

博士論文

燐酸塩鋳物の結晶構造の生成条件への依存性

— それに関連した構造の系統化の研究 —

1994年1月

山川 純次
(物質科学専攻)

岡山大学大学院
自然科学研究科

①

博士論文

燐酸塩鉱物の結晶構造の
生成条件への依存性

— それに関連した構造の系統化の研究 —

1994年1月

山川 純次

(物質科学専攻)

岡山大学大学院

自然科学研究科

目 次

| | | |
|-----|-------------------------|----|
| 第1章 | はじめに | 1 |
| 第2章 | 磷酸塩一般 | 3 |
| 2.1 | 磷原子の天然の存在状態, 性質 | 3 |
| 2.2 | 磷酸塩 | 5 |
| 2.3 | 磷酸塩の研究方法 | 6 |
| 第3章 | モノ磷酸塩結晶構造の系統化 | 9 |
| 3.1 | モノ磷酸塩結晶構造の系統化 | 9 |
| 3.2 | クラスター論 | 10 |
| 3.3 | クラスター論の応用 | 11 |
| 第4章 | 磷酸塩の結晶合成 | 14 |
| 4.1 | 結晶成長論 | 14 |
| 4.2 | 結晶合成方法 | 18 |
| 4.3 | 結晶の評価と組成の決定 | 23 |
| 第5章 | 結晶構造解析の概要 | 29 |
| 5.1 | 結晶によるX線の回折 | 29 |
| 5.2 | 強度測定 | 32 |
| 5.3 | 構造解析の手順 | 35 |
| 5.4 | 最終構造の妥当性 | 41 |
| 第6章 | 結晶構造解析および構造記載 | 43 |
| 6.1 | $Zn_2(OH)PO_4$ | 43 |
| 6.2 | $\beta\text{-NaCuPO}_4$ | 57 |
| 6.3 | $Zn_2NaH(PO_4)_2$ | 70 |
| 6.4 | $Na_2Mg_5(PO_4)_4$ | 82 |

| | |
|--------------------|-----|
| 第7章 議 論 | 96 |
| 7.1 結晶構造の生成条件への依存性 | 96 |
| 7.2 結晶構造の相互比較 | 97 |
| 第8章 結 論 | 101 |
| 謝 辞 | 103 |
| 参考文献 | 104 |

結晶構造の生成条件への依存性

7.1 結晶構造の生成条件への依存性

7.2 結晶構造の相互比較

第1章 はじめに

磷酸塩鉱物は人類と最もつきあいの長い天然資源の一つと考えられている。その利用はB.C. 3500年頃から始まっている。宝飾用途に使用されたトルコ石 (turquoise, $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) がそれである。この鉱物は中央アジアで採掘され珍重された。また最も早く模造品が出回った宝石でもある。

磷酸塩鉱物の主成分である磷元素の地球上における存在頻度は低く、岩石中でも少量成分として存在する。しかしその希少性に反して主に火成岩中に産出する磷酸塩鉱物は多種多様で、特にペグマタイト中には化学組成・結晶構造ともユニークなものが多数産出する。これらは岩石学的に見て重要な鉱物である。

地中のマグマ中に少量含まれている磷元素は、マグマの固結の比較的末期に磷鉱物として晶出を開始し、磷灰石その他の磷酸塩鉱物が形成される。さらに正規マグマ期の後に位置する気成期に磷灰石の濃集をみることもある。このように生成された磷鉱物は初生磷鉱物と呼ばれている。初生磷鉱物は地表において風化を受けると可溶性磷酸塩となり、種々の有機物に吸収され、土壌の成分となる。これはそのまま天然の肥料として植物の成育に利用される。またこのような岩石学的な過程とは独立して、グアノ鉱床の様に動物の生活により直接磷酸塩が堆積し、広域変成作用の結果磷酸塩鉱床が形成される場合もある。経済的に価値のある磷酸塩鉱床はこの堆積鉱床で、 P_2O_5 換算で30%以上の品位を持ち、厚さ1~3 m、1000 km^2 程度の規模をもつものが採掘の対象になる。

産業で利用される磷酸塩鉱物も少なくない。過磷酸石灰、 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は植物の必須元素の中でも最も重要な磷元素を供給する人造肥料として利用される。磷酸塩ガラスは弗酸に侵されにくく、紫外線透過率が優れているので、特殊ガラスの原料としても利用される。 MgHPO_4 、 CaHPO_4 等のモノ酸性磷酸塩は高温で使用される耐火物の結合材に利用される。1940年代のManhattan計画において、autunite、 $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は原子爆弾の製造過程でウランの原料として使用された。

一方有機物に関係した反応系、特に生体中においてはATP, adenosine triphosphateに代表される生化学分子として本質的に重要な役割を演じている。また生体中では骨、歯および貝殻などの部位で磷灰石 (apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) を主体とした複合磷酸塩として存在、生体の構造材として機能している。生化学分子の工業利用に関してはまだ基礎研究の段階であるが、この構造材として存在している生体磷酸塩はすでに広範囲で利用されている。牛骨、 $3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を焼いて作成した骨灰 (bone ash) は、その半透明の性質を生かし、磁器の製造原料として多用されている。

この原料から製造された磁器は bone china として珍重されている。Bone china の製造過程における原料配合に関しては、特にイギリスを中心に種々の研究が行われ、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ の三成分系についていくつかの研究結果が報告されている。

最近の人造骨材料及び歯科材料の研究分野でも磷酸塩は既存の骨及び歯と新たに埋め込まれる人工材料をうまく調和させ接合させる物質として注目され、人工骨及び歯を構成する複合材料の構成物質としての研究が行われている。

このように磷酸塩化合物は産業的に魅力のある物質が数多く存在しており、工業的にも重要な物質のグループである。今後のファインセラミックス、機能性複合材料の開発等での重要性は増大してくるものと思われる。この時、物性研究の基礎データとなる、構造解析によって得られる結晶構造データが必要不可欠である。しかし最初述べたように、磷酸塩の場合天然での存在頻度が低いために、天然に存在する磷酸塩鉱物の種類存在量は他の酸化物及び珪酸塩ほど多様ではない。そのため磷酸塩鉱物の構造研究のみでは十分な情報を得にくい。したがって積極的に磷酸塩の合成及び構造解析をおこなう必要がある。

以上の見地より本研究は磷酸塩の系統的研究に寄与することを目的として、実験室での新相の合成により構造の系統的位置づけを行った。さらにその結果、磷酸塩は他の酸化物、珪酸塩に比べて結晶構造がその生成条件に強く影響されることが判明した。今回の研究はこの点も含めて磷酸塩の合成及び天然の産状より考察した生成条件の問題点、特に生成時の圧力と構造の関係について検討を行った。なお今回は問題点を特定させるためにモノ磷酸塩に研究対象を特定した。

第2章 燐酸塩一般

2.1 燐原子の天然での存在状態, 性質

2.1.1 燐原子の存在状態

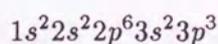
燐原子の宇宙空間全体における P 原子の存在比は, Si を 10,000 とすると約 100 になる (Suess and Urey, 1956). また隕石中の平均存在量は重量%にして 0.11 である (Mason, 1965). 燐原子は長周期型周期律表の第 3 周期 VA 族に属する元素で, 化学記号 P, 原子番号 15, 原子量 30.98 で表現される. 共有結合半径は 1.10 Å, ファンデルワールス半径は 1.9 Å, 電気陰性度は 2.1 である. 燐原子は 7 個の同位体をもち, 最も安定な同位体³¹P 以外に次の 6 個の同位体が存在する. 各同位体の質量数と寿命は次のとおり.

| | |
|-----------------|-----------|
| ²⁸ P | 0.3 sec |
| ²⁹ P | 4.4 sec |
| ³⁰ P | 2.5 min |
| ³² P | 14.3 days |
| ³³ P | 25.0 days |
| ³⁴ P | 12.4 sec |

P 原子が化学結合をする場合, 配位数は 3, 4 及び 5 が最も多いが, それ以上の配位数もまれに存在する. この中で 4 配位の化合物が最も数が多く, 化学的に興味深い化合物を形成している.

2.1.2 燐原子の化学結合

燐原子の化学結合はその核外電子構造に支配されている. 燐原子の電子軌道の占有状態は,



となっている. 3p 軌道に 3 個の対電子をもっているため, 通常の状態ではこれらの電子が価電子として働く.

P 原子は Fig. 2.1-1 に示すように同じ VA 族に属す第 1 周期の N は燐と同様の最外殻電子構造を持っているが, 2s → 3d のエネルギーギャップが大きいので, d 結合を形成するための軌道混成は起こりにくい. それに対して燐原子では 3s → 3d へのエネルギーギャップは小さく, 容易にこの軌道混成が起こり特別な方位を有する混成軌道 d^3sp を形成する. . . このために N 原子では存在

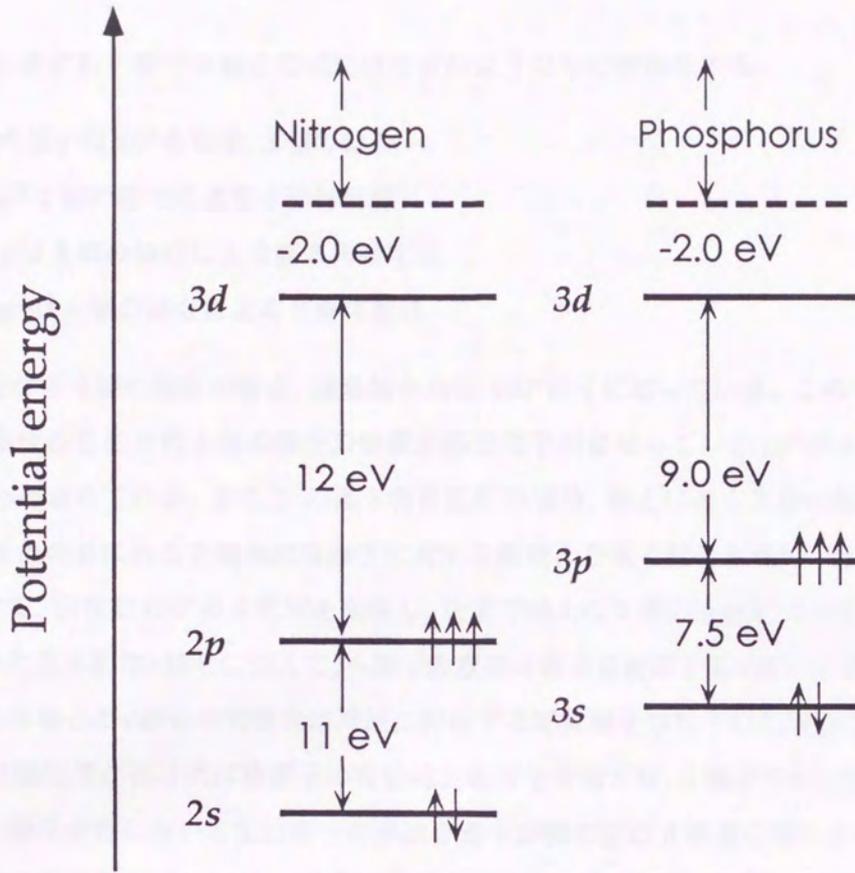


Fig. 2.1-1: Comparison of energy level of nitrogen and phosphorus

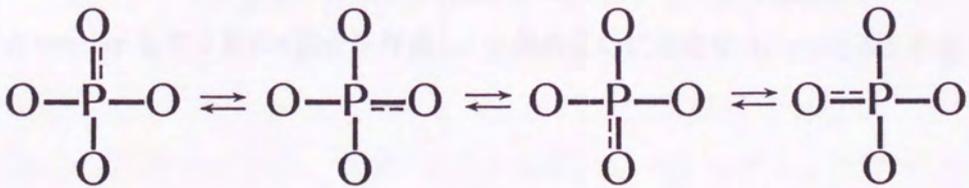


Fig. 2.1-2: Resonance of the fifth bonding electron in the phosphorus atom

しない5価を可能にしている。この点でP原子はAsおよび第5族のさらに重い元素と類似している。

こうして生成するP原子の結合様式にはつぎのようなものが存在する。

1. p^3 互いに 90° をなす, 3 個の結合
2. sp^3 4 個の結合による 4 面体配位
3. sp^3d 5 個の結合による複 3 角錐配位
4. sp^3d^2 6 個の結合による 8 面体配位

1. の 90° をなす 3 個の結合の場合, 通常結合角は 100° 近くになっている。この場合これを P^3 により説明する代わりにその 1 個の原子の位置が孤立電子対になっている sp^3 の 4 面体配位で説明する方がよいとされている。また 3. の複 3 角錐配位の場合, 軸上にある 2 個の配位原子の距離の方がそれに直角の面にある 3 個の配位原子に対する距離より長く結合も弱い。従って sp^3d を sp^2 と pd に分けて, 前者で 120° の 3 配位を説明し, 後方で軸上の 2 個の直線配位を説明する方法もある。以上述べた基本的な σ 結合に加えて, p 原子の空の d 軌道を使用する π 結合も多くの燐化合物に存在する。この場合の π 結合の有効性は周囲に存在する配位原子の電子の利用性に依存する。周囲の原子の電気陰性度が高ければ燐原子の有効的正電荷を増加させ, d 軌道の π 結合の関与を増加させる。多くの燐化合物において配位原子の非結合電子が燐の空の d 軌道を満たすために使われる。

4 面体配位の化合物については, π 結合は通常の σ 結合に対して強い影響を与えている。 sp^3 混成軌道考えた場合, 1 個余ったの電子は配位原子のある 4 方向に対して σ 結合と重複して π 電子として分布する。 PO_4^{3-} の場合は Fig. 2.1-2 に示すように他の 4 本の結合と共鳴していると考えられる。

また phosphoryl 分子の化学結合の特別な安定性は, 酸素原子の 2 個の孤立電子対と P 原子の 2 つの d 軌道と overlap して 2 重の π 結合を作成し, 2 個の互いに垂直な $d_{\pi}-p_{\pi}$ 軌道を形成しているためである。

2.2 磷酸塩

磷原子が周囲に4個の酸素原子を配位し、その配位4面体が結晶構造の基本になっている化合物を磷酸塩と呼ぶ。互いに独立した磷配位4面体が構造中に存在するものを monophosphate (モノ磷酸塩, 以前は ortho 磷酸塩と呼んだ。現在ではこの名称は使用されない), 2個結びついたものを diphosphate (ダイ磷酸塩), 3個結びついたものを triphosphate (トリ磷酸塩) 等と呼んでいる。比較的合成が簡単で研究がよく行われているのはモノ磷酸塩である。本研究でもこのモノ磷酸塩を取り上げた。

2.2.1 モノ磷酸塩

モノ磷酸塩は次のように分類される。

1. 正 塩 (第三塩) : $M_3^I PO_4$
2. 二水素塩 (第一塩) : $M_1^I H_2 PO_4$
3. 一水素塩 (第二塩) : $M_2^I HPO_4$

第一塩はすべて水に可溶, 第二塩と第三塩の化合物はアルカリ塩のみが水に可溶である。これらのモノ磷酸塩は加熱により容易に脱水する。

2.3 磷酸塩の研究方法

現在磷酸塩を研究するための有効な方法は以下にあげた4種類ある。

1. X線回折法 (X-ray diffraction method)
2. 赤外線吸収スペクトル (infrared spectroscopy)
3. 核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance)
4. ペーパークロマトグラフィー

このうち最も高精度で高信頼性のデータが得られる方法がX線回折法で、特に単結晶法を使用すると適当な単結晶さえ得られれば結晶を構成する各元素の原子座標を 10^{-4} の精度で決定できる。単結晶法では結晶による回折線の強度を正確に測定することが重要で、最終的な構造の信頼性もこの強度測定の精度にかかっている。以前は手作業に頼っていたこの測定も現在ではコンピュータによって自動化され、1日に数千個の回折線の強度を測定することが可能である。また構造解析において最もやっかいな回折強度の位相決定も、回折線の統計的性質の研究の進歩により自動化が進み、構造解析の能率の向上はめざましい。複数の構造を研究するためにはこうした高精度、高能率の研究手法の選択が適当であると判断し、本研究はX線回折法による構造決定の方法を利用して結晶構造を決定し、結晶化学的な議論の基礎データを得た。

2.3.1 結晶化学的な基本データ

単結晶法により構造決定を行うと、格子定数、空間群、単位胞体積 V 、計算された密度 D_x 、単位胞当たりの組成式数 Z 等が求まる。これらの値は構造の相互比較に使用される。また、決定した構造から原子間距離を計算する事ができる。

2.3.2 Brown and Shannon の経験的結合価

単結晶構造解析法により得られた構造データを結晶化学的に議論するためには、構造の妥当性を検討しなくてはならない。Brown and Shannon (1973) はすでに決定された数百の結晶構造に適合する、各元素の結合価を示した。この価を計算する時に使用された式、

$$C = \sum_i \left(\frac{d_i}{R} \right)^{-n}$$

および係数を研究中の構造に対して適用すれば、構造の妥当性を判断することができる。ここで C が経験的結合価、 R および n は Brown and Shannon (1973) によって各元素に与えられた値を表している。本研究ではこの値を使って陽イオンの配位数を決定した。また経験的結合価は構造中の水素原子の位置推定にも使用される。

2.3.3 Distortion Index

燐酸塩結晶の様にイオン性の強い結晶においては、 PO_4 四面体の幾何学的な形は構造中に存在する他の陽イオンの影響を強く受けると考えられる。そのため PO_4 四面体の歪を議論することは重要である。

Liebau は珪酸塩結晶中の SiO_4 四面体の正四面体からの歪みの程度を表現する方法として Distortion Index を導入した (Liebau, 1985)。Distortion Index は次の式で表される。

$$\text{Distortion Index} = \frac{d(\text{M}-\text{O})_{\max} - d(\text{M}-\text{O})_{\min}}{d(\text{M}-\text{O})_{\text{mean}}}$$

$d(\text{M}-\text{O})_{\max}$ 、 $d(\text{M}-\text{O})_{\min}$ および $d(\text{M}-\text{O})_{\text{mean}}$ は各四面体における中心元素と配位酸素の間の最大距離、最小距離そして平均距離を表す。本研究では PO_4 四面体の歪みの議論にこの index を使用した。

2.3.4 充填率

問題としている構造の粗密の程度を多形間だけでなく化学組成が異なる構造間でも比較するために、Moore (1981) は充填率 V_E ,

$$V_E = (\text{単位胞体積}) / (\text{単位胞内の陰イオンの総数})$$

を導入した。陰イオンの総数は、特殊点上に乗っていないならば化学式内陰イオン数を Z 倍することで計算できる。幾つかの結晶構造について V_E を計算すると、

$$\text{Corundum, Al}_2\text{O}_3, (\text{hcp}) : V_E = 14.27 \text{ \AA}$$

$$\text{Hematite, } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, (\text{hcp}) : V_E = 16.83 \text{ \AA}$$

$$\text{Periclase, MgO, (ccp)} : V_E = 18.65 \text{ \AA}$$

$$\text{periclase が理論的な CCP 構造である場合} : V_E = 15.52 \text{ \AA}$$

となる。モノ磷酸塩において充填率で結晶構造の相互比較を行うためには、結晶構造中の陽イオンがほぼ完全に陰イオンの間隙に位置していると仮定できなければならない。

第3章 モノリン酸塩結晶構造の系統化

モノリン酸塩の結晶構造と物性との関連を論じるためには、リン酸塩結晶の構造を系統的に取り扱う適当な方法を検討する必要がある。モノリン酸塩の結晶構造中では、リン原子と酸素原子が形成する配位四面体は互いに独立して存在しているので、Liebau (1985) が珪酸塩の結晶構造で論じているような Si 四面体の連結様式による構造分類と同様の分類を行うことはできない。そこでモノリン酸塩では構造中の陽イオン原子が酸素原子とともに形成する配位多面体に注目し、これらの連結様式を分類するという方法がとられる。

この連結様式による構造の系統化に関する検討は今までに数多くなされているが、ここで取り上げる Moore (1980) による “Cluster hypothesis” (クラスター仮説) による方法は、その中でも比較的成功的なものであると考えられる。ここではこのクラスターによる系統化を検討し、本研究で新たに決定したモノリン酸塩結晶構造への適用の可能性を検討する。

3.1 モノリン酸塩結晶構造の分類

Moore (1980) は数多くのモノリン酸塩の結晶構造中において、陽イオン M^{3+} (Fe^{3+} , Al^{3+} 等の単独イオンや $[AsO_4]^{3-}$, $[VO_4]^{3-}$, $[CrO_4]^{3-}$ 等の原子団) が 8 面体配位を取る場合が多いことに注目し、これらの陽イオンを持つモノリン酸塩の結晶構造 118 種類について陽イオンが形成する配位八面体の連結様式を検討し、これらの結晶構造を 60 種類に分類した。その過程で複数の結晶構造間で共通に出現する陽イオンの連結様式を幾つか見いだした。Moore はこれをクラスター、“cluster” と命名し、この陽イオンクラスターによるリン酸塩の分類をクラスター仮説、と呼んだ。この仮説はすでに幾つかのモノリン酸塩の構造記載において成功を収めているので、以後はクラスター論と呼ぶ。

3.2 クラスター論

Moore の示したクラスターとは、

「様々な結晶構造に対して最小限の例外で適当な幾何学的な複製によって構成される陽イオン配位多面体の基本集団」

を指す。クラスター論はモノリン酸塩の結晶構造をこのクラスターによって分類しようとする試みである。クラスター論に従えば、モノリン酸塩の結晶構造はこの基本集団の組み合わせにより構成されていると見ることができる。実在する様々な化学組成を持つモノリン酸塩の結晶構造からクラスターを取り出して分類すると、それらの大部分がほんの数種類のタイプに分類することができる。

る。この時、異なる元素を中心とする配位多面体が同様のクラスタータイプを取る場合もあり、クラスターはモノリン酸塩を構成する基本的な部品であると言える。また、モノリン酸塩ではこのクラスター間の様々な連結により結晶構造が構築されているが、トポロジカルに同一な連結様式が異なる化学組成を持つモノリン酸塩の結晶構造間に出現すれば、クラスター論は結晶構造の系統化にも有効であると考えることが可能になる。

3.2.1 代表的なクラスタータイプ

モノリン酸塩の結晶構造中に見いだされる典型的な八面体頂点共有型クラスターを Fig. 3.2-1 に示す。このクラスタータイプは単独のクラスターとして存在し、またより複雑なクラスタータイプの一部分を構成する場合もある。

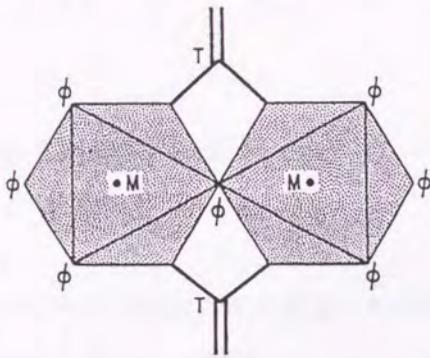


Fig. 3.2-1: Corner-sharing octahedral finite cluster.

