

Ca₂NaCd₂V₃O₁₂ の精密構造解析とパレンゾナイト系ガーネットの結晶化学Structure refinement of Ca₂NaCd₂V₃O₁₂ and crystal chemistry of palenzonite garnets.

吉朝 朗 [1]; 西宮 しのぶ [2]; 中塚 晃彦 [3]; 飯石 一明 [4]; 奥寺 浩樹 [5]; 奥部 真樹 [6]; 佐々木 聡 [7]

Akira Yoshiasa[1]; shinobu nishimiya[2]; Akihiko Nakatsuka[3]; Kazuake Iishi[4]; Hiroki Okudera[5]; Maki Okube[6]; Satoshi Sasaki[7]

[1] 熊本大・理; [2] 熊本・理・地球; [3] 山口大・工・機能材料; [4] 山口大・理・化地; [5] 金沢大・大学院・自然科学; [6] 東工大・応セラ研; [7] 東工大・応セ研

[1] Sci., Kumamoto Univ.; [2] Earth Science, Kumamoto Univ.; [3] Advanced Materials Science and Engineering, Yamaguchi Univ.; [4] Earth Sci, Yamaguchi Univ.; [5] Earth and Environmental Sci., Kanazawa Univ.; [6] MSL, Tokyo Inst. of Tech.; [7] Materials and Structures Lab., Tokyo Inst. of Tech.

Ca₂NaMn₂V₃O₁₂ パレンゾナイトは天然に産出するバナジン酸塩ガーネットである。パレンゾナイト系ガーネット Ca₂NaY₂V₃O₁₂ は 6 配位八面体の Y 席を Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zu などの各種陽イオンが占有した同形をとり、常圧で合成される各陽イオンの固溶体も広い組成域をもつ。Y 席を Cd が占有する Ca₂NaCd₂V₃O₁₂ は 6 配位八面体の Y 席がこれまで報告されたものの中でもっとも大きく、組成を変えることで研究でき、組成変化に伴う構造特性が顕著に表れ研究できる。ここでは、Cd 系の単結晶を合成し、4 軸自動回折計をもちいて構造の精密化を行ったので報告する。

Ca₂Na₂CdV₃O₁₂ ガーネット単結晶を Flux 法により合成し、直径 5mm の自形結晶を砕き 0.15mm の球に整形した。この結晶は紫外線照射により明瞭な緑色発光を呈する。低対称化は認められない。4 軸自動回折計を用い、単結晶の X 線回折強度データを収集した。得た反射をフルマトリクス最小二乗法プログラム RADY (sasaki,1989) を用い、構造精密化を行った。

ガーネット構造では、すべての陽イオンは特殊位置にあり、大きさの異なる陽イオンが A 席を占有する際の構造緩和は、酸素の変位のみによりおこる。Ca₂Na₂CdV₃O₁₂ ガーネットの場合、特に大きな陽イオンである Cd が Y 席を占めることで Cd - O 距離は大きくなっており、Y サイト 8 面体と稜共有である X サイト 12 面体の (Ca,Na) - O₁, (Ca,Na) - O₄ 間距離にも影響を与え、(Ca,Na) - O 距離も有意に増加している。面白いことは、酸素-酸素距離のうち O₁-O₄ と O₁-O₅ のみが特に大きく増加している点と O₄-O₆ と O₁-O₂ はむしろ短くなっていることである。これは、中塚ら (2003,2004) によるガーネットの共有稜間の陽イオン-陽イオン反発の緩和の効果で説明できる。また、特にこの系では、8 配位席で見られる共有稜が非共有稜よりも長いと言うパイロープ系ガーネットで見られる特徴が特に顕著で、他の組成で現れるグロシュラー系と異なることを発見した。詳細な構造については、講演で報告する。

[1]. Nakatsuka, A. et al., Materials Research Bulletin, 39, 949 (2004).

[2]. Nakatsuka, A. et al., Acta Cryst, C59, i133(2003).