回折法と X 線吸収分光(XAFS)法を用いた 地球惑星物質の精密構造解析

Precise structure analyses of the Earth and planetary materials
by both diffraction and XAFS methods

吉朝 朗(Akira YOSHIASA)*

Advantage of mineralogical approach in clarifying peculiar physical properties for materials is introduced in the review. Precise structure analyses of the diffraction and X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy methods provide the important information on the Earth and planetary materials. The information from both long-range-order structure by diffraction method and local structure by XAFS method is important for the understanding of the correlation between structures and physical properties of minerals. High pressure and high temperature *in-situ* diffraction and XAFS experiments were performed using a multi-anvil high-pressure device and synchrotron radiation. Both experiments are also useful as a probe of vibration dynamics and disordered structure. The pressure-dependent anharmonic effective potentials and characteristic values can be investigated using the diffraction and XAFS Debye-Waller factors. The ionic conduction mechanism has been proposed based on the effective one-particle potential and effective pair potential. Super ionic conduction of the mantle constituents resulting from anharmonic thermal vibration can produce the high electric and the low thermal conductivities in the Earth's lower mantle. Local structures of atoms in melt and glass of tetrahedrally coordinated materials change rapidly to higher coordinated states with pressure as if first-order phase transition. Unique structures are left in the local structures of the trace elements in minerals and tektite-impactite glass. The application of recently innovated techniques to the characterization of materials under extreme conditions contributes to the advancement of fundamental Earth-scientific knowledge.

Keywords: Precise structure analyses, Properties of minerals, Melt and glass, Diffraction method, XAFS spectroscopy, *In-situ* experiments, Debye-Waller factors, Anharmonic potential

I. はじめに

1980 年代以降日本で広く利用可能となった放射光施設では、高強度でクリーンな X 線による波長可変実験等が行える。放射光実験により一般的となった研究手法に X 線吸収分光法(XAFS 法)を用いた手法がある。回折法と異なった鉱物研究への応用が行え、鉱物中の特定元素周りの局所構造研究や固溶体、融体や液体中のイオン、表面・界面での反応機構研究、イオンの原子価の決定など XAFS 法は幅広く用いられている。各共同利用施設の性能向上化

と同調して、観測測定装置の高性能化が試みられている。放射光施設付属の共同利用装置の大型・高度化で、温度圧力や磁場印加、雰囲気などの測定条件域が飛躍的に広がっている。

高圧高温下でのその場観察実験による研究が、放射光集光技術の進化により数桁に上る明るい X 線が利用可能となり、高い精度で短時間に行えるようになった。日本の先人達の開発してきたマルチアンビルプレスと第三世代放射光による高圧高温その場観察実験は、大容量の試料体積下で独特の研究が行える優れた点を多く有する。高圧発生

doi: 102465/gkk.130305

(平成 25 年 3 月 5 日受付, 平成 25 年 3 月 8 日受理)

* 熊本大学大学院自然科学研究科, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

* Department of Earth Science, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan E-mail: yoshiasa@sci.kumamoto-u.ac.jp

装置内では試料はアンビルにより四方が囲まれる。観測・測定のための空間的制限が多く、X線が高圧セルや断熱材などを通るため、マルチチャンネル・コリメーターを用いるなど試料のみからの情報を得るのに、多くの工夫と積み重ねられてきた経験がある。適切な試料と試料周り作り、測定系の最適化、試料位置の決定等が高精度測定の鍵となる。これらの装置は、融体などのランダム系や超イオン伝導体のような不規則系の研究に威力を発揮している。

ラボにおいては、回転対陰極やX線集光技術の発展、イメージングプレートやCCDなどの2次元検出器の出現、コンピューターの低価格化と能力向上、構造解析ソフトの普及など測定解析の汎用化・高速度化が達成されている。科学技術は目を見張る速さで加速的に進歩を続けており、新手法をうまく取り入れた研究者が新たな研究へのブレイクスルーを手に行けるという現実がある。現在、研究対象として扱える鉱物試料の微小化や多様化が実現され、希少・貴重・微小な鉱物の評価や重要鉱物の精密構造解析など研究面での深化・高速度化が可能となった。結晶における、特定元素席選択性決定や不規則性の定量化、格子振動等の原子の動的情報の解析等がより詳細に獲得できるようになった。測定解析の高度化に伴い、研究者の専門性が進み、次世代に引き継がれるべきノーハウや必要とされる知識経験も多くなっている。

これまでに筆者は、X線回折法とX線吸収分光法を用いた構造の精密解析と電気伝導度などの各種物性測定を中心手段として、地球内部関連物質を中心に様々な無機物質の構造・物性研究を行ってきた。野外でのサンプリング技術や結晶合成育成技術、分析技術、温度・圧力・雰囲気等を操作した実験技術、平衡・非平衡組織の評価技術、測定に最適化した試料整形技術など、鉱物研究の基本として学んできた手法を展開してきたことで得られた成果である。圧力や印加磁場の可変実験、その場観察実験から得られる構造情報は、鉱物の物理的・化学的特性やダイナミクスを知るうえでたいへん重要である。様々な構造情報は、一見奇妙にみえる物質の挙動の本質を知ることに繋がり、新物質創成や極限域でおこる様々な現象の理解やシミュレーションの妥当性評価に欠かせないものである。

このたび日本鉱物科学会賞を受賞するにあたり、ここでは回折法とX線吸収分光法を併用した鉱物・地球惑星物質の精密構造解析による鉱物研究の成果を中心に報告する。日本の特長ある研究として、大容量高圧高温その場観察実験装置による回折法とXAFS法を併用した研究、および結晶の格子振動やイオンの拡散移動など動的な様相をDebye-Waller因子の解析により明らかにする研究等を紹介する。ランダム系・不規則系の構造解析の特徴や各Debye-Waller因子から得られる有用情報は、これまでに結晶学会誌や高圧力の科学と技術誌等でも報告してきたので合わせて参照されたい(吉朝, 1989, 1992, 2000a, 2000b, 2001a, 2001b, 2006; 吉朝ら, 2009, 2011)。

II. 鉱物結晶の精密構造解析の重要性

鉱物の物理的・化学的性質の本質を知るには、結晶構造(平均構造)や短距離秩序構造(局所構造)、3次元周期配列からのずれや欠陥の構造など原子レベルの構造を明らかにすることが必要である。鉱物結晶学的知識に基づき鉱物の化学式からは、化学結合性や元素の置換関係、基本構造や類縁構造を判読することができる。鉱物の化学式は、理想的には空間群や原子座標、席選択性などの正確な結晶情報により決定される。正確な化学式の決定には、検出しにくい水素やホウ素などの軽元素の位置決定も必要となる。最新の測定・解析技術により精度向上がなされているが、基本原理・結晶学の理解なしには正しい結果は得られない。精密構造解析には、高角度全域に及ぶ精密な強度測定と、できる限り厳密に各補正をおこなうことが必要である。さらに、多重散乱による強度変動の除去法や、空間群決定に必要な対称中心有無の判定、新鉱物・未知構造の決定に必要な位相問題解決法、電子密度解析法や電子軌道の観測法、非調和熱振動解析法など高度な測定解析技術と知識を有する。水素の位置決定などの解析では中性子を用いることも、特定種類元素の分布・席選択性の決定には異常分散項を用いることもある。ペロブスカイト型関連構造や強誘電体、硫化物に多く見られる超構造・長周期構造などの不規則性も明らかにする必要性も多い。

