

SMP044-01

会場:301B

時間:5月25日 10:00-10:15

ミュオンスピン回転・緩和・共鳴法によるケイ酸塩鉱物中の微量水素の振る舞いの研究 muSR study on the behavior of trace hydrogen in silicates

若林 大佑^{1*}, 船守 展正¹, 佐藤 友子², 谷口 尚³, 小嶋 健児⁴, 幸田 章宏⁴, 門野 良典⁴

Daisuke Wakabayashi^{1*}, Nobumasa Funamori¹, Tomoko Sato², Takashi Taniguchi³, Kenji M. Kojima⁴, Akihiro Koda⁴, Ryosuke Kadono⁴

¹ 東大理, ² 東大物性研, ³ 物材研, ⁴ 高工ネ研

¹Dept. EPS, Univ. Tokyo, ²ISSP, Univ. Tokyo, ³NIMS, ⁴KEK

水素は、太陽系における最も存在量の多い元素で、酸素と結合して水となって地球表層に存在することで、地球を生命の宿る無二の惑星にしている。水の存在は、少量であっても、ケイ酸塩鉱物の物理的・化学的性質を大きく変化させることが知られており（例えば、融解温度の低下や粘性の低下、電気伝導度の上昇など）、火山活動やマントル対流、さらには、地球進化といった、地球のダイナミックな振る舞いにおいて、極めて重要な役割を果たしていると考えられてきた。

このことから、ケイ酸塩鉱物と「水(OH基)」との関係については、多くの研究者の注目を集めて研究が推進されている。一方で、ケイ酸塩鉱物と「水素」との関係については、鉱物物理や結晶化学で一般的に用いられている手法での測定は難しく、その重要性が取り上げられることは少なかった。しかし、半導体の分野では、試料中の孤立水素の除去が困難であること、また、その存在が物性に大きな影響を与えることは良く知られている。広義には、ケイ酸塩鉱物も半導体(ワイドギャップ半導体)に分類されるため、同様の状態にあるものと推定される。本研究は、半導体中の「水素」の研究に威力を発揮しているミュオンスピン回転・緩和・共鳴法(μ SR法)を用いて、ケイ酸塩鉱物中の「水素」(および「水」)の振る舞いを解明することを目的としている。

ミュオンは、陽子の1/9の質量、スピン1/2をもった粒子で、陽子の同位体と見なすことができる。電子を捕獲すれば、ミュオニウムと呼ばれる水素状原子となる。 μ SR法では、試料に打ち込まれたミュオンのスピン偏極の時間発展を測定することで、陽子(水素)の同位体であるミュオン(ミュオニウム)の位置・電子状態・拡散ダイナミクスに関する情報を得ることが可能である。同じく水素に関する情報を引き出すことの可能な中性子回折と比較すると、水素が周期構造に組み込まれている必要がないため、物質中に微量・不規則に含まれる場合の測定に威力を発揮する。

大強度陽子加速器施設(J-PARC:東海村)では、現在、世界最高強度のパルスミュオンビームの発生に成功していて、物質・生命科学実験施設(MLF)において、比較的小型の試料(直径15mm・厚さ1mm程度)に対する μ SR法による実験が可能である。我々は、ケイ酸塩鉱物の構造が微量水素の振る舞いにどのような影響を与えるかを明らかにするための実験を計画し、2011年3月にビームタイムの配分を受けている。まずは、常圧で安定な相や準安定な相(高压合成可能な相)を対象に、常圧での測定を実施するところから開始し、将来的には、高压下におけるその場測定を目指す。3月の実験では、SiO₂の結晶やガラスの高压相の測定を予定している。試料合成は、物質・材料研究機構(NIMS)において、ベルト型高温高压装置を用いて実施している。学会当日は、3月の初実験の報告と μ SR法を用いた地球科学的研究の展望についての議論を行う。

SMP044-02

会場:301B

時間:5月25日 10:15-10:30

モガナイト構造を持つ高圧 AlPO_4 相について High pressure form of AlPO_4 with moganite structure

神崎 正美^{1*}, 薛 献宇¹
Masami Kanzaki^{1*}, Xianyu Xue¹

¹ 地球物質科学研究センター

¹ Inst. Study Earth Int.

昨年度の講演で3つの AlPO_4 高圧相の結晶構造について発表した。6-7 GPa で生じる2相の構造と NMR スペクトルについては Acta Cryst. B (2011) に報告した。3つ目の相 (5 GPa で合成) についてはその後、moganite (SiO_2) と同じ構造であることが明らかとなった。“PON”については moganite 相が高圧下で報告されているが、 ABO_4 系からは初めてである。今回はこの AlPO_4 の moganite 相について詳しく報告する。

AlPO_4 moganite 相は SPring-8 の SPEED1500 プレスを使い、5 GPa, 1500 °C、1H で合成された試料から見つかった。顕微ラマン測定から berlinite (石英相) とスペクトルに似たところはあるが、これまで知られていない相であることが分かった。³¹P MAS NMR と ²⁷Al 3Q MAS NMR 測定を行い、その構造中には P, Al とともに2つの4配位サイトがあり、その量比がどちらも2:1であった。粉末化した試料をリガクの SmartLab 粉末 X 線回折計で測定した。最初 moganite 相とは気づかず、未知構造として NMR の情報も利用して構造を求めた。FOX プログラムで粉末回折パターンから初期構造を決め、Rietveld 法 (RIETAN-FP) で構造を精密化した。得られた結晶構造は moganite の Si を Al, P で置き換えたものであり、berlinite 同様に Al と P は order して分布しており、そのため空間群は P2/c になっている (SiO_2 , PON の moganite 相は I2/a)。この構造は石英構造のミクロな双晶として導くことができ、Al, P 四面体を作る4員環が存在する。第一原理計算 (Quantum-Espresso) により、格子や原子位置の最適化を行ったが、基本的に構造は保たれていた。GIPAW 法を使った NMR パラメータの第一原理計算も行い、³¹P MAS NMR, ²⁷Al 3Q MAS NMR の測定結果と一致することを確認した。

この相については SPring-8 BL04B1 での高温高圧下その場 X 線回折実験でも観察した (Kanzaki, unpublished)。berlinite から moganite 相への転移は約 4 GPa で生じる。6 GPa 以上では moganite 相から、低温側 (<1250 °C) で AlVO_4 相 (P-1) に、高温側 (>1250 °C) で P21/c 相に転移する。 SiO_2 においては moganite 相の安定領域は見つかっていない。PON において moganite 相の高圧合成が報告されているが、石英相の低圧相とされている (Chateau et al., Am. Mineral., 1999)。したがって AlPO_4 と PON で2相 (石英と moganite) の安定関係が逆転していることになる。 SiO_2 の石英と moganite は体積、エンタルピーが近いことが知られているので、化学組成の違いによりそれらが逆転し、相の安定関係が変わると考えられる。

SiO_2 の moganite 相には石英、クリストバライトと同様に低温 / 高温相転移が報告されており (Heaney & Post, Am. Mineral., 2001)、 AlPO_4 の moganite 相でも同様な相転移が期待される。確認のため、 AlPO_4 moganite 相の高温ラマン分光実験等を進めており、当日の講演で発表する予定である。

SiO_2 moganite の合成方法は確立されておらず、結晶性が悪く石英相などと共存する天然試料しか得られない。 AlPO_4 moganite 相は、結晶性のよい試料を合成により得ることが可能であり、moganite 構造を持つ物質の構造物性を解明するために役立つと考えられる。

キーワード: モガナイト, AlPO_4 , 高圧, 相転移, 結晶構造

Keywords: moganite, AlPO_4 , high pressure, phase transformation, crystal structure

SMP044-03

会場:301B

時間:5月25日 10:45-11:00

二酸化物におけるポストコチュナイト構造転移の理論予測及び実験的観測 Theoretical and experimental evidence on the post-cotunnite phase transition in dioxides

出倉 春彦^{1*}, 土屋 卓久², 桑山 靖弘², 土屋 旬¹

Haruhiko Dekura^{1*}, Taku Tsuchiya², Yasuhiro Kuwayama², Jun Tsuchiya¹

¹ 愛媛大・上級研究員センター, ² 愛媛大・地球深部研

¹SRFC, Ehime Univ., ²GRC, Ehime Univ.

