

放射光 X 線粉末回折によるハイドログロッシュラー構造中の水素原子の挙動の解明 Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structural thermal properties on hydrogrossular

加藤 正人^{1*}; 興野 純²

KATO, Masato^{1*}; KYONO, Atsushi²

¹ 筑波大学生命環境科学研究科, ² 筑波大学生命環境系

¹Graduate School of Life and Environmental Science, ²Graduate School of Life and Environmental Science

合成 hydrogrossular, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$, の 10 K から 300 K までの低温放射光 X 線粉末回折測定を行い, リートベルト解析によって結晶構造精密化を行った. 低温下での katoite の構造相転移の可能性を検証するために, 10 K で測定した X 線回折パターンに対して, 常温での空間群 $Ia-3d$, 高压相の空間群 $I-43d$, majorite の空間群 $I4_1/acd$ の 3 つの構造モデルを用いて結晶構造解析を行った. 解析の結果, 残差の R_w 値は $Ia-3d$ のとき最小 ($R_w=9.4\%$) となり, したがって低温下では構造相転移をせず常温常圧の結晶構造を維持していることがわかった. これは, katoite の高压相転移の単位格子の収縮率と比較した場合に低温下では単位格子の収縮率が 1/8 倍と非常に小さいため, 構造相転移に至らなかったと推測される. しかし, 温度低下に伴う格子定数の変化は, 100 K を境に体積変化率が急激に変化して不連続となった. Katoite の単位格子体積は温度低下の過程で 100 K から単調に減少し 10 K で最小値を示したが, O_4H_4 四面体内の O-H 結合距離は 40 K から 10 K まで連続的に増加した. さらに, O_4H_4 四面体体積は 100 K から 20 K まで連続的に減少したが, 10 K で著しい増加に転じた. このとき, 40 K 以下での O-H 結合距離の増加は, katoite の単位格子の収縮に伴って生じる原子同士の反発によるものと考えられる. 一方, O_4H_4 四面体体積の変化は, AlO_6 八面体体積の変化と常に逆相関の関係を示した. したがって, katoite が極低温下でも構造相転移せずにその構造を維持できる理由は, O_4H_4 四面体と AlO_6 八面体が katoite に相転移を及ぼすような収縮を打ち消しあうためだと考えられる. 極低温下での水素原子の挙動は, katoite の結晶構造の大きな変化を与えるには及ばないが, O_4H_4 四面体内の OH 基の結合の対称性に関しては変化が生じていると推察される.

キーワード: katoite, 放射光 X 線粉末回折, リートベルト解析, O_4H_4 四面体

Keywords: katoite, synchrotron powder X-ray diffraction, Rietveld analysis, O_4H_4 tetrahedron