ガーネット構造における近接陽イオン間斥力の重要性

Significance of the neighboring cation-cation repulsion in garnet structure

中塚 晃彦 (Akihiko NAKATSUKA)*

Crystal chemistry and structure of garnets are reviewed with special attention to the cation-cation repulsion across the shared edges of polyhedra. The cation-cation repulsion plays an important role in the stability of garnet structure, and this effect is the most prominent between tetrahedral and dodecahedral cations. The magnitude of the cation-cation repulsion is closely related to the degree of polyhedral distortion, based on the difference in length between the shared and the unshared edges in polyhedra, due to the structural geometric restriction. Especially, the cation-cation repulsion increases in garnet solid solutions owing to the decrease in the shielding effect when the structural geometric restriction brought by the substitution of the cations with different sizes forcibly stretches the shared edges compared with the unshared ones. This is a factor to destabilize the crystal structure. Both the tendency of cation distribution in $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)- $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG) system and the symmetry in $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $MgSiO_3$ system change with the compositional variations in these solid solutions. These changes are the good examples of the destabilization of the crystal structures due to the effect of the cation-cation repulsion.

Keywords: Garnet, Solid solution, Cation-cation repulsion, Shielding effect, Structural geometric restriction, Polyhedral distortion, Cation distribution, Symmetry change

I. はじめに

地球を構成している鉱物の大部分は固溶体を形成している。その中でもガーネット固溶体は地殻およびマントルの主要構成鉱物の一つであることから、地球内部の構造・物質構成・ダイナミックスを解明するための重要な鍵を握っている (Hatch and Ghose, 1989; McMillan *et al.*, 1989; Wang *et al.*, 1993)。また、光アイソレーターとして脚光を浴びた Bi 置換 YIG ($Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$) やレーザー素子として注目されてきた Nd 置換 YAG ($Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$) に代表されるように、ガーネットの固溶体効果は実用材料として興味深い磁氣的・光学的性質を生む (Maziewski, 1990; Gomi, 1991; 安斎ら, 1998)。このように、ガーネット固溶体の相変化や物性の発生原因を解明することは、地球科学から材料科学・固体物理に及ぶ幅広い分野で重要な研究課題である。それらの発生原因を解明するためには、ガーネット固溶体の結晶化学すなわち原子レベルでのミクロ構造 (原子間距離, 陽イオン分布, 配位環境, 原子の熱振動

や位置のゆらぎ等) の正確な理解が必要不可欠である。

ガーネットの結晶化学は、1960 年代から 1970 年代にかけて、極めて精力的に研究された (Zemann, 1962; Born and Zemann, 1964; Gibbs and Smith, 1965; Fischer *et al.*, 1966; Marezio *et al.*, 1968; Novak and Gibbs, 1971; Meagher, 1975)。特に Novak and Gibbs (1971) は、ケイ酸塩ガーネットの結晶化学を体系的にまとめ上げ、ガーネット構造は近似的に単純な剛体球イオンモデルで説明が可能であり、構成イオンのサイズがもたらす幾何学的な制約のもとで線形的に変化すると考え、回帰解析から格子定数をイオン半径の関数として表した。その後、ケイ酸塩以外のガーネットにも適応できるように改良され、種々の回帰方程式が提唱された (Hrichova and Feixova, 1971; Novak and Colville, 1975; Langley and Sturgeon, 1979)。このように、Novak and Gibbs (1971) の研究以来、ガーネット構造を決定している主たる要因はイオン半径 (すなわち、第一近接の陽イオン-酸素間および酸素-酸素間の相互作用) であると考えられてきた。しかし、実際には、ほとんど全ての系

(平成 13 年 2 月 23 日受付, 平成 13 年 11 月 9 日受理)

*山口大学工学部機能材料工学科, 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai 2-16-1, Ube 755-8611, Japan E-mail: tuka@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp

のガーネット固溶体において、その格子定数の組成依存性は上述の線形的な回帰方程式に厳密には従わず、Vegard 則からの系統的なずれを示す (例えば Fischer *et al.*, 1966; Geiger *et al.*, 1987; Ganguly *et al.*, 1993; Koziol, 1990; Ungaretti *et al.*, 1995)。格子定数は結晶構造の安定性を集約した重要なパラメータであることから、このずれはイオン半径以外の要因もガーネット構造の安定性を決定する重要な因子として無視できないことを示している。筆者らは、単結晶による X 線回折法 (平均構造解析) と固溶体や非晶質の構造研究に有力な XAFS 法 (局所構造解析) を相補的に用いて、様々な系のガーネット固溶体の結晶化学的研究を行い (Nakatsuka *et al.*, 1995; Yoshiasa *et al.*, 1997; Nakatsuka *et al.*, 1999a; Nakatsuka *et al.*, 1999b), 近接陽イオン間斥力がガーネット構造の安定性に重要な役割を果たしていることを明らかにしてきた。

本稿では、有意な近接陽イオン間斥力がガーネット中に存在していることを示し、さらに、筆者らがこれまでにを行った YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)-YGG ($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 系と $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 系ガーネット固溶体を中心に、ガーネット構造の安定性、特に組成に対する構造変化 (陽イオン分布や対称性の変化) に及ぼす近接陽イオン間斥力の影響について述べる。

II. ガーネットの結晶構造

ガーネットの一般式は $^{\text{VIII}}\text{A}_3^{\text{VI}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{C}_3\text{O}_{12}$ ($Z=8$) で表され、その結晶構造は Menzer (1926) によって初めて決定された。立方晶ガーネットの結晶構造は空間群 $Ia\bar{3}d$ (No. 230) に属し、陽イオン A, B, C はそれぞれ特殊位置である $24c$ -site [8 配位席; 原子座標 (0.125, 0, 0.25)], $16a$ -site [6 配位席; 原子座標 (0, 0, 0)], $24d$ -site [4 配位席; 原子座標 (0.375, 0, 0.25)] に位置し、酸素イオンのみが一般位置 $96h$ -site [原子座標 (x, y, z)] を占有している。Figure 1a および Figure 1b に示すように、これら陽イオン A, B, C は、それぞれ十二面体的 (歪んだ cube としてよく記載される)、八面体的、四面体的に酸素によって配位されている。四面体と八面体はそれぞれ 2 つおよび 6 つの十二面体と稜を共有しており、十二面体は 2 つの四面体と 4 つの八面体そして 4 つの他の十二面体と稜を共有している。稜共有によって交互に結合した四面体と十二面体は、互いに垂直な 3 つの a 軸に平行に連なっている。さらに、四面体と八面体は互いに全ての頂点を共有することによって交互に結合しており、これがガーネットの密な三次元的フレームワークを形成している。ところが、八面体どうしには何の結合関係もない。同様に、四面体どうしにも何の結合関係もなく、このためケイ酸塩ガーネットはオルソケイ酸塩に分類される。酸素イオンは、結晶学的にすべて等価であり、2 つの A イオン、1 つの B イオン、1 つの C イオンによって、ほぼ四面体的に配位されている。また、4 配位席 (C -O) および 6 配位席中 (B -O) の結合距離はすべて等価であるが、8 配位席は 2 つの非等価な結合距離をもつ [A -O(1), A -O(2)]

Fig. 1. (a) The polyhedral configuration of cubic garnet structure projected on (010) (after Novak and Gibbs, 1971). (b) A portion of cubic garnet structure (after Novak and Gibbs, 1971). A, dodecahedral cation; B, octahedral cation; C, tetrahedral cation; Oxy, oxygen.

