

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | ■ B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

◆ 招待講演

16:15 ~ 16:45

[R2-01] 3DED/MicroEDを用いた無機材料の結晶構造解析

*青山 佳敬¹ (1. 日本電子株式会社)

16:45 ~ 17:00

[R2-02] 後方散乱電子輸送と動力学的回折理論を統合したEBSDシミュレーションの開発と鉱物科学への応用

*瀬戸 雄介¹、大山 悠伎峻¹ (1. 大阪公立大学)

17:00 ~ 17:15

[R2-03] 新規高圧鉱物相で発見されたユニークな結晶構造

*土屋 卓久¹、Jlang Jiajun¹、梶原 萌¹ (1. 愛媛大・地球深部ダイナミクス研究センター)

17:15 ~ 17:30

[R2-04] 立方晶系ペロブスカイト型SrTiO₃へのAl³⁺とSc³⁺の固溶について

*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹、川本 大吾²、角田 葵²、石川 紗弥³ (1. 北大・研究院理、2. 北大・学院理、3. 北大・理)

17:30 ~ 17:45

[R2-05] 長崎西海市産ダイヤモンドと共存する水酸化物スピネルの結晶構造

*吉朝 朗¹、石丸 聡子¹、徳田 誠¹、西山 忠男¹、荒井 章司²、杉山 和正³ (1. 熊本大学・院先端、2. 金沢大学・院自然、3. 東北大学・金研)

17:45 ~ 18:00

[R2-06] Fe_xTi_yO_z結晶の電子密度分布の圧力変化と弾性特性

*山中 高光¹ (1. 阪大・院理)

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

◆ 招待講演

16:15 ~ 16:45

[R2-01] 3DED/MicroEDを用いた無機材料の結晶構造解析*青山 佳敬¹ (1. 日本電子株式会社)

キーワード：マイクロ電子回折法、三次元電子回折法

透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いた電子回折法 (Electron Diffraction: ED) は、長年にわたり材料の結晶学的情報を取得する手法として広く利用されてきた。しかし、その主な用途は、指数付けによる結晶方位の決定や、結晶構造データベースに登録されたCrystallographic Information File (CIF) と測定した電子回折図形とのパターンマッチングに基づく構造同定に限定されることが多く、未知結晶の構造決定能力においては単結晶X線回折法 (Single-crystal X-ray Diffraction: SXRD) に及ばなかった。近年、三次元電子線回折法 (Three-Dimensional Electron Diffraction: 3DED) あるいはマイクロ電子回折法 (Micro-Electron Diffraction: MicroED) と総称される新たな結晶構造解析手法が開発され[1]、材料科学、化学および構造生物学をはじめとする幅広い分野において応用が進展している。MicroEDは、SXRDと同様の原理に基づき、結晶性試料に電子線を平行照射しながら試料ステージを連続的に傾斜させ、取得した電子回折パターンの傾斜シリーズを解析することにより、三次元結晶構造を決定する手法である。電子線はX線と比較して物質との相互作用が約 10^5 倍強いことから、SXRDで通常用いられる結晶よりもはるかに小さいサブミクロンサイズの微結晶から、構造解析に十分な電子回折データを取得することができる。このため、結晶成長が困難な試料に対しても適用可能であることがMicroEDの大きな特長である。さらに、高感度検出器の開発・普及により、総電子線照射量 $1\text{ e}^-/\text{\AA}^2$ 未満という極めて低線量の条件下においても、高品質な電子回折データの取得が可能となった。その結果、従来は電子線損傷の影響により測定および解析が困難であったタンパク質や低分子化合物についても、MicroEDを用いた結晶構造解析が広く実施されるようになってきている[2]。加えて、データ処理ソフトウェアの著しい進展により、絶対構造 (キラリティー) の決定、結晶の自動検出および検出された多数の結晶を対象とした自動連続測定も実現されている。本発表では、MicroED法の現状について概説するとともに、無機材料を対象としたMicroEDによる結晶構造解析の最新の応用事例について紹介する。[1] D. Shi et al., *eLife*, **2**, (2013).[2] C. G. Afonso et al., *Nature Communications*, **10** (2019)

