

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20340147

研究課題名(和文) RMC法を用いた、天然メゾスコピック鉱物の構造解明

研究課題名(英文) Characterization of natural minerals with the mesoscopic scale structure by means of reverse Monte Carlo simulation analysis.

研究代表者

杉山 和正 (SUGIYAMA KAZUMASA)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40196762

研究成果の概要(和文)：局所構造単位で結晶構造を整理する鉱物学に、中距離秩序構造という新しい研究視点が芽生え始めている。本研究では、特異な結晶化プロセスを経るため周期構造を達成できなかった潜晶質鉱物およびメタミクト鉱物など物質の変遷過程を凍結した鉱物(メゾスコピック鉱物)chrysocolla および合成 naegite を題材に、天然鉱物に潜む中距離秩序構造と結晶化プロセスの関係を解明した。そしてさらに、準結晶を晶出する Zr-Pd 系および Zr-Pt 系非晶質合金を中心に、その結晶化プロセスとランダム構造の関係に関して研究を推進した。今研究成果は、本研究代表者が独自に開発した、高エネルギーX線回折、X線異常散乱および reverse Monte Carlo 法のドッキングによる AXS-RMC 法の実施によってのみ得られる研究成果である。

研究成果の概要(英文)：In the field of structural mineralogy, much attention has been paid to the nano-meter sized middle range ordering with a mezzo-scopical structure. Present study focuses on AXS-RMC analyses of natural chrysocolla and synthetic naegite, and discusses the relationship between their middle range ordering structures and unique crystallization procedures. Additionally, the structures of Zr-Pd and ZrPt amorphous metals with their unique crystallization process of an icosahedral phase, have been studied by means of AXS-RMC technique. The results of this study can be obtained only by the unique and advanced AXS-RMC method by the high energy X-ray diffraction and anomalous X-ray scattering together with reverse Monte Carlo simulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：岩石・鉱物・鉱床学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：RMC解析、シンクロトロン放射光、メゾスコピック、非晶質構造

1. 研究開始当初の背景

数オングストロームレベルの局所構造単位で結晶構造を整理する鉱物学に、ナノメートルレベルの中距離秩序構造(メゾスコピック構造)という新しい研究視点が芽生え始めている。たとえば人工鉱物に関する研究分野で

は、 AlO_4 および SiO_4 四面体などの局所構造単位が連結したSBU構造(Secondary Building Unit)がゼオライト構造の基本成長単位であること、また融点近傍の酸化物融液に存在する固体の欠片のようなエンブリオの制御が高品質単結晶育成には不可欠であることな

ど、複雑構造を有する鉱物結晶やランダム系物質の中に存在する中距離秩序構造が、鉱物の成長プロセスと深く関わっていると指摘されている。

これまで、結晶質・非晶質を問わず、複雑な物質の構造解明を積極的に推進してきた本研究代表者らは、周期構造を達成できなかった潜晶質鉱物および周期構造が破壊されたメタミクト鉱物など物質の変遷過程を凍結した鉱物に、そのような中距離秩序構造が潜んでいると注目している。そして、そのような構造をもつ天然鉱物（メゾスコピック鉱物）の構造は、鉱物の成長・消滅プロセスを原子レベルで理解するための有益な情報を与えてくれると考えた。

2. 研究の目的

メゾスコピック鉱物の回折パターンは散漫な振動を基本とするが、随所に中距離秩序の存在を予想させるサブピークが観測され、局所構造単位のランダム配列で近似できる高温融液の回折パターンとは異なる。また、メゾスコピック鉱物の多くは、密度揺らぎや組成揺らぎ（不均一領域構造）が共存する複雑な微細組織を形成している。すなわち、メゾスコピック鉱物の構造解明に際しては、局所構造の連結によって構成される中距離秩序構造を解明できる新しい解析方法論の開発と不均一領域構造のモデル化の両者が不可欠である。このような現状分析を踏まえて、本研究グループは、高分解能二体分布関数が得られる高エネルギーX線回折法および目的元素の環境構造解析が可能なX線異常散乱法に3次元原子配列を可視化できるRMC(Reverse Monte Carlo)法をドッキングするAXS-RMC法によって、中距離秩序構造の定量的評価法を開発する研究プロジェクトを考案した。そして、研究期間内に、中距離秩序構造という新しい研究視点から成長・消滅プロセスを評価することを研究の主目的と設定した。本研究の独創点は、これまで決定的な結論が得られていないメゾスコピック鉱物の構造解析を行うために、高エネルギーX線回折法(HEXD法)によって得られる高分解能二体分布関数およびX線異常散乱法(AXS法)によって得られる環境構造関数、2つの独立した構造情報をRMC法でモデル化することにより、メゾスコピック鉱物に潜む中距離秩序構造を三次元的に解明する提案にある。