M: Octahedral (6 coordinated) cation.

T: Tetrahedral (4 coordinated) cation.

φ: Ligands (OH⁻, O²⁻, F⁻, H₂O etc.).

クラスタータイプの表記において配位多面体の中心金属を表記する時は、その配位状態を明確に表現するために



の様に書く。ここで n は配位数を表し、 k は電荷を表す。

モノリン酸塩の結晶構造に見いだされる典型的なクラスタータイプをさらに幾つか Fig. 3.2-2 にあげておく。これらのクラスターもモノリン酸塩の結晶構造中で孤立して存在するか、あるいは他のクラスターと結合してより複雑なクラスタータイプを構成している。

モノリン酸塩における八配位多面体の中心金属のほとんどは Fe, Al, Zn である。Moore (1974) は正八面体のみによって構成され、静電的に安定な $M\phi_6$ から $M_{13}\phi_{38}$ の間に理論的に可能なクラスタータイプを計算し、幾何学的に独立な 144 通りの組み合わせが存在することを示した。しかしこれらの元素を中心とする配位八面体が実在する結晶構造において形成するクラスターの大部分は、ここに上げた八つクラスタータイプのうちのいずれかに属する。

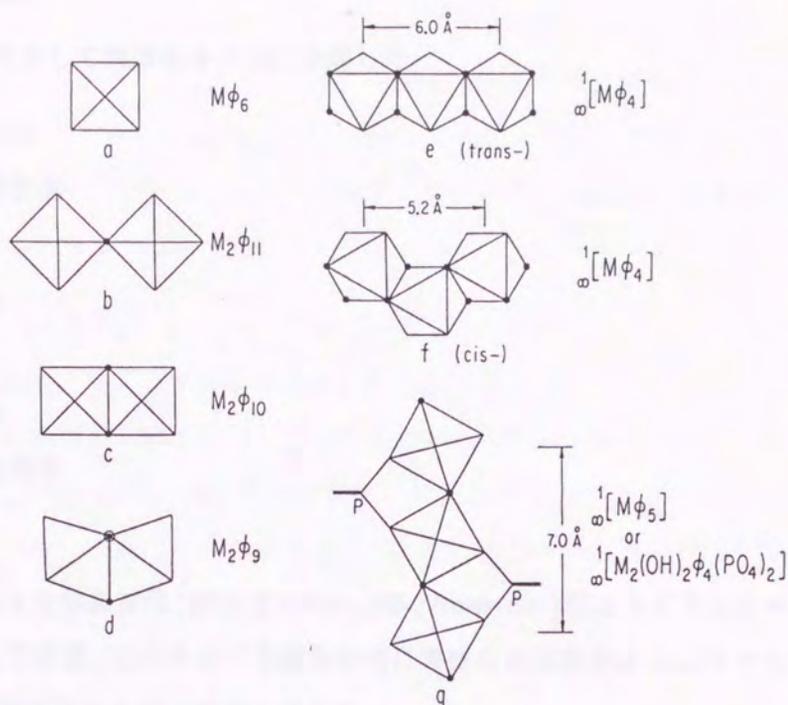


Fig. 3.2-2: Cluster types

ここでは八面体のみで構成されているクラスターを示したが、実際の結晶構造中には別の配位数を持つ多面体の連結によるクラスターも存在する。Mg, Zn 等が取る三方両錐配位, Cu, Zn 等が取る錐体配位 (4+1 配位またはピラミッド型配位), Zn が取る四面体配位, さらに Cu を中心とする平面 4 配位などもクラスターを構成する基本配位多面体として扱う。

各元素の結晶中での配位数の決定は、クラスター論の展開において非常に重要である。本研究では、この決定には Brown and Shannon (1973) によって示された経験的結合価の計算において結合価への寄与が 5 % 以上の結合を配位として取り扱った。大部分のモノリン酸塩結晶においてこれらの配位酸素は中心金属から 3 \AA 以内に存在する。

3.3 クラスター理論の応用

3.3.1 リン酸塩鉱物の結晶構造の分類

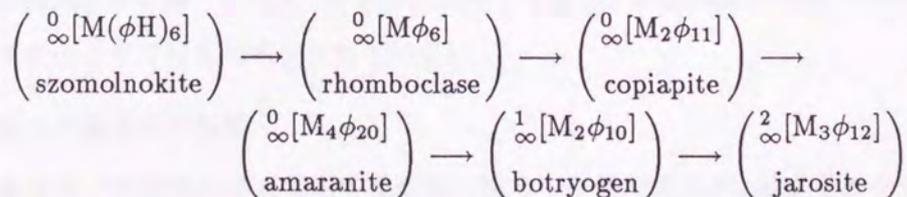
Moore (1980) はクラスター論を使用してリン酸塩を6つに分類した。

- I. glaserite, $K_3Na(SO_4)_2$ 型構造
- Ia. ランタノイドリン酸塩鉱物型構造
- II. 六方, 立方最密充填構造
- III. 5 Å trimetric 面共有型構造
- IV. 7 Å 頂点共有型構造
- V. 八面体稜・頂点共有型構造
- Va. アクチノイドリン酸塩雲母型構造
- VI. 有限クラスター型構造

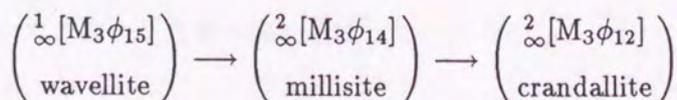
この分類では熱力学的には等価な立体異性体 (例えば *trans-*, *cis-*, *trans-cis-*) によるクラスタータイプの差異は無視して単純化してある。これらのうち鉱物学的に興味のある項目は II~VI である。これらの項目に実在するリン酸塩鉱物の大部分が分類される。

3.3.2 リン酸塩結晶構造と結晶成長環境

クラスタータイプは、結晶成長環境の物理的あるいは化学的変化に伴う結晶構造の複雑化とともに変化することが、ペグマタイトに産出するリン酸塩鉱物の結晶構造中のクラスタータイプの分類から示唆される。ここではクラスタータイプは $(OH)^-$ イオン濃度の増加に伴ってより多くの配位八面体が連結したものへと変化してゆく。この原因として pH の増加に伴って結晶成長環境に増加する $M^{3+}-(OH)^--M^{3+}$ 結合が考えられている。Bandy (1938) は初生硫化物鉱床において基本相から発展相への漸進的な変化を見いだしている。



また同様のシーケンスが Owens *et al.*, (1960) によってフロリダ中性部のリン酸塩鉱物鉱床において見いだされている。



これらの共生的シーケンスはクラスタータイプにおいて漸進的な八面体の縮合が起こっていることを示している。実際に Moore の分類におけるカテゴリー VI (有限クラスター) → カテゴリー IV (7 Å 頂点共有連鎖構造) → カテゴリー V (頂点共有 2 次元連鎖構造) への変化が起こっている。各結晶構造に見いだされるクラスタータイプは、各リン酸塩鉱物の結晶成長環境において最も安定な連鎖構造を示していると考えられるため、クラスタータイプから結晶成長環境を推論することが可能と思われる。

3.3.3 リン酸塩結晶の物性とクラスタータイプ

クラスター論の適用により、結晶内のクラスタータイプを結晶の物性から推定できると予想される。Fig. 3.3-1 は 3 つの面共有 8 面体 $M^{3+}M^{2+}2M^{3+}$ と 4 つの頂点共有 8 面体の M^{3+} と 4 つのリン 4 面体からなるクラスターを示している。もしこれらのクラスターが孤島状に存在するならば、これらの連鎖構造は $[M^{2+}M_6^{3+}(OH)_4(PO_4)_4(H_2O)_{14}]^{4+}$ の組成を持つ。この組成は同核種混合電荷移動に深緑黒色を呈色する鉱物となるはずである。しかし、中心原子 M^{2+} が酸化状態にあるならばこの鉱物はオレンジ色となるはずである。

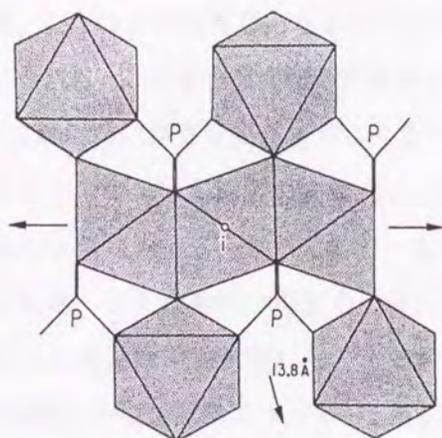


Fig. 3.3-1: The cluster involving three face-sharing octahedral $M^{3+}M^{2+}M^{3+}$. Four additional corner-linking octahedral and four additional corner-linking tetrahedra. The 13.8 Å repeat direction of polymerization is shown, as well as inversion center i (o).

化学組成と物性からこのクラスターの存在が推定できるモノリン酸塩結晶が幾つか存在するが、この種のクラスタータイプはまだ報告されていない。

3.3.4 本研究への適用の可能性

クラスター論はモノリン酸塩の結晶構造を系統的に扱う 1 手法であるが、結晶構造を個々の原子の集団としてではなく、より高次のユニットの集団として捕えることで、より現実的な結晶構造の系統的な取扱いのための手段を提供していると考えられる。本研究ではモノリン酸塩の結晶構造の系統化と相互比較においてこのクラスター論を適用した。

第4章 磷酸塩化合物の結晶合成

4.1 結晶成長論

本研究では磷酸塩化合物の結晶を合成するために、溶液、特に水溶液から結晶を成長させる方法を選択した。具体的な実験方法の記述に先立ち、溶液からの結晶生成について一般的に論じておく。

4.1.1 概 論

一般的な結晶生成の過程は次の2段階に分けることができる。

1. 結晶核の生成
2. 生成した結晶核の成長、あるいは結晶子の凝集

結晶核が安定かつ連続的に生成する溶液の状態を作り出すためには、溶液において目的の溶質が過飽和状態になくなくてはならない。この過飽和状態は飽和状態の特殊な場合である。飽和状態とは溶液中に溶質が溶解する限度に達した状態をいう。この状態は原則として溶質がそれ以上溶解しない状態、すなわち平衡状態とみることができ、また溶液の状態が容易に変化しない安定な状態ともみなされる。この場合その溶液が外部より攪乱される、あるいは溶液中に異物が入り込むなどしても、溶液にはいかなる変化もおこらない。しかし実際にはこの飽和溶液に、一般に程度の差こそあれその温度における溶質の飽和量以上に溶質を溶解することができる。この場合でも溶液は一見安定な状態にみえる。しかしこの一見安定な状態は準安定な状態とみなされ、外部より溶液が攪拌される、または異物が溶液中に侵入する等の変化が加えられれば、飽和量以上に溶解した溶質は直ちに溶液が飽和状態になるまで析出する。このとき、侵入した異物の表面自由エネルギー、過飽和溶液の攪拌運動エネルギー、あるいは静的な溶液においても局所的かつ統計的な濃度変動などが、溶液を準安定状態より安定状態に移すための活性化エネルギーとして働く。この結果溶質の析出が始まり、結晶核が形成される。

いったん析出が始まればその後の溶液から溶質が析出するために必要なエネルギーは、その過飽和溶液自身より提供される。このエネルギーが結晶成長を進める駆動力 (driving force) として働く。このような、結晶核の生成に不可欠の準安定な溶液状態が過飽和状態である。したがって磷酸塩結晶を得るためにはこの過飽和状態を実現しなくてはならない。

過飽和状態の溶液中で生成した結晶核には、上述の駆動力によって溶液が飽和状態になるまで析出した溶質が付着しその粒径を大きくしてゆく。この過程が結晶成長である。結晶成長過程には様々な化学的な環境が影響を及ぼす。例えば溶液の pH は成長する結晶の morphology に深く

かわる。この現象は初期の成長結晶の表面張力が pH によって影響を受けるためと考えられている。また結晶成長過程において急激な pH の変動が起こると、溶質の溶解度が pH に依存しているために一度析出した溶質の上に別の相が成長する Over-growth と呼ばれる現象が発生する。構造解析に適した結晶を得るためにはこの現象を避けなければならない。

大きなサイズの結晶の沈殿過程として、結晶核がいわば太ってゆくという結晶成長過程とは別に、過飽和溶液中に多数形成された結晶子の集合、凝集過程が考えられている。この過程においては各結晶子どうしを結合させるために、固相/液相境界面の状態が重要な役割を果たす。各結晶子の表面はそのサイズにかかわらず互いに同様の電荷に帯電する傾向にあるため、溶液中ではクーロン力によって互いに反発する。結晶子が凝集するためにはその表面に原子やイオンが吸着し、表面の電荷が中性に近くなる必要がある。

4.1.2 磷酸塩の結晶成長方法

磷酸塩の結晶成長方法にはつぎの二つのものがある。今回は溶液からの成長を取り扱っているので、これらについては原則論だけを述べる。

メルトからの成長

この方法は出発物質の組成を合成目的の物質の組成に一致させて調整する。この出発物質は不均一な部分がないように十分に混合する。次にこの出発物質を融点以上に加熱し熔融状態にする。さらに熔融状態で出発物質が均一になるよう融点以上で十分に加熱し、その後融点付近まで冷却する。融体の温度が出発物質の融点に達するまで融体にはいかなる変化も生じない。そして融点の温度が融点よりわずかに低くなった時点で、核形成と結晶成長が始まる。融体中に結晶核の中心になる固体、例えば種結晶が存在すればその周囲に晶出した出発物質が付着して結晶が成長し、融体の純度が高ければ加熱容器の壁面を結晶核として晶出した出発物質が付着する。

この場合融体の温度がわずかに融点以下でも、もし融体が高純度で、なおかつ中心核となるような適当な物質が存在しないときは溶質は晶出せず、融点以下の液体として存在することになる。この状態を過冷却の状態という。過冷却状態は準安定状態であり、外部より活性化エネルギーがわずかでも提供されればただちに結晶が晶出し自由エネルギーが放出され、溶液の温度は上昇する。この過程は融体の温度がその融点に達するまで続く。

溶液からの成長

H₂Oに富んだ条件下での磷酸化合物の結晶形成と分解過程には環境変化(地質学的なスケールのものも含む)、生物によるもの、そして工業プロセスによるものなどが挙げられる。この中で無機磷酸化合物の結晶成長過程は地質学的な興味以外にも環境汚染防止としての工業的な観点、つまり工場排水中の重金属、Al, Fe, Cu, Zn, Crなどが湖沼や海洋底に沈殿する前に除去する方法としても研究されている。また工業プロセス内での資源リサイクルの一環として、工業用水を再生する技術としても注目されている。現在では溶液から大きなサイズの結晶が沈殿する過程は Fig. 4.1-1 のようなものであると考えられている (G.H.Nancollas, 1984)。



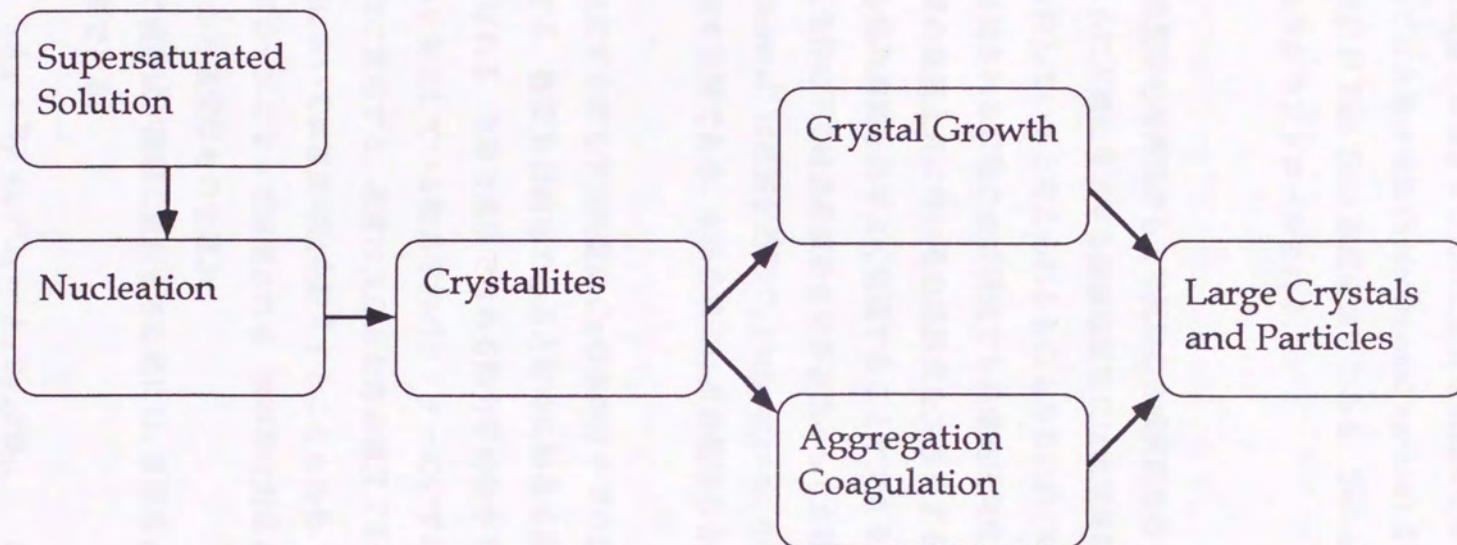


Fig. 4.1-1: The precipitation process

4.2 結晶合成方法

結晶合成論を踏まえて、実際に燐酸塩結晶を合成するために必要となる具体的な方法と合成装置を概説する。溶液から結晶を成長させるために必要な過飽和条件を地質学的な温度圧力条件で実現するために、本研究では水熱合成法 (hydrothermal method) を選択した。そしてこの水熱合成条件を実現する合成装置が Test-Tube 型反応装置である。Test-tube 型反応装置はマイクロコンピュータにより合成条件がコントロールされる。

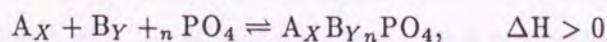
4.2.1 水熱合成法

燐酸塩鉱物に限らず、地質学的な興味のもとで鉱物の合成実験を行うためには、高温高压条件を発生させる必要がある。さらに天然に産出する燐酸塩鉱物には地球深部で成長したものが、その高压構造を結晶構造として保持していると考えられるものもあるため (Kawahara and Yamakawa 1993)、低压で合成されたと推測される鉱物の合成研究でも高温高压発生装置は必要不可欠である。また、大部分の化合物は溶媒の温度上昇に伴いその溶解度を大きくするので、高温装置を使用すれば結晶合成時に必要となる飽和溶液を効率よく実現することができる。

このような高温高压条件の下で結晶を成長させる方法として水熱合成法 (hydrothermal method) がある。この “hydrothermal” は地質学用語で、postmagmatic stage において H₂O の存在下で鉱物が存在する状態を指す用語である。水熱合成法は造岩鉱物の合成条件の特定のために必要不可欠の研究方法である。

水熱合成法は系を決定する熱力学的諸量に C_B の水溶液中での目的の化合物の溶解度 C_A が依存していることを利用する。物質 B は溶媒であると同時に結晶成長全体を支配する物質で、しばしば “mineralizer” と呼ばれる。水熱合成法ではある熱力学的条件下でこの A-B-H₂O 系の平衡状態を実現し、その後系を決定している熱力学的パラメーターのいずれかを変化させ、結晶成長に必要な過飽和状態を連続的に実現する。通常は反応系全体の温度 T を減少させてゆく方法が取られるが、大規模な結晶合成においては温度勾配を設定することもある。いずれの場合も結晶成長に必要な元素の移動は拡散プロセスによって実現される。冷却率は対象とする化合物によって数 K/時から数百 K/時までの中から適切なものを選ぶ。

水熱合成条件の下で核形成が順調に進行するためには、核形成のエンタルピーが正、つまり吸熱反応であることが必要である。



圧力はこの反応式を右方向に進めるので核形成を阻害しない。

水熱合成法では結晶成長の全過程を完全に把握できない点と、種結晶を導入できない点が欠点として挙げられる。また、熱力学的諸量の変動によっては、目的とする化合物以外の結晶が生成する場合もあるが、この点は超急冷などの方法を取ることによって回避する。

4.2.2 Test-tube 型合成装置

ほとんどの場合、水熱合成法で使用される反応装置は Autoclave (圧力釜) を高温に耐える材質で、高圧用に設計したものが使用される。今回の合成に使用した Autoclave の外観と断面図を Fig. 4.2-1 に示す。

この Autoclave は線膨張係数の異なる耐食性の合金を使用し、目的の合成温度付近で気密が保持できるように設計されている。さらに断熱膨張による急激な圧力変化にも耐えうるよう、鍛造プロセスにより製造された材料を使用している。また、目的とする磷酸塩化合物の過飽和状態を効率よく発生させるために、実際の反応体積は小さくしてある。合成のための出発物質は金属性の反応カプセルに H_2O とともに封入した後に autoclave に格納され、さらにその周りを熱圧力媒体である H_2O で満たす。カプセルの材質は出発物質や mineralizer の化学的性質、及び設定温度により Ag, Au, Pt, Pd などの中から選択される。また、酸素分圧をコントロールした条件下で合成を行いたい場合は適当な酸素バッファにより、さらに反応カプセルを二重に封入する場合もある。

Autoclave 全体の加熱は、マントルヒータによる輻射型により行う。圧力制御用のバルブと圧力計を取付け合成圧力をコントロールし、温度は熱電対入力とヒータへの供給電力の PID 制御により行う。この合成装置を Test-tube 型反応装置と呼ぶ。Test-tube 型反応装置の概略図を Fig. 4.2-2 に示す。

合成条件の設定と制御

Test-tube 型反応装置は合成温度をマントルヒータの輻射熱による加熱で実現し、合成圧力は圧力媒体である H_2O の P - T 条件により達成する。温度をコントロールするための温度センサーには熱電対 (thermocouple) を使用する。熱電対は Table 4.2-1 の中から合成温度に合わせて選択する。

本研究で使用した Test-tube 型合成装置の温度上限は約 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ なので、通常は Alumel-Chromel 型熱電対を使用する。過飽和状態を出現させるために必要な冷却のコントロールは、A/D コンバータを中心とした熱電対起電力-デジタル変換回路とリレーを中心とする電力コントロール回路を組み込んだパソコン用のカスタムインターフェースと、アセンブラルーチンとリンクした BASIC プログラムで行う。メーカーですでに組み込まれている同種の回路とファームウェアに対して、RS-232C 規格の通信回線で行う場合もある。なお Test-tube 型合成装置全体の温度校正は融点が既知の純物質を使用して行う。温度誤差は数 K に調整されている。

