

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) 14:00 ~ 15:30 | 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:小松 一生

14:00 ~ 14:30

[R2-12] 黄鉄鉱型化合物の構造安定化と陰イオンの化学結合性

「招待講演」

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河¹、中塚 晃彦²、杉山 和正³ (1. 熊本大学、2. 山口大学、3. 東北大学)

14:30 ~ 14:45

[R2-13] カルシウムホウ酸塩鉱物のFundamental Building Blocks (基本構造単位) の形成条件の
解明

「発表賞エントリー」

*山口 航佑¹、興野 純²、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹ (1. 筑波大・院生命環境、2. 筑波大・生命環境系)

14:45 ~ 15:00

[R2-14] 木村石とロッカ石の結晶構造

*宮脇 律郎¹、門馬 綱一¹ (1. 国立科学博物館)

15:00 ~ 15:15

[R2-15] Keatite結晶中における酸素の熱振動について

*則竹 史哉¹ (1. 山梨大・院総合)

15:15 ~ 15:30

[R2-16] 動力学的理論に基づく電子後方散乱回折のシミュレーション手法の開発と鉱物学への応
用

*瀬戸 雄介¹、大塚 真弘² (1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研)

黄鉄鉱型化合物の構造安定化と陰イオンの化学結合性

Structural stabilization of pyrite-type compounds and chemical bonds of anions.

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河¹、中塚 晃彦²、杉山 和正³

*Akira YOSHIASA¹, Makoto Tokuda¹, Ginga Kitahara¹, Akihiko Nakatsuka², Kazumasa Sugiyama³

1. 熊本大学、2. 山口大学、3. 東北大学

1. Kumamoto University, 2. Yamaguchi University, 3. Tohoku University

FeS₂黄鉄鉱は、天然に広く産出する代表的な硫化物で、硬度6.5で鉄よりも硬い。MnS₂ハウエル鉱は、硬度4で脆い。黄鉄鉱型化合物の遷移金属は多くが低スピン状態で、Mn系の化合物など高スピン状態の例は少なく、エネルギーの高い低スピン状態を多くが取っている。鉄・金・白金族遷移金属のニクトゲン(第15族元素)およびカルコゲン(第16族元素)化合物の多くが黄鉄鉱型をとる。黄鉄鉱型化合物は、多様な物性を有し、席対称性の高さ起因した系統的でユニークな結合距離やスピン状態変化が観測される[1-3]。単結晶構造解析では結晶構造の詳細に加え、Debye-Waller因子から各サイトのDebye温度 θ_D 等の原子の動的挙動を観測することができる[1-3]。Debye温度は硬度や融点に関連した物質の固有値である。今回、黄鉄鉱型化合物の物性に関わる陰イオンの役割についての総合報告を行う。

多様な黄鉄鉱型鉱物や化合物の単結晶精密構造解析を行った[1-3]。Debye-Waller因子から、黄鉄鉱型化合物のDebye温度 θ_D を見積もり、原子間距離を指標に比較した。ニクトゲンとカルコゲンを問わず黄鉄鉱型化合物には大きな規則性があることが判明した[1-3]。黄鉄鉱型構造での陰イオン間距離(X-X距離)は、周期律表のニクトゲンとカルコゲンの同じ周期の元素(S:P、Se:As、Te:Sb)で、ほぼ同じ原子間距離になっている。白金族鉱物はマントル岩に多く産出する。RuS₂(laurite)やOsS₂(erlichmanite)がクロムスピネル中に自形で産出することが知られ、主要マントルケイ酸塩鉱物粒子の結晶形成核の役割も果たす。lauriteの融点は1500°Cを超える。図1にM-SとS-S距離の組成変化を示している。奇妙なことにM-S距離はほとんど変化せず一定であるのに対し、S-S距離は0.1Åも変化している。RuS₂とOsS₂のDebye温度 θ_D 値は、それぞれ661Kと688Kであった。Os_{1-x}Ru_xRh_ySb₂固溶体の θ_D 値(580-523K)はRh置換により著しく低下している。M-X距離やX-X距離の変化の規則性から読み取れる構造の安定機構について議論する。