3. 研究の方法

本研究の主眼は、ナノメートルサイズの中距離秩序構造の3次元定量評価法の開発および不均一領域構造の分布シミュレーションを通じて、メゾスコピック鉱物の精密構造解析を実施することにある。本申請者は、メゾス

コピック鉱物を、(あ)珪孔雀石および堆積性の燐灰石など、周期性を獲得する成長ステージを記録する鉱物 (い) 苗木石および褐レン石など、周期性を失いかけた破壊ステージを記録する鉱物の2種類に分類している。結晶質および非晶質両者の構造的な特徴を兼ね備え、かつ不均一領域構造も内在するメゾスコピック鉱物のキャラクター化には、新しい方法論の確立が不可欠であり、高エネルギーX線回折法、X線異常散乱法および計算処理の高速化によって強力にサポートされるRMC法のドッキングによってはじめてブレークスルー可能な研究テーマである。具体的には、類似する局所構造単位を分別可能な、大きな波数ベクトル領域(250nm⁻¹)に達する構造関数、および、目的元素周囲の原子配列を解明できる環境構造関数、以上最低2種類の構造関数の利用が不可欠である。そして、必要に応じて、局所構造単位の連結様式に関する情報を得ることができる小角散乱および高分解能電子顕微鏡法などの併用した研究推進を行う。

4. 研究成果

(1) chrysocolla 系 Cu-Si-O 系化合物

銅鉱床酸化帯に産出する非晶質銅珪酸塩鉱物である chrysocolla は X 線吸収スペクトル(EXAFS)の解析から diopside[Cu₆Si₆O₁₈・6H₂O]の結晶構造と類似することが示唆されている(MaKeown, 1994)。しかし低温で容易にCuOとSiO₂に分解するなど diopsideとは熱的挙動が異なる。また、Cu-K吸収端EXAFSではCu-Cu/Cu-Si距離に diopsideと比較し強い相関が観察され、中距離領域構造が異なることも明らかである。

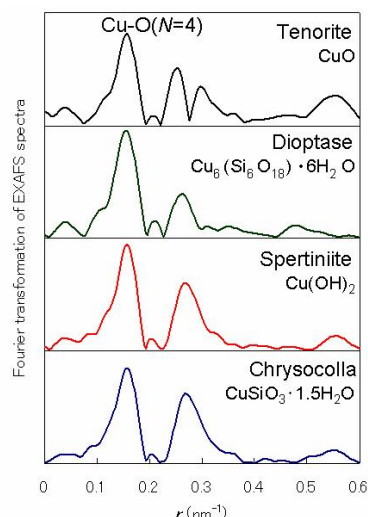


図1 chrysocolla の EXAFS データと、各種 Cu 化合物との比較。

図1に、CuO, diopside, chrysocolla およびナノ Cu(OH)₂ の Cu-XAFS データを示す。

EXAFS データより、chrysocolla の Cu 周囲の局所構造は、Cu(OH)₂ の局所構造に極めて類似する。しかし、図 2 に示す X 線異常散乱法から得られた Cu 周囲の動径分布解析では、chrysocolla および Cu(OH)₂ の中距離領域構造はまったく異なることを示している。すなわち chrysocolla の構造は、Cu(OH)₂ および非晶質 SiO₂+H₂O の混合物ではなく、Cu-O-Si 構造をもつケイ酸塩鉱物であると理解できた。

