陽イオン間斥力からみた稜共有酸化物の構造変化 —ガーネットを中心にして

山口大学工学部機能材料工学科 中塚晃彦

Akihiko NAKATSUKA: Structural Variations of Oxides with Edge-Sharing Structure Viewed from Cation-Cation Repulsion — Especially on Garnet Structure

The cation-cation repulsions across the shared edges of polyhedra in garnet structure are the most prominent between tetrahedral and dodecahedral cations, and this effect has a significant influence on cation distribution and symmetry change in garnets. Moreover, the shared edge of SiO_6 octahedron in stishovite (SiO_2), with rutile structure, is more compressible than the unshared edges; this can be explained by Si-Si repulsion across the shared edge. Thus, the cation-cation repulsions across the shared edges of polyhedra cannot be ignored as a significant factor governing the stability of compounds with edge-sharing structures.

1. はじめに

酸化物中の陽イオンは酸素イオン (O^{2-}) に配位され、配位多面体を形成する。配位多面体間で稜や面を共有した構造では、一般に、共有した稜や面を挟む陽イオン同士の接近を招く。この陽イオン間の静電的斥力による不安定化を回避するために、共有稜を短くすることによって陽イオン間距離を増加させる。同時に、そのような共有稜の短縮によって、酸素イオンが陽イオン間に入り込むことになるので、陽イオン間斥力の遮蔽が高まり、構造の安定性が増大する。結果として、共有稜は非共有稜よりも短くなり、配位多面体は歪む。このような配位多面体間で稜や面を共有した構造の一般的特徴は、Pauling の第3則¹⁾あるいはその拡張則^{2),3)}に謳われており、共有した稜や面を挟む陽イオン間の静電的斥力がその構造の安定性を決める重要な因子の1つであることを示している。

しかし、陽イオン間の静電的斥力が稜や面を共有した構造の安定性に寄与する割合が小さいと考えられているためか、稜や面を共有した構造をもつ化合物の物理化学的条件の変化に伴う構造変化が議論される際、その静電的斥力の効果が考慮されることは少ない。例えば、稜共有構造の1つであるガーネットでは、その格子定数や原子間距離の変化を構成イオンのサイズによっておおむね説明できるため、ガーネット構造を支配している主たる要因はイオン半径（すなわち、第1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。⁴⁾しかし、筆者は、ガーネット固溶体の結晶化学的研究を進めていくうちに、その構造の組成依存性を考えるうえで、陽イオン間斥力の効果を見逃できないという結論に至った。

ガーネットと同様、ステイショバイト（ルチル型構造）、オリビン、スピネル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、重要な地球内部物質には配位多面体間で共有稜をもつ鉱物が多い。特に、ガーネット型、スピネル型、ルチル型構造をもつ化合物は、磁性材料、光学材料、触媒などに広く応用されている。⁵⁾したがって、これら稜共有化合物の構造的安定性に陽イオン間斥力がどのようにかかわっているかを理解することは、地球科学から材料科学におよぶ幅広い分野において重要である。

本稿では、ガーネットを中心に、原子の熱振動挙動から陽イオン間斥力が有意に作用していることを示し、それがいかにガーネットの構造変化に影響しているかについて、筆者の研究例に基づいて述べる。さらに、稜共有構造のうち1つの典型的な例であるルチル型構造の圧縮挙動と陽イオン間斥力との関係にも触れる。

2. ガーネット型

2.1 原子の熱振動と近接陽イオン間斥力

ガーネット ($\text{VIII A}_3\text{VI B}_2\text{IV C}_3\text{O}_{12}$; 空間群 $1a\bar{3}d$) 中の陽イオン A, B, C は、それぞれ特殊位置である等価点 (0.125, 0, 0.25) (8 配位席), (0, 0, 0) (6 配位席), (0.375, 0, 0.25) (4 配位席) を占め、酸素イオンのみが一般位置 (x, y, z) を占有している。図 1a および図 1b に示すように、 CO_4 四面体と BO_6 八面体は、それぞれ 2 つおよび 6 つの AO_8 十二面体と稜を共有しており、 AO_8 十二面体は 2 つの CO_4 四面体と 4 つの BO_6 八面体そして 4 つのほかの AO_8 十二面体と稜を共有している。 CO_4 四面体と BO_6 八面体は互いにすべての頂点を共有することによって結合している。

図1 (a) ガーネット構造における配位多面体の結合様式. (b) ガーネット構造の一部. ((a) The polyhedral configuration of garnet structure. (b) A portion of garnet structure.) Aは8配位イオン, Bは6配位イオン, Cは4配位イオン, Oxyは酸素を表している.

