

CaIrO₃の単結晶構造解析と結晶化学Single crystal X-ray diffraction analysis and crystal chemistry of CaIrO₃

菅原 正彦 [1]; # 吉朝 朗 [2]; 橋本 崇史 [3]; 酒井 俊輔 [4]; 中塚 晃彦 [5]; 米田 明 [6]

Masahiko Sugahara[1]; # Akira Yoshiasa[2]; Takafumi Hashimoto[3]; Shunsuke Sakai[4]; Akihiko Nakatsuka[5]; Akira Yoneda[6]

[1] 阪大・理・宇宙地球; [2] 熊本大・理; [3] 熊大・自然・理; [4] 熊大・理・地球科学; [5] 山口大・工・機能材料; [6] 岡大・地球研

[1] Earth and Space Science, Osaka Univ.; [2] Sci., Kumamoto Univ.; [3] Science, Kumamoto Univ.; [4] Dept. Earth Sci. Kumamoto Univ.; [5] Advanced Materials Science and Engineering, Yamaguchi Univ.; [6] ISEI, Okayama Univ.

CaIrO₃型構造は、MgSiO₃ペロブスカイトの高圧相として、地球下部マントル最下部での物性変化や相転移の可能性から高圧高温その場観察実験やシミュレーション等により研究されている。CaIrO₃型のMgSiO₃は常圧常温にクエンチできず高圧高温その場観察により構造の議論がなされている。ここでは、CaIrO₃の単結晶合成と、4軸自動回折計をもちいた構造解析について報告する。

CaIrO₃単結晶をFlux法により合成した。a軸方向に伸張した針状の結晶が得られた。RIGAKU-AFC5四軸自動回折計を用い、単結晶のX線回折強度データ約2000点を収集した。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。空間群は先に報告された粉末法による結果を支持している。全ての原子は特殊位置に位置し、異方性温度因子も精密化した。

この構造は、b軸方向に積み重なるIrO₆八面体からなるスラブとCaO₈多面体からなるスラブとして表現されるが、結晶のハビットや熱振動の特徴を決定しているのは、a軸に平行に走る稜を共有して繋がるIrO₆八面体、或いはCaO₈多面体である。この構造は多面体の密な繋がりで構成され、板状構造でみられる様な面方向の異方性は観測されず、ルチル構造に似た特性を多く有する。IrO₆八面体はIr-O(1)=1.981(1)、Ir-O(2)=2.095(12)と大きく歪んでおり、O(1)-Ir-O(2)角は86.0(2)°と94.0(2)°と理想角より4度も傾斜している。これらの歪みは、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。詳細な構造については、講演で報告する。