(Fig. 1b)。

以上のようなイオン配置をもつ立方晶ガーネットは僅かな原子変位によって低対称化しうる。接触変成鉱床や接触交代鉱床中で産出されるグロシュラー ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)-アンドラダイト ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) 系ガーネット固溶体 (グランダイト系列) でしばしば観察される複屈折 (Stose and Glass, 1938; Ingerson and Barksdale, 1943; Allen and Fahey, 1957; Bloom, 1975; Takéuchi and Haga, 1976; Hariya and Kimura, 1978; Takéuchi *et al.*, 1982) の原因は 6 配位席中での陽イオン秩序化を伴う低対称化であることを、Takéuchi and Haga (1976) が単結晶 X 線構造解析によって初めて実証して以来、これまでに多くの低対称ガーネットが報告されてきた。ガーネットの対称性変化を体系化した Takéuchi *et al.* (1982) によれば、空間群 $Ia\bar{3}d$ をもつ立方晶ガーネットは Figure 2 に示した subgroup を辿って低対称化し、6 配位席中に固溶している 2 種類の陽イオンのサイズが似ている場合は空間群 $Fddd$ (斜方晶) あるいは $I\bar{1}$ (三斜晶) を、サイズが大きく異なっている場合には空間群

Fig. 2. Series of subgroups of the space group $Ia\bar{3}d$ (after Takéuchi *et al.*, 1982).

$I4_1/a$ (正方晶) をとると考えられている。前者はグランダイト系列のガーネット固溶体に多く見られる。後者は高圧相に多く見られ、その例として CaGeO_3 [$^{\text{VIII}}\text{Ca}_3^{\text{VI}}(\text{CaGe})^{\text{IV}}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; Prewitt and Sleight, 1969], CdGeO_3 [$^{\text{VIII}}\text{Cd}_3^{\text{VI}}(\text{CdGe})^{\text{IV}}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; Prewitt and Sleight, 1969], MnSiO_3 [$^{\text{VIII}}\text{Mn}_3^{\text{VI}}(\text{MnSi})^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$; Fujino *et al.*, 1986], MgSiO_3 [$^{\text{VIII}}\text{Mg}_3^{\text{VI}}(\text{MgSi})^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$; Angel *et al.*, 1989] を挙げることができる。また、6 配位席だけでなく 8 配位席中でも陽イオン秩序化を生じている例も報告されており (Griffen *et al.*, 1992; Hazen *et al.*, 1994), $I4_1/a$ の空間群を持つ高圧ガーネット $^{\text{VIII}}(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{2.51})^{\text{VI}}(\text{MgSi})^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Hazen *et al.*, 1994) はその典型的な例である。

遷移金属を含む場合、協同 Jahn-Teller 効果や磁歪などが原因で、陽イオン秩序化を伴わずに対称性が低下するガーネットもある。協同 Jahn-Teller 効果のため低対称化する例として、 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (空間群 $I4_1/a$) (Kazei *et al.*, 1982; Heinemann and Miletich, 2000) と $\text{Ca}_3\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ (空間群 $I4_1/acd$) (Armbruster *et al.*, 2001) が報告されている。また、ほとんど全ての希土類系ガーネットにおいて、立方晶($Ia\bar{3}d$) の禁制反射である $\{222\}$ 反射と $\{666\}$ 反射が観測されることから真の対称性として $R\bar{3}$ が示唆された (Chenavas *et al.*, 1978; Popma *et al.*, 1974; Dong and Kunquan, 1991) が、Guillot *et al.* (1990) によって上述の禁制反射の原因は多重散乱によることが確かめられた。しかしながら、 $\text{YbIG}(\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$, $\text{DyIG}(\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$, $\text{HoIG}(\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ などのフェリ磁性体であるいくつかの希土類鉄ガーネットでは、フェリ磁性キュリー点以下の低温で生じる磁歪のため、 $R\bar{3}$ へ対称性が低下することが示されている (Syet, 1974; Syet, 1975; Rodic and Guillot,

1990)。例えば、 YbIG の $Ia\bar{3}d$ から $R\bar{3}$ への転移点は約 100 K であるとされている (Syet, 1975; Rodic and Guillot, 1990)。

このように、協同 Jahn-Teller 効果や磁歪などの付加的な要因をもつ場合を除いて、これまで報告されてきた全ての低対称ガーネットは、低対称化に伴って席分裂した非等価な 6 配位席あるいは 8 配位席中で、部分的ないしは完全な陽イオン秩序化を伴っている。ところが最近筆者らは、空間群 $I4_1/acd$ をもち、陽イオン秩序化を伴わない $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 系の低対称ガーネットを見出した (Nakatsuka *et al.*, 1999b)。

III. 立方晶ガーネットにおける近接陽イオン間斥力

一般に、ガーネットのような配位多面体間で共有稜をもつ構造では、共有稜を挟む陽イオン同士の接近を招く。Pauling の第 3 則 (Pauling, 1929) あるいはその拡張則である Pauling-Kamb 則 (Kamb, 1968) や Pauling-Baur 則 (Baur, 1972) に見られるように、この陽イオン間斥力による不安定化を回避するために、陽イオン同士はできるだけ離れようとし、それと同時に共有稜を形成している酸素イオンが陽イオン間に入り込むことで陽イオン間斥力を緩和している [遮蔽 (シールドイング) 効果]。その結果、共有稜は非共有稜よりも短くなり、配位多面体は歪む。ガーネットにおいて、陽イオン間距離と電荷の組合せを考慮すれば、共有稜を挟む陽イオン間の斥力は 8 配位-8 配位間 < 6 配位-8 配位間 < 4 配位-8 配位間の順に強くなる。特に、4 配位席と 8 配位席の陽イオン間距離が陽イオン間距離の中で最小であり、両陽イオンの電荷の組合せが共有稜を挟む他の陽イオン間のものよりも大きいため、陽イオン間斥力

Fig. 3. The section of the difference Fourier map on the plane which contains the tetrahedral cation (Si), the dodecahedral cation (Mg) and the two oxygens forming a tetrahedral shared edge in ${}^{\text{VIII}}\text{Mg}_3{}^{\text{VI}}(\text{Al}_{1.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}){}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet (after Nakatsuka *et al.*, 1999b). The atomic positions are denoted with small solid circles (●). The contour interval is $0.2 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. Positive contours are solid lines. Negative and zero contours are short and long dashed lines, respectively. Solid triangles (▲) denote the maxima of positive residual peaks assigned to the non-bonding molecular orbitals which are essentially formed only from the atomic orbital $\text{O}(2p)$.