キーワード : AuSb₂、RuS₂、pyrite-type compounds、single crystal diffraction、Debye temperature

Keywords: AuSb₂, RuS₂, pyrite-type compounds, single crystal diffraction, Debye temperature

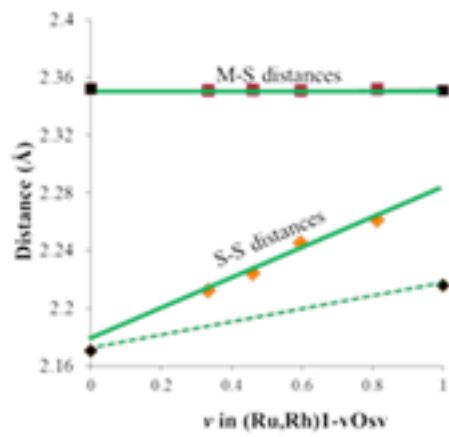


Fig. 1. Compositional dependences in M-S and S-S bonding distances with respect to Os content in the erlichmanite - laurite solid solutions ($Os_{1-x-y}Ru_xRh_yS_2$) ($y=0.07-0.10$)[3].

カルシウムホウ酸塩鉱物のFundamental Building Blocks（基本構造単位）の形成条件の解明

Formation of Fundamental Building Blocks Composed of Calcium Borate Minerals

*山口 航佑¹、興野 純²、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹

*Kosuke Yamaguchi¹, Atsushi Kyono², Satoru Okada¹, Hiroki Hasegawa¹

1. 筑波大・院生命環境、2. 筑波大・生命環境系

1. Univ of Tsukuba. Grad. Sch. of Life and Env., Sci, 2. Univ of Tsukuba. Life and Environmental Science

ホウ酸塩鉱物は、結晶構造内で3配位と4配位のホウ酸[BO_x(OH)_y; x + y = 3 or 4]が結合して基本構造単位(Fundamental building blocks; FBBs)を構成している。このホウ酸の組み合わせからなるFBBがきわめて多様である。例えば、主要ホウ酸塩鉱物には、colemanite CaB₃O₄(OH)₃·5H₂O, ulexite NaCaB₅O₆(OH)₆·5H₂O, kernite Na₂B₄O₆(OH)₂·3H₂O, borax Na₂B₄O₅(OH)₄·8H₂Oがある。Burns et al. (1995)の表記法に従うと、colemaniteのFBBは<△2□>と表記され、これは一つの3配位のホウ酸(△)と二つの4配位のホウ酸(2□)の環状構造(<△2□>)から構成されていることを表す。UlexiteのFBBは<△2□>-<△2□>と表記され、これは二つの<△2□>環が一つのホウ酸を共有した二量体(<△2□>-<△2□>)から構成されている。KerniteのFBBは<△2□>-<△2□>-<△2□>と表記され、<△2□>環が一つのホウ酸を共有して一方向に伸びた鎖状構造(<△2□>-<△2□>-<△2□>)を構成している。さらにboraxのFBBは<△2□>=<△2□>と表記され、二つの<△2□>環が二つのホウ酸を共有したクラスターを構成している。このように多様なFBBを持つホウ酸塩鉱物であるが、ホウ酸塩鉱物のFBBがどのような条件で形成され、どのように重合し、結果としてどのようなホウ酸塩鉱物が晶出するのかその詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では、出発物質としてH₃BO₃, NaOH, CaCl₂を用いた水熱合成実験を実施し、生成物の分析・解析、およびそのフィードバックサイクルを通して、ホウ酸塩鉱物の生成環境を実験室で明らかにし、ホウ酸塩鉱物のFBBの形成条件を検討した。本研究の水熱合成実験の結果、gowerite CaB₆O₈(OH)₄·3H₂O; FBB = <△2□>-<2△□>,△, priceite Ca₂B₅O₇(OH)₅·H₂O; FBB = <△2□>-<3□>, nobleite CaB₆O₉(OH)₂·3H₂O; FBB = [Φ]<△2□>|<△2□>|<△2□>|の三相が生成された。Goweriteは加熱温度120℃および150℃で、反応時間12hで得られた。Priceiteは、加熱温度150℃で反応時間を12hから48hに増加されることで得られた。したがって、長時間の加熱ではgoweriteは溶解再沈殿してpriceiteが生成される可能性が高い。また、priceiteは、加熱温度を150℃から180~240℃に上昇させ、反応時間12hに短縮させることでも得られ、pHを上昇(≒pH14)させることによっても得られた。一方、加熱温度210℃で反応時間48h加熱後、その後自然放冷し室温で15日間保持すると、nobleiteが得られた。したがってpriceiteが溶解再沈殿するとnobleiteが生成される。Gowerite, priceite, nobleiteの三相のFBBは<△2□>環が共通している。Goweriteは短時間の反応で生成されたことから、<△2□>環は反応初期に形成されている。Goweriteは長時間の加熱で溶解するが、溶液中で<△2□>環は維持され、priceiteが沈殿するときに<△2□>環がpriceiteのFBBとして取り込まれていると考えられる。さらに、priceiteは長時間室温で溶液中に静置すると溶解するが、このとき溶液中で<△2□>環は維持され、nobleiteとして沈殿するときに<△2□>環がnobleiteのFBBとして取り込まれていると考えられる。ホウ酸塩鉱物は、温度、反応時間、pH、陽イオン濃度に応じて最適な結晶構造を構築するが、そのFBBは、前後の安定な相の間でFBBの一部(特に<△2□>環)を継承することが明らかになった。本研究によって、生成環境の変化に応じて晶出するホウ酸塩鉱物に変化しても、FBBの一部が継承されることが確認できたことは、自然界に存在するホウ酸塩鉱物から過去の晶出環境を明らかにできる可能性が示唆され、古環境推定にホウ酸塩鉱物が利用可能であることが示唆される。