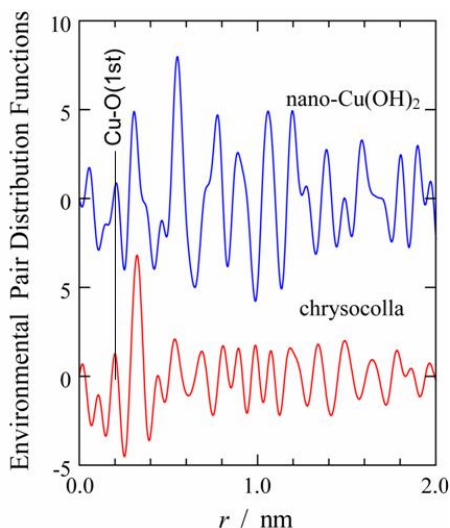


図 2 chrysocolla および Cu(OH)₂ ナノ結晶の Cu 周囲の環境構造関数。

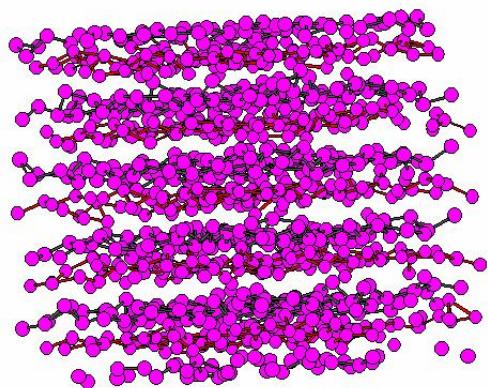


図 3 本研究で提唱する chrysocolla の構造モデル。

また、Cu 周囲の環境動径分布関数の詳細をさらに検討すると、chrysocolla に存在する Cu-O 原子間距離は、Cu(OH)₂ に存在する Cu-O 距離よりも明らかに短く、Cu(OH)₂ には存在しない Cu-O-Cu および Cu-O-Si 結合の存在を強く示唆している。さらに、chrysocolla の SiO₂/CuO 比が、約 1.0 であること、電子顕微鏡による観察から層状構造の構造が観察できることから、天然鉱物カオリナイトを参考に、chrysocolla の 3 次元構造モデルを

AXS-RMC 法によって検討した。結果、図 3 に示すように、実験で得られた平均構造関数および Cu 周囲の環境構造関数を説明可能な構造モデルを抽出することができた。chrysocolla は、SiO₄ および Cu(O, OH)₆ の局所構造をもつ、カオリナイト類似の層状構造であることを定量的に説明することができた。

(2) naegite 系 Zr-Si-O 系化合物

zircon (ZrSiO₄) を低温で合成する手法として sol-gel 法で非晶質 ZrO₂-SiO₂ ゲルを製作し、この前駆体を焼結する方法が知られている。目的とする zircon の生成率は、前駆体の出発物質および合成条件に大きく依存することが報告されており、zircon の生成過程を明らかにするためには前駆体の構造解析を行うことが不可欠である。本研究では合成条件の異なるいくつかの zircon 前駆体を作製し X 線回折法を用いた構造解析を行った。合成した前駆体の X 線回折パターンは、非晶質特有の散漫なパターンを示すが、特に ZrO(NO₃)₂ を出発物質とし還流条件で脱水縮重合反応を行った試料では、2θ=27.0° 近傍にピークが見られ、比較的低温の熱処理 (1150°C) により zircon の生成が観察できる。他の条件で合成したものからは、tetragonal-ZrO₂ および非晶質 SiO₂ が生成し、zircon の生成はみとめられない。

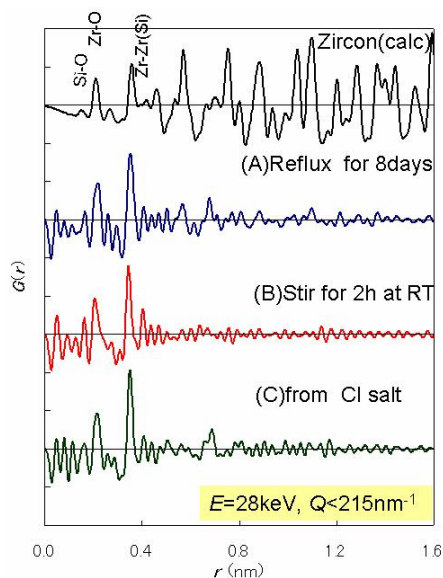


図 4 ZrO₂-SiO₂ ゲルの動径分布関数。

一例として、図 4 にオキシジルコニウム硝酸塩またはオキシジルコニウム塩酸塩の水溶液にテトラエトキシシラン (TEOS) を滴下し 攪拌混合により脱水縮重合反応を行って合成したゲルを NH₄OH アルカリ溶液中に滴下

