最近の研究から

鶏冠石からパラ鶏冠石への光誘起相転移メカニズム

筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻 興野 純

Atsushi KYONO: Light-Induced Phase Transformation Mechanism from Realgar to Pararealgar

Light-induced phase transformation from realgar to pararealgar has been studied by means of single-crystal X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The photochemical degradation causes the increase of As_4S_4 intermolecular distances and the production of the As_4S_5 molecules. The results suggest the following cyclic process. 1st: an S atom in the As_4S_5 is released from one of the As-S-As linkages in As_4S_5 which becomes the As_4S_4 pararealgar molecule, 2nd: the free S atom is re-attached to another As_4S_4 realgar molecule and reproduces an As_4S_5 molecule, and 3rd: the As_4S_5 is again divided into an As_4S_4 pararealgar molecule and an S atom.

1. はじめに

1.1 光化学反応

空気と同様に、私たちは普段「光」というものの存在を気に留めることは少ない。しかし、地球上においてはそのようなものほど、自然界の重要な役割を担っていることが多い。地球の生命を支える食物連鎖の根幹をなす植物の光合成をはじめ、その生命を有害な紫外線から守るバリアーとなるオゾン層の形成は光化学反応によるものである。光化学反応とは、物質の中のある分子が光を吸収し、電子的な励起状態になることによって進行する化学反応のことであり、一般的には次の式で表される。

ここでAはある分子、 $h\nu$ は光子または光量子、 A^* は励起状態にある分子である。励起状態にあるとき、分子Aは $h\nu$ という量だけ余分なエネルギーとそれにより特別な性質が与えられた結果、次のいずれかの経路をたどる。¹⁾⁴⁾

- (1) $A^* \rightarrow A + h\nu$: 光 (蛍光, 燐光) を放出して基底状態に戻る。
- (2) $A^* \rightarrow A + \text{熱}$: 振動エネルギーや運動エネルギーとして散逸。
- (3) $A^* \rightarrow B^*$: 別の電子状態に移る。
- (4) $A^* \rightarrow C^+ + D^-$: フリーラジカル化, あるいは解離する。
- (5) $A^* + E \rightarrow E^* + A$: ほかの原子, あるいは分子へエネルギー移動を行う。
- (6) $A^* + F \rightarrow G$: ほかの原子, あるいは分子と反応し, ほかの化学種に変化する。

分子レベルで考えると、光化学反応は分子が光量子 $h\nu$ を吸収するところから始まる。光吸収の結果、分子は電子

図1 非晶質 As_2S_3 における光吸収による結合切断と再結合メカニズムの概略図。(Schematic illustration of the light induced bond-breaking and bond-switching mechanisms in amorphous As_2S_3 .) (a) As-S 結合, (b) As-As 結合.

的な励起状態 A^* になり、直接間接を問わずこの光エネルギーを吸収し励起状態になった分子のみが反応を引き起こすチャンスをもつ。光励起された分子の電子状態は基底状態のときの電子状態とはまったく異なる。この点においては、分子そのものの並進、回転、振動励起に起因する熱化学反応とは本質的に化学反応の性質を異にする。光化学反応により生成する分子の構造は、熱化学反応により生成されるものとは異なる場合が多い。

光化学反応を示す代表的な物質の1つにカルコゲナイド系化合物が知られている。非晶質のAsカルコゲナイドガラスは、光を照射するとAs-S結合やAs-As結合を切断し、再構築する光化学特性をもつ。⁵⁾ 図1に、As₂S₃ガラスに光照射したときに起きる原子周辺での結合切断および再結合のメカニズムを示した。⁶⁾

非晶質As₂S₃は、光を受けると、その光を吸収した特定の結合部分を切断し、準安定なダングリングボンド(未結合手)を形成する(図1)。結合の切断のパターンはさまざまであるが、ダングリングボンドはその後ただちに周囲の結合と新たに結合することで、再び別の結合位置にダングリングボンドを形成し、この一連の構造変化によって受光の前後で局所的に構造内の配位環境が変化する。⁶⁾ このような光化学特性を利用して、カルコゲナイド系化合物はアモルファス半導体として利用されている。

