メリライト族鉱物のインコメンシュレート構造における大規模規則性とその温度変化

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 日下勝弘

Katsuhiro KUSAKA: Investigations on the Large-scale Regularities and Their Thermal Change in the Modulated Structures of the Melilite Group

The structures of the melilite (three compounds) have been determined in the range from room temperature up to 773 K. The structures of incommensurate (IC) phase are characterized by bundles of four arrays of the six-coordinated Ca polyhedra with T¹ tetrahedra along the c-axis. The IC phases undergo the phase transition into the normal phases at elevated temperatures. The change of the modulated structure has been clarified by construction of the structures using the desired *q*-values and the modulation amplitudes determined at 293 K. The change of IC structures is characterized by variable distribution of bundle and octagonal arrangements of them. Large-scale regularities with sizes much larger than the modulation wavelength are also formed in the structures. The structure of commensurate phase of Ca₂CoSi₂O₇ has been determined based on the results of simulation.

1. はじめに

メリライト (和名: 黄長石) 族鉱物は地球の岩石中, あるいは隕石中に構成鉱物として産出するほか, 鉄製錬の過程で生じるスラグ中にも普通に見られる物質である。また比較的簡単な一般化学式を有することから, さまざまな元素の組み合わせで合成が試みられ成功している。一般化学式とこれまでに明らかにされている構成元素は下記のとおりである。¹⁾

一般化学式: $X_2T^1T^2A_7$,

X: Ca, Na, Sr, Ba, Pb, Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er,

T¹: Be, Al, Si, Mg, Co, Mn, Zn, Cd, Fe²⁺, Fe³⁺, Ge, Cu, Ga,

T²: B, Be, Al, Si, Fe³⁺, Ga, Ge,

A: O, F, S.

Xは大きな陽イオン, T¹, T²は四面体席を占める陽イオン, Aは陰イオンである。多数の合成実験からメリライトではこれら多様な元素間で幅広い固溶体を形成することも知られている。

メリライトの結晶構造は Warren²⁾ により最初に明らかにされた ($P\bar{4}2_1m$, $a = 7.84$, $c = 5.03$ Å). 構造中では T¹A₄, T²A₄四面体がA原子を介し互いに連結して (001) 面に平行な層を形成し, 大きなX原子が層間に挟まれている層状構造である。Xの周りのA原子の配位は8配位である (図1)。1986年にCa, Mgを含む合成メリライト (Ca₂MgSi₂O₇) が, 常温で強度の大きい主反射に加え, 弱い衛星反射を与えるインコメンシュレート (IC) 相であることが発見された。³⁾

衛星反射は高温で消失し, IC相はノーマル相 (N相) に可逆的に転移する。以後多くの研究者がこの物質に注目し, 物性測定, 変調構造の安定条件の探索, 変調構造の解明などを目指し幅広い研究がなされた。衛星反射はX原子としてCaを含む試料の回折像に主に観察されている。天然のメリライトの回折像にも衛星反射が観察されている。⁴⁾

IC相の最初の構造決定はCo-誘導体 (Ca₂CoSi₂O₇) の試料を用いて行われた。^{5),6)} 構造の変調は二次元変調であり, 衛星反射も含めた回折データを五次元空間で取り扱うことにより決定された。その結果, 構造変調はc軸に垂直な方向の原子変位による二次元変調であること, IC相の構

図1 Meliliteの構造の(001)面への投影。(Projection of the Melilite structure on (001) plane.) 四角形はT¹A₄四面体, 三角形はT²A₄四面体を表している。

造ではCa原子を取り囲むO原子の数(Caの配位数)が変調波に従って変化しており, Caの周りのO原子の配位数は6配位から8配位のものまで存在することが明らかにされた(図2). この物質のN相への転移が493 Kで可逆的に起こることも同時に見出された.

本研究は $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ (IC相) の構造解析で求められた結果を基に, 以下の諸点を明らかにするためにに行った.