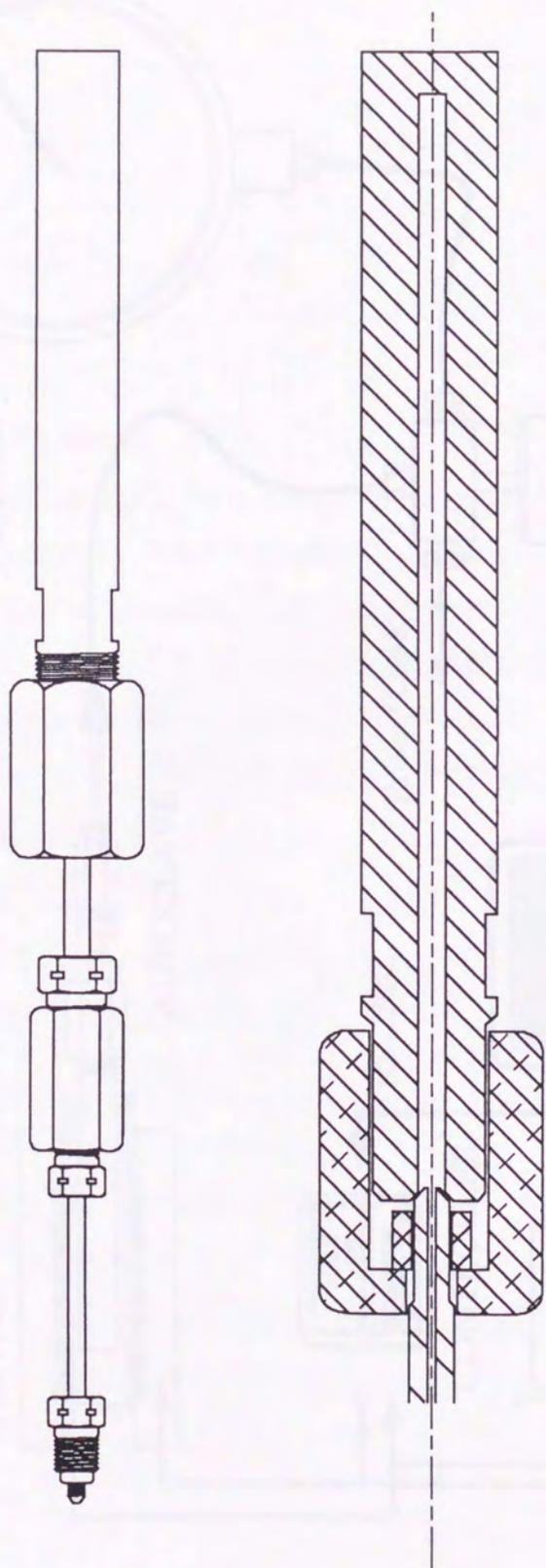


Fig. 4.2-1: Autoclave Reactor

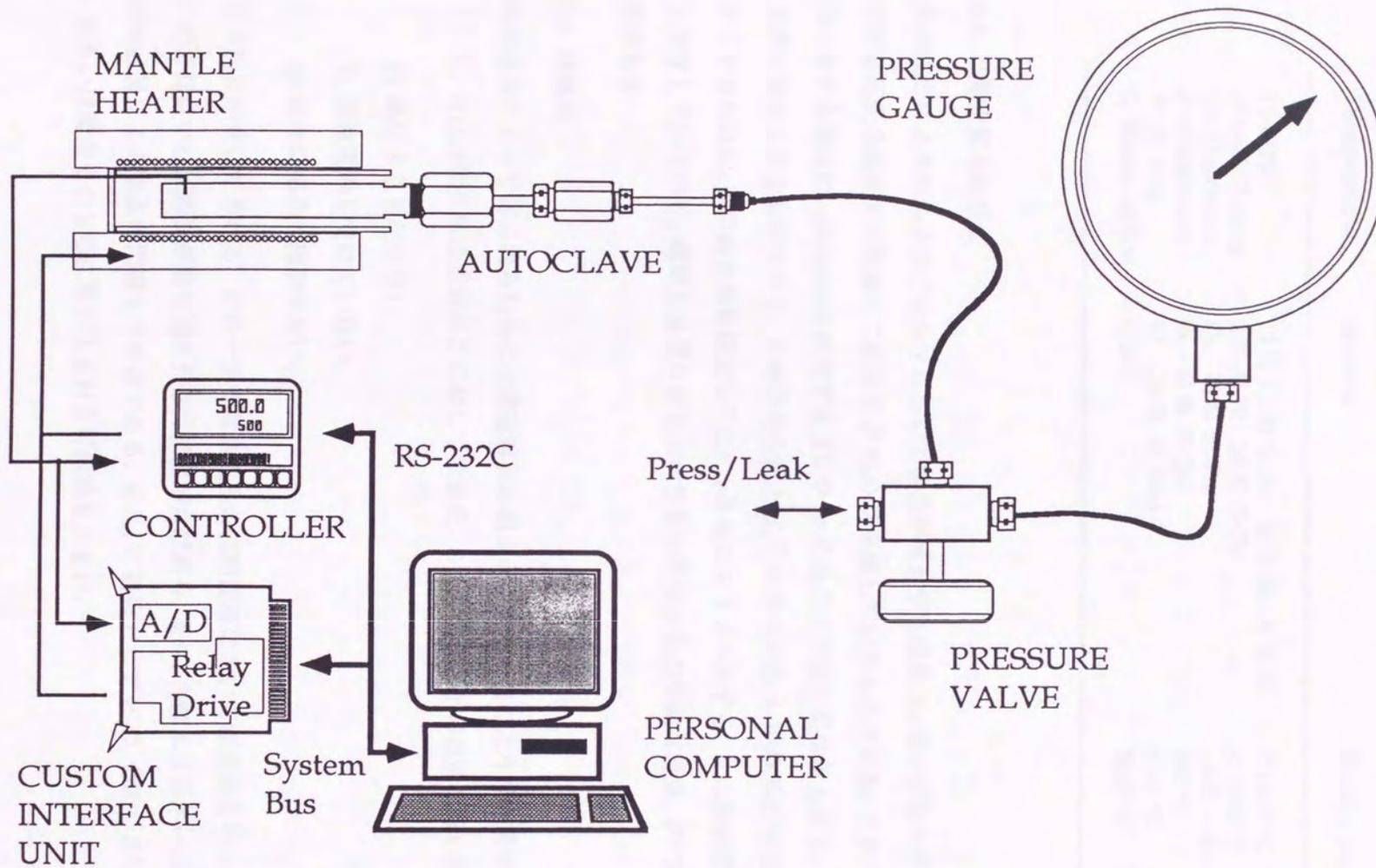


Fig. 4.2-2: Test-tube Type Reacting Apparatus

Table 4.2-1: Material and specifications of thermocouples.

| Thermocouple | Material | Working range |
|-------------------|-----------------------------------|---------------|
| Pt-PtRh | 13 % Rh-87 % Pt - 10 % Rh-90 % Pt | < 1600 °C |
| Alumel-Chromel | 2 % Al-Ni - 10 % Cr-Ni | < 1100 °C |
| Cu-Constantan | Cu - 45 % Ni-Cu | -235 ~ 400 °C |
| Fe-Constantan | Fe - 45 % Ni-Cu | 600 °C |
| W-W alloy | W - (50 % W, Mo) | 2500 °C |
| C-Silicon carbide | C-SiC | 2500 °C |

4.2.3 出発物質の調整法

水熱合成法による結晶成長プロセスにおいて結晶が成長する媒体は、様々な塩やアルカリや酸などが高温高压の条件下で単純な二成分系 $B\text{-H}_2\text{O}$ を形成しているものである。この“媒体”の結晶成長に対する働きは、phosphate に対する Rb や Sr のものとは全く異なるもので、いふなれば結晶成長の舞台となるものである。目的の化合物と H_2O が形成する $A\text{-H}_2\text{O}$ 系が飽和状態に到達しやすくするために、この鉱化剤を添加して主に pH をコントロールする。A の溶解度はさらに温度にも依存しているので、選択に必要な鉱化剤の性質の決定は熱力学的な諸量、 $PVTC$ を考慮する必要がある。

4.2.4 問題点

水熱合成法によって得られる結晶には構造解析の観点から見ると次のような注目すべき特長を備えている。合成は他の結晶成長法と比較して低温度、しかも融点以下の温度で行われるため、

- 1) 熱による歪が少ない。
- 2) 塑性変形を受けていない。
- 3) 様々な格子欠陥が少ない。

等の利点が見いだされる。その一方で結晶成長の初期段階において結晶核を明示的に導入できないので結晶中心に異物が取り込まれる可能性が常にあり、また、内部エネルギーの等価な対掌体の同時成長による双晶の問題も不可避である。また、不純物として H_2O , OH^- , H^+ 等が間隙侵入型、あるいは構造そのものに取り込まれる可能性も大きい。

4.3 結晶の評価と化学組成の推定

4.3.1 結晶の評価

水熱合成によって生成した結晶の均質性は、偏光顕微鏡による観察で評価した。得られた結晶が Twin, あるいは集片状態にある場合、Cross-nicol で観察すると均一な消光を示さない。そうした結晶は単結晶 X 線回折実験に適さないので除外する。さらに単結晶 X 線回折写真を撮影すると、格子定数と空間群を知ることができる。また同時に結晶のミクロな欠陥などを評価することができる。この段階で研究目的に沿わない結晶は除外する。

4.3.2 化学組成の推定

合成した結晶の化学組成の推定には非破壊、極微量試料で分析可能な X 線マイクロアナライザ (EPMA) を使用した。使用した装置は理学部地学科の日本電子 JX-733 である。JX-733 の概要を Fig. 4.3-1 に、その分光系を Fig. 4.3-2 示す。JX-733 は電子線源としてタングステンフィラメントを使用し、加速電圧は 15 kV, Probe current は Cu 製の PCD 上で 20 nA, 最小分析範囲 $10 \mu\text{m} \phi$ である。Probe によって発生した特性 X 線は波長分散型 (WD) X 線分光器にかけられる。分光器のローランド半径は 140 mm, X 線取り出し角度は 40° となっている。

合成した試料を分析するために Fig. 4.3-3 の様なサンプルプレパレートにする。粒径が数十 μm の結晶をロストしないようにガラス管でガイドし、スライドガラス上にエポキシ系の接着剤で固定する。その後分析面を鏡面研磨し厚さ 25 nm 前後、白色光の下で Blue の炭素膜を真空蒸着する。この膜は電子線プローブのアースとなる。サンプルプレパレートを試料ホルダにセットする時に標準鉱物の高さ和分析面を一致させる。

分析の対象となる元素それぞれの特性 X 線に合わせて、分光結晶と回折距離、および検出器の組み合わせを選択しなければならない。本研究で使用した組み合わせは Table 4.3-1 の通りである。

短波長側を高効率に検出するために Xe ガス封入型の検出器を、長波長側を検出するためには Pr ガス流入型の検出器を選択した。Table 4.3-1 には X 線強度比を元素比に換算する時に必要になる標準鉱物も同時に示してある。標準鉱物には X 線に対して安定で湿式分析等で組成が決定されているものを使用した。

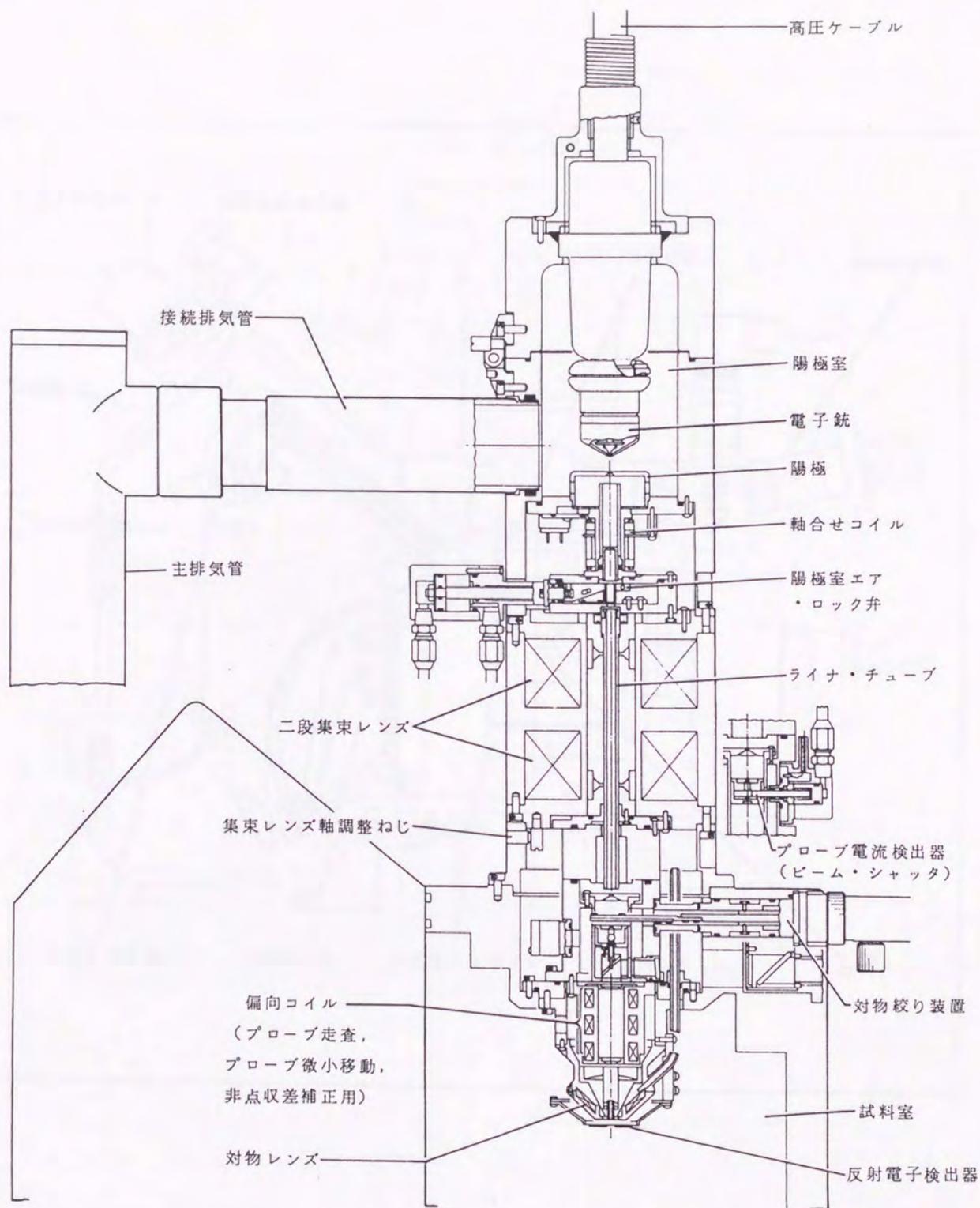


Fig. 4.3-1: JX-733 Electron probe X-ray Microanalyzer

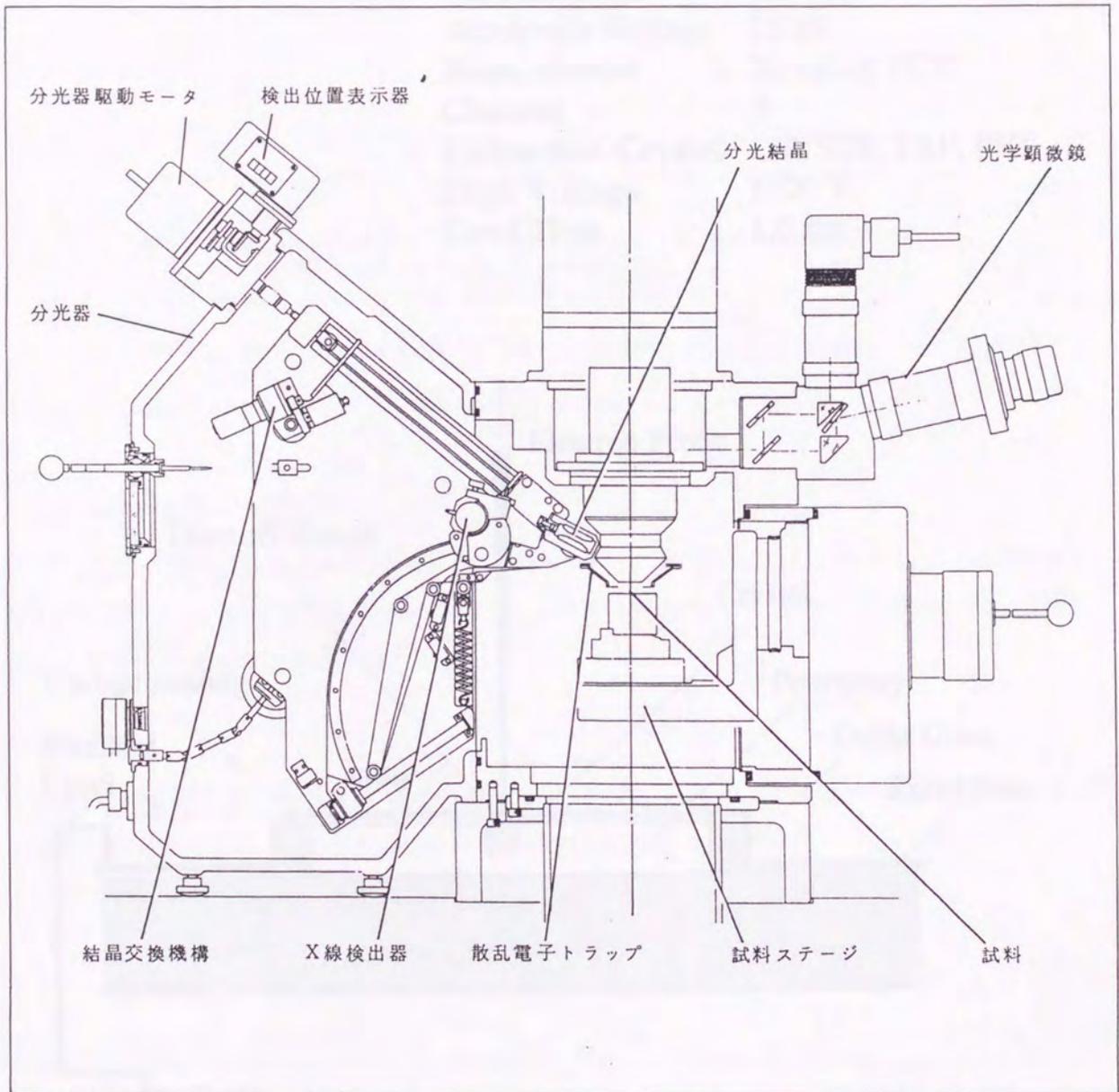


Fig. 4.3-2: JX-733 X-ray detector alignment

JEOL JX-733

| | |
|---------------------|--------------------|
| Take off angle | 40 deg |
| Accelerate Voltage | 15 kV |
| Beam current | 20 nA on PCD |
| Channel | 3 |
| Diffraction Crystal | LiF, STR, TAP, PET |
| High Voltage | 1700 V |
| Dead Time | 1.0 ms |

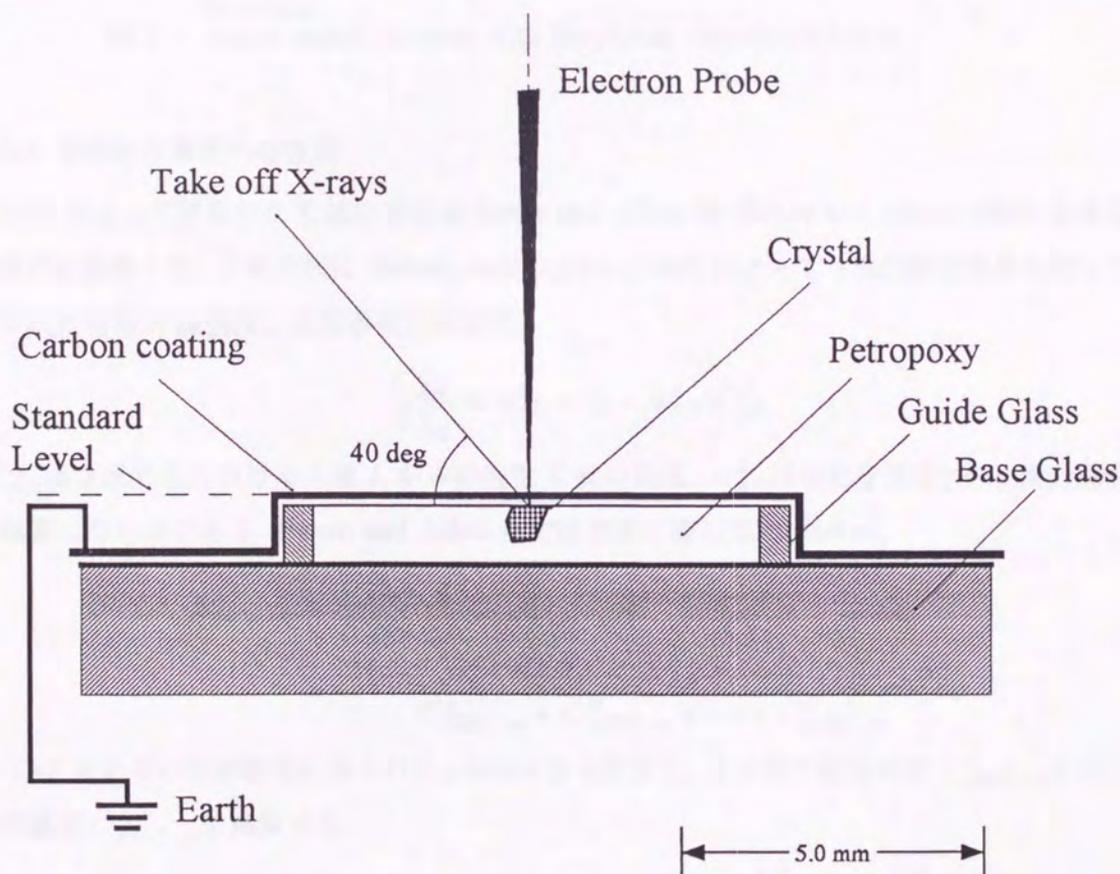


Fig. 4.3-3: Sample Alignment

Table 4.3-1: Analyze elements and detectors.

| Element | Crystal | Counter | Distance(mm) | Standard mineral |
|---------|---------|---------|--------------|--|
| Na | TAP | FLO | 129.7 | albite, NaAlSi ₃ O ₈ |
| Zn | LiF | SEA | 99.8 | zincite, ZnO |
| Cu | TAP | FLO | 145.0 | α-cuprite, Cu ₂ O |
| P | TAP | FLO | 66.9 | apatite, Ca ₅ (PO ₄) ₃ |
| K | PET | SEA | 119.7 | adularia, KAlSi ₃ O ₈ |
| Mg | TAP | FLO | 107.5 | periclase, MgO |

Spectromating crystal.

