Nagasawa H. Trace element partition coefficient in ionic crystals. Science 152, 767-769 (1966).

何をやって何が分かった

- イオン性物質を溶媒としたtrace elementの固・液分配実験を行い，元素の分配が格子欠陥の理論に基づき定式化できることを示した

図の紹介

図1　実験装置

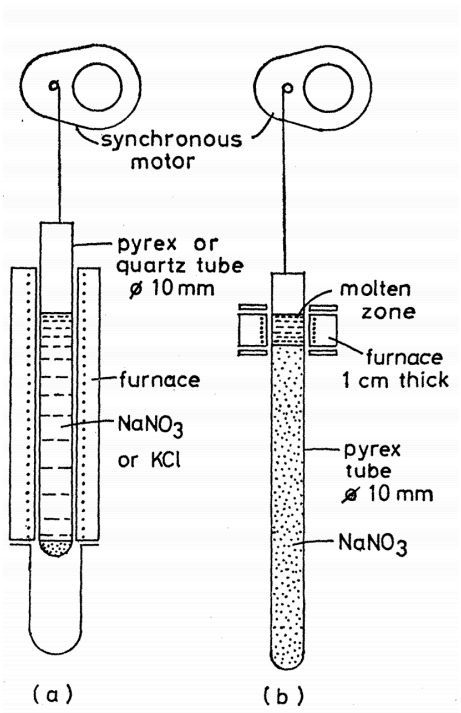


Fig. 1. Apparatus for determining partition coefficients. Arrangement of furnace and column for (*a*) partial crystallization and (*b*) zone melting.

使用したイオン性結晶とtrace:

NaNO3(三方晶系):Ag, K, Rb, Cs (ホストであるNaより大きい)

KCl (立方晶B1): Rb, Cs (ホストであるKより大きい)

Synchronous motor:シンクロナスモーターとも呼ばれ、交流電源の周波数によって決まる同期速度で回転する電動機．厳密な結晶化速度の測定のために使用．

やったこと:上から，少しずつ，試験管を下げていく．それを**10**回ほど繰り返す**(lowered phere on at a rate of 0.001 to 3 cm per hour until a few tenths)**．結晶化は，下から上に進んでいく．結晶化させたあと，**trace**量を分析する．

- なんでAgはZone melting法なのか．
  - ?

- 部分結晶法を用いた実験では，RbとCsは放射性トレーサーであるRb86とCs137を分析し、Kはフレームフォトメトリーで分析した。AgのNaNO3への分配係数は、ゾーン・メルティング法で結晶化させた粒を取り出し，エチレンジアミン四酢酸滴定法で決めている.

図2　Agのメルト中濃度の測定

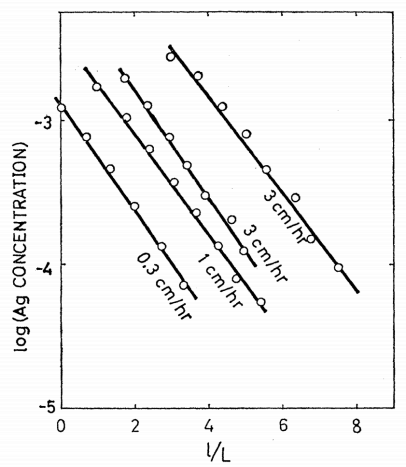


Fig. 2. Silver concentration plotted against l/L, where L is the width of molten zone, l is the position of the piece of crystal measured from the upper end. D is calculated from the equation $\log(C/C_0) = 0.4343 \cdot D(l/L)$, where C and C_0 are the concentrations of Ag at 1 and 1 = 0, respectively.

lは試験管の上側からの距離，Lは融けた領域の幅．図中の数字は，サンプルを上げ下げする速度(Lをほぼ一位に決める)．速いとLは小さい(結晶の縁しか溶けない).

- 実験条件の整理
  - 硝酸銀は159.6 °Cで六方晶系へ転移，212 °Cで溶融，分解温度444℃
  - 硝酸ナトリウムの融点は308℃
  - 硝酸ナトリウムは，溶けてどんどん下に行くことになる
    - 連続的に，濃度が下がりながら減少していく
- これでDが決まる理由が少しわからない
  - 連続して分配反応するから，微分方程式を解くとこの形になりそう.
  - 分配比を一定としたとき，この立式だと濃度が傾きとして上手く決まるはず.

