

鉱物・合成複雑単結晶UG

单結晶X線異常散乱法と吸収分光法の 組合せによる 詳細構造解析

栗林貴弘(東北大・院理)・山根嶮(東北大・金研)

UG members:

栗林(東北大・理)、吉朝(熊本大・自然)、中塚(山口大・工)

国立科博(門馬・宮脇)、小松(東大・理)、興野(筑波大・理)

Beam Line: 10A

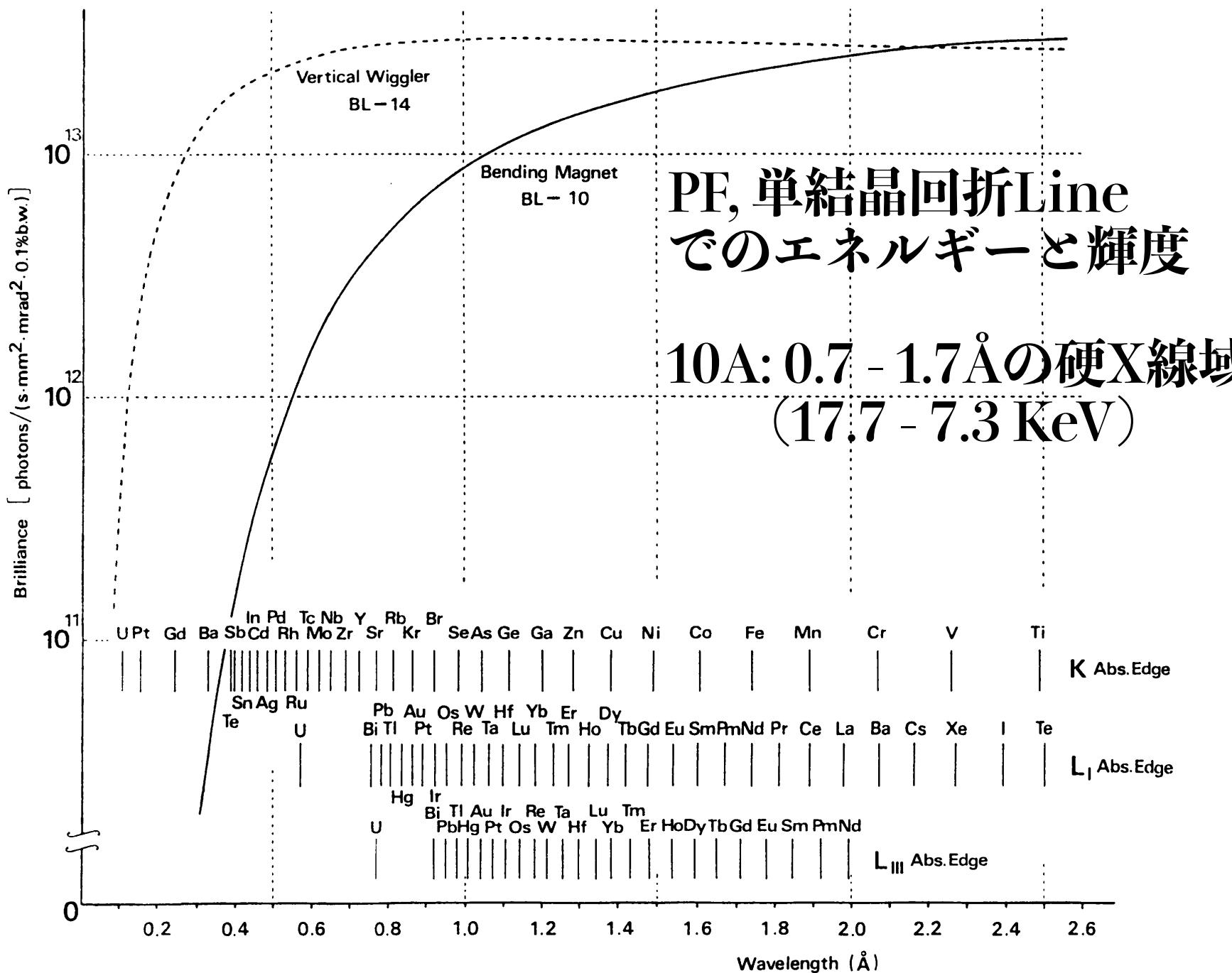


Fig. 3 Spectrum of the synchrotron radiation at BL-10 and BL-14 of the Photon Factory. The wavelengths at the K , L_I , L_{III} absorption edges are indicated for the atoms Ti to U.