ガーネットは各陽イオン席に種々の原子種を収容でき、珪酸塩ガーネットや希土類系ガーネットに見られるように、通常、A席に2価あるいは3価のイオン、B席に3価のイオン、C席に4価あるいは3価のイオンが占める。稀に、バナジウム酸塩ガーネット^{6)~10)} $[\text{VIII}(\text{Ca}^{2+}_2\text{Na}^+)\text{VI}\text{M}^{2+}_2\text{IVV}^{5+}_3\text{O}_{12}]$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}]$ のように通常とは異なった電荷分布をもつガーネットもある。このような電荷分布と陽イオン間距離を考慮すれば、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。ここで、最も強い4配位–8配位イオン間の斥力に対する遮蔽効果の様子を観察するために、 $\text{VIII}\text{Mg}_3\text{VI}(\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{1.90})\text{IVSi}_3\text{O}_{12}$ 組成をもつガーネットを例として、図2にその差フーリエ図を示した。この図から、4配位イオンと8配位イオンとの間の場に、2つの電子密度ピークが接触してできた電子密度の高まりが観測される。これらの電子密度ピークは、主に酸素の2pが寄与した非結合軌道であると考えられ、¹¹⁾ 共有稜が短くなることによって両イオン間の場に導入されることになる。それによって、陽イオン間斥力の遮蔽が高まり、エネルギー的に好ましい状態をつくりだ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。¹²⁾ 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、すでに 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。¹³⁾

図2 $\text{VIII}\text{Mg}_3\text{VI}(\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{1.90})\text{IVSi}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの4配位イオン(Si), 8配位イオン(Mg)および四面体の共有稜をなす2つの酸素を含む面上の差フーリエ図。¹¹⁾ (The difference Fourier map on the plane that contains the tetrahedral cation (Si), the dodecahedral cation (Mg) and the two oxygens forming a tetrahedral shared edge in $\text{VIII}\text{Mg}_3\text{VI}(\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{1.90})\text{IVSi}_3\text{O}_{12}$ garnet.) 原子位置は●印で示されている。等高線間隔は $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。正の等高線は実線、負の等高線は短破線、ゼロの等高線は長破線で示されている。

図3 $\text{VIII}\text{Mg}_3\text{VI}(\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{1.90})\text{IVSi}_3\text{O}_{12}$ ガーネットの熱振動楕円体。¹¹⁾ (Thermal ellipsoids of $\text{VIII}\text{Mg}_3\text{VI}(\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{1.90})\text{IVSi}_3\text{O}_{12}$ garnet.) 原子は80%の確率密度レベルで描かれている。

このような遮蔽効果にもかかわらず、ガーネットの4配位–8配位イオン間に有意な斥力が存在していることが、各原子の熱振動挙動からわかる。 $\text{Mg}_3(\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{1.90})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ を例として、X線回折法によって求めた原子の熱振動楕円体を図3に示す。原子の熱振動挙動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

向でもっとも小さくなる。図3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。ところが、強い斥力のため、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、この方向で熱振動の振幅はもっと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^{4),11),14)-19)}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、この傾向は筆者が知る限りすべてのガーネットに共通している。

上述の熱振動楕円体に見られるように、X線回折法により求めた温度因子(Debye-Waller因子)は1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Debye-Waller因子は特定原子(吸収原子)から見た近接原子(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。²⁰⁾⁻²²⁾

$$\text{MSRD}_{A-B} = \text{MSD}_A + \text{MSD}_B - 2\text{DCF}_{A-B}$$

$$\text{MSD}_i = \langle (\hat{R}_{A-B} \cdot \delta u_i)^2 \rangle; i = A, B$$

$$\text{DCF}_{A-B} = \langle (\hat{R}_{A-B} \cdot \delta u_A)(\hat{R}_{A-B} \cdot \delta u_B) \rangle; \delta u_i = u_i - \langle u_i \rangle$$