1.2 鶏冠石 As₄S₄ の光相転移

濃赤色で透明な短柱状の結晶である鶏冠石(As₄S₄)は、主に低温熱水脈に雄黄(As₂S₃)や輝安鉱(Sb₂S₃)を伴って産出し、火山昇華物や温泉沈殿物にも産出する。⁷⁾ 鶏冠石には、光にさらすと次第にその色が濃赤色から橙色に変化し、結晶も崩壊して粉末状に変化していく性質がある(図2)。この性質は、鶏冠石の光分解(degradation)、^{8),9)}あるいは光崩壊(disintegration)^{10),11)}と呼ばれている。

光照射によって鶏冠石の結晶が崩れ橙色に変質した物質は、かつては雄黄(As₂S₃)と方ヒ素華(As₂O₃)の混合物であると考えられていた(図2)。^{12),13)} その後、Roberts等が、鶏冠石は雄黄や方ヒ素華に変化しないことを示し、鶏冠石の光変質物質は鶏冠石の多形(γ -As₄S₄相)に相当する物質であることを明らかにした。¹⁴⁾ これによって、 γ -As₄S₄相も天然に存在する鉱物種であることが示され、鶏冠石の光変質鉱物としてパラ鶏冠石という鉱物名が与えられた。その後、鶏冠石とパラ鶏冠石の間にも中間生成物(χ 相)が存在している可能性が示唆された。^{8),9)} これまでの実験から、 χ 相は鶏冠石の高温相(β -As₄S₄相)の分子配置をもった対称性の低い分子と考えられている。⁹⁾ また、鶏冠石がパラ鶏冠石に光相転移する光波長領域は、500~650 nmの可視光線であり、紫外線や赤外線を受光しても鶏冠石はパラ鶏冠石に光相転移しない。⁸⁾

一方で、現在でも鶏冠石を自然光にさらしておくと雄黄や方ヒ素華に変化するという誤った解釈が依然として残っているので、^{10),11),15)} 鶏冠石を正しく理解する際には注意が必要である。

図3に、鶏冠石とパラ鶏冠石の分子構造を示す。^{16),17)} 両者とも4つのAs原子と、4つのS原子からなるAs₄S₄分子性結晶であるが、鶏冠石とパラ鶏冠石のAs₄S₄分子内の結合様式は、両者間ではまったく異なっている。鶏冠石の場合は、分子中に存在する4つのAs原子は、すべてAs原子1つと硫黄原子2つに結合しており、1種類の結合様式し

図2 天然の鶏冠石結晶(ネバダ州Getchell鉱山)に対する24時間の光照射実験の前後比較。スケールバーは1 mm。(Comparison between before and after 24 h light exposure of natural realgar crystal from Getchell mine, Nevada, USA. Scale bar = 1 mm.) 左が光照射前で右が光照射後。

図3 As₄S₄分子形態。黒い球体と白い球体がそれぞれAs原子とS原子。(The shapes of As₄S₄ molecule. As and S atoms are represented by black and white spheres, respectively.) (a) 鶏冠石. (b) パラ鶏冠石。

か存在しない。それに対して、パラ鶏冠石の場合は、1つのAs原子は硫黄原子3つと結合し、2つのAs原子はAs原子1つと硫黄原子2つに結合し、1つのAs原子は、As原子2つと硫黄原子1つに結合し、3種類の結合様式が存在する。このことは、As₄S₄分子内の結合状態が、光変質の前後で大きく変化していることを示している。

鶏冠石のAs₄S₄分子からパラ鶏冠石のAs₄S₄分子に変化する光相転移メカニズムについては、これまで明らかにされていなかった。そこで本稿では、単結晶X線回折法とX線光電子分光分析法を用いて、鶏冠石のAs₄S₄分子からパラ鶏冠石にどのように変化するのか、鶏冠石の光相転移の動的メカニズムについて詳しく調べたので、¹⁸⁾ その結果を紹介する。

