

口頭講演 | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2024年9月14日(土) 9:00 ~ 12:00 | 会場 ES024 東山キャンパス
R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物
座長: 則竹 史哉、永嶋 真理子、徳田 誠(熊本大学)

9:00 ~ 9:20

[R2-01] 配位水の脱水によって生じる含水鉱物の物性・構造の変化

「招待講演」

*山根 峻¹ (1. 東北大学)

9:20 ~ 9:35

[R2-02] Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程における相変化

*興野 純¹、山口 航佑¹、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹ (1. 筑波大学・生命環境系)

9:35 ~ 9:50

[R2-03] Alを含むorthoestatiteにおける水の溶解機構: NMR測定と第一原理計算による解明

*薛 献宇¹、神崎 正美¹、Yin Rongzhang² (1. 岡山大学、2. 北京大学)

9:50 ~ 10:05

[R2-04] フッ素アパタイト中の水素拡散における研磨状態の影響評価と拡散メカニズムの推定

「発表賞エントリー」

*吉元 史¹、坂口 勲²、伊藤 正一¹ (1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構)

10:05 ~ 10:20

[R2-05] 低圧 H_2 - H_2O 雰囲気下におけるフォルステライト蒸発の速度論

「発表賞エントリー」

*稲田 菜里¹、橘 省吾¹ (1. 東京大学)

10:20 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add] 休憩

10:30 ~ 10:45

[R2-06] 下部四万十層群佐伯亜層砂岩中に産するフランボイダルゲーサイトの成因

*大藤 弘明¹、小西 星良¹、山本 啓司² (1. 東北大・院理、2. 鹿児島大・理)

10:45 ~ 11:00

[R2-07] ウルトラナノライトの結晶化前駆現象: 火山ガラス中に見られる液相不混和

*無盡 真弓¹、松本 恵子²、三宅 亮³、伊神 洋平³、中村 美千彦¹、横尾 亮彦³、吉本 充宏⁴ (1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学、4. 山梨県富士山科学研究所)

11:00 ~ 11:15

[R2-08] 熱量測定による MgAl_2O_4 スピネルの陽イオン無秩序エンタルピーの制約

*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、西村 祐太¹、大平 格¹ (1. 学習院大学)

11:15 ~ 11:30

[R2-09] ペロブスカイト型 SrTiO_3 への Na^+ と K^+ の固溶について

北井 亮吾²、*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹ (1. 北大・院理、2. 北大・理)

11:30 ~ 11:45

[R2-10] ペロブスカイト構造を有する(Li,La)TiO₃のLi電導度測定値とSIMS測定中のLi移動の整合性に関する研究

*坂口 勲¹、大西 剛¹ (1. 物質・材料研究機構)

11:45 ~ 12:00

[R2-11] Fe-Ti-O 相の高圧構造転移機構

*山中 高光^{1,2}、服部 高典³、毛 河光¹ (1. 中国高圧科学技術研究中心、2. 大阪大学大学院理学研究科、3. 日本原子力研究所)

配位水の脱水によって生じる含水鉱物の物性・構造の変化

Changes of physical and structural properties of hydrous minerals induced by dehydration of coordinated water molecules

*山根 峻¹

*Ryo YAMANE¹

1. 東北大学

1. Tohoku University

最近、含水鉄(II)リン酸塩鉱物であるビビアナイト($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)に120°C程の低温加熱を施すことで、ビビアナイトがカチオンの電気化学的な挿入脱離に適した化学状態・構造に変化することが報告された[1]。この報告は、ビビアナイトの蓄電池正極材への応用を期待させる。

この低温加熱においてビビアナイトの2価の鉄は、鉄に配位する水分子の脱プロトンを伴って3価に酸化されるが、母構造はある程度(単位胞の相関程度)保持される。この低温加熱試料は常温常圧で放置しても復水が生じることはない。私は、[1]の研究から、含水鉱物の脱水を意図的に途中で中断し、それを常温常圧で取り出すことにより得られる、母物質とも、完全に脱水した(もしくは分解)生成物ともまた違った物性・構造、そしてそれに起因する機能性を持った物質群に着目している。中でも私は、配位水を含む物質に関心を持っている。配位水は、構造中の水としてよく注目されるゼオライト的な水よりも、骨格構造とより強く相互作用している。そのため配位水は、低温加熱において、ビビアナイトで見られたような骨格構造の化学状態を変えてしまうような反応にも関与しうるからである。

ここでは、母構造に対して脱水途中であり、次の条件を満たす状態を部分脱水生成物と呼ぶ：①構造中に配位水を含むこと②加熱、真空引きなどの操作を経て脱水させ、常温・常圧条件で放置したとき、例えば復水などで、母構造の含水量に戻らない状態。例えば、胆礬($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)は高校化学でも登場するような含水鉱物であるが、次の脱水過程を経る[2]： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$ 。3, 1水和物は部分的に脱水された状態であるが放置しておく、5水和物への復水が生じるため[2]、ここで想定する部分脱水生成物ではない。一方で例えばビビアナイトは低温加熱によりサンタバーバライトに変化し、120°Cでは $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ という化学組成で表される[1]。復水しないので、部分脱水生成物である。私の知る限り、部分脱水生成物の多くは加熱による脱水だと200°C程度までの低温加熱で得られ、X線回折パターンにおいて母構造と比べ、顕著にブロードなブラッグピークを示すか、明瞭なブラッグピークを示さない、構造にランダムネスを抱えた状態である。そしてさらに脱水が進む、もしくは完全に脱水し終わると、再び結晶性の高い構造を有する相が出現する。

これらのことから、低温加熱では母物質の構造からの大規模な再編成が起きず、部分脱水生成物は脱水による欠陥を内包したポーラスな構造的特徴を有するのではないかと考えている。

発表では、部分脱水生成物を考えるに至ったビビアナイトの電気化学・構造研究に関して概説し、部分脱水によってビビアナイトが獲得する物性(機能性)や構造的特徴について議論し、他の含水鉱物の部分脱水生成物についても現状わかっていることやビビアナイトの部分脱水生成物との類似点・相違点などを議論したい。

[1] Yamane, R. et al., PCCP. 25, 31346-31351 (2023)[2] Ferhcaud, C. et al., IMPRES. 073 (2013)

キーワード：含水鉱物、脱水、ビビアナイト、配位水

Keywords: hydrous mineral, dehydration, vivianite, coordinated water molecule

Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程における相変化

Phase change of priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ during thermal decomposition