The cotunnite-type structure is identified as the highest-pressure phase in many dioxides and the post-cotunnite phase was still underdetermined. However, very recently, an *ab initio* work on silica has demonstrated a new possible phase transition to an unexpected hexagonal Fe₂P-type structure at 690 GPa with skipping the cotunnite-type stability at the static temperature (T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **108**, 1252, 2011). In this study, we systematically examined possible post-cotunnite phase transitions in several low-pressure analogs of silica, GeO₂, SnO₂, TiO₂, and ZrO₂, with the electronic and crystallographic properties. Based on the theoretical prediction, we have performed in situ LH-DAC experiments and succeeded in experimental synthesis of the Fe₂P-type post-cotunnite phase in TiO₂.

Research supported by Senior Research Fellow Center, Ehime University.

キーワード: 第一原理計算, 高圧, ポストコチュナイト転移, 二酸化物

Keywords: first principles calculation, high pressure, post-cotunnite phase transition, dioxide

SMP044-04

会場:301B

時間:5月25日 11:00-11:15

X線マイクロトモグラフィを用いた吸収法による高圧密度測定技術の開発 Development of density measurement method using X-ray micro tomography under pressure

中塚 明日美^{1*}, 浦川 啓¹, 寺崎 英紀², 舟越 賢一³, 上杉 健太郎³

Asumi Nakatsuka^{1*}, Satoru Urakawa¹, Hidenori Terasaki², Ken-ichi Funakoshi³, Kentaro Uesugi³

¹ 岡山大学 自然科学研究科, ² 東北大学 理学研究科, ³ (財)高輝度光科学研究センター

¹Dept Earth Sci, Okayama Univ, ²Dept Earth Planet Mat Sci, Tohoku Univ, ³JASRI

Density of melt is an important property for discussing melts related geodynamics processes in the deep Earth. Density measurement of melt at high-pressure is challenging because of its technical difficulties. Several methods, such as sink-float and the shock experiments have been developed to measure the densities of melts, but they are not enough. We have developed the novel X-ray absorption technique to measure the densities of melts at the desired P-T conditions using the multi-anvil press and synchrotron radiation. However, it has an intrinsic uncertainty because the length of sample is not measured directly. X-ray tomography is a breakthrough technique, which can yields the sample length as well as the sample absorption for X-ray. Thus, we are developing the new density measurement technique for melts using the high-pressure X-ray micro-tomography. Here we report the results of the reconnaissance experiments using the polycrystalline KBr up to 3 GPa.

X-ray tomography experiments were carried out using the tomography press TPH at BL20B2, SPring-8. The TPH is the 80 tons uniaxial press with two wide windows for observation and equips the toroidal type opposed-anvils. The TPH was set on the X-Y-Z-rotating stage and X-ray shadowgraphs of sample were acquired each 0.2 degree during rotation of the TPH. X-ray absorption of sample (I/I_0) was calculated from the shadowgraph image, and the sample length t was evaluated using the tomography slice image. Then, the densities of KBr at high pressures were calculated based on the Lambert-Beer law. The mass absorption coefficient of KBr was evaluated from the data acquired at 0.1 MPa, where the density is well defined.

SMP044-05

会場:301B

時間:5月25日 11:15-11:30

高圧下における NaCl の密度と弾性波速度の同時精密決定：絶対圧力スケール Simultaneous measurements of density and elastic wave velocities of NaCl at high pressures: absolute pressure scale

岡本 義広¹, 松井 正典^{1*}, 肥後 祐司³, 入船 徹男², 舟越 賢一³

Yoshihiro Okamoto¹, Masanori Matsui^{1*}, Yuji Higo³, Tetsuo Irifune², Ken-ichi Funakoshi³

¹ 兵庫県大院生命理学, ² 愛媛大地球深部研, ³ JASRI

¹ School of Sci., Univ. of Hyogo, ² Geodynamic Research Center, Ehime Univ., ³ Japan Synchrotron Radiation Res. Inst.

近年の高温高圧実験技術の著しい進歩により、地球深部の(超)高圧高温条件下における精度良いその場観察実験データが入手できるようになった。目下の大問題は、測定が行われている試料の温度圧力条件をいかに精度良く求めるかにある。温度圧力を見積もる際の標準物質としては、NaCl(Decker, 1971 など)が従来良く用いられてきた。Li et al.(2005, 2006)は、NaCl と BN を圧媒体として使用した試料について、試料の密度と p 及び s 波速度を種々の圧力下で同時測定することにより、圧力の絶対測定を行い、得られた結果を用いて、従来の NaCl(Decker, 1971) 圧力スケールが、11 GPa で 5-8%、20GPa で 10% 以上も圧力を低く見積もり過ぎているとの驚くべき結果を報告した。

我々は今回、SPring-8 に設置の川井型大容量マルチアンビル高圧発生装置を用いて、放射光 X 線その場観察技術と超音波測定技術を組み合わせることにより、NaCl 結晶の X 線パターンと、p 及び s 波速度を、室温下で圧力 0~12 GPa の範囲で同時精密測定することにより、圧力の絶対測定を行い、その結果を用いて従来報告されている NaCl 圧力スケールの検証を行ったのでその結果を報告する。

X 線回折は白色光と Ge-SSD を用いたエネルギー分散法で行い、種々の温度圧力条件下における試料の長さは CCD カメラによる直接測定により求めた。第 2 段アンビルに貼り付けた LiNbO₃ の超音波発振子を高周波の電気信号で駆動し、圧媒体内部からの反射エコーから試料のトラベルタイムを測定し、先に求めた CCD カメラによる試料長と組み合わせ、種々圧力条件下における p, s 波速度を求めた。なお、高圧下における差応力を最少化すべく、各圧力下での測定は試料を 773~873K にアニールした後に室温下で行った。

p, s 波速度の両者とも、12 GPa までの高圧下のデータと常圧でのデータ (Spetzler, 1972; Yamamoto et al., 1989) は密度に関して、線形で精度良く近似できる (Birch's law におけるように) ことが明らかになった。続いて、 $V_p^2 - (4/3)V_s^2 = K_{sub}S_{sub}/(\rho)$; $K_{sub}T_{sub}/(\rho) d(\rho) = dP$ の両辺を ρ と圧力 P に関して積分することにより、室温での絶対圧力を (圧力スケールを用いることなしに) 求めた。ここで、 V_p 、 V_s 、 $K_{sub}S_{sub}$ 、 $K_{sub}T_{sub}$ 、 ρ はそれぞれ圧力 P における、p 波速度、s 波速度、断熱体積弾性率、等温体積弾性率、密度である。なお、上記式を適用する際に必要な、断熱体積弾性率から等温体積弾性率への補正は、常圧~高圧におけるグルナイゼン定数 (Spetzler et al., 1972; Brown et al., 1999 より) と熱膨張係数 (Enck and Dommel, 1965; Matsui, 2009) を用いて行った; この変換に際しては、Brown et al. (1999), Matsui(2009) による T-P-V 状態方程式を使用した。補正自体は小さいので、補正による誤差は無視できる。最後に、今回求められた NaCl の P-V 関係を既存の圧力スケール (Decker, 1971 など) と詳細に比較した。

キーワード: 圧力スケール, NaCl, 弾性波速度, 高圧

Keywords: pressure scale, NaCl, elastic wave velocity, high pressure

SMP044-06

会場:301B

時間:5月25日 11:30-11:45

熱容量測定に基づくスティショバイトの熱力学的性質とコーサイト - スティショバイト転移境界

Thermodynamic properties of stishovite by heat capacity measurements and the coesite-stishovite transition boundary

赤荻 正樹^{1*}, 大畑円佳¹, 糞谷 浩¹, 川路均²

Masaki Akaogi^{1*}, Madoka Oohata¹, Hiroshi Kojitani¹, Hitoshi Kawaji²

¹ 学習院大・理, ² 東工大・応セラ研

¹Faculty Sci., Gakushuin Univ., ²Mat.Str. Lab., Tokyo Inst. Tech.