1. 異なる配位数(6~8配位)をもつCaのIC構造における分布の様式
2. $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ 以外の組成をもつIC相の構造と $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の構造との共通性
3. IC相の変調波ベクトルの一次成分 q 値の温度変化と相転移
4. q 値の温度変化に伴う変調構造の変化

本研究の試料にはFZ法で合成した $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Mg-

誘導体), $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_2\text{O}_7$ (Mg-Fe固溶体) および $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ (Co-誘導体) の単結晶を用いた. 研究にはX線回折データ(100~770 Kの温度範囲で測定)を用いた構造解析と, 新たに開発したシミュレーション法を併用した. π 変調に伴う衛星反射の例としてCo-誘導体の室温における回折パターンを示す(図3). 以下に得られた結果を示す.

2. IC相における6配位の CaO_6 多面体の分布

メリライトのIC構造は前記のように五次元空間で解析され, 記述されている. 本研究では通常の三次元空間におけるIC構造のイメージを得るために, 五次元構造解析で決定した構造パラメータを後述の式(1)などを用い三次元空間に変換し, IC構造の特徴を検討した. IC構造は三次元空間では変調波の方向に周期性をもたないが, c 軸方

図2 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における位相 t_1 に対するCa-O結合距離の変化. (Variations of Ca-O distances of $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ as functions of the parameter t_1 . ($t_2 = 0.0$). B1~B8は挿入した構造図のCa-O結合距離に対応する.

図4 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ におけるIC構造の一部—(001)面投影—. (part of IC structure in $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ - projected on (001) plane.) 四角形は CoO_4 面体, 三角形は SiO_4 面体, 五角形は CaO_6 多面体, 点はCa原子を表す. 6配位の CaO_6 多面体は黒く塗りつぶしてしてある.

図3 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の室温プリセッション写真. (Precession photograph of $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ at room temperature.) ($hk0$ net). k_1, k_2 は変調波ベクトルを表し, 白丸で囲まれた反射が主反射, 黒丸で囲まれた反射が衛星反射をそれぞれ示す.

向には周期性を有する。構造の比較を容易にするために、以後すべての IC 構造図は原点の $\bar{4}$ 軸を含む領域の二次元投影図で示す (図 4, 図 6 など)。c 軸の周期が短く構造の重なりがないので投影図を用いている。また 6 配位の CaO_6 多面体の分布に注目するために、 CaO_6 多面体は黒く塗りつぶしてある。

$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における CaO_6 多面体の形状は歪んだ 8 面体であり、正方晶系の c 軸に沿い鎖状に連なっている。構造図では鎖状配列は単独の場合もあるが、多くは 4 本の鎖状配列が CoO_4 4 面体で結ばれた束状配列 (以後 bundles と呼ぶ) を形成している。bundles を形成する CoO_4 4 面体はほかのものに比べ変型が大きく c 軸方向につぶれ ab 方向に広がっている。⁸⁾ IC 構造の最も著しい特徴は、多くの bundles がさしわたし約 30 Å の 8 角形の配列をしていることである。また 8 角形の一部が欠落した不完全な 8 角形も数多く存在し、8 角形形成の強い傾向が見られる。IC 構造なので 8 角形の分布には周期性は見られない (図 4)。bundles の作る 8 角形は Co-誘導体ばかりでなく、Mg-誘導体、Mg-Fe 固溶体の構造中にも多数見られ、メリライトの IC 構造を特徴づけるものであると結論づけられる。⁹⁾

構造解析で見出された 8 角形のパターンは、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 像でも観察されている。Heurck ら¹⁰⁾ は $\text{Ca}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ の IC 相の HRTEM による直接観察を行い多数の 8 角形のパターンを観察した。彼らはパターンの解釈にあたってコメンシュレートな変調周期 ($q = 2/7$) といくつかの異なったサブユニットの存在を仮定し、サブユニットを組み合わせることで 8 角形パターンの成り立ちの説明を試みたが、6 配位の CaO_6 多面体の形成する bundles の存在は導けなかった。彼らの示した HRTEM 像の中には分解能が高く非常に鮮明なものがあり、 CaO_6 多面体の鎖状配列に対応する輝点が観察でき bundles も識別できる。HRTEM 像でも 8 角形の分布に周期性は見られない。