*興野 純¹、山口 航佑¹、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹

*Atsushi KYONO¹, Kosuke Yamaguchi¹, Satoru Okada¹, Hiroki Hasegawa¹

1. 筑波大学・生命環境系

1. Life & Environmental Sciences, University of Tsukuba

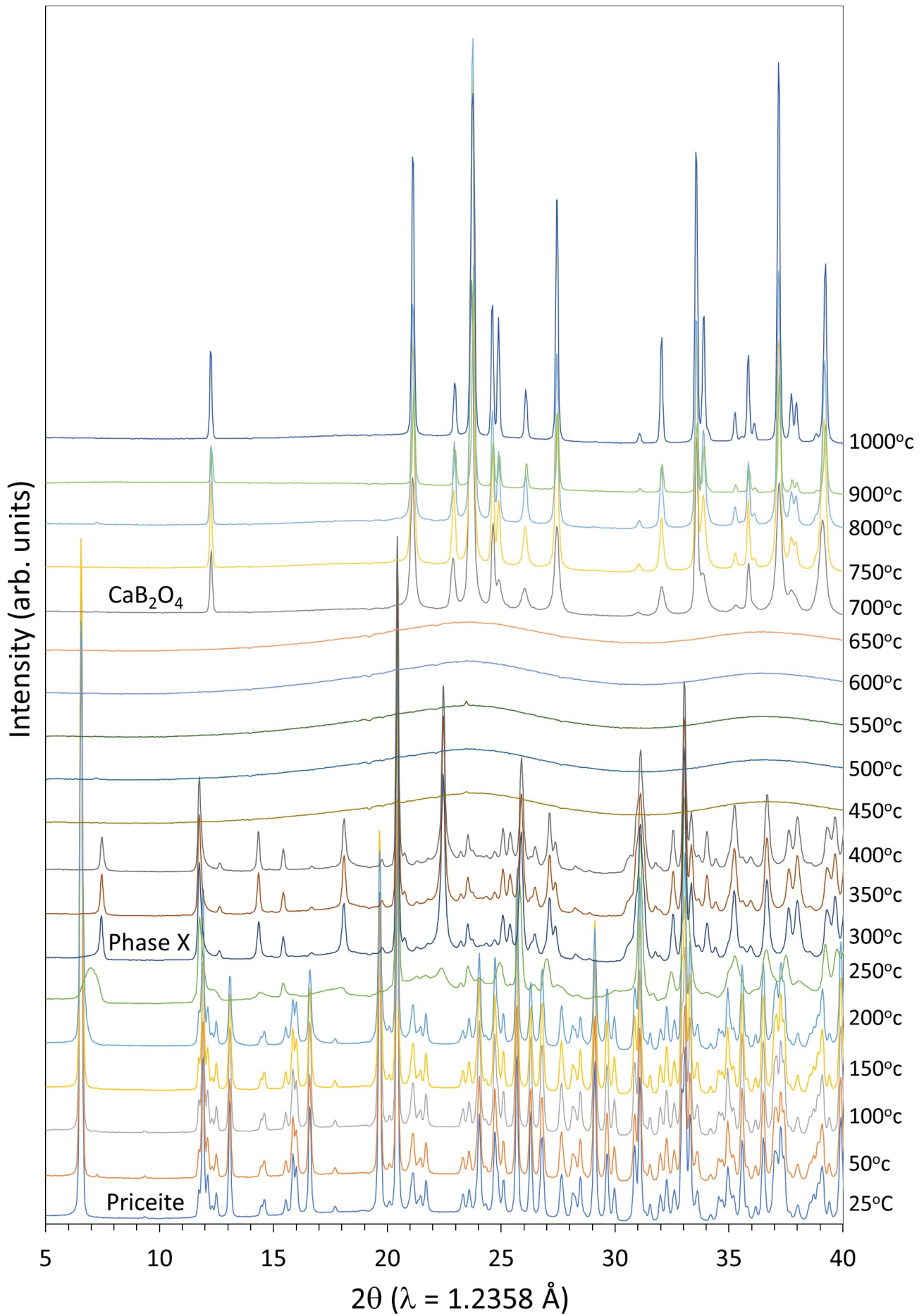
【はじめに】Cl炭素質コンドライトのホウ素濃度は0.78 ppmと僅かであり(Shearer & Simon, 2017), 地球のMORBのホウ素濃度も1 ppm以下と非常に少ない(Wunder et al., 2005). しかし, ホウ素は水に可溶であるため, MORBから海洋に到達すると徐々に海水に溶出し, 海水のホウ素濃度は4.5 ppmまで上昇する(Wunder et al., 2005). その後, 海洋堆積物や含水鉱物に取り込まれ大陸地殻まで運ばれると, 大陸地殻のホウ素濃度はさらに17 ppmに達する(Rudnick & Gao, 2014). インコンパティブル元素であるホウ素は, マグマ中ではメルトに濃集するため, 花崗岩質ペグマタイト中でのホウ素濃度は200 ppm以上に上昇する(Stiling et al., 2006; Simmons et al., 2016). その後, 花崗岩質ペグマタイトが地表で風化すると地表水に溶け出し, 最終的に盆地に濃集し, 大規模な非海洋性蒸発岩ホウ素鉱床を形成している(Helvaci & Palmer, 2017). ホウ酸塩鉱物は, これまでに299種類が報告されている(IMA Database). 近年, ホウ素鉱物の多様性は地質学的な時間と共に増加し, 高温変成作用を伴う超大陸の衝突時に加速することが提唱され(Grew et al., 2017), ホウ素鉱物の多様性メカニズムが注目されている(Kyono & Yamaguchi, 2024, AM in press). Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ は, 蒸発岩鉱床(Helvaci & Alonso, 2000)や熱水鉱床(Palache et al., 1951)など様々な地域から産出し, 日本からも岡山県布賀鉱山から報告されている(Kobayashi et al., 2017, JMPS). Priceiteは合成も容易である(Sun et al., 2011). しかしながら, priceiteの熱分解に伴う相変化は明らかになっていない. そこで, 本研究では, priceiteの熱分解に伴う相変化を, 熱分析, X線回折実験によって明らかにした.

【実験方法】カルフォルニア州Death Valley産のpriceiteと合成priceiteを実験に用いた. 合成priceiteは, 塩化カルシウム, ホウ酸, 水酸化ナトリウムをMilli-Q水に加え攪拌し, 150°Cで6時間加熱して合成した. 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は, 50°Cから1000°Cまでを昇温速度10°C/minで測定した. 高温ex-situ放射光X線回折実験の試料は, 粉末にしたpriceiteを白金るつぼに入れ50°Cから1000°Cの温度範囲をそれぞれ1時間大気下で加熱し作成した. 放射光粉末XRD測定は, KEK-PF BL8Bで行った.

【結果と考察】TG-DTAの結果, priceiteは120°Cから重量減少を開始し, 360°C付近までに1.0 H_2O 分の脱水が起きた $[\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5]$. その後, 連続的に重量が減少し, 430°Cから580°Cの間にすべての脱水酸基した $[\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{9.5}]$. 高温ex-situ X線回折の結果, priceiteは200°Cまでpriceiteの回折パターンを維持し, 250°Cから結晶相Xに変化した. その後, 400°Cまでは結晶相Xを示し, 450°Cで完全に非晶質化した. その後, 700°Cから CaB_2O_4 の回折パターンが出現し1000°Cまで継続した. Priceiteのホウ酸塩の基本構造単位(Fundamental building blocks; FBBs)は, Burns et al. (1995)の表記法に従うと $\langle 3\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ と表記される. これは3つの4配位のホウ酸(\Box)の環状構造($\langle 3\Box \rangle$)と, 一つの3配位のホウ酸(Δ)と二つの4配位のホウ酸($2\Box$)の環状構造($\langle \Delta 2\Box \rangle$)が, 一つのホウ酸を共有し二量体($\langle 3\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$)を構成している. このpriceiteが120°Cから脱水を開始し, 250°Cまではpriceiteの構造を維持するが, その後, 1.0 H_2O 分の脱水が起こり, 結晶相Xに変化している. 続いて, 結晶相Xの1.0 OH基分の脱水酸基が起こると非晶質相に変化している. そして, 580°Cでは無水の非晶質相($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{9.5}$)になるが, 700°Cで $\text{CaB}_2\text{O}_4 + 1/2\text{B}_2\text{O}_3$ に分解して CaB_2O_4 が結晶化している. CaB_2O_4 のホウ酸塩のFBBは, $\Delta - \Delta - \Delta$ と表記され, これは3配位のホウ酸(Δ)の鎖状構造である. Priceiteと CaB_2O_4 のFBBを比べると共通する構造単位はない. したがって, 結晶相X, 非晶質相を経て CaB_2O_4 になるまでに, priceiteの $\langle 3\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ のFBBは完全に再構成されると考えられる.

キーワード：Priceite、ホウ酸塩鉱物、熱分解、放射光X線回折

Keywords: Priceite, Borate mineral, Thermal decomposition, Synchrotron X-ray Diffraction



Alを含むorthoestatiteにおける水の溶解機構：NMR測定と第一原理計算による解明

The incorporation mechanisms of water in aluminous orthoestatite clarified via comprehensive NMR measurements and first-principles calculations

*薛 献宇¹、神崎 正美¹、Yin Rongzhang²

*Xianyu XUE¹, Masami Kanzaki¹, Rongzhang Yin²

1. 岡山大学、2. 北京大学

1. Okayama University, 2. Peking University

Alを含むorthoestatiteにおける水の溶解機構について、1.5 GPa and 900Cで合成した4～8 wt% Al₂O₃を含む、含水aluminous orthoestatiteにおける1次元および2次元¹H、²⁹Si、²⁷Al NMR測定、および第一原理計算により、明らかにした。従来仮定されていたH+AlによるSiまたは2Mgのcoupled substitutionよりも、Al近傍のM2欠陥に存在する(2H)_{M2}欠陥の方が重要であることが判明した。後者はAlとの相互作用により、2Hのうち一つのプロトンは、水素結合距離が長くなり、¹H化学シフトが小さくなり、OH伸縮振動周波数が大きくなることわかった(図参照)。他のAlを含むマントル鉱物においても、H+AlによるSiまたは2Mgのcoupled substitutionがよく仮定されるが、検証する必要があるであろう。なお、本第一原理計算により、これまで報告された、よりAl₂O₃含有量の少ないorthoestatiteや、天然輝石の赤外スペクトルの解釈にも制約を与えることができた。