は4配位席と8配位席の陽イオン間で最も強く作用している (Gibbs and Smith, 1965)。この4配位席と8配位席の陽イオン間斥力に対する遮蔽効果を、 ${}^{\text{VIII}}\text{Mg}_3{}^{\text{VI}}(\text{Al}_{1.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}){}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 組成をもつガーネット固溶体 (立方晶) を例として、Figure 3に示した差電子密度図 (差フーリエ図) 上で見てみよう。4配位イオン (Si^{4+}) と8配位イオン (Mg^{2+}) そして共有稜を形成している2つの酸素イオンは同一平面上にあり、Figure 3はこの平面上の差電子密度を示している。Brown and Shannon (1973) の式に従って、この平面上に存在する ${}^{\text{VIII}}\text{Mg}-\text{O}(1)$ 結合と ${}^{\text{IV}}\text{Si}-\text{O}$ 結合の共有結合性を結合原子価 (Bond valence) から見積ったところ、それぞれ18.3%および53.5%であり、 ${}^{\text{IV}}\text{Si}-\text{O}$ 結合は ${}^{\text{VIII}}\text{Mg}-\text{O}(1)$ 結合よりもはるかに大きな共有結合性をもつ。すなわち、このことは、Mgの原子軌道よりもSiの原子軌道の方が、差電子密度分布に表れている分子軌道の形成に、より大きく寄与していることを示している。実際、DV- $X\alpha$ 法によって計算された SiO_4^{4-} クラスターの分子軌道 (足立, 1991) が Figure 3の差電子密度図と類似していることから、Figure 3の差電子密度分布は主にSiとOの原子軌道間の相互作用によりできた分子軌道によって近似的に説明されうる。 SiO_4^{4-} クラスターの各分子軌道の形成に寄与している原子軌道成分の占有率 (足立, 1991) を考慮する

Fig. 4. Thermal motion of dodecahedral, octahedral, tetrahedral and oxygen atoms in ${}^{\text{VIII}}\text{Mg}_3{}^{\text{VI}}(\text{Al}_{1.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}){}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet projected on (010) (after Nakatsuka *et al.*, 1999b). Atoms are drawn as ellipsoids of 99% probability (ORTEP; Johnson, 1965).

と、図中の (▲) 印で示した電子密度のピークは、ほとんど酸素の $2p$ 軌道のみを主成分とする非結合性分子軌道 ($1e$, $5t_2$, $1t_1$) であると考えられる (Nakatsuka *et al.*, 1999b)。共有稜が短くなることによって、この分子軌道どうしが重なり、4配位イオンと8配位イオンとの間の場に電子密度の高まりをつくっている。主にこの電子密度の高まりが、陽イオン間の斥力を緩和していると考えられる。同様な現象が、石英の高圧相であるスティショバイト (SiO_2 ; ルチル型構造) の稜共有した SiO_6 八面体間でも観測されている (Hill *et al.*, 1983)。この電子密度の高まりが遮蔽効果に寄与していることは、既に Tossell and Gibbs (1977) によって、 SiO_4 四面体と MgO_6 八面体間で稜共有した $\text{H}_{10}\text{MgSiO}_8$ の分子軌道計算から予測されていた。

このような遮蔽効果はエネルギー的に好ましい状態をつくりだすが (Tossell and Gibbs, 1977; Hill *et al.*, 1983), それでもなお、ガーネットの4配位席と8配位席の陽イオン間に有意な斥力が存在していることが各原子の熱振動の様子から分かる。その一例として、同じ $\text{Mg}_3(\text{Al}_{1.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ガーネット固溶体の熱振動楕円体を Figure 4に示す。原子の熱振動の様子はその席対称と配位環境に大きく依存するが、陽イオンと配位子である陰イオンとの相互作用のため、一般に熱振動の振幅は結合方向で最も小さくなる。Figure 4に見られるように、6配位イオンの熱振動はこの一般的な傾向にほぼ近い傾向を示している。ところ

が、4 配位イオンと 8 配位イオンの熱振動は結合方向よりも四面体と十二面体との共有稜に垂直な方向すなわち両陽イオン間方向に制限され、熱振動の振幅はこの方向で最も小さくなっている。これまで報告されてきたガーネット (例えば、Novak and Gibbs, 1971; Meagher, 1975; Armbruster *et al.*, 1992; Nakatsuka *et al.*, 1995; Pavese *et al.*, 1995; Ross II *et al.*, 1996; Nakatsuka *et al.*, 1999a; Nakatsuka *et al.*, 1999b) の異方性温度因子から熱振動楕円体の向きを求めたところ、この傾向はほとんど全てのガーネットに共通な特徴である。これは、4 配位イオンと 8 配位イオンの接近を回避していることを示しており、両陽イオン間で強い相互作用が存在していることを示している。

回折法と EXAFS 法から求めた温度因子 (Debye-Waller 因子) を比較することにより、原子の熱振動に関するさらに詳細な情報を得ることができる。上述の熱振動楕円体に見られるように、回折法により求めた温度因子は一原子に対する平均二乗変位 (MSD) を表している。それに対して、EXAFS 法から求めた温度因子は特定原子 (吸収原子) から見た近接原子 (後方散乱原子) の熱振動すなわち平均二乗相対変位 (MSRD) を表している。この両者を比較することにより、吸収原子と後方散乱原子との間の局所振動における相関を決定でき、その関係は次式で表せる (Beni and Platzman, 1976; Ishii, 1992; 石井, 1994)。

$$\begin{aligned}
 \text{MSRD}_{A-B} &= \text{MSD}_A + \text{MSD}_B - 2\text{DCF}_{A-B} \\
 \text{MSD}_i &= \langle (\hat{\mathbf{R}}_{A-B} \cdot \delta \mathbf{u}_i)^2 \rangle; i = A, B \\
 \text{DCF}_{A-B} &= \langle (\hat{\mathbf{R}}_{A-B} \cdot \delta \mathbf{u}_A)(\hat{\mathbf{R}}_{A-B} \cdot \delta \mathbf{u}_B) \rangle; \delta \mathbf{u}_i = \mathbf{u}_i - \langle \mathbf{u}_i \rangle
 \end{aligned}$$

ここで、 DCF_{A-B} は変位相関関数である。また $\mathbf{u}_i$ は A 原子あるいは B 原子の変位、 $\hat{\mathbf{R}}_{A-B}$ は A-B 原子間方向の単位ベクトル、 $\langle \dots \rangle$ は熱的平均を表している。吸収原子と後方散乱原子との間の原子振動における相関の程度は、 $2\text{DCF}_{A-B}/(\text{MSD}_A + \text{MSD}_B)$ 比によって見積ることができる (Yoshiasa *et al.*, 1997)。 $\text{VIIIY}_3\text{VIFe}_2\text{IV}(\text{Fe}_2\text{Ga})\text{O}_{12}$ の陽イオン分布をもった YIG-YGG 系ガーネット固溶体において、Ga の K 吸収端近傍で測定した EXAFS スペクトルを解析した結果、吸収原子である 4 配位席中の Ga^{3+} と後方散乱原子である 8 配位席中の Y^{3+} との $2\text{DCF}_{\text{Ga-Y}}/(\text{MSD}_{\text{Ga}} + \text{MSD}_{\text{Y}})$ 比は 0.60 であり、4 配位席中の Ga^{3+} と 6 配位席中の Fe^{3+} との比である $2\text{DCF}_{\text{Ga-Fe}}/(\text{MSD}_{\text{Ga}} + \text{MSD}_{\text{Fe}}) = 0.29$ と比べて、2 倍もの大きな相関があることを示している (Yoshiasa *et al.*, 1997)。相関したイオン間の熱振動が同位相的であれば、EXAFS 法から求めたイオン間距離と回折法から求めたものとは同程度の距離を示すが、反位相的であれば、EXAFS 法から求めたイオン間距離の方が大きく見積もられる (Fig. 5)。上記の EXAFS データは常温で測定されたため、EXAFS 法と回折法から得られた陽イオン間距離の差は熱振動の位相を識別できるほど明瞭ではないが、熱振動の相関がより顕著に現れる高温では、EXAFS 法から求めた 4 配位-8 配位イオン間距離の方が回折法から求めたものよりも有意に大きい (未公表デー

Fig. 5. Schematic view for the short-range correlation of atomic thermal vibrations. d_{Diff} and d_{EXAFS} represent the interatomic distances that can be obtained from X-ray diffraction and from EXAFS, respectively.