2. 実験と結果

2.1 単結晶X線回折実験

実験には、ネバダ州ゲッチェル鉱山産の天然の鶏冠石を使用した。試料は、粉末X線回折測定から、光変質を受けていないフレッシュな鶏冠石であることを確認した。電子線マイクロプローブによる化学分析からは、カルコゲナイドとしてAsやSと親和性の強いV族元素、VI族元素(Sb, Bi, Se, Teなど)は検出されなかった。単結晶X線回折実験は、測定中の実験室内外からの散乱光による光変質の影

表1 結晶データおよび結晶構造解析の詳細。(The crystal data and the structure refinement details.)

Chemical Formula	As ₄ S ₄		
Formula weight	427.93		
Crystal dimensions (mm)	0.20×0.20×0.10		
Exposure time (h)	0	6	12
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.327 (2)	9.343 (7)	9.360 (7)
<i>b</i> (Å)	13.563 (1)	13.561 (2)	13.573 (2)
<i>c</i> (Å)	6.590 (2)	6.580 (6)	6.590 (6)
β (°)	106.46 (1)	106.10 (3)	105.71 (3)
<i>V</i> (Å ³)	799.5 (3)	801.0 (9)	806 (1)
<i>Z</i>	4	4	4
$2\theta_{\max}$ (°)	59.92	59.95	59.87
<i>D</i> _{calc.} (g/cm ³)	3.555	3.548	3.527
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	17.52	17.48	17.38
<i>F</i> (000)	784	784	784
Collected reflections	2616	2622	2626
Unique reflections	2327	2333	2336
Observed reflections [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	1783	1371	1259
Final <i>R</i> 1 [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.047	0.077	0.081
Largest diffraction peak and hole (e/Å ³)	1.97, -1.01	2.03, -1.56	1.60, -1.19
Exposure time (h)	18	24	
Crystal system	monoclinic	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>a</i> (Å)	9.380 (8)	9.385 (5)	
<i>b</i> (Å)	13.569 (2)	13.570 (1)	
<i>c</i> (Å)	6.593 (8)	6.600 (5)	
β (°)	105.55 (4)	105.36 (3)	
<i>V</i> (Å ³)	808 (1)	810.4 (8)	
<i>Z</i>	4	4	
$2\theta_{\max}$ (°)	59.93	60.07	
<i>D</i> _{calc.} (g/cm ³)	3.516	3.507	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	17.32	17.28	
<i>F</i> (000)	784	784	
Collected reflections	2637	2649	
Unique reflections	2347	2360	
Observed reflections [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	1136	775	
Final <i>R</i> 1 [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.090	0.151	
Largest diffraction peak and hole (e/Å ³)	1.82, -1.34	2.58, -2.01	

Note: The resulting refinements led to worse final *w*R2 values which were mostly three or four times higher than the *R*1 values.

響を避けるために、X線回折装置全体を遮光暗幕で完全に覆った状態で実施した。鶏冠石の光相転移の発生には、石英-タングステン-ハロゲンランプ（光波長領域 350 ~ 800 nm）を光源とするコールドライトを使用し、放射強度は 30 mW/cm² に調節した。ライトガイド先端部は、ゴニオメーターヘッド上の単結晶試料部から 15 mm の位置に固定した。本実験でゴニオメーターヘッドにマウントした鶏冠石単結晶試料の大きさは、0.20 × 0.20 × 0.10 mm である。この単結晶試料に 6 時間の光照射を行い、光照射終了後に速やかに X 線回折測定を実施する。このサイクルを、鶏冠石の単結晶性が失われるまで繰り返した。

X 線回折測定に使用した装置は、Enraf-Nonius CAD4 四軸型単結晶 X 線回折装置である。測定は室温で行い、X 線源にはグラファイトモノクロメーターで単色化された