キーワード：直方輝石、水、アルミニウム、核磁気共鳴、第一原理計算

Keywords: orthopyroxene, water, aluminum, NMR, first-principles calculation

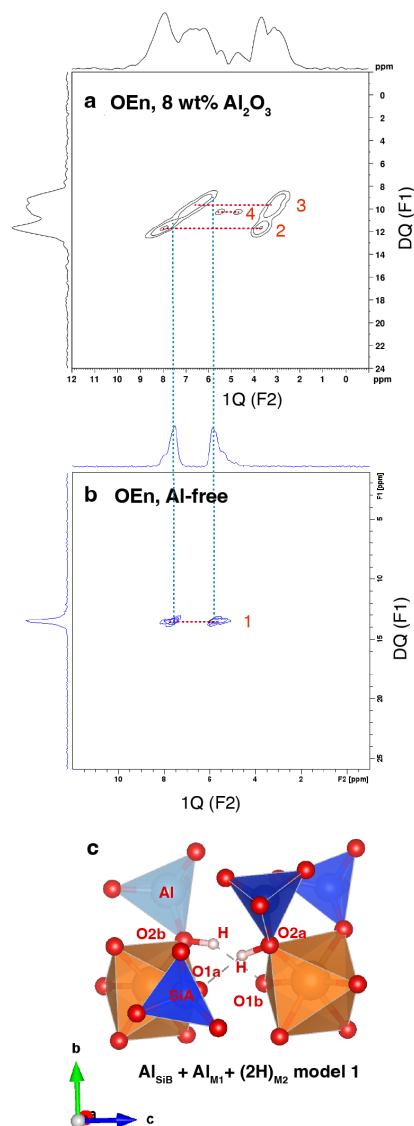


Figure. ¹H double-quantum (DQ)-single quantum (1Q) correlation MAS NMR spectrum for hydrous aluminous OEn with 8 wt% Al₂O₃ synthesized at 1.5 GPa and 900°C (a), compared with that for a hydrous MgSiO₃ OEn synthesized at 7 GPa and 1200°C (b). The horizontal dashed lines connect the observed proton pairs (labelled pair 1 to 4). Vertical lines are guides for the proton pair 1. Also shown in (c) is an example of energetically favorable 2H in an M₂ vacancy ((2H)_{M2}) model for aluminous OEn from first-principles calculation. The Al^{IV}-O_{2b}-H...O_{1b} linkage yields smaller ¹H chemical shift and higher OH stretching frequency than (2H)_{M2} defects in Al-free OEn.

フッ素アパタイト中の水素拡散における研磨状態の影響評価と拡散メカニズムの推定

Evaluation of the influence of polishing condition on hydrogen diffusion in fluorapatite and estimation of the diffusion mechanism

*吉元 史¹、坂口 勲²、伊藤 正一¹

*Chikashi Yoshimoto¹, Isao Sakaguchi², Shoichi Itoh¹

1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構

1. Kyoto University, 2. NIMS

含水鉱物の水素同位体組成は地球などの太陽系天体における水の起源・進化を評価するための指標として利用されてきた。アパタイトは構造中にヒドロキシ基として水素を含んでおり、太陽系のさまざまな惑星天体に遍在している。アパタイトは他の含水鉱物に比べて変成・変質に強いいため水素同位体組成を測定する対象として有用である。しかし、アパタイト中の水素同位体組成は拡散現象によって形成時の組成から変化し得るにも拘らず、拡散が起きていない仮定のもとアパタイト水素同位体組成が測定されてきた。したがって、太陽系天体の水の起源・進化を制約するには、実験により拡散係数を求め、アパタイト中の水素同位体組成変化を評価する必要がある。先行研究のHigashi et al. (2017)では、²H₂Oを拡散源としてフッ素アパタイトのフロー型の拡散実験を行い、二次イオン質量分析計 (SIMS) による深さ方向分析によってc軸に平行な方向の拡散プロファイルを取得し、500 °C、600 °C、700 °Cにおける拡散係数を求めた。先行研究では拡散プロファイルの表面付近でのみのフィッティングから拡散係数を求めている。このことから研磨による傷や結晶の持つ欠陥等を通して早く拡散し(高速拡散)、格子拡散の拡散係数を得られていないことが考えられる。つまり、格子拡散と高速拡散の加重平均となり、自己拡散係数を正確に推定できていない可能性があった。そこで本研究では、先行研究での研磨よりさらに粒度の低い振動研磨法で実験試料の最終研磨を行い、アパタイト表面での損傷を軽減することを試みた。550 °C、600 °C、650 °C、700 °Cの各温度で²H₂Oを拡散源としたc軸方向の実験により得られた試料に対してSIMSを用いて深さ方向の拡散プロファイルを取得した。フィックの第二法則に基づいたフィッティングでは、すべての条件で表面のみならずよくあうフィッティング結果がえられ、550-700°Cでの拡散係数の温度依存性は以下のように得られた。

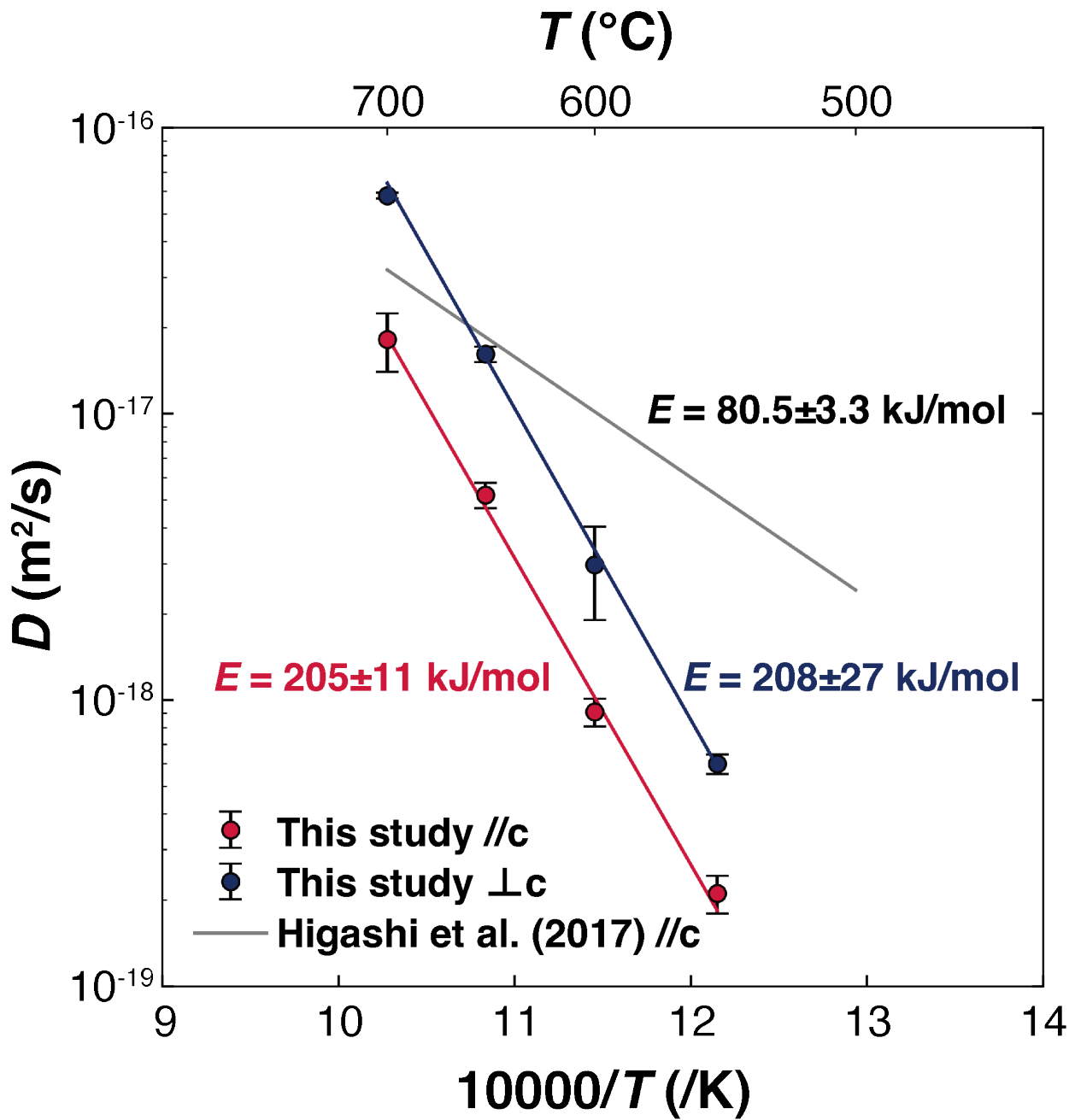
$$D=1.89 \times 10^{-6} \exp(-(205 \pm 11 [\text{kJ/mol}])/RT) [\text{m}^2/\text{s}]$$

これは、Higashi et al. (2017) によって報告された高速拡散の影響が減少していることを示している。これらの拡散係数は、格子拡散によるアパタイト中の水素自己拡散係数であり、代わりに採用されるべきである。また、拡散の活性化エネルギーはwet条件下での酸素拡散(Farver and Giletti, 1989)と一致したことから、アパタイト中では酸素と同様のメカニズムで水素が拡散することが示唆された。さらに、より詳細な拡散メカニズムの議論および、拡散係数の天然への適用のためにc軸方向に加えてc軸に垂直な方向の拡散係数の取得c軸鉛直方向の実験を試みたが、フィッティングの合う領域は表面付近のみであった。確度の良い拡散係数を得るため、700 °Cでのwet flowによるプレアニールを行い、更なる転位の除去を試みた。フィッティングはよく合い、さらにプレアニールを行っていない実験結果とアレニウスプロット上で一直線上に乗る結果となった。これら全てのデータによる拡散係数の温度依存性は以下。 $D=9.77 \times 10^{-6} \exp(-(208 \pm 27 \text{kJ/mol})/RT) [\text{m}^2/\text{s}]$