SiO₂ 高圧相の一つであるスティショバイト (St) はマントル科学にとって重要な鉱物であり、コーサイト (Co) との転移境界線が圧力較正に用いられるなど、その高圧相関係と物性の精密決定が重要な課題である。今回、St の低温での熱容量を測定して標準エントロピーを決定した。またそれにエンタルピーや他の物性を組み合わせ、Co-St 転移境界線を熱力学計算により決め、高圧 X 線実験による境界線と比較した。

マルチアンビル装置により 15.5GPa、1400°C で単相の St 焼結体を合成した。24.662mg の試料を使い、PPMS 装置により熱緩和法で 2.3 - 311.4K での定圧熱容量 (C_p) を測定した。従来、St の低温熱容量は、衝撃変成を受けた天然 St を試料に用いて Holm et al. (1967) が報告した断熱法測定の結果が唯一の報告であった。今回の結果は、Holm et al. より系統的に低い C_p を与えた。これは Holm et al. の天然物試料にアモルファス SiO₂ が含まれていたことと、極めて微細粉末であったため H₂O を約 2wt% 吸着していたことに由来すると考えられる。標準エントロピー (So₂₉₈) は、Holm et al. (1967) の 27.8 JK⁻¹mol⁻¹ より小さく、24.0 JK⁻¹mol⁻¹ であった。また C_p から計算された 298 K のデバイ温度は 1109K、熱的グリューナイゼン定数は 1.68 であった。Akaogi et al. (1995) の転移エンタルピーと組み合わせ、Co-St 相転移境界線を計算した結果、境界線の位置は、誤差を考えると Zhang et al. (1996) の高圧 X 線実験による境界線に近いが、1200-1600 K の dP/dT が 3.2±0.1 MPa/K となり、Zhang et al. よりやや大きい値になった。この差は NaCl 圧力スケールによる圧力値の誤差が原因の一つと考えられる。

キーワード: スティショバイト, 熱力学的性質, 熱容量, コーサイト - スティショバイト転移

Keywords: stishovite, thermodynamic property, heat capacity, coesite-stishovite transition

SMP044-07

会場:301B

時間:5月25日 11:45-12:00

カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の高圧ラマン測定 High-pressure Raman spectroscopy of calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$

糀谷 浩^{1*}, ダニエル トエベンス², 赤荻 正樹¹
Hiroshi Kojitani^{1*}, Daniel M. Toebbens², Masaki Akaogi¹

¹ 学習院大学理学部化学科, ² インスブルク大学

¹Gakushuin University, ²University of Innsbruck

カルシウムフェライト相は、海洋地殻を構成している玄武岩が下部マントルまで沈み込んだ時の構成鉱物の一つと考えられている。そのカルシウムフェライト相の主要な端成分にカルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ がある。カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ は約 25 GPa を超える圧力で安定なため、数十 mg 単位の試料を高圧合成することは困難である。このため、熱力学的安定性を議論する際に必要となるエンタルピー、エントロピー、熱容量などの熱力学パラメータを決定するための熱量測定を行うことは、現在のところ現実的ではない。本研究では、高圧ラマン分光測定を行うことにより、理論的に定圧熱容量を求めるために用いられる熱力学グリューナイゼン定数を決定した。

試料は、川井式 6-8 マルチアンビル高圧発生装置を用いて、出発物質の $MgAl_2O_4$ スピネルを 27 GPa, 2200 C で 1 時間加熱することにより高圧合成された。顕微ラマン分光測定には日本分光 NRS-3100 (Nd:YAG レーザー, 波長 532 nm) を用いた。波数較正はトリクロロエチレンのラマンシフトにより行われた。試料は、室温下でダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置により加圧された。圧媒体と金属ガasketには、それぞれメタノール : エタノール = 4:1 混合溶液と SUS304 を用いた。圧力は、ルビー蛍光法により決定された。

室温下で 1 気圧から圧媒体が固化する 10 GPa までの圧力範囲において、18 個のラマン活性な格子振動モードの振動数の圧力変化を測定した。それぞれの格子振動モードについて、1 気圧下での振動数、振動数の圧力依存性および Yutani et al. (1997) による体積弾性率 K_T (241 GPa) より、モードグリューナイゼン定数が計算された。計算の結果、1.07-2.67 のモードグリューナイゼン定数が求められた。定積熱容量 C_v におけるそれぞれの振動モードの寄与 C_{v_i}/C_v を考慮したモードグリューナイゼン定数の加重平均から、熱力学グリューナイゼン定数は 1.67(4) と決定された。ここで、 C_{v_i} はアインシュタイン関数により算出した。得られたカルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の熱力学グリューナイゼン定数は、同じ手法により決定されたカルシウムフェライト型 $CaAl_2O_4$ の 1.52(2) よりもわずかに大きい。この主な原因は、カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の 200-300 cm^{-1} に分布する振動モードの圧力依存性が、対応するカルシウムフェライト型 $CaAl_2O_4$ のものに比べ大きいことにある。その波数領域に分布する振動モードは、2 価の陽イオン (Mg^{2+} または Ca^{2+}) の伸縮振動が主体となっている。このことから、2 価の陽イオンによる格子振動がグリューナイゼン定数に影響を与えていることが示唆される。

キーワード: カルシウムフェライト, ラマン分光測定, 高圧, 格子振動, グリューナイゼン定数

Keywords: calcium ferrite, Raman spectroscopy, High-pressure, lattice vibration, Grueneisen parameter

SMP044-08

会場:301B

時間:5月25日 12:00-12:15

PbTiO₃、PbZr(Ti)O₃ 強誘電体化合物と ATiO₃ 常誘電体化合物 (A=Mg,Ca,Sr) との Ti K 端 XAFS スペクトルの温度依存における比較 Comparison in temperature dependence of Ti K edge XAFS spectrum for PbTiO₃,PZT, ATiO₃ compounds (A=Mg,Ca,Sr,)

仲谷 友孝^{1*}, 平床 竜矢¹, 奥部 真樹², 武田 隆史³, 村井 啓一郎⁴, 吉朝 朗¹

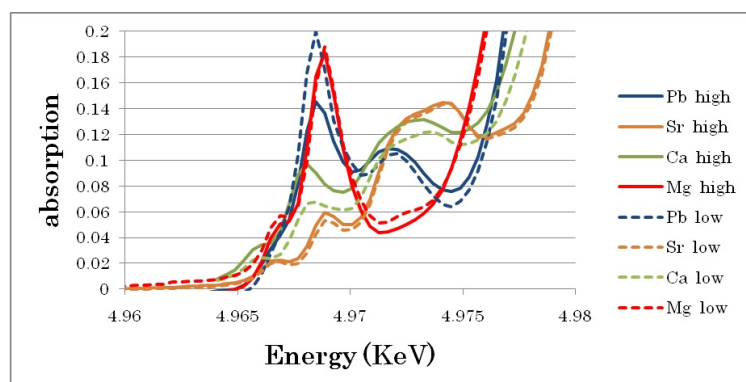
Tomotaka Nakatani^{1*}, Tatsuya Hiratoko¹, Maki Okube², Takashi Takeda³, Kei-ichirou Murai⁴, Akira Yoshiasa¹

¹ 熊本大学, ² 東京工業大学, ³ 産業技術総合研究所, ⁴ 徳島大学

¹Kumamoto University, ²Institute of Technology, ³National Institute for Materials Science, ⁴Tokushima University

