複雑多様な金属硫化物の結晶構造の解明

無機材質研究所 小野田みつ子

Mitsuko ONODA: Complicated and Various Crystal Structures of Metal Sulfides.

Many kinds of complicated crystal structures have appeared in the transition metal sulfide system. Simulation by the matrix method could explain the diffuse scattering observed in nonstoichiometric titanium sulfides with stacking faults, in $\text{Ti}_{1.42}\text{S}_2$ with short-range order of Ti vacancies, and in some channel-type composite crystals such as $\text{Ba}_{0.7}\text{Cr}_2\text{S}_{3.7}$ with two-directional disorder of positions of filling columns. Crystal structures of incommensurate layered composite crystal $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$, columnar composite crystals $\text{Ba}_{10/9}\text{Fe}_2\text{S}_4$ and $\text{Ba}_{9/8}\text{Fe}_2\text{S}_4$, and incommensurate columnar composite crystals Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) were successfully analyzed based on the superspace group approach.

1. はじめに

遷移金属硫化物は多様な物性を示す物質群として活発な研究が行われてきた。平衡硫黄分圧の変化に伴い化学組成が変化して不定比化合物が生成するなど、試料の特性付けに注意深さを必要とすることも多い。遷移金属硫化物の素性を明らかにしようとの動機で、硫化物の固体化学がいくつかの研究室で取り上げられるようになったのは25年位前のことであり、筆者の属した無機材質研究所第2研究グループも遷移金属硫化物の相関係の解明をグループ研究テーマとしてきた。平衡硫黄分圧を制御した相平衡実験を行うときには生成した相の同定は粉末試料を用いて粉末X線回折パターンを用いて行うのが普通である。しかし我々の対象とした二元系遷移金属硫化物を例に挙げても、V-S系では金属と空位の規則配列による超構造の生成が、Ti-S系では積層不整の存在が、Ta-S系では多形が、しばしば観測されるため、同定段階で結晶学に関連した知識を十分に使って高次構造の区別をする必要があった。粉末試料を用いて、単位格子の情報を電子線回折から得て粉末X線回折を指数付けしモデルを基に粉末回折強度を計算して生成物の同定が行われた。

その後グループテーマは新物質合成へとシフトして、Mo-Ti-S, Ba-Ta-S, Sr-Ti-S, Ag-Ta-S, ...等の系で多くの新規化合物が見いだされた。リートフェルト解析等の電算機手法の利用が容易になり結晶構造の決定も可能な場合が少なくなかった。電子線と粉末X線回折の組み合わせの有用性は、シミュレーション手法の発達により増したと言えよう。硫化物の系では概ね似ていながら詳細に

は少しずつ異なる一連の化合物がしばしば出現するので、その同定の過程で高次構造を含めての新しい構造が多く明らかにされてきた。ここでは行列法による散漫散乱強度計算を用いた積層不整等の解析と高次元対称を利用した複合結晶の解析を紹介する。前者は、HendricksとTeller¹⁾が導入し、日本でKakinokiとKomuraの一般解法^{2)・6)}として発達した行列法を電算機ソフト化して利用し、ときには拡張して積層不整、インターグロース、カラムの位置の不整に適用したものである。柿木二郎先生の遺された詳細な解説^{7)・9)}を参照することによりこの方法の利用が筆者にとって可能になった。後者ではYamamotoが発展させた超空間群利用の構造精密化の方法^{10)・14)}をKatoに倣って層状およびカラム状の複合結晶に適用^{15)・19)}することができた。加藤克夫、山本昭二両氏(無機材研)の多種類にわたる電算機ソフトの供給を受けてのことである。

2. 行列法による散漫散乱強度の計算

2.1 積層不整を含む硫化チタンの回折パターン

2.1.1 不定比硫化チタンの積層不整

TiS-TiS₂系の相関係の研究報告間には、結果に不一致がみられることが多かった。相関係の実験結果が複雑に見えるのは、この系の化合物が層状構造であり積層順序に多様性があることに由来すると考えられる(図1)。いずれもSの密充填層を基本として、TiSとTiS₂では六方密充填層が基本になるが中間領域では六方密充填層と立方密充填層が混在して積み重なっている。TiはS層間の八面体位置をしめるが、TiS₂-Ti_{1.5}S₂の領域では完全に満

図1 Ti-S系の相関係の図. 4H型の超構造は対称性と周期を示す接尾辞で表されている. (Phase relations of the system TiS-TiS_2 . The superstructure of the 4H type is designated by using a suffix representing the symmetry and the periodicities.) 4H型の組成領域では12R, 6R等の準安定なポリタイプも出現する.

たされたTi層と部分的に満たされたTi層は交互に積み重なっている. 硫化チタンを合成するとその粉末X線回折図では、 $h-k \neq 3n$ (n は整数)の反射の広幅化と強度減少の生じているのが、観測されることがある. これは密充填構造の積層不整の特徴でありTi-S系の相関係を調べる際に積層不整を考慮する事が必要と考え、KakinokiとKomuraの解法を適用して積層不整を含む構造の解析を行った. この方法の基本はHendricksらの導入した行列法であり現在も少数の研究者により利用されているが電算機を利用して解析するのに適していて優れたシミュレーション法である. 前に不定比硫化チタンの積層不整やその粉末X線回折パターンに関して詳しく本誌に紹介する機会があった.²⁰⁾ 硫黄分圧制御法で得られる不定比Ti-S系多形の幾つかは出発物質等の合成履歴の影響を受けるため積層不整を含む準安定構造のみが得られること、解析は積層不整の散漫散乱強度分布を粉末X線強度分布に変換したプロファイルを実験値と比較することにより行われたことを述べた.^{20) - 23)} ここでは次項に散乱強度計算式を簡単にまとめ、次にこの記事での実例としてTi空位の短範囲規則配列を含む $\text{Ti}_{1.42}\text{S}_2$ からの散漫散乱パターンを、Tiと空位の規則配列層の積層不整として取り扱った結果を紹介する.

2.1.2 散乱強度の計算式

積層不整を含む物質は二次元の周期的配列をとる基本層が原点のシフトも区別すると必ず複数種類存在し、積み重なり方は規則的でなく確率に従うため第三の方向には周期を持たない. 層内a, b方向の二次元ラウエ関数 $L(\xi, \eta)$ を用いて基本層の層構造因子 $V = L^{1/2}(\xi, \eta) \sum_i f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + \zeta z_i)]$ を考える. ζ と z は c^* 逆格子空間と c 実空間の座標とともに基本層の厚み(単原子

層では層間距離)を単位にとる. ベクトル $\mathbf{R}$ だけ離れた p 番目と $(p+m)$ 番目の2層からの散乱X線(散乱ベクトル $\mathbf{b}$)は $\exp(-i2\pi\mathbf{b} \cdot \mathbf{R})$ の位相差をもつので $V_p V_{p+m} \exp(-i2\pi\mathbf{b} \cdot \mathbf{R})$ の和を結晶全体のすべての p と m についてとれば、散乱強度が求められる. モデルにしたがって s 種基本層の次に t 種が続く確率 P_{st} を考え、その P_{st} を用いて m 層離れた2基本層が s 種と t 種である確率を表すことから具体的に散乱強度を表すことができる. 厚みの等しい層を重ねる場合は mc だけ離れた2基本層からの散乱X線は位相差 $\exp(-i2\pi m\zeta)$ をもち、強度式は次式となる(Wilson²⁴⁾, Hendricks & Teller,¹⁾ Kakinoki & Komura^{2) - 6)}).

