

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

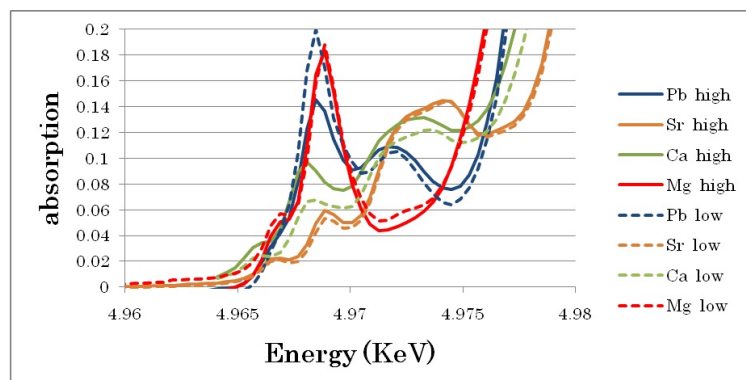
Tomotaka Nakatani^{1*}, Tatsuya Hiratoko¹, Maki Okube², Takashi Takeda³, Kei-ichirou Murai⁴, Akira Yoshiasa¹

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