

氏名・(本籍)	いとうひろのり 伊東洋典
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2511号
学位授与年月日	平成21年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程) 地学専攻
学位論文題目	Ca ₂ SiO ₄ の高温多形, α _L 相の結晶幾何学的安定性
論文審査委員	(主査) 教授 工藤康弘 教授 塚本勝男, 藤巻宏和, 大谷栄治 准教授 長瀬敏郎(学術資源研究公開センター)

論文目次

1、背景	
1-1、イオン半径のミスマッチの評価 - perovskite 型構造の tolerance factor	1
付図	5
1-2、α _L 相および Ca ₂ SiO ₄ の多形に関する研究	9
付図	14
2、実験方法	
2-1、常圧実験	19
2-2、高圧実験	21
付図・付表	23
3、結果と考察	
3-1、常圧における結晶構造	44
付図・付表	46
3-2、高圧下における結晶構造	49
付図・付表	51
3-3、β-K ₂ SO ₄ 型構造の tolerance factor を用いたイオン半径のミスマッチの評価	58
付図・付表	63
3-4、SiO ₄ 四面体の配向の ordering	74
付図・付表	79
3-5、SiO ₄ 四面体の回転角の見積もり	84
付図・付表	88
4、引用文献	100
5、謝辞	105

論文内容要旨

室温～約 2100°C において Ca_2SiO_4 には 5 種類の多形 (γ , β , α'_L , α'_H , α) の存在が報告されている。そのうち β , α'_L , α'_H の 3 種類の多形は結晶構造の類似性が大きく、これらの多形の基本構造は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型と呼ばれている。700°C 以上において安定な高温相である α'_L 相は、Sr が固溶することによって室温に quench できるようになることが知られているが、そのメカニズムは明らかになっていない。

本研究では $\alpha'_L\text{-Ca}_{1.55(4)}\text{Sr}_{0.45(4)}\text{SiO}_4$ の結晶構造を常圧において解析し、等方性温度因子までの精密化を行った ($R=5.4\%$)。結晶構造は $\text{Si}(n)\text{O}_4$ 四面体、 $\text{M}(1n)\text{O}_{10}$ 多面体および $\text{M}(2n)\text{O}_8$ 多面体 ($n=1\sim 3$) によって構成されている。M(11), M(12), M(13), M(21), M(22), M(23) サイトにおける Sr の占有率はそれぞれ 0.40(3), 0.37(3), 0.42(3), 0.11(3), 0.04(2), 0 であり、Sr は M(2n) サイトよりも M(1n) サイトに優先して入る。M(11), M(12), M(13) サイトにおける占有率には有意な差が見られず、M(21), M(22), M(23) サイトにおける占有率にも有意な差が見られなかった。SiO₄ 四面体は 3 種類の異なる配向をとり、これらの配向は a 軸方向 ($Pna2_1$) に沿って秩序化している。SiO₄ 四面体の b 軸まわりの回転方向を基準とするとこれらの配向は真ん中 (N)、右 (R)、左 (L) のように記述することができ、 a 軸方向の配列は NRLNRL... のように表される。Si(n)O₄ 四面体の回転は M(1n) サイトにおけるイオン半径のミスマッチが原因であると考えられる。3 種類の四面体の配向は隣り合う四面体の酸素どうしが接近することを避けている。したがって、Si(n)O₄ 四面体の配向の秩序化はイオン半径のミスマッチによる M(1n)-O 結合の結合原子価の不足を補いつつ、隣り合う四面体間の O-O 反発力の増加を回避している。 α'_L 相に固溶した Sr 原子は冷却過程における O-O 反発力の増加を抑える働きをすると考えられ、これが室温への quench を可能にすることにつながると考えられる。

続いて、2.9GPa および 4.6GPa における結晶構造の精密化を行い、 $\alpha'_L\text{-Ca}_{1.55(4)}\text{Sr}_{0.45(4)}\text{SiO}_4$ の結晶構造に及ぼす圧力の影響を調べた。常圧で解析を行った試料を改良型 Merrill and Bassett 型ダイヤモンドアンビルセルに封入し、高エネルギー加速器研究機構の BL-10A において放射光を用いた回折 X 線強度測定を行った。4.6GPa までの間で相転移は認められず、高圧下における結合距離の変化は平均結合距離の長い ($\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}$)O₁₀ 多面体が、平均結合距離の短い ($\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}$)O₈ 多面体よりも圧縮しにくいことを示した。

