

平成21年 4月 1日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19740330
 研究課題名(和文) 地球内部マントル物質の高温高压下での熱振動における非調和性の効果
 研究課題名(英文) Effect of anharmonicity on thermal vibration of earth's mantle minerals under high temperature and pressure
 研究代表者 村井啓一郎(Murai Kei-ichiro)
 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部(講師)
 研究者番号：60335784

研究成果の概要：

地球科学における過去のペロブスカイト型物質の熱振動解析はいずれも調和近似モデルを用いた解析であるが、地球深部のマントル層での物質の精密な挙動を議論するに当たり、高温高压下での局所的な熱膨張を含めた、熱振動の非調和性を定量的に決定することは非常に重要であることから、ペロブスカイト型物質あるいは同様の八面体配位構造を有するルチル型物質のEXAFS法による非調和局所構造解析を行い、非調和熱振動を定量化し、非調和局所構造解析の有効性を議論することを目的とし、合成した試料を用いて研究を実施した。出発物質の予備合成については研究代表者および大学院生が行った。特に合成されたケイ酸塩多成分酸化物試料の定量的な同定については研究代表者が行い、さらにそのデータを下に出発物質の合成条件を吟味し、具体的な合成条件を決定した。決定された合成条件により、研究代表者および大学院生が本合成を行った。合成温度は高温であるために安全性および効率性を考え、前駆体から相転移する温度を昨年度購入の熱分析装置(SHIMADZU DTG-60)により精密に決定した。

合成した4種類の(Mg, Fe)SiO₃およびCaGeO₃ペロブスカイトのEXAFS測定および非調和熱振動解析を行った。局所的な原子対の熱振動におけるFe固容量の依存性を定量化するため、(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトについてはFe K吸収端近傍を、またCaGeO₃ペロブスカイトについてはCaおよびGe K吸収端近傍の局所構造解析を行った。その結果、高温領域での熱振動の非調和性を定量化することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,000,000	0	3,000,000
2008年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	120,000	3,520,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地球内部物質、局所構造、非調和熱振動、粉末X線回折、蛍光X線分析

1. 研究開始当初の背景

$Mg_{1-x}Fe_xSiO_3$ あるいは $CaSiO_3$ に代表されるケイ酸塩鉱物のペロブスカイト型高压変態は、地球内部下部マントル層での主要鉱物である可能性があり、その結晶学的構造や熱特性、あるいは構造そのものに対する温度効果および圧力効果を知ることは、マントル深部の状態に対する知見を得る上で非常に重要である。一方、 $CaGeO_3$ のようなゲルマニウム酸塩鉱物はケイ酸塩鉱物に比して、より低圧でペロブスカイト相を発現することから、高压化でのケイ酸塩鉱物の構造アナログ物質として地球科学の分野で研究されている。大気圧下において準安定なペロブスカイト型 $MgSiO_3$ および $CaGeO_3$ 相は、加熱により安定相へ逆転移する。Andrautら(1996)は、ペロブスカイト型 $CaGeO_3$ において、温度上昇に伴いGe-O結合距離が減少することを調和近似モデルを用いたEXAFS解析により発見した。彼らはこの特異なGe-O結合の振る舞いが、温度上昇に伴う GeO_6 八面体中におけるGe-O結合の熱振動非調和性の増加に起因することを指摘した。一方Sicronら(1994)は、EXAFS法により、ペロブスカイト型 $PbTiO_3$ 強誘電体の局所構造の温度依存性を求めた結果、Ti-O結合の熱振動における非調和性の効果は無視できるとの報告を行っており、マントル層レベルの高温高压化における物質の結晶構造に及ぼす局所的な(原子レベルでの)非調和熱振動の効果には、統一的な解釈がなされていない。

申請者はこれまで石英の高压多形であるルチル型stishoviteおよびそのアナログ物質として GeO_2 の局所構造解析を行ってきた(Yoshiasaら, 1999)。これらはペロブスカイト構造と同様に結晶内に6配位酸素の八面体構造を有している。また同じくルチル型構造遷移金属フッ化物の局所的熱振動の温度効果をEXAFS解析により定量化し(Muraiら, 2005)、さらに同じく八面体構造を有する岩塩型臭化物の圧力効果の非調和性を、局所構造解析から決定した。上記解析からは、温度上昇に伴い6配位八面体熱振動の非調和性は増加し、一方圧力増加に伴い非調和性が減少することを明らかにしていた。

2. 研究の目的

地球科学における過去のペロブスカイト型物質の熱振動解析はいずれも調和近似モデルを用いた解析であり、非調和性を定量化したものではない。しかしながら、地球深部のマントル層での物質の精密な挙動を議論