3. 変調構造の温度変化と相転移

Mg-誘導体の IC 相の衛星反射は 357.9 K で消滅し N 相に可逆的に転移する。³⁾ また Seifert ら¹¹⁾ は $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ 系では IC 相は $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 比が 0.0 から 0.7 の範囲で存在し、IC 相から N 相への転移温度は Fe の増加に伴い 358 K から 523 K へ上昇することを見出した。彼らの研究では q 値が温度上昇とともに減少することも観察された。Kusaka^{7,9)} は前記 3 種類の単結晶試料の X 線回折データを用い q の変化に伴う IC 構造の変化の研究、N 相の構造決定を行った。3 試料の q 値は温度上昇とともに減少し、Co 誘導体は 493 K で、Mg 誘導体は 360 K で、Mg-Fe 固溶体は 510 K で衛星反射が消滅し N 相に可逆的に転移する。IC 構造中の bundles の数と bundles の 8 角形配列の数は高温になるほど減少する。

IC 構造の温度変化の詳細を知るためにわれわれは Co

誘導体につき、常温から高温相 (N 相) までの温度を変えた IC 構造、平均構造 (衛星反射を除き主反射のみから求めた構造)、N 相の構造、などの解析から温度上昇に伴う変調波の乱れの発生と変化の研究を行った。非等方性変位楕円体の主軸の長さの温度変化は特異な挙動を示し、その挙動から各原子の変調に基づく変位成分、見かけの熱振動成分、変調波の乱れの成分を分離できる。それぞれの成分を分離した結果、常温ではほとんど見られない変調波の乱れの成分が温度上昇とともに発生し増大することが判明した。また転移点を少し超えた温度では鋭い衛星反射は消滅するものの、衛星反射の位置を結ぶような環状の散漫散乱が観察されることから、N 相の構造には 6 配位の CaO_6 多面体の作る bundles の 8 角形配列もしくはその一部が残存していることが推論される。なお IC 相の平均構造と N 相の構造間には違いがほとんど認められなかった。^{9),12)}

メリライトの低温形の存在は早くから予想されていた。 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の IC 相が温度を下げると 160 K でコメンシュレートに近い相 ($q = 0.324$) に転移することが⁸⁾、最初に Riester ら¹³⁾ により見出された。相転移には著しいヒステリシスに伴う。われわれは $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の q 値の温度変化から IC 相が 242.3 K で C 相 ($q = 1/3$) に転移すること、ヒステリシスが N 相への転移温度 (493 K) までの IC 相の全安定領域で観察されること (図 5) を明らかにした。⁷⁾ C 相から IC 相への昇温に伴う相転移は約 280 K で起こる。コメンシュレートに近い構造は Riester ら¹⁴⁾ により高次元空間における取り扱いで決定され、正方晶系の対称 ($p\bar{4}$ の回折対称) をもつ個体の双晶であることが判明した。コメンシュレート相 (C 相) は周期性があることから三次元空間における通常の取り扱いで解析された。その結果みかけの回折対称は正方晶系であるが、斜方晶系 ($P2_12_12$) の個体が双晶したものであり、結晶構造も前者と異なることが明

図 5 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ における変調波ベクトルの一次成分 q 値の温度変化。(Variation in the magnitude q of the modulation wave vectors versus temperature change.) ●: 降温過程 ○: 昇温過程。

図6 $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ のC相の構造図. (The structure of the commensurate $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$.) (a) $P\bar{4}$, (b) $P2_12_12$, 黒四角形は単位格子 (3倍格子).

らかにされた (図6). 両構造の主な相違点は6配位の CaO_6 多面体と bundles の数である. 正方晶系の構造では全 Ca 席の 22.2 % が CaO_6 多面体でありその半数が bundles を形成しているのに対し, 斜方晶系の構造では全 Ca 席の 44.4 % が CaO_6 多面体でありそのすべてが bundles の形成にあずかる. ちなみに 293 K における IC 構造では全 Ca 席に対する CaO_6 多面体の数は 28.5 % であり正方晶系の構造中の割合よりも多く, 斜方晶系の構造中の割合よりも少ない. また IC 構造で顕著であった 8 角形の配列は両構造とも見られない. このように $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ の低温相として 2 種類のものが報告されているが, 2 種類の安定関係は不明である.