Fig. 6. The relationship among the polyhedral volumes, the polyhedral edge lengths, the shielding effect and the cation-cation repulsion.

タ)。このことから、両陽イオン間の熱振動は反位相的であると言える。このような大きく相関した 4 配位-8 配位イオン間の反位相的な相対変位は、上で述べた両陽イオン間の強い斥力に関係していると考えられる。

IV. 近接陽イオン間斥力と幾何学的制約

立方晶ガーネットの各配位多面体は稜や頂点を複雑に共有し合い、その稜や頂点は結晶学的に等価なただ 1 つの酸素イオンによって形成されている。物理化学的条件 (温度・圧力・組成) が変化すれば、その酸素イオンは空間群が許容する範囲においてすべての原子間距離が同時に安定な距離を保てる方向に変位することになる。ここでは、このようなガーネットの幾何学的制約と上述の陽イオン間斥力との関係がガーネットのエネルギー的な安定性に対して如何に重要な役割を果たしているかについて、ガーネットの結晶構造の一般的特徴から述べる。本章以降で議論される結晶化学的考察はやや複雑であるので、Figure 6 に示したチャートを参照しながら議論の内容を追従していただきたい。

立方晶ガーネットの結晶構造において、上で示した 4 配位席と 8 配位席の強い陽イオン間斥力を避けるため、8 配位席における結晶学的に非等価な 2 つの結合距離のうち十

二面体と四面体との共有稜を形成する酸素との $A-O(1)$ 距離 (Fig. 1b) は、もう一方の結合距離である十二面体の非共有稜を形成する酸素との $A-O(2)$ 距離 (Fig. 1b) よりも長くなるはずである。ところが、実際は全てのガーネットにおいてその関係は逆であり、 $A-O(2)$ 距離の方が長い。これは、ガーネットの幾何学的な制約の下で $B-O$ 距離と BO_6 八面体の非共有稜の長さを安定な距離に保つためには、 $A-O(2)$ 距離の方が長くなる必要があるからと一般的に解釈されている (Zemann, 1962; Gibbs and Smith, 1965)。この見解は、 $A-O(1)$ 距離の方が長くなることによって 4 配位席と 8 配位席の陽イオン間斥力を回避することよりも、安定な原子間距離を保つ方が優先され、その方がエネルギー的に得ることを意味している。そのため、共有稜を挟む陽イオン間のうちで、ケイ酸塩ガーネットの場合の 4 価と 2 価のように電荷の組合せが最も大きな 4 配位席と 8 配位席の陽イオン間の距離は短くなるが、それと同時に CO_4 四面体の共有稜が幾何学的な要請により短くなる。このため、全てのガーネットにおいて、四面体の共有稜は非共有稜よりも常に短くなっている。その結果、強制的に遮蔽効果が強められ、両陽イオン間で生じる強い斥力は結晶構造が安定に保たれる程度に緩和されると考えられる。

このように 4 配位席と 8 配位席の陽イオン間斥力と幾何学的制約との関係は結晶構造の安定性に重要な役割を果たしている。ところが、第 III 章で議論した原子の熱振動挙動から理解できるように、他の陽イオン間斥力は構造の安定性に対して 4 配位席と 8 配位席の陽イオン間斥力ほど大きくは関わっていない。このことは、特に 6 配位席と 8 配位席の陽イオン間に関して、ウグランダイト系列に属するガーネットの結晶構造に反映されている。この系列のガーネットは、Pauling の第 3 則に反して八面体の共有稜が非共有稜よりも長いという点において、他のガーネットとは異なった特異な構造的特性をもつ (Born and Zemann, 1964; Novak and Gibbs, 1971; Meagher, 1975)。ウグランダイト系列のガーネットの 8 配位席を占めている Ca^{2+} のイオン半径が大きいために、8 配位席と 6 配位席との陽イオン間距離が十分に長くなり、その結果両陽イオン間の斥力がそれほど大きくは効かなくなっている。そのため、イオン半径の大きな Ca^{2+} が 8 配位席を占めることによってもたらされる幾何学的な制約によって八面体の共有稜の方が引き伸ばされても、結晶構造の安定性を維持できるのである。このように、ガーネットの共有稜と非共有稜の長さの関係は、陽イオン間斥力だけでなく、幾何学的な制約にも大きく依存している (Meagher, 1975)。八面体での共有稜と非共有稜の特異な関係を持っているウグランダイト系列のガーネットでさえも、上で述べたような短い $Ca-O(1)$ 距離によってもたらされる幾何学的な制約のために、 SiO_4 四面体の共有稜は非共有稜よりも短くなっている。そのため、依然強い 4 配位イオン (Si^{4+}) と 8 配位イオン (Ca^{2+}) との斥力をうまく緩和しているのである。

V. ガーネット固溶体の構造変化に及ぼす近接陽イオン間斥力の影響

以上述べてきた陽イオン間斥力が、元素置換によってもたらされるガーネット構造の幾何学的制約のもとで、陽イオン分布や対称性の変化に対して如何に重要な役割を果たしているかを筆者らの研究例に基づいて解説する。

1. $YIG(Y_3Fe_5O_{12})$ - $YGG(Y_3Ga_5O_{12})$ 系ガーネット固溶体の陽イオン分布

この系は、組成式 $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ と表せ、全組成領域にわたって空間群 $Ia\bar{3}d$ (立方晶) を保っており、連続固溶体を形成している。Figure 7 に示すように、単結晶 X 線構造解析から、その陽イオン分布は組成変化に伴って次の 3 つの領域に分けられる (Nakatsuka *et al.*, 1995)。

- (1) 領域 I ($0 \leq x \leq 1.6$): Ga^{3+} は 4 配位席のみを占有 [$^{VIII}Y_3^{VI}Fe_2^{IV}(Fe_{5-x}Ga_x)O_{12}$]
- (2) 領域 II ($1.6 < x < 3.8$): Fe^{3+} , Ga^{3+} とともに両席を占有 [$^{VIII}Y_3^{VI}(Fe_{2-p}Ga_p)^{IV}(Fe_{3-x+p}Ga_{x-p})O_{12}$]
- (3) 領域 III ($3.8 \leq x \leq 5.0$): Fe^{3+} は 6 配位席のみを占有 [$^{VIII}Y_3^{VI}(Fe_{5-x}Ga_{x-3})^{IV}Ga_3O_{12}$]