様々なペロブスカイト型化合物は興味深い物性が発現することから、固溶組成、構造、相転移、物性発現機構に関して広く研究されている。陽イオンの XANES スペクトルは、広範囲の温度で測定され XANES スペクトルの組成、構造、相転移に関しても多くの研究がある。ATiO₃ ペロブスカイト型チタン酸塩のチタン原子は TiO₆ 八面体席を占有する。Ti K-edge の XANES スペクトルは A 席を占有する元素により大きく変化する [1]。一方で XANES スペクトルの温度依存性はたとえ構造相転移を経たとしても各々の化合物において小さいことが知られている [1]。温度依存性について、pre-edge の強度は幾つかのふるまいがある。例えば温度が増大すると、強度が減少する場合や、温度が増大すると強度が増大する等、化合物により温度依存性が異なる。優れた強誘電性特性を持つ強誘電体 PbTiO₃ と PZT は多くの研究が行われてきたが、オフセンターモデルや非調和熱振動モデル等提案されており、ペロブスカイト構造の局所構造の見地からの詳細は疑問がある。PbTiO₃ と PZT は、これまでの結晶構造研究や XANES による局所構造研究では、強誘電性特性発現と相転移のメカニズム等に幾つかの提案があるが他の化合物との比較研究は不十分であった。PbTiO₃ と PZT について XAFS 解析を使って吸収端近傍の局所歪みの温度依存を決定し、pre-edge の特徴について総合的な解釈を得るための比較研究をおこなったので報告する。今回に本研究では様々なチタン酸塩の Ti K-edge XANES スペクトルを 18K から 850K までの範囲で高精度で測定し、組成、物性変化、相転移、温度の変化に伴う XANES スペクトルの詳細変化を調べた。5 箇所の明瞭な pre-edge ピークが各種化合物で観測される。各強度がチタン原子近傍の歪みや電子軌道混成、A 原子を介した酸素の原子軌道変化、圧力等に大きく依存する。強誘電体相に特有の変化を発見し、回折法による構造解析結果と比較することで、ペロブスカイト型化合物の特異性を議論する。

[1] T.Hashimoto, et al. (2007) [2] J. P. Itie et al 2006



キーワード: ペロブスカイト, 強誘電体, 相転移

Keywords: perovskite, ferroelectric, phase transition

SMP044-09

会場:301B

時間:5月25日 12:15-12:30

Variety of Ti local structure in Tektite Variety of Ti local structure in Tektite

Ling Wang^{1*}, Akira Yoshiasa¹, Takahiro Furuta¹, Maki Okube²

Ling Wang^{1*}, Akira Yoshiasa¹, Takahiro Furuta¹, Maki Okube²

¹GSST, Kumamoto Univ., ²Materials & Structure Lab, Tokyo Tech

¹GSST, Kumamoto Univ., ²Materials & Structure Lab, Tokyo Tech

Tektite is formed as the meteorite impact the earth surface. Mass extinction is thought the reason of impact event, which is dated to 65 Ma. What happened at the event? According to research of tektite, speculate process of the event. Local structures of Sb, Zn in K-T clay are studied. Local structure of Ti in tektite is studied by X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) method. XAFS is an advanced method, which can get detail information of valance state, neighboring atoms and the coordinated state. Local structures of Ti in tektites form different strewn fields are compared. The thresholds of XANES spectrum in various tektites are the same. They are also the same with nature minerals, which is Ti 4+. The intensity of pre-edge in moldavite is smaller than other tektites. But the previous studied by Farges, F. is shown the pre-edge intensity of Moldavite is strong as another tektite, and the coordination number is considered to four. According to the Fourier transformation spectrum are divided in three kinds. The Hainantite, Indochinite, Bediasite; Australite, Philippinite and the Moldavite; the Ti-O distance becomes large in proper order by each group. Coordination numbers and radial structure function determined by EXAFS analyses, we classified the tektites in three types: in Hainantite, Indochinite and Bediasite, Ti occupy 4-fold coordinated tetrahedral site and Ti-O distances are 1.84-1.79 Å; in Australite and Philippinite, Ti occupy 5-fold trigonal bi-pyramidal or tetragonal pyramidal site and Ti-O distances are 1.92-1.89 Å; in Moldavite, Ti occupy the 6-fold octahedral site and Ti-O distance is 2.00-1.96 Å. Ti occupies the TiO₆ octahedral site in many titanium minerals at ambient conditions. This study indicates that the local structure of Ti may be changed in the impact event and the following stage. Tektites splash to the space and travel in several kinds of processes and routes, which lead to different temperature and pressure history. Local structure of Ti should be related with the temperature, pressure, quenching rate, sizes of impact meteorite and size of falling melts. As a result, there are some differences in the bonding structure of Ti atoms and arrangements of neighbouring oxygen.

キーワード: local structure, titanium, tektite, XAFS

Keywords: local structure, titanium, tektite, XAFS

SMP044-10

会場:301B

時間:5月25日 12:30-12:45

不均一な圧縮を受けたハンレイ岩のゼーベック係数 Seebeck Coefficient of Gabbro under Non-uniform Stress

竹内 昭洋^{1*}, 藍壇 オメル², 佐柳 敬造¹, 長尾 年恭¹
Akihiro Takeuchi^{1*}, Omer Aydan², Keizo Sayanagi¹, Toshiyasu Nagao¹

¹ 東海大学・海洋研・地震予知研究センター, ² 東海大学・海洋建設工学
¹Tokai Univ, Earthquake Predict Res Cent, ²Tokai Univ, Dept Marine Civil Engin

自然乾燥させた火成岩のブロック状試料の一端を常温で一軸圧縮し、試料内に不均一な応力場を形成させると、圧縮部から非圧縮部へ電流を流そうとする起電力が発生する。ハンレイ岩のような石英を含まない岩石の方が花崗岩のような石英を含む岩石よりも強い起電力を示す傾向がある。よって、石英の圧電効果に起電力の原因を求めるのは現実的ではない。圧縮部で正の電荷キャリア（正孔）が発生し非圧縮部へと拡散することが、不均一圧縮に伴う起電力の正体であろうと考えてきた。しかし、この正孔の発生・拡散を実証する証拠はまだ掴まれていない。そこで本研究では、自然乾燥させたハンレイ岩のブロック状試料の熱起電力を計測し、試料の一端のみを一軸圧縮した際のゼーベック係数の変化から正孔の発生・拡散を検証した。高温側は約 150、低温側は約 30 で、温度差は約 120 であった。その結果、常圧下でのハンレイ岩のゼーベック係数は約 0.8-1.2mV/K であり、正孔が多数派の電荷キャリアであることが分かった。一方で、60MPa の不均一圧縮下でのゼーベック係数は、圧縮部では約 0.5-0.7mV/K に下がり、非圧縮部では殆ど変化しなかった。このことから、圧縮部では正孔の濃度が上昇し、非圧縮部では殆ど変化のないことが分かった。以上のことから、圧縮部において正孔が発生しているが、それら正孔の拡散は圧縮部の近傍周辺程度までであることが判明した。正孔の発生源として、火成岩構成鉱物内に最も普遍的に含まれる格子欠陥の一つである過酸化架橋（石英の場合： $O_3Si-OO-SiO_3$ ）が注目される。この欠陥構造が外力により歪むと、酸素対の反結合性エネルギー準位が価電子帯まで降下し、隣接する酸素部位から電子がこの準位に遷移することができるようになる。その結果、この酸素部位に正孔が発現し、歪んだ過酸化架橋に電子が捕捉されることになる。発現した正孔は、価電子帯を通して拡散することができる。恐らく、極わずかの正孔だけが非圧縮端まで到達しているのであろう。これら正孔の分布と過酸化架橋に捕捉された電子の分布の偏り（分極）が、不均一圧縮に伴う起電力の原因となっていると考えられる。

キーワード: 火成岩, 起電力, ゼーベック係数, 格子欠陥, 正孔

Keywords: Igneous rock, Electromotive force, Seebeck coefficient, Lattice defect, Positive hole

SMP044-P01

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

スティショバイト焼結多結晶体の合成とその物性測定 Synthesis of polycrystalline sintered stishovite and its physical property measurements

西山 宣正^{1*}, 清家 郷詩¹, 河野 義生¹, 根岸 嶺¹, 入船 徹男¹, 山田 幾也²

Norimasa Nishiyama^{1*}, Satoshi Seike¹, Yoshio Kono¹, Ryo Negishi¹, Tetsuo Irifune¹, Ikuya Yamada²

¹ 愛媛大学・地球深部研, ² 愛媛大学・理学部化学科

¹Geodynamics Research Center, Ehime Univ., ²Department of Chemistry, Ehime Univ.