α'_L 相の平均構造は $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型である。理想的な $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造は TO₄ 四面体 - M2O₈ 八面体のフレームワークとして捉えることができ、このときのフレームワークの隙間が M1 サイトとなる。 α'_L 相の安定性を結晶幾何学的な観点から評価することを目的として、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造に対する tolerance factor (t) を新たに定義することを試みた。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ 固溶体に対する t の変化の見積もりから $\beta \leftrightarrow \alpha'$ 相転移に相当する t の臨界値が存在することが示唆され、温度および圧力に対する t の変化の見積もりは先行研究および本研究において確かめられた α'_L 相の安定領域と調和的である。以上のことから、 t の値の増加を α' 相の安定化に結びつけることができる。

α'_L 相の基本構造を $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型として考え、基本構造からの Si(n)O₄ 四面体の a , b , c 軸まわりの回転角の見積もりを行なった。基本構造からの酸素原子の変位の異方性 ($\sum c\Delta_z > \sum a\Delta_x > \sum b\Delta_y$) は軸圧縮率の異方性 ($\beta_c > \beta_a > \beta_b$) と調和的であることから、 α'_L 相の軸圧縮率が M(1n) サイトにおけるイオン半径のミスマッチに支配されていることが示唆される。

論文審査の結果の要旨

伊東洋典提出の論文は、 Ca_2SiO_4 の高温多形 α'_L 相の結晶構造について、同形 (isomorph) となり得るイオンの組み合わせを半径比の観点から考察し、理想値からのずれをミスマッチとしてとらえ、イオン半径と結晶構造の関係を結晶幾何学の観点から評価することを試みたもので、常圧および高圧下で単結晶 X 線回折法によって結晶構造を解析し考察している。引用文献等以外の本文は三章から構成されている。

第一章では本研究の背景が記述されている。前半では、同形となり得るイオンの組み合わせを半径比の観点から考察し、理想値からのずれをミスマッチとしてとらえ、perovskite 型構造における tolerance factor を例として引用しながら、イオン半径と結晶構造の関係を評価する方法を追求することが本研究のねらいであることを述べ、後半では、 Ca_2SiO_4 の高温多形 α'_L 相に関する研究史が述べられている。

第二章には実験方法が記述されている。四軸自動回折計を用いた単結晶 X 線法による常圧下での α'_L 相の X 線回折強度測定の結果と、四軸自動回折計とダイヤモンドアンビル高圧セルを用いた 4.6 GPa までの高圧下での α'_L 相の X 線回折強度測定の結果が述べられている。 α'_L 相結晶の合成は α'_H 相の温度領域で行う必要があるため、試料結晶は高温相から低温相への相転移を経たものであることが記述されている。

第三章では常圧下での X 線回折強度測定のデータと、4.6 GPa までの高圧下での X 線回折強度測定のデータの解析結果と考察が記述されている。常圧下での X 線回折強度測定のデータの解析結果では、 α'_L 相の長周期構造は、高対称相である高温相から低対称相である低温相への相転移に際し、原子位置の自由度の増加とイオン半径ミスマッチ緩和に関連したメカニズムとしての SiO_4 四面体の回転によることを示している。高圧下での X 線回折強度測定のデータの解析結果では、Ca よりイオン半径の大きい Sr の存在する配位多面体の方が圧縮されにくいという結果が示され、構造が SiO_4 四面体と $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}_8$ 多面体との幾何学的関係によって制約されていることを示している。解析された結果に基づいて、 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 型構造の tolerance factor を新たに提案し、 Ca_2SiO_4 の高温多形 α'_L 相のイオン半径ミスマッチ評価を試み、 Ca_2SiO_4 の他の高温多形との関係を定性的に説明している。

以上のように、伊東洋典は優れた業績を上げ、自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、伊東洋典提出の論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認める。