TAP : thallium hydrogen (acid) phtalate with Miller index (100)

PET : penta-erythritol with Miller index (002)

LiF : lithium fluoride with Miller index (200)

Detector

FLO : argon-methane gas (P-10) flow counter with ultra-thin entrance window essential.

SEA : xenon sealed counter with beryllium entrance window.

4.3.3 強度から濃度への換算

EPMA によって得られた X 線の強度は Bence and Albee 法 (Bence and Albee, 1968) を使用して元素比に換算した。この方法は Ziebold and Ogilvie (1964) によって 2 成分酸化物系に対して見いだされた特性 X 線強度と元素濃度との関係、

$$\frac{C_{AB}^A}{K_{AB}^A} = \alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A)C_{AB}^A$$

(K_{AB}^A は 2 成分系における元素 A からの特性 X 線の強度。 α_{AB}^A は定数を表す) を n 成分酸化物系に拡張したものである。 Bence and Albee 法では換算に際して、 β -factor,

$$\begin{aligned} \beta_{ABC\dots n}^A &= \frac{C_{ABC\dots n}^A}{K_{ABC\dots n}^A} \\ &= \frac{C_{ABC\dots n}^A \alpha_{AA}^A + C_{ABC\dots n}^B \alpha_{AB}^A + \dots + C_{ABC\dots n}^n \alpha_{An}^A}{C_{ABC\dots n}^A + C_{ABC\dots n}^B + \dots + C_{ABC\dots n}^n} \end{aligned}$$

を ZAF 法あるいは経験的に得られる α -factor から計算し、その後観測強度 $K_{ABC\dots n}^A$ を次の式で元素濃度 $C_{ABC\dots n}^A$ に換算する。

$$C_{ABC\dots n}^A = \beta_{ABC\dots n}^A K_{ABC\dots n}^A = \beta_{ABC\dots n}^A \cdot \frac{k_{ABC\dots n}^A}{k_{ws}^A} \cdot \frac{C_{ws}^A}{\beta_{ws}^A}$$

ここで u と ws はそれぞれ未知元素と実用標準鉱物を示し、 $k_{ABC\dots n}^A$ と k_{ws}^A は未知元素と実用標準鉱物からの観測強度を表し、そして β_{ws}^A は実用標準鉱物に対する単純酸化物への補正因子を示す。

今回の分析では α -factor として Nakamura and Kushiro (1970) の値を使用した。

EPMA による分析は構造解析の初期データとしては十分な精度で化学組成を決定でき、しかも組成分析に使用した試料そのものを回折計にかけることができる点で他のどの分析方法よりも適している。

第5章 結晶構造解析

モノリン酸塩の結晶構造を解析する方法として、4軸自動回折計によって収集した回折強度データに基づく単結晶構造解析法を使用した。ここでは単結晶によるX線回折の理論と解析法の原理、回折計による強度データ収集法などについて触れる。また決定した結晶構造の評価方法についても簡単に触れておく。

5.1 結晶によるX線の回折

5.1.1 Bravais 格子と逆格子

3次元空間において互いに等価な点の集合がつくる空間格子の数は14であることがBravaisによって示され、Bravais格子と呼ばれている。3次元Bravais格子中の任意の格子点は次の式で表される。

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

ここで \vec{a}_i は軸ベクトル、 n_i は整数である。一方この空間格子点 \vec{R} に対して次の条件を満たす平面波を定義することができる。

$$e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R} + \vec{r})} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

\vec{r} は3次元空間中の任意の位置ベクトルである。従って次の式を満たす波数ベクトル \vec{K} により構成される空間格子を定義することができる。

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1$$

この空間格子を逆格子 (Reciprocal Lattice) と呼ぶ。これに対してこの逆格子の元となったBravais格子は実格子 (Direct Lattice) と呼ぶ。

5.1.2 逆格子

実ベクトル空間の基本ベクトルを $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ とおくと、波数ベクトル空間は次の3つの次の基本ベクトルによって構成する事ができる。

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}.\end{aligned}$$

この式を満たすためには \vec{b}_i が

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

を満たさなければならない。ここで δ_{ij} は Kronecker のデルタ関数で、

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{if } i \neq j; \\ 1, & \text{if } i = j. \end{cases}$$

を満たす。波数ベクトル空間中の任意の点 \vec{k} はこの基本ベクトルの線形結合、

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

で表現できる。実ベクトル空間中の Bravais 格子に属する任意の点 \vec{R} は、

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

と表すことが出来るため、

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$$

となる。 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$ が常に成立するためには $\vec{k} \cdot \vec{R}$ がすべての n_i に対して 2π の整数倍でなくてはならない。このため k_i は常に整数である必要がある。したがって逆格子 \vec{K} は

$$\vec{K} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

で表されることになる。このことは同時に逆格子もまた Bravais 格子であることを示している。

5.1.3 X線の回折

実格子には対応する逆格子中の1点 \vec{K} を法線ベクトルとする、実格子によって構成される平面群が必ず存在する。この面は Miller 面と呼ばれ、その法線ベクトル \vec{K} の座標値を使って指数付けされる。結晶による X 線の回折現象は、von Laue によりこの逆格子と密接な関連があることが示された。すなわち、X 線(平面波)は次の条件を満たす時のみ実格子によって構成された平面群によって回折する。

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} = 1$$

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

\vec{R} は実格子点、 \vec{k} 、 \vec{k}' はその逆格子点を表し、 m は整数である。この波数ベクトルの差 $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ を散乱ベクトル(Scattering Vector)と呼ぶ。結晶からの X 線の回折はその逆格子点と散乱ベクトルが一致した時に起こる。この条件は Ewald により図式的に表現されている。

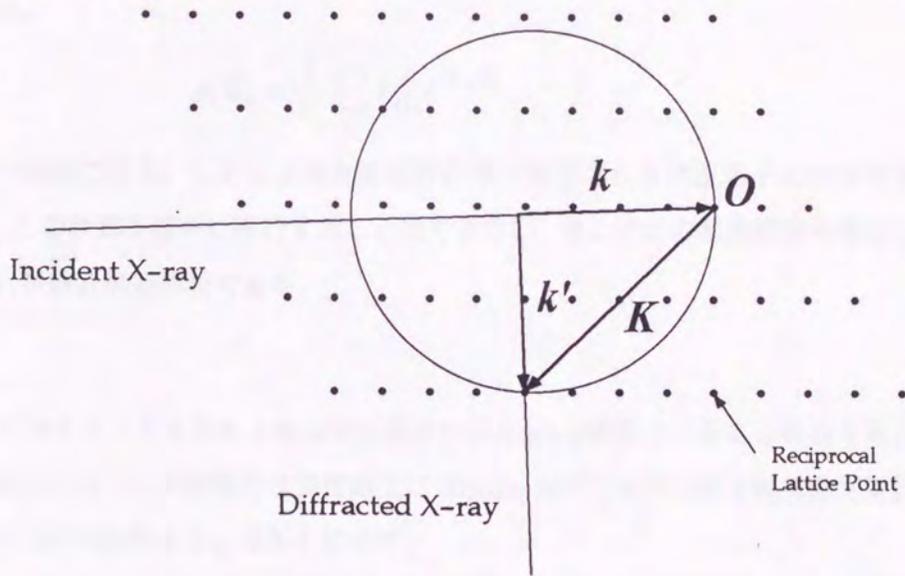


Fig. 5.1-1: The Ewald construction

この図の中で \vec{k} を半径とする球を Ewald の反射球と呼ぶ。さて、実在する結晶においてある原子の作る Bravais 格子点による Miller 面が回折を起こすとき、単位胞内の他の原子が作る Miller 面はその平面波に対して空間的にオフセットを持っている。このズレは位相差を持った別の平面波を同じ方向に回折するため、回折方向ではこれらの波の間に干渉現象が発生する。

$$S_{\vec{K}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_2} + \dots$$

さらに実際の結晶では単位胞内に異なる原子が位置し、それぞれが Bravais 格子を形成しているので、それぞれの原子の X 線の散乱能の違いにより各 Miller 面が回折する平面波の振幅が異なってくる。

$$S_{\vec{K}} = f_1 e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_1} + f_2 e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_2} + \dots$$

f_i は単位胞内に位置する各原子の、X 線に対する散乱能を表す関数である。これに加えて単位胞内では各原子は熱振動による位置の時間依存変化 $u_i(t)$ が起きており、回折条件に対して位相差を生んでいる。この影響を考慮した回折 X 線の強度が構造因子 (Structure Factor) と呼ばれるものである。

$$F_{\vec{K}} = \sum_i f_i e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_i + u_i(t))}$$

実際に回折される X 線の強度はこの式の時間平均値である。構造因子は実格子の電子密度関数 $\rho(\vec{R})$ のフーリエ変換に対応しているため、 $F_{\vec{K}}$ を逆フーリエ変換すればこの $\rho(\vec{R})$ 、すなわち結晶構造を得ることができる。

$$\rho(\vec{R}) = \frac{1}{V} \sum_i F_{\vec{K}_i} e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{R}}$$

V は実格子の単位胞の体積である。しかし 4 軸自動回折計等で観測される構造因子には位相情報が欠落しているため、この計算を直ちに実行することはできない。そこでこの位相情報を推定してゆく必要がある。これが結晶構造解析である。

5.2 強度測定

X 線光学的に正しくアライメントされた 4 軸自動回折計に 0.2 mm ϕ 前後の大きさの結晶を取付けて回折データの収集をおこなう。本研究では強度測定に Rigaku MSC/AFC-5R 4 軸自動回折計を使用した。MSC/AFC-5R の概要を Fig. 5.2-1 に示す。

吸収の特に大きな元素で構成されている場合は試料を球形に整形する必要があるが、通常は rectangular のまま測定する。X 線源には回転対陰極型を使用。印加電圧 50 kV、管電流 200–250 mA で X 線を取り出す。ターゲットは分析する結晶の化学組成、格子定数のレンジなどから Mo を使用する。従って格子定数の決定に使用する特性 X 線の波長は $K_{\alpha_1} = 0.7093 \text{ \AA}$ である。ただし $2\theta > 40^\circ$ の領域に格子定数決定用の反射が十分に存在しない場合、より低角の反射を選択し、次の式で計算される K_{α} を使用する

$$K_{\alpha} = \frac{2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}}{3}$$

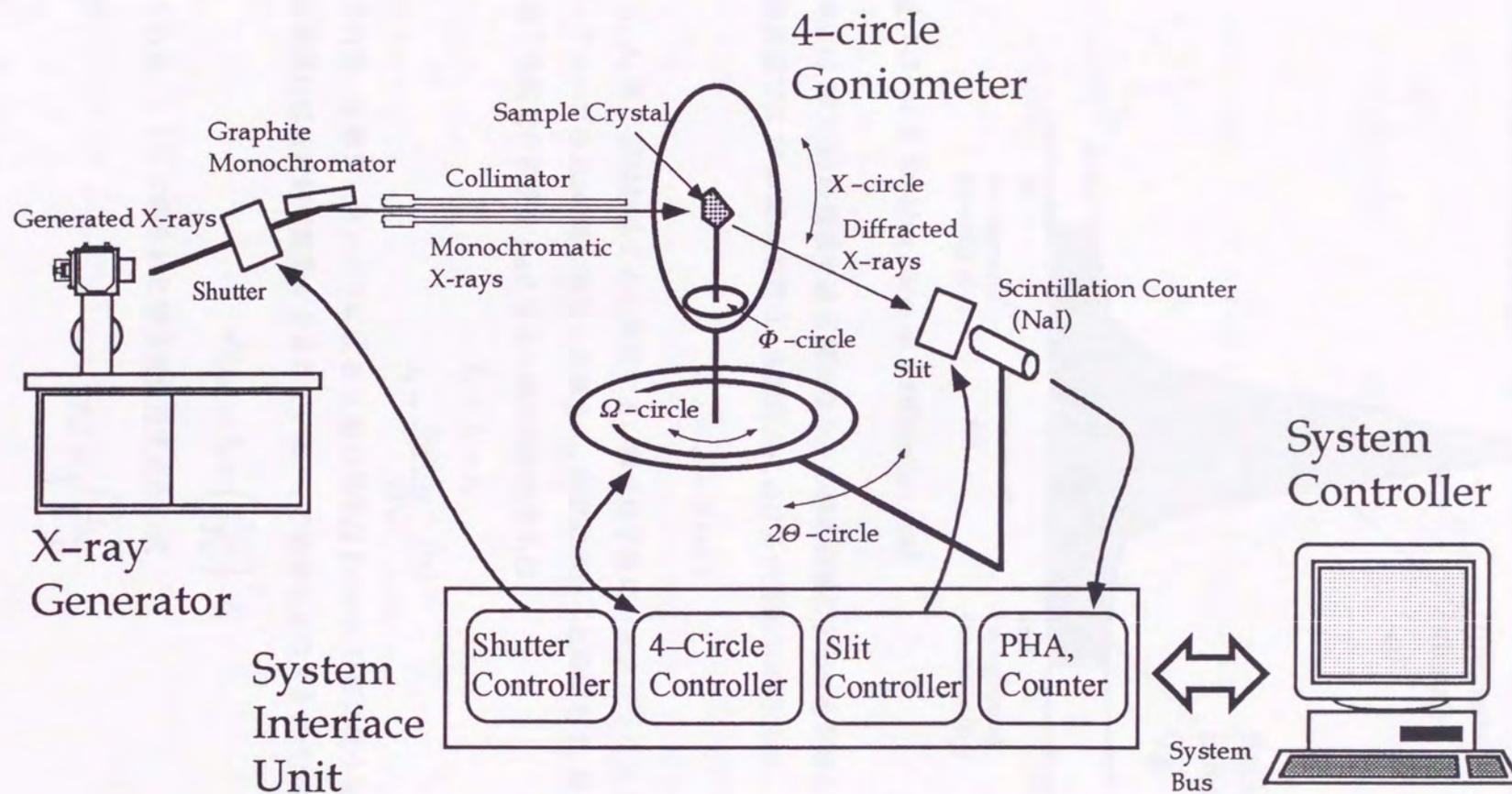


Fig. 5.2-1: Automated 4-circle Diffractometer

回折強度は各逆格子点を中心に分布する回折プロファイルの断面 (ロッキングカーブ, Fig. 5.2-2) を ω 方向に積分することで得られる。

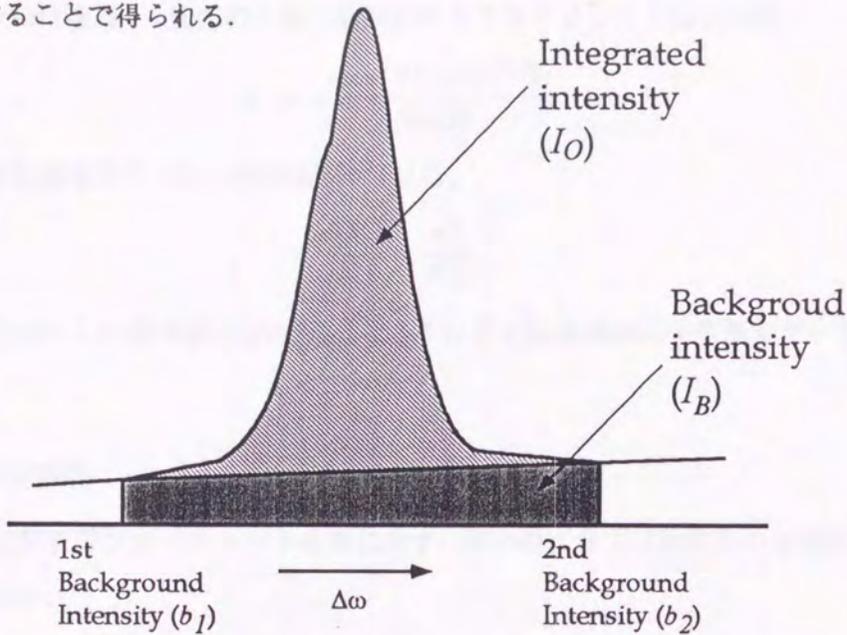


Fig. 5.2-2: A Rocking curve of a diffraction peak

積分時には $2\theta < 30$ の領域では X 線カウンタの感度領域の広がりを利用して ω -scan を行い、それ以上の角度では 2θ - ω scan を行う。各回折点における走査幅 $\Delta\omega$ は次の式、

$$\Delta\omega = A + B \tan \theta$$

で決定し、A, B の値は結晶ごとに決定する。積分終了後にバックグラウンドの影響を取り除く。ロッキングカーブを $\Delta\omega$ の幅で積分した値を I_t 、測定にかかった時間を T 、積分開始角度での強度を I_{b1} 、終了角度での強度を I_{b2} とすると積分回折強度 I_o は、

$$I_o = I_t - I_b$$

$$I_b = \frac{\Delta\omega(I_{b1} + I_{b2})}{2T\dot{\omega}}$$

で与えられる。X 線ジェネレータによる X 線の発生は Poisson 分布に従う物理現象なので、この積分回折強度には統計的な変動が含まれている。その標準偏差の大きさは次の式、

$$\sigma^2(I_o) = I_t + \left(\frac{\Delta\omega}{2T\dot{\omega}}\right)^2 I_b$$

で与えられる。こうして得られた積分回折強度を次の式

$$|F_o| = \sqrt{\frac{I_o}{L \cdot p}}$$

を使用して結晶構造因子 $|F_o|$ に変換する。 L はローレンツ因子 (Lorentz Factor), p は偏光因子 (Polarization Factor) を表し、通常の4軸自動回折計のアライメントでは次の式

$$L \cdot p = \frac{\cos^2 2\theta + \sin^2 2\theta}{\sin 2\theta}$$

で与えられる。結晶構造因子 $|F_o|$ の標準偏差 $\sigma|F_o|$ は、

$$\frac{\sigma|F_o|}{|F_o|} = \frac{\sigma I_o}{2I_o}$$

で与えられる。通常はこの標準偏差が $\sigma(|F_o|) < 1.5$ 以下の結晶構造因子を測定データとし、これ以外は捨てる。

5.3 構造解析の手順

単結晶による構造解析のフローチャートを次に示す。図中のグラフは流れ図の各段階に対応した信頼度因子 R-factor,

$$R = \frac{\sum |F_o(\vec{K})| - |F_c(\vec{K})|}{\sum |F_o(\vec{K})|}$$

の目安となる値を示している。また、グラフの横軸には各 R-factor に対応して決定される結晶構造についてのコメントが付けてある。

単結晶構造解析では基本的な結晶データを元にして、まず初期位相を決定する。その後に対角近似最小自乗法と差フーリエ合成を使用して単位胞内の原子を探索する。絶対構造はフルマトリックス最小自乗法で温度因子を異方性に展開して精密化する。初期位相の決定には結晶構造因子から解析的に推定する直接法と、Patterson 関数を使って推定する方法がある。また Wilson の統計を使用して結晶データを推定する場合もある。

5.3.1 基本となる結晶データの決定

構造を精密化するために必要となる結晶データは次のものがある。

化学組成: EPMA にて決定する

格子定数: 4軸自動回折計, Weissenberg 写真, 粉末法などで決定

点群: 4軸自動回折計, Weissenberg 写真などで決定

空間群: Weissenberg 写真, Wilson 統計, 直接法などで決定

Z は密度が求まらないことが多いため使用しない。

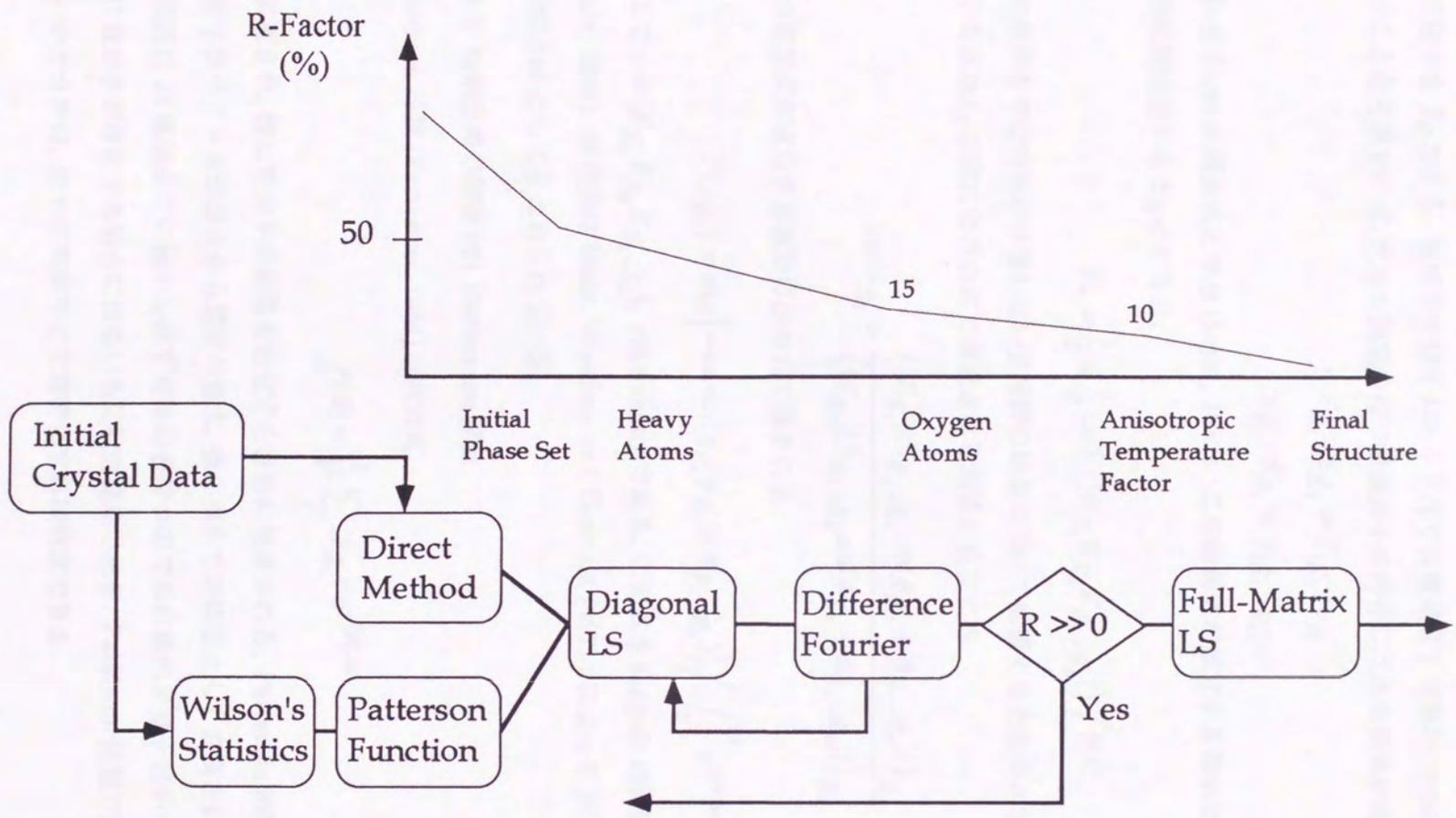


Fig. 5.3-1: Flowchart of the Crystal Structure Analysis

5.3.2 初期位相の探査(1) 直接法

結晶構造因子の符合は解析的に推定することができる。今、対称心を持つ空間群の構造因子を $F_{\vec{K}}$ 、その符合を $S_{\vec{K}}$ とする。実格子で原子のある位置では構造因子同志が constructive influence を起こすことを考慮すれば、大きな強度を持つ構造因子の符合には次の関係が成立する。

$$S_{\vec{K}_1} \cdot S_{\vec{K}_2} \approx S_{(\vec{K}_1 + \vec{K}_2)}$$

$$S_{\vec{K}_1} \cdot S_{\vec{K}_2} \approx S_{(\vec{K}_1 - \vec{K}_2)}$$

これを Sayer の関係式と呼ぶ (Sayer, 1952)。この関係式が成立する確率は次の式で与えられる。規格化構造因子を $E_{\vec{K}}$ とすると、