活性化エネルギーはc軸方向のものと誤差の範囲で一致し、拡散係数はおよそ3倍であった。また、活性化エネルギーが一致するため、同様のOHを拡散種とする拡散が起きており、拡散係数の違いは幾何学的な距離によるものであることを提案する。

キーワード：アパタイト、水素、拡散、SIMS

Keywords: apatite, hydrogen, diffusion, Secondary Ion Mass Spectrometry



低圧H₂-H₂O雰囲気下におけるフォルステライト蒸発の速度論Evaporation kinetics of forsterite in low-pressure H₂-H₂O atmosphere*稲田 菜里¹、橘 省吾¹*Shiori Inada¹, Shogo Tachibana¹

1. 東京大学

1. The University of Tokyo

背景: 初期太陽系の高温・低圧環境における鉱物の蒸発（昇華）は、揮発性に依存した元素分別を通じて、惑星材料物質の化学進化に寄与する。この過程で重要となる鉱物の多くは、ケイ酸塩や酸化物などのイオン性~共有結合性化合物であり、氷などの分子性結晶とは異なり複数の気体分子種に分解しながら蒸発する。このような分解性の蒸発は、化学反応を伴う固-気相転移として理解でき、非平衡条件で進行する場合には、相界面の反応ダイナミクスが速度を決定づけると考えられる。Inada et al. (2024) [1] では、真空下の実験で定量された分解性蒸発速度が、結晶表面を構成する原子間の結合解離により説明されることが示された。一方、初期太陽系への応用の観点では、蒸発場に存在するガスの影響を考慮する必要がある。先行研究では、初期太陽系環境を模擬した低圧 (0.1-10 Pa) H₂雰囲気下で、初期太陽系の代表的ケイ酸塩鉱物であるフォルステライト (Mg₂SiO₄) の蒸発実験が行われ、蒸発速度がH₂圧力の1/2乗に比例して増加することが明らかにされた [2,3]。この実験結果は、蒸発を律速する表面反応にH₂が関与することを示唆するが、その具体的なメカニズムは不明である。

本研究では、雰囲気が蒸発に及ぼす影響についてより一般的な理解を得るため、第二の気体成分としてH₂Oを加えた1 PaのH₂-H₂O雰囲気下でフォルステライトの蒸発実験を実施する。初期太陽系の主要ガス成分の一つであるH₂Oは、ケイ酸塩表面と化学的に強く相互作用するため、蒸発速度に影響する可能性が高い。本研究では、雰囲気のH₂O/H₂分圧比と蒸発速度との関係に特に着目し、反応メカニズムの理解を目指した速度論的解析を行う。

手法: フォルステライト単結晶試料を1350-1600 Kの炉で3-48時間加熱し、加熱前後の重量変化から蒸発量を調べた。試料の加熱中、H₂-H₂O混合ガスを導入しながら炉を排気することにより、全圧を1 Paに維持した。ガス組成は、H₂とH₂Oの流量をそれぞれ制御することによりP_{H₂O}/P_{H₂} = 0-0.015で変化させ、四重極質量分析を用いて測定した。

結果・議論: 実験を行った全ての温度で、H₂O存在下での蒸発速度が純粋なH₂中と比べて低下することが確認された。この効果は低温ほど顕著であった。さらに、蒸発速度低下がみられる条件において、蒸発速度とP_{H₂}/P_{H₂O}が比例に近い関係を示すことが明らかとなった (Fig. 1)。この関係から定義した速度定数のアレニウスプロットにより、H₂-H₂O雰囲気下での蒸発の活性化エネルギー~440 kJ mol⁻¹が得られた。この値は、H₂中の活性化エネルギー~330 kJ mol⁻¹よりも大きく、H₂O存在下で活性化エネルギーが増加することが示された。

これらの実験結果は、フォルステライト蒸発にH₂とH₂Oの両者が関与し、H₂の蒸発促進効果をH₂Oが抑制することを示す。このことから、H₂-H₂O雰囲気下でのフォルステライト蒸発は、H₂・H₂O・蒸発サイトの三体衝突を必要とする結晶表面と気体分子の直接反応 (Eley-Rideal機構) ではなく、表面吸着種を経由した反応 (Langmuir-Hinshelwood機構) であることが推測される。H₂による蒸発促進は、解離吸着が誘発する金属カチオンの還元 [4] と表面OH生成により説明できるが、H₂O解離吸着は後者の逆過程であり [5]、蒸発抑制の原因となっている可能性がある。また、本実験で得られた蒸発速度とP_{H₂}/P_{H₂O}の比例関係は、平衡蒸気圧のP_{H₂}・P_{H₂O}依存性と一致する。このことは、非化学平衡下の蒸発が、熱平衡的な状態分布のもとで進行することを示唆している。

本実験では、H₂O/H₂が太陽系平均6×10⁻⁴の数倍となる条件で、蒸発抑制が確認された。このようなH₂

O濃集は、初期太陽系において、氷ダストのスノーライン内側への降着・昇華により実現した可能性がある [6]。このことは、始原的隕石中の高温構成物質をはじめとする惑星材料物質の蒸発速度が、蒸発場の H_2O 濃集度に左右された可能性を示唆する。

[1] Inada et al. (2024) JCP 160, 154710. [2] Tsuchiyama et al. (1998) Mineral. J. 20, 113. [3] Takigawa et al. (2009) ApJ 97, L97. [4] Goumans et al. (2009) MNRAS 393, 1403. [5] Langel and Prinnello (1995) JCP 103, 3240. [6] Booth et al. (2017) MNRAS 469, 3994.

キーワード：フォルステライト、蒸発、速度論

Keywords: forsterite, evaporation, kinetics

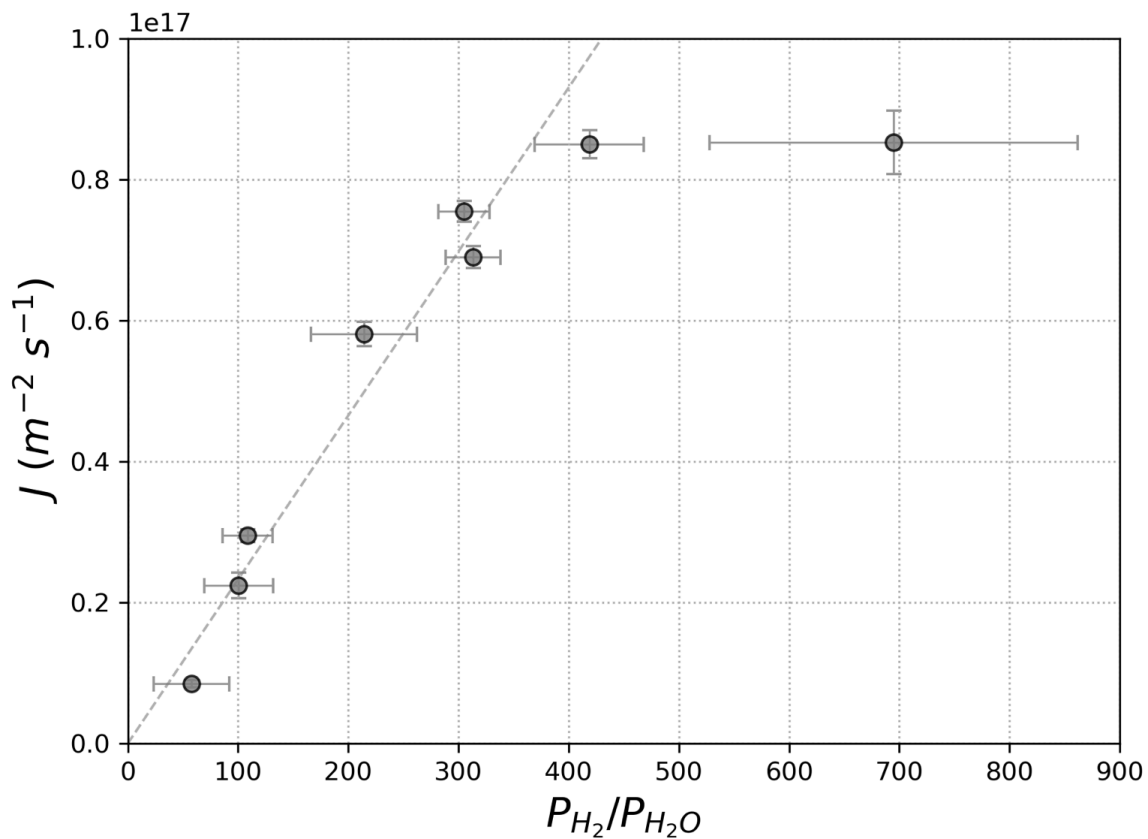


Fig. 1. 単位面積あたりの蒸発速度 J ($m^{-2} s^{-1}$) と雰囲気ガス組成 P_{H_2}/P_{H_2O} の関係 (全圧 1 Pa, 温度 1400 K) .