低温形への相転移は, Mg-誘導体, Mg-Fe 固溶体ともに 100 K までは見出されなかった. また Mg-誘導体と Zn-誘導体 ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) についてのその後の研究で, 低温相への転移は 18 K にいたるまで確認されていない.¹⁵⁾

4. 構造シミュレーション

変調構造における原子 j の位置ベクトル $\mathbf{x}_j$ は, 基本格子 (主反射に対応する格子) の格子ベクトルを $\mathbf{n}$, 基本構造 (主反射から導いた構造) における位置ベクトルを $\bar{\mathbf{x}}_j$, 変位ベクトルを $\mathbf{u}_j$ とすると, $\mathbf{x}_j = \mathbf{n} + \bar{\mathbf{x}}_j + \mathbf{u}_j$ で表される. 原子 j の変位量 $u_{ij}(q)$ (i は 1, 2, 3 でそれぞれ x, y, z に対応) は下式で表される.

$$u_{ij}(q) = \sum_m \sum_n \left[A_{ij}^{mn} \cos 2\pi(mt_1 + nt_2) + B_{ij}^{mn} \sin 2\pi(mt_1 + nt_2) \right] \quad (1)$$

ここで q は変調波の一次波動ベクトル大きさ, A_{ij}^{mn} と B_{ij}^{mn} は五次元の構造解析で求めた変調波のフーリエ係数である. また変数 t_1 と t_2 は原子位置 $\mathbf{n} + \bar{\mathbf{x}}_j$ における内部位相であり, それぞれ $t_1 = \mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{n} + \bar{\mathbf{x}}_j) + t_1^0$, $t_2 = \mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{n} + \bar{\mathbf{x}}_j) + t_2^0$

と表される. $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ は変調波ベクトルで $\mathbf{k}_1 = q(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ と $\mathbf{k}_2 = q(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ で与えられる. t_1^0 と t_2^0 は初期位相, $\mathbf{a}^*$ と $\mathbf{b}^*$ は基本逆格子 (主反射の与える逆格子) の基底ベクトルである. また m と n は衛星反射の指数である. これらの式により高次元空間の構造は三次元空間に変換できる.

一方温度を変えた回折実験から, インコメンシュレート相の回折像に下記の 2 つの特徴が見出された.

- (a) 衛星反射間の相対的な強度が温度の変化にかかわらずほとんど変わらない.
- (b) 高次の衛星反射が低温における長時間露光でわずかに観察される程度に弱い.

この特徴から, 高次元空間における構造変調は温度の変化に対して不変であり, q 値の変化による変調波間の相対的な位相変化は五次元格子の歪みによって引き起こされると考えてよい. そこで以下に示すシミュレーション法を考案した.

簡単な考察から $|A_{ij}^{mn}| < 1$, $|B_{ij}^{mn}| < 1$ の条件を満足すれば, 衛星反射の強度 I_{mn} は変調波の振幅を表すフーリエ係数の 2 乗に比例することがわかる. 構造解析から求めた結果は上の条件を満足することを示し, 温度 T における変位の大きさ $u_{ij}(q, T)$ は,

$$u_{ij}(q, T) \approx \left[I^{1/2}(T) / I^{1/2}(T_0) \right] \sum_m \sum_n \left[A_{ij}^{mn} \cos 2\pi(mt_1 + nt_2) + B_{ij}^{mn} \sin 2\pi(mt_1 + nt_2) \right] \quad (2)$$

と表すことができる. ここで A_{ij}^{mn} と B_{ij}^{mn} は温度 T_0 における変調波の振幅, t_1 と t_2 , m と n は式 (1) と同じである. ここで T_0 は変調構造の解析で変調波のフーリエ係数を決定した温度を示し, 本研究では 293 K である.