図3　結晶成長速度と分配係数の関係

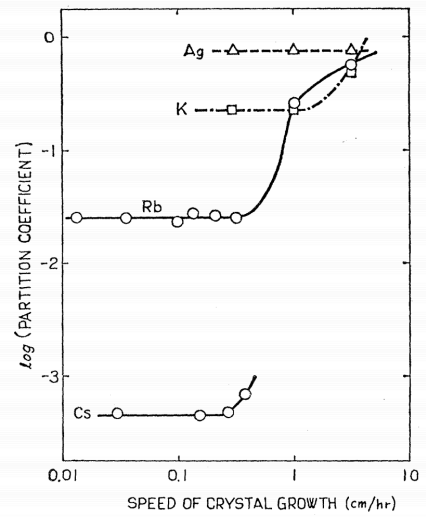


Fig. 3. Partition coefficients in $NaNO_3$ versus the speed of crystal growth. The speed of crystal growth is measured by the rate of the movement of the boundary between the two phases.

結晶化速度が速いと，分配比は小さくなりやすい(同じ濃度→分配は1になりやすい)
→横軸を結晶成長速度にすると，右側で非平衡になっている
ということは，モーターの速度の遅い平坦なところだけが，正しい平衡係数を与えている.

図4　濃度と分配係数の関係

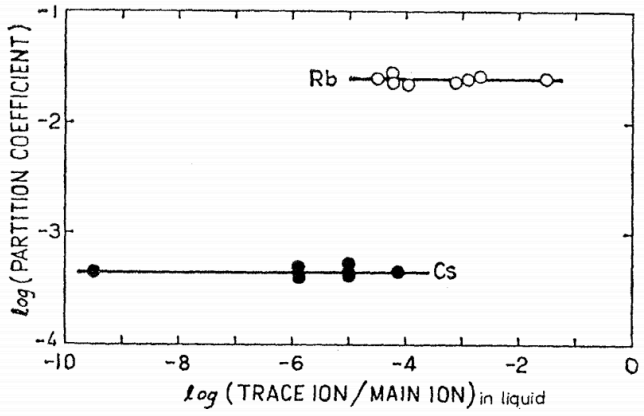


Fig. 4. Partition coefficients in $NaNO_3$ plotted against trace element concentration in initial liquid.

今度の横軸は，液体中のtracerのイオン濃度.
→様々な濃度の幅をとっても，平衡が達成されている限りは，同じ分配係数が求まる事がわかる
.

- 非平衡の実験は面白い．高圧実験でも，横軸をsにとって拡散時間をだすアプローチが必要になる局面があるかも．気をつけておくべき.

図5　NaNO3を溶媒とする場合の，Naとの置換における，微量元素分配

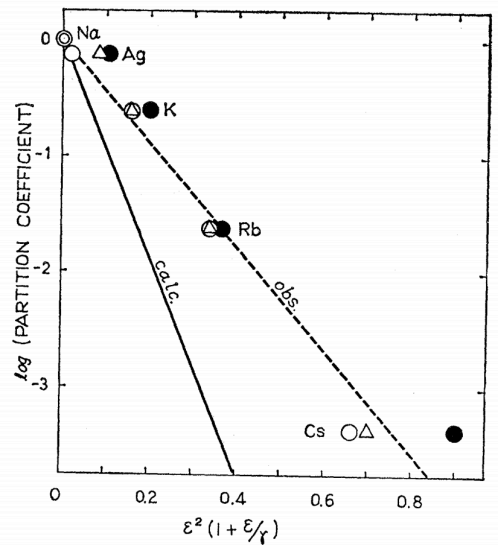


Fig. 5. Effect of ionic radii on partition coefficients in $NaNO_3$. Values are given for ionic radii of Goldschmidt, Pauling, and Ketelaar (*4*). Open circles, Goldschmidt data: closed circles, Pauling data; open triangles, Ketelaar. Theoretical line is calculated with the value of $T = 600°K$, and on the assumption that $\kappa = 4.4 \times 10^{-12}$ $cm^2/dyne$ at $600°K$ and $\sigma = 0.25$.

