

論文内容要旨

(NO. 1)

| | | | |
|-------------|-------------------------------|-----|------|
| 氏名 | 岡本啓太郎 | 提出年 | 令和3年 |
| 学位論文の 題目 | 低対称や変調構造を伴う含水鉱物高压相への圧力誘起相転移機構 | | |

論文目次

Abstract

- 第1章 序論-ケイ酸塩鉱物の配位多面体フレームワークと変調構造
- 第2章 ローソン石の圧力誘起相転移
- 第3章 異極鉱の構造変調機構
- 第4章 総括

含水ケイ酸塩鉱物は、沈み込み帯を伝い地球深部へ水を輸送する役割を担うと考えられており、相平衡実験などによって温度圧力応答が調べられてきた。その過程で、構造の再構築を伴わない低対称化による構造相転移が温度圧力応答として観測されてきた。本研究では、高い含水量を示すケイ酸塩鉱物の構造相転移機構の低対称化に着目した。このような鉱物の結晶構造は、配位多面体が連なることで形成されるフレームワーク構造を基礎としている。フレームワーク構造からは、複数の配位多面体で構成される構造要素を切り出すことが可能であり、長いスケールを持つ構造要素が特徴的な変位・変形を構造相転移機構として示す場合もある。またフレームワークの空隙内部には水素原子が含まれており、水素結合によるネットワークを形成し得る。ネットワーク内で生じる水素結合は水で観測されるものと比べて強度が低いが、冷却を受けると熱振動が抑制される際にそれぞれの水素結合が秩序化し、低対称化を伴う構造相転移が生じる。しかし、圧力誘起相転移における結晶構造の低対称化に水素結合ネットワークが寄与しているかは、水素位置の決定が高压実験で困難であるために不明な部分が多い。そこで本研究では、含水鉱物のフレームワークとネットワークの圧力応答を構造解析から精査することで、圧力誘起相転移機構としての低対称化がどの構造要素で主に生じているかを、低温相転移との比較も交えて調査した。同様に、低対称化に伴って生じる変調構造が圧力誘起相転移の過程でも観測されるかを調査した。対称性低下に伴って生じる、消滅則を破る反射または衛星反射は基本的に低強度であるため、高輝度線源を利用できる放射光施設で、単結晶試料を用いたその場観察回折実験を実施した。本研究では上記に加えて、比較結晶学で主に扱われる示強変数である温度と圧力に加え、結晶度の異なる試料で圧力誘起相転移の挙動を比較した。この試みを達成するため、産地の異なる天然試

料や合成試料を導入した。

本論文は4つの章で構成されている。第1章では序論であり、結晶構造には大小様々なスケールの構造要素が含まれていること、それぞれの構造要素が温度圧力応答及び構造相転移における低対称化に関与することを、構造解析から得られる低対称化を反映する構造パラメータの紹介と共に説明している。その中でも、含水ケイ酸塩鉱物の地球科学分野における重要性と、結晶構造とその温度圧力応答の特異性についても述べている。更に、結晶度というパラメータが構造相転移の現象論を議論する上で無視できないケースがある、という問題点にも言及している。

第2章では、晶系の変化を伴わないローソン石の圧力誘起相転移(空間群が $Cmcm$ から $Pm\bar{c}n$ に変化)を研究対象としている。最初に、結晶度に優れている合成試料とダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた単結晶X線回折実験を、放射光施設のフォトンファクトリー(PF)にて行い、高压相の構造決定を試みた。その際、圧力誘起相転移機構に対するフレームワーク構造の変形の影響について考察している。その後、天然のローソン石試料を用いた同様の実験を実施し、圧力誘起相転移の再現性が結晶度の異なる試料でも保証されるかを検証した。更にJAEA所属の佐野博士と共同で、重水素化された粉末試料に対する中性子回折実験を実施した。著者は、粉末パターンのリートベルト法による構造解析を担当しており、共著者間の同意を得た上で解析結果を本章に記載している。X線回折実験では、合成試料と天然試料を用いたどちらのケースでも、ローソン石の圧力誘起相転移は先行研究で報告されていた4 GPaではなく2 GPa付近で観測された。構造解析の結果、フレームワーク構造の変形が明確に捉えられた一方、D合成から推定される水素位置は低対称化を反映するような変位をはっきりとは示していなかった。つまり、この圧力誘起相転移はフレームワークの変形が主体となっているという点で、同鉱物の低温相転移と異なる。また中性子回折実験でも、重水素席が常圧相の対称性を破るような位置変化は観測されなかった。ただしこれに関しては、重水素化による影響の有無の検討や、バイアスを最大限取り除いたリートベルト法による解析が行われていたかを議論する必要がある。