佐々木(1990)

鉱物・合成複雑単結晶UG の簡易紹介

主な研究対象

天然鉱物や合成の微小結晶に対して、单結晶X線回折法により、組織に対応した構造や温度・圧力変化に伴う相転移を含む構造変化等の解析から、成因や変化プロセスを解明
マクロとミクロをつなぐ ~ 薄片スケールから原子スケールまで

研究例

低温で成長した鉱物結晶の低対称化の構造的要因 (Nakamura et al. 2016; 2017)
圧力誘起相転移に伴う変調構造 (Okamoto et al. 2021)
含水素鉱物の圧力誘起相転移と相転移後の水素位置の解明

(Kuribayashi et al. 2014)

新鉱物の結晶学的記載(田之畠石、千葉石、房総石、日立鉱)

(Nagase et al. 2012; Momma et al. 2011); Kuribayashi et al. 2019)

单結晶回折法とXAFSによる熱振動解析

(Nakatsuka et al. 2017)

单結晶X線異常散乱法による特定元素の席選択性の解明
硬X線波長域を活用： Cu, Zn, Pb, Bi, As, Sb …

Hybrid Ringへの提案

これまでの成果から新たな発展的課題へ

複雑組織への対応と異常散乱法(AXS)による測定時間の短縮

Two-beamの活用 1 (SR + SR; HX+HX or HX + SX)

回折実験 と 分光実験 (秩序－無秩序構造への展開)

より広いエネルギーレンジによる測定

かつ 複数元素の同時測定

回折・分光 と 組成イメージング (鉱物組織との対応)

X線回折による組織の方位解析 (成長過程の解明)

測定エネルギー : For HX, 0.4 ~ 2.6 Å (Tiよりも重い元素をカバー)
材料科学～地球科学まで & 高圧下その場実験 HXが必要

地球科学的には、Mg-Al-Siができれば… (AXS実験は厳しく、分光情報まで?)

2 ビーム : SR + SR

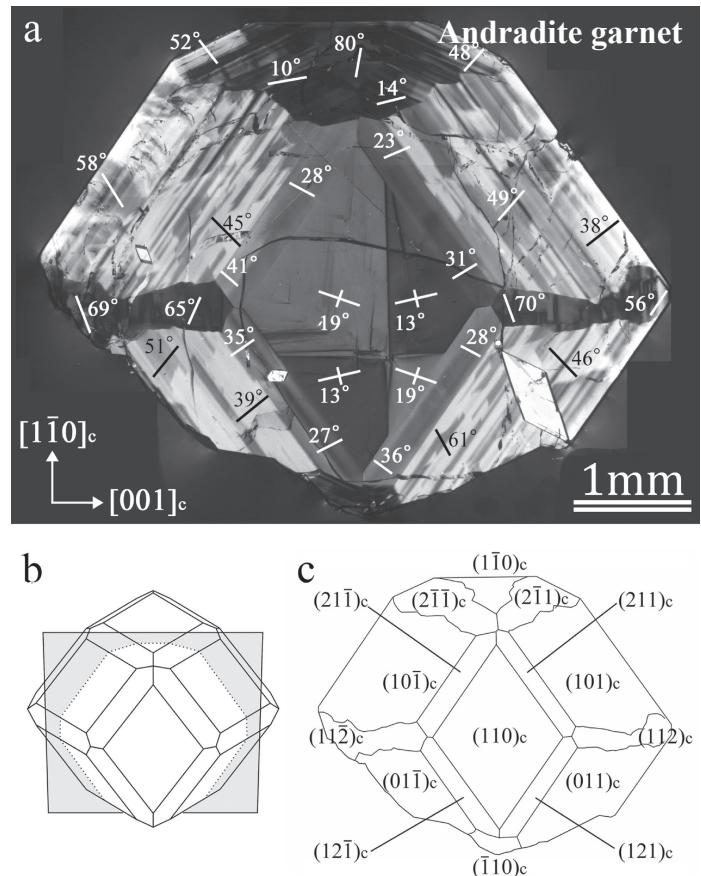
複雑組成の中での多元素の同時異常分散実験など

Two-beamの活用 1 の適用

組織ごとの結晶成長時における陽イオン席の非等価化(席選択性)の解明

(下図のケースでは、Fe-Al)

現状：直接観察ではなく、間接的な情報からFe-Alの秩序配列を観察



Nakamura et al. (2016)

回折法と分光法の活用で 構造中の元素配置の詳細を観察

分光実験：価数や配位数

回折実験：席選択性の解明

天然鉱物では固溶は普遍的

固溶元素の局所構造

席選択性

Al/Siの秩序-無秩序問題

Mg/Al/Si

(造岩鉱物系)

他にも

Fe/Mn, Bi/Pb, Cu/Zn

Fe/Al, As/Sb, Ca/Mn, As/Se

(硫化鉱物系) (材料物質系)

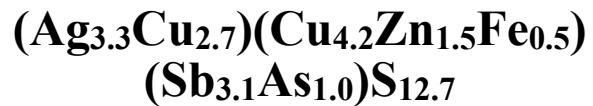
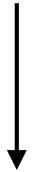
要：マシンタイムの制約から