$$I(\zeta) = \sum_{m=-(N-1)}^{N-1} (N-|m|) J_m \exp(-i2\pi m\zeta), J_m = \text{tr } V F P^m$$

N は結晶中の基本層の数; J_m は $V_p V_{p+m}^*$ を $(N-|m|)$ 個の対につき m を一定にして p を変えながら平均したもの; V は層構造因子 V の行列; F は基本層の存在確率 w の行列; P は繋がり確率 P の行列; $(VF)_{is} = w_s V_s V_i^*$; $(P)_{st} = P_{st}$; 各行列の次数 r は基本層の種類の数; tr は行列の対角項の和を表す. P の固有ベクトルからの行列 Z と固有値 x_v が求められれば、 x_v を v 番目の対角要素とする対角行列 $P' = Z^{-1} P Z$ と係数 $C_v = (Z^{-1} V F Z)_{vv}$ を用いて $J_m = \text{tr } V F Z P^m Z^{-1} = \text{tr } Z^{-1} V F Z P'^m = C_1 x_1^m + C_2 x_2^m + \dots + C_r x_r^m$ と書き直せる. これを先の式に代入し変形すると $I = NL(\xi, \eta) D(\zeta)$ として散乱強度 $D(\zeta)$ は次のようになる.

$$D(\zeta) = \sum_{v=1}^r C_v / \left\{ L(\zeta, \eta) [1 - x_v \exp(-i2\pi\zeta)] \right\} + \text{conj.} - \sum_{v=1}^r C_v / L(\zeta, \eta)$$

conj. はすぐ前の項の共役複素数であり、 $D(\zeta)$ の式中の $L(\zeta, \eta)$ は V の要素の層構造因子に含まれる $L(\xi, \eta)$ と打ち消し合う。 r 個の存在確率 w_s は $(H)_{ts} = w_s$ の行列 H を用いて方程式 $HP = H$ を解き P の要素で表す。

混合層鉱物やシリーズ化合物のインターグロースのように厚みの異なる層を重ねる場合は厚みが等しいときの $J_m \exp(-i2\pi m\zeta)$ を $trVFQ^m$ で置換すればよい。^{1), 7) - 9)} $(Q)_{st} = P_{st} \exp(-i\phi_s)$ であり ϕ_s は第 s 種基本層による位相のシフトである。いずれか一種の基本層の厚みを基準にして ζ や層構造因子を表現すれば $\phi_s = 2\pi\mu_s\zeta$ と表す μ_s は基準基本層を基にした厚みの比となる。 Q の固有ベクトルからつくる行列 Z と対応する固有値 X_v から、係数 $C_v' = (Z^{-1}VFZ)_{vv}$ を用いて

$$D(\zeta) = \sum_{v=1}^r C_v' / \left\{ L(\zeta, \eta) [1 - X_v \exp(-i2\pi\zeta)] \right\} + \text{conj.} - \sum_{v=1}^r C_v' / L(\zeta, \eta)$$

により散乱強度分布が計算できる。実例として混合層鉱物がよく知られているが、インターグロースを含む Bi 系高 Tc 超伝導物質に適用された例もある。²⁵⁾ ζ を行列から括り出せないで、 ζ を数値的に変化させて係数 C_v' と固有値 X_v を求める必要があり厚みが等しい場合に比べて計算時間が長くなるが、電算機の計算速度の向上が著しい最近ではあまり問題とはならない。一般式として厚みの異なる層を重ねる場合の強度式を採り $\mu_s = 1$ として厚みが等しい場合を取り扱っても実際上の困難は小さいであろう。固有ベクトルを求めるサブルーチンを利用すれば上記の式から強度計算ができるがそれが困難な場合は、柿木と小村により整備された一般解法（固有多項式の係数を計算に用いる）が利用できる。^{7) - 9)}

2.1.3 Ti_{1.42}S₂₋₄H 中の Ti と空位の規則配列層の積層不整

ABACABAC... で表される S の密充填層からなる六方晶系を基本とする相は Ti_{1+x}S₂₋₄H と呼ばれ図 1 に示すように広い組成範囲で生成するが、部分的に満たされた Ti 層内で Ti と空位の規則配列による $\sqrt{3}a\sqrt{3}b$ 超格子ができる。規則配列層の積み重なり方が組成によって異なり、Ti_{1.37}S₂₋₄H と Ti_{1.32}S₂₋₄H はそれぞれ $\sqrt{3}a\sqrt{3}b2c$ と $\sqrt{3}b\sqrt{3}a3c$ で表せる超構造となる。Ti_{1.42}S₂ 付近の組成では、図 2 (a) の電子線回折パターンに見られるように超格子斑点が濃淡のあるストリーク状になるのが見出された。 $A = \sqrt{3}a$ の六方格子を単位とすると散漫散乱の位置は $HK\zeta$ ($H-K \neq 3n$) で表され密充填構造の積層不整の場合と同様である。Ti と空位が $\sqrt{3}a$ 型規則配列をとると図 2 (b) のように 6 種の規則配列層が可能であり図 2 (c) の例のように 4H 型を保ちながら第 2 近接規則配列層のつ

図 2 (a) TiS_{1.43}S₂₋₄H の電子線回折パターン。指数は $A = 5.89$, $c = 5.73\text{\AA}$ の六方格子による。(b) 6 種の $\sqrt{3}a$ 型規則配列層。●は Ti を□は Ti 空位を表す。(c) $\sqrt{3}a$ 型規則配列層の積み重なり方の例。(d) $H-K=1$, $H-K=2$ について計算されたストリーク状散乱強度分布。(a) Electron diffraction patterns from TiS_{1.43}S₂₋₄H. Indices are based on the hexagonal cell with $A = 5.89$ and $c = 5.73\text{\AA}$. (b) Possible intralayer ordering configurations of Ti ● and vacancies □. (c) Stacking probability based on the configurations shown in (b). (d) Diffuse intensity distributions calculated for $H-K=1$ and $H-K=2$

ながり方の確率が $1/2$ ずつになるとして、積層不整と同じ式で散乱強度分布を計算すると図 2 (d) のようになり電子線回折パターンを説明できる。図 2 (b, c) のモデルは Ti と空位が第 1 近接規則配列層間では超構造と同様の関係で繋がるが第 2 近接規則配列層間では決まった繋がり方にはならず層に垂直な方向に短範囲規則が生じていることを示す。この例のように短範囲規則の問題にも行列法は有効である。²⁶⁾

2.2 カラムの位置の不整を含む硫化物の回折パターン

カラム構造単位が c 方向にシフトして確率にしたがって a , b 二方向に繋がるとき

$$I(\xi, \eta) = \sum_{m_x=-(N-1)}^{N-1} \sum_{m_y=-(N-1)}^{N-1} (N-|m_x|)(N-|m_y|) J_{m_x, m_y} \exp[-i2\pi(m_x\xi + m_y\eta)]$$

により平面状散漫散乱の強度が表せる． $m_x a + m_y b$ だけ離れた2カラムがs種とt種である確率を $(P_x^{mx} P_y^{my})_{st}$ で表してよい場合は積層不整の場合と似た形で固有ベクトル，固有値を使って散乱強度の計算ができる．²⁷⁾

$$I(\xi, \eta) = \sum_{s=1}^r \sum_{t=1}^r C_{st} \left\{ \frac{1}{1 - X_s \exp(-i2\pi\xi)} + \text{conj.} - 1 \right\} \left\{ \frac{1}{1 - Y_t \exp(-i2\pi\eta)} + \text{conj.} - 1 \right\}$$