口頭講演

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:則竹 史哉、永嶋 真理子、徳田 誠(熊本大学)

2024年9月14日(土) 09:00 ~ 12:00 ES024 (東山キャンパス)

10:20 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add]休憩

下部四万十層群佐伯亜層砂岩中に産するフランボイダルゲーサイトの成因

Origine of framboidal goethite in sandstone in the Saiki Subgroup of the Lower Shimanto Group

*大藤 弘明¹、小西 星良¹、山本 啓司²

*Hiroaki OHFUJI¹, Seira Konishi¹, Hiroshi Yamamoto²

1. 東北大・院理、2. 鹿児島大・理

1. Tohoku Univ. Sci, 2. Kagoshima Univ. Sci

はじめに

木苺状のフランボイダル組織は、顕微的なパイライトにおいてごく普遍的に見られるユニークな結晶化組織である。フランボイダルパイライトは、堆積岩中および現世堆積物中に広く産出し、そのサイズ分布は生成時の周囲の酸化還元環境の指標としても使われている。一方、例はそう多くはないが、ヘマタイトやゲーサイトなどの酸化、水酸化鉄からまりフランボイダル集合体も報告されている。それらはフランボイダルパイライトの仮像であると考えられているが、鉱物学的に詳細に調べられてはいない。一部の炭素質コンドライト隕石中にはフランボイダルマグネタイトが含まれ、それらは水熱反応により直接自生したと考えられているが、地表においても同様にパイライト以外の酸化鉄でもフランボイダル状組織が形成されるかどうかは興味のあるところである。

本研究では、鹿児島県西部に分布する四万十層群佐伯亜層の砂岩中に含まれる酸化鉄よりなるフランボイダル集合体（江上ほか、2021）に着目し、微細組織と局所化学組成を調べ、その成因を検討した。

研究手法

本研究では、江上ほか（2021）で研究に使用された鹿児島県西部北薩地域西目地区に分布する下部四万十層群佐伯亜層群相当層より採取した、暗色球状粒子を多数含む砂岩試料を使用した。砂岩試料をエポキシ樹脂中に包埋して機械研磨したブロック試料と薄片試料をSEM-EDSで観察し、フランボイダル粒子の砂岩中での産状や組織の特徴と周辺領域を含めた化学組成分布を調べた。また一部のフランボイダル粒子からは集束イオンビームを用いて薄膜を切り出し、TEM（STEM-EDS）による微細組織観察と電子線回折による鉱物相の同定を行った。

結果と考察

観察の結果、フランボイダル粒子は砂岩中の局所に濃集して分布し、しばしばクラスター（ポリフランボイド）を形成していた。その周辺部には、変質によって生じた粘土鉱物が共存しており、石英、長石などの碎屑物の一部の交代変質や溶解の痕跡が普遍的に認められたが、パイライトや硫酸塩鉱物など硫黄を含む鉱物は一切認められなかった。フランボイダル粒子は後述するTEM観察（電子線回折）の結果、江上らが報告していたヘマタイトではなく、ゲーサイトで構成されることが分かった。フランボイダル粒子の多くは、構成マイクロクリスタルの粒間が充填されて境界が不明瞭になっており（infilled framboids）、EDS分析の結果、それらの粒間にはSiやAlの局所濃集が観察され、変質粘土がフランボイド内部にも生じていることが分かった。

FIBを用いてフランボイダル粒子から切り出した薄膜のTEM観察では、マイクロクリスタルの内部および外部に同心円状の組織が観察され、それらが数十nmほどの微細なゲーサイトのナノクリスタルの層と粘土鉱物およびアモルファスシリカを主体とする層より構成されることが分かった。ゲーサイトの結晶はマイクロクリスタルの界面から内側へ向かって伸長成長しており、おそらく前駆体のパイライトのマイクロクリスタルを交代して形成されたことが明らかとなった。またマイクロクリスタルの界面より外側に向かって伸長成長したゲーサイトの被覆層も観察され、これがオリジナルのマイクロクリスタル粒間を埋めた結果、infilled組織が形成されたと推測された。以上の観察結果より、フランボイダルゲーサイトは、続成過程で地層中の間隙に生じ

たフランボイダルパイライトが酸化を受けてゲーサイト化した仮像であると結論付けられる。

キーワード：フランボイダルゲーサイト、フランボイダルパイライト、粘土鉱物、変質作用

Keywords: Framboida goethite, Framboidal pyrite, Clay mineral, Alteration

ウルトラナノライトの結晶化前駆現象：火山ガラス中に見られる液相不混和

Precursor phenomenon of ultrananolite crystallization: liquid immiscibility in the volcanic glass

*無盡 真弓¹、松本 恵子²、三宅 亮³、伊神 洋平³、中村 美千彦¹、横尾 亮彦³、吉本 充宏⁴

*Mayumi Mujin¹, Keiko Matsumoto², Akira Miyake³, Yohei Igami³, Michihiko Nakamura¹, Akihiko Yokoo³, Mitsuhiro Yoshimoto⁴

1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学、4. 山梨県富士山科学研究所

1. Tohoku University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Kyoto University, 4. Mount Fuji Research Institute, Yamanashi Prefectural Government

近年、高数密度で晶出する30nmより小さいナノ結晶が安山岩質の火山岩の岩片中に見つかり [1]，石基中のマイクロライト，ナノライトとは区別してウルトラナノライトと定義がされた [2]．マグマだまり内での冷却により晶出する斑晶とは異なり，石基中のマイクロライトの結晶化の駆動力は，マグマが火道を上昇する際に減圧脱水し，鉱物のリキダス温度が上昇することで，実効的な過冷却が生じることによるものだと考えられ，1990年代以降，記載的な研究とともに減圧結晶化実験も精力的に進められた．つまり，火山岩中の結晶化の駆動力としては，温度が低下することによる「冷却」と「減圧脱水」による2種類が主に考えられている．ウルトラナノライトも同じ枠組みで考えられる結晶化なのかどうか，結晶化メカニズムはよくわかっていない．

高数密度のナノ結晶の結晶化メカニズムに関して，ソフトマターの分野において，亜リン酸トリフェニルという液相転移をする物質を使った実験的な研究で，一度スピノーダル温度付近に条件をおいた後に結晶化温度で保持すると，核形成頻度が増大したという論文が報告された [3]．古くから特に玄武岩の溶岩において，液相不混和の存在は知られている [4]．最近，海底溶岩中にナノスケールの液相不混和が観察され，そこにナノ結晶が生じているという論文が報告された [5]．しかし，火山岩中のナノ結晶と液相不混和の関係性について報告された論文は，この論文のみで事例が少なく，普遍性や結晶化メカニズムとの関係についてはよくわかっていない．液相不混和がよく観察される溶岩は，一般的には冷却速度が遅く，液相不混和と冷却の効果を区別することは難しい．そこで本研究では冷却速度が速いと考えられる火砕物を対象に，ウルトラナノライトの結晶化と液相不混和との関係について調べた．火砕物は，富士山の宝永噴火のスコリア32粒子，三宅島の新鼻新山のスコリア6粒，阿蘇山の2014年11月27日と12月10日のスコリア3粒子を用いた．電解放出型-走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて全体をよく観察した上で，ラマン分光分析および透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて，結晶とガラスの有無を確かめた．

富士山のスコリアの中には，マイクロライトが高結晶度で晶出し，その粒間にバイノーダル型で分解したと考えられる液滴が存在するものもあったが，多くのスコリアは，マイクロライトが低～中結晶度でガラス部分が残っていた．以下ではマイクロライトが低～中結晶度のスコリアの観察，分析結果をまとめる．FE-SEMの反射電子像において，斜長石マイクロライトと石基の界面で，輝度の高い膜や50nmより小さな斑点をよく観察することができた．これらは輝石との界面では見られなかった．STEM-EDS（走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型X線分析装置）を用いた分析より，輝度の高い膜や斑点は比較的Feに富むものであることがわかった．阿蘇のスコリアの斜長石の周囲の斑点は，三宅島や富士山のそれよりも大きかった．阿蘇ではラマン分光分析やTEMを用いた分析でナノ結晶の晶出が確認されず，これらの膜や斑点は組成の異なるガラスであることがわかった．一方で，富士山や三宅島の場合，ナノ結晶が晶出している領域もみられ，Fe-richな層から晶出しているように見えた．