複数元素の同時測定

例：四面銅鉈系列

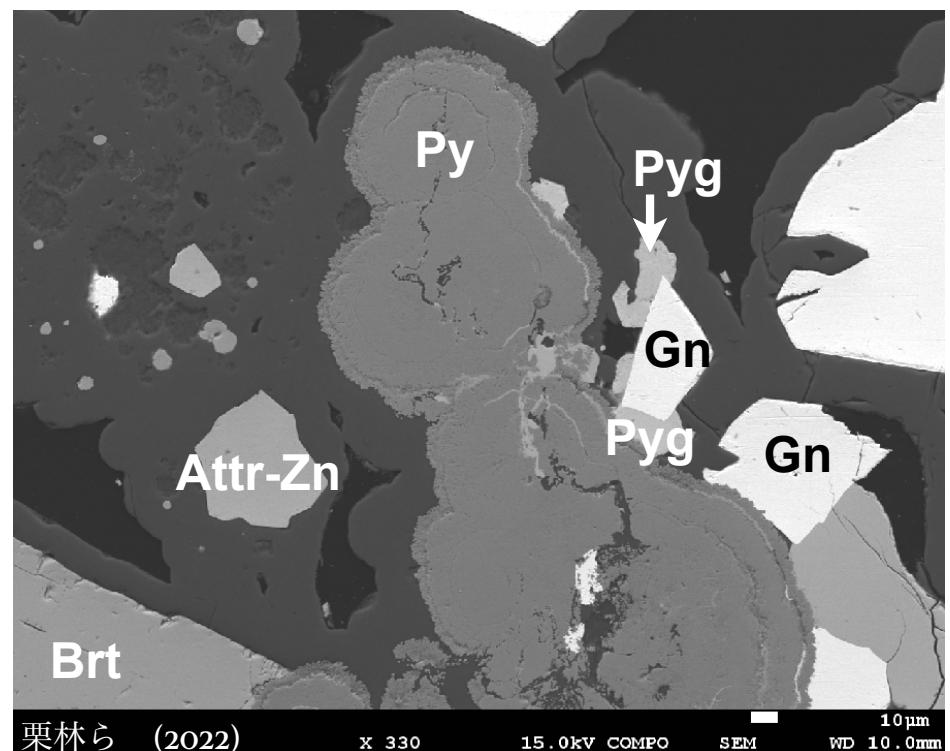
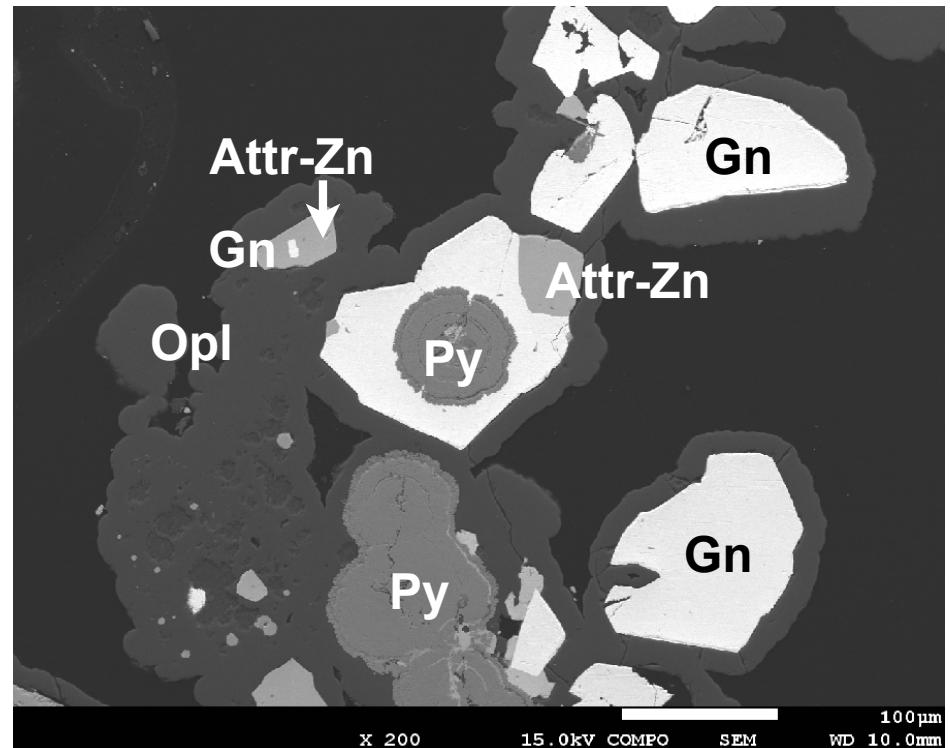
$$(\text{Ag}_{3.3}\text{Cu}_{2.7})(\text{Cu}_{4.2}\text{Zn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{Sb}_{3.1}\text{As}_{1.0})\text{S}_{12.7}$$