MoK α 線を使用している。管電圧、管電流はそれぞれ 50 kV, 26 mA である。鶏冠石の単位格子の測定は、22 < 2 θ < 28° の範囲から十分な強度をもつ 25 個の反射を使用し最小二乗法によって決定した。また、一連の光変質実験の中での単位格子の決定も、最初に選択した 25 個の反射と同一の反射指数を使用している。しかし、鶏冠石単結晶の露光積算時間 30 時間になったところで、結晶性が低下し単位格子の決定のための 25 個の回折反射が測定できなくなったため、回折強度の測定は 24 時間のところで終了とした。

X 線回折強度は、4 < 2 θ < 60° の測定領域 (-13 ≤ *h* ≤ 12, 0 ≤ *k* ≤ 19, 0 ≤ *l* ≤ 9) を、 ω -2 θ スキャン法によって測定した。測定データには、ローレンツ補正および偏光補正を行い、吸収補正は Ψ スキャン測定によって行った。

結晶構造の精密化には、SHELXL-97 プログラムを使用

図4 露光時間に対する格子定数および単位格子体積の変化。(The a , b , $c \sin \beta$ parameters and unit cell volume vs. exposure time.)

した。¹⁹⁾ 出発座標には、未変質な鶏冠石の原子座標を用い、¹⁶⁾ 精密化は、はじめに温度因子を等方性温度因子として計算し、最終的には非等方性温度因子に設定して計算を行った。結晶データと結晶構造解析の結果を表1に示す。

図4に光照射実験中の鶏冠石の単位格子パラメーターの変化を示した。鶏冠石の単位格子の b 軸の長さにはほとんど変化が見られないが、露光時間が増加するにつれて、 a 軸の長さや $c \sin \beta$ の値が単調に増加している。この異方的な単位格子の膨張は、単位格子体積の連続的な増加を導いている。本研究の結果は、先行研究の結果ときわめて整合的であった。⁹⁾

本研究では、単位格子体積を増加させる構造幾何学的要因の解明を試みた。まず、 As_4S_4 分子内の原子間距離の変化を詳しく調べた結果、単位格子体積増加と As_4S_4 分子内結合距離および分子間結合距離の変化には、はっきりとした相関性は見られなかった。続いて、結晶構造内での As_4S_4 分子の幾何学的形態変化を調べるために、IVTONプログラムを使用して、²⁰⁾ As_4S_4 分子体積、多面体の形態変化を表す球形度および As_4S_4 分子間の重心距離の変化を求めた。それらの結果を露光時間に対してプロットしたものが図5である。

As_4S_4 分子自身には、露光時間に伴って体積が膨張する性質は観察されなかった(図5)。また、 As_4S_4 分子多面体の形態変化を示す球形度も、ほぼ一定の値で推移していた。これらの結果から、鶏冠石の単位格子体積増加の原因が、 As_4S_4 分子そのものの分子膨張や、 As_4S_4 分子の異方的な伸縮である可能性は否定される。ところが、 As_4S_4 分子の重心間距離の変化を見ると、鶏冠石には、露光時間に伴って As_4S_4 分子間の距離を単調に増加させる性質があることが判明した(図5)。つまり、受光による As_4S_4 分子間

図5 露光時間に対する As_4S_4 分子パラメーターと As_4S_4 分子間距離の変化。(Variations of As_4S_4 molecule parameters and distance between centroids in As_4S_4 molecules as a function of exposure time.)

距離の増加が、鶏冠石の単位格子体積の増加の主要原因であると考えられる。

2.2 X線光電子分光分析

鶏冠石からパラ鶏冠石への光相転移の過程における結晶最表面の結合状態を調べるために、高電子分光分析を行った。実験に使用した試料は、単結晶X線回折実験に用いた試料と同じネバダ州ゲッチェル鉱山産の天然の鶏冠石である。X線光電子分光分析用の試料は、鶏冠石の結晶をメノウ乳鉢で細かく砕き、ステンレスふるいによって粒径を200 μm に揃えた。これを直径30 mmのシャーレに薄く広げてガラス製の蓋(厚さ1.3 mm)をし、単結晶X線回折測定的光照射実験に使用したのと同じコールドライトの光源をシャーレの蓋の上(約15 mm)から照射した。光源の光放射強度は30 mW/cm^2 に調節し、光照射時間は、0 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h, 30 hとした。光照射が完了した試料は、その後ただちに金属Mo板上に置いたIn箔に試料を圧着させて固定し、X線光電子分光測定を行った。さらに、測定中は室内外の散乱光による試料の光変質を避けるため、X線光電子分光分析装置の試料室の窓はすべてアルミ箔で覆っている。