We synthesized polycrystalline sintered stishovite at pressure of 15 GPa and temperature of 1473 K. The starting material was a silica glass rod with diameter of 2.5 mm and height of 2.7 mm in. This was enclosed in a platinum capsule. The recovered sample was a whitish translucent rod with diameter of about 2 mm and height of about 2.3 mm. The recovered sample was examined by micro-focused X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopic measurements. The results indicate that the recovered sample is a pure polycrystalline stishovite. Ultrasonic measurements were carried out at ambient conditions. We determined compressional wave velocity of 11.776 km/s and shear wave velocity of 7.174 km/s. We measured bulk density of this sintered stishovite by Archimedian method. The density is 4.282 g/cm³. Using these parameters, we calculated elastic moduli of this sample: Bulk modulus, 300 GPa; shear modulus, 220 GPa; Youngs modulus, 531 GPa; Poissons ratio, 0.204. These values are consistent with those obtained by previous studies. We have also conducted X-ray diffraction measurements under low and high temperature between 90 and 1000 K at BL02B2, SPring-8. We are going to report temperature dependence of thermal expansivity of stishovite in the session.

キーワード: スティショバイト, 焼結多結晶体, 弾性波速度, 熱膨張率

Keywords: stishovite, sintered polycrystalline sample, elastic wave velocity, thermal expansivity

低密度 SiO₂ のヘリウム中での異常な圧縮挙動 Anomalous behavior of low-density SiO₂ in helium under high pressure

佐藤 友子^{1*}, 八木 健彦¹, 岡田 卓¹, 後藤 弘匡¹, 高田 啓人², 若林 大佑², 中山 和也², 船守 展正²
Tomoko Sato^{1*}, Takehiko Yagi¹, Taku Okada¹, Hiroitada Gotou¹, Hiroto Takada², Daisuke Wakabayashi², Kazuya Nakayama²,
Nobumasa Funamori²

¹ 東大物性研, ² 東大理

¹ISSP, Univ. Tokyo, ²Dept. EPS, Univ. Tokyo

SiO₂ の結晶およびガラスに関する研究は、地球科学の最も古典的で重要な課題の一つである。高圧下におけるこれらの物質の振る舞いは、地球科学だけでなく材料科学、凝縮系物理学的にも重要な課題であり、これまでに数多くの研究がなされてきた。クリストバライト・トリディマイト・クォーツなどの常圧下で観察される SiO₂ 結晶、および、液体を急冷して得られる SiO₂ ガラスは、SiO₄ 四面体を基本単位とした三次元ネットワーク構造を持っている。クォーツの密度が 2.65g/cm³ (常圧値、以下同様) であるのに対し、高圧下で安定な六配位の結晶であるスティショパイトの密度が 4.29g/cm³ であることを考えると、四配位の結晶・ガラスの構造は、かなり多くの空隙を含んでいると考えられる。これらの空隙に、ヘリウムや水素といった小さなガス分子が入り込んだならば、圧縮挙動の変化や新奇構造の出現が期待される。今回、四配位の SiO₂ の中でも、特に低い密度を持つ SiO₂ ガラス (2.20g/cm³) とクリストバライト (2.33g/cm³) を、ヘリウムを圧力媒体とし、ダイヤモンドアンビル装置を用いて加圧した結果を報告する。

SiO₂ ガラスの体積の圧力依存性は、顕微鏡写真から判読したバルク試料のサイズの変化から測定された [Meade & Jeanloz, 1987]。10GPa までの加圧を行った結果、メタノール・エタノール圧力媒体中と比べ、体積変化が非常に小さいことが明らかになった。小さなヘリウムの分子が、空隙に大量に入り込むことで、空隙の収縮を阻害していることが強く示唆される。溶解量は 10GPa において SiO₂ ガラス 1mol あたりヘリウム 1mol 以上と見積もられた。また、X 線回折測定の結果、SiO₂ ガラスの第一ピーク (FSDP) 位置の圧力変化量が通常と比べ極めて小さいことが明らかになった。FSDP は、非晶質の中距離構造を反映するピークであり、SiO₄ 四面体からなる環の整列の周期と対応すると考えられている [Elliott, 1991; Mei et al., 2008]。この結果は、体積変化が非常に小さいことと調和的である。ラマン散乱測定の結果も、他の圧力媒体で行われた実験の結果と大きく異なっていた。

クリストバライトについては、X 線回折測定のみ実施された。10GPa 付近において d 値の大きい領域に新しい回折線が出現し、未知の相への転移が観察された。ヘリウムの溶解により体積が増加した可能性が示唆される。20GPa 以上では、さらに別の未知相への転移が観察された。この相の回折線は非常にブロードであった。この圧力領域では、アルゴン等の圧力媒体を用いた実験で、スティショパイトに類似の相への転移が報告されている [Yamakata & Yagi, 1997]。この未知相も、六配位の構造を持っているかもしれない。今後、二つの未知相の構造を決定するため、より精度の良いデータの測定を試みる予定である。

References

- C. Meade & R. Jeanloz, Phys. Rev. B 35, 236-244 (1987).
- S. R. Elliott, Nature 354, 445-452 (1991).
- Q. Mei et al., Phys. Rev. B 78, 144204 (2008).
- M. Yamakata & T. Yagi, Proc. Japan Acad. 73, B, 85-88 (1997).

SMP044-P03

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

磁鉄鉱，ウルボスピネル，クロム鉄鉱の高圧X線回折および高圧ラマン分光分析 High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of magnetite, ulvospinel, and chromite

興野 純^{1*}, 山中高光², Muhtar Ahart², Bjorn O. Mysen², Stephen Gramsch², Yue Meng², Ho-kwang Mao², Russell J. Hemley²
Atsushi Kyono^{1*}, Takamitsu Yamanaka², Muhtar Ahart², Bjorn O. Mysen², Stephen Gramsch², Yue Meng², Ho-kwang Mao²,
Russell J. Hemley²

¹ 筑波大学大学院生命環境地球進化科学, ² ワシントン・カーネギー地球物理学研究所

¹University of Tsukuba, ²Carnegie institution of Washington

Magnetite Fe_3O_4 , ulvospinel Fe_2TiO_4 , and chromite FeCr_2O_4 have been investigated by high-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopy with diamond anvil cell techniques. The crystals used as starting materials were synthesized in a 1-atm furnace at 1100 °C for 48 hours with a CO/CO₂ gas flow from dried powdered oxides of Fe, Ti and Cr. A powder x-ray diffraction study of magnetite was performed up to 154 GPa with and without laser heating. The x-ray diffraction profiles showed changes at 28 GPa. With further compression up to 154 GPa, a phase change occurred above 80 GPa. Powder x-ray diffraction measurements of ulvospinel were carried out up to 60 GPa at ambient temperature. Phase transitions in ulvospinel were found near 9 GPa, 12 GPa, and 50 GPa, respectively where the crystal structure transforms from cubic to orthorhombic through a tetragonal phase. The phase observed above 50 GPa was reversibly changed to the lower-pressure phase with decompression. The x-ray diffraction profile above 50 GPa can be explained by the high pressure phase of the CaTi_2O_4 type structure (space group *Cmcm*) with lattice parameters $a = 2.65$, $b = 9.25$, $c = 9.30$ Å, and $V = 228$ Å³. Structural refinements of chromite were obtained from single-crystal x-ray diffraction measurements collected at several pressures up to 15 GPa. A phase transition in chromite was found at 12 GPa. The crystal structure of chromite transforms from cubic to tetragonal in a manner similar to the pressure induced phase transitions in ulvospinel. Fitting of the P-V data to a Birch-Murnaghan equation of state (EoS) results in $K_0 = 196(5)$ GPa, $K' = 4.0$ (fixed), and $V_0 = 589.2(1)$ Å³. The K_0 value for chromite is in fair agreement with the experimental results of spinels and theoretical predictions of chromium spinels. From the structural refinements the tetrahedral site (T) is occupied by Fe^{2+} cation with a greater compressibility than the octahedral site (M) occupied by the Cr^{4+} cation owing to the Jahn-Teller effect at Fe^{2+} . The resulting EoS parameters for the T-site and M-site are $K_0 = 141(3)$ GPa, $K' = 4.0$ (fixed), $V_0 = 4.1(1)$ Å³ and $K_0 = 256(9)$ GPa, $K' = 4.0$ (fixed), $V_0 = 10.4(1)$ Å³, respectively.