キーワード：水熱合成実験、溶解再沈殿、gowerite、priceite、nobleite

Keywords: hydrothermal method, dissolution-reprecipitation, gowerite, priceite, nobleite

木村石とロッカ石の結晶構造

Crystal structures of kimuraite-(Y) and lokkaite-(Y)

*宮脇 律郎¹、門馬 綱一¹

*Ritsuro Miyawaki¹, Koichi Momma¹

1. 国立科学博物館

1. National Museum of Nature and Science

木村石[kimuraite-(Y) $\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]¹とロッカ石²[lokkaite-(Y) $\text{CaY}_4(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]¹は希土類元素とカルシウムの含水炭酸塩鉱物で、その結晶格子からカルシウム層がテンゲル石[tengerite-(Y) $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$]に見られる波板状構造の希土類層と積層している類縁の鉱物と推察されている³。木村石の原記載論文では結晶構造は報告されず、プリセッションカメラや四軸自動回折計による単結晶X線回折データの消滅則から直方晶系の $Imm2$ 、 $Immm$ 、 $I222$ または $I2_12_12_1$ の空間群が示されたに留まる。その後、湾曲型2次元検出器による単結晶X線回折データを用い、ラセミ体双晶モデルを導入し空間群 $I2cb$ で基本構造を決定し、同時に、ロッカ石についても空間群 $C2bm$ で基本構造を決定した⁴。R値はそれぞれ0.0389と0.0858と収斂したが、いくつかの回折線で、消滅則との矛盾など実測強度と構造モデルからの計算強度に不一致が見られるという問題が残った。

今回、微弱ながらも消滅則に反して回折強度を示す反射を特に考慮し、空間群を見直しながら結晶構造を再検討した。消滅則から、木村石の空間群は直方晶系では原記載のとおり $Imm2$ 、 $Immm$ 、 $I222$ または $I2_12_12_1$ となる。これらの空間群は、ミラー面、2回軸、2回らせん軸のどれかが3方向いずれにも存在するという高い対称性を持つ。このため、構造モデルの構築には大きな制約が生じる。そこで、メロヘドラル双晶に加え、複数の構造モデルが高い対称性に統計分布した平均構造も考慮して、特にカルシウム原子の配置に留意しながらモデル構築と精密化を進めた。その結果消滅則との矛盾なく空間群 $I222$ で、 $I2cb$ での解析結果と同じ基調の結晶構造モデルを得た。

