結 晶 構 造

Structural sciences

工藤 康弘 (Yasuhiro KUDOH)* [コンビーナー]

大里 齊 (Hitoshi OHSATO)**

西 文人 (Fumito NISHI)***

A session for structural sciences in mineralogy has been organized as the micro-symposia in the 50th anniversary meeting of the Mineralogical Society of Japan, October 2-3, 2002, Osaka, Japan. Three invited and 19 contributed papers were presented in the three oral and one poster sessions. Three topics were presented in the invited talks: I. New structural concepts in mineralogy, II. Design of materials based on the correlation between crystal structure and properties, and III. Crystal structure of $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($x=0\sim1$).

Keywords: Structural concept, Crystallographic shear, Recombination structure, Microwave dielectric ceramics, Tungstenbronze, Superstructure

I. はじめに

マイクロシンポジウム「結晶構造」では、口頭発表の3セッションとポスターの1セッションの計4セッションで、招待講演3件、一般講演19件、計22件の発表があった。以下II, III, IVに招待講演の内容を各著者により記す。Table 1に発表順に講演題目と著者(発表者に下線)を記す。

II. 鉱物の新しい構造概念(工藤康弘)

構造概念(Structural concept)とは、ある結晶構造が、母構造からある操作によって導かれるとき、その操作と同義語である。その代表的なものはWadsley (1963)によって提案されたshear面の概念であり、Anderson and Hyde (1967)によってshear構造(Crystallographic Shear structure, CS構造)の概念として一般化されたものである。

またCS構造の様に不定比性を導入することが出来る概念としては、Unit cell twinningとしてのChemical twinning (Anderson and Hyde, 1974)やTropochemical twinning (Takeuchi, 1978)等がある。CS構造との違いは、せん断面

の代わりに双晶面を考え、平行移動による変位の代わりに、鏡映操作による接合を考えるものである。

Shear構造の概念は最初Wadsley (1963)によって提案されたshear面の概念に始まる。Wadsley (1963)は $(\text{Mo,W})_n\text{O}_{3n-1}$ で表わされる一連のhomologous相を説明するのに、shear面の概念を用いて次のように説明したのである。すなわち: (1) 頂点を共有した WO_6 八面体から成る WO_3 の結晶構造から出発し、ある適当なせん断面を仮定する。(2) そして、せん断系はせん断面とバーガース・ベクトルで定義されるから、バーガース・ベクトルの分だけ変位させて重複する原子(酸素原子)を取り除き WO_6 八面体を綾共有で接合する。(3) そうすると、頂点共有から綾共有に変わった分の酸素原子の数が減少して不定比性が生じる。

Wadsley (1963)はこの様にして、 $(\text{Mo,W})_n\text{O}_{3n-1}$ のhomologous相の不定比性を見事に説明した。Wadsley (1963)のshear面の概念は、その後Anderson and Hyde (1967)によってshear構造(Crystallographic Shear structure, CS構造)の概念として一般化された。Shear構造では、shear面は酸素原子によって構成される面を考えるので

*東北大学大学院理学研究科地学専攻, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

**名古屋工業大学材料工学科, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

***埼玉工業大学工学部電子工学科, 〒369-0293 埼玉県大里郡岡部町普濟寺1690

*Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Faculty of Science, Tohoku University, Aoba, Sendai 980-8578, Japan E-mail: ykudoh@mail.cc.tohoku.ac.jp

**Nagoya Institute of Technology, Materials Science, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

***Saitama Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Electronic Engineering, Fusaiji 1690, Saitama 369-0293, Japan