横軸は，母相のイオン(Na)からのズレを表したもの．rがNaイオンの半径で，その差分がε．
実験した値の分析値はobs，それ以外はcalc．本来，この式は．上凸の放物線になるはずだが，直線を仮定したモデルになっている．(obsは，パラボラっぽくなっている)
Calcは次のように計算している．

モデルの構築 (以下，スキップ)：
まず，配置のエントロピーを求める．

$$Sl = kT\,ln(1/N_a!\ N_b!)\ (1a)$$

$$Sc = kT\,ln(M!/M_a!\ M_b!)(1b)$$

液相と固相の平行が成り立つとき，

$$(\partial G/\partial M_b)_p = (\partial H/\partial M_b)_p - T(\partial S/\partial M_b)_p = 0\ \ (2)$$

が成り立つ．これは，ギプスエネルギーの微分を等圧のもとで書き下して，それを∂M_b(traceのモル数)で割っただけなので，式(2)は当たり前の式．
このとき，$(\partial H/\partial M_b)_p$は，

$$(\partial H/\partial M_b)_p = (\partial E/\partial M_b)_p + P(\partial V/\partial M_b)_p$$

で．左辺第二項は微小ゆえにおとせる(bが増えても，Vの体積増加率はない)と考えられるので，$(\partial H/\partial M_b)_p = (\partial E/\partial M_b)_p$ となる．これを(2)代入すると，

$$(\partial E/\partial M_b)_p = T(\partial S/\partial M_b)_p$$

分配係数Dは，Mb(trace)がMa(溶媒)に対して微小なので(M_b/M_a)/(N_b/N_a)とかける．1について，∂Sを計算すると，

$$kTlnD = -(\partial E/\partial M_b)_p$$

となる[1]. なので, $(\partial E/\partial M_b)_p$を求めれば良い.

ここで, $(\partial E/\partial M_b)_p$は, 半径$r_0(1+\varepsilon)$の均質な等方性物質の球体が, 同じ物質の無限ブロックの中の半径r_0の球状の穴に押し込まれるときに必要なエネルギー(ひずみのエネルギー)であると仮定する. このとき, イオンの置換によって弾性変位uが発生する。

u = Ar for r ≦ R

u = Br/r^2= -B grad(l/r) for r≧R

※AとBは定数、Rは置換された球体と外側の素材との境界

ここから, energy density W(r)を求め(ポテンシャルみたいなもの), rにたいして積分すると, trace elemtrntが∂M_b入ることによるエネルギー変化Uが求められる.

Uは, uの関数が異なるので, U1とU2に分けて積分すると下記の通り(田川的には, ここの式がわかっていない...).

U_1= 6πr_0^3(γ-1)^2/(κγ^2)×ε^2 (1 + ε/γ)　　0からRまでの積分

U_2= 6πr_0^3(γ-1)/(κγ^3)×ε^2 (1 + ε/γ)　　Rから∞までの積分

U = U1 + U2であり, これは$(\partial E/\partial M_b)_p$にほかならない. よって,

$$lnD = -U/kT$$

となり, 格子欠陥の中に元素MbをおいたときのひずみのエネルギーによりDが表されることが示された.

ここで求められたDの値がTable 1やこの図の中に現れるcaclである.

- 三種類のイオン半径があるが, ゴールドシュミットのほうが一義的らしい. ポーリングやアレニウスのイオン半径は, 経験的パラメタが多く矛盾が多くなっているらしい.
  - その問題を乗り越えるために, ゴールドシュミットと同様の思想を発展させて作られたのが, シャノンのイオン半径である.
  - Goldschmidtのイオン半径は, 放物線に近いことに注意.
- なぜ, obsとcalcがずれるのか
  - 結晶が, cubicではないので, ひずみエネルギーが等方的ではない. だから, ずれる？

