

パレンゾナ石系ガーネット (Ca₂,Na)M₂V₃O₁₂ (M=Mg,Mn,Cu,Zn)の構造精密化と結晶化学

Structure refinements and crystal chemistry of palenzonaite garnet (Ca₂,Na)M₂V₃O₁₂ (M=Mg,Mn,Cu,Zn)

吉朝 朗[1], 飯石 一明[2], 幾田 擁明[2], 中塚 晃彦[3]

Akira Yoshiasa[1], Kazuake Iishi[2], Yasuaki Ikuta[3], Akihiko Nakatsuka[4]

[1] 阪大・理・宇宙地球, [2] 山口大・理・地球, [3] 山口大・工・機能材料

[1] Earth and Space Sci., Osaka Univ., [2] Earth Sci, Yamaguchi Univ., [3] Earth Sci, Yamaguchi Univ, [4] Advanced Materials Science and Engineering, Yamaguchi Univ

パレンゾナ石系ガーネットの(Ca₂,Na)M₂V₃O₁₂ (M=Mg,Mn,Cu,Zn)の特徴について、特に常温定圧下での6配位席のイオン種の変化に伴う、配位多面体の歪み、構造緩和と欠陥について述べる。イメージング炉で単結晶を育成した。組成はXMAで確認し、単結晶を直径約0.20mmの球に整形した。単結晶X線回折実験により空間群の決定、回折強度等のデータ収集、構造精密化を行った。R値は1-3%で良好である。本研究で用いた試料は、常温常圧化では立方晶系(空間群 Ia3d)であった。この系でも、ケイ酸塩ガーネットと同様にX席とZ席間の陽イオン間の反発を緩和するための共有稜の短縮や格子の膨張が観測される。

ガーネット型 X₃Y₂Z₃O₁₂ は、酸化物やケイ酸塩をはじめとする多様な化学種の組み合わせの化合物で見られる構造で、光学的・磁気的特性など興味深い物性を有するものも多い。パイロープやメジャーライトなど地球のマントルの主要構成物質としても重要な物質群で、結晶化学的に十分理解されることが必要である。最近の測定精度の向上によりガーネット構造の特異性が示されてきている。バナジン酸塩のパレンゾナ石系ガーネットは、8配位X席にサイズと電荷の異なるCaとNaが、6配位Y席には多種多様な2価の陽イオンが、4配位Z席には5価のVが占有する。良く知られたケイ酸塩ガーネットと電荷の分布やイオンの規則配列の特性が異なっている。ここでは、パレンゾナ石系ガーネットの(Ca₂,Na)M₂V₃O₁₂ (M=Mg,Mn,Cu,Zn)の特徴について、特に常温定圧下での6配位席のイオン種の変化に伴う、配位多面体の歪み、構造緩和と欠陥について述べる。この系では、イオンの種類によっては低温条件や高压条件下で低対称化が容易に起こる。

試料の合成は所定量の試薬混合物を焼成したのち、イメージング炉で単結晶を育成した。組成はXMAで確認し、単結晶を直径約0.20mmの球に整形した。単結晶X線回折実験により空間群の決定、回折強度等のデータ収集、構造精密化を行った。R値は1-3%で良好である。

本研究で用いた試料は、偏光顕微鏡により再度確認したが、常温常圧化では立方晶系(空間群 Ia3d)であった。CaとNaは8配位X席を無秩序に占有しているが、条件によってはNaが理想組成より少ない欠陥ガーネットが合成できる。Y席とZ席には、有為な陽イオンの欠陥は構造解析からは検出されなかった。Cu²⁺イオン(d⁹)を6配位席に有する(Ca₂,Na)Cu₂V₃O₁₂は、約-15°で正方晶に転移する。この系でも、ケイ酸塩ガーネットと同様にX席とZ席間の陽イオン間の反発を緩和するための共有稜の短縮や格子の膨張が観測される。