

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

🏠 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

◆ Student Presentation Award Entry

[R2-P-01]

Temperature and Pressure Variation of the Elastic Constants of α -Quartz by Molecular Dynamics Simulation: Application to Real Contact Area of Friction

*Riku Sugimoto¹, Hiroshi Sakuma^{1,2}, Kenji Kawai¹ (1. UTokyo. EPS., 2. NIMS)

[R2-P-02]

Differences in the effects of Mg and Mn on the calcitization of vaterite.

*Noboru FURUKAWA¹, Ruito EGUCHI¹ (1. Chiba University)

[R2-P-03]

Characteristics of the augite-pigeonite exsolution interface

*Shoichi TOH¹ (1. Fukuoka Univ. Sci.)

[R2-P-04]

Origin and formation environment of spherulitic diamond 'Ballas' investigated by primary inclusion analysis

*Koga Kanai¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. Tohoku Univ. Sci.)

◆ Student Presentation Award Entry

[R2-P-05]

Theoretical analysis of the brucite/olivine interface topotaxy: Investigation based on molecular dynamics calculations

*Mitsuki Shimizu¹, Jun Kawano¹, Takayoshi Nagaya², Takaya Nagai¹, Simon Richard Wallis³ (1. Hokkaido Univ., 2. Waseda Univ., 3. Tokyo Univ.)

[R2-P-06]

Low-temperature neutron diffraction experiment on the end-members of loparite:

$\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$

*Ginga KITAHARA¹, Kazuhiro Mori¹ (1. IMSS, KEK)

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

◆ Student Presentation Award Entry

[R2-P-01] Temperature and Pressure Variation of the Elastic Constants of α -Quartz by Molecular Dynamics Simulation: Application to Real Contact Area of Friction

*Riku Sugimoto¹, Hiroshi Sakuma^{1,2}, Kenji Kawai¹ (1. UTokyo. EPS., 2. NIMS)

Keywords : Alpha-Quartz、Elastic Constants、Friction、Real Contact Area、Molecular Dynamics Simulation

地殻の主要鉱物の一つである石英は、断層に多く含まれており、その摩擦特性を理解することは断層の挙動を知る上で重要である。一般に、鉱物粒子間の摩擦は真実接触面積と真実接触点での凝着を切る力に依存すると考えられる。これらの性質の温度・圧力依存性を知るとは、摩擦構成則のさらなる発展に不可欠である。しかしながら、真実接触面積が温度・圧力ともにどう変化するかは実験的に観察することが困難であり、未解明の部分が多い。Greenwood-Williamson(GW)モデル [1]によれば、石英が弾性体であることを仮定すると、真実接触面積は鉱物の弾性定数から見積もることができる。したがって、任意の温度・圧力で石英の弾性定数を求めることができれば、真実接触面積の温度・圧力変化を明らかにできる。そこで本研究では、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて石英の弾性定数を精度良く再現できる原子間相互作用モデルを検討し、室温・常圧から地殻条件に相当する高温・高圧の温度・圧力範囲で石英の弾性定数を計算する。また、求められた弾性定数を用いて、真実接触面積の温度・圧力変化に対する知見を得る。本研究では、まず水の影響を無視できる乾燥条件を研究対象とする。

まず、MD計算から粒子数・圧力・温度(NPT)一定条件下の格子定数を決定し、そこから微小歪みを加えて粒子数・体積・温度(NVT)一定条件下での応力を決定した。得られた歪み-応力関係から弾性定数を理論的に計算した。石英のポテンシャルモデルは、既報の SiO_2 系のMD計算で用いられているVashishtaモデル[2]、Tersoffモデル[3]、BMH-EXPモデル[4, 5]を採用し、結果を比較した。その結果、BMH-EXPモデルが室温から800Kでの弾性定数の実験値 [6]を最も良く再現していたため、高温・高圧の石英の弾性定数の計算にはBMH-EXPモデルを採用することとした。

BMH-EXPモデルを用いて計算した高温・高圧の弾性定数を基に、GWモデルにより真実接触面積の温度・圧力依存性を求めた。その結果、封圧250 MPaの条件下で室温から800 Kまで温度が変化すると、真実接触面積は12%増加することがわかった。また、接触点での凝着を切る力の温度依存性を無視できると仮定すると、この変化は石英や花崗岩ガウジの摩擦試験の結果 [7, 8]と調和的であり、弾性体であるという仮定付きではあるものの、摩擦係数の温度変化を真実接触面積の変化で説明できることがわかった。

α ・ β -石英の高温・高圧での弾性定数を予測することは、地震波計測結果の解釈を通じて、下部地殻の温度構造の解明にもつながる[9]。高温かつ高圧両方の条件を満たした石英の弾性定数は実験値・計算値が未だに限られており、今回の α -石英の弾性定数の計算値は、下部地殻の温度構造解明につながる。

参考文献.