Figure 1にパンペリ石の差フーリエ合成図を示す(Yoshiasa and Matsumoto, 1985)。この図からこの鉱物が、 SiO_4 四面体が2つ繋がった Si_2O_7 グループで、Siに配位する一つの酸素がOHであることが分かる $[\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})]$ と表す。精密構造解析から水素が関与した元素置換($\text{Mg} + \text{H} \leftrightarrow \text{Al}$)が明らかになった(Yoshiasa and Matsumoto, 1985)。関連鉱物である緑簾石には含まれないMgがパンペリ石に含まれる機構が理解できる。1980年代ラボの回折計を用いてこの精度でのデータを得るためには、精密解析のために良質の大きな単結晶を探索し、一ヶ月近い測定時間を費やして測定誤差を下げる努力を行った測定から得られた結果である。現在では高強度・輝度のX線と2次元検出器等の発達により、必要試料体積と測定時間が大幅に減少し、コンピューターの能力向上と低価格で解析・補正ソフトも扱い良くなっている。

天然の物質は必ず不純物を含有することになり、鉱物は固溶体を形成することが多い。鉱物の化学式は各種の元素が価数やサイズにより配位数が異なった席を専有することを表している。ザクロ石の化学式 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ の6配位B席はAlやCr, Fe等に占有されるが、5価のVをC席に持つ系では2価のMgがB席を占有することもあり、元素の組み合わせや生成条件で席選択性は変化する。不純物の占有席も温度圧力や共生元素などにより変化する。例えば紅柱石と藍晶石では、結晶の色の違いにも表れているように微量のFeの占有席や価数が異なっている(Furukawa

Fig. 1. Crystal structure of pumpellyite, view parallel to [010] (upper) and the difference Fourier section, $y=0.0$, neighboring tetrahedral and octahedra are indicated (lower). The peak-heights of around $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ are positions of hydrogen atoms (Yoshiasa and Matsumoto, 1985).

et al., 2007)。機器分析等により鉱物の構成元素の定量が行え、結晶学的な原理に従って各元素を各席に分配し、岩石が経てきた温度圧力の履歴解読に用いられる。鉱物の化学式を決め、元素の席選択性や元素置換関係を知ることは重要である。鉱物の結晶学的理解は、ゴールドシュミットやポーリング(Pauling, 1960)など偉大な科学者たちにより深められて来たが、彼らの提唱した原理を破るものが存在する。高温高圧状態など極限環境下では原理の破れから興味深い物性が発現するなどの実験研究の醍醐味を知る機会がある。多くのスピネル化合物は、価数変化をまじえた2種類の陽イオン席間での複雑な陽イオンの不規則配列現象を起こし、それらに起因する一風変わった興味深い物理的・化学的特性が観測される。 MgAl_2O_4 スピネルの事例は有名である。 MgAl_2O_4 スピネルは小さなAlが大きな八面体六配位席を、大きなMgが小さな四面体四配位席を優先占有する変わった席選択性をもっている。さらに同族のホウ素Bは、イオン半径がAlよりはるかに小さく、 $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} \gg \text{B}^{3+}$ 、四配位あるいは三配位等格子間位置を占めることが予想されるが、筆者らはこれまでに $\text{MgAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ 固溶体と超高压下で合成した $\text{MgAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ 固溶体について単結晶精密構造解析と ^{27}Al MAS NMR測定を実施し、

AlやBが6配位席を占有するなどの特異な陽イオン分布とその鉱物学的重要性を紹介してきた(Ito *et al.*, 2000; Yoshiasa *et al.*, 2010)。高压下では不規則性や結晶化学的事例に独特な現象が観測される。

鉱物結晶中で陽イオンは、ほぼ決まった数(配位数)の陰イオンに囲まれた席に位置し、3次元周期性や電磁気的安定性を保つ。小さな陽イオンは配位数が小さく、結晶中で大きな陽イオンはより多くの陰イオンに囲まれ、ポーリングの原理(Pauling, 1960)として知られている。同じイオンでは4配位よりも5配位、5配位よりも6配位を占有したイオンのほうが大きい(イオン半径が大きくなり、結合距離が長くなる)ことも知られている(Shannon, 1976)。小さいSiは4配位席を占有し超高压下で6配位席を占有する。Alは6配位席を占有し高温相では4配位席を占有するなど、温度圧力や共存イオンにより配位数や結合距離も変化する。鉱物中の元素の占有席の推定にこれらの原理は大変有効であるが、スピネルのような複雑な固溶体を形成しながら高い対称性を保っている構造などで多くの例外が観測されていることを知る必要がある。誘導体や超構造でも3次元周期性を保つために歪を内部に持っており、原理が満たされないこともある。

ペロブスカイト型やスピネル型、岩塩型、ガーネット型などの代表的な構造は基本構造とよばれ、多くの鉱物や人工化合物がとる構造である。基本構造を取るには電荷のバランスとサイズのバランスなどが満たされる必要があり、許容量からわずかに外れた物質は、誘導体をつくることが多い。誘導体は、基本構造部とそれらに挟まれた接合部分とも呼べる構造部をもち、超構造や長周期構造などの結晶になる。ペロブスカイト型構造のような基本構造部分間の接合部分を占有するイオンは、自身の取りたい大きさや対称性を取れないことがある。そのような場所での配位席、特に5配位席が顕著であるが、奇妙な配位多面体配置や原子間結合距離を持っている(Yoshiasa *et al.*, 1986; 大川・吉朝, 1999)。Figure 2は5配位 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ 距離をある歪み量に対して表した図である。多くの $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ 距離が6配位のものと同じ値を示している。ガーネット構造の誘導体であるベスプ石でも接合部分では奇妙なことが観察される。Figure 3はベスプ石中の陽イオンの配位数と原子間距離を示している(Yoshiasa and Matsumoto, 1986)。5配位席はFe, Mg, Cu, Znなど多様なイオン種が占有しているが、Alに主に占められる6配位席(グロジュラーガーネット基本構造部)よりも大きくなっている。接合部では酸素の配列の必要性から、大きな5配位席が形成され、その大きさに見合った陽イオンが取り込まれた形になっている(大川・吉朝, 1999)。

III. X線吸収分光法による局所構造の解析

微量含有元素(不純物元素)においても、ホストの結晶構造や結晶化の際の温度圧力等の外部条件によりイオン半径

Fig. 2. Relationship between mean Fe^{3+} -O distances and degree of distortion in various five-fold coordinated sites (Yoshiasa *et al.*, 1986; Ohkawa and Yoshiasa, 1999). The five-fold coordinated Fe^{3+} -O distances in many compounds show the same value as the six-fold coordinated ones (2.05 Å), though the value of 1.97 Å is expected as the five-fold coordinated Fe^{3+} -O distance.

