

Title	Pressure and temperature dependence of structure and anisotropic thermal displacements of atoms in MgSiO ₃ perovskite and CaIrO ₃ in relation to the Earth' s lower mantle
Author(s)	菅原, 正彦
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47683
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	菅原正彦
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 20898 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学位論文名	Pressure and temperature dependence of structure and anisotropic thermal displacements of atoms in MgSiO_3 perovskite and CaIrO_3 in relation to the Earth's lower mantle (地球下部マントル関連物質、 MgSiO_3 ペロブスカイトと CaIrO_3 における異方性熱振動と構造の圧力温度変化)
論文審査委員	(主査) 教授 土山 明 (副査) 教授 近藤 忠 教授 河原崎修三 助教授 大高 理 教授 吉朝 朗

論文内容の要旨

MgSiO_3 ペロブスカイトと CaIrO_3 構造は地球下部マントルにとっても関連がある。これらの構造についての詳細な情報は物理的な特徴を理解するのに重要である。 MgSiO_3 ペロブスカイトの単結晶 X 線回折実験を 15 GPa までの高圧下ではダイヤモンドアンビルセルと放射光を用いて行い 89 K から 298 K の常圧低温の条件でも行った。 CaIrO_3 の常温常圧単結晶 X 線回折実験も行った。それらにより MgSiO_3 と CaIrO_3 の各原子についての異方性温度因子も含めた精密な結晶構造が得られた。

15 GPa までの高圧ではペロブスカイト構造の MgSiO_3 の重要な反応は SiO_6 と MgO_8 配位多面体の圧縮と SiO_6 八面体同士の結合角の変化である。 Mg の平均二乗変位はこの構造内の原子のうちでは一番大きくその熱振動は常圧でも異方性が大きい。高圧では全部の原子で熱振動の異方性が観測できるくらいになり、 Mg 、 Si 、 O_2 では熱振動が構造の中で空隙の方向に伸びる。構造の異方性は圧とともに増大する。

89 K から 293 K の温度領域での MgSiO_3 ペロブスカイトの重要な反応は SiO_6 八面体同士の結合角の歪みの増加である。 SiO_6 八面体の体積変化は小さい。これは熱収縮と高圧による圧縮の機構が異なることを意味する。低温での熱収縮や熱膨張の機構は高温領域に外挿できる。

CaIrO_3 の単結晶はフラックス法によりこの実験で初めて合成できた。結晶は a 軸に向かって成長していた。 Ca は IrO_6 八面体の層の間の歪んだサイトに位置する。 Ca の熱振動は b 軸に向かって大きな異方性がある。この結果は $[010]$ 方向に向かう縦波の速度が遅いことを示唆している。

論文審査の結果の要旨

菅原正彦氏は、1. 地球の下部マントルの主要物質である MgSiO_3 ペロブスカイトの高圧力下単結晶構造解析と常

圧下での温度変化単結晶構造解析を行い、結晶構造の温度・圧力変化を原子レベルで明らかにした。2. ペロブスカイト構造をとる多くの化合物の Debye-Waller 因子の異方性や振幅を系統的に調べ、立方晶系ペロブスカイトと低対称ペロブスカイトで、熱振動の挙動が大きく違うことを発見した。イオン伝導や拡散挙動、熱伝導等の物性が対称性で大きく異なることを予言した。3. 地球マントル最下部構成物質がとると予測されている構造の CaIrO_3 の単結晶構造解析を行い、特異な構造と原子の振動、超高压構造の奇妙な結晶学的性質を明らかにした。

1. MgSiO_3 ペロブスカイトの高温高压下粉末回折実験は多く行われ、状態方程式等は詳細に調べられてきた。その中でリートベルト法による構造解析例が 1 例ある。単結晶による高压下 X 線回折実験もこれまでも行われてきたが、X 線封入管球光源であったためデータ数が少なく、信頼度の低いものであった。彼は高压発生装置に高角度まで測定可能なダイヤモンドアンビルセルを用い、高輝度の放射光を光源とした高压下单結晶 X 線構造解析を行った。強度データ量と質を格段に向上させた。 MgSiO_3 ペロブスカイトの圧縮メカニズムは SiO_6 八面体でなるフレームワークの tilting、rotation の効果のみでなく、配位多面体の圧縮の効果が効いていることを明らかにした。高压下での異方性 Debye-Waller 因子を精密決定した。熱収縮と圧縮では原子レベルでの挙動が異なり、常圧下では断熱近似が成立し、加圧によっては有効ポテンシャルが変化することを明らかにした。高压下では原子の振動が制限され、高压下での原子振動は、圧縮による原子配置の変化と原子間の反発増加等の影響が重なり、特に最大振幅方向が空隙に向かうことを明らかにした。

2. $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ペロブスカイト型化合物は特徴的な機能性を有する。 MgSiO_3 ペロブスカイトはこれまで知られている代表的な高機能ペロブスカイト型化合物の熱振動と共通の特徴を有する。 SrGeO_3 や SrTiO_3 、 SrCoO_3 、 CaSiO_3 など立方晶系ペロブスカイトでは、酸素の A^{2+} 席方向への振幅が最も大きい特徴があること、 MgSiO_3 や CaGeO_3 、 SrZrO_3 、 CaTiO_3 、 SrSnO_3 などの低対称ペロブスカイトでは、 A^{2+} 自身の空隙方向への振幅が大きい特徴があることを明らかにした。下部マントルの高い電気伝導性や断熱性などの物性や拡散機構など、地球のダイナミクスを理解する上でも地球科学的に大変意義深いデータを提供した。

3. マントル最下部構成物質がとる構造である、 CaIrO_3 の単結晶合成を共同研究により成功し、 $10 \times 20 \times 60 \mu\text{m}$ の小さな結晶を高度な測定・解析技術を用いて初めて構造解析に成功した。特異な構造であるが Pauling の法則が成立しており、Ca と Ir 双方の多面体は異常に大きく歪んでいる。原子の振動方向は、スラブ構造で多く観測される特性と異なり、陽イオン-陽イオン反発の効果が効き、積層方向に最大振幅をもつ特性が観測されるなど、高压構造の取る奇妙な結晶学的性質を明らかにした。

上記のように、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。