- [1] Greenwood and Williamson, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **295**, 300-319 (1966).
- [2] Vashishta, et al., *Phys. Rev. B*, **41**, 12197 (1990).
- [3] Munetoh et al., *Comp. Mat. Sci.*, **39**, 334-339 (2007).
- [4] Ishikawa et al., *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **111**, 297-302 (2016).
- [5] Yokoyama and Sakuma, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **224**, 301-312 (2018).
- [6] Ohno, *J. Phys. Earth*, **43**, 157-169 (1995).
- [7] Masuda et al., *Prog Earth Planet Sci*, **6**(50), (2019).
- [8] Lockner et al. *PAGEOPH*, **124**, 445-469 (1986).
- [9] Moarefvand et al. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **129**, e2023JB027850 (2024).

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

[R2-P-02] Differences in the effects of Mg and Mn on the calcitization of vaterite.

*Noboru FURUKAWA¹, Ruito EGUCHI¹ (1. Chiba University)

Keywords : vaterite、 calcitization、 magnesium、 manganese

発表者らは、合成vateriteが溶液媒介転移でcalciteに変化する速度が、超純水に比し構造破壊型イオン（負の水和）であるK⁺イオン、Cs⁺イオンでは増加し、構造形成型イオン（正の水和）であるNa⁺イオン、Li⁺イオンでは減少し、特にLi⁺イオンは55時間程度ではほとんどcalciteには変化しない結果となった。一価のイオンは水溶液中の水和状態でカルサイト化の傾向を説明出来ると考えられるが、二価のイオンでは不明である。そこで、二価のイオンとしてMgとMnで同様の実験を行った。vateriteの合成方法はFernández-Díaz et al.(2010)の方法に従って調整した。Vaterite合成時の出発物質としてCaCl₂とK₂CO₃の水溶液を用いた。0.5mLのマイクロチューブに、合成したvateriteと溶液を入れ、30°Cの恒温槽に設置し338時間後まで定期的に回収し、XRDでcalcite化した量を求めた。MgおよびMnの溶液は、それぞれの炭酸塩が水にほとんど溶解しないため、塩化物（MgCl₂、MnCl₂）の溶液を用いた。反応に使用した溶液の濃度は、超純水、及び0.1、0.2、0.5、1 M/kgである。vateriteからcalciteへの変化量は、Rao（1973）の方法を用いて求めた。Mnの実験では、すべての濃度で338時間後でもvateriteから変化しておらず、溶液中のMnはvateriteの溶解に強く抑制的に働くことがわかった。VateriteにMn溶液を反応させた実験はいくつかあり、三宅ら(1989)では合成vateriteと0.0125M/LのMnCl₂溶液を反応させた場合、24hですべてrhodochrositeのみに変化したとしている。一方Nassrallah-Aboukaïs et al.(1998)では、合成vateriteと0.01M/LのMnCl₂溶液を反応させ、24hに rhodochrositeとわずかなcalciteが生成するが、72hにはcalciteの生成量の方が逆転する結果となっている。MgCl₂の実験では、48hまでにvateriteはcalciteもしくはcalcite+dolomiteに変化し、反応に用いた溶液のMg濃度の増加にもなってcalcite に対するdolomiteの比率が増加した。したがって、Mgはvateriteの溶解を促進する傾向を示す。

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

[R2-P-03] Characteristics of the augite-pigeonite exsolution interface

*Shoichi TOH¹ (1. Fukuoka Univ. Sci.)