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(|E_{\vec{K}_1} E_{\vec{K}_2} E_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}| \right) / N^{\frac{1}{2}}$$

この関係を中心対称が存在しない空間群の結晶について拡張すると次のようになる。まず、各構造因子の位相 $\phi_{\vec{K}}$ の間には次の式で表現される関係が成立する。

$$\tan \phi_{\vec{K}_1} = \frac{\left\langle |E_{\vec{K}_1}| |E_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}| \sin(\phi_{\vec{K}_2} + \phi_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}) \right\rangle_{\vec{K}_2}}{\left\langle |E_{\vec{K}_2}| |E_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}| \sin(\phi_{\vec{K}_2} + \phi_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}) \right\rangle_{\vec{K}_2}}$$

この関係式が成立する確率は次の式で表される。

$$P(\phi_{\vec{K}_1}) = \exp \left[-4x \cos(\phi_{\vec{K}_1} \phi_{\vec{K}_2} + \phi_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}) \right] / \int_0^{2\pi} e^{(4x \cos \gamma)} d\gamma$$

ここで $x = |E_{\vec{K}_1} E_{\vec{K}_2} E_{\vec{K}_1 - \vec{K}_2}|$ 、 γ は dummy である。この式を tangent の関係式と呼ぶ (Karle and Karle, 1966)。直接法は Main, Woolfson and Germain (1971) によって FORTRAN 77 で書かれた MULTAN としてまとめられている。

5.3.3 初期位相の探査(2) Patterson 関数

Patterson 関数 (Patterson, 1934) は次の式

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum_i |F_{\vec{K}_i}|^2 e^{-i\vec{K}_i \cdot \vec{u}}$$

で計算され、特に重原子の位置を推定する目的に使用される。Patterson 関数は単位胞内のすべての原子間ベクトルが原点から関数の極大、極小値までの距離として表現される。Patterson 関数の空間群は 24 種類までに縮小し必ず対称心を持つので単位胞内の原子数が少数である時や単位胞内に重原子が存在する場合には扱いも比較的簡単である。Patterson 関数で推定した原子座標が正しいかどうかは、最小自乗法などで精密化すれば判定できる。

5.3.4 対称心の判定

Patterson 関数は結晶の対称要素も表現している。これらのうち対称心は統計的に推定することができる。逆空間において半径 $\sin \theta / \lambda$ の球殻の近傍に十分な数の逆格子が存在しているとす。それらの構造因子の大きさが $I + dI$ に収まる確率は、構造因子を $F_{\vec{K}} = A_{\vec{K}} + iB_{\vec{K}}$ と書けば $I = |F|^2 = A^2 + B^2$ だから、

$$\begin{aligned} {}_1P(I)dI &= P(A, B)2\pi FdF \\ &= \pi P(A, B)dI \\ &= \frac{1}{f_t^2} e^{-I/f_t^2} dI \\ f_t &= \sum_i f_i \end{aligned}$$

である。結晶が対称心を持つ時は

$$\begin{aligned} {}_1P(I)dI &= P(F)FdF \\ &= \frac{1}{\sqrt{I}} P(F)dF \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi I} f_t^2} e^{-I/2f_t^2} dI \end{aligned}$$

となる。結晶においては $f_t^2 = \bar{I}$ が近似的に成り立つので、 $Z = \frac{I}{\bar{I}}$ を使って、

$$\begin{aligned} {}_1P(Z) &= e^{-Z} \\ {}_1P(I) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi Z}} e^{-Z/2} \end{aligned}$$

となる。これを $\sin \theta / \lambda$ について積分すると

$${}_1N(Z_0) = \int_0^{Z_0} P(Z)dZ$$

そしておのこの関数に対しては

$$\begin{aligned} {}_1N(Z_0) &= 1 - e^{-Z_0} \\ {}_1N(Z_0) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{-Z_0} e^{-x^2/2} dx \end{aligned}$$

となる。これらの値を実際の構造因子について統計を取ったものと比較することで対称心の有無を判定できる。

5.3.5 構造の精密化

初期構造が推定されたらその構造を精密化してゆく。計算される構造因子 F_c は単位胞内の各原子の x, y, z 座標や温度パラメータなどの構造パラメータ P_m と非線形の関係にあるので、構造パラメータを直ちに精密化せず、 F_c の構造パラメータに関する 1 次 Taylor 展開を使用して構造パラメータを推定する。この時、推定された初期構造が真の構造に十分に近いものである事が要求される。

いま、ある逆格子 K_i に対する計算された構造因子 $F_c(\vec{K}_i)$ を

$$F_c(\vec{K}_i) = f_i(P_0, P_1, \dots, P_m)$$

と表す。 P_0, P_1, \dots, P_m は構造パラメータとスケールファクターである。真の構造因子すなわち観測された構造因子との差

$$\begin{aligned} r_i &= F_c(\vec{K}_i) - F_o(\vec{K}_i) \\ &= f_i - F_o(\vec{K}_i) \end{aligned}$$

は構造パラメータが未知では求める事ができない。しかし、推定した初期構造が真の構造に十分近い場合には推定した構造パラメータ $P_0^0, P_1^0, \dots, P_m^0$ を用いて計算誤差

$$R_i = f_i^0(P_0^0, P_1^0, \dots, P_m^0) - F_o(\vec{K}_i)$$

を最小化することで推定した初期構造を真の構造に近づけることができる。このために f_i を構造パラメータで Taylor 展開し微分補正法を使用して問題を線形の最小二乗法に帰着させる。

構造パラメータと推定した構造パラメータの差を $\Delta P_i = P_i - P_i^0$ と置き、 f_i をこの回りで 1 次 Taylor 展開すると、

$$f_i(P_0, P_1, \dots, P_m) = f_i(P_0^0, P_1^0, \dots, P_m^0) + \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \Delta P_0 + \frac{\partial f_i}{\partial P_1} \Delta P_1 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \Delta P_m \quad (i = 0, m).$$

両辺から $F_o(\vec{K}_i)$ を差し引くと

$$f_i(P_0, P_1, \dots, P_m) - F_o(\vec{K}_i) = f_i(P_0^0, P_1^0, \dots, P_m^0) - F_o(\vec{K}_i) + \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \Delta P_0 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \Delta P_m.$$

したがって r_i と R_i との関係式

$$r_i \simeq R_i + \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \Delta P_0 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \Delta P_m \quad (i = 0, m)$$

が得られる。次に測定した n 個の構造強度に関してこの式を計算し、 r_i の平方和を表す関数 Q ,

$$\begin{aligned} Q &\equiv \sum_{i=0}^n r_i^2 = \sum_{i=0}^n \left[R_i + \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \Delta P_0 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \Delta P_m \right]^2 \\ &= Q(\Delta P_0, \Delta P_1, \dots, \Delta P_m) \end{aligned}$$

を定義し、これを最小にすることを考えれば初期構造が精密化できることになる。

残差二乗和 $Q(\Delta P_0, \Delta P_1, \dots, \Delta P_m)$ は ΔP_k に関する偏微分係数が同時に 0 となる時に最小となる。すなわち、

$$\frac{\partial Q}{\partial(\Delta P_k)} = 2 \sum_{i=0}^n \left(R_i + \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \Delta P_0 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \Delta P_m \right) \frac{d f_i}{d P_m} = 0 \quad (k = 0, m).$$

ここで

$$\frac{d f_i}{d P_m} = \frac{\partial f_i}{\partial P_m}$$

なので、

$$\frac{\partial Q}{\partial(\Delta P_k)} = 2 \sum_{i=0}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial P_k} R_i + \frac{\partial f_i}{\partial P_k} \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \Delta P_0 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial P_k} \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \Delta P_m \right) = 0 \quad (k = 0, m).$$

これを整理すれば、

$$\Delta P_0 \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_k} \frac{\partial f_i}{\partial P_0} + \dots + \Delta P_m \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_k} \frac{\partial f_i}{\partial P_m} = - \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_k} R_i \quad (k = 0, m).$$

この方程式を行列形式で記述すると、

$$\begin{pmatrix} \sum_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial P_0} \right)^2 & \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \frac{\partial f_i}{\partial P_1} & \dots & \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_0} \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \\ \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_1} \frac{\partial f_i}{\partial P_0} & \sum_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial P_1} \right)^2 & \dots & \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_1} \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \frac{\partial f_i}{\partial P_0} & \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_m} \frac{\partial f_i}{\partial P_1} & \dots & \sum_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial P_m} \right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta P_0 \\ \Delta P_1 \\ \vdots \\ \Delta P_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} - \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_0} R_i \\ - \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_1} R_i \\ \vdots \\ - \sum_i \frac{\partial f_i}{\partial P_m} R_i \end{pmatrix}$$

この正規方程式の解が構造パラメータを求めるために必要な初期構造パラメータの第一次変化量となる。R-Factor を目安としながらこのサイクルを繰り返すことで初期構造を最適化することができる。この正規方程式は数万要素の行列となる。これを直接解くのが Full-matrix 型最小二乗法プログラムである。計算には大量のメモリと CPU パワーが必要である。一方この係数行列の非対角成分が f_i に与える影響は低いいため、構造精密化の初期段階では対角成分のみで推定する場合もある。これが対角近似型最小二乗法プログラムである。さらに x, y, z と熱振動パラメータそれぞれ、又は双方を対角要素とする正方行列のみで近似を行うブロック対角型最小二乗法プログラムも使用する。

初期構造の精密化の最初の段階では対角近似型最小二乗法プログラムを使用する。また座標が

まだ求まっていない原子は差フーリエ合成,

$$\Delta\rho(\vec{R}) = \frac{1}{V} \sum_i \Delta F(\vec{K}_i) e^{i\Phi_c} e^{-i\vec{K}_i \cdot \vec{R}}$$

を行い電子密度のピークの形に表現して探査する. この式で Φ_c は初期位相, $\Delta F = |F_o| - |F_c|$ を表している. 最初に求めた初期位相が本質的に間違っていれば, この段階で R-factor が 30 % 台から下がらなくなるので, 別の初期位相を考慮しなくてはならなくなる.

差フーリエ合成においてピークが見いだせなくなった時点で, 回折強度に与えた位相が本質的に正しければ R-Factor は 10 % を切り, 構造中で比較的軽い元素の位置もほぼ決定する. この段階で最小自乗法のプログラムを Full-Matrix 型に切り換えて構造を精密化してゆく.

構造の精密化においては原子座標の他に各原子の熱振動を表す温度因子が必要になる. 精密化の初期の段階では熱振動を球で近似した等方性温度因子

$$T_i = \exp\left(-\frac{B_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

が使用され, 本質的に正しい構造が求めれば熱振動を回転楕円体で近似した異方性温度因子 T_a ,

$$T_a = \exp\{- (h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hk B_{12} + 2hl B_{13} + 2kl B_{23})\}$$

を使用する. ここで h, k, l は逆格子の成分を表し, B_{ij} は熱振動テンソルの各成分を表す.

異方性温度因子を使用して構造を精密化した場合最終的な R-factor は 5 % 前後になり, 物質科学の各種議論に用いるデータとしては最も高精度で信頼性の高いものとなる.

なお, これらの解析に使用するプログラムは Sakurai (1971) による UNICS: *Universal Crystallographical Computation Program System* のライブラリを使用した.

5.4 最終構造の妥当性

5.4.1 結晶化学的な指標

解析が終了した結晶構造は結晶化学的に検討し, その妥当性を評価する. 検討項目には次のものがある.

- 差フーリエ合成を行いピーク, ディップの大きさを検討する.
- 原子間距離・結合角を計算し, 従来値と比較する.

原子間距離と結合角の計算は Kawamura and Kawahara (1980) による CCPC を使用した。また、原子間距離、配位数と原子価の妥当性を同時に検討する方法として Brown and Shannon (1973) の方法が多用される。この方法は次の式

$$C = \sum_i \left(\frac{d_i}{R} \right)^{-n}$$

および係数を研究中の構造に対して適用すれば、構造の妥当性を判断することができる。ここで C が経験的結合価、 R および n は Brown and Shannon (1973) によって各元素に与えられた値を表している。 R 、 n については Brown and Shannon (1973) 以降、更に Brown and Wu (1976) によって数百の結晶構造の検討の結果として与えられている。本研究ではこの値を使用した。この計算を各元素について実行すれば C の値は各元素の原子価に近いものになる。もしこの値が異常に大きい、あるいは小さい場合には結晶構造に何らかの問題点があることになる。

5.4.2 結晶構造の作図

最終構造の妥当性は、その構造の2次元投影図や3次元投影図を作成して検討する場合もある。今回、2次元投影図の作成には Kawamura and Kawahara (1984) による OPLAA2 を使用し、3次元投影図とそのステレオペアの作成は Jhonson (1976) による ORTEPII を使用した。

第6章 結晶構造解析および構造記載

6.1 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$

6.1.1 概 要

$\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ の組成を持つ結晶については Spencer (1908) によって Rhodesia, Broken Hill の Pb-Zn 鉱床の酸化帯から hopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ およびその他の鉱物とともに記載され, tarbuttite と命名された. この組成を持つ結晶相については, hopeite に多形として parahopeite が存在するのと同様に多形が存在すると考えられる. この多形を合成することはこの鉱床の成因の検討においても重要であるとともに, 生成条件の異なる相の間で結晶化学的な議論を行う点でも有用であるため, 合成を行うことにした. tarbuttite は鉱床の酸化帯という生成条件で当然 1 atm で合成されると予想されるので, この多形の合成条件としては, H_2O の臨界条件以上を設定した. また出発物質には hopeite を使用した.

6.1.2 合 成

まず出発物質の hopeite を実験室条件で合成した. Na_3PO_4 (0.01 mol) と ZnSO_4 (0.015 mol) を各々純水 50 cc に完全に溶解した後前者を後者に常温常圧下で徐々に滴下し糊状の沈殿物を作成した. これを純水で洗浄後蒸発乾固させることで hopeite の粉末が得られた. hopeite の同定には粉末 X 線回折法を使用した. 得られた hopeite の結晶は 30 μ 程度の針状結晶であった. こうして合成した hopeite を酢酸酸性環境で pH=4 に調整して長さ 5~6 cm の銀製チューブに収め, 両端を電気溶接で密閉し反応カプセルとした. この反応カプセルを Autoclave 型反応装置で Table 6.1-1 に示す合成条件に設定し, 合成を試みた.

合成が終了したら反応カプセルを Autoclave から取り出し, カプセルの両端を切断して反応物を取り出し, これを純水で洗浄して水溶性の未反応物質と結晶を分離する. ウォータバスで乾燥後実体顕微鏡の下で結晶と難溶性未反応物とを分離する. 得られた結晶は板状の物が多かったが, 柱状のものも生成していた.

酢酸酸性環境で pH=4 に調整した出発物質による場合が, いちばん等粒状に近い結晶が得られた.

Table 6.1-1: Results of syntheses

| Run No. | Starting Material pH | Condition Pressure (kg/cm ²) | Temp. (K) | Time (h) | Products |
|---------|-------------------------|--|--------------|-------------|------------|
| 1 | 7.0 | 200 | 473 | 24 | hp |
| 2 | 6.0 | 200 | 473 | 24 | hp |
| 3 | 5.0 | 200 | 473 | 24 | hp |
| 4 | 4.0 | 200 | 473 | 24 | hp |
| 5 | 7.0 | 200 | 523 | 24 | ph-1 |
| 6 | 6.0 | 200 | 523 | 24 | ph-1 |
| 7 | 5.0 | 200 | 523 | 24 | ph-1 |
| 8 | 4.0 | 200 | 523 | 24 | ph-1 |
| 9 | 7.0 | 200 | 573 | 24 | ph-1 |
| 10 | 6.0 | 200 | 573 | 24 | ph-1 |
| 11 | 5.0 | 200 | 573 | 24 | ph-1 |
| 12 | 4.0 | 200 | 573 | 24 | ph-1 |
| 13 | 7.0 | 200 | 573 | 48 | ph-1, ph-2 |
| 14 | 6.0 | 200 | 573 | 48 | ph-1, ph-2 |
| 15 | 5.0 | 200 | 473 | 48 | ph-1, hp |
| 16 | 4.0 | 200 | 473 | 48 | ph-1, hp |
| 17 | 7.0 | 200 | 523 | 72 | ph-1, ph-2 |
| 18 | 6.0 | 200 | 523 | 72 | ph-1, ph-2 |
| 19 | 5.0 | 200 | 523 | 72 | ph-1 |
| 20 | 4.0 | 200 | 523 | 72 | ph-1 |
| 21 | 7.0 | 200 | 573 | 96 | ph-1 |
| 22 | 6.0 | 200 | 573 | 96 | ph-1 |
| 23 | 5.0 | 200 | 573 | 96 | ph-1 |
| 24 | 4.0 | 200 | 573 | 96 | ph-1 |

ph-1: Zn₂(OH)PO₄, hp: hopeite, ph-2: unknown

6.1.3 化学組成

この未知相の化学組成は日本電子製 JXA-733 EPMA によって推定した。まず定性分析を行ったところ亜鉛とリン以外の元素は存在しない事が判明した。つぎに定量分析を行った結果、亜鉛とリンのモル比が約 2:1 であることが判明し、電荷バランスの関係からまた EPMA により組成を測定した結果、ほぼ Zn_2PO_4 に近い組成を持っていることがわかった。またこのままでは陰イオンが過剰になるため OH^- イオンが存在している可能性が示唆された。

6.1.4 格子定数の決定と強度測定

つぎに偏光顕微鏡の Cross Nicol 下で結晶の均一性を確認しながら選別し Weissenberg カメラで振動写真、Weissenberg 写真などの単結晶回折写真を撮影、格子定数と空間群を決定した。(h0l), (h1l), (h2l) の Weissenberg 写真を撮影して、その回折対称と逆格子点の系統的な消滅、00l ($l=2n+1$) からこの結晶は orthorhombic, $P2_12_12_1$ あるいは $P2_12_12$ である可能性が示唆された。

つぎに単結晶回折写真の回折斑点の形状から判断して、もっとも単結晶構造解析に相当であると思われる結晶数個について、結晶外形の整形をおこない、4 軸自動回折計により強度データを測定した。格子定数は同じ回折計により高角の 25 個の反射より再計算された。そしてこの強度データと、結晶学的データから、この未知相の構造解析を行った。これらのデータは Table 6.1-2 に示す。

6.1.5 構造解析

この未知相の空間群は Weissenberg 写真によりすでに $P2_12_12$ あるいは $P2_12_12$ と推定されているが、Wilson 統計により対称心の判定も行ってみた。その結果対称心はないことが示され、収集された強度データは統計的にも良好であることが裏付けられた。強度データに対してはローレンツ補正と偏光補正のみを行い、吸収補正、壊変補正、二次消衰補正等を行っていない。

これらの結晶学的データと強度データから $Pmmm$ の対称で Patterson 合成を行い、そのマップから比較的高いピークを 2 次元に投影しその中で最大の高さを持つピーク間のベクトル、すなわち Zn 原子間の距離をもとに 2 次元構造モデルを組み立てた。このとき Zn 原子座標を可能性のある二つの空間群の対称操作で展開すると、 $P2_12_12_1$ の場合には先程の Patterson 関数で表現されていない場所にピークを生じるため、この結晶の空間群を $P2_12_12$ と決定した。つぎにこのモデルを 3 次元に拡張し、合成した Patterson 関数に矛盾しない位置に独立な 2 個のピークを見だし、Zn 原子を置いた。この段階で作成したモデルの Fourier 合成を行ったところ新たに独立なピークが出現したのでこれを Zn とした。非対称単位中の 3 つの Zn 原子をもとに Fourier 合成を行うと、Zn 原子よりは低い高さのピークが出現したのでこれらの位置には P 原子を置いた。さらに Fourier 合成を行うと酸素原子と思われるピークが 5 つ出現した。これらの位置は Zn 及び P 原子の配位

Table 6.1-2: Crystal, X-ray data collection and structure analysis parameters of $Zn_2(OH)PO_4$

| | |
|---------------------------------------|--|
| $a = 8.099(1) \text{ \AA}$ | Rigaku AFC-5 Four-circle Diffractometer |
| $b = 8.325(1) \text{ \AA}$ | UNICS Program System |
| $c = 5.966(1) \text{ \AA}$ | Crystal dimensions: $0.1 \times 0.1 \times 0.07 \text{ mm}$ |
| | Graphite monochromatized $MoK\alpha$ radiation |
| | ω Scan mode with 64 steps per reflection |
| | Time per step : 0.5 to 1.5 s |
| Space group: $P2_12_12$ | 3 Standard reflections measured each 150 reflections |
| $Z = 4$ | Range of data collection: $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ |
| $d_{calc} = 3.42 \text{ g cm}^{-3}$ | Total measured reflections: 1654 |
| $\mu(MoK\alpha) = 53 \text{ cm}^{-1}$ | Unique reflections : 617 |
| $R = 0.065$ | Criterion for treating as observed: $F_o > 3\sigma(F_o)$ |
| $W = 1/[\sigma(F_o)^2]$ | Number of variables: 67 |

Table 6.1-2: Crystal, X-ray data collection and structure analysis parameters of $Zn_2(OH)PO_4$

| | |
|---------------------------------------|--|
| $a = 8.099(1) \text{ \AA}$ | Rigaku AFC-5 Four-circle Diffractometer |
| $b = 8.325(1) \text{ \AA}$ | UNICS Program System |
| $c = 5.966(1) \text{ \AA}$ | Crystal dimensions: $0.1 \times 0.1 \times 0.07 \text{ mm}$ |
| | Graphite monochromatized $MoK\alpha$ radiation |
| | ω Scan mode with 64 steps per reflection |
| | Time per step : 0.5 to 1.5 s |
| Space group: $P2_12_12$ | 3 Standard reflections measured each 150 reflections |
| $Z = 4$ | Range of data collection: $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ |
| $d_{calc} = 3.42 \text{ g cm}^{-3}$ | Total measured reflections: 1654 |
| $\mu(MoK\alpha) = 53 \text{ cm}^{-1}$ | Unique reflections : 617 |
| $R = 0.065$ | Criterion for treating as observed: $F_o > 3\sigma(F_o)$ |
| $W = 1/[\sigma(F_o)^2]$ | Number of variables: 67 |