分析には、Scientia ESCA-300高分解X線光電子分光分析装置を使用した。X線源は単色化された $\text{AlK}\alpha$ 線を用い、試料室内は超高真空状態(1.0×10^{-9} Torr)に維持している。鶏冠石は、X線光電子分光分析の測定中にはその化学結合状態は変化しないことがすでに確認されている。²¹⁾ 本研究では、不要なX線光電子スペクトルの化学シフトを避けるために、試料最表面へのイオンスパッタリングは実施していない。また、ワイドスキャンとナロースキャンは、それぞれ300 eV, 150 eVのパスエネルギーで測定し

図6 O1sのX線光電子スペクトルの照射時間ごとの変化。(XPS spectra of O1s with increasing exposure time.)

た。さらに、測定したX線光電子スペクトルは、表面汚染の炭素を基準 (285.0 eV) として、帯電補正を行った。

実験の結果、光変質が進行する過程で鶏冠石の構成元素であるAsとSのX線光電子スペクトルには大きな変化は観察されなかったが、酸素 (O1s) のスペクトルに特徴的な変化が見られた (図6)。

O1sのX線光電子スペクトルは、鶏冠石に光を照射する前は明瞭ではないが、照射直後から、O1sのピークがはっきりと観察できるようになった。この結果は、照射直後から、鶏冠石表面に酸化物相が形成されたことを示している。この場合、酸化物には As_2O_3 と As_2O_5 のどちらかの可能性が考えられる。本研究では、As3dスペクトルが、およそ43.8 eVに観察された。これまでの研究から、 As_2O_3 と As_2O_5 のAs3dスペクトルは、それぞれ約44.0 eVと45.3 eVの位置に出現することが知られている。²²⁾ このことから、本研究で観察される酸化物相のピークは、 As_2O_5 よりもむしろ As_2O_3 の結合エネルギーに相当するものであると判断できる。鶏冠石の光変質過程での As_2O_3 の生成は、先行研究の中でもすでに指摘されている。²³⁾ また、O1sのピーク強度は鶏冠石の露光時間とともに増加することではなく、光変質が進行する過程でピーク強度はほぼ一定であった。

3. 鶏冠石の光相転移メカニズム

鶏冠石やアラクラナイト (As_8S_9) とともに、鶏冠石を多く含んだ砂礫層の中から産出する硫化ヒ素鉱物に、ウヅナイト (As_4S_5) が知られている。^{24), 25)} 図7に、ウヅナイトの As_4S_5 分子を示す。ウヅナイトは、As原子が4つ、S原子が5つからなり、鶏冠石とパラ鶏冠石の両者の結合様式の特徴を備えた分子性結晶である。ウヅナイトの As_4S_5 分子には、As原子1つと硫黄原子2つに結合する鶏冠石に特徴的なAs原子が2個と、硫黄原子3つに結合しているパラ鶏冠石に特徴的なAs原子が2個含まれており、両者の

図7 ウヅナイトの結晶構造中の As_4S_5 分子。黒い球体と白い球体がそれぞれAs原子とS原子。(The As_4S_5 molecule in uzonite crystal structure. As and S atoms are represented by black and white spheres, respectively.)