式 (2) の妥当性は実際の構造解析からも確かめられた.

すなわち高温域 (468 K, $q = 0.298$) では、測定強度を用いて解析した構造と式 (2) から求めた構造とが一致した。¹⁶⁾ 一方、低温相 ($q = 1/3$) の回折強度の測定は $h00$ と $0k0$ の回折に対し $h = 2n$, $k = 2n$ のみ観測可能な回折条件を示した。初期位相に $(1/2, 0)$ を与えた斜方晶系の構造が測定した回折条件と一致したために、式 (2) から導いた原子座標と空間群を用いて最小二乗法による構造精密化を行ったところ、観測強度と計算強度が良い一致を示し C 相 ($q = 1/3$) の構造を決定することができた。¹⁷⁾ これに対し Riester ら¹⁴⁾ の示した低温相 ($q = 0.324$) の構造の回折対称は $p\bar{4}$ で、回折条件 (消滅則) を与えない。 $q = 0.324$ でシミュレーションにより構築した IC 構造は、 $q = 1/3$ で初期位相に $(0, 0)$ を与えて求めた構造 ($P\bar{4}$) の領域と、同じく

初期位相 $(1/2, 0)$ を与えた斜方晶系 ($P2_12_12$) の C 相の構造の領域が混在したものであり、前者の領域が大きい。 $q = 1/3$, $P\bar{4}$ で式 (2) を用い構築した構造は、 Riester らの報告した構造と一致した。

以上の結果から、式 (2) を用いて IC 構造や低温相の構造ばかりでなく、 q の変化の領域すべてにわたってこの物質の変調構造を実現できることが判明した。

5. IC 相の構造変化と大規模規則性

IC 相から低温相までの変調構造では bundles の数に変化が見られた。 また IC 構造中では bundles の 8 角形配列の形成が顕著に見られた。そこで、 CaO_6 多面体鎖, bundles, bundles の作る 8 角形配列, などの変調構造を特徴づける

表 1 $q = N/M$ をもつコメンシュレート構造の可能な空間群と初期位相 (t_1^0, t_2^0) の関係. (Relation between initial phases (t_1^0, t_2^0) and possible space groups of commensurate structure with $q = N/M$.) 表示したもの以外の初期位相をもつ構造の対称性は $P1$ である。 CaO_6 多面体と bundles の数をかぞえた独立な領域も示す。

M	Even			
Cell parameter	$Ma/2^{1/2}$			
t_1^0	$= n_1/M$	$= (2n_1 + 1)/2M$	$= (2n_1 + 1)/2M$	$\neq (2n_1 + 1)/2M$
t_2^0	$= n_2/M$	$= (2n_2 + 1)/2M$	$\neq (2n_2 + 1)/2M$	$= (2n_2 + 1)/2M$
Space group	$P4$	$Pba2$	Pa	Pa
Independent ranges	$0 \leq t_1^0 < 1/M$ and $0 \leq t_2^0 < 2/M$			
M	Odd			
Cell parameter	Ma			
$t_1^0 + t_2^0$	$= n_1/M$	$= (2n_1 + 1)/2M$	$= (2n_1 + 1)/2M$	$\neq (2n_1 + 1)/2M$
$-t_1^0 + t_2^0$	$= n_2/M$	$= (2n_2 + 1)/2M$	$\neq (2n_2 + 1)/2M$	$= (2n_2 + 1)/2M$
Space group	$P4$	$P2_12_12$	$P2_1$	$P2_1$
Independent ranges	$0 \leq t_1^0 < 1/M$ and $0 \leq t_2^0 < 1/M$			

(n_1, n_2 は整数)

図 7 (a) CaO_6 多面体, (b) bundles, (c) 8 角形配列, (d) 繭型配列の数の q に対する変化. (Variation of the numbers of (a) CaO_6 polyhedra, (b) bundles and (c) octagons versus q .)