を満足する位置に存在し、またこの5つのピークを酸素原子として Fourier 合成を行った結果、これ以上のピークは出現しなかった。そこでこれら9個の原子座標を対角近似最小自乗法にて精密化したところ R-factor は約9%になった。最終的には Zn 及び P に異方性温度因子、O 原子に等方性温度因子を入れ完全マトリックス最小自乗法を行ったところ $R=0.065$ に減少した。この段階で精密化を終了した。

最終的な原子座標を Table 6.1-3 に示す。また異方性熱振動因子は Zn, P 原子に入れた。それらの値を Table 6.1-4 に示す。

6.1.6 原子間距離, 結合角, 電荷バランス

これらの構造データから結晶化学的な基本データを計算した。まず原子間距離と結合角を計算した。これらの値を Table 6.1-5 に示す。

この構造データを元に配位数を決定するために各陽イオンと電子を共有していると考えられる原子との間で Brown and Shanon の経験的結合価を計算した。計算結果を Table 6.1.5 に示す。

この計算結果から、この構造中の銅原子はすべて6配位を取り、ナトリウムは8配位を取ることがわかる。Brown and Wu (1976) のパラメータにより与えられる各原子の経験的結合価も標準的なものであることが判明した。決定した配位数は各陽イオンの配位多面体のタイプの決定に使用される。

6.1.7 構造記載

この構造は4配位の PO_4 四面体が互いに連結することなく独立に存在している monophosphate に分類する事ができる。Zn 原子は結晶学的に異なる3つの位置を占めている。そのうちの2個 Zn(1), Zn(2) は2回回転軸上にあり、6配位を取り8面体を形成している。残りの1個 Zn(3) は一般位置にある。

Zn(1) 原子は $\text{O}(1)\times 2$, $\text{O}(2)\times 2$, $\text{O}(4)\times 2$ により6配位を取り8面体を形成している。この配位多面体における Zn-O の原子間距離は平面四配位を構成する酸素については平均 2.044 \AA , この配位平面とほぼ直角方向に配位している酸素については 2.265 \AA である。これらの原子間距離は hopeite における Zn-O 配位8面体内での平均原子間距離 2.15 \AA , parehopeite, spencerite における Zn-O 配位8面体内での平均原子間距離 2.11 \AA , 2.12 \AA とよく一致している。しかし, parahopeite, spencerite における Zn-O 原子間距離はそれぞれ $2.10 \sim 2.12 \text{ \AA}$, $2.11 \sim 2.14 \text{ \AA}$ の範囲に収まっているのに対してこの結晶はかなり原子間距離のばらつきが大きい。

Zn(2) は $\text{O}(2)\times 2$, $\text{O}(4)\times 2$, $\text{O}(5)\times 2$ により6配位を取り8面体を形成している。この配位多面体における Zn-O の原子間距離は平面四配位を構成する酸素については平均 2.043 \AA , この配位平

Table 6.1-3: Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters (\AA^2) for Zn and P atoms, and isotropic thermal parameters for O atoms with e.s.d.'s in parentheses

$$B_{eq} = \frac{4}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab \cos \gamma \beta_{12} + ac \cos \beta \beta_{13} + bc \cos \alpha \beta_{23}).$$

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| Zn(1) | 0.0 | 0.0 | 0.9962(4) | 1.15(5) |
| Zn(2) | 0.0 | 0.0 | 0.5028(4) | 1.32(12) |
| Zn(3) | 0.3649(1) | 0.1377(1) | 0.2442(3) | 0.98(2) |
| P | 0.7502(2) | 0.2386(2) | 0.2488(7) | 0.97(5) |
| O(1) | 0.7305(12) | 0.3483(16) | 0.0413(11) | 0.67(21) |
| O(2) | 0.3823(6) | 0.3766(6) | 0.2451(18) | 1.19(11) |
| O(3) | 0.6110(6) | 0.1092(6) | 0.2581(18) | 1.55(13) |
| O(4) | 0.9167(6) | 0.1461(6) | 0.2581(18) | 0.95(12) |
| O(5) | 0.7373(14) | 0.3464(19) | 0.4598(13) | 1.40(28) |
| H | 0.31(2) | 0.44(2) | 0.25(3) | 1.0 |

Table 6.1-4: Anisotropic thermal parameters for Zn and P atoms with e.s.d.'s in parentheses

| ATOM | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{23} | B_{31} | B_{12} | B_{eq} |
|-------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|----------|
| Zn(1) | 0.00565(20) | 0.003823(20) | 0.006304(20) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.15(5) |
| Zn(2) | 0.00509(8) | 0.00447(8) | 0.00600(7) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.32(12) |
| Zn(3) | 0.0222(8) | 0.00184(8) | 0.00419(7) | -0.00001(4) | -0.00007(3) | -0.00046(4) | 0.98(2) |
| P | 0.00145(11) | 0.00167(11) | 0.00379(11) | 0.000023(4) | 0.000338(4) | -0.001042(4) | 0.97(5) |

Table 6.1-5: Interatomic distances and bond angles (Å, Deg.)

| | | | |
|--|-----------|--|----------|
| Zn(1)-O(1) × 2 ^{i,ii} | 2.265(11) | | |
| Zn(1)-O(2) × 2 ^{i,ii} | 2.009(9) | | |
| Zn(1)-O(4) × 2 ^{iii,iv} | 2.078(8) | | |
| O(1 ⁱ)-Zn(1)-O(1 ⁱⁱ) | 168.7(3) | O(1 ⁱ)-Zn(1)-O(2 ⁱ) | 92.0(3) |
| O(1 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(2 ⁱ) | 79.8(3) | O(1 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(4 ⁱⁱⁱ) | 97.6(3) |
| O(1 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(4 ^{iv}) | 90.8(3) | O(1 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(2 ⁱⁱ) | 92.0(3) |
| O(1 ⁱ)-Zn(1)-O(2 ⁱⁱ) | 79.8(3) | O(1 ⁱ)-Zn(1)-O(4 ⁱⁱⁱ) | 90.8(3) |
| O(1 ⁱ)-Zn(1)-O(4 ^{iv}) | 97.6(3) | O(2 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(4 ^{iv}) | 94.5(3) |
| O(2 ⁱ)-Zn(1)-O(2 ⁱⁱ) | 88.5(3) | O(2 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(4 ⁱⁱⁱ) | 170.3(2) |
| O(2 ⁱ)-Zn(1)-O(4 ^{iv}) | 170.3(2) | O(4 ⁱⁱⁱ)-Zn(1)-O(4 ^{iv}) | 84.0(3) |
| O(2 ⁱ)-Zn(1)-O(4 ⁱⁱⁱ) | 94.5(3) | | |
| Zn(2)-O(2) × 2 ^{v,vi} | 2.056(9) | | |
| Zn(2)-O(4) × 2 ^{iii,vi} | 2.030(8) | | |
| Zn(2)-O(5) × 2 ^{v,vi} | 2.319(12) | | |
| O(2 ^v)-Zn(2)-O(2 ^{vi}) | 86.0(3) | O(2 ^{vi})-Zn(2)-O(4 ^{iv}) | 94.6(3) |
| O(2 ^{vi})-Zn(2)-O(4 ⁱⁱⁱ) | 170.5(2) | O(2 ^{vi})-Zn(2)-O(5 ^{vi}) | 92.2(3) |
| O(2 ^v)-Zn(2)-O(5 ^{vi}) | 79.7(3) | O(2 ^v)-Zn(2)-O(4 ^{iv}) | 170.5(2) |
| O(2 ^v)-Zn(2)-O(4 ⁱⁱⁱ) | 94.6(3) | O(2 ^{vi})-Zn(2)-O(5 ^v) | 79.7(3) |
| O(2 ^v)-Zn(2)-O(5 ^v) | 92.2(3) | O(4 ⁱⁱⁱ)-Zn(2)-O(4 ^{iv}) | 86.5(3) |
| O(4 ⁱⁱⁱ)-Zn(2)-O(5 ^v) | 90.9(3) | O(4 ^{iv})-Zn(2)-O(5 ^v) | 97.2(3) |
| O(4 ⁱⁱⁱ)-Zn(2)-O(5 ^{vi}) | 97.2(3) | O(4 ^{iv})-Zn(2)-O(5 ^{vi}) | 90.9(3) |
| O(5 ^v)-Zn(2)-O(5 ^{vi}) | 169.0(3) | | |
| Zn(3)-O(1 ⁱ) | 2.025(8) | | |
| Zn(3)-O(2) | 1.994(5) | | |
| Zn(3)-O(3) | 2.009(5) | | |
| Zn(3)-O(3 ^{iv}) | 2.066(5) | | |
| Zn(3)-O(5 ^v) | 2.054(9) | | |
| O(1 ⁱ)-Zn(3)-O(2) | 89.0(5) | O(1 ⁱ)-Zn(3)-O(3 ^{iv}) | 125.1(4) |
| O(1 ⁱ)-Zn(3)-O(3) | 98.2(5) | O(1 ⁱ)-Zn(3)-O(5 ^v) | 116.7(4) |
| O(2)-Zn(3)-O(3) | 92.7(2) | O(2)-Zn(3)-O(3 ^{iv}) | 170.2(2) |
| O(2)-Zn(3)-O(5 ^v) | 88.2(5) | O(3)-Zn(3)-O(3 ^{iv}) | 77.7(2) |
| O(3)-Zn(3)-O(5 ^v) | 118.2(4) | O(3 ^{iv})-Zn(3)-O(5 ^v) | 94.4(5) |

Table 6.1-5: Interatomic distances and bond angles (Å, Deg.) [Continue]

| | | | |
|----------------|-----------|------------------|----------|
| P(1)-O(1) | 1.547(10) | | |
| P(1)-O(3) | 1.560(5) | | |
| P(1)-O(4) | 1.553(5) | | |
| P(1)-O(5) | 1.550(11) | | |
| Mean | 1.553(8) | Distortion Index | 0.008 |
| O(1)-P(1)-O(3) | 111.2(6) | O(1)-P(1)-O(4) | 113.6(5) |
| O(1)-P(1)-O(5) | 107.5(7) | O(3)-P(1)-O(4) | 106.5(3) |
| O(3)-P(1)-O(5) | 108.8(6) | O(4)-P(1)-O(5) | 109.1(6) |
| | | Mean | 109.5(6) |

Symmetrical codes: (i) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z$;
 (iii) $x - 1, y, z$; (iv) $-x - 1, -y, z$;
 (v) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$.

Table 6.1-6: Interatomic distances (Å) and Empirical bond valences in parentheses.

| ATOM | Zn(1) | Zn(2) | Zn(3) | P(1) | H | \sum_s |
|----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|--------------|----------|
| O(1) | 2.265[0.207] 2.265[0.207] | | 2.025[0.408] | 1.547[1.225] | 2.183[0.132] | [1.972] |
| O(2) | 2.009[0.428] 2.009[0.428] | 2.056[0.372] 2.056[0.372] | 1.994[0.448] | | 0.789[1.240] | [2.488] |
| O(3) | | | 2.009[0.428] 2.066[0.361] | 1.560[1.182] | | [1.972] |
| O(4) | 2.078[0.349] 2.078[0.349] | 2.030[0.402] 2.030[0.402] | | 1.553[1.205] | | [1.956] |
| O(5) | | 2.319[0.180] 2.319[0.180] | 2.050[0.379] | 1.549[1.218] | 2.208[0.129] | [1.906] |
| \sum_s | [1.968] | [1.907] | [2.023] | [4.831] | [1.501] | |

面とほぼ直角方向に配位している酸素については 2.319 Å である。Zn(1) の場合と同様に既知の亜鉛燐酸塩結晶における Zn-O 原子間距離の値に近い。しかし O(2)-O(2'), O(2')-O(5) は 2.77 Å と短いこれは Zn(1)8 面体の場合と同様に水素結合に因るものと考えられる。

Zn(3) 原子は O(1), O(2), O(3)×2, O(5) により 5 配位を取り三方両錐体を形成している。Zn(3)-O の平均原子間距離は 2.029 Å で、その範囲は 1.994 ~ 2.066 Å である。これは β -Zn₃(PO₄)₂ における Zn-O 結合の平均距離 2.04 Å とよく一致している。 β -Zn₃(PO₄)₂ と tarbuttite の三方両錐体における Zn-O の原子間距離は 1.89 ~ 2.55 Å と 1.94 ~ 2.15 Å と大きな範囲を持っているのに対して、この結晶の Zn(3)-O の原子間距離は狭い範囲に収まっている。

P 原子は O(1), O(3), O(4), O(5) が配位し、P-O 結合の平均距離は 1.553 Å, hopeite, spenserite, α -Zn₃(PO₄)₂, β -Zn₃(PO₄)₂ のいずれでも 1.53 Å, tarbuttite での 1.54 Å, parahopeite の 1.52 Å であることに比べるとやや長い。Liebau の Distortion Index は 0.008 である。結合角の平均値は 109.5(6)° である。

水素結合は O(2)-H...O(1) と ...O(1) の 2 方向に分れている。したがって “Bifurcated hydrogen bond” に分類することができる。H...O(1) および H...O(5) 間の距離は、各々 2.19 Å と 2.15 Å で前者の方が後者より長い事実は Table ? での O(1), O(5) それぞれに対する Bond Valence の和が 1.874 と 1.796 になっていることによく対応しており、この水素原子の位置の精度を裏付けている。また H-O(4) の原子間距離は 3.587 Å で、O(4) の Bond Valence の和の値が 1.956 と他の O 原子の値より小さくなっており、非常に微小ながらも水素結合の影響を受けて結合が歪んでいると推測できる。この水素結合の位置は配位多面体の稜にも存在しておらず、Baur (1972) による水素結合の存在と位置推定に必要な条件を満たしている。

6.1.8 配位多面体間の連結様式

Zn(1) と Zn(2) の配位多面体は O(2), O(4) を共有することで互いに結合しており、稜共有タイプの結合を形成している。この結合は *a* 軸に沿って無限に連続しており、この結晶における特徴的な構造要素となっている。bc 面を通過する単位胞当たりのこのユニットの数は 2 本である。bc 投影図では、このユニットが 4 隅と中央に位置していることがわかる。

Zn(3) を中心とする配位 5 面体は O(1), O(5) を同じ無限連鎖構造に属している Zn(1), Zn(2) を中心とする配位多面体と共有している。さらに O(2) を介して別の無限連鎖ユニット中の Zn(1) と Zn(2) が共有する O(2) をさらに共有している。これによって Zn(3) が形成する配位多面体が独立している 2 本の無限連鎖ユニットをその連鎖方向と垂直に結び付けている。

こうして構成された Zn 原子のみによる構造ユニットの間を更に PO₄四面体が結び付けて最終

的な構造を安定化させている。PO₄四面体は O(1) と O(5) を一本の無限連鎖ユニットに属する Zn(1), Zn(2) 原子の配位多面体と共有し, O(3) を Zn(3) 原子が作る配位多面体と共有, そして別の無限連鎖ユニットに属する Zn(1) と Zn(2) 原子とが共有している O(4) をさらに共有している。また, H 原子は各無限連鎖ユニット内で O(2) と O(1), O(5) の間で Bifurcated hydrogen bond を形成している。

この連鎖様式は出発物質として用いた hopeite のものとはかなり異なっている。hopeite においては Zn-O 配位 8 面体及び 4 面体の各々が独立にシート状構造を形成し, これらの間を P-O 配位 4 面体が連結して 3 次元構造を形成している。これに対して今回の構造では Zn-O 配位多面体が独立に 3 次元構造を形成している。また多形関係にある tarbuttite のものとも大きく異なっている。tarbuttite 構造中には Zn の 5 配位多面体のみが存在し, 一方の三方両錐体の稜を共有しながら *b* 軸方向に伸びる連鎖構造を形成し, もう一方の三方両錐体が対称心で関係付けられて一対となり, これが連鎖して 3 次元構造を形成している。このことは本結晶構造中の Zn-O 配位多面体によるフレームワークと類似しているが, tarbuttite とは連鎖のトポロジーが異なっている。tarbuttite では一対の三方両錐体が連鎖とほぼ平行に位置してそれらを連結しているのに対して, 本結晶構造中では連鎖に対して垂直な方向に一対の三方両錐体が連結している。したがってクラスタタイプは

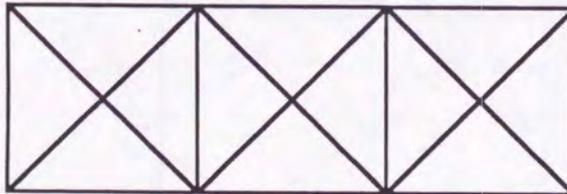
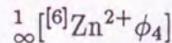