一方、ロッカ石の原記載論文²では消滅則に基づき、空間群に $C222$ 、 $Cmm2$ 、 $Cmmm$ 、 $Cm2m$ が示されている。これらの空間群も高い対称性により構造モデルの構築に大きく制約する。木村石と同様に双晶モデルと平均構造を考慮してモデル構築と精密化を進めた。直方晶系 $C222$ で、消滅則との矛盾なく、 $C2bm$ の基本構造を基調とする構造モデルが得られたが、精密化を進めるには複雑な平均構造を解かなければならない壁に当たった。そこで、平均構造の基となる構造を探るため、単斜晶系の空間群 Cm で解析を試み、精密化を進めた。

木村石とロッカ石の結晶構造は、平坦なカルシウム層と波板状の希土類層の2層から構成されている(図)。木村石とロッカ石の波板状の希土類層はどちらもテンゲル石の希土類層と同じ構造で、いずれの希土類元素の席も9つの酸素原子に配位されている。希土類元素の配位多面体は炭酸イオンを介して頂点の酸素原子を共有し連なっている。一方、カルシウム原子は平坦なカルシウム層の中央に位置するが、直上と直下の波板状の希土類層との相対位置に変位がある。この変位は、カルシウム近傍でカルシウムに配位する酸素や炭素の位置に影響していると思われる。

Nagashima *et al.* (1986) *Am. Mineral.*, **71**, 1023-1033.

Perttunen (1971) *Geol. Soc. Finland Bull.*, **43**, 67-72.

Miyawaki *et al.* (1993) *Am. Mineral.*, **78**, 425-432.

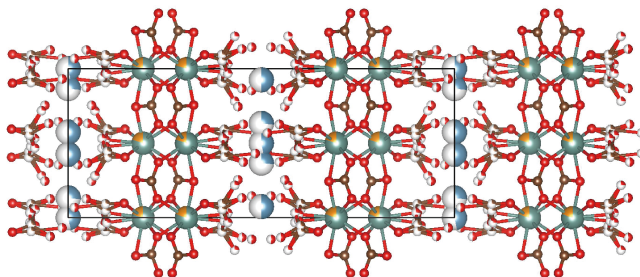
Miyawaki *et al.* (2014) *IMA2014 abstract*, MC-3, 328.

キーワード：木村石、ロッカ石、結晶構造

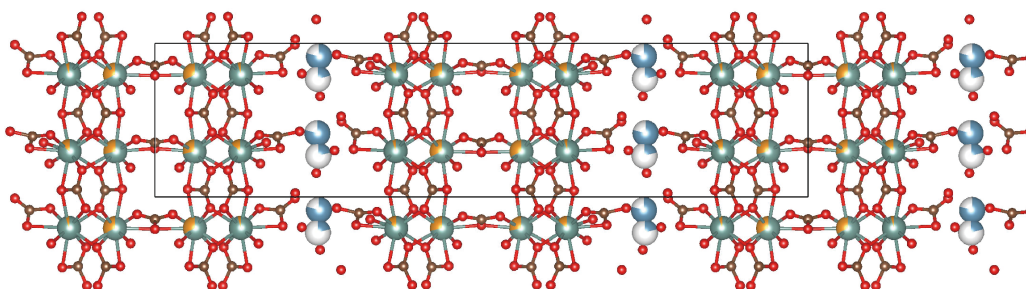
Keywords: kimuraite-(Y), lokkaite-(Y), crystal structure

Kimuraite-(Y)