ここで、 DCF_{A-B} は変位相関関数である。また u_i はA原子あるいはB原子の変位、 $\hat{R}_{A-B}$ 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。²²⁾ $\text{Y}_3\text{V}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ の陽イオン分布をもつ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。²³⁾ 図4に示すように、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ほうが大きく見積もられる。ここで示した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ほうが回折法から求めたものよりも有意に大きいという結果を得た(未公表データ)。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。4配位-8配位イオン間の強い斥力の存在は、このような大きく相関した両陽イオン間の反位相的な相対変位にも反映されている。

2.2 異常に長い共有稜をもつガーネット化合物

上で述べたように、6配位-8配位イオン間と8配位-8配位イオン間の斥力は、4配位-8配位イオン間の斥力ほど大きくない。このことは、バナジン酸塩ガーネット⁶⁾⁻¹⁰⁾ $[\text{V}^{\text{III}}(\text{Ca}_2\text{Na})\text{V}^{\text{II}}\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}; \text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}]$ やウグランダイト系列の珪酸塩ガーネット⁴⁾ $(\text{Ca}_3\text{M}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}; \text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})$ の結晶構造に反映されている。この種のガーネットでは、八面体および十二面体の共有稜はそれぞれの非共有稜と同程度あるいはそれ以上の長さをもつ(表1)。これら異常に長い共有稜は、8配位席を占める Ca^{2+} や Na^{+} の大きなイオンサイズによってもたらされる幾何学的な制約から生じている。⁴⁾ その結果、陽イオン間斥力に対する遮蔽効果の減少を生み、構造の不安定化を招く要因となり得る。しかし、同時に、 Ca^{2+} や Na^{+} の大きなイオンサイズは陽イオン間距離を増加させ、さらに、これら8配位イオンが低電荷であるため、元来弱い8配位-6配位と8配位-8配位の陽イオン間斥力が、ほかのガーネットと比較してさらに弱くなっていると予想される。そのため、それほど大きな遮蔽効果を必要とせず、八面体と十二面体において、異常に長い共有稜が許されると考えられる。しかし、十二面体と八面体において共有稜と非共有稜の特異な関係をもつバナジン酸塩ガーネットやウグランダイトガーネットでさえも、ガーネット構造の幾何学的な制約⁴⁾から、四面体の共有稜はその非共有稜よりも相当短くなっている(表1)。そのため、依然強い4配位-8配位イオン間の斥力をうまく緩和していると考えられる。

2.3 陽イオン間斥力がもたらす構造変化

ここでは、ガーネットの構造変化、特に、元素置換に伴う陽イオン分布と対称性の変化に、上で示した強い4配位-8配位イオン間の斥力が、どのような影響を及ぼしているかについて、筆者の研究例に基づいて述べる。

2.3.1 陽イオン分布への影響

陽イオン間斥力が陽イオン分布に影響を与えている例として、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 系ガーネット固溶体を挙げるができる。この固溶体の組成式は $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$

図4 原子の熱振動の短距離相関を示した模式図。(Schematic view for the short-range correlation of atomic thermal vibrations.) d_{Diff} と d_{EXAFS} は、それぞれX線回折法とEXAFS法から得られる原子間距離を示している。

表1 バナジン酸塩ガーネットとウグランダイトガーネットの酸素—酸素距離 (Å). (O-O lengths of vanadate and ugrandite garnets.)

バナジン酸塩ガーネット $\text{Ca}_2\text{NaM}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$				
	M			
	$\text{Mg}^{9)}$	$\text{Mn}^{7)}$	$\text{Co}^{6)}$	$\text{Zn}^{10)}$
(Ca, Na) O_8 十二面体				
共有稜	2.974 (1)	2.921 (4)	2.970 (23)	2.948 (5)
非共有稜	2.917 (1)	2.912 (5)	2.917 (21)	2.906 (5)
MO_6 八面体				
共有稜	2.951 (1)	3.015 (4)	2.945 (22)	2.982 (4)
非共有稜	2.956 (1)	3.053 (4)	2.954 (20)	2.996 (4)
VO_4 四面体				
共有稜	2.683 (1)	2.677 (5)	2.683 (21)	2.673 (5)
非共有稜	2.871 (1)	2.879 (4)	2.873 (20)	2.864 (4)