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

16:45 ~ 17:00

[R2-02] 後方散乱電子輸送と動力学的回折理論を統合したEBSDシミュレーションの開発と鉱物科学への応用*瀬戸 雄介¹、大山 悠伎岐¹ (1. 大阪公立大学)

キーワード：電子後方散乱回折、動力学計算、後方散乱電子

岩石を構成する鉱物の結晶相・結晶方位・微細組織は、岩石の生成環境や変形・変成履歴あるいは地震波速度異方性を解釈するために最も重要な情報である。これらを結晶粒スケールで取得する最も強力な手法がSEM-EBSD法であるが、その信頼性は本質的にリファレンスとなるシミュレーションパターンの正確さに依存する。実際、地質試料の指数付けはしばしば困難なことがあり、成功率は例えば蛇紋石で高々70%程度 [1]、滑石では10-20%程度 [2] に留まる。指数付けの成否が結晶方位に依存すれば解析結果には系統的なバイアスが生じ、そこから導かれる岩石学的解釈も誤ったものとなる。この困難の根本には、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に基づいており、本来の動力学的回折がもたらすバンドの明暗コントラストや位置・湾曲の変化を再現できないという問題がある。さらに実際のEBSDパターン強度は、回折現象だけでなく、後方散乱電子 (BSE) が試料内で損失するエネルギー・最後の非弾性散乱の深さ・射出方位の分布にも支配される。したがってパターンを物理的に正しく予測するためには、電子輸送過程と動力学的回折とを統一的に取り扱う理論的枠組みが不可欠である。

本研究では、この問題を (i) BSEの輸送、(ii) 結晶内での動力学的回折、(iii) 検出器面への投影、という3つの過程に分解し、それぞれを物理モデルに基づいて計算する手法を開発した。(i) では、弾性散乱にはMott断面積、非弾性散乱には誘電応答モデルを用いたモンテカルロ法により数百万個の電子軌跡を追跡し、BSEの射出方位・エネルギー・深さの分布を求めた。動力学計算に取り込むべきエネルギー・深さの範囲は、この分布から自動決定される。(ii) では、相反定理に基づいてEBSDの出射問題を等価な入射問題へ変換した上で、Bloch波法により後方散乱回折強度の全方位分布 (master pattern) をエネルギー・深さごとに計算し、Rosca-Lambert等積投影格子上に保持する。Bloch波の導出は固有値問題に帰着するが、著者らが開発した高速アルゴリズム [3] の応用により現実的な計算時間で実行可能であり、非局所吸収や熱散漫散乱 (TDS) 由来のバックグラウンドの効果も選択的に取り込める。(iii) では、検出器の各画素が見込む結晶方向についてmaster patternを補間し、BSEの方位・エネルギー・深さ分布で重み付けして菊池パターンを合成する。

一連の計算はオープンソース結晶学ソフトウェアReciPro [3] 上に実装しており、結晶構造データベースと直結して任意の鉱物相のパターンを直ちに計算が可能である。また、従来の幾何学的シミュレーションでは扱えなかった、化学組成・吸収・加速電圧・試料傾斜がバンドの可視性やコントラストに及ぼす影響を定量的に評価できるため、多成分・低対称・重元素を含む鉱物の相同定の信頼性向上や、実測に先立つ測定条件の最適化に有効である。とくに、化学組成に起因して菊池バンドの鮮鋭度 (band slope) が本質的に低い鉱物に対しても、BSE輸送を正確に取り扱う本手法は、その不鮮明なパターンを不鮮明なまま正しく再現できる。妥当性の検証として、主要な造岩鉱物について実測EBSDパターンとのピクセル単位の画像比較を実施し、良好な一致を確認した。また、動力学パターン上に菊池線・バンド指数・晶帯軸指数を重ね描きし、試料・検出器・結晶軸の幾何配置を3次元的に確認できるほか、結晶方位が構造ビューアやステレオネットと同期するため、実空間・逆空間・方位空間の対応を直感的に理解する教材としても有用である。本手法の主眼は、経験的な補正に頼ることなく「観測されるべきパターン」を物理モデルから導出し、解析における判断根拠を客観化することにある。本発表では計算手

順と検証結果を示すとともに、指数付けの困難な鉱物の解析への応用に向けた展望を議論する。

[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.