$J_{mx, my} = \text{tr } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{P}_x^{mx} \mathbf{P}_y^{my}$; $\mathbf{V}$ はカラム構造因子 $\mathbf{V}$ の行列; $\mathbf{F}$ は基本カラムの存在確率 w の行列; $\mathbf{P}_x$ と $\mathbf{P}_y$ は繋がり確率の行列; $(\mathbf{V} \mathbf{F})_{ts} = w_s V_s V_t^*$; $(\mathbf{P}_x)_{st} = P_{xst}$; $(\mathbf{P}_y)_{st} = P_{yst}$; X_s と Y_t は $\mathbf{P}_x$ と $\mathbf{P}_y$ の固有値; $\mathbf{Z}_x^{-1} \mathbf{P}_x \mathbf{Z}_x$ と $\mathbf{Z}_y^{-1} \mathbf{P}_y \mathbf{Z}_y$ は X_s と Y_t をs番目とt番目の対角要素とする対角行列; 係数 $C_{st} = (\mathbf{Z}_y^{-1} \mathbf{V} \mathbf{Z}_x)_{st} (\mathbf{Z}_x^{-1} \mathbf{V} \mathbf{Z}_y)_{ts}$. 行列の積には可換性がないので機械的な適用はできないが，モデルの行列による確かな表現を見出せばカラムの位置の不整への行列法

図3 $\text{Ba}_{0.7}\text{Cr}_2\text{Se}_{3.7}$ の電子線回折パターンの (a) a^*c^* 面 (b) $[110]^*c^*$ 面，および ランダムシフトモデルの散漫散乱強度分布計算値の (c) a^*c^* 断面 (d) $[110]^*c^*$ 断面．回折は5個の整数 h, k, l, m, n で指数付けられていて，Brouwer ら²⁷⁾ のモデルに基づき $hkl00$ 斑点， $hk00n$ 斑点， $\xi\eta 0m0$ 散漫散乱はそれぞれ $\text{Cr}_{21}\text{Se}_{36}$ の枠組み構造， Ba_3Se カラム， $\text{Ba}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ カラムに帰せられる．零でない m に対する平面状散漫散乱の観測と計算がよく一致している．((Electron diffraction patterns, (a) a^*c^* plane and (b) $[110]^*c^*$ plane, and calculated intensity distributions of diffuse scattering, (c) a^*c^* section and (d) $[110]^*c^*$ section, of $\text{Ba}_{0.7}\text{Cr}_2\text{Se}_{3.7}$. Based on the model of Brouwer *et al.*,²⁷⁾ the spots $hkl00$, $hk00n$ and streaks $\xi\eta 0m0$ are attributed to the $\text{Cr}_{21}\text{Se}_{36}$ framework, Ba_3Se column and $\text{Ba}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ column parts respectively. The diffuse maxima in (a) and (b) coincide in position with those of (c) and (d) simulated for nonzero integer m .)

の応用が期待できる．

実例として紹介するのは，ほぼ $\text{Ba}_{0.7}\text{Cr}_2\text{Se}_{3.7}$ の組成を持つ化合物の電子線回折で観測される平面状の散漫散乱である．この化合物は2種類のトンネルを持つ組成 $\text{Cr}_{21}\text{Se}_{36}$ の枠組み構造 ($a = 22.9$, $c_1 = 3.62\text{\AA}$) とトンネル内の $\text{Ba}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ カラム ($c_2 = 6.03\text{\AA}$) と Ba_3Se カラム ($c_3 = 4.53\text{\AA}$) からなる複合結晶 (次項参照) であることが Brouwer らにより明らかにされた．²⁷⁾ c^* 成分を含む電子線回折パターンのいずれにも $\text{Ba}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ カラムの主反射の位置に回折斑点がなく代わりに $a^* b^*$ に平行な散漫散乱が観測された．強度分布をもつ平面状散漫散乱が存在すると考えられた． $\text{Ba}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ カラム間の距離は約 $23\text{\AA}$ と大きい．カラムの形に乱れはなくカラム相互が c 方向にランダムにシフトしたモデルで，平面状散漫散乱強度のシミュレーションを行った．すべての要素が等しい値をとる行列 $\mathbf{P}_x (= \mathbf{P}_y)$ を用いてランダムシフトを表現でき，得られた計算強度分布 (図3 (c) $\xi 00m0$ (d) $\xi \xi 0m0$) は観測された電子線回折パターンの散乱 (図3 (a) $\xi 00m0$ (b) $\xi \xi 0m0$) とよく一致している．²⁸⁾ 同じような散漫散乱は Ba, Sr, Pb, Sn のいずれかと Cr と S を含む複合結晶 $\text{M}_{1-p}\text{Cr}_2\text{S}_{4-p}$ ($p \sim 0.3$) でも観測され，カラム間の位置の不整によるとして説明できる．²⁹⁾

3. 超空間群を利用した複合結晶となる三元系硫化物の解析

3.1 非整合複合結晶の特徴

複数の周期の異なる構造が互いに貫入した結晶は複合結晶と名付けられている．³⁰⁾ 天然鉱物シリンドライトやチムニーラダー型と呼ばれる金属間化合物のように以前から知られていた複合結晶もあるが，1988年頃に三元系カルコゲン化合物で組成も周期も異なる2種の層が交互に積み重なった化合物 (ミスフィット層状化合物，層状複合結晶) が多種類存在することが知られて注目を集めた．^{15), 31), 32)}

一方，非整合相である変調構造の構造解析に超空間群で表現される高次元対称を利用するのが有効なことが，多くの実例で示されてきた．^{10) - 14)} 複合結晶も複数の部分構造 (サブシステムとも呼ぶ) の周期が簡単な整数比で表されなければ互いに非整合であり，構造全体は三次元の周期をもたない．各部分構造の基本構造はそれぞれ三次元の対称性をもつが，現実の構造では部分構造間の相互作用のために変位変調が生じるのが一般的であるので，構造全体の記述には高次元対称すなわち超空間群の利用が適当となる．³⁰⁾ ミスフィット層状化合物が話題となった頃に超空間群を利用した構造精密化プログラムで複合結晶を解析することが可能となった．^{15) - 19)} 複合結晶が通常の変調構造と異なるのは構造中に複数の基本構造が在り回折データも複数組の主反射を含む点にある．変調が

相手の部分構造の影響によるとすれば衛星反射の位置も相手の周期に関係するはずである。一方向にのみ非整合の場合は複数の基本格子から導ける4つの独立な逆格子ベクトルの差し引きですべての回折斑点の位置を表現できる。変調関数として波数ベクトルについての複素フーリエ振幅 (cosine 項 A と sine 項 B) が用いられるが複合結晶では相手の基本周期に対応する逆格子ベクトルを波数ベクトルに採るとわかりやすい。一般位置のみであれば変調関数の形の制限はないが、特殊同価位置に原子があるときは高次元空間での回転 R と並進 τ により線状点集合として自身に重ねられる条件が必要でありフーリエ係数の値に制約が生じる。

複合結晶を扱う電算機プログラムは1988年頃から整備されて現在では、対称性の検討に SGR, SPA, SPL, SPT, ASL 等 (Kato), 単結晶データを用いた精密化に FMLSM (Kato) または REMOS (Yamamoto), リートフェルト解析に PREMOS (Yamamoto), 原子位置, 原子間距離と角度の計算に ATOML, BOND (Kato), 結晶構造モデル描画と原子間距離計算に PRJMS (Yamamoto), 変調波の作図に MODPLT (Yamamoto) が利用できる。

3.2 層状複合結晶 (PbS)_{1.12}VS₂

Gotoh ら³²⁾ の合成した Pb-V-S 系の新規硫化物の電子

図4 (PbS)_{1.12}VS₂の電子線回折パターン。4つの整数 h, k, l, m で指数付けられている。(Electron diffraction pattern of (PbS)_{1.12}VS₂. The spots are assigned by four integers h, k, l and m .)

