Hemimorphite における水素原子の分布

竹内慶夫, 佐々木聡 (東大理), W. Joswig, H. Fuess (フランクフルト大)

異極半面像晶族に属する典型的な石炭物の例として知られる hemimorphite (異極鉱) ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $a = 8.367(1)$, $b = 10.716(2)$, $c = 5.114(1) \text{ \AA}$, Imm 2) の結晶構造は Zn と Si_2O_7 より成るウルツァイト型構造類似の四面体 framework となる, その空隙に H_2O が存在している (Ito & West, *Z. Krist.* 83, 1, 1932). この H_2O は 'zeolitic water' の特徴をもち 500°C にて完成脱水が済んでも構造は保存される. 我々はこの極性結晶について電子密度分布の詳細も決定する目的で研究を行い, 極性軸 (c) 方向

polarity of the
Si, Zn-O framework
↑ ⊕

の原子パラメーターも従来の結果 (McDonald and Cruickshank, *Z. Krist.* 124, 189, 1967) より高い精度で決定することが出来た. その結果四面体について: Si-O (basal) 1.618(2) (1.623), (apical) 1.627(2) (1.625), Zn-O (basal) 1.956(2) (1.957), (apical) 1.954(2) (1.951) (カッコ内は中性子データ) を得た. この結果はウルツァイト型構造において電気陰性度の差の増大に伴い四面体が偏平になる事実 (Takeuchi, 1970) と同じ傾向を示す.

電子密度分布については十分満足すべき結果を得ることが出来なかったが, 室温, 低温 (70°K) における中性子回折データとの併用により水素原子の関与する結合系の性格を明らかにすることが出来た. 左図に示す如く鏡映面上の水分子は4つのOHにより平面的に囲まれ,

その水素原子はOHのOと弱い水素結合を作り, 従来想像されていた如く random な方位をとるものではない. この水分子は室温ではB値 ($5.781 \text{ \AA}^2$) が高く水素原子の位置決定が困難であったが 70°K の結果 (右図) との比較により左図のような振動を行っているものと解釈することが出来た.

これはO5の lone pair orbitals とその周囲の電場 (上図) を考慮する時必要なもの

(中性子回折データによる水素原子のヒート) と思われる. Takeuchi (1970): *Volcanism and Ore Genesis*, p. 404. Univ. Tokyo Press.