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

17:00 ~ 17:15

[R2-03] 新規高压鉱物相で発見されたユニークな結晶構造*土屋 卓久¹、Jiang Jiajun¹、梶原 萌¹ (1. 愛媛大・地球深部ダイナミクス研究センター)

キーワード：高压相、結晶構造、第一原理計算

近年、従来知られていなかった興味深い結晶構造をもつ新たな鉱物高压相が、相次いで発見されている。高压相構造は通常、常圧下で安定な異なる化学組成物質の結晶構造と同一である場合が多いが、これらの幾つかは常圧安定物質には例を見ない全く新しい結晶構造である。このことは、高压下では従来想定されていた以上に多様な結晶構造が実現し得ることを示している。本研究では、こうした新規高压鉱物構造のうち、最近、著者らのグループで研究を進めてきた例を紹介する。

① SiO_2 の Li_2ZrF_6 型相 (Tsuchiya and Nakagawa, 2022)： α -石英を非静水压条件下で圧縮することにより出現する相であり、常圧下の Li_2ZrF_6 と同一の結晶構造をとる。この構造は α -石英と同じく三方晶系に属し、高压含水ケイ酸塩の一つphase Dとも共通する結晶構造である。隕石衝突痕に見られるラメラ構造の衝撃下での状態との報告がなされており (Otzaen et al., 2023)、石英の圧力誘起非晶質化と関連する可能性もある。さらなる加圧により、二酸化ケイ素の極超高压相として知られる Fe_2P 型構造へ転移するが、エネルギー的にはコーサイトやスティショバイトに対して準安定である。

② CaSiC_2O_7 (Aprilis et al., under rev; Tsuchiya and Isobe, 2026)：約120 GPaで実験的に合成された高压ケイ酸塩炭酸塩という新たなカテゴリーに属する高压鉱物。第一原理計算により、ケイ酸塩と炭酸塩または二酸化ケイ素との反応によって、より低压でも安定化し得ることが示された。本相は、2つの4配位 CO_4 多面体が頂点共有した構造ユニットから成る、これまで知られていなかった新奇な結晶構造をもつ。地球深部における炭素の主要なホスト相となる可能性が高い。

③ $\alpha\text{-MgSiO}_4\text{H}_2$ (Shao et al., 2024; Jiang and Tsuchiya, under rev)：Phase Hとして実験的に合成されていた高压含水マグネシウムケイ酸塩の安定結晶構造である。この構造も従来知られていなかったものであり、従来想定されていたPhase Hの構造モデルとは異なり、水素結合の対称化を生じない。このため、弾性異方性が大きく低下することが明らかとなった。

④ CaSiO_4H_2 (Takaichi et al., submitted)：常圧下で安定なスオルナイトの高压相転移が約10 GPaの圧力で実験的に発見され、第一原理計算によってもポスト・スオルナイト相の安定圧力領域が確認された。このポスト・スオルナイトは、高压型の6配位 SiO_6 多面体と低压型の4配位 SiO_4 多面体の両方を含む、新奇な結晶構造を有する。高密度含水マグネシウムケイ酸塩 (DHMS) についてはこれまで多数の研究例があるが、高密度含水カルシウムケイ酸塩 (DHCS) としては本相が初めての例となる。

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

17:15 ~ 17:30

[R2-04] 立方晶系ペロブスカイト型SrTiO₃へのAl³⁺とSc³⁺の固溶について*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹、川本 大吾²、角田 葵²、石川 紗弥³ (1. 北大・研究院理、2. 北大・学院理、3. 北大・理)キーワード：SrTiO₃、三価陽イオン、固溶

はじめに：ペロブスカイト型酸化物A²⁺B⁴⁺O₃は、多様な陽イオンの固溶に寛容であることが知られている。私たちはこれまで、ペロブスカイト型チタン酸塩A²⁺Ti⁴⁺O₃においてTi⁴⁺を3価の陽イオンで置換し、電荷補償として酸素欠陥を導入するA²⁺Ti⁴⁺O₃–A²⁺M³⁺O_{2.5}系の固溶挙動を研究してきた。例えば、CaTiO₃ペロブスカイトではTi⁴⁺→Al³⁺の置換により大気圧下では約26 mol%まで固溶し、固溶量の増加に伴い格子体積が減少する。またペロブスカイト構造の対称性が固溶量に応じて、約22 mol%までは直方晶系、約25 mol%以上では立方晶系、その間の固溶量（23 mol%）では正方晶系といったモルフォロジカルな変化をしていくことがわかってきた。