線回折パターン (図4) は、非整合なパターンであるが変調構造のとは様子が異なる。強い回折斑点が擬正方と三方と見られる2種の格子の重なりと判断され、新規硫化物 (PbS)_{1.12}VS₂ のモデルとしてミスフィット層状化合物の可能性が考えられた。³³⁾ ワイセンベルグ写真に記録された回折斑点は $a = 5.728$, $c = 23.939\text{\AA}$, $\beta = 98.95^\circ$ を共通とする二つの単斜晶系の単位格子を用いて指数付けでき、強度等から PbS 部は $b = 5.789\text{\AA}$ で反射条件 $h + k = 2n$, $k + l = 2n$ の F 格子, VS₂ 部は $b = 3.256\text{\AA}$ の二重 C 格子と考えられた。すべての回折斑点は4個の整数 h, k, l, m を用いて指数付けでき $[h = ha^* + kb_{\text{PbS}}^* + lc^* + mb_{\text{VS}_2}^*]$, 4次元対称操作は、例えば対称心なしと仮定した場合 PbS 部の空間群 F2 と VS₂ 部の空間群 C2 (二重) の対称操作を、逆格子空間でのベクトルの組 $\{a^*, b_{\text{PbS}}^*, c^*, b_{\text{VS}_2}^*\}$ が4次元逆格子の基本ベクトルの3次元への投影であることを考慮して合体させれば表1 (a) に示したように得られる。こうして得た4次元超空間群の候補について4次元対称の反射条件 $h + k + m = 2n$, $k + l = 2n$, $h + l + m = 2n$ を求めることができ [表1 (b)], 観測された反射がこの条件に合うことが図からもわかる。特殊位置にある原子の変調波の振幅に関する制約条件は表1 (c) のようになる。

単結晶回折強度データは二組の基本格子に基づき収集され、 $hkl0$ [PbS 部] は1098個, $h0lm$ [VS₂ 部] は499個, $h0l0$ [共通の投影] は183個が $I > 3\sigma$ であり, $k \neq 0$ かつ $l \neq 0$ の衛星反射は弱くて観測されなかった。試行的精密化の後, 表1の4次元対称に従い超空間群を利用した構造精密化プログラム FMLSM (Kato) を用いて合計1780個の回折強度データについて精密化を行うと, 変調のないモデルで NaCl 型の PbS 二原子層と CdI₂ 型の VS₂ スラブが交互に積み重なるとして $R_F = 0.083$, $wR_F = 0.093$ で

表1 (PbS)_{1.12}VS₂の対称性 (Symmetry consideration of (PbS)_{1.12}VS₂.)

(a) 格子定数と対称操作

3次元		4次元
PbS 部	VS ₂ 部	[2PbS][VS ₂] ₁₁₇₈
$a = 5.728$,	$a = 5.728$,	$a_1 = 5.728$,
$b_{\text{PbS}} = 5.789$,	$b_{\text{VS}_2} = 3.256$,	$a_2 = 5.789$,
$c = 23.939\text{\AA}$	$c = 23.939\text{\AA}$	$a_3 = 23.939\text{\AA}$,
$\beta = 98.95^\circ$	$\beta = 98.95^\circ$	$\beta = 98.95^\circ$
		$\sigma = (0 \ b_{\text{PbS}}/b_{\text{VS}_2} \ 0) = (0 \ 1.778 \ 0)$
並進	$\begin{Bmatrix} 1/2, 1/2, 0 \\ 0, 1/2, 1/2 \\ 1/2, 0, 1/2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1/2, 1/2, 0, 1/2 \\ 0, 0, 1/2, 1/2 \\ 1/2, 0, 1/2, 1/2 \end{Bmatrix}$
回転	$-x, y, -z$	$-x_1, x_2, -x_3, x_4$
記号	F2	C2 (二重) F2 (1 β 0)

(b) 反射条件

$hklm$
F2 (1 β 0) $h + k + m = 2n, k + l = 2n, h + l + m = 2n$

(c) 特殊位置の変調関数の制約条件 [A と B, $i = x, y, z, \beta$ についてのフーリエ級数の cosine 項と sine 項の振幅を表す]

波数ベクトル	V (0, y, 1/4) [VS ₂ 部]
$(2n+1) b_{\text{PbS}}^*$	$A_y = B_y = 0, A_{\beta 11} = B_{\beta 11} = A_{\beta 13} = B_{\beta 13} = A_{\beta 23} = B_{\beta 23} = A_{\beta 33} = B_{\beta 33} = 0$
$(2n) b_{\text{PbS}}^*$	$A_x = B_x = A_z = B_z = 0, A_{\beta 12} = B_{\beta 12} = A_{\beta 21} = B_{\beta 21} = 0$

図5 (PbS)_{1.12}VS₂の結晶構造. (a) [0 1 0] に沿っての投影. (b) [-1 0 0] に沿っての投影. (c) PbSの2原子層の $c - a/2$ に沿っての投影. (d) VS₂層の $c - a/2$ に沿っての投影. (The crystal structure of (PbS)_{1.12}VS₂ projected along (a) [0 1 0] and (b) [-1 0 0]. (c) and (d) are respectively projections along [-1/2 0 -1] of Pb₂S₂ and VS₂ layers.)

表2 (PbS)_{1.12}VS₂の座標パラメータ (Atomic parameters of (PbS)_{1.12}VS₂.)

基本構造				PbS部				VS ₂ 部			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z
Pb	0.7946 (2)	0.0	0.06890 (5)	V	0.0	0.0	0.25				
S (1)	0.282 (1)	-0.010 (1)	0.0482 (3)	S (2)	0.6284 (5)	0.002 (3)	0.1894 (1)				

変位変調のフーリエ係数 [cosine項A _n とsine項B _n , nは次数]											
Pb				V				S (1)			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z
A ₁	0.0062 (7)	-0.010 (1)	-0.0015 (2)	A ₁	-0.005 (2)	0.0		A ₁	-0.007 (3)	0.0	
B ₁	0.0067 (7)	-0.003 (1)	0.0009 (2)	B ₁	-0.007 (3)	0.0		B ₁	-0.005 (3)	0.005 (6)	-0.0025 (6)
A ₂	-0.0065 (9)	0.005 (2)	-0.0011 (2)	A ₂	0.0	-0.044 (4)	0.0	A ₂	0.001 (3)	-0.001 (7)	0.0003 (7)
B ₂	0.0082 (8)	-0.001 (1)	0.0034 (2)	B ₂	0.0	-0.025 (4)	0.0	B ₂	-0.002 (3)	-0.003 (5)	0.0011 (8)

あった.

次に部分間の相互作用のために変調が生じると仮定した. $k \neq 0$ かつ $l \neq 0$ の衛星反射は測定されなかったが, 衛星反射には位置が相手部分の主反射と重なるものもあるので $hk10$, $h0lm$, $h0l0$ の強度をもとに変調構造の解析を試みた. 変位変調のみを2次まで考慮しても R_F の改善はわずかであったので, 異方性温度因子にも2次まで変調を採用すると $R_F = 0.059$, $wR_F = 0.069$ であった. 精密化の結果求められた座標に関するパラメータを表2に示す. パラメータより作図した結晶構造を図5に示す.

