

新規高压ストロンチウム珪酸塩の結晶構造解析 Crystal structure analysis of a new high-pressure strontium silicate

関根 溪介¹; 石井 貴之¹; 糞谷 浩^{1*}; 赤荻 正樹¹
SEKINE, Keisuke¹; ISHII, Takayuki¹; KOJITANI, Hiroshi^{1*}; AKAOGI, Masaki¹

¹ 学習院大学理学部化学科

¹Dept. of Chemistry, Gakushuin University

SrSiO₃ は、地球の地殻やマントルを構成している鉱物の重要な成分の一つである CaSiO₃ のアナログ物質である。SrSiO₃ 系の高压相関係において、約 10 GPa までは δ'-SrSiO₃ 相が、14 GPa 以上では BaGe₂O₅-III 型 SrSi₂O₅ + larnite 型 Sr₂SiO₄ が安定であり、さらに約 20 GPa 以上では六方晶ペロプスカイトが安定となる (Kojitani et al. 2005, Yusa et al. 2005)。一方、10~14 GPa において、larnite 型 Sr₂SiO₄ 以外に出現する相については不明であった。本研究でその未知相の一つの結晶構造および組成を決定したので報告する。

目的の試料は、pseudowollastonite 型 SrSiO₃ と SiO₂ cristobalite の混合物 (モル比 1:1) に少量の水を添加し、川井型マルチアンビル高压発生装置を用いて 12 GPa, 1200 °C で 90 分加熱することにより得られた。回収試料の中から、結晶サイズが 120x80x60 μm の単結晶を選び出し、Bruker AXS APEX II (Mo Kα, 50 kV, 20 mA) を用いて単結晶 X 線回折測定を行った。SHELX-97 ソフトウェアを用いることにより、得られた 953 個の反射データについて解析がなされた。また、組成分析には SEM-EDS を使用した。

組成分析の結果、新規高压相は Sr₄Si₉O₂₂ の組成を持つことが判明した。単結晶構造解析により、単斜晶系で空間群が C2/m、格子定数が a = 13.3765(4) Å, b = 5.2321(2) Å, c = 11.6193(6) Å, β = 113.976(4)deg. と決定された。R 因子は 1.25 % であった。求められた結晶構造は、SiO₆ 八面体または SiO₅ 斜方錐面体 (ピラミッド型) の稜共有による一重鎖が頂点を共有することにより繋がってできる層と、SiO₄ 四面体と SiO₆ 八面体が頂点を共有することにより繋がってできる層から成るフレームワークを持っている。特筆すべきは、珪酸塩物質では珍しいピラミッド型 SiO₅ 多面体が存在することである。また、Sr²⁺ はそれらの 2 つの層の間に配列されており、酸素 7 配位である。δ'-SrSiO₃ は、SiO₄ 四面体の 4 員環からなるフレームワークを持ち、Sr²⁺ は 7 配位である。一方、BaGe₂O₅-III 型 SrSi₂O₅ は SiO₆ 八面体と SiO₄ 四面体の頂点共有によるフレームワークを持ち、Sr²⁺ の配位数は 12 である。したがって、本研究で新たに見出された結晶構造は、それらの低压相と高压相の間期的な密度を持つという事実と調和的である。

キーワード: ストロンチウム珪酸塩, 高压, 単結晶構造解析, SiO₅ 多面体

Keywords: strontium silicate, high-pressure, single-crystal structure analysis, SiO₅ polyhedron