するに当たり、高温高压下での局所的な熱膨張を含めた、熱振動の非調和性を定量的に決定することは非常に重要である。したがって本研究では、高压発生装置により高温高压下で合成した、ペロブスカイト型物質の非調和局所構造解析を行い、非調和熱振動を定量化し、原子間の有効二体間ポテンシャルを決定すること、さらに非調和項を無視した調和振動解析との比較により非調和局所構造解析の有効性を議論することを目的とした。

研究では、ペロブスカイト型地球マントル物質ならびにそのアナログ物質について、放射光 EXAFS 測定を行い、物質構成原子およびその原子対が高温高压下で行っている熱振動を EXAFS Debye-Waller 因子より定量的に決定した。とくに、EXAFS Debye-Waller 因子をキュムラント展開した際の奇数次項(非調和項)を導入し、高温高压下での熱振動の非調和性を定量化した。さらに、調和振動解析を行い、その結果と比較することにより非調和解析の妥当性を見積もった。また、X線回折法により得られるDebye-Waller 因子を併せ用いることにより、熱振動原子対の相関を決定することが出来るが、高压下での格子歪みなどの影響を議論する際に有効なファクターであることから同じく定量的に決定した。

これら本研究で決定する因子はいずれも地球科学ならびに物質科学においては重要かつ有効なパラメータであり、またその値の妥当性を検討することは非調和熱振動解析の重要性を主張することが出来る。将来的な展望を考え合わせると、得られる結果および意義は極めて重要である。

本研究は、EXAFS 法という局所構造を決定する上で有効な手法を高温高压という条件下で合成した地球深部物質に適用しようとする点に特色を見出すことが出来る。下部マントル条件下での物質の局所構造および熱振動を観察し解析を行うことにより、熱振動の非調和性の効果を定量的に決定しマントル物質の挙動を考察する上で重要なデータを得ることが出来る。すなわち地球深部のダイナミクスを原子の熱振動レベルで議論することが可能となる。EXAFS の精密解析には大強度の X 線によるスペクトル測定が必要であるが、特にこれまでなされてきた調和近似解析をさらに発展させ、大型放射光施設を利用した精密 EXAFS 測定および非調和解析を行った。申請者は、これまでに大型放射光施設の大強度 X 線を利用し、ルチル型構造等の比較的単純な結晶構造を持つ地球内

部物質について、高圧その場観察 EXAFS 測定を行った実績があり、有意義な結果を得ている (J. Synchrotron Rad. **6** (1999) 1051-1058, J. Phys.:Condens. Matter **14** (2002) 10521-10524)。さらにこの大強度放射光 X 線の有意性を生かした高分解能 EXAFS スペクトルの解析においては、高次の非調和項を用いた非線形最小二乗法を導入し、成果を挙げている (Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 278-279, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 2395-2398)。これにより調和近似の妥当性、超高温高圧という特殊条件下での直接観察の有効性を検討できる。また近年地球科学の分野でなされてきた地球深部構成鉱物のバルクとしての挙動の議論 (Earth Planet Sci. Lett. **192** (2001) 251)、すなわち全マントルの三次元的地震波速度モデルなどの応用に原子レベルの知見を提供しうる重要な研究である。

3. 研究の方法

地球下部マントルを構成する鉱物は、主に (Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイト、(Mg, Fe)Oマグネシオウスタイト、CaSiO₃ペロブスカイトの3相であるとされている。なかでも、(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトは地球下部マントルの約7割の体積を占め、その物性は地球全体の物性にも大きく影響するものと考えられる。(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトに関する研究は以前より行なわれているが、特に、下部マントル条件下での(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトとマグネシオウスタイトとの間でのFe分配量が注目されている。本研究では、(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトのFe固容量が局所的な原子振動の非調和性に及ぼす影響を検討した。平成19年度に関しては、本研究で使用する試料の合成方法の検討および合成を行った。本研究で用いたペロブスカイト型化合物は、まずMgSiO₃およびそのAサイトにFeイオンが固溶したものである。下部マントルと同様の温度および圧力(35GPa, 1800K程度)は、YLFレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル装置を用いて発生させた。出発物質には、ゾルゲル法を用いて合成した珪酸塩の多成分酸化物試料を用いた。特に本研究では、原子レベルでの熱振動解析を目的としているため、モデルを単純化させる必要があり、マグネシオウスタイトおよびスティショバイトを除く(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトの単一相の合成を目指す。Fe固容量としては1%、5%、10%および12%のものを合成した。さらにケイ酸塩ペロブスカイトのアナログ物質として多用されている

CaGeO₃の合成も行った。これは、大阪大学理学部にあるキュービックアンビル型高圧発生装置を用い、10GPa、1250Kの条件下で行った。合成された試料はX線回折法により、ペロブスカイト相の同定を行った。