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Al³⁺とSc³⁺の固溶について、その固溶限界と構造変化を対象とした研究を行ったので報告する。SrTiO₃はトレランス因子がほぼ1であり、Al³⁺(0.535 Å)<Ti⁴⁺(0.605 Å)<Sc³⁺(0.745 Å)のイオン半径を考慮すると、Ti⁴⁺より小さい(Al³⁺)／大きい(Sc³⁺)イオンの置換が、格子定数や構造に対して対照的な効果を与えることが期待される。また、SrTiO₃は下部マントルの主要構成鉱物の一つであるデイブマオアイトCaSiO₃のアナログとして地球科学的にも興味深い。デイブマオアイトCaSiO₃へのSi⁴⁺→Al³⁺置換については過去にいくつかの報告例があり、例えば、Kurashina et al.(2004)では置換メカニズムは不明であるが、Al³⁺のわずかな固溶によりGdFeO₃型の直方晶系相の安定領域が広がるということが報告されている。また、Kanzaki et al.(2017)では、Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})O_{2.75}とCa(Al_{0.4}Si_{0.6})O_{2.8}という酸素欠損型の秩序相が報告されている。イオン半径の観点からは、Si⁴⁺(0.4 Å)<Al³⁺(0.535 Å)であることから、SrTiO₃におけるTi⁴⁺→Sc³⁺の置換に対する固溶挙動がアナログとして興味がある。

実験手法：SrTiO₃–SrAlO_{2.5}系（バルクのSrAlO_{2.5}成分が10、20 mol%）およびSrTiO₃–SrScO_{2.5}系（バルクのSrScO_{2.5}成分が20、30、40、50、60 mol%）について、炭酸塩・酸化物試薬から固相反応により合成を試みた。手順としては、試薬試料を秤量・混合後、ペレットに成形し、空气中1300 °Cで48時間焼成した。焼成後急冷し回収した試料をXRD分析したところ、焼成回数が少ない時には2相のペロブスカイト構造相が確認され、そのうち1相は純粋なSrTiO₃であったことから、焼成→混合→ペレット成形→焼成のプロセスを純粋なSrTiO₃の回折ピークが消失するまで4～6回繰り返した。

結果：SrTiO₃–SrAlO_{2.5}系：出発のバルクのSrAlO_{2.5}成分が10 mol%では立方晶系のペロブスカイト構造相1相となったが、20 mol%では立方晶系ペロブスカイト構造相の他に少なくともSr₃Al₂O₆と同定可能な回折ピークが存在した。また、格子体積はSrAlO_{2.5}成分の増加に伴ってわずかに減少したが、SrAlO_{2.5}成分0→10 mol%間の減少量に比べ、10→20 mol%間の減少量が小さいことから、SrAlO_{2.5}成分の固溶限界が10～20 mol%の間にあることが示唆される。なお、これらの結果はShah et al.(2022)による先行研究と部分的に整合的ではなく、検討が必要である。

SrTiO_3 – $\text{SrScO}_{2.5}$ 系：出発のバルクの $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分が20～50 mol%では立方晶系のペロブスカイト構造相1相となったが、60 mol%では立方晶系ペロブスカイト構造相の他に弱い未同定の回折ピークが存在した。また、格子体積は $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分0→50 mol%間はほぼ直線的に増加したのに対し、 $\text{SrAlO}_{2.5}$ 成分60 mol%の格子体積はその外挿よりもわずかに小さいことから、 $\text{SrScO}_{2.5}$ 成分の固溶限界は50～60 mol%の間にあることが示唆される。

本研究で対象としたいずれの系についても固溶限界まで立方晶系ペロブスカイト構造が維持されており、デイブマオアイト CaSiO_3 – $\text{CaAlO}_{2.5}$ 系で報告されているような低対称化や中間組成での秩序相は観察されなかった。また、格子定数の変化は、 $\text{Al}^{3+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Sc}^{3+}$ のイオン半径の大小関係と整合的であり、立方晶系ペロブスカイト型 SrTiO_3 の高い構造安定性が示唆される。