Fig. 6.1-1: The cluster of Zn₂(OH)PO₄

の無限クラスターとなる。

この結晶の OPLAA2 による各軸に対する投影図と ORTEP2 による三次元図, ステレオ投影図を示す。

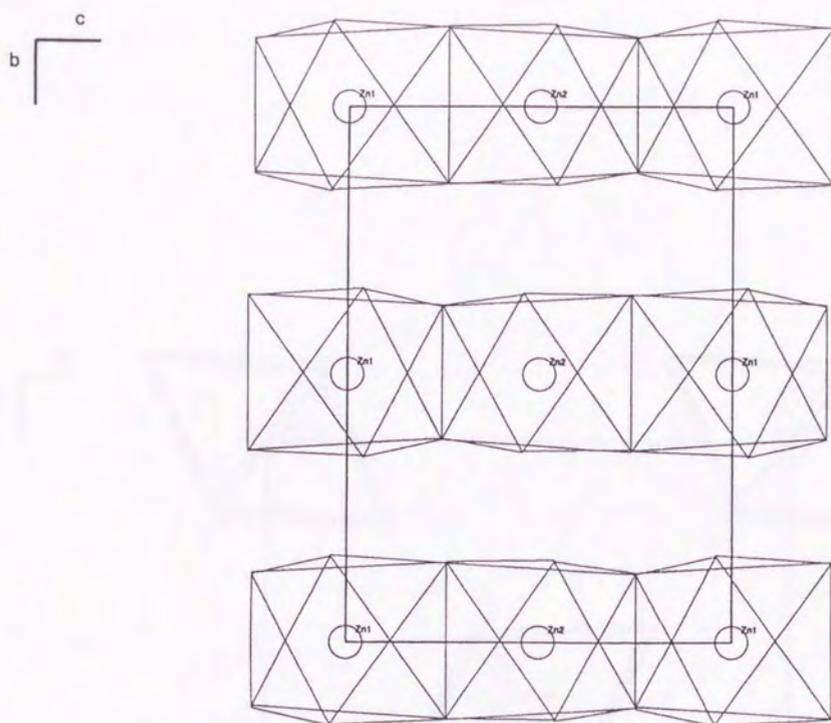


Fig. 6.1-2: *a* projection of $Zn_2(OH)PO_4$

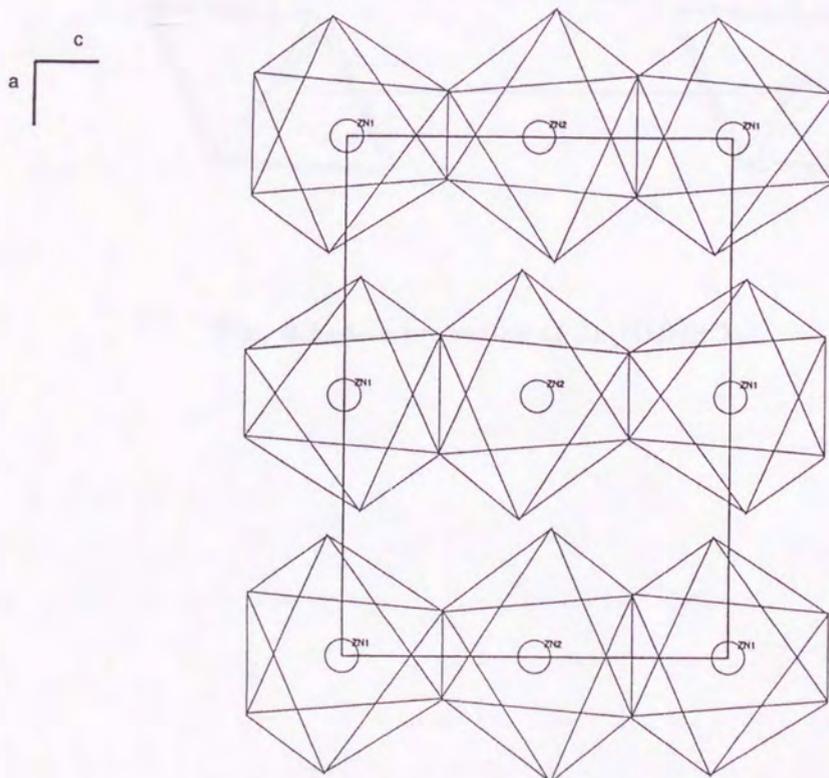


Fig. 6.1-3: *b* projection of $Zn_2(OH)PO_4$

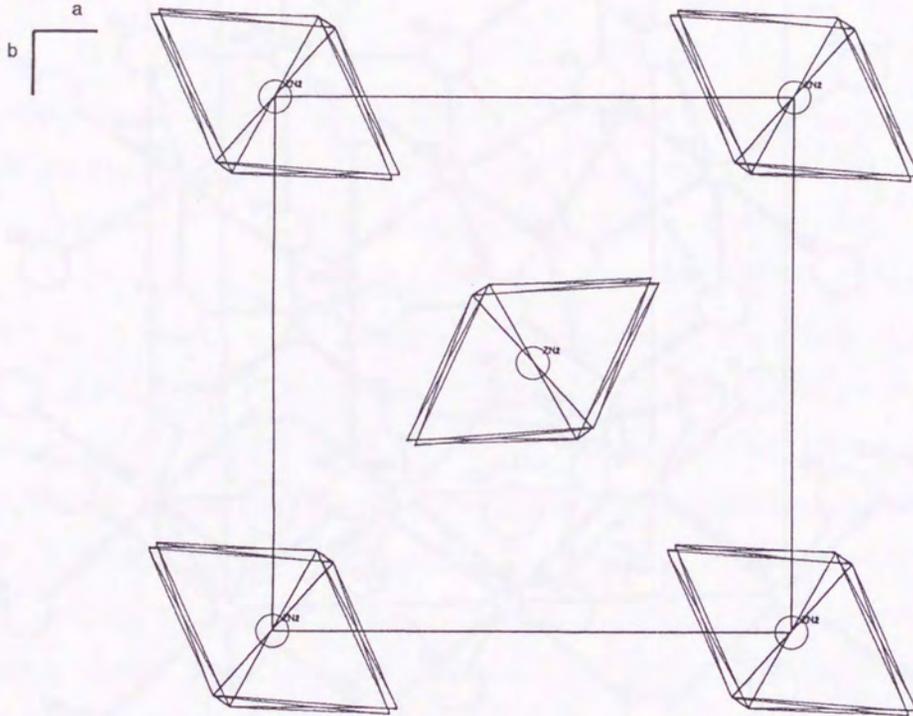


Fig. 6.1-4: c projection of $Zn_2(OH)PO_4$

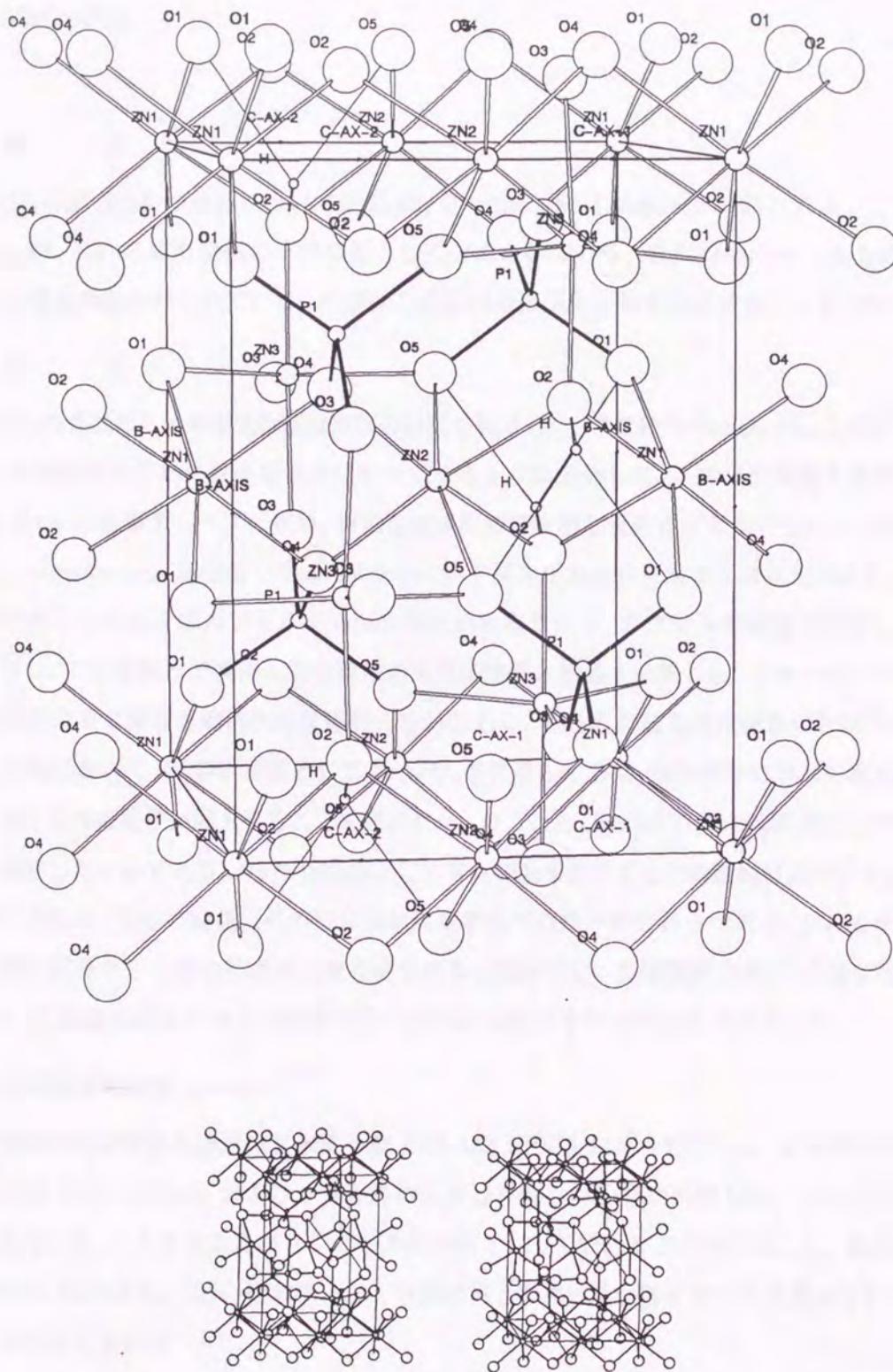


Fig. 6.1-5: ORTEP2 single and stereo paired projection of $Zn_2(OH)PO_4$

6.2 NaCuPO₄

6.2.1 概 要

NaCuPO₄の組成を持つ結晶については Kolsi, Qualton and Freundlich (1981) によって NaBPO₄ (B=Cu, Pb, Ba) の同形置換の1つの相として合成されている。また Qualton and Kolsi (1983) によって構造決定が行われている。今回はこの組成の高圧型多形を合成することを目的とした。

6.2.2 合 成

NaCuPO₄の合成のための出発物質は市販の試薬を利用した。すなわち CuSO₄·5H₂O 及び Na₃PO₄·12H₂O を適当なモル比に混合を十分に均一になるように混合した。この出発物質を純水とともに長さ 5~6 cm の銀製チューブに収め、両端を電気溶接で密閉し反応カプセルとした。この反応カプセルを Autoclave 型反応装置で Table 6.2-1 に示す温度圧力条件に設定し合成を試みた。

合成が終了したら反応カプセルを Autoclave から取り出し、カプセルの両端を切断して反応物を取り出し、これを純水で洗浄して水溶性の未反応物質と結晶を分離した。ウォータバスで乾燥後実体顕微鏡の下で結晶と難溶性未反応物とを分離した。得られた結晶は淡緑色の粒状であった。

合成実験において Na の供給源として Na₃PO₄ を使用したのは、飽和液中に目的の化合物を構成するイオン以外の粒子が混入することを避けたかったことと、NaCuPO₄ の前駆物質として機能することを期待したためである。Na の供給源として Na₂CO₃ を使用すると磷酸塩結晶中で PO₄ ⇌ CO₃ の置換が発生し、目的の結晶以外の化合物が生成する可能性が残るからである。SO₄ イオンはサイズや電荷の関係から今回の結晶中に取り込まれる心配はない。出発物質と H₂O の混合物の pH はほぼ 7.0 で、銀製反応カプセルの溶解を防ぐために必要な中和は今回は不要だった。

6.2.3 化学組成の決定

この未知相の化学組成の決定は日本電子製 JXA-733 EPMA によって行った。まず定性分析を行ったところ銅とナトリウム、およびリン以外の元素は存在しない事が判明した。つぎに定量分析を行った結果、銅、ナトリウム及びリンのモル比が約 1:1:1 であることが判明した。電荷バランスの関係から NaCuPO₄ に近い組成であることが示唆された。なお陰イオンの過剰はなかったため、水の存在は否定された。

Table 6.2-1: Results of syntheses

| Run No. | Starting Material pH | Condition Pressure (kg/cm ²) | Temp. (K) | Time (h) | Products |
|---------|-------------------------|--|--------------|-------------|------------|
| 1 | 5.0 | 2000 | 473 | 24 | ph-2 |
| 2 | 5.0 | 2000 | 473 | 24 | ph-2 |
| 3 | 6.0 | 2000 | 473 | 24 | ph-2 |
| 4 | 7.0 | 2000 | 473 | 24 | ph-2 |
| 5 | 5.0 | 2000 | 523 | 24 | ph-2 |
| 6 | 6.0 | 2000 | 523 | 24 | ph-2, ph-1 |
| 7 | 7.0 | 2000 | 523 | 24 | ph-2 |
| 8 | 7.0 | 2000 | 523 | 24 | ph-2 |
| 9 | 7.0 | 2000 | 673 | 24 | ph-1, ph-2 |
| 10 | 7.0 | 2000 | 673 | 24 | ph-1, ph-2 |
| 11 | 5.0 | 2000 | 673 | 24 | ph-1, ph-2 |
| 12 | 5.0 | 2000 | 673 | 24 | ph-1 |
| 13 | 5.0 | 2000 | 773 | 72 | ph-1 |
| 14 | 6.0 | 2000 | 773 | 72 | ph-1 |
| 15 | 6.0 | 2000 | 773 | 72 | ph-1 |
| 16 | 7.0 | 2000 | 773 | 72 | ph-1 |

ph-1: this study, ph-2: $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$ (Effenberger, 1985).

6.2.4 格子定数の推定と強度測定

つぎに偏光顕微鏡の Cross Nicol 下で一様に消光する結晶を探しながら選別し、Weissenberg カメラで振動写真、Weissenberg 写真などの単結晶回折写真を撮影し、格子定数と消滅則および空間群を推定した。EPMA によって決定した組成データと合わせて考えると、今回得られた未知相は Quarton and Kolsi (1983) によって構造が決定された α -NaCuPO₄ の多形であると考えられた。そこで単結晶回折写真の回折斑点の形状から判断して、さらに単結晶構造解析に相当であると思われる結晶数個について、結晶外形の整形をおこない、4 軸自動回折計により強度データを測定することにした。そしてこの強度データと、すでに推定した結晶学的データから、この未知相の構造解析を行った。これらの結晶学的データを Table 6.2-2 に示す。

6.2.5 構造解析

この未知相の空間群は Weissenberg 写真によりすでに $P2_1/n$ と推定されているが、Wilson 統計により対称心の判定も行ってみた。その結果対称心が存在することが示され、収集された強度データは統計的にも良好であることが裏付けられた。また Patterson 合成を検討した結果、n-glide の存在が確かめられた。そこでこれらの結晶学的データと強度データから、直接法プログラム MULTAN を使用して初期構造を推定した。MULTAN により得られた位相セットのうちの一つが結晶学的に見ても妥当であると判断し、これを元に構造の精密化を行った。強度データに対してはローレンツ補正と偏光補正のみを行い、吸収補正、壊変補正、二次消衰補正等は行っていない。

MULTAN によって得られた初期位相を元に Fourier 合成した結果得られるピークに対しては Cu, P 等の重原子を配置し、残りの原子は主に Difference Fourier 合成によって探査した。Difference Fourier Map 上に主立ったピークが出現しなくなった時点での R-Factor は約 0.09 になり、この時点で最小自乗法を対角近似から完全マトリックス最小自乗法に切り換え、温度因子も等方性から異方性へと展開した。その結果最終的な R-Factor は 0.047 になった。最終的な座標値を Table 6.2-3 に示す。最終決定した構造と EPMA で決定した組成とを検討した結果、この構造には H⁺, OH⁻ 等は存在しないことが判明した。さらに異方性に展開した温度パラメーターを Table 6.2-4 に示す。この熱振動テンソルは B_{ij} で表現されている。

これらの構造データから解析した未知相の結晶化学的な特徴を考察するために必要な基本的なデータを計算した。まず原子間距離と結合角を計算した。計算結果を Table 6.2-5 に示す。

つぎに各構成原子について Brown and Shannon の経験的結合価を計算した。計算結果の一覧表を Table 6.2-6 に示す。各原子とも比較的満足すべき結果になった。

この計算結果から、この構造中の銅原子はすべて 6 配位を取り、ナトリウムは 8 配位を取るこ

Table 6.2-2: Crystal, X-ray data collection and structure analysis parameters of NaCuPO₄.

| | |
|--|--|
| $a = 6.944(1) \text{ \AA}$ | Rigaku AFC-5 Four-circle Diffractometer |
| $b = 8.851(1) \text{ \AA}$ | UNICS Program System (Unics386) |
| $c = 5.014(1) \text{ \AA}$ | Crystal dimensions: $0.03 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}$ |
| | Graphite monochromatized MoK α radiation |
| $\beta = 97.25(7)^\circ$ | ω Scan mode with 64 steps per reflection |
| | Time per step : 0.5 to 1.5 s |
| $V = 305.73(7) \text{ \AA}^3$ | 3 Standard reflections measured each 150 reflections |
| Space group: $P2_1/n$ | Range of data collection: $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ |
| $Z = 4$ | Total measured reflections: 831 |
| $d_{calc} = 3.96 \text{ g cm}^{-3}$ | Unique reflections : 700 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.90 \text{ cm}^{-1}$ | Criterion for treating as observed: $F_o > 3\sigma(F_o)$ |
| $R = 0.041$ | Number of variables: 67 |
| $W = 1/[\sigma(F_o)^2]$ | |

Table 6.2-3: Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters (\AA^2)

$$B_{eq} = \frac{4}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab \cos \gamma\beta_{12} + ac \cos \beta\beta_{13} + bc \cos \alpha\beta_{23}).$$

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Na | 0.6991(2) | 0.3601(3) | 0.0458(3) | 1.73(9) |
| Cu(1) | 0. | 0. | 0. | 1.10(4) |
| Cu(2) | 0.5 | 0. | 0. | 1.04(4) |
| P | 0.2026(2) | 0.3229(2) | 0.0495(2) | 0.89(5) |
| O(1) | 0.0380(3) | 0.3652(2) | 0.2012(2) | 0.84(13) |
| O(2) | 0.2187(2) | 0.1472(4) | 0.0569(1) | 1.03(13) |
| O(3) | 0.3947(4) | 0.3911(3) | 0.1870(3) | 1.00(13) |
| O(4) | 0.6848(3) | 0.1224(3) | 0.2530(3) | 0.99(13) |

Table 7.2-4: Anisotropic thermal parameters with e.s.d.'s. in parentheses

| Atom | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{23} | B_{31} | B_{12} | B_{eq} |
|-------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| Na | 0.0231(20) | 0.0181(20) | 0.0169(20) | 0.0011(9) | 0.0021(9) | 0.0002(9) | 0.0194(11) |
| Cu(1) | 0.0135(8) | 0.0081(8) | 0.0064(7) | -0.0014(4) | 0.0005(3) | -0.0003(4) | 0.0094(4) |
| Cu(2) | 0.0147(8) | 0.0088(8) | 0.0061(7) | -0.0005(4) | 0.0006(3) | -0.0002(4) | 0.0099(4) |
| P | 0.0127(11) | 0.0078(11) | 0.0066(11) | -0.0002(4) | 0.0006(4) | 0.0000(4) | 0.0091(6) |
| O(1) | 0.0108(28) | 0.0074(29) | 0.0082(28) | -0.0007(12) | 0.0008(12) | 0.0012(11) | 0.0089(16) |
| O(2) | 0.0143(30) | 0.0072(26) | 0.0082(28) | 0.0000(11) | 0.0012(12) | 0.0000(11) | 0.0099(16) |
| O(3) | 0.0137(32) | 0.0081(27) | 0.0085(29) | -0.0018(13) | 0.0006(13) | -0.0016(12) | 0.0102(16) |
| O(4) | 0.0159(31) | 0.0097(30) | 0.0073(27) | -0.0012(12) | 0.0007(13) | -0.0009(12) | 0.0110(16) |

Table 6.2-5. Interatomic distances and bond angles (Å, Deg.)

| | | | |
|----------------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Cu(1)-O(2) × 2 ⁱ | 1.996(5) | | |
| Cu(1)-O(3) × 2 ^{ii,iii} | 1.910(4) | | |
| Cu(1)-O(4) × 2 ^{iv,v} | 2.888(5) | | |
| O(2)-Cu(1)-O(2) ⁱ | 180.00(-) | O(2)-Cu(1)-O(3) | 90.53(1) |
| O(2)-Cu(1)-O(3) | 89.47(1) | O(2)-Cu(1)-O(4) | 107.23(1) |
| O(2)-Cu(1)-O(4) | 72.77(1) | O(2)-Cu(1)-O(3) | 89.47(1) |
| O(2)-Cu(1)-O(3) | 90.53(1) | O(2)-Cu(1)-O(4) | 72.77(1) |
| O(2)-Cu(1)-O(4) | 107.23(1) | O(3)-Cu(1)-O(3) | 180.00(-) |
| O(3)-Cu(1)-O(4) | 92.70(1) | O(3)-Cu(1)-O(4) | 87.30(1) |
| O(3)-Cu(1)-O(4) | 87.30(1) | O(3)-Cu(1)-O(4) | 92.70(1) |
| O(4)-Cu(1)-O(4) | 180.00(-) | | |
| Cu(2)-O(1) × 2 ^{ii,vi} | 1.964(5) | | |
| Cu(2)-O(2) × 2 ^{iv} | 2.393(5) | | |
| Cu(2)-O(4) × 2 ^{iv} | 2.000(4) | | |
| O(1)-Cu(2)-O(1) | 180.00(-) | O(1)-Cu(2)-O(2) | 92.98(1) |
| O(1)-Cu(2)-O(2) | 87.02(1) | O(1)-Cu(2)-O(4) | 87.38(1) |
| O(1)-Cu(2)-O(4) | 92.62(1) | O(1)-Cu(2)-O(2) | 87.02(1) |
| O(1)-Cu(2)-O(2) | 92.98(1) | O(1)-Cu(2)-O(4) | 92.62(1) |
| O(1)-Cu(2)-O(4) | 87.38(1) | O(2)-Cu(2)-O(2) | 180.00(-) |
| O(2)-Cu(2)-O(4) | 94.27(1) | O(2)-Cu(2)-O(4) | 85.73(1) |
| O(2)-Cu(2)-O(4) | 85.73(1) | O(2)-Cu(2)-O(4) | 94.27(1) |
| O(4)-Cu(2)-O(4) | 180.00(-) | | |

Table 6.2-5. Interatomic distances and bond angles (Å, Deg.) [continue]

| | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| Na-O(1 ^{vii}) | 2.386(5) | | |
| Na-O(1 ^{vi}) | 2.770(5) | | |
| Na-O(2 ^{vi}) | 2.464(6) | | |
| Na-O(2 ^{vii}) | 2.559(5) | | |
| Na-O(3) | 2.328(5) | | |
| Na-O(3 ^{ix}) | 2.545(5) | | |
| Na-O(4) | 2.360(5) | | |
| Na-O(4 ^x) | 2.6279(3) | | |
| <hr/> | | | |
| P-O(1) | 1.499(5) | | |
| P-O(2) | 1.555(5) | | |
| P-O(3) | 1.550(4) | | |
| P-O(4 ⁱⁱⁱ) | 1.541(5) | | |
| O(1)-P-O(2) | 107.6(3) | O(1)-P-O(3) | 110.3(3) |
| O(1)-P-O(4 ⁱⁱⁱ) | 114.8(3) | O(2)-P-O(3) | 108.99(1) |
| O(2)-P-O(4 ⁱⁱⁱ) | 109.9(3) | O(3)-P-O(4 ⁱⁱⁱ) | 105.4(2) |

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$;
 (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iv) $1 - x, -y, -z$;
 (v) $x - 1, y, z$; (vi) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$;
 (vii) $1 + x, y, z$; (viii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$;
 (ix) $1 - x, 1 - y, -z$; (x) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

Table 6.2-6: Interatomic distances (\AA) and values of the empirical bond valence in parentheses.

| ATOM | Cu(1) | Cu(2) | Na | P | \sum_S |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| O(1) | | 1.988[0.417] | 2.385[0.191] | 1.465[1.548] | [2.254] |
| O(1) | | 1.988[0.417] | 2.783[0.099] | | |
| O(2) | 2.002[0.399] | 2.403[0.134] | 2.465[0.166] | 1.288[1.288] | [2.130] |
| | 2.002[0.399] | 2.403[0.134] | 2.552[0.143] | | |
| O(3) | 1.905[0.538] | | 2.311[0.219] | 1.564[1.169] | [2.079] |
| | 1.905[0.538] | | 2.512[0.153] | | |
| O(4) | 2.920[0.041] | 2.004[0.397] | 2.364[0.199] | 1.515[1.340] | [2.103] |
| O(4) | 2.920[0.041] | 2.004[0.397] | 2.628[0.126] | | |
| \sum_S | [1.958] | [0.894] | [1.296] | [5.345] | |

がわかる。Brown and Wu のパラメーターにより与えられる各原子の経験的結合価も標準的な物であることが判明した。決定した配位数は各陽イオンの配位多面体のタイプの決定に使用した。

6.2.6 構造記載

この構造は4配位の PO_4 四面体が互いに連結することなく独立に存在している monophosphate に分類する事ができる。六配位の Cu 原子は単位胞内で位置する原子座標の結晶学的な違いによって Cu(1) と Cu(2) に分けられる。

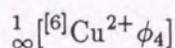
構造中の銅原子は互いに独立な Cu(1) と Cu(2) とがある。Cu(1) には O(2), O(3), O(4) が対称的に2つつつ配位して6配位8面体を形成し、Cu(2) に対しては O(1), O(2), O(3) が対称的に結合して6配位8面体を形成している。

P 原子が形成する四面体は、この構造中でユニークなものは1つしかない。対称展開により単位胞中には4つ存在している。このP原子には O(1), O(2), O(3), O(4) が配位し、平均原子間距離は $1.5185(2) \text{ \AA}$ 、Liebau の Distortion Index は 0.066 である。P-O 原子間距離は通中の銅磷酸塩結晶が示す値とよく一致しているが、Distortion index の値が 20 %程度大きい。O-P-O の結合角の平均値は $109.46(1)$ であり、これは磷酸塩結晶で通常見いだされるものとはほぼ同じ値である。

Na 原子には O(1), O(2)×2, O(3), O(4) が配位している。この構造中でユニークな Na 原子は1つ。対称展開により単位胞中には4原子が存在している。

6.2.7 配位多面体の結合様式

Cu(1) と Cu(2) の配位多面体は O(2), O(4) を共有することで互いに結合しており、稜共有タイプの結合を形成している。この結合は a 軸に沿って無限に連続しており、この結晶における特徴的な構造要素となっている。bc 面を通過する単位胞当たりのこのユニットの数は2本である。bc 投影図では、このユニットが4隅と中央に位置していることがわかる。P 原子の四面体は Cu 原子が形成している配位多面体の連続構造を、Cu 同士が共有する酸素原子において連列させてこのユニットと直角方向へ結晶構造を展開している。これらの間を燐-酸素4面体が橋渡しをする格好で結び付け、構造の基本的な3次元ユニットを形成している。そしてこれの間隙に Na 原子が位置し、Cu 原子と P 原子の配位多面体が形成する3次元構造に生じている間隙を構造的、エネルギー的に埋める形で構造中に位置して、構造を最終的に安定化させていると考えられる。この無限構造を Moore の使用している記号で記述すると、