注目すべき点は、領域 I では x の増加 (Ga^{3+} 量の増加) に伴って Ga^{3+} が 4 配位席すべてを占有 ($x=3.0$) する前に、また領域 III では x の減少 (Fe^{3+} 量の増加) に伴って Fe^{3+} が 6 配位席すべてを占有 ($x=3.0$) する前に、 $x=1.6$ および $x=3.8$ 付近で陽イオン分布の傾向が変化することである。このような陽イオン分布の変化を示すことは、吸収原子近傍の配位環境の変化に敏感な XANES スペクトルの形状からも確かめられている (Yoshiasa *et al.*, 1997)。この陽イオン分布の変化に呼応して、各結合距離 (Fig. 7) および共有稜と非共有稜の長さの比 $[(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}]$ (Fig. 8) の組成依存性も、 $x=1.6$ と $x=3.8$ 付近で屈曲点をもつ。ここで、 $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ 比は、配位多面体の歪み (正多面体からのずれ) の程度の尺度として用いることができ、共有稜を挟む陽イオン間の斥力の程度すなわち遮蔽効果の程度に関係している。Figure 7 と Figure 8 に示した変化から、この系で見られる陽イオン分布に対する傾向の変化の原因は、次のように解釈される。領域 I において、 Ga^{3+} 量の増加 (x の増加) に伴ってイオン半径 (Shannon, 1976) のより小さな Ga^{3+} が 4 配位席のみへ集中 (四面体の収縮) することにより、結晶学的に等価なたった一つの酸素イオンが 4 配位席方向に変位し、立方晶ガーネットの幾何学的な制約によって全ての配位多面体の $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ 比が強制的に増加 (共有稜の長さが非共有稜のものに比べ増加) させられる。その結果遮蔽効果が弱まり、このままでは共有稜を挟む全ての陽イオン間の斥力 (4 配位-8 配位間, 6 配位-8 配位間, 8 配位-8 配位間) が増加していく結果となる。一方で、領域 III においても、 Fe^{3+} 量の増加 (x の減少) に伴いイオン半径のより大きな Fe^{3+} の 6 配位席のみへの集中 (八面体の膨張) によって、酸素イオンが 4 配位席方向に変位し、同様に、共有稜を挟む全ての

Fig. 7. Compositional dependence of the occupancy parameters and the cation-oxygen distances in $Y_3Fe_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}$ garnet solid solution (after Nakatsuka *et al.*, 1995). ◆, the occupancy parameter of $^{VI}Fe^{3+}$ on octahedral site; ▼, the occupancy parameter of $^{IV}Fe^{3+}$ on tetrahedral site; ◇, the occupancy parameter of $^{VI}Ga^{3+}$ on octahedral site; ▽, the occupancy parameter of $^{IV}Ga^{3+}$ on tetrahedral site. ●, the cation-oxygen distance on dodecahedral site; ■, the cation-oxygen distance on octahedral site; ▲, the cation-oxygen distance on tetrahedral site. The average values of the two nonequivalent cation-oxygen distances on dodecahedral site are plotted in the figure.

Fig. 8. Compositional dependence of $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ in each polyhedron in $Y_3Fe_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}$ garnet solid solution (after Nakatsuka *et al.*, 1995). ●, dodecahedron; ■, octahedron; ▲, tetrahedron. The ratio $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ in dodecahedron is plotted by the ratio of the edge length shared with different dodecahedron to the shortest length of the three nonequivalent unshared edges.

陽イオン間斥力 (4 配位-8 配位間, 6 配位-8 配位間, 8 配位-8 配位間) が増加していくことになる。このまま陽イオン間斥力が増加していけば、構造が保てなくなるので、このようなエネルギー的な不安定化を緩和するために、 $x = 1.6$ と $x = 3.8$ 付近で陽イオン分布の傾向を変え、幾何学的な制約に基づいて $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ 比を減少 (共有稜の長さを非共有稜のものに比べて減少) させることによって、遮蔽効果を強め、陽イオン間斥力を減少させる。これにより、結晶構造のエネルギー的な安定性が維持されていると考えられる。Figure 9 に示した格子定数の組成依存性は、この解釈を支持している。その組成依存性は Vegard 則からずれた上に凸な変化をし、陽イオン分布と原子間距離そして $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ 比の変化と同様に、 $x = 1.6$ と $x = 3.8$ 付近で屈曲点をもつ。領域 I における Ga^{3+} の増加 (x の増加) に伴う格子定数の減少率は領域 II におけるよりも小さく、領域 III における Fe^{3+} の増加 (x の減少) に伴う格子定数の増加率は領域 II におけるよりも大きい。立方晶ガーネットの格子定数変化が直接陽イオン間距離の変化を反映していることから、このような格子定数変化は、領域 I での Ga^{3+} の増加 (x の増加) あるいは領域 III での Fe^{3+} の増加 (x の減少) に伴う陽イオン間斥力の増大を避

Fig. 9. Compositional dependence of the lattice constant (a_0) in $Y_3Fe_5O_{12}$ – $Y_3Ga_5O_{12}$ garnet solid solution (after Nakatsuka *et al.*, 1995). □, Nakatsuka *et al.* (1995); ■, Fischer *et al.* (1966); ◆, Gilleo and Geller (1958).

けるために陽イオン間距離をできるだけ長くしようとする作用が働くが、領域 I から II あるいは領域 III から II へ組成が移行すると、遮蔽効果の増大による陽イオン間斥力の減少のため陽イオン間距離が短くなることが許されると考えることで理解できる。このような上に凸な格子定数の組成依存性が、ほとんど全てのガーネット固溶体で観測される。これとは逆に、YAG($Y_3Al_5O_{12}$)–YGG($Y_3Ga_5O_{12}$)系 (Nakatsuka *et al.*, 1999a) とグロシュラー ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$)–ハイドログロシュラー [$Ca_3Al_2(H_4O_4)_3$]系 (正路, 1974) の格子定数の組成依存性では、下に凸な変化をする。ここで挙げた YAG–YGG 系は、イオン半径がより小さな Al^{3+} が 6 配位席を優先的に、より大きな Ga^{3+} が 4 配位席を優先的に占有するという、Pauling の第 1 則 (半径比則) に反した非常に特異な陽イオン分布をもつガーネット固溶体である (Marezio *et al.*, 1968; Nakatsuka *et al.*, 1999a)。この特異な陽イオン分布は Ga^{3+} が Al^{3+} よりも強い共有結合性を持つために生じ、その結果、 Al^{3+} よりも大きなイオン半径をもつ Ga^{3+} が 4 配位席を優先することにより四面体が膨張する。その四面体の膨張による酸素イオンの変位は幾何学的な制約のもとで起こり、その変位によって生じる $(O-O)_{share}/(O-O)_{unshare}$ 比の減少すなわち遮蔽効果の増大 (陽イオン間斥力の減少) のため陽イオン間距離を短くでき、結果として、下に凸な格子定数変化が生じると解釈できる (Nakatsuka *et al.*, 1999a)。

2. $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $MgSiO_3$ 系ガーネット固溶体の対称性変化

マントル遷移層の主要構成鉱物である $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $MgSiO_3$ 系ガーネット固溶体では、 $MgSiO_3$ 成分の増加に伴い、6 配位席で $2Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Si^{4+}$ の置換が起こり、その構造式は $^{VIII}Mg_3^{VI}(Mg_xSi_xAl_{2-2x})^{IV}Si_3O_{12}$ と表せる。また、端成分である $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ($x=0.0$) は立方晶 ($Ia\bar{3}d$) であり、もう一方の端成分である $MgSiO_3$ ($x=1.0$) は正方晶 ($I4_1/a$) である (Kato and Kumazawa, 1985; Sawamoto,

Fig. 10. Compositional dependence of molar volume in $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $MgSiO_3$ garnet solid solution (after Nakatsuka *et al.*, 1999b). ●, Nakatsuka *et al.* (1999b); ▲, Novak and Gibbs (1971); ◆, Angel *et al.* (1989); ○, Heinemann *et al.* (1997); □, Sinogeikin *et al.* (1997).