Keywords : augite、pigeonite、exsolution、interface

離溶現象により輝石内部には特徴的な組織が形成される。その形態は離溶に伴い変化するエネルギーを最小化する条件によって決定されることが知られている。

一般に離溶相の形成に伴う自由エネルギーの変化には、次の3つの要因が関与する。＜離溶相の形成に伴い減少する項＞＜母相と離溶相間の境界の形成に伴って増加する項（界面エネルギー）＞＜離溶相と母相の体積の違いにより増加する項（ひずみエネルギー）＞離溶相の形状としてはラメラ状（葉片状）の形態が広く知られているが、これは、ひずみエネルギー項を最小するためであると考えられている。

単斜晶系および直方晶系に属する輝石の場合は、ラメラの界面は(100)または(001)面上に形成される。特に単斜晶系同士の析出の場合、具体的には普通輝石(aug)とピジオン輝石(pig)との離溶の場合は、(100)や(001)面からわずかに傾いた方向に界面が形成される場合が知られており、“100”および“001”と表記される。この現象についてRobinsonら[1]は次のように説明した。aug-pig間の析出の温度では両相のa軸が一致しないため(001)での両相の接合にはひずみエネルギーが必要となる。このとき、pigラメラの(001)面がaugの(001)面からわずかに傾くことにより一般的にひずみエネルギーの無い、もしくはほとんど無い接合面の方向を実現できる。彼らはその組織の成因をoptimal phase boundary[2]を基礎としたExact Phase Boundaryモデル[1]によって説明した。

一方で発表者はこのような“100”、“001”界面で両相が接合する場合を原子レベルで考えた時、界面でのイオンの配置について疑問を持った。すなわち、界面領域においてイオンの配列に乱れが生じる可能性について考えた。

ラメラ状の離溶組織（または析出現象）については代表的な例として、立方晶系の結晶を対象としたスピノーダル分解組織についてのCahn (1962)[3]の考えに基礎を置いてWillaimeとBrown(1974)[4]は三斜晶系まで拡張し"Coherent Elastic Model"によって説明した。一方、前述したようにRobinsonらの研究はBollmannとNissenのO-格子理論にその基礎をおいて説明した。これらの研究は1960年代から70年代のものであり、当時は電子顕微鏡の空間分解能が十分でなかったためか、発表者が調べた限りでは実際の界面領域の原子配列の検証は行われてこなかったようである。

そこで、実際に界面の詳細な構造、原子配置を明らかにすることを目的とした観察することにした。そのためには、比較的最近になって普及している球面収差補正走査透過型分析電子顕微鏡による個々の原子種のマッピング（カラムマッピング）を行う必要があると考えている。しかしながら、試料の作製状況や、観察と分析が可能な位置、適切な操作技術をはじめとした極めて微妙な条件が揃わなければならない。これらをクリアし界面構造の普遍的法則性を明らかにするためには、ある程度の試行錯誤のための実験時間の確保も必要である。

以上のような制約の下で界面領域の構造のデータ取得のため、これまでに汎用分析電子顕

微鏡を用いた古典的なTEM手法である高分解能像によるフリンジの観察を行っている。その結果からは、いくつかの異なる特徴をもった界面構造が存在するらしいことがわかってきた。それらの中にはRobinsonらの研究で示されたモデルの平滑な界面とは異なる場合がある可能性も示唆される。そこで現在は、限られたカラムマッピングデータに普遍性を持たせる意味から、TEM高分解能像を整理し、界面構造の系統的タイプわけを行っている。本発表ではそれらの特徴を整理し報告する。

[1] Robinson et al., Amer. Min. 56, 909-939. (1971). [2] Bollmann & Nissen, Acta Cryst. A24, 546-557. [3] Cahn, Acta Met. 10, 179- -183 (1962). (1968). [4] Willaime & Brown, Acta Cryst. A30, 316-331. (1974).

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

[R2-P-04] Origin and formation environment of spherulitic diamond 'Ballas' investigated by primary inclusion analysis

*Koga Kanai¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. Tohoku Univ. Sci.)