Fig. 3. Effective ionic radius vs. coordination number (CN) plot. Each point shows the value observed in vesuvianite. The radius of cation which occupies the five-fold coordinated site is larger than that occupies the six-fold coordinated site in vesuvianite.

や配位数の変化が起こる。コランダム中で Cr^{3+} が励起していることに起因して赤色を発しているルビーのように、ゲストイオンや微量イオンは、周りの環境でサイズや価数、電子状態が占有席内で変化していることが予測でき、重要な地球科学的情報を含んでいることがある。このよう

Fig. 4. Ti K-edge XANES spectra of tektites and reference compounds. The spectrum of almost all tektites has a peculiar pattern similar to the glass cooled rapidly from extreme high temperature (Wang *et al.*, 2011).

な微量元素の局所構造の解析は X 線吸収分光法で調べることができる。

物質に X 線を照射すると原子は X 線を吸収すると同時に、ある特定の殻内電子を放出する。広い範囲にわたる X 線のエネルギーに対してこの吸収量を観測すると、吸収量に微細構造が現れる。この微細構造を解析すると、局所構造、化学結合性、格子振動などの情報が得られる(宇田川, 1993; 石井, 1994)。現在では回折法による構造解析に匹敵する精度で原子間距離などの構造パラメータを決めることができる(Yoshiasa *et al.*, 1999a, 1999b)。X 線吸収分光法は試料の長距離秩序性を必要としないために、非晶質や結晶学的に等価な席を異種原子が占有する固溶体などの研究にも適応できる。

テクタイトガラスは巨大隕石の衝突によって溶けた融体が宇宙空間で冷却されることで出来る。テクタイトに含まれる Ti の局所構造は鉱物中の状態と大きく異なり、超高温状態から急冷された状態を凍結している。Figure 4 にテクタイトと鉱物中の Ti の XANES スペクトルを示す。テクタイト中の XANES スペクトルは独特のパターンを有している(Wang *et al.*, 2011)。その他テクタイト中の各種陽イオンも独特な局所構造や原子価を有し、その局所構造の特異性から XANES を用いれば、宇宙空間で急冷されたテクタイトは、隕石衝突クレーターの周りで形成されたインパクトガラスや他の天然ガラスと識別可能である(Tobase *et al.*, 2013)。造岩鉱物や各種天然ガラス、生物が大量絶滅を期した K-T 境界層粘土などに含まれる微量元素の局所構造に残る過去の履歴情報から、地球・惑星における諸活動・現象を包括的に解明する試みが続けられている(Okube *et al.*, 2012)。

Fig. 5. Pressure dependence of the first-neighbor Ge-O distances in the liquid germinate at 1273 K (solid circles) and glass at room temperature with the composition of $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$. The Ge-O distances were determined by the XAFS method (Ohtaka *et al.*, 2004).

通常、印加圧力の増加で原子間距離は圧縮される。一方、配位数の増加を伴い、より密な構造へと変化する相変化では、加圧による原子間距離の急激な増加が配位数変化に起因して局所的に起こる。このような場合、奇妙な物理現象を伴うことになる。Figure 5はLiを含有した GeO_2 ガラスとその融体中のXAFS法により決定したGe-O距離の圧力変化を示している(Ohtaka *et al.*, 2004)。この系の場合、3.0 GPa付近までの圧力増加により、融体の構造がより密な構造へと変化する際、常圧の4配位優位構造から5・6配位への配位数増加が起こっている。これら融体中の原子の配位数や原子間距離が、圧力の変化に伴って1次相転移のように急激に変化している。ここで重要なのは、固体結晶やガラスより低圧側で、先に融体で高い配位数への変化が起こることである。結合距離の収縮限界を超えると、加圧による収縮に対応するためには、原子自身が好ましい高配位数の状態になることを求められる。融体中のほうが原子の運動が激しく、変化の自由度の大きいことでガラスや結晶よりも、より低圧側で配位数増加が起こることになる。このような圧力に誘起される局所構造の変化は、多くの融体で観測され、特にダイヤモンド型構造や閃亜鉛鉱型構造などの4配位共有結合性物質では一般的に観察される。高温の融体が共存する固相より密度が大きい場合、この領域の相平衡図中のクラペイロンカーブは負の勾配を持つことになる。水と氷の関係も含めて、4配位共有結合性物質の固体-融体境界が負の勾配をもつ原因となる(Yoshiasa *et al.*, 2011)。これらの構造の変化は、密度・熱伝導性・粘性・元素分配などの急激な変化を伴う。マグマの特性やマントル中の融体特性を理解する上で重要であるのは、配位数増加では原子間距離が増加し、通常加圧による原子間距離変化と逆方向の変化を伴うことである。高密度高圧相が低粘性や低熱伝導性を有したり、氷と水の関係

Fig. 6. The Co-O and Mn-O nearest neighbor distances measured by XAFS and the mean (Co, Mn)-O distances by X-ray diffraction in the cubic perovskite-type $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ solid-solution. The spin state of Co^{4+} changes from the low spin to the high spin at $x=0.33$ with increasing the amount of Mn^{4+} in the solid-solution (Yoshiasa *et al.*, 1990; Yoshiasa, 2000b).