The three spinels were studied by laser Raman spectroscopy using a laser power of the 532 nm laser line of 1-2 mW on the sample. There are five Raman-active modes ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) in the *Fd-3m* space group of the cubic spinel according. Two Raman active modes assigned to A_{1g} and F_{2g} are clearly observed around 500 and 700 cm⁻¹ under ambient conditions. The A_{1g} mode in the cubic structure transforms to the A_g mode in the tetragonal and orthorhombic structures. In contrast, the F_{2g} mode in the cubic structure splits into $B_{1g} + E_g$ modes in the tetragonal structure, and then into $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ modes in the orthorhombic structure. With increasing pressure, in the Raman spectra of chromite, the A_{1g} and F_{2g} modes in chromite do not change up to 20 GPa except for a continuous shift to higher frequencies. The Raman spectra of ulvospinel and magnetite start to broaden gradually with increasing pressure. It seems reasonable to attribute the observed broadening to the peak splitting caused by the structural phase transitions. The most striking characteristic of the Raman spectrum of ulvospinel is that compression leads to the extinction of the Raman active mode derived from F_{2g} symmetry. The F_{2g} mode in ulvospinel disappears completely at 20 GPa, but its A_{1g} mode can be observed continuously up to 57 GPa. The Raman spectra of both A_{1g} and F_{2g} modes in magnetite disappear at 30 GPa.

キーワード: 磁鉄鉱, ウルボスピネル, クロム鉄鉱, 相転移, 高温高圧, ダイヤモンドアンビルセル

Keywords: magnetite, ulvospinel, chromite, phase transition, high-pressure & high-temperature, diamond anvil cell

高周波共振法によるクロムスピネル単結晶の弾性定数測定

Measurement of elastic constants of single-crystal chromian spinel by high frequency resonant ultrasound spectroscopy

原田 裕也¹, 米田 明², 山本 順司³, 山崎 大輔², 芳野 極², 奥地 拓生², 渡辺 了^{1*}

Yuya Harada¹, Akira Yoneda², Junji Yamamoto³, Daisuke Yamazaki², Takashi Yoshino², Takuo Okuchi², Tohru Watanabe^{1*}

¹ 富山大学, ² 岡山大学, ³ 京都大学

¹University of Toyama, ²Okayama University, ³Kyoto University

Chromian spinel found in mantle xenoliths contains fluid inclusions whose residual pressure (fluid density) can provide us the origin depth of the xenoliths. A host chromian spinel grain should have deformed in response to a change in ambient temperature and pressure during its transport, and changed the fluid density. Elastic and plastic properties of chromian spinel are essential for evaluation of the deformation and precise estimation of the origin depth. Although elastic constants of spinel (MgAl_2O_4) and chromite (FeCr_2O_4) have been already reported, few studies have been done on chromian spinel. We thus have studied elastic constants of a single-crystal chromian spinel using a resonance method. Chromian spinel crystals were collected from mantle xenoliths from Sveyagin, Russia (Yamamoto et al., 2009, Island Arc). One crystal was selected in terms of the uniformity of crystallographic orientation examined by SEM-EBSD. Each face was polished flat (< 1 micrometer) in an orientation parallel or perpendicular to $\{100\}$ by the X-ray precession method. The selected crystal was shaped into a rectangular parallelepiped ($0.412 \times 0.407 \times 0.497$ mm³). The Mg/(Mg+Fe(II)) ratio is 0.75, and the Cr/(Cr+Al) ratio 0.08. The density is 4.3×10^3 kg/m³. The resonant frequency was measured from 3 to 11 MHz using a system specially designed for such a small sample (Yoneda et al., 2007, JJAP). Preliminary analysis has shown that C_{11} , C_{12} , and C_{44} are 263.26, 137.96, and 123.71 (GPa), respectively. Comparison with elastic constants of spinel and chromite will be discussed in terms of the compositional difference.

キーワード: 弾性定数, 共振法, クロムスピネル

Keywords: elastic constants, resonance method, chromian spinel

SMP044-P05

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

Anhydrous phase B ($\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$) の高圧安定領域と熱力学特性に関する研究 High-pressure stability field and thermodynamic properties of anhydrous phase B ($\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$)

寺田 早希^{1*}, 梶谷 浩¹, 稲熊 宣之¹, 森 大輔¹, 但住 俊明¹, 赤荻 正樹¹
Saki Terata^{1*}, Hiroshi Kojitani¹, Nobuyuki Inaguma¹, Daisuke Mori¹, Toshiaki Tazumi¹, Masaki Akaogi¹

¹ 学習院大理

¹ Dept. of Chem. Gakushuin Univ.

anhydrous phase B (Anh-B; $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$) は、高温高圧下で安定なマグネシウム珪酸塩である。Ganguly and Frost (2006) は 5forsterite(Fo)+4Periclase (Per)=Anh-B の相境界線を高温高圧実験により決定した。Ottonello et al. (2010) は第一原理計算から Anh-B の物性を決定した。しかし、Anh-B の物性の実測値は未だに明らかになっていないことが多い。本研究では、 $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ 組成の高温高圧実験を行うと同時に、Anh-B の落下溶解熱、エントロピー、熱容量、熱膨張率を決定した。得られた物性データを用いて熱力学計算と高圧実験の双方から、 $\text{Fo} + \text{Per} = \text{Anh-B}$ と $\text{Anh-B} = \text{wadsleyite (Wads)} + \text{Per}$ の相境界線を検討することを目的とした。

高温高圧実験は Fo+Per(モル比 4 : 5) を出発物質とし、圧力 12-23 GPa、温度 1673-2073K の範囲で実験を行った。試料の回収には急冷法を用いた。装置は 6-8 型マルチアンビル高圧発生装置 (油圧式 700t プレス) を用いた。分析装置は微小領域 X 線回折装置、粉末 X 線回折装置、SEM-EDS を用いた。反応のエントロピー変化を求めるために、Anh-B の落下溶解熱の測定を行った。装置は 978K に保たれているカルベ型熱量計を用いた。反応容器内の溶媒 ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) に Anh-B を落とし、そのときの試料の熱含量と溶解熱の和を測定した。溶解促進のために、溶媒中に Ar ガスによる bubbling 法を併用した。Anh-B の熱容量測定では、示差走査型熱量計 (DSC) を用いた。温度範囲 300-770K における熱容量を測定した。熱膨張測定は、高温 X 線回折装置 (CuK α) を用いて行った。温度範囲は 303-773K で、50K 毎に測定を行った。常圧の Anh-B のエントロピーの計算を Kieffer モデルで行うための基礎データとしてラマン測定を行った。装置は顕微ラマン分光装置を用いた。得られたラマンスペクトルから格子振動モードの振動数を決定した。

高温高圧実験の結果、 $5\text{Fo} + 4\text{Per} = \text{Anh-B}$ と $\text{Anh-B} = 5\text{Wads} + 4\text{Per}$ の転移圧は、1873K で 13 GPa、19 GPa であった。Anh-B の落下溶解熱は、 844.3 ± 29.9 kJ/mol であった。Fo、Per、Wads の落下溶解熱の値はそれぞれ 168.2 ± 0.9 kJ/mol、 33.7 ± 1.0 kJ/mol (H. Kojitani, unpublished data)、 142.2 ± 2.7 kJ/mol (Akaogi et al., 2007) であるので、 $5\text{Fo} + 4\text{Per} = \text{Anh-B}$ と $\text{Anh-B} = 5\text{Wads} + 4\text{Per}$ の反応のエントロピー変化はそれぞれ 130.9 ± 30.5 kJ/mol、 -1.46 ± 33.08 kJ/mol、と得られた。Anh-B の熱容量は、 $C_{P(\text{Anh-B})} = 1.531 \times 10^3 - 1.315 \times 10^4 T^{-0.5} - 7.925 \times 10^8 T^{-3}$ と決定された。高温 X 線回折から得られた格子体積の温度変化から、Anh-B の熱膨張率は $2.07 \times 10^{-5} + 1.75 \times 10^{-8} T$ と決定された。Anh-B のラマンスペクトルは、第一原理計算から求められた Anh-B の格子振動モードの振動数 (Ottonello et al., 2010) と調和的である。得られた熱膨張率、 C_P と $K_{(T)}$ (Crichton et al., 1999) を用いた Kieffer model 計算の結果から、298 K での Anh-B のエントロピーは 563.37 J/(mol K) と求められた。したがって、 $5\text{Fo} + 4\text{Per} = \text{Anh-B}$ と $\text{Anh-B} = 5\text{Wads} + 4\text{Per}$ の 298K での反応のエントロピー変化はそれぞれ、 -14.43 kJ/(mol K)、 -24.07 kJ/(mol K) となる。本研究で決定した Anh-B の物性を用いて、熱力学計算を行い Anh-B の安定領域を検討した。高温高圧実験と熱力学計算の結果から、温度 1873K、圧力 13-19 GPa の範囲に Anh-B の安定領域が存在する。