斜長石周囲で見られたこと，斜長石から遠くなるにつれて斑点が小さく見えにくくなることから，膜や斑

点は、Honourら [6] が提案したものと同様に、斜長石の組成境界層で生じた液相不混和によるものだと考えられる。この場合、実験的に考えられている液相不混和がおこる温度よりも高温で液相不混和が生じる可能性があることが示唆されている。ナノ結晶の晶出は、Fe-richな層が構造や組成的に結晶を作りやすいためだと考えられ、液相不混和がウルトラナノライトの結晶化の前駆現象であった可能性がある。液相不混和がおこることで、想定される過冷却度よりも小さい過冷却度でウルトラナノライトの結晶化が生じている可能性がある。一方で、阿蘇のように、スピノーダル分解型の液相不混和の波長が大きくても、ナノ結晶が晶出しない場合もあった。ウルトラナノライトの結晶化には液相不混和に加えて結晶化を引き起こすきっかけが必要だと考えられる。

参考文献

[1] Mujin and Nakamura, (2014) *Geology*, [2] Mujin et al., (2017) *Am. Mineral.*, [3] Kurita and Tanaka (2019) *PNAS*, [4] Fujii et al., (1980) *Jour. Geol. Soc. Japan*, [5] Thivet et al (2023) *Commun. Earth & Environ.*, [6] Honour, V. et al., (2019) *Nat. Commun.*

キーワード：液相不混和、ウルトラナノライト、ナノ結晶、火山ガラス

Keywords: liquid immiscibility, ultrananolite, nanocrystal, volcanic glass

熱量測定によるMgAl₂O₄スピネルの陽イオン無秩序エンタルピーの制約

Calorimetric constraint of cation disordering enthalpy in MgAl₂O₄ spinel

*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、西村 祐太¹、大平 格¹

*Hiroshi KOJITANI¹, Ryuji Matsuki¹, Yuta Nishimura¹, Itaru Ohira¹

1. 学習院大学

1. Gakushuin University

スピネル型酸化物AB₂O₄において、温度の上昇に伴って四面体型と八面体型の陽イオンサイトで陽イオンAとBの交換の割合が大きくなるのが一般的に知られている。その陽イオンサイト間における交換反応は(A)^{tet} + [B]^{oct} (B)^{tet} + [A]^{oct}と表される。四面体サイトを占めるBイオンのモル分率をxとしたときの化学組成式は、(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O₄となる。xは無秩序の程度と呼ばれ、x=0のとき正スピネル構造、x=1のとき逆スピネル構造となる。この交換反応において、x=0の時の完全な正スピネル構造と、あるxの値を持つスピネル構造とのギブスエネルギー差が無秩序化のギブスエネルギー $\Delta G_D = \Delta H_D - T\Delta S_D$ である。ここで、 ΔH_D および ΔS_D は、無秩序化のエンタルピーとエントロピーである。なお、 ΔS_D は完全ランダムを仮定した配置のエントロピーに等しいとする。この ΔG_D が最小となるところで熱力学的に平衡となることから、 $d\Delta G_D/dx = d\Delta H_D/dx - T(d\Delta S_D/dx) = 0$ よりxとTの関係式：

$$RT\ln[x^2/(1-x)/(2-x)] = -d\Delta H_D/dx \quad (1)$$

が導かれる。これまでNMR測定や単結晶X線回折測定を用いて式(1)のxとTの関係を決定する研究がなされてきたが、測定試料のxが凍結された温度が不確実であったり、高温NMRではデータのばらつきが大きかったりしたため、未だに十分に制約がなされていない。本研究では、それらの研究とは異なり、式(1)中の ΔH_D を落下溶解熱量測定から決定することによりx-T関係を熱力学的に求める手法を採る。昨年度はx=0.23、0.30、0.35の3つのxにおいて測定データを報告した。 ΔH_D のx依存性をモデル化するためには、より広範囲にわたる様々なxでのデータを取得する必要がある。そこで、本研究では、さらに落下溶解熱測定により3つのデータを追加し、 ΔH_D のx依存性のモデル化について検討を行った。

合成MgAl₂O₄スピネルについて、873K、1173 K、または1473 Kでアニール後急冷した3種類の試料を準備した。それぞれについてリートベルト解析により酸素の原子座標パラメータuを決定し、Andreozzi and Princivalle (2002)によるx-u関係からxの値を求めた。落下溶解熱測定にはカルペー型高温微量熱量計を用いた。ペレット状に固めた約3 mgの試料を、室温の熱量計の外から978 Kの熱量計内に置かれたホウ酸鉛(2PbO·B₂O₃)溶媒に落下させ、落下溶解エンタルピー(ΔH_{d-s})を測定した。

873、1173、または1473 Kの各温度でアニールした試料のxは、リートベルト解析の結果から得られたuより、それぞれ0.20、0.23、0.32と決定された。落下溶解熱測定による ΔH_{d-s} は、163.39±2.29 (x=0.20)、162.66±2.52 (x=0.23)、160.63±0.99 (x=0.32) kJ/molであった。落下溶解熱測定の結果を昨年の報告値と併せてFig. 1に示す。測定誤差を考慮すると、xの変化に伴い ΔH_{d-s} はほぼ直線的に変化することがより明確になった。このことから、 ΔH_D をxの一次関数：

$$\Delta H_D = \Delta H_{int} \quad x \quad (2)$$

とすると、無秩序化の程度がxのスピネルの落下溶解エンタルピーは

$$\Delta H_{d-s}(x) = \Delta H_{d-s}(0) - \Delta H_{int} \quad x \quad (3)$$

と表せる。ここで、 ΔH_{int} は1 molの完全なMgAl₂O₄正スピネルを完全なAl(Mg,Al)O₄逆スピネルにするために必要となるエンタルピーである。測定データに式(3)を用いて重み付けを適用した最小二乗フィットを行うと、 $\Delta H_{d-s}(x=0) = 169.0(2.9)$ kJ/mol、 $\Delta H_{int} = 25.9(9.8)$ kJ/molが得られる。また、O'Neill and Navrotsky (1983)では、理論的に ΔH_D をxの2次式

$$\Delta H_D(x) = \alpha x + \beta x^2 \quad (4)$$

のモデルで取り扱うことができるとしている。ここで、 α と β は係数である。敢えてこのモデルを適用して

$$\Delta H_{d-s}(x) = \Delta H_{d-s}(0) - (\alpha x + \beta x^2) \quad (5)$$

で最小二乗フィットを行うと、 $\Delta H_{d-s}(0) = 169.0(2.9)$ kJ/mol、 $\alpha = 25.9(9.8)$ kJ/mol、 $\beta = -0.02(2.3)$ kJ/molが得られる。O'Neill and Navrotsky (1983)によると $\alpha \approx -\beta$ とされているが、本研究の熱量測定からは β は α に比べてかなり小さな値となることが制約された。したがって、従来のスピネル型化合物の無秩序化のエンタルピー ΔH_D の熱力学モデルには、再考の余地がある。

キーワード：スピネル、陽イオン無秩序、熱量測定、無秩序化エンタルピー、熱力学

Keywords: spinel, cation disorder, calorimetry, enthalpy of disordering, thermodynamics

