

Legrandite と Paradamite の構造精密化 : 結晶化学と水素結合の詳細 Structure refinement of legrandite and paradamite : crystal chemistry and hydrogen bonds

陣内 聡^{1*}; 吉朝 朗¹; 杉山 和正²; 有馬 寛²; 志村 玲子²; 宮脇 律郎³

JINNOUCHI, Satoshi^{1*}; YOSHIIASA, Akira¹; SUGIYAMA, Kazumasa²; ARIMA, Hiroshi²; SHIMURA, Reiko²; MIYAWAKI, Riturou³

¹ 熊本大学自然科学研究科, ² 東北大学金属材料研究所, ³ 国立科学博物館

¹Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University., ²Institute for Materials Research, Tohoku University,

³National Science Museum

Legrandite と paradamite は淡黄色から黄褐色の亜鉛ヒ酸塩鉱物で、adamite に代表される亜鉛ヒ酸塩鉱物やヒ素と化学的性質の近いリンを含んだリン酸塩鉱物など、関連鉱物は多数にわたるが、それぞれ構造は大きく異なっている。McLean et al. (1971) によって legrandite の構造解析が行われており、paradamite は Bennett T J. (1980) により構造解析が行われているが、水素結合や配位席の歪量、関連鉱物との共通性等不明であった。今回、Oujela Mine, Mapimi, Durango, Mexico 産 legrandite (化学組成 $\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$) 及び、同産地の paradamite (化学組成 $\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$) の結晶構造精密化をリガク社製単結晶構造解析システム (RAPID) により行った。これまで不明であった水素位置を差フーリエ法により確定し、座標位置を決定するとともに Bond-valence 法によって電荷バランスと水素結合関係を明らかにした。構造の詳細、水素結合と結晶構造の関係性を議論する。

Legrandite の構造は、2 種類の AsO_4 四面体と 1 種類の $\text{Zn} \phi_6$ 八面体 (Zn1 席)、3 種類の大きく歪んだ $\text{Zn} \phi_5$ 複三角錐面体 ($\text{Zn2} \sim \text{Zn4}$ 席) ($\phi = \text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$) によって構成されている。 Zn 多面体は頂点と稜を共有した独特の構造単位を形成し、 AsO_4 四面体がこの構造単位を繋げる形でフレームワークを構成している。5 配位席はイオン半径から予測される距離を有しているが、 $\text{Zn}(3)\text{-O}(1)$ の原子間距離は異常な値を示している。6 席の水素原子は、強弱様々な 13 の水素結合を形成しており、これにより過剰の原子価を供給される酸素原子には配位数の低下が見られる。 $\text{Zn}(3)\text{-O}(1)$ の原子間距離の異常性も、水素結合による原子価の供給が原因であると推測する。また水素席は、c 軸にのみ平行なトンネル構造を有している。この方向にプロトン導電の経路があり、伝導性に大きな一次元異方性があると推測する。

Paradamite の構造は、 AsO_4 四面体と $\text{ZnO}_3(\text{OH})_2$ 複三角錐面体 (Zn1 席)、 $\text{ZnO}_4(\text{OH})$ 複三角錐面体 (Zn2 席) により構成されている。 $\text{ZnO}_3(\text{OH})_2$ 複三角錐面体は、 $\text{O}(3) - \text{O}(3)$ と $\text{O}(5) - \text{O}(5)$ の稜共有によって a 軸上に波状の鎖を形成し、 AsO_4 四面体と Zn2 席の $\text{ZnO}_4(\text{OH})$ 複三角錐面体が $\text{ZnO}_3(\text{OH})_2$ 複三角錐面体と頂点を共有することで、paradamite のフレームワークは構成されている。水素原子は、過剰配位型水素結合を形成しており、a 軸にのみ平行に連続なトンネル構造を有している。Legrandite と同様に、アクセプター原子の配位数の低下、及び a 軸方向にプロトン導電の経路があり、伝導性に大きな 1 次元異方性があることが推測される。

キーワード: 構造精密化, レグランダイト, パラダマイト, 結晶化学, 水素結合

Keywords: structure refinement, legrandite, paradamite, crystal chemistry, hydrogen bonds