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

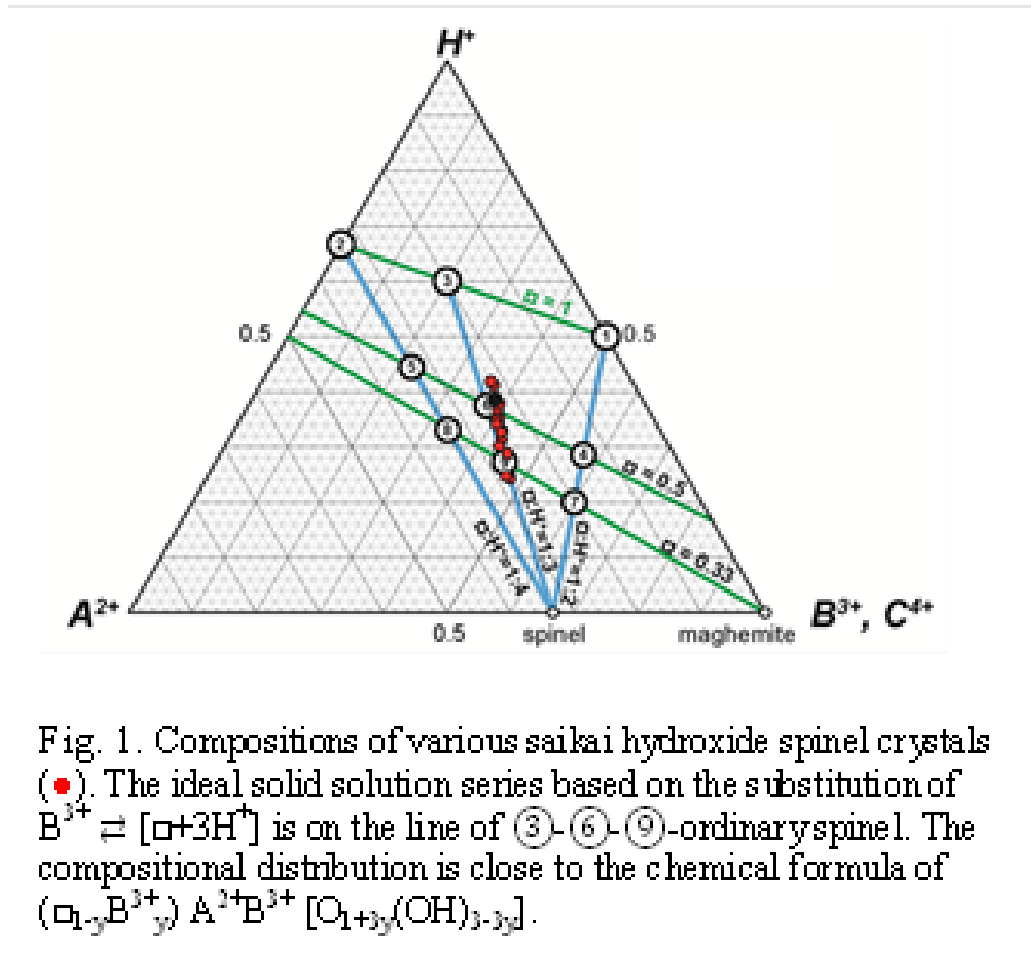
17:30 ~ 17:45

[R2-05] 長崎西海市産ダイヤモンドと共存する水酸化物スピネルの結晶構造

*吉朝 朗¹、石丸 聡子¹、徳田 誠¹、西山 忠男¹、荒井 章司²、杉山 和正³ (1. 熊本大学・院先端、2. 金沢大学・院自然、3. 東北大学・金研)

キーワード：hydroxide spinel with microdiamonds、multi-defects structure、single crystal diffraction、water in the mantle