のように固相が液相に浮いたり、局部加圧による局所界面融解による滑り現象が起こる。

ペロブスカイト構造は格子エネルギーが大きく、 SrMnO_3 や SrFeO_3 、 SrCoO_3 のようなペロブスカイト型化合物ではMnやFe、Coを4価状態や低スピン状態を常温常圧でも安定化できる。立法晶ペロブスカイト型 $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 固溶体(Fig. 6)では、 Mn^{4+} の固溶量が増加すると Co^{4+} のスピン状態が $x=0.33$ で低スピンから高スピンへ変化する(Yoshiasa *et al.*, 1990; 吉朝, 2000b)。この変化に関連した格子定数の特徴的な組成変化が観測される。これと関連して導体から絶縁体、強磁性体から反強磁性体への変化も起こる。低スピンのイオン半径は高スピンのものより必ず短く、低スピン状態では配位子場のエネルギーが必ず高い。 Mn^{4+} に富む領域ではイオン半径の小さい Mn^{4+} をより大きな Co^{4+} が置換しているにもかかわらず、 Co^{4+} はイオン半径の大きな高スピン状態をとるという、不思議なことが起こっている。より小さな席にCoを押し込んだら小さな低スピンCoが大きな高スピンになったのである。X線回折法では固溶体の平均(Mn, Co)-O距離のみが測定できる。X線吸収分光法ではMn-OやCo-Oが個別に測定でき(Fig. 6)、この奇妙な変化が、固溶体中で必ずできるCo-O-Mnの配列で(Fig. 7)、酸素が Mn^{4+} により強く引き寄せられること起こっていることが明らかになった[詳細は文献(Yoshiasa *et al.*, 1990; 吉朝, 2000b)参照]。結晶中では、第1近接以遠の元素種によっても化学

Fig. 7. The Co-O and Mn-O distances in the Co-O-Co, Co-O-Mn and Mn-O-Mn combinations in the $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ solid solution. The O^{2-} ion shifts toward the Mn ion in the Co-O-Mn combination (Yoshiasa *et al.*, 1990; Yoshiasa, 2000b).

結合性や原子間距離が変化する例であり、超交換相互作用など鉱物の磁気特性などの理解に欠かせない事象と関連している。

X線回折法とX線吸収分光法を相補的に用いれば、長距離秩序構造と特定原子種近傍の局所構造の両面から、物質の詳細かつ精密な構造情報を引き出すことができる。両手法の利点を組合せれば、ゲストイオンや不純物元素を含む結晶の構造情報を高精度で解析できる。また、規則相と不規則相の間(高次相転移時)では、平均構造の変化より局所構造の変化が検出され易い場合がある(Yoshiasa *et al.*, 2008)。このような場合にはXAFS法を用いた検出法がより容易に構造変化の追跡が行える。

IV. Debye-Waller 因子を用いた鉱物中の原子の動的振る舞い、格子振動の研究

回折法では、結晶の持つ3次元周期性から単位格子を定義し、単位格子中の結晶学的に等価な席(平衡位置)の周りに、原子が振動による変位をしていると考え解析する。回折強度の $\sin \theta / \lambda$ 値の高角方向への減衰から、3次元長距離規則配列からの乱れをDebye-Waller 因子として決めることができる。Debye-Waller 因子をきちんと決めるためには、高角度全域(ただし高温下では減衰のため、観測できなくなる)に及ぶ精密な強度測定の一歩必要と、できる限り厳密に吸収補正や熱散漫散乱補正等の各補正をおこなうことの必要性から、結晶を球に整形するなど測定には高度な技術と結晶学的知識が必要となる。回折法では、3次元の確立密度分布や結合電子軌道、イオン拡散・伝導パスの方向などを実験観測にて決定できる(吉朝, 1989, 1992)。Debye-Waller 因子からボルツマン分布を仮定してポテンシャルを得ることができるが、実際に中高温域の量子効果の見えない領域では、古典論の根本仮定の一つである断熱近似が誤差内で成り立っていることを検証することができる(Yoshiasa *et al.*, 1987; Nakatsuka *et al.*, 2011)。また、この方法で得られたポテンシャルは熱測定等の他の測定と良い一致が得られる。良く用いられる非等方性温度因子は、振動を2次項までとした調和近似を用いたものであり、熱

Fig. 8. The thermal vibration ellipsoid determined by diffraction method (50% probability surface by a harmonic vibration model) and distribution function of the nearest neighbor atom determined by XAFS method. The origin of the distribution function by the XAFS method is at X-ray absorbing atom.

Fig. 9. Displacement ellipsoids (99% probability) of MgSiO_3 perovskite at 10.0 GPa (Sugahara *et al.* 2006). Va shows a vacant space in the structure.

振動楕円体は原子を見いだす確率が、例えば50%等の等確率面を示している。ここで得られるポテンシャルは一粒子有効ポテンシャルとよばれ、等価席ごとに原子が独立に振動しているようなモデルである(Fig. 8)。高温高压下で安定な地球惑星関連物質のあるものは常温常圧に構造を凍結できないものがある。熱振動特性や構造の詳細を調べるには高压高温下でのその場観測によって構造を決定する必要がある。これまでにダイヤモンドアンビルセル等による超高压実験や高温高压下での未知構造の決定法や精密化法を確立してきた(Yoshiasa *et al.*, 2000a; 吉朝, 2000b)。 MgSiO_3 ペロブスカイトは高压高温下でイオン電導性を有することが指摘されている(Katsura *et al.*, 1998; Yoshiasa *et al.*, 2009)。Figure 9は MgSiO_3 ペロブスカイトの高压下での構造と熱振動楕円体を示している(Sugahara *et al.*, 2006)。高压X線単結晶構造解析から、加圧に伴い各原子

における変位の異方性が顕著になり、構造中の空隙が存在する方向の変位成分のみが大きくなる。この方向がイオン拡散移動のパスであると示唆される。

XAFS法では、特定種類のX線吸収原子から飛び出す光子が周りのX線散乱原子との干渉効果で起こる現象を利用して、局所構造情報を得る。X線散乱原子は、熱振動や静的な分布のばらつきで、平衡位置や平均位置からずれた場所に見いだせる。この効果が時間・空間平均としてXAFS Debye-Waller 因子により検出できる。XAFS法では、X線吸収原子を原点に置いて、散乱原子のばらつきである分布を調べられる (Fig. 8)。基本的に局所構造情報を提供するXAFS法では、3次元の周期性を測定試料がもつ必要がないので、融体などのランダム系においても短距離の動的情報が得られる。XAFS法では、X線吸収原子Aから見た散乱原子Bの分布が分かり、ボルツマン分布を仮定することで有効二体間ポテンシャルを得ることができる。XAFS法では拡散移動の活性化エネルギーも決定できる (Yoshiasa *et al.*, 2000b)。原子の熱振動についても回折法とXAFS法では、それぞれ解析にて得られるDebye-Waller 因子からの情報が異なる。

回折法やXAFS法のDebye-Waller 因子には動的な熱振動の効果と静的な分布のばらつきによる効果の双方と、さらに測定・各種補正・解析上の誤差等による効果が含まれている。測定結果の検証は、一つには詳細な温度変化実験により行うことができ、特に動的な熱振動の効果は、同じ試料の温度変化実験により静的なばらつきの効果から分けて取り出すことができる。横軸に絶対温度 T (K)、縦軸に回折法やXAFS法のDebye-Waller 因子から得られる平均二乗振幅 (MSD) や平均二乗相対振幅 (MSRD) を取った図 (例えば、Nakatsuka *et al.*, 2011) では、量子効果が見えない高温域では直線となり、傾きからデバイ温度やポテンシャルパラメーターのような結晶の固有値が得られる (Willis and Pryor, 1975; Yoshiasa *et al.*, 1999a; Nakatsuka *et al.*, 2011)。目安として、高温域で得られた直線を絶対零度に外挿して原点を通れば、高温での平均二乗振幅がほとんど動的な振動のみによると判断できる。静的な分布の効果は、ほとんどの場合平均二乗振幅の広い温度域でのかさ上げとして検出できる。