1987; Angel *et al.*, 1989; Parise *et al.*, 1996; Heinemann *et al.*, 1997)。従来、この系では、 $0.0 \leq x < 0.8$ の範囲まで $Ia\bar{3}d$ を保ち、 $x=0.8$ 付近で $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/a$ へと対称性が変化すると言われてきた。近年、正方晶相 ($I4_1/a$) で普遍的に見られる双晶形態 (Angel *et al.*, 1989; Hatch and Ghose, 1989; Wang *et al.*, 1993; Heinemann *et al.*, 1997) から、 $I4_1/a$ とは別の対称性をもつ正方晶相 ($I4_1/acd$) の存在の可能性が指摘されるようになった (例えば, Wang *et al.*, 1993) が、Heinemann *et al.* (1997) は $I4_1/acd$ 相の存在を否定した。しかし、最近、筆者らはこの系の固溶体単結晶を系統的に合成することに成功し、単結晶 X 線構造解析から、これまで報告されてきた $I4_1/a$ 相への対称性変化を示す $x=0.8$ 付近以外に、新たに $x=0.3$ 付近を境にして格子体積 (Fig. 10) や各結合距離 (Fig. 11) の組成依存性が不連続的な変化をすることを明らかにし、少なくとも $0.38 \leq x \leq 0.64$ の組成域の固溶体は $I4_1/acd$ 相であることを見出した。すなわち、 $MgSiO_3$ 成分の増加 (x の増加) に伴い $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/acd \rightarrow I4_1/a$ という一連の対称性変化を示す (Fig. 2 を参照)。この $I4_1/acd$ 相の原子位置は、立方晶からの極めて僅かなずれしか示さない。空間群 $I4_1/acd$ をもつ低対称ガーネットの場合、6 配位席はすべて結晶学的に等価であり、1 つしかない。つまり、この系のガーネット固溶体の場合、低対称化に伴って、唯一の置換サイトである 6 配位席中で陽イオン秩序化ができない。先に述べたように、協同 Jahn–Teller 効果や磁歪が起こるような場合を除いて、これまでガーネットの低対称化はサイズの異なる陽イオンの秩序化が原因であると考えられてきた (Takéuchi *et al.*, 1982; Fujino *et al.*, 1986; Angel *et al.*, 1989)。しかし、 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $MgSiO_3$ 系ガーネット固溶体において、陽イオン秩序化を伴わない $I4_1/acd$ 相が存在することから、これまで報告されてきた低対称ガーネットで見られる陽イオン秩序化は、低対称化の結果として生じたと考える

Fig. 11. Compositional dependence of the cation-oxygen distances in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 garnet solid solution (after Nakatsuka *et al.*, 1999b). ●, dodecahedral site; ■, octahedral site; ▲, tetrahedral site. The average values of the nonequivalent cation-oxygen distances in I_{41}/acd structure regarded as the equivalent ones in $Ia\bar{3}d$ structure are plotted for I_{41}/acd phase in the figure.

こともできる。もしそうなら、ガーネットの低対称化の起因力として別の要因を考える必要がある。そこで、陽イオン間斥力との関連から $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 系ガーネット固溶体で生じる $Ia\bar{3}d \rightarrow I_{41}/acd$ の対称性変化の原因を推察する。

イオン半径 (Shannon, 1976) を考慮すれば、 MgSiO_3 成分の増加に伴う $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ の置換によって、6 配位席である八面体の体積が増加する (Fig. 11)。本章 1 節 (YIG-YGG 系ガーネット固溶体) で述べたように、立方晶ガーネットにおける八面体体積の増加は幾何学的な制約から各配位多面体の $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ 比を増大させ、遮蔽効果を減少させる (すなわち、陽イオン間斥力の増加) (Nakatsuka *et al.*, 1995)。しかし、この系の固溶体の 4 配位イオン (Si^{4+}) と 8 配位イオン (Mg^{2+}) 間の距離はガーネットの中でも最も短い部類に入り (2.87 Å), Figure 4 に示したように両陽イオン間の斥力は元来非常に大きい。したがって、元来大きな Si^{4+} - Mg^{2+} 間の斥力をさらに八面体体積の増加による幾何学的な効果によって高めていくのは、結晶構造をエネルギー的に非常に不安定化させる要因となる。Figure 12 の $Ia\bar{3}d$ 相 (立方晶) 領域で見られる $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ 比が、YIG-YGG 系ガーネット固溶体の $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ 比 (Fig. 8) のように八面体体積の増加に伴って増加するのではなく、組成に関わらず一定であるのは、元来大きな Si^{4+} - Mg^{2+} 間の斥力のさらなる増大を避けるために、八面体体積が増加しても構造を安定に保てるだけの遮蔽効果を維持できるように酸素イオンが変位するためであると考えられる。この $Ia\bar{3}d$ 相 (立方晶) 領域

Fig. 12. Compositional dependence of $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ in each polyhedron in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 garnet solid solution (after Nakatsuka *et al.*, 1999b). ●, dodecahedron; ■, octahedron; ▲, tetrahedron. The ratios $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ in I_{41}/acd structure are calculated from the averaged values of nonequivalent $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}$ distances and those of nonequivalent $(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ distances in I_{41}/acd structure regarded as the equivalent ones in $Ia\bar{3}d$ structure. The ratio $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ in dodecahedron is plotted by the ratio of the edge length shared with different dodecahedron to the shortest length of the three nonequivalent unshared edges in $Ia\bar{3}d$ structure.

での一定な $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ 比 (Fig. 12) は構造安定性を保てるだけの遮蔽効果を維持するための限界値であることを示唆しており、このように大きく作用している陽イオン間斥力をできるだけ避けるために、 $Ia\bar{3}d$ 相領域の格子体積 (Fig. 10) は I_{41}/acd 相領域のものよりも MgSiO_3 成分の増加に伴って劇的な増加を示すと解釈される。そして、 $Ia\bar{3}d \rightarrow I_{41}/acd$ の対称性変化と同時に、僅かではあるが各配位多面体の $(\text{O}-\text{O})_{\text{share}}/(\text{O}-\text{O})_{\text{unshare}}$ 比が減少することによって陽イオン間斥力を減少させ、その結果、格子体積の減少 (すなわち、陽イオン間距離の減少) が許されたと考えれば、この系の構造の組成依存性を理解できる。この低対称化に伴い、 I_{41}/acd 相の非等価な 2 つの 4 配位席のうち 1 つは対称中心を失う。さらに、6 配位席は立方晶のときと同じく自由度の全くない原子座標のままであるが、それぞれ 2 つずつある 4 配位席と 8 配位席のうち 1 つずつが立方晶の原子座標からずれる (両者とも x 座標のみ自由度をもつ)。これらの状況証拠から考えると、 $Ia\bar{3}d$ 相において MgSiO_3 成分の増加に伴って増大した陽イオン間斥力が軌道を変形させ、その結果誘発される変位分極が $Ia\bar{3}d \rightarrow I_{41}/acd$ への対称性変化の原因として示唆される。すなわち、その増大した陽イオン間斥力の緩和によって結晶構造を安定化させるために、そのような軌道の変形が遮蔽効果

を高める方向 (非共有稜と比べて共有稜を短くする方向) に起こり、4 配位席と 8 配位席の原子位置に関して融通の利く $I4_1/acd$ へ対称を低化させていると考えられる。