第3章では、異極鉱の圧力誘起相転移(空間群が $Imm2$ から $Pnn2$ に変化)で観測された構造変調について述べている。本来は、既知の圧力誘起相転移境界の条件付近(~2.5 GPa)で、低温相における超格子に相当する構造が出現するかに着目していたが、全く異なる衛星反射並びに変調構造が初めて観測された。変調ベクトルは b^* に平行であり、 b 方向に沿った変調構造が生じていることが確認された。本研究では、結晶度によって構造変調の挙動に差異が生じるかを検討するため、中国産試料とメキシコ産試料が用いられた。メキシコ産試料の方が、回折ピークの形状等から結晶度が高いと考えられる。この2種類の試料の間で、衛星反射の出現パターンは全く異なっていた。しかし本章では、統一的な説明を加えることに成功している。衛星反射はいずれのケースでも、空間群つまり消滅則の変化によって新たに観測されるようになるブラッグ反射のみに伴うという特徴があった。つまり、この衛星反射は圧力誘起相転移機構である二次構造単位(SBU)の回転による対称性低下と、関わりが強いと考えられる。また、各ブラッグ反射に対して一対ずつのみの衛星反射は、反位相境界(APB)によって説明可能であることが、 $NaNO_2$ などの高温相転移に伴う変調構造などで

(NO. 3)

報告されており、異極鉱の場合もこのケースに該当する。ただし、APB を挟んだ単位格子間で回折光のコヒーレンスが成立している必要がある。中国産試料では、相転移後にも衛星反射が残り続けた。これは、試料内の一部で APB の解消というプロセスがある圧力で凍結してしまった結果だと考えられる。一方で、メキシコ産試料の場合は相転移境界（ブラッグ反射の出現圧力）より低圧で衛星反射のみが観測され、相転移圧力以上では衛星反射が消滅する。この時、APB は消滅しているか、または境界面を挟んだ単位格子間のコヒーレンスが失われている。実際には、中国産試料でも相転移境界より低圧で衛星反射が出現するという過程を踏んでいたと考えることができる。APB は加圧に伴って解消されていく、つまり平均の面間距離が増加していくと考えられる。これに基づくと、SBU が最初に回転する方向は試料内部で不均一であり、*b* 面に沿ってこの回転方向の不一致が優先的に解消された結果、面状に近い APB が形成されたと結論付けられた。

第4章は、上記2種類の鉱物で観測された低対称化あるいは変調構造に関するまとめに相当する。いずれの現象も、含水鉱物におけるフレームワーク構造の変形が大きく関わっている。また、水素結合ネットワークの寄与が相対的に小さいという点で、それぞれの鉱物で観測されている低温相転移とは相転移機構が全く異なる。厳密には、水素位置は対称性を破るように移動していると考えられるが、熱振動の平均位置が変位したことに由来しており、熱振動抑制による秩序化はほとんど寄与していないと考えられる。また、異極鉱における SBU の回転方向の統一化のプロセスで観測されたように、結晶度の差が低対称化に伴う構造要素の変位の試料内における伝播に影響を及ぼすことが確認できた。

論文審査の結果の要旨

含水鉱物の圧力誘起構造相転移後の結晶構造の詳細（含む構造中の水素位置）に関する報告は、その場観察実験の困難さから、極端に少ない現状にある。本論文は、この課題に対して、放射光単結晶 X 線回折法や粉末中性子回折法などの手法を取り入れ、ローソン石と異極鉱を研究対象として、圧力誘起相転移後の構造決定や相転移メカニズムの解明に取り組んだものである。

第 1 章では、珪酸塩鉱物における変調構造や、含水鉱物の圧力誘起相転移と構造中の水素結合に関する研究背景と研究意義が記述された。

第 2 章では、ローソン石に高圧下その場放射光単結晶 X 線回折実験を適用することで、これまで確定されていなかった 2-4 GPa 付近の構造相転移後の結晶構造（空間群ならびに原子座標）を決定した。その際、同手法では困難とされる水素位置の情報入手にも取り組み、位置推定可能な実験データの入手に成功した。圧力誘起相転移後の構造が決定できたことで、含水鉱物の変位型構造相転移機構に関して、低温相転移との詳細な比較検討が可能となり、より体系的な相転移機構の議論がなされた。また、継続課題として生じた水素位置の決定に対して、X 線回折法よりも適切な手段である中性子線回折法による高圧下その場観察実験に試行した結果が示された。この新たな取組では、特に、解析上の問題点等が指摘された状態であり、それら問題の解決に取り組んでいる。今後の成果が期待される。

第 3 章では異極鉱に対して、第 2 章と同様な手法により構造相転移のメカニズムを精査した。その際、同鉱物でこれまでに報告されていなかった変調構造を伴う構造相転移の進行プロセスを新たに観察した。これに関して、消滅則を破る回折点の出現ルールや構造データを解析することで、この変調構造の出現機構を詳細に議論し、相転移圧力付近で生じる第二構造単位の回転方向の違いに伴って生じる反位相境界の周期的・準周期的な配列が原因であるとした。この成果は *Journal of Mineralogical and Petrological Science* に投稿され、受理された（受理日時 2021 年 12 月 21 日）。

以上から、本論文は、岡本啓太郎が自立して研究活動を行うに十分な実験技術の習得や研究遂行能力および学識を有することを示している。よって、岡本啓太郎提出の論文は、博士（理学）の学位論文として、合格と認められる。