あるから、重なりあうのも酸素原子であるが、これをそのまま複雑な珪酸塩の結晶構造に適用してもうまくいかない。なぜなら、珪酸塩には SiO_4 四面体等があり、ポーリングの規則を満たすように配置しているの、せん断系で変位させてそのまま接合させても意味のある結晶構造にはならないからである。Kudoh (2002) は Wadsley (1963) や Anderson and Hyde (1967) のように酸素原子で構成されるせん断面を考えるのではなく、配位多面体を基本単位としてせん断構造を考えることにした。この場合、取り得るパーガース・ベクトルには大きな制約が課せられる。すなわち、変位したときに、配位多面体を損ねないようにし、かつポーリングの規則を満たす必要があるから、自由度は少なく、可能な変位はほぼ一義的に決まってしまう。このような場合、既に IUCr から提唱されている Recombination structure という用語 (Lima-de-Faria *et al.*, 1990) の方が、構造を導く過程を良く表現すると思われる。構造を導く操作はせん断であるから、原理的には CS 構造であるが、配位多面体を基本単位としているので、CS 構造と区別するため、ここでは Recombination structure と呼ぶことにする。Recombination 構造を導く操作を CS 構造と対比して述べると：

- (1) 母構造に、ある適当なせん断面を仮定する。
 - (2) 母構造と娘構造の化学式の差に対応する配位多面体をせん断面に沿って取り除き、せん断面の両側の構造を、ポーリングの規則を満たすように接合する。
 - (3) その結果は、母構造の化学式と、取り除いた配位多面体の化学式の差に相当する化学式が母構造の化学式に加えられたことと同等である。
- Humite 族と予測される Hydrous olivine の例がある (Kudoh, 2002)。

III. 結晶構造と物性との相関に基づく材料設計指針 (大里 齊)

材料の特性の発現機構はその結晶構造に負うところが大きい。我々は電子セラミックスの分野にて特性と結晶構造の相関から材料の設計指針を明らかにしてきた (Oh-sato, 2001)。本論文では、マイクロ波誘電体セラミックスを例に報告する。マイクロ波誘電体は、携帯電話等の移動体通信のキーマテリアルとして電波の送受信共振器やフィルターとして活躍している。この材料の特性には次の 3 つの主要なものがある。① 品質係数 ($Q \cdot f$: 誘電体ロスの逆数)、② 誘電率 (ϵ_r)、③ 共振周波数の温度係数 (τ_f)。これらの特性の違いによって利用のされ方が異なる。この中で誘電率の高い材料である擬似タングステンブロンズ構造をもつ $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R =rare earth) 固溶体について報告する。

単結晶は自己フラックス法で合成し、4 軸回折計でデータを収集し、最小自乗法プログラム RADY (Sasaki, 1982) で解析した。

結晶学データ ($x=0.71$ 組成): Orthorhombic, $Pbnm$, $a=$

Fig. 1. Crystal structure of $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R =rare earth) solid solutions.

Fig. 2. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions as a function of x .

12.131(3), $b=22.272(5)$, $c=7.639(5)\text{\AA}$ for superlattice, $Z=2$ その結晶構造を Figure 1 に、上記 3 特性を組成の関数として Figure 2 に示した。誘電率と温度係数は組成と共にほぼ直線的に変化するが、品質係数は $x=2/3$ 組成で最もよい値をとる。この構造は正方晶タングステンブロンズに類似しており、 2×2 ペロブスカイトブロック (A1) とその間の五角形 (A2) と三角形 (C) の席が存在する。この組成を構造式で表すと $[(\text{R}_{8+2x}\text{Ba}_{2-3x}\text{V}_x)_{10}\text{A}_1[\text{Ba}_4]\text{A}_2[\text{V}_4]\text{C}]_{18}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ である。ここで C 席は空席である。 $3\text{Ba} \rightarrow 2\text{R} + \text{V}$ (空席) 置換により固溶体を形成する。A1 席中の Ba の量はこの置換により減少し、 $x=2/3$ で無くなる。すなわち、 $x=2/3$ は R と Ba イオンが A1 と A2 席を棲み分ける組成である。A1 席に存在する Ba イオンが局所的分極を発生し、誘電ロスを生じ、品質係数を低下させていると考えられる。以上のことから、高い品質係数を得るためには組成的にオーダリングした結晶構造の設計が一つの指針となることを明らかにした。

IV. $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($x=0\sim 1$) の結晶構造 (西 文人)

Ca_2SiO_4 は幾つかの同質異像があり、高温相から並べると、 α 形、 α' 形、 α'' 形、 β 形、そして γ 形である。このうち β 型のみが鉱物として存在し、larnite (ラーナイ