[1] ここの計算の追試を実施中. Tが一つ多くらならないか？スターリングの近似でうまくいく？

図6　KClを溶媒とする場合の，Kとの置換における，微量元素分配

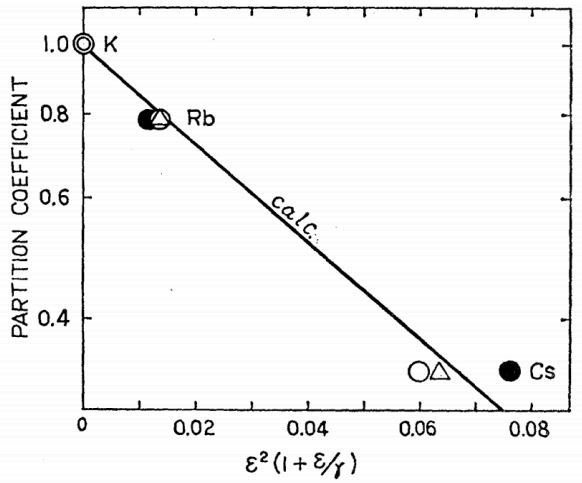


Fig. 6. Effect of ionic radii on partition coefficients in KCl. Values are given for ionic radii of Goldschmidt, Pauling, and Ketelaar. Symbols as in Fig. 5. Theoretical line is calculated with the value of $T = 1100°K$, and on the assumptions that $\kappa = 7.9 \times 10^{-12}$ cm²/dyne (5) at 1100° K, and $\sigma = 0.25$.

同様に同じ事をKClに対して行うと，calcとobsがかなりよく一致する．ただし，縦軸の幅が小さいことに注意．硝酸銀のほうが，実験系としては優れている (パラボラが見やすいことになる．)

- ～～～
  - ～～～～

まとめ

この論文は，小沼ダイアグラムの右側(大きいイオンが置換する場合)について，微量元素の分配の本質が，格子欠陥の理論にあることを示した．

小沼ダイアグラムの背景にある中心仮説は，

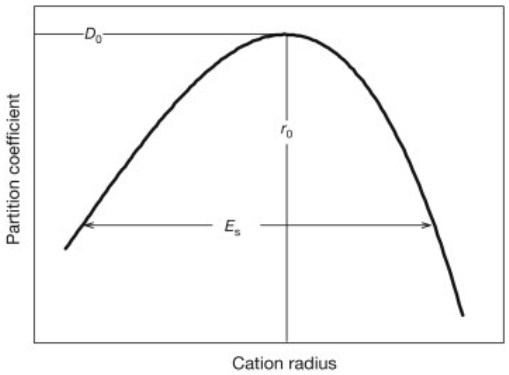
1. PC-IR図に出現する曲線をイオンの電荷別に見たときに，互いにほぼ平行な下向きの放物線を作ると解釈し，
2. その放物線の最高点は，鉱物(のとある原子サイト)に特有な”最も好ましい”イオン半径に対応する．

という点である (松井義人・坂野昇平編「岩石鉱物の地球化学」より引用)．
Nagasawa 1996の論文は，放物線の右側(球状のイオンがイオン自身より小さなサイトに押し込まれる場合)の分配の話である．この場合の格子のひずみエネルギーを計算し，押し込められるイオン半径が大きくなるにつれてイオンが入りにくくなり，分配係数が減少することを定量的に示した．さらに，イオン結晶であるNaNO3やKCl中における元素分配の結果とこの結果を参照すると，概ね一致することが示された．

逆に，置換されるイオンの方が大きい場合(**trace**の方が小さい場合，すなわち，頂点の左側)には，どうなるのだろうか．これについては，Brice (1975)によって，定式化された．

その後，この法則は本論文とBrice (1975)を組みあわせとBlundy & Wood (1994 *Nature*)において，結晶格子サイトの大きさと弾性のみで下記のように書き下せるということが提示された(PC-IR図の一般式)．

$$D_{\mathrm{i}} = D_{\mathrm{o}} \exp\left(\frac{-4\pi E_{\mathrm{s}} N_{\mathrm{A}} \left(\frac{r_{\mathrm{o}}}{2} (r_{\mathrm{o}} - r_{\mathrm{i}})^2 - \frac{1}{3} (r_{\mathrm{o}} - r_{\mathrm{i}})^3 \right)}{\mathrm{RT}} \right)$$



図は，3.11 - Trace Element Partitioning: The Influences of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure, and Temperatureより．