ウグランダイトガーネット $\text{Ca}_3\text{M}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$			
	M		
	$\text{Cr}^{4)}$	$\text{Al}^{1)}$	$\text{Fe}^{4)}$
CaO_8 十二面体			
共有稜	2.968 (4)	2.973 (2)	2.936 (4)
非共有稜	2.842 (4)	2.866 (2)	2.847 (4)
MO_6 八面体			
共有稜	2.845 (4)	2.756 (2)	2.890 (3)
非共有稜	2.769 (4)	2.686 (2)	2.834 (4)
SiO_4 四面体			
共有稜	2.577 (4)	2.567 (2)	2.564 (4)
非共有稜	2.735 (4)	2.745 (1)	2.739 (3)

($0 \leq x \leq 5$) と表せ、単結晶 X 線構造解析の結果、図5に示した席占有率の変化から、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。¹⁶⁾

- (1) 領域 I ($0 \leq x \leq 1.6$): Ga^{3+} は4配位席のみを占有
 $[\text{VIIIY}_3\text{VI}(\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x)\text{O}_{12}]$
- (2) 領域 II ($1.6 < x < 3.8$): Fe^{3+} , Ga^{3+} と両席を占有
 $[\text{VIIIY}_3\text{VI}(\text{Fe}_{2-p}\text{Ga}_p)^{\text{IV}}(\text{Fe}_{3-x+p}\text{Ga}_{x-p})\text{O}_{12}]$
- (3) 領域 III ($3.8 \leq x \leq 5.0$): Fe^{3+} は6配位席のみを占有
 $[\text{VIIIY}_3\text{VI}(\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_{x-3})^{\text{IV}}\text{Ga}_3\text{O}_{12}]$

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確認している。²³⁾ この特異な陽イオン分布の変化に呼応して、各結合距離 (図5) および共有稜と非共有稜の長さの比 $[(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}]$ (図6) の組成依存性は、 $x = 1.6$ と $x = 3.8$ 付近で屈曲点をもつ。ここで、 $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$ 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。各結合距離 (図5) および $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$

図5 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガーネット固溶体の席占有率と平均結合距離の組成依存性。¹⁶⁾ (Compositional dependence of the occupancy parameters and the mean bond lengths in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnet solid solution.)

比 (図6) の変化から観測される酸素イオンの変位から、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、次のように解釈できる。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、酸素イオンが4配位席方向に変位する。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配位席方向に変位する。このような酸素イオンの変位は、幾何学的な制約からすべての配位多面体の $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$ 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、共有稜を挟む陽イオン間の斥力が増加していくことになる (この効果は、上の熱振動挙動を考慮すると、4配位—8配位イオン間で卓越しているであ

ろう)。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ることによって、酸素イオンを6配位席方向に変位させて、幾何学的な制約に基づいて $(O-O)_{\text{share}} / (O-O)_{\text{unshare}}$ 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。これにより、遮蔽効果を強め、陽イオン間斥力を減少させて、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。図7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。格子定数

図6 $Y_3Fe_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ ガーネット固溶体における各配位多面体の共有稜と非共有稜の比 $[(O-O)_{\text{share}} / (O-O)_{\text{unshare}}]$ の組成依存性。¹⁶⁾ (Compositional dependence of $(O-O)_{\text{share}} / (O-O)_{\text{unshare}}$ in each polyhedron in $Y_3Fe_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ garnet solid solution.)

図7 $Y_3Fe_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ ガーネット固溶体の格子定数 (a_0) の組成依存性。¹⁶⁾ (Compositional dependence of the lattice constant in $Y_3Fe_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ garnet solid solution.)

は Vegard 則から上に凸にずれた変化をし、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。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ことが理解できる。このような上に凸な格子定数の組成依存性が、ほとんどすべてのガーネット固溶体で観測される。

2.3.2 対称性への影響

立方晶ガーネットはわずかな原子変位によって低対称化し得る。²⁴⁾ その一例として、 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $MgSiO_3$ 系ガーネット固溶体 $[^{VIII}Mg_3^{VI}(Mg_xSi_xAl_{2-2x})^{IV}Si_3O_{12}]$ を取り上げる。従来、この固溶系では、 $0.0 \leq x < 0.8$ の範囲まで空間群 $Ia\bar{3}d$ (立方晶) を保ち、 $x = 0.8$ 付近で空間群 $I4_1/a$ (正方晶) へ対称性が変化と言われてきた。^{25), 26)} 筆者は、この系の固溶体単結晶を 20 GPa・2000 °C の超高压高温下で合成し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 $I4_1/a$ 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 (図8) や各結合距離 (図9) 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 (正方晶) であることを見出した。¹¹⁾ ここでは、 $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/acd$ の対称性変化と陽イオン間斥力との関連について述べる。