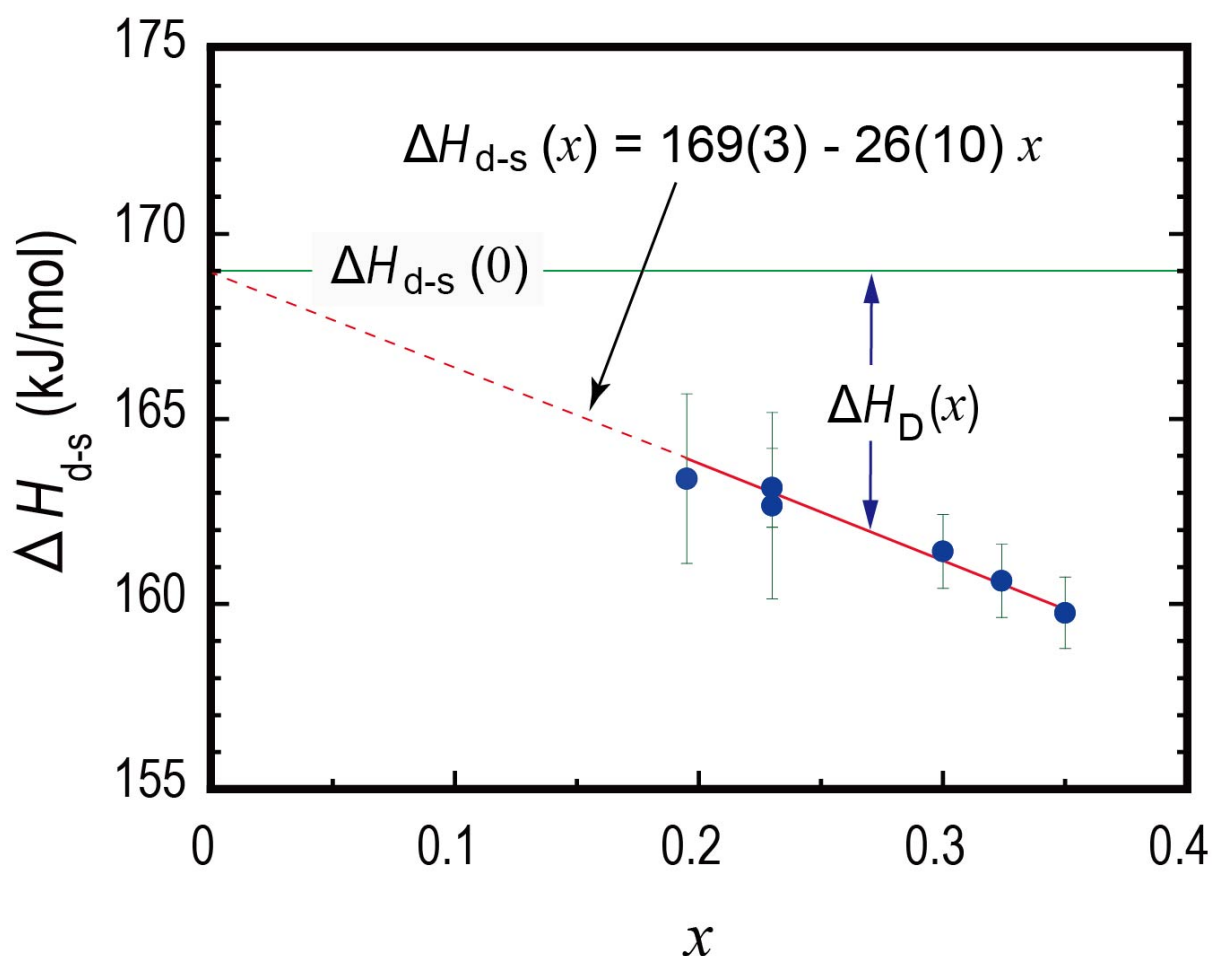


Fig. 1. 様々な陽イオン無秩序化の程度を持つ MgAl₂O₄ スピネルの落下溶解エンタルピー測定結果

ペロブスカイト型SrTiO₃へのNa⁺とK⁺の固溶についてSolid solubilities of Na⁺ and K⁺ in perovskite type SrTiO₃北井 亮吾²、*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹Ryogo KITAI², *Takaya NAGAI¹, Jun KAWANO¹, Ayako Shinozaki¹

1. 北大・院理、2. 北大・理

1. Hokkaido Univ. Faculty SCi., 2. Hokkaido Univ. School SCi.

ABO₃で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物結晶は、多様なイオンの固溶に寛容であることが知られている。そのチタン酸塩A²⁺Ti⁴⁺O₃の場合の固溶メカニズムとしては、A²⁺やTi⁴⁺を他の2価や4価の陽イオンでそれぞれ置換するものだけでなく、結晶全体の電荷を中性に保つように、2個のA²⁺を1価と3価の陽イオンでカップル置換したり（例：2Sr²⁺→Na⁺+La³⁺）、A²⁺とTi⁴⁺をそれぞれ3価の陽イオンで置換したり（例：Ca²⁺+Ti⁴⁺→La³⁺+Al³⁺、1価と5価の陽イオンでカップル置換する（例：Ca²⁺+Ti⁴⁺→Na⁺+Nb⁵⁺）ものなど多くが知られている。その他にも、Ti⁴⁺を3価の陽イオンで置換すると同時に電荷補償のために酸素欠陥を導入するメカニズムもあり、私たちの研究室ではTi⁴⁺→Al³⁺の置換に伴う構造変化やAl³⁺の局所構造を調べてきた。ところで、酸素欠陥を導入するメカニズムは、A²⁺を1価の陽イオンだけで置換した場合にも成立しそうであるがそのような研究例を見つけれられていない。そこで本研究では、立方晶系のペロブスカイト構造を持つSrTiO₃への、Na⁺とK⁺の固溶について調べた合成実験の結果を報告する。なお、Shannon(1976)によるとNa⁺とK⁺の6配位におけるイオン半径はTi⁴⁺よりはるかに大きく、12配位のイオン半径はSr²⁺と近いことから、Na⁺とK⁺はSr²⁺のみを置換すると仮定した。

合成実験の出発物質はSrCO₃、アナターゼ型TiO₂、Na₂CO₃またはK₂CO₃の粉末試薬を用い、焼成後のバルク組成がSr_{1-x}Na_xTiO_{3-0.5x}またはSr_{1-x}K_xTiO_{3-0.5x} (x=0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50) として各試薬を秤量し、アルミナ乳鉢と乳棒を用いて十分に混合した。なお、Na₂CO₃については3 wt%過剰に秤量、混合した。その後、WC製のペレタイザーでペレット化し、高温炉で、室温から45 °C/hで1050 °Cまで昇温し、48時間焼成した後、炉外に迅速に取り出して急冷、回収した。回収試料は粉末X線回折装置を用いX線回折パターンを測定し、生成相の同定、ペロブスカイト構造相の格子定数の精密化などを行った。

バルク組成がSr_{1-x}Na_xTiO_{3-0.5x}のX線回折パターンについては、xが0~0.1においては立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能なピーク以外は出現していないが、x=0.2と0.5については、Na₂Ti₆O₁₃、Na₂Ti₃O₇などと同定可能なピークが共存した。バルク組成がSr_{1-x}K_xTiO_{3-0.5x}のX線回折パターンについては、xが0~0.1においては立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能なピーク以外は出現していないが、x=0.2と0.5については、K₂Ti₆O₁₃と同定可能なピークが共存した。立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能な相の格子定数の変化は、バルク組成がSr_{1-x}Na_xTiO_{3-0.5x}については、xが0~0.1においては約0.001 Å減少し、Sr_{1-x}K_xTiO_{3-0.5x}については、xが0~0.1においては約0.001 Å増加した。しかしいずれもx=0.2と0.5において生成した立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能な相の格子定数はx=0.1のときの値とほぼ変化がない。格子定数の減少と増加の傾向は、Na⁺とK⁺のSr²⁺に対するイオン半径の大小関係から説明可能で、Na⁺とK⁺いずれもSrTiO₃へSr²⁺を置換し、酸素欠陥を生成する形で10 mol%程度まで固溶することがわかった。

キーワード：ペロブスカイト構造、SrTiO₃、ナトリウム、カリウム、酸素欠陥Keywords: perovskite structure, SrTiO₃, Na, K, oxygen vacancy

ペロブスカイト構造を有する(Li,La)TiO₃のLi電導度測定値とSIMS測定中のLi移動の整合性に関する研究

Study on the consistency of Li conductivity measurements of (Li,La)TiO₃ with perovskite structure and Li migration during SIMS measurements

*坂口 勲¹、大西 剛¹

*Isao SAKAGUCHI¹, Tsuyoshi Onishi¹

1. 物質・材料研究機構

1. National Institute for Materials Science

「緒言」カーボンニュートラルで温暖化を抑制する方向に社会が動き出し、この流れを受けてリチウム2次電池、水素燃料電池他の研究が推進されている。リチウム2次電池の中でも車載に向けた全固体Li電池の開発はカーボンニュートラルの達成、電気自動車の安全性に重要と位置付けられ、活発な研究・開発が行われている。全固体リチウム電池を構成する電解質では多くの酸化物が提案されている。ここではその中でもペロブスカイト構造を有する酸化物である(Li,La)TiO₃を取り上げる。この物質のLi電導度は粒子内のバルク電導度が大きく 1×10^{-3} S/cmに達する、一方で結晶粒界ではLi電導度が小さく(1×10^{-4} S/cm)、粒界での電導度の改善が課題となっている。このような室温で物質内を移動するLiを分析するには軽元素分析に有利な2次イオン質量分析法が考えられるが、イオンをサンプル表面に照射するために、照射による表面電荷の蓄積によりLiが移動してしまう。通常はサンプル冷却のような機構は必要である。今回、表面電荷の蓄積を利用したLi電池電解質に関して2次イオン質量分析法を応用する新しい手法を試した。その得られた分析結果と電氣的評価を合わせて紹介する。

「実験」

(Li,La)TiO₃ (以下、LLT) は東邦チタニウム社から板、ディスク、粉末等を購入でき、今回は標準サンプルとして板状を利用した。これに対する比較試料は新たに合成した。サンプル合成はLLT粉末(豊島製作所)と酸化ランタン(La₂O₃ 高純度科学)を用いて合成した。La₂O₃の使用に際して、粉末を1000 °Cで3時間加熱し、水成分を取り除いた。使用したLLT粉末はLiリッチの組成((La_{0.57},Li_{0.29})TiO₃)でCubic構造である。これにLa₂O₃を添加し、目的のLi電導度になるように合成した。分析はNIMS設置のSIMS (CAMECA, IMS-4f)を利用し、酸素負イオンを1次イオンに、正の2次イオンを検出した。照射した1次イオンの電流量は2-3 nA程度あり、400x400 μm領域を走査した。