図8 q が0.285 から0.301 をもつ構造における bundles の分布. (Schematic diagrams of the distribution of the complete bundles in the range of q between 0.285 and 0.301.) 黒丸が1つの完全な bundles に対応する. 描画領域は $100a \times 100a$ である. 初期位相 (t_1, t_2) は上段の構造が $(0, 0)$ で, 中段は $(1/400, 201/400)$ で, 下段が $(2^{1/2}/10, 3^{1/2}/10)$ で描画した.

構造要素の数が q 値の違いによりどう変化するか, q 値の異なった構造にはほかの構造要素が生じるか否かを知るために, 式 (2) を用いたシミュレーションにより, 各構造要素数の変化や, その他の構造要素の有無の検討を行った.¹⁸⁾ IC 相の構造は, 原点における対称性を除くと周期性がなく同じ構造は現れないために, $100a \times 100a$ (a は基本格子の a 軸の長さ) の範囲でシミュレーションを行った. q 値の変化範囲は $0.27 \sim 0.32$ (観測範囲は C 相を除くと $0.285 \sim 0.310$ である) と変化幅 $\Delta q = 0.0005$ で, 初期位相の変化の範囲は t_1^0, t_2^0 とともに $0.0 \sim 0.9$ で変化幅は $\Delta t = 0.1$ である. シミュレーションに際し, $q = N/M$ が比較的簡単な有理数 (M が比較的小さな整数) の場合は構造は周期性をもち高い対称性を示すので, 構築した構造の独立な範囲 (非対称単位) に制限が生じる. その場合には対称性に応じた処置を行った (表 1).

IC 構造の安定域全体の特徴を概観するために CaO_6 多面体鎖の数, bundles の数, bundles の作る 8 角形配列の数 (欠損のない完全な 8 角形配列のみ) の計数の結果をグラフ化したものが図 7 である. 図から明らかなように, CaO_6 多面体鎖の数は q 値の変化の範囲で一定であるが, bundles の数は q 値の増加に比例して少しずつ増加する. すなわち温度が低下するに従って構造中の bundles の数は増加する. 図 7a と図 7b の比較から, 74 ~ 86 % の CaO_6 多面体

鎖が bundles の形成に寄与していることが判明した. また bundles の数が温度の低下に伴い漸増していることから, 変調構造では CaO_6 多面体鎖に bundles を形成する傾向があると言える. 一方 bundles の 8 角形配列 (一辺が $12.4 \text{ \AA}$) の数は q 値の変化に対しピーク状の分布を示し (図 7c), q 値が 0.2935 で最大値になる. 最大値では約 83 % の bundles が 8 角形の形成にかかわっている. 8 角形配列の値は実験で観測された IC 相の安定領域 ($q = 0.284 \sim 0.305$) の中で著しい増大を示し, 安定領域外では小さな値になっている. また低温相には 8 角形配列は見られない, このことから bundles の 8 角形配列は IC 相における最も顕著に見られる構造要素であり, この構造要素の多量の形成が IC 相形成の最も重要な要因であると考えられる. bundles の集合には 8 角形ばかりでなく, 8 角形を 2 個以上組み合わせたさまざまな形のもので生じることが初期位相を変えたシミュレーションから判明した. それらのほとんどは $100a \times 100a$ の範囲内での数は少なく構造要素としての重要性は認められなかった. それらのうち, 2 つの 8 角形を接合させた 15 個の bundles からなる薺型の配列がほかのものより頻度が高く生じることが判明し, それらの計数も行った (図 7d). 興味あることに 8 角形配列が非常に多い q 値の領域では薺型配列は少なく, 8 角形配列が減少する領域で 2 カ所にピークを示す.