6 配位席における平均イオンサイズは、 x の増加に伴い

図8 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $MgSiO_3$ ガーネット固溶体のモル体積の組成依存性。¹¹⁾ (Compositional dependence of molar volume in $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $MgSiO_3$ garnet solid solution.)

図9 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-MgSiO}_3$ ガーネット固溶体の平均結合距離の組成依存性.¹¹⁾ (Compositional dependence of the mean bond lengths in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-MgSiO}_3$ garnet solid solution.)

図10 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-MgSiO}_3$ ガーネット固溶体における各配位多面体の共有稜と非共有稜の比 $[(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}]$ の組成依存性.¹¹⁾ (Compositional dependence of $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$ in each polyhedron in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-MgSiO}_3$ garnet solid solution.)

増加する。上で述べたように、その増加は、幾何学的な要請から各配位多面体の $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$ 比を増大させる方向に酸素イオンを変位させ、遮蔽効果を減少させるはずである。しかし、この固溶系では、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なかでも最も短い部類に入り (2.87 Å)、両陽イオン間の斥力は元来非常に大きいと考えられる。したがって、元来大きな $\text{Si}^{4+}\text{-Mg}^{2+}$ 間の斥力をさらに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

表2 立方晶ガーネット ($Ia\bar{3}d$) と正方晶ガーネット ($I4_1/acd$) における席対称と原子座標の比較。(Comparison of site symmetries and atomic positions in cubic garnet ($Ia\bar{3}d$) with those in tetragonal garnet ($I4_1/acd$).)

Site	Wyckoff position	Site symmetry	Atomic coordinates
$Ia\bar{3}d$			
A	24c	222	1/8, 0, 1/4
B	16a	$\bar{3}$	0, 0, 0
C	24d	$\bar{4}$	3/8, 0, 1/4
O	96h	1	x, y, z
$I4_1/acd$			
A1	8b	222	0, 1/4, 1/8
A2	16e	2	x, 0, 1/4
B	16c	$\bar{1}$	0, 0, 0
C1	8a	$\bar{4}$	0, 1/4, 3/8
C2	16e	2	x, 0, 1/4
O1	32g	1	x, y, z
O2	32g	1	x, y, z
O3	32g	1	x, y, z

させる要因となる。図10の $Ia\bar{3}d$ 相 (立方晶) 領域で見られる $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$ 比が、組成にかかわらずほぼ一定であるのは、元来大きな $\text{Si}^{4+}\text{-Mg}^{2+}$ 間の斥力のさらなる増大を避けるために、6 配位席における平均イオンサイズ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 (図8) は $I4_1/acd$ 相領域のものよりも x の増加に伴って劇的な増加を示すと解釈される。そして、 $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/acd$ の対称性変化と同時に、わずかではあるが各配位多面体の $(\text{O-O})_{\text{share}}/(\text{O-O})_{\text{unshare}}$ 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) が許され则认为れば、この系の構造の組成依存性を理解できる。表2に示すように、この低対称化に伴い、 $I4_1/acd$ 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まった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、 $Ia\bar{3}d$ 相において存在している強い4 配位-8 配位イオン間の斥力が軌道を変形させ、その結果誘発される分極が $Ia\bar{3}d \rightarrow I4_1/acd$ への対称性変化の原因であるかもしれない。すなわち、その強い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。

3. ルチル型ースティショバイト (SiO_2) の圧縮挙動と陽イオン間斥力

MX_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$) の組成式で表されるルチル型化合物 (正方晶; 空間群 $P4_2/mnm$) は、稜共有構造のなかでも比較的単純な配位多面体の結合様式をもつ。その一例として、石英の高压相であるスティショバイト (SiO_2) の結晶構造を図 11 に示す。この構造では、原子はすべて特殊位置に位置し、Si は等価点 (0, 0, 0) (6 配位席) を、酸素は等

図 11 スティショバイトの結晶構造. (Crystal structure of stishovite.)