得られた構造パラメータ (表2) から原子間距離が計算された. 第4の座標 t につれて原子間距離は移り変わる. 別の部分構造に属する2つの原子 (PbS部のPbとVS₂部のS (2)) は t につれ近づきやがて遠ざかるが, 同種の対称コードを持つ次の原子が接近してくる. PbとS (1), S (2) との距離を t に対しプロットすると図6のようになる. PbはVS₂に向かってつきだしてはいるが, Pb-

S (2) 距離はPbS部分内のPb-S (1) 距離より概ね大きい.

変位変調のみでは観測と計算強度の一致はわずかし改善されなかったので温度因子にも変調を導入した. Pbの温度因子の変調を等価な等方性温度因子係数 B_{eq} の変調に換算して t に対しプロットして図6にともに示す. 部分構造間のPb-S (2) 距離 (実線) がPbS部分内のPb-S (1) 距離 (点線と破線) に比べて充分大きいときは B_{eq} が小さく, PbとS (2) が近づいてPb周りのSの配位に部分構造間の寄与が加わるときには B_{eq} が大きくなっていて妥当な結果が得られていると判断される.

本来は k も m も零でない狭義の衛星反射の強度を解析に用いるべきであるが弱すぎて測定できなかった. 試みに変調構造モデルのパラメータより狭義の衛星反射の強度を計算すると, 主反射のうち弱くてワイセンベルグ写真に記録されないものと同程度であり, 衛星反射がX線で観測されないことと変調モデルとは両立しうる. 主反射 $hk10$ にはPbの平均構造による主反射とVS₂の変調による衛星反射の両方が寄与していて $h0lm$ についても同様のことがいえる. 相手の部分構造の変調により主反射の構造因子の振幅が F から $F + f$ に変化すると強度変化は $2Ff + f^2$ に比例する. 変調が弱くて狭義の衛星反射への寄与は小さくても, 相手の部分構造の主反射には検出可能なほどの変化を与えうることを示している. 複合結晶の主反射強度を用いての変調構造の解析はこれを利用したものである.

3.3 カラムから成る複合結晶 Ba_{10/9}Fe₂S₄ と Ba_{9/8}Fe₂S₄

Ba_xFe₂S₄ ($x = 1.0 \sim 1.142$) は正方晶系の化合物で, $x = 10/9$ については Grey³⁴⁾ により $x = 9/8$ については Hoggins と Steinfink³⁵⁾ により構造解析され, c 軸に平行

図6 第4の座標 t ($= -1.778x_3 + x_4$) の関数としてプロットされたPb-Sの原子間距離とPbの B_{eq} (等価な等方性温度因子係数)の変調関数. (The interatomic distances between Pb and S and the modulation function of B_{eq} (Pb) plotted as a function of the fourth coordinate t ($= -1.778x_3 + x_4$).) 上図の中の実線はPbと相手部分構造(VS₂)内の硫黄S(2)との距離を表し文字a, b, ..eはS(2)のC2の対称コードを表す. (a) $x + 1/2, y - 1/2, z$ (b) x, y, z (c) $x + 1/2, y + 1/2, z$ (d) $x, y + 1, z$ (e) $x + 1/2, y + 3/2, z$. 上図の点線および破線はPbと同じ部分構造内の硫黄S(1)との距離を表し文字f, g, ..jはS(1)のF2の対称コードを表す. (f) x, y, z (g) $x + 1, y, z$ (h) $x + 1/2, y + 1/2, z$ (i) $x + 1/2, y - 1/2, z$ (j) $1 - x, y, -z$. 横軸座標 t は第一部分(PbS部分)の周期を基にしているため、Pbについての曲線は $\Delta t = 1$ が一周期となる。 t = 一定が3次元空間断面を表す。

なFe-S四面体の稜共有カラム(FeS_{4/2})_∞とその間に詰まったBaの列よりなることが明らかにされた. 表3に彼らの測定と解析の条件をまとめた. 回折パターンの特徴からFeS₂とBaの2つの部分よりなる複合結晶で部分構造間相互作用により変位変調を生じたモデルを考えること

表3 Ba_xFe₂S₄ ($x = 10/9$ と $x = 9/8$) の単結晶データの測定条件 他 (Conditions of measurement and original analysis of Ba_xFe₂S₄ ($x = 10/9$ and $x = 9/8$)).

	Ba _{10/9} Fe ₂ S ₄ (Grey, 1975)	Ba _{9/8} Fe ₂ S ₄ (Hoggins & Steinfink, 1977)
原著の空間群	P4/ncc	P4/mnc
a (Å)	7.763	7.7758
c (Å)	49.86	44.409
Z	18	16
線源	CuKα	MoKα
強度測定	ワイセンベルグ写真	ワイセンベルグ幾何回折計
反射数(原解析に使用)	212	1954
原解析のパラメータ数	45	47
原解析のR因子	R=0.092	R(F)=0.29, R(F ²)=0.14

表4 Ba_xFe₂S₄ ($x = 10/9$ と $x = 9/8$) の対称性 (Symmetry consideration of Ba_xFe₂S₄ ($x = 10/9$ and $x = 9/8$)).

(a) 格子定数と対称操作(生成要素)

3次元		4次元
FeS ₂ 部 a=b=7.78, c _{FeS2} =5.55Å	Ba部 a=b=7.78, c _{Ba} ~5.0Å	[2(FeS ₂)] [VS], x=10/9, 9/8 a ₁ =a ₂ =7.78, a ₃ =5.55Å, σ=(0 0 c _{FeS2} /c _{Ba})=(0 0 x)
並進 1/2, 1/2, 1/2	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 1/2, 1/2, 1/2
回転 -y, x, z	-y, x, z	-x ₂ , x ₁ , x ₃ , x ₄
-x, y, 1/2+z	-x, y, z	-x ₁ , x ₂ , 1/2+x ₃ , x ₄
-x, -y, z	-x, -y, z	-x ₁ , -x ₂ , x ₃ , x ₄
I4cm	I4nm	I4bm (1 0 γ) 0ss

(b) 反射条件

	hklm	Oklm	hhlm
I4bm (1 0 γ) 0ss	$h + k + l + m = 2n$	$l = 2n$	$l = 2n$

(c) 特殊位置の変調関数の制約条件[A_iとB_i(i=x, y, z, B)についてのフーリエ級数のcosine項とsine項の振幅を表す]

FeS ₂ 部 波数ベクトル (2n+1)c _{Ba} * (2n)c _{Ba} * Ba部 波数ベクトル (2n+1)c _{FeS2} * (2n)c _{FeS2} *	Fe (0, 1/2, z) A _x =B _x =A _y =B _y =A _z =B _z =0 A _x =B _x =A _y =B _y =0	S (x, 1/2+x, 0) A _y =-A _x , B _y =-B _x , A _z =B _z =0 A _y =A _x , B _y =B _x
	Ba (0, 0, z) A _x =B _x =A _y =B _y =A _z =B _z =0, A _{B11} =B _{B11} =A _{B22} =B _{B22} =A _{B33} =B _{B33} =0 A _x =A _y =0, B _x =B _y =0, A _{B11} =A _{B22} , B _{B11} =B _{B22}	

ができる. 4次元超空間群の対称操作を利用して表3の測定のFoを用い結晶構造の再精密化を試みた.¹⁷⁾

FeS₂部分の主反射が $hkl0$ に, Ba部分の主反射が $hk0m$ になるように4整数 h, k, l, m を用いて単結晶データの指数を付けた. 各部分の可能な空間群を組み合わせる複合結晶の可能な超空間群を求めた. その中から表4に示した格子定数, 対称操作, 反射条件, 特殊位置の制約を採用した.