V. XAFS法による有効ポテンシャル解析とノーマルモード

XAFS法で得られたAg-I最近接原子間のポテンシャルパラメーターから決定したノーマルモードの分散関係をFigure 10に示す (Yoshiasa and Maeda, 1999)。中性子の非弾性散乱実験と良い一致が見られる。熱振動による分布の広がりを精密な構造情報により観測することから、動的な指標であるバネ定数のような物理量の定量的決定が行える例である。XAFS法の局所構造情報をうまく使えば、未知構造や複雑構造内での振動モードの帰属に関する有用情

Fig. 10. Comparison of the calculated phonon dispersion (solid lines) based on the XAFS experiment of β -AgI with the data (each point) derived from the neutron-inelastic scattering experiment (Yoshiasa and Maeda, 1999).

報が得られる。中性子の非弾性散乱実験は大きな単結晶を必要とし、高温高压下では大きな制約を受け、多大な実験能力と費用を必要とする。また、高温下では減衰のため精度が落ち、高温で励起される高エネルギーに位置するモード情報は不確定な要素が増える。XAFS法のDebye-Waller 因子は、最近接結合の伸縮振動のような高いエネルギーの光学フォノンの寄与が大きい。高温でないと励起されない高エネルギーに位置する振動モードのポテンシャルパラメーターに敏感なXAFS法の特性をうまく使えば、高温下での非弾性散乱実験の欠点を補い、振動モードの帰属に関する有用情報が得られる。熱振動やゼロ点振動等の効果をDebye-Waller 因子の測定を正しく評価できれば、結合電子軌道や遮蔽電子軌道など電子密度分布の定量的観測が可能となる。

VI. 平均二乗振幅(回折法)と平均二乗相対振幅(XAFS法)

回折法とXAFS法では、それぞれDebye-Waller 因子から平均二乗振幅 MSD (mean square displacement) と平均二乗相対振幅 MSRD (mean square relative displacement) が決定できる。A原子が吸収原子で振動の原点に位置する場合を考えよう。原子A(吸収原子)と相手方の結合原子(散乱原子)Bがまったく相関のない振動をしている場合、XAFS法から得られるMSRD_{A-B}は、回折法で得られるA原子のMSD_AとB原子のMSD_Bの和となる (MSRD_{A-B} = MSD_A + MSD_B)。空間・時間平均の結果、吸収原子自らの振動の変位量が相手方に加算されることになる。また、AとB原子が局所的に強固な結合をしている場合は、A-B間に相対振幅がほとんど無く、MSRD_{A-B}はほぼゼロとなる。平均二乗振幅 (MSD) と平均二乗相対振幅 (MSRD) の間には次のような関係がある、MSRD_{A-B} = MSD_A + MSD_B - 2DFC (Yoshiasa *et al.*, 1997)。ここで DFC は変位相関関

Fig. 11. Ionicity dependence of the mean-square relative displacements by XAFS (■) and mean-square displacements for cations (●) and anions (○) by diffraction. (Ge, GaN, ZnO, CdS, CdSe, CuBr, CuCl, AgI, CdO, AgBr, KBr and RbCl from the left). (Yoshiasa *et al.*, 1997).

数とよばれ、強い sp^3 共有結合のような局所結合では A-B 間の DCF はたいへん大きくなる。

Figure 11に AB 化合物の第一近接距離の XAFS Debye-Waller 因子から得られる $MSRD_{AB}$ と回折法から得られる MSD_A と MSD_B を Phillips のイオン性に対して示した (Yoshiasa *et al.*, 1997)。0.785 の臨界点以上ではイオン結合性優位な岩塩型、以下では共有結合性優位な閃亜鉛鉱型・ウルツ鉱型を取る。岩塩型では $MSRD$ と MSD は同程度の値であるが、共有結合性結晶では $MSRD$ は MSD の半分程度の大きさで、変位の相関 (DCF) が大きいことが明瞭である。岩塩型に比べ、共有結合性結晶は二体間力が強く、二体間における振幅が小さい。Figure 12で超イオン伝導相をもつ物質や熱伝導度の極めて低い物質などは臨界点 0.785 近くの共有結合性結晶側で見られる (Yoshiasa *et al.*, 1997)。局所的に強い共有結合で結晶構造が保たれることで、融解すること無く MDS が極端に大きくなることが重要な条件である。臨界点近くの共有結合性結晶では、特に陽イオンが陰イオンに比べてたいへん大きな MSD も持っている。

VII. ペロブスカイトの格子振動の特異性

$MgSiO_3$ 組成のイルメナイト型相やガーネット型相から、ペロブスカイト型相への構造相転移は、マントル遷移層と下部マントル境界近傍でのダイナミックな挙動を知りうえて重要で、多くの研究がなされている。 P - T 図で低

Fig. 12. Ionicity dependence of the thermal conductivities of some ANB^{8-N} crystals. The materials with low thermal conductivity are located near the critical point of $f_i = 0.785$.

圧相からペロブスカイト型相への境界 (クラペイロンカーブ) が負の傾きを持っていることは、沈み込んでいる低温のスラブで高密度の高圧ペロブスカイト相への転移がより高圧 (より深部) で起こることを意味している。遷移層下部マントル境界以深で周りの岩石の主要構成鉱物が重たいペロブスカイト型相に転移しているのに、低温の沈み込みスラブでは軽い低圧相が残るため浮力がかかり、沈み込みが停滞すると考えられている。 $CaGeO_3$ 組成の各相は $MgSiO_3$ 組成の各相の良いアナログ物質である。ガーネット型相とペロブスカイト型相の両相とも立方晶から対称性がおちた低対称ガーネットと低対称ペロブスカイト (Fig. 9) で、同じ空間群に属している。 P - T 図で $CaGeO_3$ 組成のガーネット型相からペロブスカイト型相への相転移境界も負の傾きを持っている。ペロブスカイト型相は高密度の高圧相である。通常高圧相は高密度ゆえ、原子の振動は制限され振幅が小さいことが原因で、低温相であるのが普通である。この場合、相転移境界は正の傾きをもつ。 $CaGeO_3$ 系の場合、高圧相のペロブスカイトが高圧相であるので相転移境界は負の傾きをもっている。回折法と XAFS 法、それぞれ Debye-Waller 因子を比較検討することで、ペロブスカイト型相の特異性を明らかにすることができる。Figure 13に $CaGeO_3$ 系ウォラストナイト型、ガーネット型、ペロブスカイト型各相の Ca と Ge K 吸収端 XANES スペクトルを示す。ペロブスカイト型相の Ca

Fig. 13. The Ca (upper) and Ge (lower) K-edge XANES spectra for CaGeO_3 polymorphs at 300 K (Koganemaru *et al.*, 2013).