図 12 スティショバイトの熱振動楕円体. (Thermal ellipsoids of atoms in stishovite.) 原子は 50 % の確率密度レベルで描かれている。

価点 ($x, x, 0$) を占めている。 SiO_6 八面体は互いに稜共有することによって c 軸方向に鎖状に結合し、その鎖は隣接するほかの鎖と互いの SiO_6 八面体の頂点を共有して結合している。図 12 に示したスティショバイトの熱振動楕円体を見ると、上で述べたガーネットと同様に、Si-Si 間で熱振動が制限されているのがわかる。EXAFS 法から、 GeO_2 や FeF_2 などの種々のルチル型化合物の熱振動の短距離相関を調べたところ、ガーネットと同様、共有稜を挟む陽イオン間で反位相的な振動をしていることを明らかにした (未公表データ)。このようにルチル型構造でも強い陽イオン間斥力の存在が予想される。その斥力がルチル型構造に大きく影響していることが、以下に述べるスティショバイトの圧縮挙動から理解できる。

スティショバイトの高压下での単結晶 X 線構造解析は Sugiyama *et al.*²⁷⁾ と Ross *et al.*²⁸⁾ によって報告されており、彼らが報告した O-O 距離の圧力依存性と圧縮率を、それぞれ図 13 および表 3 に示した。共有稜 O1-O2 の長さは常圧下で 2.29 Å であり、筆者が知る限り、紅柱石 (Al_2SiO_5) の AlO_5 多面体間の共有稜 (2.23 Å)²⁹⁾ に次いで短い O-O 距離に相当する。O-O 距離の圧縮率は Sugiyama *et al.*²⁷⁾ と Ross *et al.*²⁸⁾ の値で若干異なっているが、ここで重要なことは、共有稜 O1-O2 が元来極端に短いにもかかわらず、圧力とともに有意に縮み、非共有稜 O1-O1 (= c 軸長 = Si-Si) よりも圧縮率が大きいくことである。この結果

図 13 スティショバイトの O-O 距離の圧力依存性.^{27), 28)} (Pressure dependence of O-O lengths in stishovite.)

表3 スティショバイトの酸素—酸素距離の圧縮率 (GPa⁻¹).
(Compressibility of O-O lengths in stishovite.)

	Sugiyama <i>et al.</i> ²⁷⁾	Ross <i>et al.</i> ²⁸⁾
非共有稜O1-O1 (=c軸長)	0.636×10 ⁻³	0.684×10 ⁻³
非共有稜O1-O3	0.745×10 ⁻³	1.110×10 ⁻³
共有稜O1-O2	3.697×10 ⁻³	0.774×10 ⁻³

は、O-O間の相互作用のため短い共有稜は長い非共有稜よりも圧縮されにくいという一般的な傾向に反しており、非常に興味深い。この一見不思議な現象は、圧力増加に伴うSi-Siの接近による斥力を避けるために、非共有稜O1-O1 (=c軸長=Si-Si)は縮みにくく、同時に、遮蔽効果を高めるために、共有稜O1-O2が縮んでいくと解釈できる。

4. おわりに

本稿では、配位多面体間で稜共有した構造の安定性に陽イオン間斥力がいかに重要な役割をしているかについて述べた。ここで取り上げたガーネットやルチルのように、原子位置に自由度が少ない場合、物理化学的条件の変化に伴う原子変位は、結晶構造を保つために、かなり厳しい構造幾何学的な制約を受ける。その幾何学的制約が、共有稜を引き伸ばすか、あるいは、陽イオン間距離を縮める方向に作用する場合、陽イオン間斥力の増大によって、どの程度の不安定化が生じるのか、そして、どのような構造変化が起こることによってその不安定化を緩和するのかを考えることにより、稜や面を共有した構造の全体的な理解が進むのではないかと筆者は考えている。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も必要であろう。