結合様式が組み合わさった分子形態となっている。

ウヅナイトには、鶏冠石のように光分解する特性はないが、鶏冠石が酸化するとウヅナイトに変化するモデル (式(1)) がこれまでに提案されている。²⁵⁾

鶏冠石表面が酸化され As_2O_3 が生成される様子は、本研究のX線光電子分光分析によって観察された (図6)。これは、式(1)の化学反応が、鶏冠石で起きていることを支持する結果である。そして、酸化によって、 As_2O_3 と同時に As_4S_5 分子が形成され、鶏冠石の As_4S_4 分子間に As_4S_5 分子が存在することは、鶏冠石からパラ鶏冠石への光相転移の動的メカニズムを考えるうえで、きわめて都合が良い。図8に、鶏冠石からパラ鶏冠石に相転移するプロセスにおいて、両者の As_4S_4 分子構造の間に As_4S_5 分子を経由する場合に考えられる相転移メカニズムを示した。

酸化された鶏冠石には、ウヅナイト型の As_4S_5 分子が形成されている (式(1))。鶏冠石の結晶構造内にS原子が導入されて As_4S_5 分子が生成されたことにより、鶏冠石内部の局所的な静電的ポテンシャルエネルギーバランスは崩れている。さらに、可視光線 $h\nu$ を吸収すると、As-S結合やAs-As結合は、いったん切断され別のエネルギー状態の結合に変化しやすい。^{5), 6)} このため、光を受けると As_4S_5 分子は、4つのAs-S-As結合のうちの1つを切断してS原子を解離する (図8)。そして、ダングリングボンドとなった2つのAs原子同士が再び結合して As_4S_4 分子に変化し、S原子1つがラジカル化する (式(2))。

このときに形成される As_4S_4 分子こそ、パラ鶏冠石の As_4S_4 分子そのものである (図8)。また、 As_4S_5 分子中の4つのAs-S-As結合は、どの結合からS原子が解離されてもパラ鶏冠石の As_4S_4 分子形態になる。さらに、パラ鶏冠

図8 鶏冠石からパラ鶏冠石に As_4S_5 分子を経て相転移するプロセス。黒い球体がAs原子で白い球体がS原子。(The process of phase transformation from realgar to pararealgar via As_4S_5 molecule. As and S atoms are shown as black and white spheres.)

石を形成して再びフリーとなったS原子は、再度、鶏冠石の As_4S_4 分子と結合するサイクルに回り、再び As_4S_5 分子を形成する(式(3))。そして、 As_4S_5 分子は、再びS原子1つを解離してパラ鶏冠石に変化する(式(4))。

このように、鶏冠石とパラ鶏冠石の As_4S_4 分子の間に1つのS原子を加えることで、鶏冠石からパラ鶏冠石へ相転移する反応系は成立する。このサイクルが、鶏冠石の光変質の過程で進行している相転移メカニズムであると考え、その間に観察される他の現象もうまく説明できる。その1つが、O1s X線光電子スペクトルである。このO1sスペクトルのピーク強度は、光変質の過程でほぼ一定であった(図6)。鶏冠石の酸化で生じる As_2O_3 が、光変質過程でそれほど増加していないことは、 As_4S_5 分子も同様に単調に増加し続けているわけではないことを意味する(式(1))。多量の As_4S_5 分子を必要とせず、1つのS原子を仲介して鶏冠石からパラ鶏冠石へ半永久的に相転移するモデル(図8)は、本研究でのO1s X線光電子スペクトルの観察結果を矛盾なく説明する。

一方で、本研究では、追加実験として、X線光電子分光分析装置(Scienta ESCA-300)の試料室の窓から、装置内にセットされた鶏冠石に光を直接照射する実験を行った。装置内は酸素濃度がきわめて低い超高真空状態である。しかしながら、実験の結果、大気中と同様に、光を照射した直後からO1s X線光電子スペクトルのピークが出現し、その強度は露光時間に関係なく光変質過程でほぼ一定の強度を保っていた。この結果は、わずかも As_2O_3 と As_4S_5 分子が生成されれば、鶏冠石からパラ鶏冠石に相転移が進行し続ける本研究の相転移モデル(図8)は、超高真空下