K 端 XANES は、他の相に比べ明瞭なプレエッジが観測され各ピークがシャープで、最強ピークが低エネルギー側にシフトしている。一方 Ge K 端 XANES は、他の相に比べ最強ピークがブロードで高エネルギー側にシフトしている。ペロブスカイト型相では、他相に比べて Ca は共有結合性(電子の分極)が増し、Ge はイオン結合性の寄与が増加したことを示している。Figure 14 に CaGeO_3 系ウォラストナイト型、ガーネット型、ペロブスカイト型各相中の Ca-O 結合の MSRD の温度変化を示している (Koganemaru *et al.*, 2013)。ペロブスカイト型相中の Ca-O 結合は温度に対して傾きが大きく、他に比べてたいへん柔らかい。Figure 15 に CaGeO_3 ペロブスカイト型相中の Ca-O、Ge-O、Ge-Ge 距離の MSRD の温度変化を示している。通常、距離が長い原子間ほど大きな MSRD をもち、温度に対して大きな勾配を持っている。しかし、 CaGeO_3 ペロブスカイトでは、明らかに短い Ca-O 結合の MSRD は長い Ge-Ge 距離の MSRD より大きな勾配を有している。Ge-Ge 距離の MSRD は頂点を共有してフレームワークを形成する GeO_6 八面体のフレームワーク振動を表している。ペロブスカイト型構造中の頂点共有 GeO_6 八面体相互の格子振動より、フレームワーク内の間隙のような Ca 席の Ca-O 結合が大きな振動をしていることが、高密度高压相のペロブスカイト型構造が高温相である原因であることが、他相との比較から明らかにされた。この振動特

Fig. 14. Temperature dependence of MSRD for Ca-O bond in CaGeO_3 perovskite (○), garnet (●) and wollastonite (■) (Koganemaru *et al.*, 2013).

Fig. 15. Temperature dependence of MSRD for Ca-O bond (○), for Ge-O bond (●) and for Ge-Ge distance (■) in CaGeO_3 perovskite (Koganemaru *et al.*, 2013).

性は、ペロブスカイトが高いイオン電導性と低い熱電導性をもつ一つの要因でもある。

VIII. 非調和熱振動解析の必要性

回折法と XAFS 法による測定観測により、有効ポテンシャルを決めることができる。低温域での解析では、ポテンシャルは 2 次関数で近似できる調和振動モデルでフィッティングされることがほとんどである。しかし、高温域では回折法 XAFS 法いずれも非調和性の寄与が顕著に現れ、3 次や 4 次の項が優位に観測されるようになる (Yoshiasa *et al.*, 1987, 2000b; Yoshiasa and Maeda, 1999)。熱振動の大きな原子を調和モデルで近似した場合、回折法では決定した原子座標に真の位置からのずれが生じていることが多い。さらに XAFS 法は一般に回折法よりも非調和性の効果に敏感で、非調和性がより低温域から現れ、詳細な構造情報を得るには、非調和熱振動解析が不可欠である (Yoshiasa *et al.*, 1997; 吉朝, 2006)。XAFS 法では解析の際、Debye-Waller 因子の奇数次の項は原子間距離と大きな相関があり、超イオン導電体のみならず、大きな Debye-Waller 因子を持つ物質系では、非調和項を考慮しないと原子間距離がみかけ短く測定されてしまう (Yoshiasa *et*

Fig. 16. Anharmonic effective one-particle potentials of Ag and I atoms in AgI at individual temperature determined by diffraction method (left) and anharmonic effective pair potentials for I-Ag bonds derived from temperature dependent XAFS experiments (right, solid line, β -phase; dashed line, α -phase) (Yoshiasa *et al.*, 1987, Yoshiasa and Maeda, 1999).

al., 1990)。目安として Debye-Waller 因子が $0.01 \text{ \AA}^2$ より大きい場合、非調和項の導入が不可欠で、調和近似モデルでは解析距離が短くなってしまう。XAFS Debye-Waller 因子からポテンシャルや分布関数を求める方法と直接 XAFS データからポテンシャルパラメーターを求める方法がある (Yoshiasa *et al.* 1990, 2000b; Yoshiasa and Maeda, 1999)。

多くの測定では断熱近似が成り立っていることが裏付けられ、有効ポテンシャルは温度に対して独立である (Yoshiasa *et al.*, 1987, 1999a; Yoshiasa and Maeda, 1999; Nakatsuka *et al.*, 2011) が、例外もある。Figure 16 に回折法と XAFS 法の Debye-Waller 因子の温度変化から求めた 4 配位ウルツ鉱型相における I-Ag の非調和有効ポテンシャルを示す (Yoshiasa *et al.*, 1987, Yoshiasa and Maeda, 1999)。I の一粒子有効ポテンシャルは温度変化が認められない。しかし、Ag では、高温で決定したものの開きが大きくなって来ており、わずかながらポテンシャルが柔らかくなっていることが観測される。金属が融点に近づくにつれ柔らかくなるのと同様に、温度上昇に伴いある種の結晶は柔らかくなることを示している。また、圧力増加に伴い有効ポテンシャルは硬くなり、非調和性は小さくなる (Yoshiasa *et al.*, 2000b)。配位数の増減など大きな局所構造変化が起こらない場合、A-B 結合の有効ポテンシャルは、あまり大きくは変化しない。実際、二体間ポテンシャルを仮定して計算する分子動力学法によるシミュレーションにより、イオン導電の様子などの物性や構造変化が良く再現されている。用いるポテンシャルに依存した計算結果であるが、XAFS 法により、モデルポテンシャルの妥当性

が確認できる (Yoshiasa *et al.*, 2005)。

IX. 有効ポテンシャルの非調和性と鉱物結晶の不規則性

鉱物やガラス、融体は熱膨張を起こし、固有の熱伝導性を有する。原子の熱振動ポテンシャルが、2 次関数で記述できるような調和型ポテンシャルではなく、3 次や 4 次の高次項が有意である非調和性を有するからである。実際、周りとの化学結合を切りイオンが移動する超イオン導電体や高温下の鉱物では、調和型ポテンシャルでは高い精度で構造解析ができず、非調和パラメーターを用いたモデルで解析する必要がある (Yoshiasa *et al.*, 1987, 1997, 2000b; Yoshiasa and Maeda, 1999)。熱振動楕円体から大きくずれ、3 次や 4 次の高次の熱振動項が有意になっているのである。