$a = 9.2673(7)$
 $b = 24.0435(2)$
 $c = 6.0537(2)$

**Lokkaite-(Y)**

$a = 9.242(4)$
 $b = 39.328(18)$
 $c = 6.110(2)$

**Tengerite-(Y)**

$a = 9.157(2)$
 $b = 15.114(6)$
 $c = 6.078(4)$

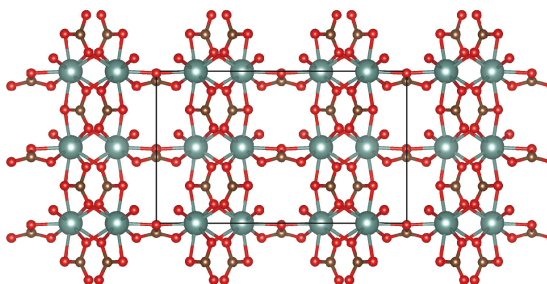


図 木村石、ロッカ石、テンゲル石の結晶構造

Keatite結晶中における酸素の熱振動について

Thermal Vibration of Oxygen atoms in Keatite Crystal

*則竹 史哉¹

*Fumiya NORITAKE¹

1. 山梨大・院総合

1. University of Yamanashi

Keatiteは合成によって得られた二酸化珪素多形のひとつで、1954年にKeatによって合成された(Keat, 1954, Science)。天然では柘榴石輝岩から発見された(Hill et al., 2013, Am. Min.)。SiO₄四面体が頂点共有して作るネットワーク構造は、Spodumeneの高温多形のSiO₄/AlO₄四面体フレームワークと同様で、固溶体を形成する。Noritake and Naito (2023, J. Non-Cryst. Sol.)に基づく分類法では五員環を主としその他に六・七・八員環が存在するネットワーク構造とされ、結晶構造中に奇数員環が見られる変わった結晶構造である。Keatiteは負の体積熱膨張率を持っており、上述の固溶体は耐熱材料として利用されている。疎な多形を除くと、同様に負の熱膨張率を示すのはQuartz(Kihara, 2001, Phys. Chem. Min.)やCristobalite(Yamahara et al., 2001, J. Non-Cryst. Sol.)の高温相である。そのため神崎(2023, 鉱物科学会年会)はKeatiteが常温ですでに高温相であると指摘している。Huang and Kieffer (2005, Phys. Rev. Lett.)はQuartzとCristobaliteの高温相が負の熱膨張率を持つ原因として、Si-O-Si面の方向の不安定さにあるとしている。本研究では、分子動力学法を用いてKeatite中に於ける酸素の熱振動について解析し、それを基に負の熱膨張率の原因について議論する。分子動力学法のプログラムはMXDORTOを用いた(Sakuma and Kawamura, 2009, Geochim. Cosmochim. Acta)。まず初めに筆者は、二体ポテンシャルモデルであるBKS(van Beest et al., 1991, Phys. Rev. Lett.)、PMMCS(Pedone et al., 2006, J. Phys. Chem. B)、それから三体ポテンシャルも含むFG(Feuston and Garofalini, 1988, J. Chem. Phys.)、およびMGFF(Mahadevan et al., 2019, J. Phys. Chem. B)での計算を行い、それぞれのモデルに於いて格子定数の温度依存性を調べた。ユニットセル内の原子数は10,000を多少超える程度で、運動方程式の積分時間は1.0 fsとした。このうち、Keatiteに於いて負の熱膨張率を示したのはFGモデルだけであった。また、Keatらが報告しているように、温度の上昇に伴ってa, b軸方向には膨張しc軸方向に収縮した。FGモデルでの計算で得られた軌跡を用いて酸素の熱振動について解析を行った。振動方向をそれぞれの架橋について平均Si-O-Si平面に垂直な成分、平均Si-Siベクトルに平行な成分、そしてその二つと直交する成分に分解した。その結果、Si-Siベクトルに平行な成分の熱振動はその他の二つの成分に比べて顕著に小さいことが分かった。そのため、過去のQuartzおよびCristobaliteについての研究で指摘されているようにSi-O-Si面の方向の不安定さがKeatiteでも負の熱膨張率の原因になっていると考えられる。Keatiteの低温・高温転移および、Quartz/Cristobaliteとの比較については現在検討中である。

キーワード：キータイト、負の熱膨張、分子動力学シミュレーション

Keywords: Keatite, Negative Thermal Expansion, Molecular Dynamics Simulation

動力学的理論に基づく電子後方散乱回折のシミュレーション手法の開発と 鉱物学への応用

Development of a simulation method for electron back-scattered diffraction based on dynamical theory and its application to mineralogy

*瀬戸 雄介¹、大塚 真弘²

*Yusuke SETO¹, Masahiro Ohtsuka²

1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研

1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. Nagoya Univ. Sci. IMaSS.