して得た ZrO_2 - SiO_2 ゲルの動径分布関数を示す。比較のため zircon および非晶質 ZrO_2 の動径分布関数も記載した。

図4の動径分布関数を詳細に検討した結果、試料の構成する Si-O 距離および配位数は生成条件にかかわらず、 SiO_4 局所構造ユニットによく一致していることが判明した。しかし、Zr-O 原子相関に関しては、還流を行っていない試料の Zr-O 距離は非晶質 ZrO_2 の配位距離・配位数に近く、還流を行っていない試料に関しては、 SiO_2 成分と ZrO_2 成分が分離している傾向があることが判明した。一方、還流を行った試料に関しては、Zr-O および Zr-Zr (Si) 距離が長くなり配位数が増大する傾向が明らかである。この事実は、zircon 結晶構造の特徴と比較検討すると、Zr-O-Si 結合の形成を示唆していると考えられる。

これらの事実に基づいて ZrO_2 - SiO_2 ゲルからの、zircon 結晶の精製に関するモデルを作成した。まず、zircon の低温生成には、前駆体のなかに、Zr-O-Si 結合および zircon に近似する中距離領域構造が十分に発達することが条件であることが判明した。そして、zircon 類似の中距離領域構造は、オキシジルコニウム硝酸塩を出発物質に還流プロセスを十分に行った場合のみに生成していると結論することができた。メタミクト化によって構造が破壊された苗木石が、低音の熱処理によって容易に zircon 構造を回復するのは、苗木石中に存在する zircon 類似の結晶構造のためである。そして電子顕微鏡レベルで ZrO_2 が観察できるのは、今回作製した ZrO_2 - SiO_2 ゲルと同様な構造がメタミクト化によって形成されているからである解釈できる。

ZrSiO₄ゲルの温度変化

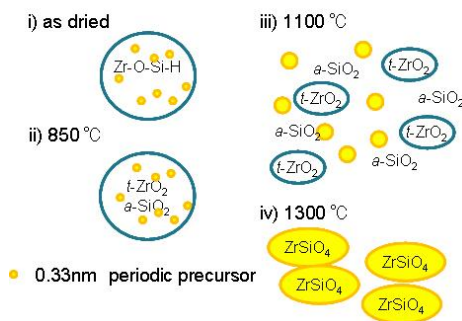


図5 ZrO_2 - SiO_2 ゲルの結晶化プロセス。

(3) ZrPd および ZrPt 系金属ガラス

Zr 基非晶質合金のなかでは Pd および Pt 元素の添加によって準結晶を結晶化するように結晶化プロセスを変貌するものがある。一般に、非晶質には晶出する結晶に類似する構造が卓越すると考えられているため、Zr-Pd 系および Zr-Pt 系の非晶質合金には、

準結晶に存在する正 20 面体構造が卓越すると予想されている。そこで本研究では、 $Zr_{70}Pd_{30}$ および $Zr_{80}Pt_{20}$ 非晶質合金の構造解析を行い非晶質に存在する局所構造の詳細な構造解析を AXS-RMC 法で実施した。

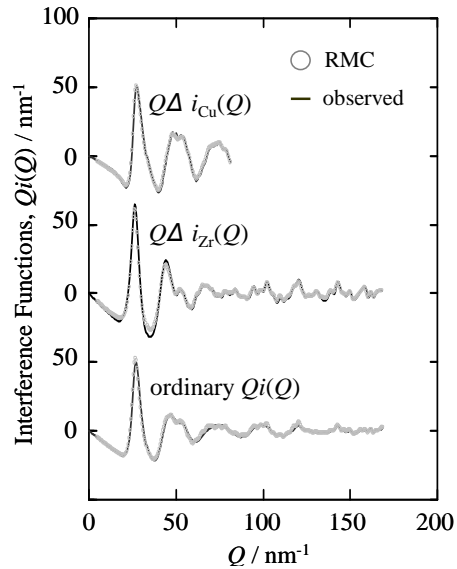


図6 $Zr_{70}Pd_{30}$ の AXS-RMC 解析。

一例として、図6に $Zr_{70}Pd_{30}$ 非晶質合金の平均構造関数および放射光実験施設にて行った Zr および Pd 周囲の環境干渉関数を示す。また図中に示す点線は、RMC 法によって得られた3次元構造モデルによって計算できた干渉関数である。図中に明らかなように、実測値と RMC モデル値の一致は十分であり、本解析によって $Zr_{70}Pd_{30}$ 非晶質合金の構造モデルを抽出できたと考えられる。