結晶自身の持つ性質として、融点近くの高温度域では、格子間原子や空孔などの欠陥形成による不規則性が大きく現れ、熱散漫散乱も大きくなる。温度上昇に伴い熱振動が激しくなることで、一次の相転移を伴い、より効率的な振動を行える結晶構造へと変わるものや、規則—不規則転移を起こすものは多い。相転移を伴わずとも、すべての鉱物の高温域では格子間への原子の移動や空孔形成が頻繁に起こる。熱励起による不規則性の増加は、鉱物の性質を変える。高温域では、異種原子が結晶学的等価席を占有する固溶体結晶やアイソトープを用いた拡散測定で観測されるような原子の拡散移動が頻繁に起こっていることから分かる (吉朝, 1992)。詳細な原子の変位移動情報は、結晶構造の本質や物性の発現機構を知るためにも重要である。無機結晶やガラスなど固体状態で、電解質溶液と同程度の導電

Fig. 17. Effective potential curve along the diffusion path. The activation energy of migration can estimate (Yoshiasa and Maeda, 1999).

性(電荷の担体はイオン)を比較的低温で有する物質がある。これら超イオン導電体や固体電解質とよばれる物質のなかで、結晶状態のものは、結晶の3次元周期性が乱れた、なにがしかのランダム性を内因的・外因的に有する。XAFS法によって観測される局所構造でのイオン拡散経路のポテンシャルをFigure 17に示す(Yoshiasa and Maeda, 1999; Yoshiasa *et al.*, 2000b)。最近接イオンとの結合を切り隣接する席に移動する際のポテンシャル障壁の高さは0.20 eVと見積もられ、イオン移動の活性化エネルギーを表し、伝導度測定のアレニウス表記から得られる結果と一致する。すべての結晶が特に高温で多くの不規則性をもつが、イオン導電性を有するわけではない。電子伝導が卓越する場合は電荷の担体がイオンでなかったり、隣接席がつかず中・長距離のイオン拡散経路を持たない結晶では、別の誘電特性等の性質が現れたりする。

X. おわりに

新鉱物探索には、希少・貴重・微小な試料を扱える高度な技術力が競争のポイントになりつつある。新鉱物探索・命名を含む博物学は直接には産業活動には結びつかないが、国・民族の文化レベルの指標となっていることは間違いない。しかし、文科省が管轄する重要な文化活動に属しているが、他分野に比べ教育者は少なく、アカデミックな探索研究のレベルの維持向上が少人数で支えられているのが現状である。超重力や衝撃圧縮を経験した物質は複雑で特異な構造を有し、極限環境にある地球惑星物質の本質や鉱物の物理的・化学的性質、微小域に残る非平衡構造に残されている過去の履歴などを正しく理解するためには、様々な新手法を駆使した先端実験を導入し、地球惑星物質の評価法を高度化することが求められる。獲得した高度な測定技術の需要発掘を含め、各種基盤技術の開発・導入力も科学者に求められている。

放射光実験施設の立ち上げや超高压高温装置開発、新鉱物・新物質探索技術開発など、諸先輩鉱物結晶学者の貢献を基盤に、今日本が先導して行える研究がある。今を担っている鉱物結晶学者がこれまで受けてきた教育の適切さを示しており、世代交代がうまく行われた結果であろう。日本の鉱物科学の継承・発展には、次世代への実験のノーハ

ウの継承や未開拓研究領域へのブレイクスルーに繋がる新技術や装置開発の試みが不可欠と考える。超高压高温かつ超強磁場下での精密解析などのように、複数の極限環境条件設定を必要とする研究は、多くの技術的費用的困難を克服する必要がある。一方、挑戦できる実験研究の未開拓域が、まだまだ次世代の研究者には多く残っているとも言えよう。人類が実験で知りえる研究領域はまだまだ狭く、新技術開発や新規材料導入、新手法開発などの若いエネルギーとバイタリティーに期待するところが大きい。これまでに築いてきた多くの経験が引き継がれること無しには、研究の深化は有り得ないのも事実であろう。

謝 辞 これまでに公私におよび支えて頂いた諸先生・諸先輩方、共同研究で活躍頂いた後輩・学生諸氏に心から感謝いたします。学生時代・若手研究者時代にご指導頂いた、松本崧生先生、小藤吉郎先生、竹野節夫先生、金丸文一先生、木原国昭先生、堀内弘之先生、佐藤博昭先生、坂野昇平先生、半田孝先生には研究の醍醐味をお教えくださり、研究者として導いて頂きました。この場をかりてお礼申し上げます。

引用文献

- 有馬 寛, 大高 理, 吉朝 朗(2005): 压力誘起による液体ジャーマネートの構造変化. 高压力の科学と技術, **15**, 52-59.
- Furukawa, Y., Yoshiasa, A., Arima, H., Okube, M., Murai, K. and Nishiyama, T. (2007): Local structure of transition element (V, Cr, Mn, Fe and Zn) in Al_2SiO_5 polymorphs. *Amer. Inst. Phys., Conf. Proc.*, **882**, 235-237.
- 石井忠男(1994): EXAFSの基礎. 裳華房.
- Ito, T., Yoshiasa, A., Yamanaka, T., Nakatsuka, A. and Maekawa, H. (2000): Site preference of cation and structural variation in $\text{MgAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ spinel solid solution. *Z. anorg. allg. Chem.*, **626**, 42-49.
- Katsura, T., Sato, K. and Ito, E. (1998): Electrical conductivity of silicate perovskite at lower-mantle conditions. *Nature*, **395**, 493-495.
- Koganemaru, A., Yoshiasa, A., Wang, L., Nakatani, T., Nakatsuka, A., Okube, M., Arima, A. and Sugiyama, K. (2013): Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO_3 polymorphs. *J. Phys.: Conf. Ser.*, in press.
- Nakatsuka, A., Shimokawa, M., Nakayama, N., Ohtaka, O., Arima, H., Okube, M. and Yoshiasa, A. (2011): Static disorders of atoms and experimental determination of Debye temperature in pyrope. Low- and high-temperature single-crystal X-ray diffraction study. *Amer. Mineral.*, **96**, 1593-1605.
- 大川真紀雄, 吉朝 朗(1999): 誘導構造をとる酸化物にみられる特異な5配位陽イオン席. 日本結晶学会誌, **41**, 183-187.
- Ohtaka, O., Arima, H., Fukui, H., Utsumi, W., Katayama, Y. and Yoshiasa, A. (2004): Pressure-induced polymorphic phase transition in liquid alkali- GeO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 155506-1-4.
- Okube, M., Sasaki, S., Yoshiasa, A., Wnag, L., Nakatani, T., Hongu, H., Murai, K., Nakatsuka, A. and Miyawaki, R. (2012): Local structure of Zn in Cretaceous-Tertiary boundary clays from Stevns Klint. *Journal of Mineralogical and Petrolog-*