VI. おわりに

本稿では、いくつかのガーネット、特にその固溶体を例にして、それらの結晶構造変化に及ぼす陽イオン間斥力の重要性について紹介した。ガーネットと同様、地球内部物質として重要なオリビン、スピネル、スティショバイトや地質温度圧力計として有名な Al_2SiO_5 多形 (紅柱石、珪線石、藍晶石) なども配位多面体間で共有稜をもつ。特に、スティショバイトの SiO_4 八面体間の共有稜は非共有稜よりも圧縮率の大きいことが高圧下での X 線構造解析から知られており、この特異な圧縮挙動も陽イオン間 (Si-Si) 斥力の効果によって説明されている (Sugiyama *et al.*, 1987; Ross *et al.*, 1990)。このように稜共有構造をもつ鉱物の陽イオン間斥力がそれらの結晶構造の変化に大きな影響を及ぼす以上、地球内部で生じる相変化や構造敏感な物性の原因を議論する上でこの効果を無視できない。今後、陽イオン間斥力の効果を定量化した議論にするため、価電子分布を多極子展開した精密構造解析などにより、イオンの有効電荷を見積もることが必要である。計算科学が発達してきた現在、種々の計算的手法から鉱物の安定性が精力的に議論されている。しかし、現実の地球構成物質のほとんどは固溶体を形成しており、固溶体のエネルギー計算が困難な現在では、X 線構造解析を用いた実験的手法による結晶化学的なアプローチが固溶体結晶の安定性を議論する上で必要不可欠であり、最も有効な手段の一つである。固溶体の結晶化学的基礎データの地道な蓄積が、今後の鉱物科学・地球科学のさらなる進展に必要であろう。

最後に、本稿の執筆の機会を与えてくださった編集委員の赤井純治教授 (新潟大学)、松原聡博士 (国立科学博物館)、溝田忠人教授 (山口大学)、原稿に対して有益かつ貴重な助言をいただいた吉朝朗助教授 (大阪大学) と大高理助教授 (大阪大学) に深く感謝いたします。

引用文献

- 足立裕彦 (1991): 三共出版. 量子材料化学入門 — DV- $X\alpha$ 法からのアプローチ —, 東京.
- Allen, V.T. and Fahey, J.J. (1957): Some pyroxenes associated with pyrometamorphic zinc deposits in Mexico and New Mexico. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **68**, 881.
- Angel, R.J., Finger, L.W., Hazen, R.M., Kanzaki, M., Weidner, D.J., Liebermann, R.C. and Veblen, D.R. (1989): Structure and twinning of single-crystal $MgSiO_3$ garnet synthesized at 17 GPa and 1800°C. *Amer. Mineral.*, **74**, 509–512.
- Armbruster, T., Kohler, T., Libowitzky, E., Friedrich, A., Miletich, R., Kunz, M., Medenbach, O. and Gutzmer, J. (2001): Structure, compressibility, hydrogen bonding, and dehydration of the tetragonal Mn^{3+} hydrogarnet, henritermierite. *Amer. Mineral.*, **86**, 147–158.
- Armbruster, T., Geiger, C.A. and Lager, G.A. (1992): Single-crystal X-ray structure study of synthetic pyrope almandine garnets at 100 and 293 K. *Amer. Mineral.*, **77**, 512–521.
- 安斎 裕, 山崎貴史, 土井猛志, 桂山政道 (1998): Yb 添加レーザー結晶. 資源と素材, **114**, 375–380.
- Baur, W.H. (1972): Computer-simulated crystal structures of observed and hypothetical Mg_2SiO_4 polymorphs of low and high density. *Amer. Mineral.*, **57**, 709–731.
- Beni, G. and Platzman, P.M. (1976): Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine structure spectra. *Phys. Rev.*, **B14**, 1514–1518.
- Bloom, M.S. (1975): Mineral paragenesis and contact metamorphism in the Jarilla Mountains, Orogrande, New Mexico. M. Sc. Thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico.
- Born, L. and Zemann, J. (1964): Abstandsberechnungen und gitterenergetische berechnungen an granaten. *Beitr. Mineral. Petro.*, **10**, 2–23.
- Brown, I.D. and Shannon, R.D. (1973): Empirical bond-strength—bond-length curves for oxides. *Acta Crystallogr.*, **A29**, 266–282.
- Chenavas, J., Joubert, J.C., Marezio, M. and Ferrand, B. (1978): On the crystal symmetry of the garnet structure. *J. Less-Common Met.*, **62**, 373–380.
- Dong, J. and Kunquan, L. (1991): Noncubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev.*, **B43**, 8808–8821.
- Fischer, P., Hälgl, W., Stoll, E. and Segmüller, A. (1966): X-ray and Neutron diffraction study of the substitutional disorder in the yttrium-iron-gallium garnets. *Acta Crystallogr.*, **21**, 765–769.
- Fujino, K., Momoi, H., Sawamoto, H. and Kumazawa, M. (1986): Crystal structure and chemistry of $MnSiO_3$ tetragonal garnet. *Amer. Mineral.*, **71**, 781–785.
- Ganguly, J., Cheng, W. and O'Neill, H.St.C. (1993): Syntheses, volume, and structural changes of garnets in the pyrope-grossular join: Implications for stability and mixing properties. *Amer. Mineral.*, **78**, 583–593.
- Geiger, C.A., Newton, R.C. and Kleppa, O.J. (1987): Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high temperature solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1755–1763.
- Gibbs, G.V. and Smith, J.V. (1965): Refinement of the crystal structure of synthetic pyrope. *Amer. Mineral.*, **50**, 2023–2039.
- Gilleo, M.A. and Geller, S. (1958): Magnetic and crystallographic properties of substituted yttrium-iron garnet, $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$. *Phys. Rev.*, **110**, 73–78.
- Gomi, M. (1991): Thin films for magneto-optical applications. *J. Ceram. Soc. Japan.*, **99**, 852–861.
- Griffen, D.T., Hatch, D.M., Phillips, W.R. and Kulaksiz, S. (1992): Crystal chemistry and symmetry of a birefringent tetragonal pyrope₇₅-grandite₂₅ garnet. *Amer. Mineral.*, **77**, 399–406.
- Guillot, M., Gall, H.L. and Leblanc, M. (1990): What kind of symmetry in ferrimagnetic garnets: cubic or not? *J. Magn. Magn. Mater.*, **86**, 13–18.
- Hariya, Y. and Kimura, M. (1978): Optical anomaly garnet and its stability field at high pressures and temperatures. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV*, **18**, 611–624.
- Hatch, D.M. and Ghose, S. (1989): Symmetry analysis of the