AXS-RMC 法によって解析できた3次元構造モデルを詳細に検討することによって、各原子ペア相関に関しては、以下の実験事実が判明した。

①Zr-Zr および Pd-Pd などの原子相関距離は、それぞれの原子半径の和にはほぼ等しく、非晶質中でも通常の純金属と同様な金属結合の状態であると考えられる。しかし、Zr-Pd などの異種原子ペア相関に関しては、原子半径の単純和よりも短く、異種原子ペアは低い混合エンタルピーの値と対応し、強い原子間結合を形成していることが判明した。

②RMC 法によって得られた3次元構造モデルに関して、Voronoi 多面体解析を実施し他結果、Pd は、正 20 面体局所構造が卓越していることを定量的に示すことができた。

しかし、同様な解析を準結晶相が晶出しない Zr-Cu 系および Zr-Ni 系非晶質合金の構造に展開した結果を考慮すると、正 20 面体局所構造単位は、原子寸法の効果が本質的であり、準結晶の晶出とは密接に関係しないことが判明した。実際、図7に示すように、正 20

面体の頻度は R^* =中心原子の半径/平均原子サイズで整理でき、その値が理想的な正 20 面体の値 ($R^*=0.91$) に近いときに頻度が最大になることが判明した。これらの研究結果を総合すると、Zr-Pd 系および Zr-Pt 系の非晶質合金において準結晶が晶出するのは、結合の強い異種元素の組み合わせによって作製された特別な正 20 面体局所構造が存在するときに生ずる特殊なプロセスであると結論できた。また、正 20 面体局所構造単位は、準結晶を導入する特殊な局所構造と考えるよりは、むしろ非晶質金属特有な局所構造単位と考えるほうが妥当である。

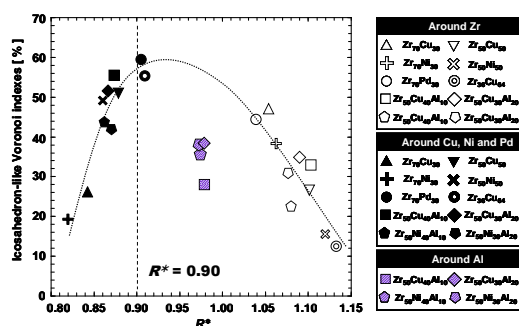


図 7 正 20 面体局所構造の頻度分布。

(4) Zr 基ガラスの安定性

ZrCu および ZrNi 二元系非晶質合金は Al および Ag を添加することにより、非晶質相の熱安定性が著しく向上することが知られており、これらの添加元素が果たす構造的役割が注目されている。本研究では、AX-RMC 法を駆使して、このような非晶質メソスコピック構造安定性の要因に関する研究も展開した。本研究では $Zr_{50}M_{50-x}Al_x$ ($M = Cu, Ni; x = 0, 10, 20$ at%) 非晶質合金の AXS-RMC 解析を行い、非晶質合金の構造モデル中に存在する正二十面体局所構造の存在頻度を解析した。Zr 基二元系非晶質合金および ZrCuAl および ZrNiAl 系非晶質合金における Zr, Cu および Ni 周囲の局所構造においては、比率 R^* が理想的な正二十面体の値 ($R^* = 0.90$) に近い場合に、正二十面体類似の秩序構造の存在頻度が高くなる傾向が明瞭に認められ、これらの原子周囲の局所構造が DRPHS(最密不規則構造)モデルで説明可能であることが示された。一方で、添加元素である Al 周囲に存在する正二十面体的な局所構造単位の割合は他に比べて低く、DRPHS モデルとは異なる局所構造が Al 周囲に発達している可能性が示唆された。現在 $Zr_{40}Cu_{40}Ag_{20}$ 合金についても同様の議論が可能である研究成果が出ている。しかし、Al および Ag 周囲の構造の特定には、今後の Al および Ag 元素の濃度の高い非晶質試料の系統的な研究が不可欠であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件) (全件査読有)

