**, 197-206 (2013).
- 6) S. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 1-19 (1979).
- 7) S. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 20-34 (1979).
- 8) S. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 35-59 (1979).
- 9) S. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **18**, 862-886 (1980).
- 10) S. Kieffer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **20**, 827-849 (1982).
- 11) M. Akaogi, H. Takayama, H. Kojitani, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Chem. Miner.* **34**, 169-183 (2007).
- 12) O. L. Anderson, *Equations of state of solids for geophysics and ceramic science*, Oxford University Press (2007).
- 13) I. Suzuki, E. Ohtani, and M. Kumazawa, *J. Phys. Earth* **27**, 53-61 (1979).
- 14) A. Chopelas, R. Boehler, and T. Ko, *Phys. Chem. Miner.* **21**, 351-359 (1994).
- 15) H. Kojitani, T. Inoue, and M. Akaogi, *J. Geophys. Res.* **121**, 729-742 (2016).
- 16) S. Sasaki, C. T. Prewitt, Y. Sato, and E. Ito, *J. Geophys. Res.* **87**, 7829-7832 (1982).
- 17) H. Kojitani, M. Oohata, T. Inoue, and M. Akaogi, *Am. Miner.* **97**, 1314-1319 (2012).



糀谷 浩
Hiroshi Kojitani
E-mail: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp