

令和元年5月23日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04076

研究課題名(和文) テラヘルツ領域顕微ラマン分光法による鉱物相転移等の研究

研究課題名(英文) Phase transition study of minerals by terahertz micro-Raman spectroscopy

研究代表者

神崎 正美 (Kanzaki, Masami)

岡山大学・惑星物質研究所・教授

研究者番号：90234153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,200,000円

研究成果の概要(和文)：自ら改造して整備したテラヘルツラマン分光装置を使って、鉱物等の転移の振る舞いを調べた。AlPO₄-moganiteの温度誘起転移においては、ソフトモードを観察することができ、その振る舞いを明らかにした。トリディマイトについても、温度誘起転移を調べ、これまで分かっていなかった高温相の振る舞いを明らかにできた。また、同時にこれまでトリディマイト常温相3つのラマンスペクトルがきちんと測定して、ラマン分光法により、トリディマイト多形の同定が確実に出来ることを示した。さらにCO₂を含むメラノフロジャイトにおいて、その脱ガス過程をラマン分光法により詳しく調べることができることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メラノフロジャイトはCO₂やメタンガスをその構造に取り込む。本研究により、メラノフロジャイト中のCO₂は、摂氏400度までは安定であることがわかった。これは温室効果ガスであるCO₂を構造に取り込んででも極めて安定であるが分かり、環境問題への応用の可能性があることを示した。

また、本研究では低周波数ラマン分光法を、既存の装置を改造して整備した。そこで使われたり、開発したテクニックは分析分野でも役立つと思われる。研究の広報も兼ねて、wikiページを使って、本研究の成果を一般の方が見られる形で公開している。英語版も作成しており、英語版についてはこれまで約5,800件の閲覧があった。

研究成果の概要(英文)：Using low-frequency micro-Raman spectrometer developed by the author, phase transition behaviors of several minerals were studied. For the temperature-induced phase transition of AlPO₄-moganite, we can observe soft mode for the transition, and its behavior was clarified. Also, the phase transitions behaviors between tridymite modifications were studied. Our result revealed that the transition behavior of OC/HP transition, which is higher than previous studies by X-ray diffraction. It was concluded that our observed transition is to true hexagonal HP phase rather than a space- and time-averaged HP phase which X-ray diffraction detected. We also compiled Raman spectra of three tridymite modifications stable at room temperature for the first time. Our spectra will help other people to identify the modifications in natural rocks including the meteorites, and Moon and Mars rocks by Raman spectroscopy.

研究分野：鉱物の結晶化学

キーワード：低周波数ラマン分光法 テラヘルツ分光 相転移 ソフトモード 鉱物 メラノフロジャイト モガナイト トリディマイト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低周波数領域(テラヘルツ領域)のラマン分光は、ラマン効果の発見直後から測定が可能であった。しかし、この20年程度でシングルモノクロメータを使ったコンパクトで安価なシステムが広く普及したために、測定が難しい領域になってしまった。その理由は、そのような安価なシステムでは、レイリー散乱をカットするためにラマンノッチ(エッジ)フィルターが使われているが、約 100 cm^{-1} 以下がそのフィルターのために測定できないからである。また、多くの研究者はそのようなシステムを相の同定にのみ使っており、低周波数を測定したいという要求がないことも理由の1つである。このために、この20年程度に報告されている鉱物等のラマンスペクトルの大半で低周波数領域が測定できていない。本来はトリプルモノクロメータのシステム等を使えば測定可能であるが、そういう装置を持っている研究室でも、測定がなぜかほとんど行われなくなった。また、総合感度が悪いこともあり、測定を比較的短時間に繰り返す必要のある場合測定にはあまり向いていない。低周波数領域には、原子団の振動、ガラスのボゾンピーク、分子の回転スペクトルなどがあり、そこが測定できないのは由々しき事態である。この状況は5年ほど前に大きく変化し、米国のOndax社が約 5 cm^{-1} まで測定できる新しいラマンノッチフィルターを提供し始めた。本研究の代表者は、これにいち早く注目した。本研究では、この新しく利用可能になったフィルターを使い、低周波数領域のラマン分光法を鉱物に適用し、鉱物の相転移や鉱物の構造のダイナミクスを明らかにすることを目的として、研究を開始した。なお、最近Ondax社がテラヘルツラマンを商標登録したため、以下では低周波数ラマンという言葉をなるべく使うようにする。

2. 研究の目的

鉱物等の相転移、局所構造とダイナミクスを低周波数ラマン分光法でより詳しく調べることが目的である。例えば、高次の相転移ではソフトモードが相転移を調べるための鍵となるが、ソフトモードは低周波数側に出るため、最近の研究では十分測定できていなかった。ハードモードを精密に測ることで、相転移を研究することも可能ではあるが、ハードモードは温度や圧力変化が小さいために、どうしても詳しく転移を調べるためにはソフトモードの観察が不可欠となる。また、ソフトモードの有無が転移を特徴付ける場合もある。そこで、本研究ではソフトモードがあることが期待される、1) AlPO_4 -moganite, 2) tridymite OP/HP の2つの転移について、ソフトモードを調べた。また、転移ではあるピークが消失し、新たなピークが現れるために、低周波数領域を含めて観察することが望ましい。特にtridymiteでは高温相では酸素位置が動的にdisorderしていることがX線回折から知られている。そのようなdisorderは振動モードとも関係があるはずであり、正確に決められた異方性熱振動因子の楕円形の長軸方向と振動モードは対応するはずである。これはtridymiteにおいて、Kiharaら(2005)が主張しており、ラマンスペクトルの計算も行ったが、低周波数領域のラマンスペクトルを測定することは出来なかった。これまで誰もtridymiteの転移における低周波数領域のスペクトルを測定できなかった。本研究ではそれを測定することも目的とした。

また、予察的な研究として、代表者の鉱物コレクションを測定していたところ、ゼオライトとメラノフロジャイト(これもゼオライトの一種であるが、包摂化合物でもあるので、別途に扱う)において、低周波数にピークが測定された。特に CO_2 含有メラノフロジャイトについては、強度の極めて高いピークが観察されたため、この理由を探る目的でも研究を行った。

3. 研究の方法

研究で試料の分析に主に使用した装置は顕微ラマン分光装置である。自家製の顕微ラマン分光法に、低周波数領域(テラヘルツ領域)が測定できるフィルターを設置できるように加工などして利用している。なお、以前の状態(低周波数領域は測れないが、感度は数倍高い)に戻すこともでき、低周波数領域を測れなくてもよいが、高感度が欲しい場合はこちらで対応できるようにしている。現在は市販品のアダプタも出ているが、自作で測定している研究者は珍しいと思う。この方法のデメリットは変更毎にフィルター角度等の調整をユーザーが実施することが必要なことであったが、最近では短時間で再現よく調整できるようになり、安定した性能で使えるようになっている。低周波数領域用フィルターの透過率が少し悪いこと、2枚必要ということがあり、感度がどうしても低下する。これを補うために、古い、感度の悪いCCD検出器を、本研究費で高感度な検出器へと更新した。これに感度が向上した。国際共同利用で滞在していた研究者からは、某メーカー製品よりも感度がよいと褒めていただいた。また、使用する励起用レーザーについては、元々アルゴンレーザーを使っていたが、老朽化して出力がほとんど出なくなったので、これも本研究費と運営交付金を合算して、固体レーザーに更新した。この顕微ラマン分光装置については、神崎のwikiなどで詳細をインターネット上で公表している。また、本研究期間中に英語版のwikiページも作った。現在までに英語版のページには6,000近いアクセスがあった。

測定試料については、 CO_2 を含むメラノフロジャイト、ゼオライト、トリディマイトの一部は天然鉱物を扱う専門業者から入手した。 AlPO_4 -moganiteは以前の高圧実験で合成して、結晶構造解析に使った試料を使った。トリディマイトの一部については電気炉を使って合成した。 CO_2 を含むメラノフロジャイトの熱処理では、同様に電気炉を使った。

高温その場測定には、ワイヤーヒーターを使った。これは Pt の太いワイヤーの中央部を平たくして、そこに穴を開けたものである。デジタル直流電源から電流を流すことで加熱することができる。このヒーターは顕微ラマン分光装置の試料位置に組み込むことができるようになっている。温度は予め、融点の分かっているアルカリハライド、硝酸塩、硫酸塩などを穴に入れて、融けるところの電流と電圧を記録し、そこから温度 vs 電力の校正曲線を描いて、温度を推定した。加熱実験毎に校正しており、温度の再現性は 10 °C 程度である。

4. 研究成果

既に本研究が始まる前から、低周波数用フィルター自体は入手しており、一応測定はできる状態であったが、アルゴンレーザーによるプラズマラインが出ることで、レーザーを対物レンズに導入するときにハーフミラーを使っていた関係で、低周波数用フィルターを使わない場合に比べて、感度が 1 桁落ちる問題があった。本研究が始まってから、レーザーを対物レンズに入射するために ASE フィルターを使う変更を行った。これはビームスプリッターの一種であるが、反射角度が 10 度程度なので、小さいミラーで一度レーザービームを上へハネてから、ASE フィルターに反射させて、対物レンズに導く難しい光路への変更が必要であった。この改造などを自分で行って、感度を落とさずにレーザーの導入と効率のよいラマン散乱光の取得が可能となった。また、元の構成（低周波数が測定できないモード）にも簡単に戻すことができるように工夫した。これに加えて、液体窒素冷却 CCD 検出器の更新を行い、これらの変更により、初期の状態から感度を 1 桁上げることが達成した。これにより、試料の低周波数領域を測定できる基盤を構築できた。全ての改造・調整は代表者が実施した。

この装置を使って、初年度に最初に行った研究は AlPO_4 -moganite の相転移の研究である。moganite は SiO_2 の準安定相で 1 つである。あまり聞きなれない鉱物であるが、アゲート、オパール等にかかなり普遍的に含まれている。したがって、地表で石英に続いて多い SiO_2 相は moganite ということになる。石英、クリストバライトと同様に、この相でも温度による相転移が起こる。 SiO_2 の moganite については、既にラマン分光法を使った相転移の研究が Peter Heaney 教授らによってなされているが、期待されるソフトモードが観察されていなかった。これには 2 つの理由があって、1 つは moganite のよい試料がなく石英と共存する試料を測定する必要があったこと、また低周波数領域が測れていないことである。 AlPO_4 -moganite は代表者が発見した高圧相であるが、単相が得られること、高圧相とはいえ常圧でも 600 °C 程度まで加熱しても安定であることなどから、相転移の研究にはこちらの方が適していると考えた。 AlPO_4 の石英相、クリストバライト相についても、以前から SiO_2 との比較で転移がよく研究されている背景もある。そこで AlPO_4 -moganite を測定したところ、ソフトモードが確かに観察されて、温度とともに急激に低周波数側へ移動することが観察された。ソフトモードの周波数は秩序変数であり、温度との関係はスケーリング則でよくフィットできた。ここから正確な転移温度を見積もられた。なお、鉱物の中でソフトモードを示すものは石英、スティショバイトなどあるが、共鳴現象や 0 cm^{-1} まで行く前に転移するなどその振る舞いは単純ではないが、 AlPO_4 -moganite の場合は理想的な変化を見せた。この論文は SiO_2 の moganite を研究していた Peter Heaney 教授にレビューしてもらって、高く評価して頂いた。なお、 SiO_2 の moganite 試料も入手して、測定してみた。確かに、 AlPO_4 -moganite と同様に低周波数側にソフトモードらしきピークを発見し、温度とともに低周波数側へシフトすることが見られたが、やはり試料の質が悪いことがあり、ソフトモードと思われるピーク強度が弱いせいか、途中で見えなくなり、転移温度まで追うことが難しかった。これには結晶方位の関係もあるかもしれない。機会があればさらに良い試料で再度チャレンジしたいと思っている。

AlPO_4 -moganite については第一原理計算によるフォノンの計算も行った。低温相については、観察されたソフトモードのピークがよく再現された。また、ソフトモードの原子の変位を見ると、確かに Al, P 四面体を回転させて、高温相の構造になるような変位となっており、予想通りの結果となった。高温相については実はまだ構造解析はされていないが、 SiO_2 の moganite の高温相の構造から、第一原理計算で予測することができる。その構造でフォノン計算を行うと、虚数の振動数を持つモードが 1 つだけ得られた。虚数の振動数を持つということは、そのモードの変位の方向に原子を動かした時に復元力が働かず、変位方向にさらに進むことを示しており、ポテンシャル面で鞍点にあることになり、これがまさにソフトモードとなる。その変位はちょうど高温相が低温相に変わる原子の変位と見事に一致した。これは非常に美しい一致であり、これを見たときは感動した。なお、実験では高温相ソフトモードは非常にブロードであるが、なんとか確認することができた。これらをまとめた論文は既に出版された。なお、振動モードの変位を結晶構造の表示として見られるように、Quantum-Espresso のフォノン計算結果を Vesta という結晶構造表示プログラム用の入力ファイルへ変換するコードを Python で自作した。Vesta では矢印をつけるときはサイト毎にマニュアルで入力する必要があって、モード数が多い場合には大変であったが、このコードによりフォノン計算の結果から Vesta 上で原子の変位方向を矢印付きで見ることができるようになり、変位が非常に分かりやすくなった。このコードは自由にダウンロード出来るようにインターネット上で公開している。

2 年目に手持ちの鉱物試料をランダムに測定している時に、低周波数側で非常に強いピークを示す試料を偶然見つけた。これはイタリア産の CO_2 を含むメラノフロジャイトであった。この試料が CO_2 を主に含むことは、 CO_2 を伸縮振動ピークが強く出ること、 CH_4 などの他の分子の

ピークは見られないことから分かる。メラノフロジャイトは SiO_2 組成で、カゴ状の構造を持ち、ゼオライトの一種であるが、同時にハイドレートの1つと同じ構造を持つ。 CH_4 、 N_2 、 CO_2 などの分子をカゴの中に持ち、それらの分子を鑄型として、生成したと考えられている。 CH_4 と CO_2 は温室効果の高いガスであり、それを閉じ込められることから、環境面からも興味を持たれている。メラノフロジャイトにはM12、M14の2つのカゴがあり、前者は五角12面体からなり、M14はM12にさらに2つ六角形を足した多面体になる。M14の体積が大きく、 CH_4 はM12、M14のどちらも占有するが、 CO_2 はM14に主に入ることがX線回折法による研究から分かっている。まず、このピークが CO_2 由来かどうか調べるために、熱処理実験を行った。これはメラノフロジャイト中のガス分子は、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱するとメラノフロジャイトの構造を壊すことなく、放出されることが以前の研究から分かっているためである。 1000°C 程度に加熱した結果、低周波数ピークはほとんど消えるが、メラノフロジャイト構造自体は残っていることが分かった。これでそのピークが CO_2 起源であることが分かった。さらに、温度による振る舞いを詳しく調べるために、高温その場ラマン測定を行った。ラマン測定をしてない時は試料を顕微鏡で見ているが、約 $450\sim 500^\circ\text{C}$ で細かいクラックが試料にできることを観察した。 CO_2 の脱ガスを定量的に見るために、 CO_2 振動ピークの積分強度を求めた。ピークはフェルミ共鳴で分離しており、さらにホットバンドもあり、ホットバンドは温度とともに増加する。そのため、ホットバンドを含む全てのピークを積分して、温度に対してプロットした。 400°C まではほぼ強度はコンスタントであるが、 450°C 以上から積分強度が下がり始めることが分かった。また同時に低周波数ピーク強度もほぼ同じように下がり始める。低周波数ピークの強度がはるかに強いために、 CO_2 の脱ガスをより精度よく見るには、低周波数ピークを見る方がよいことも分かった。実際 1000°C では CO_2 振動ピークは見えなくなるが、低周波数ピークはまだ少し明瞭に見える。これらの結果は 450°C くらいから CO_2 の脱ガスが始まっていること、つまり CO_2 がM14カゴから別のM14カゴに拡散していることが分かる。