4次元表示の構造因子の計算はコメンシュレート結晶として求和により行い[プログラム FMLSM (Kato)], 変位の波はFeでは2次まで, Sでは2次($x = 10/9$)または4次($x = 9/8$)まで, Baでは4次までを考慮した. 温度因子はFeとSには等方性を, Baには異方性で変調のかかったものを採用した.

$x = 10/9$ についてはGreyの観測した212個のFoを用い, 23個の構造パラメータで $R_F = 0.082$, $wR_F = 0.093$ であった. $x = 9/8$ についてはHogginsらの観測したFoのうち $I > \sigma(I)$ の1083個を用いて精密化を行い, 33個のパラメータで $R_F = 0.153$, $wR_F = 0.110$ であったが, 変調波

表5 Ba_{10/9}Fe₂S₄とBa_{9/8}Fe₂S₄の座標パラメータ (Atomic parameters of Ba_{10/9}Fe₂S₄ and Ba_{9/8}Fe₂S₄.)

Ba _{10/9} Fe ₂ S ₄				Ba _{9/8} Fe ₂ S ₄			
基本構造				基本構造			
	x	y	z		x	y	z
Fe	0.0	0.5	0.250 (6)	Ba	0.0	0.0	0.03 (2)
S	0.337 (1)	0.837	0.0				
変位変調のフーリエ係数 [cosine項A _n とsine項B _n , nは次数]							
	x	y	z		x	y	z
Fe				Ba			
A ₂	0.0	0.0	0.020 (8)	A ₂	0.0	0.0	0.033 (8)
B ₂	0.0	0.0	0.022 (8)	B ₂	0.0	0.0	0.027 (6)
S				A ₄	0.0	0.0	0.048 (7)
A ₁	0.038 (2)	-0.038	0.0	B ₄	0.0	0.0	0.019 (8)
B ₁	-0.001 (8)	0.001	0.0				
A ₂	0.003 (3)	0.003	-0.01 (1)				
B ₂	-0.003 (7)	-0.003	-0.022 (5)				
Ba _{9/8} Fe ₂ S ₄							
基本構造				基本構造			
	x	y	z		x	y	z
Fe	0.0	0.5	0.2395 (6)	Ba	0.0	0.0	-0.015 (11)
S	0.3409 (3)	0.841	0.0				
変位変調のフーリエ係数 [cosine項A _n とsine項B _n , nは次数]							
	x	y	z		x	y	z
Fe				Ba			
A ₂	0.0	0.0	0.003 (2)	A ₂	0.0	0.0	0.025 (2)
B ₂	0.0	0.0	0.010 (1)	B ₂	0.0	0.0	0.038 (2)
S				A ₄	0.0	0.0	0.013 (1)
A ₁	0.0323 (6)	-0.0323	0.0	B ₄	0.0	0.0	0.009 (2)
B ₁	-0.004 (2)	0.004	0.0				
A ₂	0.0002 (6)	0.0002	-0.012 (2)				
B ₂	0.001 (1)	0.001	-0.010 (2)				
A ₃	0.003 (2)	-0.004	0.0				
B ₃	0.011 (1)	-0.011	0.0				
A ₄	-0.0046 (8)	-0.0046	0.006 (2)				
B ₄	0.002 (1)	0.002	-0.006 (2)				

の次数を考慮して $|l|$ と $|m|$ の両方が5以上の反射をのぞいた783個のFoについては $R_F = 0.112$, $wR_F = 0.094$ であった。

構造モデルは基本的には Grey と Hoggins らの求めたのと同じである。精密化の結果求められた座標パラメータを表5に示す。複合結晶として考えるとBa部分とFeS₂部分の相互作用による変調は相当大きくパラメータより見積もったBa, Fe, Sの変調の振幅は約0.3, 0.1, 0.3Åであった。パラメータより作図したBa_{10/9}Fe₂S₄とBa_{9/8}Fe₂S₄の結晶構造を図7に、Ba-SとFe-Sの原子間距離のプロットをBa_{9/8}Fe₂S₄について図8に示す。Ba周りのSの配位は8配位と12配位を周期的に変わっている。Baの温度因子に変調を導入することがFoとFcの一致の改善に有効であった。図8にともにBaの等価等方性温度因子係数Beqをプロットしたが、Baまわりの配位状態と結合距離の周期的な変化に対応していることがわかる。

Ba_xFe₂S₄ ($x = 1.0 \sim 1.142$) は一般には非整合複合結晶であるが一部にBaFe₂S₄のインターグロースが生じてBa_{i+1}(Fe₂S₄)_iまたはBa_{2j+1}(Fe₂S₄)_{2j-1}の整合複合結晶になると言われている。整合相の場合、3次元空間群(最も高い対称)は、iが偶数ではP4/mmc, iが奇数では

図7 Ba_{10/9}Fe₂S₄とBa_{9/8}Fe₂S₄の結晶構造。[0 1 0]に沿っての投影 ($-0.3 < x < 1.3$, $0.1 < y < 0.9$) と [0 0 -1]に沿っての投影。(Projections along [0 1 0] ($-0.3 < x < 1.3$, $0.1 < y < 0.9$) and [0 0 -1] of the structures of Ba_{10/9}Fe₂S₄ and Ba_{9/8}Fe₂S₄.)

P4/mcc, jについてはI4/mであるが、4次元の対称を利用すればこれらも非整合相もすべて同じ超空間群の対称を用いて同じ種類のパラメータで構造を記述できる。

図8 第4の座標 $t = -(9/8)x_3 + x_4$ の関数としてプロットされた $\text{Ba}_{9/8}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 中の原子間距離 (Ba-S と Fe-S) と Ba の B_{eq} (等価な等方性温度因子係数) の変調関数. (The interatomic distances of Ba-S and Fe-S and the modulation function of B_{eq} (Ba) plotted as a function of the fourth coordinate $t = -(9/8)x_3 + x_4$.) Ba は $I4mm$ の並進 $+1/2, 1/2, 1/2$ を施した位置について図示し, 図7と対応させている. 文字 a, b, ..g は次のとおり硫黄の $I4cm$ の対称コードである. (a) $x, y, z+1; 1-y, x, z+1; 1-x, 1-y, z+1; y, 1-x, z+1$ (b) $x+1/2, y-1/2, z+1/2; 3/2-y, x+1/2, z+1/2; 1/2-x, 3/2-y, z+1/2; y-1/2, 1/2-x, z+1/2$ (c) $x, y, z; 1-y, x, z; 1-x, 1-y, z; y, 1-x, z$ (d) $x+1/2, y-1/2, z-1/2; 3/2-y, x+1/2, z-1/2; 1/2-x, 3/2-y, z-1/2; y-1/2, 1/2-x, z-1/2$ (e) $x, y, z-1; 1-y, x, z-1; 1-x, 1-y, z-1; y, 1-x, z-1$ (f) $1-y, x, z; y-1, 1-x, z$ (g) $x-1/2, y-1/2, z+1/2; 1/2-x, 3/2-y, z+1/2$. 図は連続曲線として描かれているが, $c_{\text{FeS}_2}/c_{\text{Ba}} = 9/8$ の整合相では $t = 0, 1/8, 2/8, \dots$ の $1/8$ 刻みの離散値のみが三次元空間に現れる. 横軸座標 t は第一部分 (FeS₂部) の周期を基にしているので, Ba についての曲線は $\Delta t = 9/8$ が, Fe についての曲線は $\Delta t = 1$ がそれぞれ一周期となる. B_{eq} の図の副尺では Ba の周期を基にした位相 t_{Ba} が示されている.