岩石を構成する結晶の形状や大きさ・各結晶相の空間分布・結晶方位分布などの要素は、岩石全体の物性（弾性定数、電気・熱伝導度、粘性など）を支配しており、地震波速度の異方性やレオロジー特性などの理解に欠かせない情報である。現在、結晶の種類や方位を解析する最も強力な手法はSEM-EBSD法である。この手法は、試料調製が比較的容易であることや少ない時間で大きな試料領域を分析できることから、岩石試料、セラミックス材料、金属材料の評価に重要な役割を果たしている。ただし、リファレンスとなるEBSDシミュレーションが不正確な場合には、当然ながら正確な指数付けを行うことが出来ない。特に地質試料の指数付けは難しい場合が多く、例えば断層岩を構成する主要鉱物の一つである蛇紋石の指数付け成功率は高々70%程度であり[1]、滑石に至っては成功率10-20%程度に留まっている[2]。もしこれらの鉱物について、指数付けに成功しやすい結晶方位と失敗しやすい結晶方位があるとすれば、偏った解析バイアスがかかってしまうことになり、当然その結果から導かれる岩石学的解釈も誤ったものとなる。EBSDシミュレーションの不正確さは、現在普及している解析ソフトウェアの多くが運動学的近似（1次摂動論）に基づいて計算していることに起因する。実際の電子回折では電子が複数回散乱される過程を考慮する必要があり、この効果（動力学的回折）によって、バンドの強度が変化するだけでなく、バンドの位置や湾曲度が有意に変化する。このような問題のため、公表されたEBSD解析の結果のほとんどは人間の判断に基づいた「データの修正・補正」が少なからず施されており、必ずしも客観性は保証されていない現状がある。

本研究では、正確に後方散乱電子回折現象を取り扱うために、ブロッホ波法に基づく動力学的回折計算を行った。この方法は結晶中の電子波を、波動方程式とブロッホの定理で記述し、試料界面での入射波あるいは散乱波と試料内のブロッホ波とをなめらかに繋げることで、散乱波（回折波）の振幅を得る方法である。ブロッホ波の導出は固有値問題に帰着し、これを解くことが最大の計算コストとなるが、一旦固有値を求めてしまえば任意の厚みの試料についての散乱振幅を即座に求めることが出来るという利点がある。本研究では、方位空間を細かく（100万~1000万）分割し、それらの固有値・固有ベクトルを求めることで、任意の深さ/方位からの回折強度を計算した。また電子の侵入深さはモンテカルロシミュレーションで算出した。最近発表者らはブロッホ波法に基づく電子回折シミュレーションを高速に実施するアルゴリズムを発表しており、本研究はその手法の直接的な応用である[3]。実際に、Corundum (Al₂O₃), Magnetite (Fe₃O₄), Copper (Cu)のEBSDの実測パターンと、著者らが計算したパターンを示す。運動学的シミュレーションではバンドの幾何学的配置のみが再現されるが、動力学シミュレーションではバンドの内側と外側の明暗コントラストや、複数のバンド重なった部分（晶帯軸）の明るさなどが良く再現されている様子が分かる。今後は吸収の効果や散乱強度の方位依存性を組み込んでさらに正確な計算を行う予定である。[1] Nagaya, Wallis, Seto, et al. *Journal of Structural Geology* 95, 127-141, 2017. [2] Nagaya, Okamoto, Oyanagi, Seto, et al. *American Mineralogist* 105, 873-893, 2020. [3] Seto & Ohtsuka. *Journal of Applied Crystallography* 55, 397-410, 2022.