低周波数領域についてはないが、この研究で興味深い発見があった。比較的低温で脱ガスした試料では、 CO_2 がまだ残っている。その CO_2 振動ピークをよく見ると、ピークが分裂していた。その場観察のスペクトルを見直すと、やはり 450°C くらいからピークが分裂していること、より正確には分裂と言うよりは新しいピークが成長していることが分かった。この分裂はフェルミ共鳴のペアおよびホットバンドにも見られたので、確かに CO_2 振動ピーク自体が分裂したことが分かる。ただ、あまりスペクトルの質が良くなかったため、別途 600°C で短時間処理したものを急冷したところ、 CO_2 がまだ多く残っているため、非常にクリアなスペクトルを得ることができた。また、これを加熱すると、新しいピーク側が温度とともに増加し、元のピークが減少することも観察した。急冷すると強度はほぼ戻る。メラノフロジャイト中の CH_4 については、伸縮振動ピークが分裂することが既に知られている。これは2つのカゴの両方に CH_4 が占有して、それらの振動数がわずかに異なることで分裂していると解釈されており、X線回折法からも支持される。 CO_2 についても同様の解釈ができる。つまり、メラノフロジャイト中の CO_2 は最初大きなM14カゴにのみ入っていた。それが 450°C 以上で CO_2 が拡散を始めるが、この時にM14間を移動するだけでなく、M14からM12にも移動することができるようになり、M12にある CO_2 による新しい振動ピークが生じた。この解釈では CH_4 と CO_2 で、ピーク位置が逆転している問題が生じる。つまり、 CH_4 ではM14起源のピークは高周波数側に出るが、 CO_2 では低周波数側に出る。しかし、 CH_4 ではHがカゴの酸素と水素結合で引き合うが、 CO_2 ではカゴの酸素と酸素同士で反発するため、逆転することは不思議ではない。

M14同士は6員環を通して繋がっているが、M14とM12は5員環で繋がっている。単純に考えると、5員環の方が狭いため、拡散が始まる温度がより高いと予想されるが、実験結果は特に違いがないことを示している。本研究で、ラマン分光法により、 CO_2 の脱ガス過程を詳細に調べることができることが分かった。この論文は現在印刷中である。

低周波数ピークの起源については、 CO_2 分子によるlibration modeであると考えられる。カゴ内の CO_2 は自由な回転ができず、libration運動をしていると解釈した。報告されている分子を含むメラノフロジャイトの低温比熱の報告によると、低温で比熱異常を示すことが知られている。これは分子のlibrationモードによると解釈されており、今回のラマンによる観察と一致する。最近、 CH_4 等を含む千葉石を手に入れて、メラノフロジャイト同様に測定を行った。千葉石はメラノフロジャイト同様にハイドレートの一種と同じ構造を持ち、最近日本で発見された。千葉石の場合にも低周波数側にピークを観察したが、強度は特に強くはなかった。なぜ、 CO_2 を含む場合にピークが強いのだろうか。ラマン散乱は分極率の変化に起因するため、 CH_4 では中心に電子が集中しており、対称性の高いことも加わり、回転しても分極率の変化は大きくない。一方、 CO_2 では分子の端により電子が多く、また対称性が低いこともあり、回転に伴う分極率変化は大きい。これが CO_2 でラマン強度が大きい原因だと考えられる。

三年目にはトリディマイトの高温その場ラマン測定を行った。トリディマイトには多数の多形があり、多形間の転移などが調べられている。この種の研究でラマン分光法は欠かせないが、そのような研究は過去に1件しかなく、それも低周波数領域は全く手付かずであった。そこで、常温で安定な多形の1つMC相を加熱して、転移の観察を 500°C まで行った。全ての多形でこれまで未報告の低周波数ピークを見つけ、それらが転移を調べるために有効であることを示した。特にOPからOSへの転移では、 150 cm^{-1} 以上では転移によるラマンスペクトルの違いはほぼ見えないが、低周波数領域では2つのピークの消失と、1つのピークの出現が観察された。

OC相ではソフトモードが予想されていたが、我々の観察では見つからなかった。また、OCからHPへの転移については、従来よりも高い転移温度が得られたが、これは回折法で得られている空間平均、時間平均を含んだ転移温度と分光法による局所構造の転移温度が異なるためと解釈した。このようにラマン分光法は回折法とは異なる情報を与えるために、相補的に使う必要性を再認識した。これらについては現在論文としてまとめているところである。

トリディマイトには常温で3つの多形があるが、命名法の違いやMX-1のスペクトルは過去に報告がないなどで、ラマンスペクトルから多形を同定することが困難な状況であり、隕石等のトリディマイトの報告でも多形が正しく記載ができておらず、混乱が生じている。多形の同定は結構難しく、理想的には単結晶X線回折が必要である。特にMC相は粉碎時にMX-1へ転移するために、粉末X線回折法では同定に混乱が起こりやすい。その点、ラマン分光法は試料を前処理なしで測定できるため、ラマン分光法を利用することが最適である。そこで、多形の区別に資するように、代表者が合成と天然の試料を測定し、「標準ラマンスペクトル」としてまとめた。その論文を現在投稿中である。今後、トリディマイト多形の同定のために多くの研究者が利用すると予想される。なお、上記の結果を使って、過去の文献を調べたところ、隕石中にはこれまでMCだけが報告されてきたが、1つの隕石でPO-10相が存在していることが分かった。PO-10は地球の岩石で主に見つかる多形であり、この結果は非常に興味深い。PO-10の生成条件については実はよく分かっていない。これについては、比較的弱いショックイベントで生成した可能性を代表者は提案した。これはMCを加圧するとPO-10に0.5 GPaで転移するという過去の報告を基にしたものである。さらにPO-10の生成条件を探る実験を計画しており、高圧ラマンその場実験も含まれている。さらに材料系では、強誘電性を持つBaAl₂O₄等のトリディマイト類似構造に興味を持たれており、同様な相転移が知られているが、ラマン測定はほとんど行われていない。そちらの方にも研究を拡張していきたいと思っている。

メラノフロジャイトを研究したことで、ゼオライトにも興味を持つようになり、天然の様々なゼオライト試料を20程度集めて、低周波数領域を測定した。すると、多くのゼオライトにおいて、低周波数領域にピークが見られた。これらはいわゆる「ゼオライト水」によるものと考えられる。ピークが出るゼオライトは結晶構造を見ると、水分子が複数以上カゴの中に存在し、それらの水分子が作るクラスターからの振動が低周波数におけるピークが出ていると考えられる。実際、水についても低周波数でブロードなバンドが出ることが知られている。ゼオライトについては、今後さらにOH伸縮振動領域との対応を見ることや、高温で水を脱水させながらのその場ラマン測定などを実施して、ゼオライト水についての理解を深める予定である。

上記の低周波数領域をメインにした研究以外に、本研究費で整備した顕微ラマン分光法装置を使って以下の研究を実施した。

- (1) 含水ファルステライト中の水素の存在状態の研究において、OH伸縮振動を観察するために、このラマン分光法装置を利用した。これは国際共同研究であり、出版済みである。
- (2) プロトエンスタタイトが常温に急冷できることを見つけたので、それを定量的に調べる研究を²⁹Si MAS NMR分光法とRietveld法を使って実施した。この時に、合成した試料中のオルソエンスタタイトとクリノエンスタタイトを区別するために、低周波数領域に出現する特徴的なピークが2相で異なることを利用した。プロトエンスタタイトは粉碎などでクリノエンスタタイトに転移することが知られているため、粉碎なしにそのまま測定できる低周波数ラマン分光法が特に役に立った。これは共同研究で、既に出版済みである。
- (3) ケイ酸塩メルトへのCO₂の溶解メカニズムの研究でも、CO₂またはCO₃²⁻の存在状態を調べるために、ラマン分光測定を行った。これは国際共同研究で、論文は出版済みである。