3.4 カラムから成る非整合複合結晶 Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$)

我々のグループで新規三元系硫化物の探索を行った結果 $\text{Sr}_x\text{-Ti-S}$ 系化合物 Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) の単一相に違いないと思われる粉末試料が合成された.³⁷⁾ 粉末X線回折パターンは一見単純に見えて BaNiO_3 型化合物のようであるのに, 説明できない比較的強いピークが共存した. 電子顕微鏡を用いて電子線回折をとると多くの衛星反射が観測され非整合相であると判断された. 非整合相である Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) の中で二つの部分構造が互いに貫入している可能性もあると考えて検討したところ, カラムから成る複合結晶であることが見いだされた.³⁸⁾ この物質についてはリートフェルト解析がプログラム PREMOS (Yamamoto) を用いて行われその結果はすでに本誌に紹介された.³⁹⁾ ここでは格子定数, 対称操作, 平均構造を表6に再度掲載し, 明らかにされた構造の特徴について詳しく述べる.

$\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ についてのリートフェルト解析は粉末X線回折強度データを用い表6の超空間群に基づき行われた. プログラム PREMOS は, 複合結晶をそれぞれ高次元対称をもつ複数の変調構造が互いに貫入したものとして取り扱う [表6 (b)]. TiS_3 部と Sr 部の相互作用のために変位の波が6次の高調波まで結晶中に存在するとモデルがたてられ, TiS_3 部と Sr 部の波数ベクトルはそれぞれ c_{Sr}^* と $c_{\text{TiS}_3}^*$ を基本にとり6次の cosine 項と sine 項まで用いて解析された. 計算プロファイルと実測値の一致は良く47個の構造パラメータを用いて信頼性因子 $R_{\text{WP}} = 10.4\%$ であった. 特にSの変位変調の振幅が大きいとの

表6 Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) の対称性と平均構造 (Symmetry and the average structure of Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$)).

(a) 基本構造の格子定数と対称操作 (生成要素)

	TiS_3 部	Sr 部
	$a=b=11.51, c_{\text{TiS}_3}=2.99\text{\AA}$	$a=b=11.51, c_{\text{Sr}}=5.22\text{\AA}$
並進	$2/3, 1/3, 1/3$ $1/3, 2/3, 2/3$	$2/3, 1/3, 0$ $1/3, 2/3, 0$
回転	$-y, x-y, z$ $-y, -x, z$ $R3m$	$-y, x-y, z$ $-y, -x, 1/2+z$ $P31c$ (拡張)

(b) プログラムPREMOSの中での $[\text{TiS}_3]$ $[2\text{Sr}]_{\text{sr}}$ の各部分構造の超空間群

問群	TiS_3 部	Sr 部
	$a=b=11.51, c=2.99\text{\AA}$ $\sigma=(0\ 0\ c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}})$ $= (0\ 0\ x/2)$	$a=b=11.51, c=2.99\text{\AA}$ $\sigma=(0\ 0\ c_{\text{Sr}}/c_{\text{TiS}_3})$ $= (0\ 0\ 2/x)$
並進	$2/3, 1/3, 1/3, 0$ $1/3, 2/3, 2/3, 0$	$2/3, 1/3, 0, 1/3$ $1/3, 2/3, 0, 2/3$
回転	$-y, x-y, z, u$ $-y, -x, z, 1/2+u$	$-y, x-y, z, u$ $-y, -x, 1/2+z, u$
記号	$R3m (0\ 0\ \gamma) 0s$	$P31c (1/3\ 1/3\ \gamma)$

(c) $x=1.145$ の場合の平均位置

	TiS_3 部	x	y	z	Sr 部	x	y	z
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	Sr	0.333333	0.0	-0.018 (8)
S	0.1601 (13)	0.0800	0.527 (10)

図9 $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ の変調を含む結晶構造の有限の範囲の投影. (a) c 軸に沿っての投影 (b) $[-1 -1 0]$ に沿っての投影 (c) $[-1 0 0]$ に沿っての投影. (Projections of the modulated structure of $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ along (a) $[0 0 -1]$, (b) $[-1 -1 0]$ and (c) $[-1 0 0]$.) $c_1 = 2.991\text{\AA}$ と $c_2 = 5.226\text{\AA}$ はそれぞれ TiS_3 部と Sr 部の基本構造の c 軸方向周期である. (c) 中の (i), (ii), ... (viii) は Ti と Sr の周りの代表的な配位多面体を表しその結合距離は図10内に (i), (ii), ... (viii) の縦線で示される.

結果が得られた. 図9に最終パラメーターより描かれた構造(変調を含む)の一部を示した. 面共有多面体のカラム ($\text{TiS}_{6/2}$) $_{\infty}$ があり TiS_6 多面体の多くは八面体であるが所々三角柱に近い形となり S の位置の反位相境界をなす. カラムは z 方向に互いにシフトして菱面体晶系となり, カラム間に詰まった Sr 列にとっての余分のサイトを可能にする. 余分の Sr はほぼ三角柱配位となる Ti の近くに位置し, その Ti 数全体に対する割合は $1/7$ に近いが簡単な整数比では表せない非整数相である. 意外な印象もあるが, TiS_3 部の基本の格子定数が $c_1 = c_{\text{TiS}_3} = 2.99\text{\AA}$ であることからわかるようにカラム ($\text{TiS}_{6/2}$) $_{\infty}$ の基本構造は面共有三角柱である. S の変位の振幅が顕著に大きく結晶の大部分で Ti の周りの配位は基本構造からかけ離れた八面体配位となっていて, 三角柱配位は少数派のドメイン境界として準周期的に現れている.

パラメータより計算された Ti-S と Sr-S の距離を t の関

図10 $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ について第4の座標 t ($= -0.5725x_3 + x_4$) の関数としてプロットされた金属-硫黄の原子間距離. (The interatomic distances of metal and sulfur in $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ plotted as a function of the fourth coordinate t ($= -0.5725x_3 + x_4$)). Ti と Sr の周りの代表的な配位多面体と等価な距離が (i), (ii), ... (viii) の縦線で示されている. 文字 a, b, ... y は次のとおり硫黄の $R3m$ の対称コードを表す. (a) $x, y, z - 1$ (b) $1/3 - y, 2/3 + x - y - 1, 2/3 + z - 2$ (c) $2/3 + y - x, 1/3 - x, 1/3 + z - 2$ (d) $x, y, z - 2$ (e) $1/3 - y, 2/3 + x - y - 1, 2/3 + z - 3$ (f) $2/3 + y - x, 1/3 - x, 1/3 + z - 3$ (g) $x, y, z - 3$ (h) $1/3 - y, 2/3 + x - y - 1, 2/3 + z - 4$ (i) $2/3 + y - x, 1/3 - x, 1/3 + z - 1$ (j) $1/3 - y, 2/3 + x - y - 1, 2/3 + z - 1$ (k) x, y, z (l) $2/3 + y - x, 1/3 - x, 1/3 + z$ (m) $1/3 - y, 2/3 + x - y - 1, 2/3 + z - 1$ (n) $x, y, z + 1$ (o) $2/3 + y - x, 1/3 - x + 1, 1/3 + z$ (p) $y - x, -x, z - 1$ (q) $1/3 + x, 2/3 + y - 1, 2/3 + z - 2$ (r) $2/3 - y, 1/3 + x - y, 1/3 + z - 2$ (s) $y - x, -x, z - 2$ (t) $1/3 + x, 2/3 + y - 1, 2/3 + z - 3$ (u) $2/3 - y, 1/3 + x - y, 1/3 + z - 3$ (v) $2/3 - y, 1/3 + x - y, 1/3 + z - 1$ (w) $1/3 + x, 2/3 + y - 1, 2/3 + z - 1$ (x) $y - x, -x, z$ (y) $2/3 - y, 1/3 + x - y, 1/3 + z$. Ti-S 曲線は3個の S について重なるが対称コードは代表の一種ずつ a と k のみ表示されている. 横軸座標 t は第一部分 (TiS_3 部) の周期を基にしているので, Ti については $\Delta t = 1$ が Sr については $\Delta t = 0.5725$ がそれぞれ一周期となる.

