白水 単位のとり方を変えれば、4成分でなく2成分で処理できると思いますが。

都築 Montmorillonite の極性を考え M_1 , M_2 とし K (kaolinite の向きを一方向にした時) との3成分として計算できると思う。しかし、この時 structure factor は普通の場合と異なる。

武司 Halloysite を無水、1層、2層の水との混合として計算していただきたい。

混合層構造による格子像のコンピューターシミュレーション

Computer simulation of lattice images observed in interstratified structures

佐 藤 満 雄 (Mitsuo Sato)*

都 築 芳 郎 (Yoshiro Tsuzuki)**

吉 田 募 (Tsunoru Yoshida)***

ま え が き

結晶構造解析に広く用いられているX線回折は実像のフーリエ変換像を観測するという意味で間接的方法ともいえる。それに対して近年広く用いられている電子顕微鏡による格子像の観察は、実格子を直接観測するという意味で直接的方法といえよう。格子像の観察は種々の物質についてなされており、特別ここで詳述するつもりはない。層状珪酸塩に関しては Yada (1967) によるクリソタイル, Brown and Rich (1968) によるマスコバイト, Brown and Jackson (1973) によるクロライトの観察報告がある。これらはいずれもウルトラマイクロームを用いて、C軸に平行に切断した面について観察したものである。一方 Barclay and Thompson (1969), 水渡, 吉田 (1969, 1972, 1973) はマイクロームを用いる事なしに試料の湾曲部を観察することにより、直接C軸方向の積層構造を観測することに成功した。

格子像は結晶を構成する格子の並進ベクトル(周期性)を反映するものであり、その意味ではこれらの報告例は構造に十分対応あるものである。しかし層状珪酸塩でもとくに近年問題になっている混合層層状珪酸塩について、この対応関係が成立するかどうか考えてみる必要がある。というのは周期性を有する通常の結晶体と異なり不規則混合層構造には、この並進性(周期性)が存在しておらず、構成基本単位格子の

---

* 群馬大学工学部応用化学科

** 名古屋大学理学部地球科学教室

*** 京都大学化学研究所

取り方は全く任意だからである（げんみつにいえば単位格子は存在しない）。このような不規則構造からの格子像とは果して観測可能なものだろうか、若し可能ならばどんなパターンを示すものであろうか。吉田らはモンモリロナイトの有機複合体，イライト/モンモリロナイト混合層鉱物について始めてこの種の実例を示した。しかし，構造との対応関係については十分な検討がなされていない。筆者らはカオリン/モンモリロナイト不規則混合層構造を一つのモデル構造として，これより生ずる格子像をコンピューターシュミレーションし，実構造との対応関係を検討した。

理 論

ある点 x （実空間）における格子像の強度は方向の異なる回折波相互のその点における干渉強度である。これは数式的に次のように表現されよう（以下 dynamical 効果を無視し，kinematical 効果のみを考慮する）。簡単のために一次元モデルとし x 軸方向に並んだ原子列（規則でも不規則でもよい）を考える。これら回折体を函数 $f(x)$ で表わすと回折波 $\psi(u)$ は

$$\psi(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ixu) dx \text{ となる。}$$

ここで $u = k \sin \alpha$ ， $k = 2\pi/\lambda$ ， α は回折角である。上式を逆フーリエ変換すると

$$f'(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(u) \exp(ixu) du$$

したがって点 x 上の格子像強度 $I(x)$ は

$$I(x) = f'(x) \cdot f'(x)^* = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(u) \psi^*(u') \exp\{ix(u-u')\} du du'$$

となる。もし x 方向の原子配列が規則的なら $\psi(u)$ は離散的な値をとり，上式は

$$I(x) = \sum_u \sum_{u'} \psi(u) \psi^*(u') \cos\{x(u-u')\}$$

で示される。原子配列が不規則の時は $\psi(u)$ は連続値をとるため前出の積分を必要とするが， u 値を適当に微小分割すれば後出の級数和を近似式として用いる事ができるだろう。本計算では u 値として 0 および $+u$ 側のみを用い（ n 波片側干渉），級数和によりその積分値を求めた。加速電圧は 100KV (0.0370Å) に固定し，しぼりは構造モデルにより変えた。計算は東大大型計算センター HITAC 8020E を用いて行なった。

構 造 モ デ ル

ここで取扱った構造モデルは次のものである。

図 1 構造モデル

- (1) イライト (10.10 Å) 規則構造, I : イライト。
- (2) カオリン (7.16 Å)/モンモリロナイト (15.4 Å) 不規則混合層構造 (a)。K : カオリナイト, M : モンモリロナイト。
- (3) カオリン/脱水モンモリロナイト (9.5 Å) 不規則混合層構造。K : カオリナイト, DM : 脱水モンモリロナイト。
- (4) カオリン/モンモリロナイト不規則混合層構造 (b)。K : カオリナイト (7.16 Å), M : モンモリロナイト (15.4 Å), P : パイロフィライト (9.16 Å), H : ハロイサイト (10.25 Å)。