- ical Sciences*, **107**, 192–196.
- Pauling, L. (1960): The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sugahara, M., Yoshiasa, A., Komatsu, Y., Yamanaka, T., Bolfan-Casanova, N., Nakatsuka, A., Sasaki, S. and Tanaka, T. (2006): Reinvestigation of the MgSiO_3 perovskite structure at high pressure. *Amer. Mineral.*, **91**, 533–536.
- Tobase, T., Wang, L., Yoshiasa, A., Okube, M., Nakatani, T., Hayasaka, Y. and Isobe, H. (2013): XAFS study on Ca local structure in natural glasses and tektite. *J. Phys.: Conf. Ser.*, in press.
- 宇田川康夫編(1993): X線吸収微細構造, 日本分光学会 測定法シリーズ 26. 学会出版センター.
- Wang, L., Yoshiasa, A., Okube, M. and Takeda, T. (2011): Titanium local structure in tektite by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Synchrotron Rad.*, **18**, 885–890.
- Willis, B.T.M and Pryor, A.W. (1975): Thermal vibrations in crystallography. Cambridge University Press.
- 吉朝 朗(1989): EXAFSによる超イオン伝導体の解析. 日本結晶学会誌, **31**, 142–145.
- 吉朝 朗(1992): 固体電解質としての鉱物—鉱物のイオン導電機構と測定. 鉱物雑, **21**, 89–95.
- 吉朝 朗(2000a): 新規物質の開発と鉱物学. 鉱物雑, **29**, 33–36.
- 吉朝 朗(2000b): 高圧下でのX線を用いた構造解析と格子振動解析. 高圧力の科学と技術, **10**, 228–234.
- 吉朝 朗(2001a): 結晶の対称を知ろう. 日本結晶学会誌, **43**, 297–305.
- 吉朝 朗(2001b): XAFSを使ってみませんか. 岩石鉱物科学, **30**, 90–91.
- 吉朝 朗(2006): 回折法とXAFS法を併用した不規則構造解析. 日本結晶学会誌, **48**, 30–35.
- Yoshiasa, A., Arima, H., Fukui, H., Ohtaka, O., Kamishima, O., Okube, M. and Katayama, Y. (2008): Local structure and effective pair potential of rock-salt type and disordered rock-salt type AgI under pressure. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **121**, 022011–6.
- 吉朝 朗, 有馬 寛, 福井宏之, 奥部真樹, 片山芳則, 大高 理 (2009): 高圧高温下でのXAFS法と回折法によるAgIの研究. 日本結晶学会誌, **51**, 66–69.
- Yoshiasa, A., Inoue, Y., Kanamaru, F. and Koto, K. (1990): Local structure and spin state of Co^{4+} ions in the perovskite-type $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ solid-solution. *J. Solid State Chem.* **86**, 75–81.
- Yoshiasa, A., Ito, T., Sugiyama, K., Nakatsuka, A., Okube, M., Kurosawa, M. and Katsura, T. (2010): A Peculiar Site Preference of B in $\text{MgAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.11$ and 0.13) Spinel under High-pressure and High-temperature. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **636**, 472–475.
- Yoshiasa, A., Koto, K., Kanamaru, F., Emura, S. and Horiuchi, H. (1987): Anharmonic thermal vibrations in wurtzite-type AgI. *Acta Cryst.*, **B43**, 434–440.
- Yoshiasa, A., Koto, K., Maeda, H. and Ishii, T. (1997): The mean-square relative displacement and displacement correlation function in tetrahedrally and octahedrally coordinated $\text{ANB}^{\text{B}}\text{-N}$ crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 781–784.
- Yoshiasa, A. and Maeda, H. (1999): Anharmonic effective pair potentials of β - and α -AgI determined by I K-edge EXAFS. *Solid State Ionics*, **121**, 175–182.
- Yoshiasa, A., Maeda, H., Ishii, T. and Koto, K. (1990): EXAFS studies on anharmonic thermal vibrations in AgI. *Solid State Ionics*, **40/41**, 341–344.
- 吉朝 朗, 前川英己, 杉山和正(2011): MgAl_2O_4 スピネル固溶体の結晶化学: 高温高圧下や元素置換において観測される特異な陽イオン席選択性. 日本結晶学会誌, **53**, 13–18.
- Yoshiasa, A. and Matsumoto, T. (1985): Crystal structure refinement and crystal chemistry of pumpellyite. *Amer. Mineral.*, **70**, 1010–1019.
- Yoshiasa, A. and Matsumoto, T. (1986): The crystal structure of vesuvianite from Nakatatsu mine: reinvestigation of the cation site-population and of the hydroxyl groups. *Mineral. J.*, **13**, 1–12.
- Yoshiasa, A., Murai, K., Arima, H. and Katayama, Y. (2011): Precise structure analyses of advanced materials under high-pressure and high-temperature. *Inter. J. Modern Phys. B*, **25**, 4159–4162.
- Yoshiasa, A., Nagai, T., Ohtaka, O., Kamishima, O. and Shimomura, O. (1999a): Pressure and temperature dependence of EXAFS Debye-Waller factors in diamond type and white-tin type germanium. *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 43–49.
- Yoshiasa, A., Ohtaka, O., Sakamoto, D., Andrault, D., Fukui, H. and Okube, M. (2009): Pressure and compositional dependence of electric conductivity in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$ ($x=0.01$ – 0.40) solid-solution. *Solid State Ionics*, **180**, 501–505.
- Yoshiasa, A., Okube, M., Kamishima, O., Arima, H., Okudera, H., Terada, Y. and Nakatsuka, A. (2005): Anharmonic effective pair potentials in α -, β - and γ -CuI determined by Extended X-ray Absorption Fine Structure. *Solid State Ionics*, **176**, 2487–2491.
- Yoshiasa, A., Okube, M., Ohtaka, O., Kamishima, O. and Katayama, Y. (2000b): Anharmonic effective pair potentials of γ - and α -type CuBr at high pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6747–6751.
- Yoshiasa, A., Tamura, T., Murai, K., Ogata, K. and Mori, H. (1999b): Local structure and mean-square relative displacement in SiO_2 and GeO_2 polymorph. *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 1051–1058.
- Yoshiasa, A., Ueno, K., Kanamaru, F. and Horiuchi, H. (1986): Structure of $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, a new perovskite-derivative in the Sr-Fe-O system. *Mat. Res. Bull.*, **21**, 175–181.
- Yoshiasa, A., Yagyu, G., Ito, T., Yamanaka, T. and Nagai, T. (2000a): Crystal structure of the high pressure phase (II) in CuGeO_3 . *Z. anorg. allg. Chem.*, **626**, 36–41.