文 献

- 1) L. Pauling: *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010 (1929).
- 2) B. Kamb: *Amer. Mineral.* **53**, 1439 (1968).
- 3) W. H. Baur: *Amer. Mineral.* **57**, 709 (1972).
- 4) G. A. Novak and G. V. Gibbs: *Amer. Mineral.* **56**, 791 (1971).
- 5) 例えば, A. Maziewski: *J. Magn. Magn. Mater.* **88**, 325 (1990).
- 6) E. L. Dukhovskaya, B. V. Mill: *Kristallografiya* **19**, 84 (1974).
- 7) R. Basso: *N. Jb. Miner. Mh.* 136 (1987).
- 8) Z. A. Kazei, P. Novak and V. I. Soklov: *Sov. Phys. JETP* **56** (4), 854 (1982).
- 9) A. Nakatsuka, Y. Ikuta, A. Yoshiasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* **C59**, i133 (2003).
- 10) A. Nakatsuka, Y. Ikuta, A. Yoshiasa and K. Iishi: *Mater. Res. Bull.* **39**, 949 (2004).
- 11) A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka, O. Ohtaka, T. Katsura and E. Ito: *Amer. Mineral.* **84**, 1135 (1999).

- 12) R. J. Hill, M. D. Newton and G. V. Gibbs: *J. Solid State Chem.* **47**, 185 (1983).
- 13) J. A. Tossell and G. V. Gibbs: *Phys. Chem. Minerals* **2**, 21 (1977).
- 14) E. P. Meagher: *Amer. Mineral.* **60**, 218 (1975).
- 15) T. Armbruster, C. A. Geiger and G. A. Lager: *Amer. Mineral.* **77**, 512 (1992).
- 16) A. Nakatsuka, A. Yoshiasa and S. Takeno: *Acta Cryst.* **B51**, 737 (1995).
- 17) A. Pavese, G. Artioli and M. Prencipe: *Amer. Mineral.* **80**, 457 (1995).
- 18) C. R. Ross II, H. Keppler, D. Canil and H. St. C. O'Neill: *Amer. Mineral.* **81**, 61 (1996).
- 19) A. Nakatsuka, A. Yoshiasa and T. Yamanaka: *Acta Cryst.* **B55**, 266 (1999).
- 20) G. Beni and P. M. Platzman: *Phys. Rev.* **B14**, 1514 (1976).
- 21) T. Ishii: *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8029 (1992).
- 22) 石井忠男: EXAFSの基礎, 裳華房 (1994).
- 23) A. Yoshiasa, A. Nakatsuka and M. Ohkawa: *Mineral. J.* **19**, 21 (1997).
- 24) Y. Takéuchi, N. Haga, S. Umizu and G. Sato: *Z. Kristallogr.* **158**, 53 (1982).
- 25) J. B. Parise, Y. Wang, G. D. Gwanmesia, J. Zhang, Y. Sinelnikov, J. Chmielewski, D. J. Weidner and R. C. Liebermann: *Geophysical Research Letters* **23**, 3799 (1996).
- 26) S. Heinemann, T. G. Sharp, F. Seifert and D. C. Rubie: *Phys. Chem. Minerals* **24**, 206 (1997).
- 27) M. Sugiyama, S. Endo and K. Koto: *Mineral. J.* **13**, 455 (1987).
- 28) N. L. Ross, J. -F. Shu and R. M. Hazen and T. Gasparik: *Amer. Mineral.* **75**, 739 (1990).
- 29) L. W. Finger and E. Prince: *Carnegie Inst. Washington, Yearb.* **71**, 496.
- 30) P. Fischer, W. Hälg, E. Stoll and A. Segmüller: *Acta Cryst.* **21**, 765 (1966).
- 31) M. A. Gilleo and S. Geller: *Phys. Rev.* **110**, 73 (1958).
- 32) R. J. Angel, L. W. Finger, R. M. Hazen, M. Kanzaki, D. J. Weidner, R. C. Liebermann and D. R. Veblen: *Amer. Mineral.* **74**, 509 (1989).
- 33) S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, B. O'Neill and T. Gasparik: *Phys. Chem. Minerals* **24**, 115 (1997).

プロフィール

中塚晃彦 Akihiko NAKATSUKA
 山口大学工学部機能材料工学科
 Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University
 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1
 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan
 TEL. 0836-85-9651
 e-mail: tuka@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp
 最終学歴: 1997年大阪大学大学院理学研究科博士後期課程修了
 専門分野: 鉱物結晶化学
 現在の研究テーマ: 固溶体の結晶化学
 趣味: 泡盛, ふぐ