ト)と呼ばれている。この β 型をSaalfeld (1975)が高温(約800°C)にしたところ、 α' L形へ転移し、さらにそれがc軸の3倍構造($a=5.53\text{\AA}$, $b=9.41\text{\AA}$, $c=6.81\times 3\text{\AA}$)をもつこともX線回折写真により確認した。その後、a軸、b軸がともに2倍構造をもつBredigiteという鉱物がMoor (1976)によって報告されているが、これは成分的にCaのみならず少量のBaとMgを含む α' L形であると見なすことができる。さらに宇田川 (1978)によりSrを安定剤として α' L形を常温で得ることに成功し、結晶構造を調べたが、c軸の3倍構造であった。ところがCatti (1984)は、 $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ のうちで $x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ について研究したが、すべて超構造は観察されずに基本構造のみであった。しかしながらIl'inets (1990)が $\text{Sr}_{1.16}\text{Ca}_{0.84}\text{SiO}_4$ の結晶について研究したところ、やはりc軸の3倍構造をもつ超構造であると報告している。そこで今回の研究では、CaとSrの組成比が異なる3種類の成分をもつ結晶を合成し、超構造の有無を確認し、さらにそれらの結晶構造を解明することである。

$\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_4$, SrCaSiO_4 , $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4$ の化学組成をもつ3種類の結晶を合成し、四軸型自動回折計でこれらの結晶格子を調べたところ、いずれもc軸の3倍構造をもつことが判明した。3つの結晶すべてについて $2\theta \leq 75^\circ$ までのX線強度測定を行ったが、いずれの結晶も約900反射が有意

義な反射として観察され、そのうちで約300反射が超構造からの反射であった。

構造解析の結果、すべての結晶とも最終R値は、7%台(等方性温度因子)で収束した。その結果、まずCa-Naの分布については3つの結晶のいずれも、6箇所の独立な陽イオンサイトに比較的秩序化して存在していることが分かった。つぎに超構造の要因としては、Figure 3の SrCaSiO_4 の構造図が示しているように、独立な6組の SiO_4 四面体のorientational disorderであると思える。

引用文献

- Anderson, J.S. and Hyde, B.G. (1967): On the possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures. *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1393-1408.
- Anderson, J.S. and Hyde, B.G. (1974): Twinning on the unit cell level as a structure-building operation in solid state. *J. Solid State Chem.*, **9**, 92-101.
- Catti, M. et. al. (1984): Order-Disorder in the α' -(Ca,Sr) $_2\text{SiO}_4$ Solid Solution: a Structural and Statistical-Thermodynamic Analysis. *Acta Cryst.*, **B40**, 537-544.
- Il'inets, A.M. et. al. (1990): Structural mechanism of polymorphic transitions of dicalcium silicate, Ca_2SiO_4 . *Sov. Phys. Crystallogr.*, **35**(1), 54-56.
- Kudoh, Y. (2002): Predicted model for hydrous modified olivine (HyM- α). *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 387-395 (2002).
- Lima-de-Faria, J., Heller, E., Liebau, F., Makovicky, E. and Parthe, E. (1990): Nomenclature of inorganic structure types. *Acta Crystallogr.*, **A46**, 1-11.
- Moor, P.B. et. al. (1976): The crystal structure of bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates. *Amer. Mineral.*, **61**, 74-87.
- Ohsato, H. (2001): Science of tungstenbronze-type like $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R=rare earth) microwave dielectric solid solutions. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 2703-2711.
- Saalfeld, H. (1975): X-Ray Investigation of single crystals of β - Ca_2SiO_4 at high temperatures. *Amer. Mineral.*, **60**, 824-827.
- Sasaki, S. (1982): A Fortran Program for the Least-Squares Refinement of Crystal Structures, XL Report, ESS, State Univ. of New York, pp. 1-17.
- Takeuchi, Y. (1978): 'Tropochemical twinning': a mechanism of building complex structures. *Recent Prog. Nat. Sci. In Japan*, **3**, 153-181.
- Udagawa, K. et. al. (1978): Structures and transitions of Ca_2SiO_4 modifications. *Cement Gijutsu-Nenpo*, **32**, 35-38.
- Wadsley, A.D. (1963): Inorganic non-stoichiometric compounds. *In Nonstoichiometric Compounds* (L. Mandelcorn Ed.), 98-209.