- phase transition and twinning in MgSiO_3 garnet: Implications to mantle mineralogy. *Amer. Mineral.*, **74**, 1221-1224.
- Hazen, R.M., Downs, R.T., Finger, L.W., Conrad, P.G. and Gasparik, T. (1994): Crystal chemistry of Ca-bearing majorite. *Amer. Mineral.*, **79**, 581-584.
- Heinemann, S. and Miletich, R. (2000): Structure and twinning of tetragonal $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnet. *Amer. Mineral.*, **85**, 993-1000.
- Heinemann, S., Sharp, T.G., Seifert, F. and Rubie, D.C. (1997): The cubic-tetragonal phase transition in the system majorite ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$)-pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), and garnet symmetry in the earth's transition zone. *Phys. Chem. Minerals*, **24**, 206-221.
- Hill, R.J., Newton, M.D. and Gibbs, G.V. (1983): A crystal chemical study of stishovite. *J. Solid State Chem.*, **47**, 185-200.
- Hrichova, R. and Feixova, J. (1971): *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze Mineral*, **13**, 29-50.
- Ingerson, E. and Barksdale, J.D. (1943): Iridescent garnet from the Adelaide Mining District, Nevada. *Amer. Mineral.*, **28**, 303.
- 石井忠男 (1994): 豪華房. EXAFS の基礎, 東京.
- Ishii, T. (1992): Note on the K extended x-ray absorption fine-structure Debye-Waller factor. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 8029-8034.
- Johnson, C.K. (1965): ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kamb, B. (1968): Structural basis of the olivine-spinel stability relation. *Amer. Mineral.*, **53**, 1439-1455.
- Kato, T. and Kumazawa, M. (1985): Garnet phase of MgSiO_3 filling the pyroxene-ilmenite gap at very high temperature. *Nature*, **316**, 803-805.
- Kazéi, Z.A., Novak, P. and Soklov, V.I. (1982): Cooperative Jahn-Teller effect in the garnets. *Sov. Phys. JETP*, **56(4)**, 854-864.
- Kozioł, A.M. (1990): Activity-composition relationships of binary Ca-Fe and Ca-Mn garnets determined by reversed, displaced equilibrium experiments. *Amer. Mineral.*, **75**, 319-327.
- Langley, R.H. and Sturgeon, G.D. (1979): Lattice parameters and ionic radii of the oxide and fluoride garnets. *J. Solid State Chem.*, **30**, 79-82.
- Marezio, M., Remeika, J.P. and Dernier, P.D. (1968): Cation distribution in $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ garnet. *Acta Crystallogr.*, **B24**, 1670-1674.
- Maziewski, A. (1990): Unexpected magnetization processes in $\text{YIG}+\text{Co}$ films. *J. Magn. Magn. Mater.*, **88**, 325-342.
- McMillan, P., Akaogi, M., Ohtani, E., Williams, Q., Nieman, R. and Sato, R. (1989): Cation disorder in garnets along the $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ join: An infrared, Raman and NMR study. *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 428-435.
- Meagher, E.P. (1975): The crystal structures of pyrope and grossularite at elevated temperatures. *Amer. Mineral.*, **60**, 218-228.
- Menzer, G. (1926): Die Kristallstruktur von granat. *Z. Kristallogr.*, **63**, 157-158.
- Nakatsuka, A., Yoshiasa, A. and Yamanaka, T. (1999a): Cation distribution and crystal chemistry of $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) garnet solid solutions. *Acta Crystallogr.*, **B55**, 266-272.
- Nakatsuka, A., Yoshiasa, A., Yamanaka, T., Ohtaka, O., Katsura, T. and Ito, E. (1999b): Symmetry change of majorite solid-solution in the system $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - MgSiO_3 . *Amer. Mineral.*, **84**, 1135-1143.
- Nakatsuka, A., Yoshiasa, A. and Takeno, S. (1995): Site preference of cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions with garnet structure. *Acta Crystallogr.*, **B51**, 737-745.
- Novak, G.A. and Colville, A. (1975): A linear regression analysis of garnet chemistries versus cell parameters. *Geol. Soc. Amer. Abstr.*, **7**, 359.
- Novak, G.A. and Gibbs, G.V. (1971): The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Mineral.*, **56**, 791-825.
- Parise, J.B., Wang, Y., Gwanmesia, G.D., Zhang, J., Sinelnikov, Y., Chmielewski, J., Weidner, D.J. and Liebermann, R.C. (1996): The symmetry of garnets on the pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)-majorite (MgSiO_3) join. *Geophysical Research Letters*, **23**, 3799-3802.
- Pauling, L. (1929): The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026.
- Pavese, A., Artioli, G. and Prencipe, M. (1995): X-ray single-crystal diffraction study of pyrope in the temperature range 30-973 K. *Amer. Mineral.*, **80**, 457-464.
- Popma, T.J.A., Van Diepen, A.M. and Robertson, J.M. (1974): Lead substitution in yttrium iron garnet. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 699-704.
- Prewitt, C.T. and Sleight, A.W. (1969): Garnet-like structures of high-pressure cadmium germanate and calcium germanate. *Science*, **163**, 386-387.
- Rodic, D. and Guillot, M. (1990): The structural properties of $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and growth induced anisotropy. *J. Magn. Magn. Mater.*, **86**, 7-12.
- Ross II, C.R., Keppler, H., Canil, D. and O'Neill, H.St.C. (1996): Structure and crystal-field spectra of $\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ and $(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ garnet. *Amer. Mineral.*, **81**, 61-66.
- Ross, N.L., Shu, J.-F. and Hazen, R.M. and Gasparik, T. (1990): High-pressure crystal chemistry of stishovite. *Amer. Mineral.*, **75**, 739-747.
- Sawamoto, H. (1987): Phase diagram of MgSiO_3 at pressures up to 24 GPa and temperatures up to 2200°C: Phase stability and properties of tetragonal garnet. In *High-pressure research in mineral physics* (Manghnani, M.H., Syono, Y. Eds), pp. 209-219, Terra Scientific Publishing Co., Tokyo.
- Sayet, F. (1974): Thèse d'Etat, No. A. O. 9677, Grenoble.
- Sayet, F. (1975): X-ray powder diffraction at low temperature applied to the determination of magnetoelastic properties in terbium iron garnet. *J. Appl. Phys.*, **46**, 3619-3625.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-767.
- 正路徹也 (1974): $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ 系合成ザクロ石の固溶領域と安定関係. 鉱物学雑誌, **11(6)**, 359-372.
- Sinogeikin, S.V., Bass, J.D., O'Neill, B. and Gasparik, T. (1997): Elasticity of tetragonal end-member majorite and solid solutions in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. *Phys. Chem. Minerals*, **24**, 115-121.
- Stose, G.W. and Glass, J.J. (1938): Garnet crystals in cavities in metamorphosed Triassic conglomerate in York County, Pennsylvania. *Amer. Mineral.*, **23**, 430-435.
- Sugiyama, M., Endo, S. and Koto, K. (1987): The crystal structure of stishovite under pressure up to 6 GPa.

- Mineral. J.*, **13**, 455–466.
- Takéuchi, Y. and Haga, N. (1976): Optical anomaly and structure of silicate garnets. *Proc. Japan Acad.*, **52**, 228–231.
- Takéuchi, Y., Haga, N., Umizu, S. and Sato, G. (1982): The derivative structure of silicate garnets in grandite. *Z. Kristallogr.*, **158**, 53–99.
- Tossell, J.A. and Gibbs, G.V. (1977): Molecular orbital studies of geometries and spectra of minerals and inorganic compounds. *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 21–57.
- Ungaretti, L., Leona, M., Merli, M., Oberti, R. (1995): Non-ideal solid-solution in garnet: crystal-structure evidence and modelling. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1299–1312.
- Wang, Y., Gasparik, T. and Liebermann, R.C. (1993): Modulated microstructure in synthetic majorite. *Amer. Mineral.*, **78**, 1165–1173.
- Yoshiasa, A., Nakatsuka, A. and Ohkawa, M. (1997): EXAFS study on the short-range correlation of vibrational motion in the $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ garnet solid solution. *Mineral. J.*, **19**, 21–32.
- Zemann, J. (1962): Zur Kristallchemie der granate. *Beitr. Mineral. Petro.*, **8**, 180–188.