Pyrite (Py) ~As含有 構造中のAs
 Galena (Gn)
 Argentotetrahedrite-Zn (Attr-Zn)
 Pyrargyrite (pyg)
 Barite (Brt)
 Opal (Opl)



X線による方位解析&組成の
 マッピングができるか？

結晶方位関係
 微細領域の化学組成



Hybrid Ringへの提案

これまでの成果から新たな発展的課題へ
複雑組織への対応と異常散乱法による測定時間の短縮へ

Two-beamの活用 2 (SR + SP?; HX+HX)

回折実験 と 分光実験 (圧力誘起相転移のプロセス観察)

高圧単結晶回折実験 + 異常散乱測定 + XAFS

広い波長(エネルギー領域で)

変位型相転移の時間変化

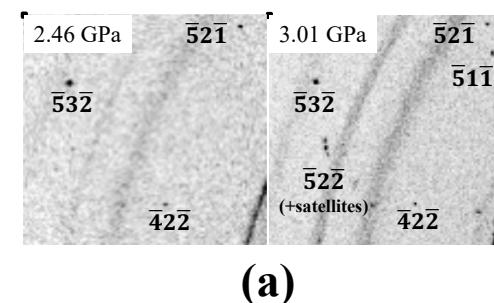
$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

変調を生じるケース、生じない
ケースが存在

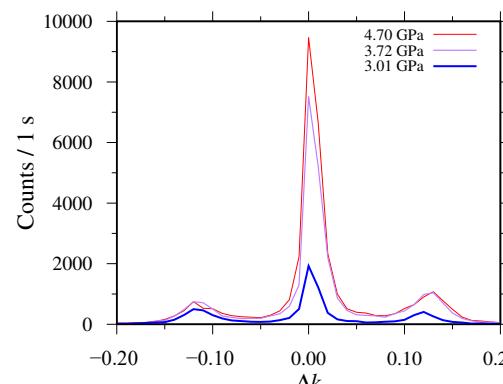
→ 動的な効果が示唆
相転移ドメインの観察

温度変化による構造変化

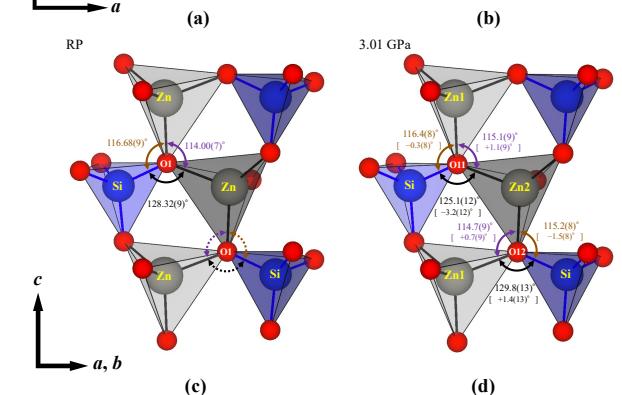
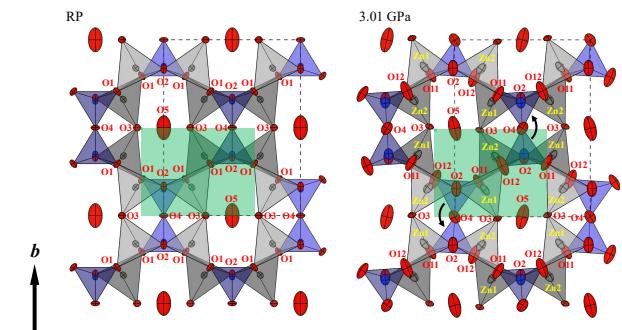
→ 変位型相転移の構造変化や
離溶プロセスの解明



(a)



(b)



Modified after Okamoto et al. (2021)

まとめ

Hybrid Ringの活用

2ビーム： $\text{HX} + \text{HX}$ or $\text{HX} + \text{SX}$ による SR + SR

回折と分光（秩序－無秩序構造への展開）

回折・分光と組成イメージング（鉱物組織との対応）

X線回折による組織の方位解析（成長過程の解明、交代作用）

測定エネルギー：For HX, 0.4 ~ 2.6 Å (Tiよりも重い元素をカバー)

地球科学的には、Mg-Al-Siができれば…（回折実験は無理）

2ビーム： $\text{HX} + \text{HX}$ による SR + SR or SP

特殊環境下(温度・圧力)での回折+分光実験

SPモードとしては、動的な現象への適用

圧力・温度による構造相転移中の元素移動の時間変化

～素過程の解明