図9 q が $2/7$, および $3/10$ の C 構造の bundles 分布. (Schematic diagrams of the distribution of the complete bundles for commensurate structure with $q = 2/7$ and $1/10$.) 黒丸が完全な bundles を表す. 描画領域は $100a \times 100a$ であり, 初期位相 (t_1, t_2) は, 上段は両構造ともに $(0, 0)$, 中段は $q = 2/7$ の構造が $(0, 1/2)$, $q = 3/10$ の構造が $(1/20, 11/20)$, 下段は両構造ともに $(2^{1/2}/10, 3^{1/2}/10)$ である.

q 値と初期位相 (t_1^0, t_2^0) のわずかな違いにより変調構造がさまざまに変化する様子を図 8*1 に示す. この変化量 ($\Delta q = 0.004$) は q 値の 1.4 % にすぎない. 1 列目の各図の初期位相は $(0, 0)$ で, 2 列目の各図の初期位相は $(1/401, 201/400)$ で, 3 列目は $(\sqrt{2}/10, \sqrt{3}/10)$ の初期位相で構築したものである. $q = 0.285$ と $q = 0.301$ のシミュレーションでは, 3 種類の初期位相で構築した構造はみな 8 角形配列と繭型配列が主な構造要素であり, 8 角形配列は孤立した bundles とともに帯状の構造を作っている. 繭型配列の長軸の方向は $q = 0.285$ の場合が $\langle 110 \rangle$ に平行, $q = 0.301$ では $\langle 100 \rangle$ に平行である. 帯状構造の幅は, $q = 0.285$ の構造では約 350 Å, $q = 0.301$ では約 210 Å である. $q = 0.289$ と $q = 0.297$ の構造では間隔が約 210 Å の擬似周期性が見られ, 周期の方向は前者で $\langle 100 \rangle$ に平行, 後者で $\langle 110 \rangle$ に平行である. $q = 0.293$ の構造はほかの 4 構造と

まったく異なり, bundles の 8 角形配列がさらに 8 角形を構成するように配列している. bundles の 8 角形の規則的な配列が q 値が有理数の場合に見られる. $q = 0.2857$ ($q \sim 2/7$) と $q = 0.3$ ($q = 3/10$) の構造を初期位相 $(0, 0)$ で構築すると, すべての 8 角形の中心が大きな正方格子の格子点と一致するように分布している (図 9). 格子の周期長は両構造とも約 55 Å である. 正方格子は $q = 0.2857$ では $\langle 100 \rangle$, $q = 0.3$ では $\langle 110 \rangle$ に平行である. 両者とも初期位相が変わると 8 角形を主体とした構造から繭型を主体とした配列に変化する. これら 2 つの q 値に対応する構造が方位は互いに 45 度異なるものの同じ構造を示すのは, 回折像における衛星反射の分布が正 8 角形になる条件 $q = 0.2928932\dots$ ($q = 1 - 1/\sqrt{2}$) と上の 2 つの q 値 ($q = 0.2857$ と $q = 0.3$) との差がそれぞれほぼ等しいことに起因すると思われる.

五次元空間におけるインコメンシュレート構造の構造パラメータの情報は, 2 つの内部位相 t_1 と t_2 を座標軸とする周期単位内 (以後 (t_1, t_2) 領域と呼ぶ) で連続的な数値の変化として表現される.^{19),20)} これに対しコメンシュレート相では変調周期と主反射の与える基本格子の周期の比が有理数であることから, 構造の情報は (t_1, t_2) 領域において離散的に分布する点 $(nq, n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ の数値で与えられる. 例えば $q = 1/3$ の場合には, 変調構造のすべての情報は, (t_1, t_2) 領域における t_1 と t_2 の単位長の $n/3$ ($n = 0, 1, 2$) の位置に局在する. 構造情報のこの不連続性は, 三次元空間における基本格子の原点と (t_1, t_2) 領域の原点の位置関係が変化すると, シミュレーションで異なった構造をもたらすことを示す. この異なった構造は五次元空間と三次元空間との異なった「交わり」に対応するので, コメンシュレート構造のシミュレーションにあたっては初期位相 (t_1^0, t_2^0) の選択が非常に重要になる. 低温形の構造の項に期したように, 式 (2) によるコメンシュレート構造のシミュレーションの際, 初期位相 (t_1^0, t_2^0) の違いで異なった対称性の構造が出現するのはこの理由による. 一方インコメンシュレート構造は, 異なった初期位相の与えるすべての構造を含んでいることになる. すなわちインコメンシュレート構造の特定の部分の構造が低温型として実現することを示す. このことはまた, IC 相から低温相への相転移までのすべての構造変化は, 変調波の波形の変化によるものではなく, q 値の変化による高次元格子の変形に基づく変調波間の位相変化に起因する変化であると言える.