キーワード：後方散乱電子回折、ブロッホ波、動力学理論

Keywords: Electron back-scattered diffraction, Bloch wave, Dynamical theory

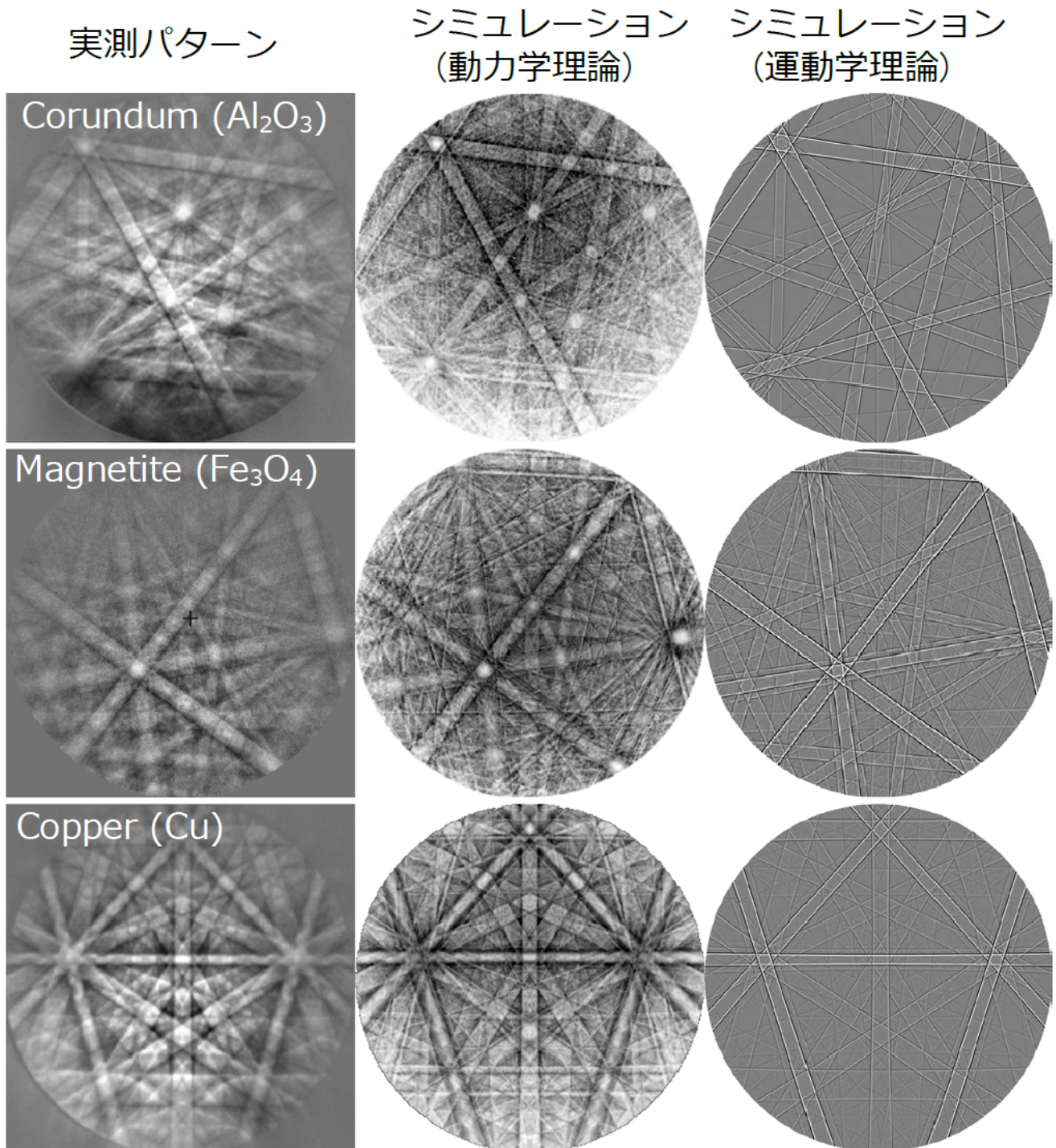


図. 実測のEBSDパターンと発表者らのシミュレーション結果との比較