図 2 コンピュータによるシュミレーション

	図1の対応 するモデル	加速電圧	しほり
(1)	(1)	100KV (0.037 Å)	9.0 Å
(2)	(2)	" (")	6.7 Å
(3)	(3)	" (")	6.7 Å
(4)	(4)	" (")	6.7 Å

図中の数字はコントラスト強度最大の位置を Å 単位で示したもの。

- (1) イライト ($10.10\text{\AA}$) 規則構造
- (2) カオリン ($7.16\text{\AA}$)/モンモリロナイト ($15.4\text{\AA}$) 不規則混合層構造(a)
- (3) カオリン/脱水モンモリロナイト ($9.5\text{\AA}$) 上記モデル(2)の脱水構造
- (4) カオリン/モンモリロナイト不規則混合層構造(b)

これらのモデルはまとめて図1に示した。

結 果 と 考 察

シュミレーションの結果を図2に示した。モデル(1)のイライト規則構造においては格子像のコントラストは明らかに構造の周期性に対応するが、不規則構造のそれは必ずしも対応しないようである。回折波 $\psi(u)$ は連続値であるにもかかわらず計算上不連続値をとった事によるものか、もともとこの種の不規則構造においては実格子と格子像との対応が成立しないためによるものかは若干検討を必要とするところもあり、現時点で結論を下すことはひかえたい。なお動力学効果を加味した計算も今後の課題の一つとしたい。

文 献

- 1) Barclay, L. M. and Thompson, D. W. (1969) *Nature*, **222**, 263.
- 2) Brown, J. L. and Rich, C. I. (1968) *Science*, **161**, 1135-1137.
- 3) Brown, J. L. and Jackson, M. L. (1973) *Clays and Clay minerals*, **21**, 1-7.
- 4) Suito, E., Arakawa, M. and Yoshida, T. (1969) *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo 1*, 757-763.
- 5) Yoshida, T. and Suito, E. (1972) *J. Appl. Cryst.*, **5**, 119-124.
- 6) 吉田 寿 (1973) 粘土科学, **13**, 2-7.
- 7) Yada, K. (1967) *Acta Cryst.*, **23**, 704-707.

討 論

赤井 Kaolin と montmorillonite の mixed layer の場合、絞りの大きさは、普通 $4.5\sim 5\text{\AA}$ の絞りを使っている。絞りの大きさをどうとるかによって、フーリエ変換の級数打ち切りの効果がきいてくるので、その点の考慮がいると思う。

佐藤 Illite の例では約 $9\text{\AA}$ まで、kaol./mont. の場合は約 $7\text{\AA}$ までのしぼりを入れたことにしている。

赤井 絞りを ∞ にすれば原子の位置まで「理論的」には、二次元投影として拡大されるはずと思う。

佐藤 早速検討してみる。

柿谷 この計算では実際に混合層があっても、 $1:1$ に対応した格子像が出ないこ

とがあるのでしょうか。

佐藤 現時点では完全な対応関係は出ておりません。しかし、只今赤井さんからのご指摘のあったように、絞りを拡大すれば、構造に対応した格子像が出るかも知れないので検討してみます。

混合層鉱物膨潤層の NH_4^+ 処理による検討

The investigation of expandable layers in mixed layer minerals with the treatment of NH_4^+

佐 藤 満 雄 (Mitsuo Sato)*
後 藤 義 昭 (Yoshiaki Goto)*
木 崎 喜 雄 (Yoshio Kizaki)**

ま え が き

層状珪酸塩中、膨潤性を示す鉱物種としてはスメクタイト群、パーミキュライト群があげられよう。両者は四面体層、八面体層中におけるイオンの種類、置換状態によりさらに細分化されるが、実験的に個々の種を判定する事は容易でない。混合層鉱物の一構成層としてこれら膨潤層が介在している場合にはその困難さは倍増されよう。課題試料の判定にあり、したがって、筆者らは絶対種の判定をさけ、問題を次のように設定した。膨潤層間の荷電の基因として、(1)八面体層中における Al, Mg の置換、(2)四面体層中における Si, Al の置換があげられる（前者の代表例が狭義のモンモリロナイトであり、後者のそれはパーミキュライトである。スメクタイトの層間荷電にはバイデライト、ノントロナイト、サボナイトなどにみられるように四面体層の Si, Al 置換によるものも存在し、その点ではパーミキュライトとの区別も困難になる。しかしパーミキュライトにおいては、その置換量が常にスメクタイトより大であると考えられている）。もし何らかの方法でこの荷電の基因を検出することができるならば、課題試料（一つはパーミキュライト、他はモンモリロナイトを含むとされている）の判定もある程度可能ではないだろうか。この問題に関して Farmer and Russel (1967) は興味ある事実を報告している。即ち八面体置換のモンモリロナイトに層間吸着した NH_4^+ の赤外スペクトルは 3270 cm^{-1} 、他方四面体置換のバイデライト、へ

* 群馬大学工学部応用化学科

** 群馬大学教育学部