謝 辞

本研究を行うにあたり, 懇切な研究指導および多くの助言をいただきました大政正明教授 (姫路工業大学名誉教授), 萩谷健治博士 (兵庫県立大学助手) に深く感謝致します. また, 試料を提供していただきました飯石一明教授 (山口大学) に心から感謝致します.

*1 コンピュータでは無理数を正確には表現できず, q 値はみな厳密には有理数である. しかしながら描いた構造は一般に非常に長い周期をもつので, 無理数の q 値の構造の特徴を示していると考えられる.

文 献

- 1) M. Ohmasa, K. Hagiya and K. Kusaka: *J. Min. Petrol. Sci.* **97**, 199 (2002).
- 2) B. E. Warren: *Z. Kristallogr.* **74**, 131 (1930).
- 3) B. S. Hemingway, H. T. Evans Jr, G. L. Nord Jr, H. T. Haselton Jr, R. A. Robie and J. J. McGee: *Can. Mineral.* **24**, 425 (1986).
- 4) K. Hagiya, M. Ohmasa and K. Iishi: *Proc. Jpn Acad. Ser. B*, **68**, 25 (1992).
- 5) K. Hagiya, M. Ohmasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* **B49**, 172 (1993).
- 6) L. Bindi, P. Bonazzi, M. Dusek, V. Petricek and G. Chapuis: *Acta Cryst.* **B57**, 739 (2001).
- 7) K. Kusaka: PhD thesis, Himeji Institute of Technology, Japan (1999).
- 8) K. Kusaka, M. Ohmasa, K. Hagiya, K. Iishi and N. Haga: *Miner. J.* **20**, 47 (1998).
- 9) K. Kusaka, K. Hagiya, M. Ohmasa, Y. Okano, M. Mukai, K. Iishi and N. Haga: *Phys. Chem. Miner.* **28**, 150 (2001).
- 10) C. van Heurck, G. van Tendeloo and S. Amelinckx: *Phys. Chem. Miner.* **18**, 441 (1992).
- 11) F. Seifert, M. Czank, B. Simons and W. Schmahl: *Phys. Chem. Miner.* **14**, 26 (1987).
- 12) K. Kusaka, K. Hagiya, N. Haga, M. Ohmasa and K. Iishi: *Ferroelectrics* **250**, 71 (2001).
- 13) M. Riester and H. Böhm: *Z. Kristallogr.* **212**, 506 (1997).
- 14) M. Riester, H. Böhm and V. Petricek: *Z. Kristallogr.* **215**, 102 (2000).
- 15) B. Bagautdinov, K. Hagiya, S. Noguchi, M. Ohmasa, N. Ikeda, K. Kusaka and K. Iishi: *Phys. Chem. Miner.* **29**, 346 (2002).
- 16) K. Kusaka, K. Hagiya, M. Ohmasa and K. Iishi: *Ferroelectrics* **250**, 79 (2001).
- 17) K. Hagiya, K. Kusaka, M. Ohmasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* **B57**, 271 (2001).
- 18) K. Kusaka, K. Hagiya, M. Ohmasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* **B60**, 369 (2004).
- 19) B. Bagautdinov, K. Hagiya, K. Kusaka, M. Ohmasa and K. Iishi: *Ferroelectrics* **250**, 59 (2001).
- 20) B. Bagautdinov, K. Hagiya, K. Kusaka, M. Ohmasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* **B56**, 811 (2000).

プロフィール

日下勝弘 Katsuhiko KUSAKA
 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
 Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4
 2-4 Shirane Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, JAPAN
 TEL. 029-282-6769, FAX. 029-284-3889
 e-mail: kusaka.katsuhiko@jaea.go.jp
 最終学歴：姫路工業大学大学院理学研究科博士課程修了
 専門分野：結晶学
 現在の研究テーマ：中性子散乱実験装置開発および利用研究