での本研究の実験結果からも強く支持される。

さらに、光変質過程での鶏冠石の結晶構造の変化を、本研究で提案した相転移モデルから解釈する。図9に、 As_4S_4 分子を As_4S_5 分子に置換した場合の鶏冠石の結晶構造図を示した。

鶏冠石の結晶構造において、 As_4S_4 分子中のAs-As結合は、 b 軸に平行あるいは垂直な方向を向いている(図9)。鶏冠石の As_4S_4 分子が、As-As結合をいったん切断しAs-S-As結合を作り As_4S_5 分子化することは、(010)面にほぼ平行な同一面上にS原子を再配置することを意味する(図9)。 As_4S_4 分子に代わって As_4S_5 分子が形成されると、 a 軸、 c 軸方向にその影響が顕著に現れると予想される。単結晶X線回折実験の結果、鶏冠石の単位格子は、光変質の過程で b 軸の長さはほぼ一定を保ち、 a 軸の長さ $c \sin \beta$ の値が増加した(図4)。この実験結果は、相転移モデルから導かれる予想と一致する。また、光変質過程では鶏冠石の結晶構造内の As_4S_4 分子間距離も増加していた(図5)。 As_4S_5 分子の大きさは、鶏冠石の As_4S_4 分子体積が $14.8 \text{ \AA}^3$ であるのに対し、 As_4S_5 分子体積は $21.1 \text{ \AA}^3$ である。これは、鶏冠石の As_4S_4 分子の約1.4倍である。 As_4S_4 分子配列の一部にそれよりも大きな分子体積をもった As_4S_5 分子が配置したことによって、全体としての分子間距離は増加していると考え、この実験結果もうまく解釈できる。つまり、鶏冠石から As_4S_5 分子を経由してパラ鶏冠石に相転移するモデルは、鶏冠石の光変質過程での単位格子の異方的な膨張や分子間距離の増加というすべての構造幾何学的な現象をきわめて合理的に説明している。

4. まとめ

本研究では、鶏冠石からパラ鶏冠石への光相転移のメカニズムを解明するために、単結晶X線回折実験とX線光電子分光分析を行った。実験の結果、鶏冠石に光照射すると、その単位格子は、 b 軸の長さはほぼ一定のまま、 a 軸の長さ $c \sin \beta$ の値を増加させ、単位格子体積を単調に増加させた。この単位格子体積増加の直接的な要因には、 As_4S_4 分子間距離の増加が挙げられる。さらに、X線光電子分光分析の結果、光が照射された鶏冠石には As_2O_3 が生成されることが確認され、このことは同時に As_4S_5 分子が形成されていることを示唆している。したがって、鶏冠石の相転移メカニズムは、鶏冠石から直接パラ鶏冠石に相転移するのではなく、鶏冠石から As_4S_5 分子を経由してパラ鶏冠石に相転移していると考え、鶏冠石の単位格子の異方的な膨張や結晶構造変化も、すべて合理的に説明することができる。また、1つのS原子を仲介して、鶏冠石からパラ鶏冠石への相転移は半永久的に進行する。したがって、きわめて酸素濃度の低い環境下であってもわずかに酸素が存在すれば、鶏冠石は光変質する可能性が高いことが推察される。

今後は、鶏冠石だけでなくさまざまな結晶性カルコゲニ

図9 鶏冠石の結晶構造の b 軸投影と As_4S_4 分子を As_4S_5 分子で置換した結晶構造。黒い球体がAs原子で白い球体がS原子。(The crystal structure of realgar viewed along the b axis, and the one substituted with an As_4S_5 molecule for an As_4S_4 molecule. As and S atoms are shown as black and white spheres.)