1. R.Murao & K.Sugiyama: "ZrSiO₄ precursor in ZrO₂-SiO₂ derived gel inferred from the pair distribution function analysis data" High Temp. Mater Processing, (2011, in press)
2. Y.Yokoyama, H.Tokunaga, A.Yavaru, T.Kawamata, T.Yamasaki, K.Fujita, K.Sugiyama, P.Liaw & A.Inoue: "Tough Hypoeutectic Zr-based bulk metallic glasses" Metallurgical and Materials 42A. 1468-1475 (2011)
3. K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama & Y.Waseda: "Structure of a glassy Zr₇₀Pd₃₀ alloy analyzed by anomalous X-ray scattering coupled with reverse Monte-Carlo simulation". Philos. Mag. 91. 2962-2970 (2011)
4. R.Murao, K.Sugiyama, Y.Kashiwagi, S.Kameoka and A.P.Tsai: "Atomic pair function analysis of Raney Pd and Rh fine particles" Philos. Mag. 91. 2954-2961 (2011)
5. K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama & Y.Waseda: "Structure of a glassy Zr₇₀Pd₃₀ alloy analyzed by anomalous X-ray scattering coupled with reverse Monte-Carlo simulation". Philos. Mag. 91. 2962-2970 (2011)
6. N.Togashi, K.Sugiyama, J.Yu, S.Qiu & O.Terasaki: "Single crystal structure analysis of the Se-incorporated mordenite coupled with the anomalous X-ray scattering". Solid State Science 13. 684-690 (2010)
7. T.Kawamata, Y.Yokoyama, M.Saito, K.Sugiyama & Y.Waseda: "Structural Study of Zr₅₀Cu₅₀ Amorphous Alloy by Anomalous X-ray Scattering Coupled with Reverse Monte-Carlo Simulation" Mater. Trans. 51. 1796-1801 (2009)
8. 杉山和正、湯蓋邦夫、平賀質二: "AlCo₃ 基近似結晶の構造" 日本結晶学会誌 51. 122-124 (2009)

[学会発表] (計 11 件)

1. R.Murao and K.Sugiyama: "Environmental structural analysis of hydrolytic condensed oxides with complex structure" The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association. (20101031- 1103). Busan, Korea.
2. 川又透、横山嘉彦、杉山和正: "AXS-RMC 法による、Zr₇₀X₃₀ (ZX=Cu, Ni, Pd) 非晶質合金の構造解析" 日本金属学会. (20100925-27). 北海道大学
3. 村尾玲子、杉山和正: "chrysocolla と微晶質 spertiniite の中距離領域構造" 日本鉱物科学会. (20090923-25). 島根大学

4. R.Murao and K.Sugiyama : "Anomalous X-ray scattering study on chrysocolla" 20th general Meeting of International Mineralogical Association (IMA2010). (20100821-27). Budapest, Hungary.
5. K.Sugiyama, T.Muto, Y.Yokoyama : "Structural analysis of amorphous $Zr_{70}Pd_{30}$ alloy by anomalous X-ray scattering coupled with reverse Monte Carlo simulation" 11th International Conference on Quasicrystals (ICQ11) . (20100613-18). Hokkaido, Japan.
6. 川又透、横山嘉彦、杉山和正 : "X線異常散乱法を用いた Zr 基二元系非晶質合金の構造解析" 日本金属学会. (20090915-17). 京都大学
7. 武藤卓、横山嘉彦、杉山和正 : "Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の中距離領域構造" 日本金属学会. (20090915-17). 京都大学
8. 杉山和正, 村尾玲子、酒井俊輔、湯蓋邦夫: "苗木石の構造" 日本鉱物科学会. (20090908-10). 北海道大学
9. 横山嘉彦, 井上明久, 川又透, 杉山和正, A. r. Yavari, 藤田和彦, 徳永仁夫: "高延性 Zr 基バルク金属ガラスの引張塑性変形挙動" 日本金属学会. (20080923-25). 熊本大学
10. 川又透, 杉山和正, 横山嘉彦, 井上明久: "高延性 Zr 基バルク金属ガラスの原子構造の特徴と組成依存性" 日本金属学会. (20080923-25). 熊本大学
11. 酒井俊輔, 湯蓋邦夫, 杉山和正: "メタミクト化した Allanite の構造研究" 日本鉱物科学会. (20080922-23). 秋田大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山和正 (SUGIYAMA KAZUMASA)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：40196762

(2) 研究分担者

横山嘉彦 (YOKOYAMA YOSHIHIKO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00261511