

高温下における topaz の OH 双極子の配向と結晶構造

Orientation of OH dipole and crystal structure in topaz at high temperature

小松 一生[1], 栗林 貴弘[2], 鍵 裕之[3], 工藤 康弘[1]

Kazuki Komatsu[1], Takahiro Kuribayashi[2], Hiroyuki Kagi[3], Yasuhiro Kudoh[1]

[1] 東北大・理, [2] 東北大・院・理, [3] 東大院・理・地殻化学

[1] Tohoku Univ., [2] Tohoku Univ., [3] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

高温高圧下における結晶構造、特に水素位置は、地球深部に安定に存在すると考えられる含水鉱物の物性にとって最も基本的な情報の一つであるにも関わらず、その信頼性の高いデータを得ることは技術的に困難である。偏光赤外吸収分光法によって振動子の活性方向を決定する手法(e.g. Shinoda and Aikawa, 1994; Libowitzky and Rossman, 1996)は、水素の絶対位置こそ得られないものの、高温高圧下での測定が比較的容易であり、X線回折や中性子回折と相補的に用いることにより、その長所を最大限発揮することができると思われる。今回は、パキスタン、ギルギット産の topaz [化学組成 $\text{Al}_2.01\text{Si}_{1.0004}\text{F}_{1.57}(\text{OH})_{0.43}$; 空間群 Pbnm] について、X線回折法により高温下の結晶構造を解析し、偏光赤外吸収スペクトルにより高温下における OH 双極子モーメントの配向を決定したので、その結果を報告する。

高温下における格子定数測定および X線回折強度測定には回転対陰極(MoK α , 50kV, 80mA)を備えた IP 式 X線回折装置(Rigaku: R-axisIV++)に U字型抵抗炉(Huber: High temperature attachment 231)を取り付けたものを用いた。U字型抵抗炉の温度較正には、標準物質 NaNO₃, NaCl, Au の各融点(それぞれ 307, 801, 1062)に加え、石英の格子定数および α -相転移点(573)を用いた。高温下における偏光赤外吸収スペクトルは、フーリエ変換型赤外分光計(JEOL: Diamond20 および Perkin Elmer: SPECTRA GX)に加熱ステージ(Linkam: LK-1500)を取り付け測定した。

格子定数および単位格子体積の熱膨張係数は $a=6.4(7)\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $b=5.5(6)\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $c=8.1(6)\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $V=2.0(1)\times 10^{-5}\text{C}^{-1}$ となり、c 軸の熱膨張が最も卓越する結果となった。非等方性原子変位パラメータまでの結晶構造解析の結果、R 因子は 250C, 300C, 600C, 900C でそれぞれ、2.48, 2.60, 2.56, 2.70% となった。結晶構造の温度変化について水素原子の周囲に着目すると、O-H...O あるいは O-H...F 距離は、他の結合距離よりも相対的に大きな熱膨張係数を持つ。また、熱振動楕円体から(OH, F)サイトは Al との結合方向と垂直な方向に異方性があることがわかった。偏光赤外吸収スペクトルの解析のため、用いた装置の光学系において、偏光子の角度に対する吸光度を求める式を導出した。この式を用いた解析から、室温で OH 双極子モーメントの方向は(010)と平行な面内で c 軸と約 35° 傾いて配向しており、温度の上昇とともに c 軸との角度を小さくするように配向を変化させることが明らかとなった。