Keywords : Diamond、Ballas、Inclusions

【緒言】

バラス (Ballas) は真珠のような球晶状形態を示す多結晶ダイヤモンドで、通常の八面体形などの単結晶ダイヤモンドと一緒にキンバレー岩パイプより産出する。バラスは断面において中心部から同心円状に広がる年輪構造を示し (Devries & Robertson, 1985)、中心から放射状に伸長した繊維状~柱状の結晶より構成される。最近のEBSD分析とカソードルミネッセンスによる観察によって、バラスの中心から外側へ向かって羽状に広がる成長ドメインにおいて、個々の結晶が分岐と回転を伴い成長した様子が報告されている (Shiryaev et al., 2023)。また、単結晶の外周部分を繊維状結晶が被覆したキューボイドダイヤモンドとの結晶組織の類似性から、バラスは単結晶を起点とした被覆成長ダイヤモンドのバラエティとして解釈でき、その形成には過飽和度などの周囲環境の急激な変化が関係しているとされている (Pavlishin et al., 2021)。

しかし、バラスが地球深部のどのような環境・過程を経て形成されるのかの詳細は未だ不明である。そこで、本研究ではこれまで着目されてこなかったバラス内部に含まれる包有物に焦点を当て、その詳細な組織観察と化学分析を通してバラスの起源を探ることを目的とする。

【研究試料および手法】

本研究で使用したバラスは、株式会社シンテックより購入したアフリカ産の試料で、それ以上の産地詳細については不明である。赤外光のナノパルスレーザーを用いてバラス試料の大円を通る断面で切断し、機械研磨を施した。まず、偏光顕微鏡とデジタルマイクロスコップ (Leica, DVM-6) を用いて内部構造や包有物の分布について観察した後、Os蒸着を施し、FE-SEM (JEOL, JSM-7000F, JSM7001F) による組織観察を行った。内部組織の観察には、カソードルミネッセンス (CL: Gatan MiniCL) 像を用い、包有物の観察、分析には二次・反射電子像とEDSを用いた。

【結果と考察】

バラス試料の大円面断面のCL像観察の結果、バラスは主に数個の単結晶の接合よりなる「中心部」とそれを界面として外側に放射状に伸長成長した柱状結晶よりなる「外縁部」の2層に大分されることが分かった。バラス中にはしばしば包有物が含まれているが、包有物の特徴は中心部と外縁部で明確な違いが認められた。中心部に含まれる包有物は三角形や四角形などの幾何学的な負晶形態 (2~5 μm) を示すのに対し、外縁部では、柱状結晶の伸長方向に沿って細長く連結したかなり大きな (長さ10~90 μm , 幅5~15 μm) 空隙の形で含まれていた。

バラス中心部に含まれる包有物は概してSi, K, Al, Mgに富んでおり、元素マッピングデータから抽出したスペクトルに戻づく半定量分析を行ってみると、Siモル濃度を1とした場合、Kは0.25~2.5、Alは0.1~0.3、Mgは0.25~1.5とかなり幅を持った組成を示した。また、一つの包有物の内部でKやAlはほぼ含まずSi, Mgのみに富む部分とCaのみに富む部分や、流体が満たしていたと考えられる微小な空隙（1~3 μm ）もしばしば観察された。

これらの産状から判断して、バラス中心部に含まれる包有物は揮発性成分とケイ酸塩成分に富んだメルト包有物である可能性が高い。現在、これらの包有物部分からFIBを用いた薄膜加工とそのTEM観察を進めている。

一方、バラス外縁部に観察された比較的大きな細長い空隙部は揮発性成分を主体とした流体が包有されていた痕跡と解釈される。結晶の伸長成長に沿って分布していることから、結晶成長時に取り込まれた周囲の流体であるとみなされる。その壁面にはしばしばSi, Alに富むカリフラワー状の組織を示す析出物が付着しており、Si/Al比は概ね1.25~1.5程度であった。また、まれにK, Fe, Mg, Caを含む微細な析出物も観察された。ただし、大半が空隙であることから、かなり揮発性成分に富んだ流体（C-H-O流体）が取り込まれたものと推測される。

以上を踏まえると、バラスの内部に普遍的に観察される二層構造は、異なる環境における異なる成長ステージに由来しているといえる。バラスの核形成は揮発成分に富み炭素に飽和したケイ酸塩メルト中で生じた可能性が高く、その後の被覆成長（外縁部の形成）はH₂OやCH₄に富んだC-H-O流体環境中で起こったと推測される。実際、顕微ラマン分光で外縁部の流体包有物からCH₄に由来すると考えられるピークを検出した。現在、TEMを用いたより詳細な包有物の観察・分析を進めており、発表ではその詳細を紹介する。

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

◆ Student Presentation Award Entry

[R2-P-05] Theoretical analysis of the brucite/olivine interface topotaxy: Investigation based on molecular dynamics calculations

*Mitsuki Shimizu¹, Jun Kawano¹, Takayoshi Nagaya², Takaya Nagai¹, Simon Richard Wallis³
(1. Hokkaido Univ., 2. Waseda Univ., 3. Tokyo Univ.)