「結果と議論」

図1に購入したLLTの分析結果を示す。図1(a)は1次イオン照射直後のLiの2次イオンイメージで、Liは全体的に均一な強度が得られた。図1(b)は1次イオンを連続照射した後のLiの2次イオンイメージである。Liの強度には明らかな不均一性が見られるようになった。このディスクは数百μmの巨大粒子の隙間を数十μmの粒子が埋める構造である、これを考えると図1(b)のLi強度分布はディスク内の微細構造を反映している。分析中に1次イオン、酸素負イオン、を照射すると、照射領域はマイナスになる、Liはプラスイオンであり、その電荷を補償するようにLiが移動すると考えられる。Liが高強度に変化した領域は巨大粒子であり、Li電導度が 1×10^{-3} S/cmに達している領域である。1次イオンの電流密度が小さいために、表面に移動してきたLiは酸素と反応しLiO_xを生成していると考えられる。また、Li強度が小さい領域は数十μmの粒子が多い領域であり、粒界の寄与が大きくなる。粒界のLi電導度は 6×10^{-4} S/cmであるために、ディスク内のLiの移動量が少ないために、このようなLi強度の不均一が生成されたと考えられる。

「まとめ」Li電池の電解質のような物質では室温でLiが物質内を移動する。このため、2次イオン質量分析法のような手法では評価が難しい。今回の研究で、1次イオン照射で表面の電荷状態を変化させることでLiを移動

させられることが明らかとなり、その移動経路が電氣的測定で分かる移動経路と同じであることが分かった。この手法を最適化することにより、結晶方位や粒界の詳細な評価が可能となると期待している。

キーワード：ペロブスカイト構造

Keywords: Perovskite structure

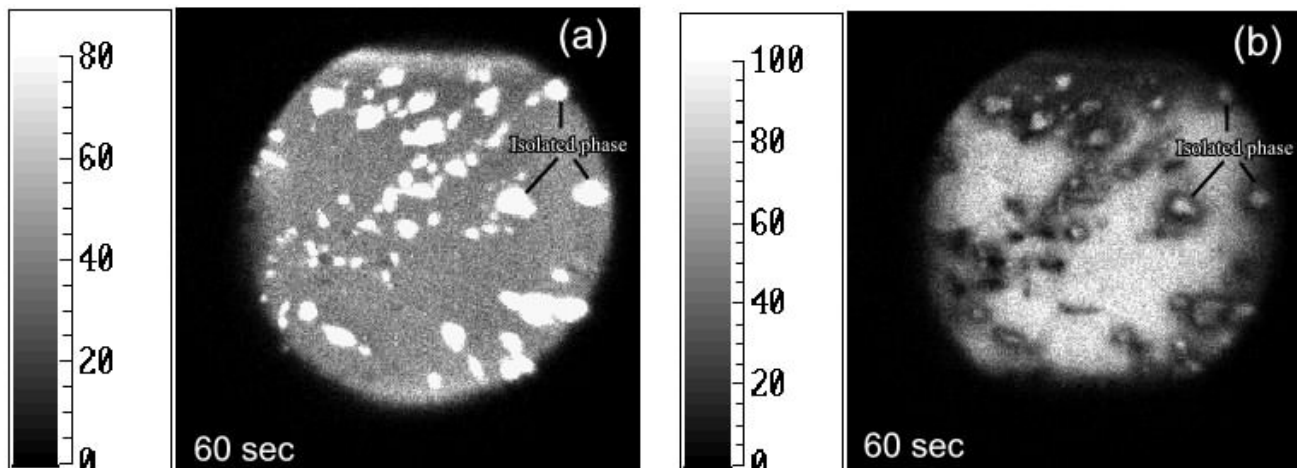


Fig. 1. Li images obtained by SIMS. (a) is the first image by O- irradiation. (b) is the image obtained after about 1.5 hours.

Fe-Ti-O 相の高圧構造転移機構

Structure transition mechanism under high pressure of Fe-Ti-O system phases

*山中 高光^{1,2}、服部 高典³、毛 河光¹

*Takamitsu YAMANAKA^{1,2}, Takanori Hattori³, Ho-kwang Mao¹

1. 中国高圧科学技術研究中心、2. 大阪大学大学院理学研究科、3. 日本原子力研究所

1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, 2. Graduate School of Science Osaka University, 3. J-PARC

緒言 珪酸鉱物に含まれる酸化鉱物や硫化鉱物のフェリ磁性を示す多くの磁性鉱物は、古地磁気の研究や、プレートテクトニクスなどの地球物理の研究対象にされて来た。とくにFe-Ti-O系の研究は、Ishikawa et al. (1971), Akimoto et al. (1957)がなされ、また高圧下の相平衡実験もYamanaka et al. (2013), Akaogi et al. (2016)が行った。ulvöspinel-magnetite series ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$), ilmenite-hematite series ($\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), pseudobrookite series ($\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_5$) は地球物質として、広く分布している。近年極端条件下での誘電体、半導体、金属などの構造物性について温度、圧力に即応した物性変化の研究、電子状態の格子力学的な効果、格子振動、原子間の電子密度、電子状態の変化の研究がなされて来た。それぞれ高圧転移で Fe_2TiO_4 (cubic spinel→tetragonal spinel→hp-spinel→postspinel), FeTiO_3 (ilmenite→perovskite→ CaIrO_3 型) に準安定構造である急冷構造の LiNbO_3 型、また Fe_2TiO_5 (pseudobrookite)は(Fe_2O_3 と TiO_2 に分解)が報告されている。

実験 Fe-Ti-O 相は陽イオン間の圧力効果の変化を、DACを用いて、それぞれの試料についてJ-PARCでの高圧中性子回折で陽イオン分布解析を行った。正確なFe, Tiの原子位置の、圧力依存を解析した。X線の原子散乱因子はFe(26) Ti(22)で散乱能に差がないが、中性子散乱断面積はFe(9.54fm)とTi(-3.30fm)で大きな差があり解析精度が著しく向上する。パルス中性子源を用いてParis-Edinburgh pressを利用して28 GPaまで高圧回折実験を行った。

解析結果 1.上記の物質の結晶構造は酸素原子の秩序配列で構成され、形成される陽イオンの site symmetryが構築される。酸素原子による4、5、6、7、8配位などのサイトができる。2.物質の状態の圧縮率、ヤング率、剛性率、体積弾性率、状態方程式 (EOS) などがある。3次のBirch-Murnaghan状態方程式の式を用いて等温過程での、unit cellや構成する幾つかの陽イオン、さらに空孔サイトの高圧での熱力学的な圧力効果を明らかにした。スピネル構造の酸素原子の四面体 (-43m) と八面体 (-3m) と空隙サイトが構築される。しかし陽イオンは前者の1/8, 後者の1/2の位置に秩序分布しており、残りは空隙である。3.大部分の空隙サイトは単位胞体積の60%以上である。空隙サイトの存在確率が圧力と共に変化する。 Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 , Fe_2TiO_5 の高圧多形はいずれも2つの異なる陽イオンサイト Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} が存在し、加圧にともなう圧縮率が異なる。単位胞の体積弾性率は最も多い空隙サイトに起因していることが明らかになった。4. FeO_6 と TiO_6 八面体の圧縮率の違いはd-p-p結合の電子密度分布の圧力変化が異なる。 Fe^{2+} ($3d^6$)の方が Ti^{4+} ($3d^0$)よりも電子状態分布の圧力変化が大きい。固溶体の磁性は、主としてFeイオンの分布が担っている。5. X線エミッション (XES) 実験から加圧にともなう、high spin状態にあるFeの電子状態が low spin状態や intermediate spin状態に移行する。Fe-O原子間距離が収縮し、圧縮率がまず事が明らかになった。

Akimoto S J. Geomagnetism and Geoelectricity **8**, 1-14 (1954) Ishikawa Y and Syono Y Phys. Rev. Lett **26**, 1335 (1971) Yamanaka T, Kyono A, Nakamoto Y, Meng Y, Kharlamova S, Struzhkin VV, Mao HK Am Miner **98**:736-744 (2013) Akaogi, M.; Abe, K.; Yusa, H.; Ishii, T.; Tajima, T.; Kojitani, H.; Mori, D.; Inaguma, Y. (2016). Physics and Chemistry of Minerals, **66**, (2016)

キーワード：ウルヴォスピネル、イルメナイト、擬ブルッカイト

Keywords: ulvöspinel, ilmenite, pseudobrookite

