

セレン化鶏冠石の As_4S_4 分子特性と 光誘起相転移分子ダイナミクスとの関係

興野 純 (鉱物学)

【はじめに】 鶏冠石 (As_4S_4) は、鮮やかな赤色の短柱状結晶の硫化砷物である。主に、低温熱水脈鉱床中や火山噴気孔の昇華鉱物として産出し、代表的な産地には、アメリカ合衆国のイエローストーン国立公園や国内では群馬県の西ノ牧鉱山等が知られる (Geines et al. 1997)。分子性結晶である鶏冠石は、 As_4S_4 カゴ状分子から構成されており、光誘起相転移を起こして多形であるパラ鶏冠石 (As_4S_4) に変化する特性がある。最近、この光誘起相転移を単結晶 XRD その場観察によって詳細に調べた結果、 As_4S_4 分子ダイナミクスは、S3 と As3 と As1 が激しく原子移動を行い、さらに As1 と S2 が分子内で原子位置を置換することで鶏冠石の分子形態からパラ鶏冠石の分子形態に変化していることを示した (図 1)。本研究では、 As_4S_4 分子特性をさらに詳細に解明するために、 As_4S_4 分子内の S と Se を置換したセレン化鶏冠石を合成し、各 S 原子席の特性や分子の形態変化を明らかにする目的で研究を行った。

【実験方法】 セレン化鶏冠石の合成には、気相法 (CVD 法) を用いた。出発物質は、As:S:Se=4:2:2 の化学量論比に秤量した試薬を、長さ 50 cm のガラスキャピラリーに真空封入して、400°C の電気炉に 48 時間セットした。キャピラリー上部は電気炉外に出し垂直方向に連続的な温度勾配を与えた。その結果、数百 μm の大きさの単結晶を得ることに初めて成功した (図 2)。結晶構造解析は、IP 型単結晶 X 線回折装置、結晶構造決定と原子座標、席占有率の精密化には、SIR97 を用いて行った。

【結果と考察】

結晶構造解析の結果、約 40% の Se が固溶された鶏冠石の As_4S_4 分子内では、Se は S2 席に最も多く固溶されておりその量は 46%、次に S1 席に 44%、S4 席に 40%であった。一方、S3 席にはわずか 25%しか固溶されていないことが明らかになった。この大きな違いは、鶏冠石の As_4S_4 分子特性として、光誘起相転移における As_4S_4 分子ダイナミクスとも関係していると考えられる。本発表では、この分子特性について実験データを交え、詳しく議論する。

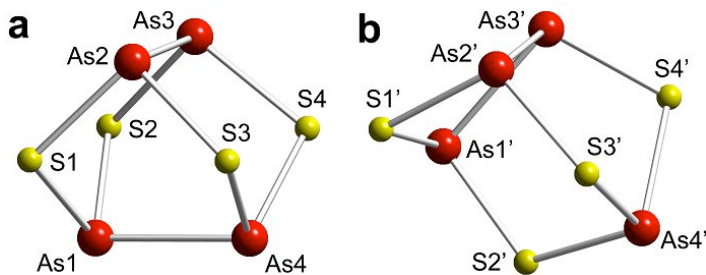


図 1. 鶏冠石 (a) とパラ鶏冠石 (b) の As_4S_4 分子形態。鶏冠石の As1 と S2 が分子内でその原子位置を置換させることによって、パラ鶏冠石の分子形態に相転移する (Naunov et al. 2007)。

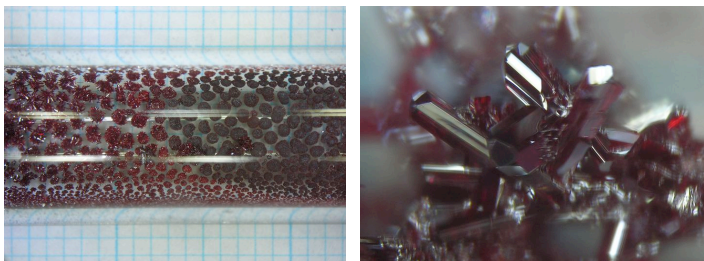


図 2. CVD 法によってキャピラリー内壁に結晶化した鶏冠石 (左) と結晶の形態 (右)。セレンを固溶したことで鶏冠石の鮮やかな赤色は暗赤色に変化している。メッシュの大きさは 1 mm。

今年度は今回で終了です。
来年度のお知らせをお待ちください。

佐藤 雄大 (地圏変遷科学 4 年)
yudisato@geol.tsukuba.ac.jp
道口 陽子 (地球変動科学 4 年)
y-michi@geol.tsukuba.ac.jp
興野 純 (鉱物学)
kyono@geol.tsukuba.ac.jp