当初意図した訳ではなかったが、結果的に研究対象がほとんどSiO₂かそのアナログ(AlPO₄)になってしまった。これは偶然ではなく、SiO₂やそのアナログ物質では密度が低いネットワーク構造を取りやすく、低周波数領域がそれらの物質の構造とダイナミクスの重要な情報を与えるためであろう。本研究では、低周波数領域の顕微ラマン分光法を既存のシステムから構築し、それを使って、鉱物等の相転移やダイナミクスに関する情報を明らかにすることができた。世界的に見ても地球科学分野で低周波数領域を研究している人がほばいない。これは代表者がこの分野を先駆けているからではあるが、この優位性をさらに生かして、色々な鉱物、やり残したゼオライトの研究と高圧実験等を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 6件)

(代表者が発表した課題に関係するもののみ)

- (1) Kanzaki, M. (2019) High-temperature Raman spectroscopic study of CO₂-containing melanophlogite, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 114, advance publication

<https://doi.org/10.2465/jmps.180912>

- (2) Kanzaki, M. (2018) Pressure-induced phase transitions of Zn_2SiO_4 III and IV studied by in-situ Raman spectroscopy, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 113, 263-267
<https://doi.org/10.2465/jmps.180409>
- (3) Kanzaki, M. (2018) Temperature-induced phase transition of $AlPO_4$ -moganite studied by in-situ Raman spectroscopy, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 113, 126-134
<https://doi.org/10.2465/jmps.171219>
- (4) Xue, X., Kanzaki, M., Floury, P., Tobase, T. and Eguchi, J. (2018) Carbonate speciation in depolymerized and polymerized (alumino)silicate glasses: Constraints from ^{13}C MAS and static NMR measurements and ab initio calculation, *Chemical Geology*, 479, 151-165.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.005>
- (5) Kanzaki, M. and Xue, X. (2017) Protoenstatite in $MgSiO_3$ samples prepared by conventional solid state reaction, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 112, 359-364.
<https://doi.org/10.2465/jmps.170616>
- (6) Xue, X., Kanzaki, M., Turner, D. and D. Loro (2017) Hydrogen incorporation mechanisms in forsterite: New insights from 1H and ^{29}Si NMR spectroscopy and first-principles calculation, *American Mineralogist*, 102, 519-536.
<https://doi.org/10.2138/am-2017-5878>

[学会発表] (計 4件)

- (1) 神崎正美, "CO₂を含むメラノフロジャイトの高温その場ラマン分光法研究", 日本地球惑星科学連合 2019年大会, 2019年
- (2) Kanzaki, M., "Low-frequency micro-Raman spectroscopy and its application to mineral sciences", Misasa2019 and Core-Mantle Coevolution International Joint Symposium", 2019年
- (3) 神崎正美, "AlPO₄モガナイト相における相転移: 高温その場ラマン分光法による研究", JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 2017年
- (4) 神崎正美, "テラヘルツ顕微ラマン分光法と鉱物科学への応用", 日本地球惑星科学連合 2016年大会, 2016年

[その他]

ホームページ等

本研究に関連した装置やラマンスペクトル情報等を wiki にてインターネットで公開している。英語版もある。(注意: Pdf にする時にアドレスが改行のところで切れることがありますので、間にあるスペースをとって、アクセスしてください)

- 1) 英語版の顕微ラマン分光法のページ:
<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?Micro-Raman%20spectroscopy>
- 2) 顕微ラマン分光一般のページ:
<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?%B8%B2%C8%F9%A5%E9%A5%DE%A5%F3%CA%AC%B8%F7%CB%A1>
- 3) 低周波数ラマン分光関係ページ:
<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/index.php?%C4%E3%BC%FE%C7%C8%BF%F4%A5%E9%A5%DE%A5%F3%CA%AC%B8%F7%CB%A1>