ドにおいて、その光化学特性を調べ、光化学変化のメカニズムや光化学反応特性の違い、さらには地球科学的側面への応用なども含めて研究を進めていく。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、筑波大学大学院生命環境科学研究科木股三善教授には、多大なご協力と有益なご助言をいただいた。国際農林水産研究センター八田珠郎博士には、X線光電子分光分析実験においてご支援いただいた。熊本大学大学院自然科学研究科吉朝 朗教授には、本研究を紹介する機会をいただいた。また、本研究の一部は、財団法人池谷科学技術振興財団および財団法人日本板硝子材料工学助成会による支援によって遂行された。以上の方々ならびに機関に、ここに記して厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) A. Cox and T. J. Kemp: Introduction Photochemistry. McGraw-Hill, London (1971).
- 2) D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M. Jacobs, P. de Mayo and W. R. Ware: Photochemistry, an Introduction. Academic Press, New York (1974).
- 3) P. Suppan: Chemistry and light. Royal Society of Chemistry, Cambridge (1994).
- 4) N. J. Turro: Modern molecular photochemistry. University Science books, California (1991).
- 5) J. Hautala, W. D. Ohlsen and P. C. Taylor: *Phys. Rev. B*, **38**, 11048 (1988).
- 6) S. R. Elliott and K. Shimakawa: *Phys. Rev. B*, **42**, 9766 (1990).
- 7) W. L. Roberts, T. J. Campbell and G. R. Rapp, Jr.: Encyclopedia of minerals, 2nd ed. p.719, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- 8) D. L. Douglass, C. Shing and Ge Wang: *Am. Min.*, **77**, 1266 (1992).
- 9) P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi, M. Muniz-Miranda and G. Sbrana: *Am. Min.*, **81**, 874 (1996).
- 10) J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh and M. C. Nichols: Handbook of Mineralogy. Vol.1. Elements, Sulfides, Sulfosalts. p.436, Mineral Data Publishing, Arizona (1990).

- 11) R. V. Gaines, H. C. W. Skinner, E. E. Foord, B. Mason and A. Rosenzweig: Dana's new mineralogy. the system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana. 8th ed. p.84, John Wiley & Sons, New York (1997).
- 12) I. Vanders and P. Kerr: Mineral recognition, John Wiley & Sons, New York (1969).
- 13) A. Mottana, R. Crespi and G. Liborio: Guide to rocks and minerals. p.607, Simon and Schuster, New York (1978).
- 14) A. C. Roberts, H. G. Ansell and M. Bonardi: *Can. Min.*, **18**, 525 (1980).
- 15) 地学団体研究会編、新版地学事典, p.380, 平凡社 (1996).
- 16) D. J. E. Mullen and W. Nowacki: *Z. Kristallogr.*, **136**, 48 (1972).
- 17) P. Bonazzi, S. Menchetti and G. Pratesi: *Am. Min.*, **80**, 400 (1995).
- 18) A. Kyono, M. Kimata and T. Hatta: *Am. Min.*, **90**, 1563 (2005).
- 19) G. M. Sheldrick: SHELXL-97. A program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany (1997).
- 20) T. Balić-Zunić and I. Vickovic: *J. Appl. Cryst.*, **29**, 305 (1996).
- 21) H. A. Bullen, M. J. Dorko, J. K. Oman and S. J. Garrett: *Surf. Sci.*, **531**, 319 (2003).
- 22) R. V. Ghita, C. Negrila, A. S. Manea, C. Logofatu, M. Cernea and M. F. Lazarescu: *J. Optoelectro. Adv. Mater.*, **5**, 859 (2003).
- 23) P. Ballirano and A. Maras: *Plinius*, **28**, 35 (2002).
- 24) V. I. Popova and V. O. Polyakov: *Zap. Vses. Mineral. Obshchest.*, **114**, 369 (1985).
- 25) L. Bindi, V. Popova and P. Bonazzi: *Can. Min.*, **41**, 1463 (2003).

プロフィール

興野 純 Atsushi KYONO
筑波大学大学院生命環境科学研究科
Division of Earth Evolution Sciences, Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba
〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1
1-1-1 Tenoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan
e-mail: kyono@geol.tsukuba.ac.jp
最終学歴：筑波大学大学院地球科学研究科博士課程修了(2002年)
専門分野：鉱物学
現在の研究テーマ：鉱物の単結晶合成とX線結晶構造解析