さらに合成した4種類の(Mg, Fe)SiO₃およびCaGeO₃ペロブスカイトのEXAFS測定および非調和熱振動解析を行う。EXAFS測定は、大型放射光施設において行う。局所的な原子対の熱振動におけるFe固容量の依存性を定量化するため、(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトについてはFe K吸収端近傍を、またCaGeO₃ペロブスカイトについてはCaおよびGe K吸収端近傍の局所構造解析を行った。得られたデータの熱振動解析をするに当たり、EXAFSデバイワラー因子を高次にまで展開し、非調和項を導入した。解析結果から局所的な熱振動の非調和性を定量化し、地球深部における高温高圧条件下でのバルクの熱的挙動と比較検討した。

さらに、合成した4種類の(Mg, Fe)SiO₃およびCaGeO₃ペロブスカイトのEXAFS測定および非調和熱振動解析を行った。EXAFS測定は、筑波の高エネルギー加速器研究機構の放射光施設において行った。局所的な原子対の熱振動におけるFe固容量の依存性を定量化するため、(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトについてはFe K吸収端近傍を、またCaGeO₃ペロブスカイトについてはCaおよびGe K吸収端近傍の局所構造解析を行った。さらに、各々のペロブスカイトについて非調和熱振動の効果は、結晶中の軽元素にも大きく依存していると考えられるため、軟X線を利用したEXAFS測定(MgおよびSi K吸収端測定)を広島大学の共同利用施設である放射光科学研究センターにて行う予定であった。得られたデータの熱振動解析をするに当たり、EXAFSデバイワラー因子を高次にまで展開し、非調和項を導入し、解析結果から局所的な熱振動の非調和性を定量化し、地球深部における高温高圧条件下でのバルクの熱的挙動と比較検討した。

4. 研究成果

本研究の遂行に当たり、出発物質の予備合成については研究代表者および大学院生が行う。特に合成されたケイ酸塩多成分酸化物試料の定量的な同定については研究代表者が行い、さらにそのデータを下に出発物質の合成条件を吟味し、具体的な合成条件を決定した。決定された合成条件により、研究代表者および大学院生が本合成を行った。合成された出発物質を用いて下図の様に目的のケイ酸塩

酸化物試料の合成を行った。出発物質合成についてはおよそ2ヶ月、試料合成についてはおよそ9ヶ月さらに試料同定についてはおよそ1ヶ月を予定していたが、これらの期間設定は、合成に十分に時間を確保しており、高温高压という特殊条件下での合成にも問題なく対応できた。

20年度については全て研究代表者が研究を遂行した。EXAFSの精密解析には大強度のX線によるスペクトル測定が必要であるが、特にこれまでなされてきた調和近似解析をさらに発展させ、大型放射光施設を利用した精密EXAFS測定および非調和解析を行った。申請者は、これまでに大型放射光施設の大強度X線を利用し、ルチル型構造等の比較的単純な結晶構造を持つ地球内部物質について、高压その場観察EXAFS測定を行った実績があり(J. Synchrotron Rad. **6** (1999) 1051-1058, J. Phys.:Condens. Matter **14** (2002) 10521-10524)、放射光実験については十分に遂行可能であった。さらにこの大強度放射光X線の有意性を生かした高分解能EXAFSスペクトルの解析においては、過去にも実績があるように(Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 278-279, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 2395-2398)、高次の非調和項を用いた非線形最小二乗法を導入した。これにより調和近似の妥当性、超高温高压という特殊条件下での直接観察の有効性を検討した。また近年地球科学の分野でなされてきた地球深部構成鉱物のバルクとしての挙動の議論(Earth Planet Sci. Lett. **192** (2001) 251)、すなわち全マン托ルの三次元的地震波速度モデルなどの応用に原子レベルの知見を提供できた。

ペロブスカイト型物質あるいは同様の八面体配位構造を有するルチル型物質のEXAFS法による非調和局所構造解析を行い、非調和熱振動を定量化し、非調和局所構造解析の有効性を議論することを目的とし、合成した試料を用いて研究を実施した。出発物質の予備合成については研究代表者および大学院生が行った。特に合成されたケイ酸塩多成分酸化物試料の定量的な同定については研究代表者が行い、さらにそのデータを下に出発物質の合成条件を吟味し、具体的な合成条件を決定した。決定された合成条件により、研究代表者および大学院生が本合成を行った。合成温度は高温であるために安全性および効率性を考え、前駆体から相転移する温度を、熱分析装置 (SHIMADZU DTG-60) により精密に決定した。

合成した 4 種類の(Mg, Fe)SiO₃および

CaGeO₃ペロブスカイトのEXAFS測定および非調和熱振動解析を行った。局所的な原子対の熱振動におけるFe固溶量の依存性を定量化するため、(Mg, Fe)SiO₃ペロブスカイトについてはFe K吸収端近傍を、またCaGeO₃ペロブスカイトについてはCaおよびGe K吸収端近傍の局所構造解析を行った。その結果、高温領域での熱振動の非調和性を定量化することに成功した。

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0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村井啓一郎 (Murai Kei-ichiro)

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60335784