キーワード: 無水 B 相, 高温高圧実験, 熱力学計算

Keywords: anhydrous phase B, high pressure high temperature experiment, thermodynamic calculation

SMP044-P06

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

含水鉱物の高圧下の熱的性質 Thermal properties of hydrous minerals under pressure

大迫 正弘^{1*}, 米田 明², 伊藤 英司²

Masahiro Osako^{1*}, Akira Yoneda², Eiji Ito²

¹ 国立科学博物館 理工学研究部, ² 岡山大学 地球物質科学研究センター

¹National museum of nature and science, ²Inst. Study Earth's Interior, Okayama U

含水鉱物の熱拡散率と熱伝導率、それに比熱を高圧下で測定しそれに特徴的な熱的性質を見た。対象となる含水鉱物の種類は多いが、含水鉱物のなかでもジャモン石 ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、とタルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) をカンラン石 (カンラン岩) とのマンテル内での水のやり取りという点で重要であるとして、これらについて測定した。測定方法は一次元のパルス加熱法により川井型装置を用いるものである。アンチゴライトはカンラン石のような無水マンテル鉱物にくらべてかなり小さい ($1/2$ 以下) の熱伝導率をもつことがわかった。また圧力効果がほとんど見られないという結果となった。一方、タルクではカンラン石をしのぐような大きな熱伝導率を得た。アンチゴライトとタルクは同じような層状含水鉱物である。タルクはアンチゴライトより硬度が低くまた小さい音波速度をもつのに、熱伝導率ではアンチゴライトの2ないし3倍の大きさがある。この齟齬はアンチゴライトの数ナノメートルの大きさの波状的結晶構造からくるものかもしれない。簡単な見積もりで、300 Kでの励起フォノンの波長は1 nmより短く、アンチゴライトの結晶の格子にとらえられ、それが低い熱伝導率となるということが考えられる。熱拡散率と熱伝導率を同時に測定しているため、各温度圧力での比熱が求まる。室温でのアンチゴライトの比熱は圧力によらず $1.0 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、圧力微分がほとんど0である。これはカンラン石では比熱の圧力微分が負になるということとは対照的である。一方、タルクの比熱の圧力微分はデータのばらつきが大きい、正という傾向が見られる (実験継続中)。比熱の圧力微分から熱力学の関係を用いて熱膨張率の特性を見ることが出来る。アンチゴライトでは圧力微分がほとんど0ということから、ほぼ一定の熱膨張率をもち体積は温度上昇にたいして直線的に増加するという結果となる。格子力学では振動モードごとのグリューナイゼン定数を規定することができ、それが正のものは正の熱膨張に寄与することになる。カンラン石では熱膨張の温度微分が正なので大方のモードグリューナイゼン定数は正である。一方アンチゴライトとタルクのモードグリューナイゼン定数のあるものは負である。水素や水酸基に関するモードが負のモードグリューナイゼン定数をもつという可能性がある。このように含水鉱物の熱的性質は無水の主要マンテル鉱物カンラン石などとは様相が異なり、また鉱物ごとに違う特異性をもっているようである。

キーワード: 熱拡散率, 熱伝導率, 比熱, 高圧力, 含水鉱物

Keywords: thermal diffusivity, thermal conductivity, heat capacity, high-pressure, hydrous mineral

SMP044-P07

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

高温高圧におけるアンチゴライトの状態方程式 Equation of state of antigorite at high pressure and temperature

渡辺 了^{1*}, 浦川 啓², 安東 淳一³, 水上 知行⁴, 亀掛川 卓美⁵

Tohru Watanabe^{1*}, Satoru Urakawa², Jun-ichi Ando³, Tomoyuki Mizukami⁴, Takumi Kikegawa⁵

¹ 富山大学, ² 岡山大学, ³ 広島大学, ⁴ 金沢大学, ⁵ 高エネルギー加速器研究機構

¹University of Toyama, ²Okayama University, ³Hiroshima University, ⁴Kanazawa University, ⁵KEK

Antigorite plays key roles in subduction zone processes including transport of water and seismogenesis. The equation of state (EoS) of antigorite is critical for understanding of its stability field and for interpretation of seismological observations. Although a few compression tests have been conducted at room temperature, EoS is still poorly understood at high temperatures. We have investigated EoS of antigorite by in-situ synchrotron X-ray powder diffraction. Measurements were conducted at a beamline NE5C of Photon Factory-Advanced Ring (KEK, Tsukuba).

The sample was a natural antigorite collected from Inner Mongolia, China. Most of the Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns show the presence of the polysomes $m=15$, where m is the number of tetrahedral along a wave (Mellini et al., 1987). Some have $m=16$ and 17. The sample was finely ground and mixed with NaCl, and pressurized in a multi-anvil type high-pressure apparatus (MAX80). Measurements were made at pressures of 0~6 GPa and temperatures of 25~500 C. The pressure was estimated from the compression of NaCl. Diffraction peaks of antigorite were indexed with the aid of indices reported by Uehara and Shirozu (1985) and Capitani and Mellini (2004). Lattice parameters A , a , b , c and β were estimated by the least square method.

The compression in the c -axis dominates the isothermal compression in bulk. The compressibility in the c -axis is larger than those in the a - and b -axes by a factor of ~3. This is consistent with Hilairet et al. (2006). The linear compressibility in the c -axis significantly increases with increasing temperature ($(6+3) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \text{ K}^{-1}$), while those in a - and b -axes are almost independent of temperature. The isothermal bulk modulus is estimated to be 60 GPa at room temperature, which is close to the previously reported value.

The expansivity in the c -axis is the largest and largely decreases with increasing pressure, while that in the b -axis the smallest and almost independent of pressure. No significant difference can be seen between axes at the pressure of 5 GPa. The volumetric thermal expansivity is calculated to be $(3.8+0.6) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ at $P=0$ GPa, which is consistent with the previous estimation (Holland and Powell, 1998). Our result clearly shows that the expansivity decreases with increasing pressure.

キーワード: 状態方程式, アンチゴライト, 蛇紋石, 圧縮率, 熱膨張率

Keywords: equation of state, antigorite, serpentine, compressibility, thermal expansivity

SMP044-P08

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

珪線石のムライトへの分解過程の微細組織観察 Microstructure in mullitization from sillimanite

伊神洋平¹, 三宅 亮^{1*}, 瀬戸 雄介²

Yohei IGAMI¹, Akira Miyake^{1*}, Yusuke Seto²

¹京大・理・地惑, ²神戸大・理・地惑

¹Graduate school of Science, Kyoto Univ., ²Graduate school of Science, Kobe Univ.

[はじめに]

珪線石 (Al_2SiO_5) は地質学的に重要な Al_2SiO_5 多形の一つで、特に高温の指標となる鉱物である。 AlO_6 八面体鎖と $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体鎖が互いにリンクしながら c 軸に伸張した構造をしており、四面体サイトの Al/Si は交互に秩序配列している。この Al/Si は高温で無秩序化することが考えられ、この珪線石中の四面体サイトの Al/Si の秩序度が SiO_2 - Al_2O_3 の相関係に大きく影響すると考えられている。例えば、珪線石は高温でムライト ($\text{Al}_2(\text{Al}_2+2x\text{Si}_2-2x)\text{O}_{10-x}$) に分解するとされているが、Navrotsky et al. (1973) は珪線石の結晶構造のまま完全に Al/Si が無秩序化することによって、ムライトとは異なる高温型珪線石が存在する可能性を示唆している。そのため、珪線石の高温での振る舞いについては多くの研究が行われてきた。Holm & Kleppa (1966) は、熱量計算から「珪線石 ムライト+石英」の反応を約 1130 °C で起こることを示している。しかし、Tomba et al. (1999) は、X線回折実験において、ムライトのピークが出現し始める温度が 1500 °C としている。また、Holland & Carpenter (1986) は、1300-1685 °C・18-20 kbar で加熱した珪線石について、X線回折実験から格子定数の変化を、透過型電子顕微鏡 (TEM) により反位相構造のような特徴的な組織とガラス質の析出物を観察し、珪線石はムライトと連続的に固溶体を形成したとしている。この様に、珪線石が高温で変化することは知られているが、その高温での相関係や変化の過程の組織は明らかになっていない。そこで本研究では、珪線石の高温での振る舞いを明らかにすることを目的として、さまざまな条件で加熱した珪線石について高い角度分解能を有する放射光 X線回折実験と TEM による微細組織観察を行った。