数としてのプロットして図10に示す. Ti と Sr の周りの典型ともいえる多面体を (i), (ii) ... (viii) で表している. $t = 0$ での多面体 (i), (ii) ... (viii) が図9(c)に示されている. Ti の周りの多面体 (i) - (vi) はそれぞれ (i) 理想に近い八面体 (ii) 歪んだ6配位多面体 (iii) 三角柱 (iv) Ti が偏心して入る八面体を表している. Sr-S の距離は異なる部分構造間の距離であるため特

微的な挙動を示す。とりわけSの変位変調が大きいため図10に示したとおり複雑な様相を示すが、 t ＝一定でのSr-S対を近い順に数えることにより結晶の大部分でSr周りのSの配位数が9であることが読みとれる。

Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) は前項の $\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($x = 1.0 \sim 1.142$) と同じく出発物質の組成比を変えると $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}}$ の異なる Sr_xTiS_3 を合成することができる。三次元周期の相を考えると $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}} = 1.1 \sim 1.2$ の間には限りない数の相が存在することになり、組成のわずかな変化にも合わせた構造ができるとの意味で無限合致構造とも呼ばれる。それに対し4次元表示では Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) の範囲の限りない数の化合物の結晶構造が同じ超空間群の対称性をもち、同じ一組の構造パラメーターで記述できる。格子定数 a , b , c_{TiS_3} , $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}}$ が組成に応じ変化すると考えて一つの相とみなすのが妥当であり、4次元対称を用いて初めて $\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($x = 1.0 \sim 1.142$) や Sr_xTiS_3 ($x = 1.1 \sim 1.2$) の相としての統一的な理解が可能になったといえる。実際に、Sr 豊富側の $\text{Sr}_{1.19}\text{TiS}_3$ についても同じ超空間群に基づきリートフェルト解析が行われて構造が決定できたが、⁴⁰⁾ パラメータの種類のみならず値も $\text{Sr}_{1.145}\text{TiS}_3$ の場合とよく一致し、高次元対称を用いた記述では $c_{\text{TiS}_3}/c_{\text{Sr}}$ のみが異なる組成の化合物を区別することがわかった。

4. おわりに

筆者はグループ研究の中で見いだされる新規硫化物の同定を研究対象としていたが、思いがけず複雑で多様な結晶構造の解明を経験することができた。無機材質研究所の佐伯昌宣氏をはじめとする第2研究グループ員各位と加藤克夫氏、山本昭二氏に、また層状複合結晶の共同研究について物質工学工業技術研究所の大沢吉直氏、後藤義人氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Hendricks & E. Teller: *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1942) .
- 2) J. Kakinoki & Y. Komura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 30 (1952) .
- 3) J. Kakinoki & Y. Komura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 169 (1954) .
- 4) J. Kakinoki & Y. Komura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 177 (1954) .
- 5) J. Kakinoki & Y. Komura: *Acta Cryst.* **19**, 1037 (1965) .
- 6) J. Kakinoki: *Acta Cryst.* **23**, 875 (1967) .
- 7) 柿木二郎: "層状不整格子", 仁田勇編「X線結晶学」, 下巻IV部第5章 pp.653-715 丸善 (1961) .
- 8) 柿木二郎: 日本結晶学会誌 **7**, 66 (1965) .
- 9) 柿木二郎: 日本結晶学会誌 **8**, 15 (1966) .
- 10) A. Yamamoto: *Acta Cryst.* **A38**, 87 (1982) .
- 11) A. Yamamoto: *Phys. Rev.* **B27**, 7823 (1983) .

- 12) A. Yamamoto: *Acta Cryst.* **A48**, 476 (1992) .
- 13) A. Yamamoto: *Acta Cryst.* **A49**, 831 (1993) .
- 14) A. Yamamoto: *Acta Cryst.* **A52**, 509 (1996) .
- 15) K. Kato: *Acta Cryst.* **B46**, 39 (1990) .
- 16) K. Kato & M. Onoda: *Acta Cryst.* **A47**, 55 (1991) .
- 17) K. Kato & M. Onoda: *Acta Cryst.* **A47**, 448 (1991) .
- 18) K. Kato & M. Onoda: *Acta Cryst.* **A48**, 73 (1992) .
- 19) K. Kato: *Acta Cryst.* **A50**, 351 (1994) .
- 20) 小野田みつ子: 日本結晶学会誌 **27**, 166 (1985) .
- 21) M. Onoda & Kawada: *Acta Cryst.* **A36**, 134 (1980) .
- 22) M. Onoda, M. Saeki & I. Kawada: *Acta Cryst.* **A36**, 952 (1980) .
- 23) M. Onoda, M. Saeki & I. Kawada: *Physica* **105B**, 200 (1981) .
- 24) A. J. C. Wilson: *Proc. Roy. Soc.*, **A180**, 277 (1942) .
- 25) M. Onoda, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono & E. Takayama-Muromachi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2080 (1987) .
- 26) M. Onoda, M. Saeki & I. Kawada: *Acta Cryst.* **B42**, 1 (1986) .
- 27) R. Brouwer & F. Jellinek: *J. Phys. Colloq.* **C7** 38, 36 (1977) .
- 28) M. Onoda, H. Fukuoka & T. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-3, 423 (1993) .
- 29) H. Fukuoka, M. Onoda & T. Saito: *J. Solid State Chem.* **115**, 7 (1995) .
- 30) A. Janner & T. Janssen: *Acta Cryst.* **A36**, 408 (1980) .
- 31) 総説として例えば G. A. Wieggers: "Misfit Layer Compounds: Structures and Physical Properties", *Progress of Solid State Chemistry*, vol. **24**, pp.1-139 (1996) , Elsevier Science Ltd, Great Britain.
- 32) Y. Gotoh, M. Goto, K. Kawaguchi, Y. Oosawa & M. Onoda: *Mat. Res. Bull.* **25**, 307 (1990) .
- 33) M. Onoda, K. Kato, G. Gotoh & Y. Oosawa: *Acta Cryst.* **B46**, 487 (1990) .
- 34) I. E. Grey: *Acta Cryst.* **B31**, 45 (1975) .
- 35) J. T. Hoggins & H. Steinink: *Acta Cryst.* **B33**, 673 (1977) .
- 36) M. Onoda & K. Kato: *Acta Cryst.* **B47**, 630 (1991) .
- 37) M. Saeki & M. Onoda: *J. Solid State Chemistry* **102**, 100 (1993) .
- 38) M. Onoda, M. Saeki, A. Yamamoto & K. Kato: *Acta Cryst.* **B49**, 929 (1993) .
- 39) 小野田みつ子: 日本結晶学会誌 **37**, 309 (1995) .
- 40) M. Onoda & M. Saeki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-2, 752 (1993) .

プロフィール

小野田みつ子 Mitsuko ONODA
 科学技術庁無機材質研究所, 〒305 茨城県つくば市並木1-1
 最終学歴: 東京大学大学院工学研究科博士課程修了
 化学
 現在の研究テーマ: 遷移金属を含む三元系硫化物の結晶化学