Keywords : MD simulation、olivine、brucite、topotaxy、mineral interface

はじめに

ウェッジマントル浅部では、アンチゴライト($(\text{Mg,Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)とブルーサイト($\text{Mg}(\text{OH})_2$)が脱水して、オリビン($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)が生成する。近年、Nagaya et al. (2022)や Menzel et al. (2025)により、この反応におけるブルーサイトとオリビンとの間のトポタキシーが報告された。これが正しいとすると、従来考えられてきた反応条件やウェッジマントルの鉱物分布に大きな影響を及ぼす可能性があるため、これらの関係を明らかにすることは極めて重要である。

Nagaya et al. (2022)のデータから、ブルーサイト(brc)の(001)面(001)_{brc}と、オリビン(ol)の001面(001)_{ol}からわずかに傾いた(011)_{ol}が対応している可能性が推察される。しかし、乾燥条件下でより安定とされる(001)_{ol}ではなく、やや高エネルギーな(011)_{ol}が界面に卓越して出現する現象は未解明である。一方、Menzel et al. (2025)は、(001)_{brc}と(100)_{ol}間のトポタキシーを指摘している。これらの界面のエネルギー的な安定性と、方位選択の要因を検証するため、本研究では分子動力学計算(MD)により、オリビン各結晶面の表面エネルギー、ブルーサイト/オリビン界面の界面エネルギーおよびこれらの構造を評価した。

手法

MD計算にはMXDTRCL (Kawamura, 1998)を使用し、ポテンシャルパラメータはブルーサイト、フォルステライトの結晶構造をよく再現するSakuma et al. (2003)およびMiyake (1998)によるものを採用した。原子数は表面モデルで約10,000原子、界面モデルで約25,000原子で、各モデル300 K、1気圧の条件のもと、ステップ間隔0.4 fsで100,000~200,000ステップ計算を行った。

前述の反応は脱水反応であり、反応界面に水が存在すると考えられるため、乾燥表面のモデルに加えて、オリビンの切断面に水を解離吸着したモデルについても計算を行った。その際の表面/界面エネルギー計算は、De Leeuw et al. (2000)の方法に倣い、フォルステライトと水の反応エンタルピーから推定した水の解離エネルギーに基づいて行った。なお、計算にはオリビンのMg端成分であるフォルステライト(Mg_2SiO_4)(fo)を用いた。

結果と考察

表面エネルギーは乾燥条件下で(001)_{fo}が最も安定であり、(011)_{fo}および(100)_{fo}は比較的高エネルギーであった。しかし、水を解離吸着したとき(001)_{fo}に対して(100)_{fo}、(011)_{fo}が相

対的に安定となった。乾燥条件では(001)_{ol}がより安定であることが従来から知られているが、この結果は、水存在下ではむしろ(011)_{fo}や(100)_{fo}が相対的に安定化するを示唆する。

さらに、(001)_{brc}と各オリビン面の界面構造をMDで評価したところ、乾燥条件下では(001)_{brc}/(001)_{fo}界面のみ安定な構造が確認できた。一方、水存在下では、(001)_{brc}/(001)_{fo}界面では安定な構造は確認できず、(001)_{brc}/(011)_{fo}および(001)_{brc}/(100)_{fo}界面ではそれぞれNagaya et al.(2022)およびMenzel et al.(2025)が報告した方位関係で安定な構造が確認できた。界面エネルギーは、(001)_{brc}/(011)_{fo}、(001)_{brc}/(100)_{fo}でほぼ同等の値を示した。

以上の結果は、Nagaya et al.(2022)およびMenzel et al.(2025)が報告した異なる界面方位が、水存在下で安定に形成されうることを、エネルギー的に示すものとなった。

引用文献

1. Nagaya, T. et al., 2022. Contrib. Mineral. Petrol. 177, 87.
2. Menzel, M. et al., 2025. Contrib. Mineral. Petrol. 180, 30.
3. de Leeuw, N. et al., 2000. Phys Chem Min 27, 332-341.
4. Kawamura, K., 1997. Japan Chemical Program Exchange #77
5. Sakuma, H. et al., 2003. Surface Science 536, 1-3, L396-L402.
6. Miyake, 1998. Mineral. Jour. Lett. 20, 4, 189-194.