スピネル型水酸化物単結晶を、マイクロダイヤモンドを伴う長崎県西海市産クロミタイト中に発見した。TM₂O₄スピネル型化合物に大量に水素が含有された化合物は知られていなかった。各種化学分析、IR・ラマン分光法、SIMS測定から、3-8 wt%のH₂Oを含むことが確認できた。単結晶回折法による高精度の構造解析から陽イオンの席選択や欠陥の詳細、水素の位置を決定した。多種多様な陽イオンを固溶しており、配置エントロピー増加による安定化が起こっている。M³⁺ or T³⁺ ⇌ [□および3H⁺]の置換と、ほぼ5分の1の陽イオンサイトの空孔を有し、43%におよぶ酸化物イオンがOH基である。多くの地球のマントルを構成する本来無水である造岩鉱物が数百から数千ppmの水素を水酸基として含有するのに対し、これまで特にスピネル型鉱物は水をほとんど全く含まない結晶として知られてきた。極めて高い水素含有量をもつこのスピネル構造鉱物の発見は、地球のマントル深部に、高い水の分圧状態が存在することを示している。沈み込むプレートの低温域（マイクロダイヤモンドと共存・包有していることなどから、450°C、2.8GPa以上、90km以深にて形成された）に、熱水流体の存在と間欠的な流体の混入が想定でき、マントル深部での水の存在状態に関する新たな知見が得られた。



口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月24日(木) 16:15 ~ 18:00 | B会場 (285号室)

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、井上 紗綾子

ハイブリッド形式で開催します。オンラインで参加される場合は「オンライン会議に参加」をクリックしてください。

17:45 ~ 18:00

[R2-06] $\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 結晶の電子密度分布の圧力変化と弾性特性*山中 高光¹ (1. 阪大・院理)

キーワード：ブロッカイト、イルメナイト、体積弾性率、分子軌道計算、電子密度分布

Fe_2TiO_5 , FeTiO_3 , Fe_2TiO_4 , Fe_3O_4 結晶の電子密度分布の圧力変化と、これらの酸化物の単位胞、陽イオンサイト、空孔サイトの体積の圧力変化とbulk modulus.

FeO_6 六配位位置の d-p- π 混成軌道の圧力効果の解明

分子軌道計算(MO)によるd-p- π 混成軌道の電子密度分布の状態の解明。

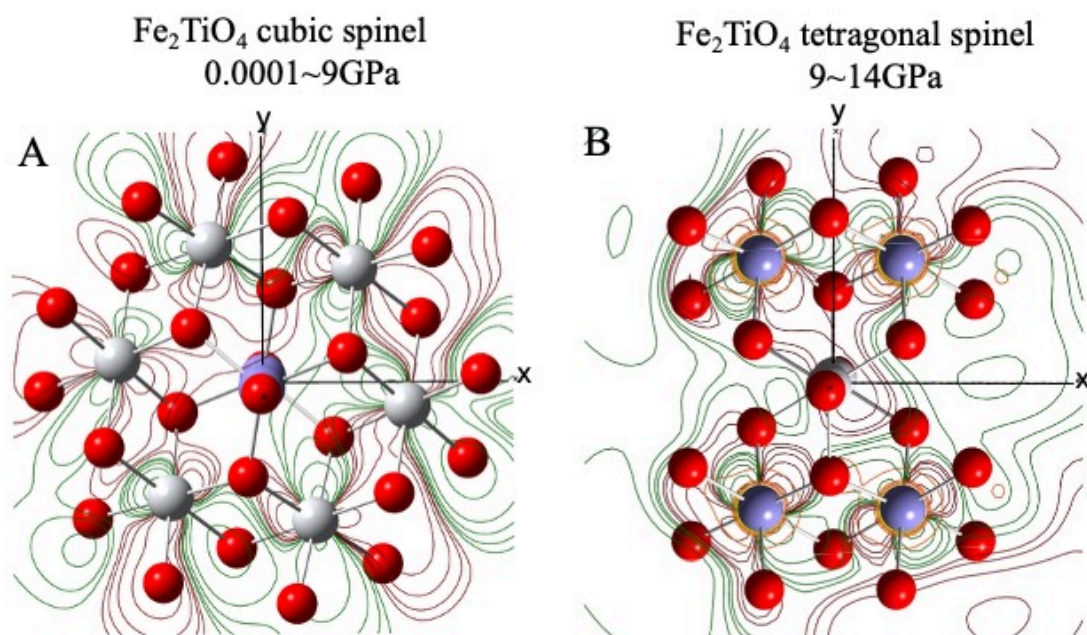
Electron density contour indicating $d-p-\pi$ bond

Fig. 6