Fig. 3. Structure of SrCaSiO_4 .

Table 1. マイクロシンポジウム「結晶構造」セッション発表リスト

-
- 鉱物の新しい構造概念(招待講演): ○工藤康弘(東北大・理)
 SiO₂ 高压相の第一原理計算 ○土屋卓久・河村雄行(東工大地惑)
 AlOOH 高压相(δ相)の第一原理電子状態計算 ○三牧 旬(大阪大院・理)・土屋卓久(東工大・地惑)・常行真司(東大・理)・
 山中高光(大阪大院・理)
 MgSiO₃ ペロブスカイトの高压力下構造解析 ○菅原正彦・山中高光(大阪大院・理)・Nathalie Bolfan-Casanova(CNRS)
 Topaz の OH 振動モードの温度依存性と結晶構造について ○小松一生・栗林貴弘・工藤康弘(東北大院・理)
 (Sr_xCa_{1-x})₂SiO₄ (x=0-1)の結晶構造(招待講演) ○西 文人(埼玉工大・工)
 活性酸素を包含した Ca₁₂Al₁₀Si₄O₃₅ ○大川真紀雄(広島大院・理)・藤田 悟・鈴木憲司・飯田康夫(産総研)
 Kozoite 型とその類似構造をもつ RE(CO₃)OH(RE=Gd,Dy,Y,E)の水熱合成と単結晶構造解析 ○田原岳史・保倉明子・
 中井 泉(東理大・理)・宮脇律郎・松原 聡(国立科学博)
 Zn-Al-P-O 系ゼオライト関連物質の合成と結晶構造解析 ○君山 誠・杉山和正(東大院・地惑)
 結晶構造と物性との相関に基づく材料設計指針(招待講演) ○大里 齊(名工大)
 CaMgSi₂O₆-CaMgTi₂O₆ 系単斜輝石の合成とX線粉末結晶構造解析 ○赤坂正秀・広瀬文恵(島根大・総合理工)・大沼晃助
 (東北大・理)
 リートベルト法によるバナジン酸塩ガーネットの構造解析 ○中村計雄・飯石一明(山口大・理)
 粉末X線回折データの指数付けについて ○寺門直哉・三浦裕行(北大院・理)
 スリランカ産 humite に見られる共存する humite と chondrodite の結晶学的関係 ○上田智子・小松一生・栗林貴弘(東北大院・
 理)・長瀬敏郎(東北大・総学博)・工藤康弘(東北大院・理)
 X 線異常散乱法を用いた Piemontite の精密結晶構造解析 ○玄蕃教代・杉山和正(東大院・地惑)
 大菩薩峠産褐レン石の結晶構造の精密化 ○星野美保子・木股三善(筑波大・地球科学)・西田憲正(筑波大・分析センター)
 Wollastonite, CaSiO₃ の圧縮の異方性と結晶構造について ○笛吹孝宏・栗林貴弘・工藤康弘(東北大院・理)
 X 線異常散乱法でみる、kaersutite の Fe 分布 ○中井宗紀・紋川 亮・杉山和正(東大院・地惑)
 4-methylimidazole を含む Al-P-O 系ゼオライト関連物質の合成 ○高島淳矢・杉山和正(東大院・地惑)・田賀井篤平(東大・
 博)
 Quantarandorite(andorite IV:PbAgSb₃S₆)の結晶構造 ○河崎雄介・杉山和正(東大院・地惑)・小澤 徹(東大総研博)
 ヒザラガイの歯を構成する磁鉄鉱のリートベルト解析 ○廣井裕介・小藤吉郎(徳大院・自然)・沼子千弥(徳大総科)
 ホモジニアス、ヘテロジニアスパッキング ○松本崧生(金沢大・理)
-