Poster presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

[R2-P-06] Low-temperature neutron diffraction experiment on the end-members of loparite: $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$

*Ginga KITAHARA¹, Kazuhiro Mori¹ (1. IMSS, KEK)

Keywords : Loparite、Perovskite-type structure、Neutron diffraction、Structure phase-transition

「ペロブスカイト型構造（化学組成 ABX_3 ）」は原子価とイオンサイズが異なるさまざまな陽イオンがAサイトとBサイトを占めた結晶構造である。ペロブスカイト型構造は固溶体の化学組成とさまざまな物理的条件によって、 BX_6 八面体の回転・傾斜とペロブスカイト型構造のカチオンサイト周辺の配位環境が変化し、圧電性、強誘電性、常誘電性、強磁性、電子伝導性、超イオン伝導性など、様々な物性を有する重要な結晶構造の一つである (Nakatani et al., 2016; Yoshiasa et al., 2016, 2018)。

ペロブスカイト型構造の起源は地球上に産出する鉱物 CaTiO_3 の鉱物名perovskiteに由来するが、地球上で観察されるペロブスカイト型鉱物は4種類の端成分からなる固溶体であると報告されており、perovskiteの他にlueshite NaNbO_3 , tausonite SrTiO_3 , loparite $\text{NaREETi}_2\text{O}_6$ (REE: 希土類元素 Rare Earth Element) が挙げられる (Mitchell et al. 2017他)。その中でもlopariteはAサイトにナトリウムとともに多種の希土類元素を固溶し、ランタノイド系 La, Ceを多く固溶する特徴をもつ。Lopariteを主組成とするペロブスカイト型鉱物は主にロシアのコラ半島で産出するが、端成分である $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ の空間群は先行研究にて菱面体晶 $R\bar{3}c$ (Mitchell et al. 2000)、正方晶 $I4/mcm$ (Feng et al. 2016) または直方晶 $Pbnm$ (Sun et al. 1997) が報告されている。一方 $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ についても合成報告例が少なく、端成分である $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ の結晶構造については未だ明らかになっていない。この原因はX線回折では電子数の大きい重原子La, Ceに大きく影響され、ペロブスカイト型構造の歪に関連する酸素Oの位置が見えにくく、精密な構造解析ができなかった背景がある。

加えてPopova et al. 2015では天然loparite鉱物を用いた誘電率測定を行い、 $T_m = 157$ K付近での強誘電相への一次転移が起こっていると予想している。しかしlopariteの低温領域の詳細な構造解析は行われておらず、lopariteの強誘電相転移の直接的な証拠はいまだに発見されていない。

以上を踏まえて、本研究ではloparite端成分 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ の結晶合成を行い、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) 内にあるBL09 SPICAでの低温中性子回折実験、およびBL08 SuperHRPDでの超高分解能中性子回折実験を相補的に扱うことで、希土類元素を有するペロブスカイト型鉱物lopariteの精密構造決定を行った。また低温環境での中性子回折測定も併せて行うことで、loparite構造の強誘電相への相転移メカニズムを観察することを目的とした。

Loparite端成分の合成方法では試薬 Na_2CO_3 , La_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 を混合し、ペレット状にして焼結する固相反応法を用いた (焼結温度・時間: 1000°C 16h, 1200°C 48h, 1300°C)

48h)。続いてJ-PARC MLF BL09 SPICAを用いた粉末試料 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ の低温領域100 - 300KでのNPD実験を行った。 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ の回折プロファイルでは100 - 150Kの範囲で $d = 0.81, 1.935, 3.87\text{\AA}$ にてピーク分裂が観察された。(図a) これは温度低下に伴い結晶構造が低対称性へと変化し、ペロブスカイト型構造に歪みが生じ、軽元素である酸素原子の位置が大きく変位した構造相転移の証拠を示す。しかし一方で $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ は室温300Kで既に構造が歪んでおり、温度低下に伴ってその歪みが解消される方向が観察できる。(図b) すなわち同じloparite鉱物に分類される**La固溶体とCe固溶体は、異なる結晶構造、異なる構造相転移プロセスを有していることが新たに明らかになった。**