[手法]

実験は、1000-1500 °C で 10-1751 時間等温保持した試料を急冷し、X線回折実験と TEM 観察を行った。X線回折実験は、放射光施設 Photon Factory (PF) に設置されている高分解能多連装粉末回折計と電気炉を用いた。TEM 観察は HITACHI H-8000 および JEOL JEM-2010 を用い、加速電圧 200 kV で行った。初期試料は南極の Rundvagshetta 産の珪線石結晶を用いた。この珪線石からはムライトのピークが見られず、特徴的な組織も見られないことを確認している。

[結果・考察]

高温でのその場観察の結果、珪線石のピークに加えムライトのピークが検出された。 SiO_2 ガラスのピークをわずかに示すものもあった。また TEM 観察により、1470 °C で 1150 時間保持した試料からは、ムライトと SiO_2 -rich な析出物が観察され、電子線回折からこの析出物はガラスであることが分かった。以上から、ある温度以上の高温で、「珪線石 ムライト+ SiO_2 -rich メルト」の反応が起こることが明らかになった。この試料からはムライトの出現領域の他に、珪線石に特徴的な反射 (l =奇数反射) が出現する領域も見られた。その領域では珪線石に特徴的な反射による暗視野像において、Holland & Carpenter (1986) の試料と同様な反位相構造に似た組織が見られ、また、 SiO_2 -rich なガラス質の析出物も微小ながら観察された。そのため、ホスト部は Al -rich であり、この領域の組織はムライトへの分解過程にある状態を急冷したことによるものであると考えられる。つまり、珪線石中の反位相構造に似た組織は、ムライト+ SiO_2 -rich メルトが安定な温度に達していたことを示す組織であると言える。

キーワード: 珪線石, ムライト, 微細組織

Keywords: sillimanite, mullite, microstructure

SMP044-P09

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

グラファイトからの六方晶ダイヤモンド直接変換合成と相転移メカニズム Experimental study on the phase transition of graphite to hexagonal diamond

大藤 弘明^{1*}, 竹内洋貴¹

Hiroaki Ohfuji^{1*}, Hiroki Takeuchi¹

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

¹GRC, Ehime University

Hexagonal diamond (lonsdaleite) is a metastable polymorph of carbon and occurs as microscopic crystals associated with cubic diamond in some meteorites such as the Canyon Diablo meteorite. Recent theoretical studies reported a possibility that hexagonal diamond has indentation strength and a bulk modulus comparable to or even greater than those of cubic diamond. However, such physical properties of hexagonal diamond have not experimentally investigated due to a difficulty in synthesizing a single-phase bulk sample. Here, we investigated the P-T conditions required to obtain single-phase hexagonal diamond from graphite.

We performed a series of high-pressure and -temperature experiments using a laser-heated diamond anvil cell (DAC) at pressures of 25 and 50 GPa and temperatures ranging from 1400-3300 K. Highly oriented graphite (starting material) was compressed in a DAC without using a pressure transmitting medium and rapidly heated to a target temperature for ~1min using fiber laser. The sample became transparent upon laser heating above 2300 K at 25 GPa and above 1400 K at 50 GPa, suggesting that the phase transition of graphite to diamond phase(s) occurred under those P-T conditions. Interestingly, the transparent area became apparently smaller or almost disappeared (especially in the case of the experiments at 50 GPa) after decompression to room pressure.

The recovered samples were first examined by Raman spectroscopy for phase identification and then by transmission electron microscopy (TEM) for microtextural observations and electron diffraction analysis. The Raman spectra collected from the transparent area in the samples showed a broad peak at 1350-1450 cm^{-1} , but no cubic diamond peak (at 1332 cm^{-1}). TEM observation revealed that the transparent area in each recovered sample consists of hexagonal diamond with a layered structure similar to that of the graphite starting sample. The electron diffraction pattern collected from the sample is complex and can be interpreted as a superposition of three types of reciprocal patterns in which [100], [002] and [-212] of hexagonal diamond are all arranged in a coaxial relation with graphite [002]. This suggests that the martensitic phase transition from graphite to hexagonal diamond proceeds as a result of $1/2a$ or $1/3(1/2)a$ layer shifts of graphene layers along graphite [100].

キーワード: 六方晶ダイヤモンド, 高配向グラファイト, レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル

Keywords: Hexagonal diamond, Highly oriented graphite, Laser-heated diamond anvil cell

SMP044-P10

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

下部マントル構成ペロブスカイト関連化合物 BaTiO₃, SrTiO₃, TiO₂ の Ti-K 端 XAFS スペクトルの温度依存性と相転移

Temperature dependence of XANES spectra for BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂ with structural phase transitions

平床 竜矢^{1*}, 仲谷 友孝¹

Tatsuya Hiratoko^{1*}, Tomotaka Nakatani¹

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科

¹ Kumamoto university

現在, (Mg, Fe)SiO₃ や CaSiO₃ ペロブスカイトが下部マントルの主要構成鉱物と考えられている。ペロブスカイト構造は、以前から機能性材料としての研究が行われてきた。また、地球科学的観点からも熱心に研究されている。下部マントルのような高温高压で安定である物質に関して研究を行う場合、実験的困難を避けるために、より低圧条件で合成可能であり、同じペロブスカイト構造を持つ物質を用いて、もとのケイ酸塩鉱物の未知の性質や物性などについて推定する方法がとられる。ペロブスカイト構造中の局所構造についての情報を得るため、X線吸収分光法による局所構造解析を行った。

ペロブスカイト構造は、天然鉱物 CaTiO₃(Perovskite) の結晶構造であり、ABX₃ の化学組成を持つ化合物の中で、陽イオン A のイオン半径が陰イオン X のイオン半径と同程度であり、かつ陽イオン B が 6 配位の陰イオン配位数を持つときによくみられる結晶構造である。理想格子は立方晶構造は、BX₆ 八面体が頂点共有で三次元網目構造を形成し、A は網目構造の空孔、すなわち、12 個の X で囲まれる体心位置を占める。AX₃ 層が立方格子の 111 方向に立方最密充填の様式で積層し、それによって生じる X₆ 八面体席のすべてを小さな B が占有した構造である。

室温で、立方晶の構造をとるものは比較的すくなく、多くの化合物が正方晶、斜方晶、三方晶など、立方格子から歪んだ構造をとる。その歪みの大きさや対称性と許容因子 (t) とは密接な関係がある。

$$(A \text{ のイオン半径} + X \text{ サイトのイオン半径}) = 2t(B \text{ のイオン半径} + X \text{ のイオン半径})$$

理想的な値は $t=1$ であるが、実際には $0.75 < t < 1$ の範囲でペロブスカイト構造が出現し、 t が小さくなるにつれて立方晶からの歪みの度合いが大きくなる。歪みは現象的には、BX₆ 八面体の連結における微小なねじれ、各イオン種の相対的な微小変位であると考えられるが、それらの原因となる許容因子 t の 1 からのずれは温度や圧力に依存して変化する。過去の研究から、圧力下で BaTiO₃ ペロブスカイトの正方晶から立方晶への相転移を起こすと、TiO₆ 八面体の中心位置から離れていた Ti 原子 (オフセンター位置) が中心に戻ってくる (Itie et al. 2007) と言われていたので、今回温度変化に対して BaTiO₃ ペロブスカイトの XAFS スペクトルはどういった変化を示すのか、また他のペロブスカイト鉱物や TiO₆ 八面体である TiO₂ ルチル・アナターゼと比較した。

キーワード: X線吸収端構造, チタン酸バリウム, ペロブスカイト, 相転移

Keywords: XANES, BaTiO₃, Perovskite, Phase transition