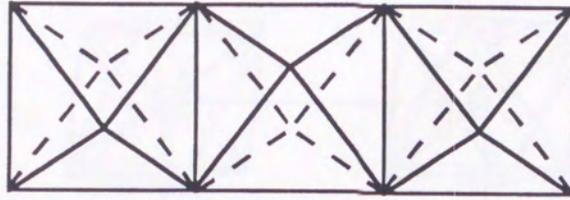


Fig. 6.2-1: The cluster of NaCuPO_4

の無限クラスターとなる。

この結晶の OPLAA2 による各軸に対する投影図と ORTEP2 による三次元図, ステレオ投影図を示す。

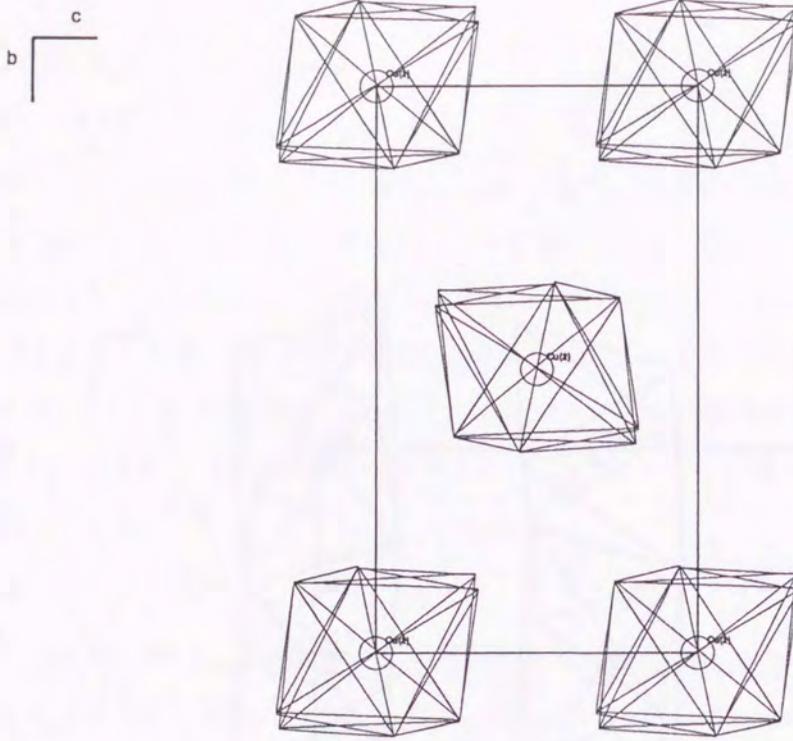


Fig. 6.2-2: *a* projection of NaCuPO_4

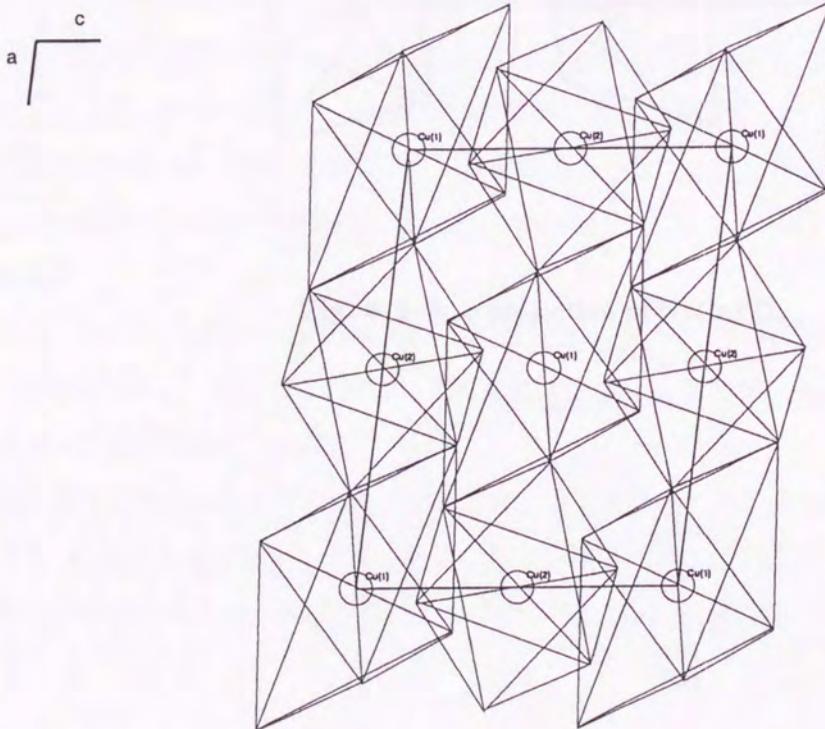


Fig. 6.2-3: *b* projection of NaCuPO_4

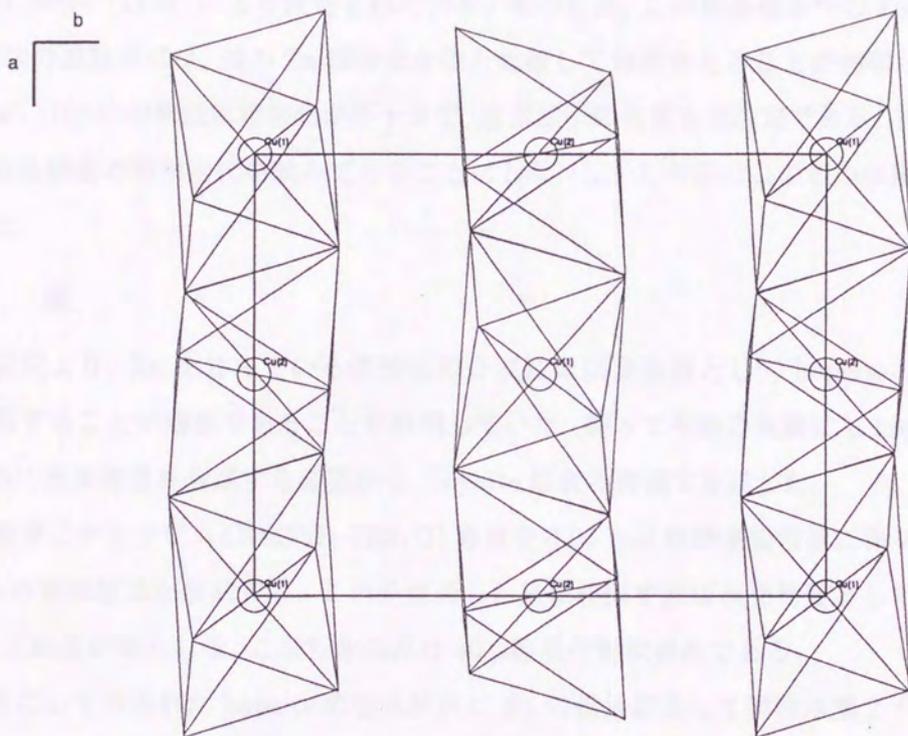


Fig. 6.2-4: c projection of NaCuPO₄

6.3 $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$

6.3.1 概 要

$\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$ の組成を持つ結晶については Kabalov, Yakubovich, Simonov and Belov (1975)により Fe-Zn-Na 燐酸化合物の合成実験の中で合成されており, その構造は Kabalov, Yakubovich, Simonov and Belov (1974) により決定されている. その結果, この結晶構造中の Zn が形成する Zn 配位多面体の連結様式は, 他の Zn 燐酸化合物と比較して特徴があることが判明した. しかし Kabalov *et al.* (1974) の構造は精密化が不十分で, 水素原子の位置も未決定である. 従ってこの結晶を合成し結晶構造の再精密化を試みてみることにした. しかし今回はこの相の多形の合成には至らなかった.

6.3.2 合 成

従来よりの研究より, Zn を含んでいる燐酸塩の合成には出発物質として hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を使用することが適当であることが判明していた. 従って今回の実験にも hopeite と使用したまず最初に出発物質を合成する必要から, hopeite は次の要領で合成した.

0.05 mol 燐酸三ナトリウム ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 溶液を 0.04 mol 硫酸亜鉛溶液に徐々に加えてゆくと hopeite の微細結晶が生成する. これを濾過した後に乾固すれば出発物質として使用可能な hopeite の粉末結晶が得られる. この粉末結晶は 30 μ 程度の針状結晶である.

以上のようにして得られた hopeite の粉末試料に Na の供給源として燐酸水素 2 ナトリウムを混合して出発物質として使用した. この場合温度および圧力を上げる必要から, 上記混合試料を銀チューブに燐酸ないし酢酸酸性の水溶液とともに封入し, テストチューブ型水熱合成に入れ加熱加圧した.

最終的に得られる結晶の morphology を制御するために酢酸酸性環境で pH=4 に調整して長さ 5~6 cm の銀製チューブに収め, 両端を電気溶接で密閉し反応カプセルとした. この反応カプセルを autoclave 型反応装置で合成を試みた.

合成が終了したら反応カプセルを Autoclave から取り出し, カプセルの両端を切断して反応物を取り出し, これを純水で洗浄して水溶性の未反応物質と結晶を分離する. ウォータバスで乾燥後実顕微鏡の下で結晶と難溶性未反応物とを分離する. 得られた結晶は透明で板状の結晶であった.

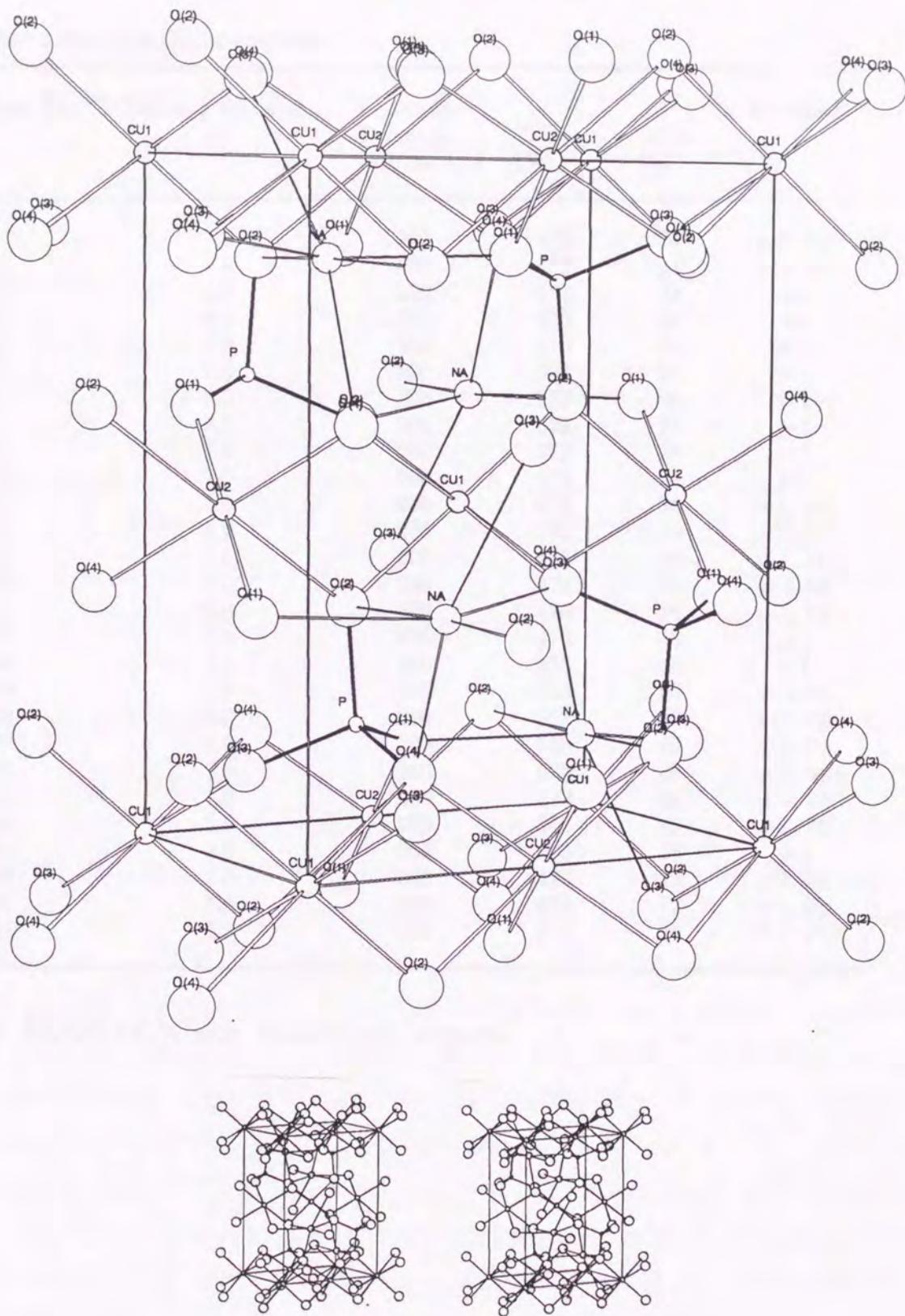


Fig. 6.2-5: ORTEP2 single and stereo paired projection of NaCuPO₄

Table 6.3-1: Results of syntheses

| Run No. | Starting Material pH | Condition Pressure (kg/cm ²) | Temp. (K) | Time (h) | Products |
|---------|-------------------------|--|--------------|-------------|----------|
| 1 | 7.0 | 200 | 473 | 24 | p-1, hp |
| 2 | 7.0 | 200 | 473 | 24 | p-1, hp |
| 3 | 5.0 | 200 | 473 | 24 | hp |
| 4 | 5.0 | 200 | 473 | 24 | hp |
| 5 | 7.0 | 200 | 523 | 24 | p-1 |
| 6 | 7.0 | 200 | 523 | 24 | p-1 |
| 7 | 5.0 | 200 | 523 | 24 | p-1 |
| 8 | 5.0 | 200 | 523 | 24 | p-1 |
| 9 | 7.0 | 200 | 573 | 24 | p-1 |
| 10 | 7.0 | 200 | 573 | 24 | p-1 |
| 11 | 5.0 | 200 | 573 | 24 | p-1, p-2 |
| 12 | 5.0 | 200 | 573 | 24 | p-1, p-2 |
| 13 | 7.0 | 200 | 473 | 48 | p-1, hp |
| 14 | 7.0 | 200 | 473 | 48 | p-1, hp |
| 15 | 5.0 | 200 | 473 | 48 | p-1, hp |
| 16 | 5.0 | 200 | 473 | 48 | p-1 |
| 17 | 7.0 | 200 | 523 | 48 | p-1 |
| 18 | 7.0 | 200 | 523 | 48 | p-1, hp |
| 19 | 5.0 | 200 | 523 | 48 | p-1, hp |
| 20 | 5.0 | 200 | 523 | 48 | p-1, hp |
| 21 | 7.0 | 200 | 573 | 48 | p-1, hp |
| 22 | 7.0 | 200 | 573 | 48 | p-1, hp |
| 23 | 5.0 | 200 | 573 | 48 | p-1, hp |
| 24 | 5.0 | 200 | 573 | 48 | p-1 |
| 25 | 7.0 | 200 | 473 | 72 | p-1, hp |
| 26 | 7.0 | 200 | 473 | 72 | p-1, hp |
| 27 | 5.0 | 200 | 573 | 72 | p-1, p-2 |

p-1: $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$, p-2: unknown p-3: unknown

6.3.3 化学組成の推定

この未知相の化学組成は日本電子製 JXA-733 X線マイクロアナライサーによって決定された。まず定性分析によって Zn および P の存在が確認され、次に定量分析を行い、Na:Zn:P が 1:2:2 とした。さらにモノリン酸塩であることを前提にして、 $Zn_2NaH(PO_4)_2$ に近い組成を持っていることが判明された。さらに化学式中電荷のバランスより H^+ の存在が示唆された。正確な組成式は構造解析が終了後決定された。

6.3.4 格子定数の決定と強度測定

偏光顕微鏡下で X 線回折強度測定用に適した結晶を選別し Weissenberg カメラを使用して、振動写真、Weissenberg 写真を撮影し、格子定数と空間群の概要を決定した。

次に 4 軸自動回折計を利用して、強度データを測定を行った。さらに同一の結晶について 25 反射の回折角を正確に測定して、格子定数の正確な測定を行った。結晶学的データ、X 線データ収集及び結晶解析における各パラメータを Table 6.3-2 に示す。なお測定された強度データに対してはローレンツ因子と偏光因子に対してのみ補正を行い、吸収補正及び、二次消衰補正等は行っていない。

6.3.5 構造解析

Wilson 統計により対称心の判定を行ったところ対称心の存在についてはあまりはっきりとした結論がでなかった。つぎにこれらの結晶学的データと強度データから、直接法プログラム MULTAN を使用して対称心が存在しないものとして初期構造を推定した。MULTAN により得られた位相セットのうちの一つが結晶学的に見ても妥当であると判断し、これを元に構造の精密化を行った。

MULTAN によって得られた初期位相を元に Fourier 合成した結果得られるピークに対しては Zn, P 等の重原子を配置し、残りの原子は主に Difference Fourier 合成によって探査した。Difference Fourier Map 上に主立ったピークが出現しなくなった時点で、単位胞内の原子の配置から対称心の存在が明らかになり、この時点で空間群を $P\bar{1}$ と決定した。この対称心は $P\bar{1}$ の対称心の位置からずれていたため、原点移動を実行し各原子の座標を変換し、その後の解析を進めた。Difference Fourier 合成図に主立ったピークが無くなった時点で R-Factor は約 0.10 になり、最小自乗法を対角近似から完全マトリックスに切り換え温度因子も等方性から異方性へと展開した。その結果 R-Factor は 0.041 になった。そこでもう一度 difference Fourier 合成を行うと同時に各元素の Bond Valence を計算し、空間群と合わせて水素原子の位置を推定した。水素原子を加えた最終的な R-Factor は同様に 0.041 であった。最終決定した座標値と等方性温度パラメータを Table 6.3-3 に示す。さらに

Table 6.3-2: Crystal, X-ray data collection and structure analysis parameters of $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$

| | |
|---|--|
| $a = 8.615(2) \text{ \AA}$ | Rigaku AFC-5 Four-circle Diffractometer |
| $b = 8.796(2) \text{ \AA}$ | UNICS Program System (Unics386) |
| $c = 5.114(1) \text{ \AA}$ | Crystal dimensions: $0.02 \times 0.03 \times 0.12\text{mm}$ |
| $\alpha = 100.44(2)^\circ$ | Graphite monochromatized $\text{MoK}\alpha$ radiation |
| $\beta = 105.79(2)^\circ$ | ω Scan mode with 64 steps per reflection |
| $\gamma = 96.94(2)^\circ$ | Time per step : 0.5 to 1.5 s |
| Space group: $P\bar{1}$ | 3 Standard reflections measured each 150 reflections |
| $Z = 2$ | Range of data collection: $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ |
| $d_{\text{calc}} = 3.17 \text{ Mg m}^{-3}$ | Total measured reflections: 1654 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha) = 73.32 \text{ cm}^{-1}$ | Unique reflections : 814 |
| $R = 0.043$ | Criterion for treating as observed: $F_o > 3\sigma(F_o)$ |
| $W = 1/[\sigma(F_o)^2]$ | Number of variables: 132 |
| $F(000) = 332$ | |

異方性に展開した温度パラメータを Table 6.3-4 に示す。この熱振動テンソルは B_{ij} で表現されている。

次に構造データから原子間距離と結合角を計算した。計算結果を Table 6.3-5 に示す。

さらに構造データから Brown and Shannon の経験的結合価を計算した。計算結果の一覧表を Table 6.3-6 に示す。

6.3.6 構造記載

この構造は 4 配位の PO_4 四面体が互いに連結することなく独立に存在している monophosphate に分類する事ができる。

単位胞中に含まれる亜鉛原子には Zn(1) と Zn(2) がある。Zn(1) には O(1), O(4), O(7)×2 が配位して三方両錐体を形成している。Zn(2) には O(2), O(3), O(4) と O(5) が配位し、四面体配位を形成している。

P(1) には O(1), O(2), O(3) および O(5) が配位し、平均原子間距離は 1.536(6) Å, Liebau の Distortion Index は 0.044 である。O-P-O の結合角の平均値は 109.4(3)° である。P(2) には O(4), O(6), O(7) および O(8) が配位し、平均原子間距離は 1.533(6) Å, Liebau の Distortion Index は 0.025 である。O-P-O の結合角の平均値は 109.4(3)° である。これは磷酸塩結晶で通常見いだされるものとほぼ同じ値である。

この構造中でユニークな Na 原子は 1 つ。対称展開により単位胞中には 2 原子が存在している。この Na 原子には O(2), O(3), O(5), O(6), O(7), O(8) が配位している。

Table 6.3-3: Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters (\AA^2)

$$B_{eq} = \frac{4}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab \cos \gamma \beta_{12} + ac \cos \beta \beta_{13} + bc \cos \alpha \beta_{23}).$$

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|-------|-----------|-----------|------------|----------|
| Zn(1) | 0.3827(1) | 0.1070(1) | 0.6696(2) | 0.86(2) |
| Zn(2) | 0.1119(1) | 0.2595(1) | 0.2212(2) | 0.86(1) |
| Na | 0.1864(4) | 0.6882(3) | 0.4090(6) | 1.33(7) |
| H(1) | 0.591(15) | 0.377(13) | 0.080(23) | 1.0 |
| P(1) | 0.2443(2) | 0.4181(2) | 0.8390(4) | 0.78(4) |
| P(2) | 0.2504(2) | 0.9399(2) | 0.0923(4) | 0.80(4) |
| O(1) | 0.3793(7) | 0.3198(6) | 0.8623(11) | 1.37(14) |
| O(2) | 0.3143(7) | 0.5835(6) | 0.7949(11) | 1.40(13) |
| O(3) | 0.1958(7) | 0.4447(6) | 0.1053(10) | 1.30(14) |
| O(4) | 0.2593(7) | 0.1059(6) | 0.2722(10) | 1.08(13) |
| O(5) | 0.0952(6) | 0.3482(6) | 0.5860(10) | 1.04(13) |
| O(6) | 0.0885(7) | 0.8356(6) | 0.0556(11) | 1.47(13) |
| O(7) | 0.3845(6) | 0.8723(6) | 0.2750(11) | 1.28(13) |
| O(8) | 0.2748(7) | 0.9509(6) | 0.8107(10) | 1.51(14) |

Table 6.3-4: Anisotropic temperature factors with e.s.d.'s in parentheses

| ATOM | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{23} | B_{31} | B_{12} | B_{eq} |
|-------|-----------|-----------|------------|-----------|-------------|------------|----------|
| Zn(1) | 0.0036(1) | 0.0026(1) | 0.0071(4) | 0.0008(1) | 0.0013(2) | 0.0011(1) | 0.86(2) |
| Zn(2) | 0.0038(1) | 0.0025(1) | 0.0068(3) | 0.0006(1) | 0.0007(2) | 0.0007(1) | 0.86(2) |
| P(1) | 0.0037(3) | 0.0025(2) | 0.0057(6) | 0.0007(2) | 0.0015(3) | 0.0004(3) | 0.78(4) |
| P(2) | 0.0035(3) | 0.0025(2) | 0.0058(6) | 0.0003(2) | 0.0018(3) | 0.0008(3) | 0.80(4) |
| Na(1) | 0.0053(4) | 0.0034(4) | 0.0120(11) | 0.0013(3) | 0.0033(6) | 0.0042(5) | 1.33(7) |
| O(1) | 0.0067(9) | 0.0027(6) | 0.0149(21) | 0.0010(6) | 0.0033(11) | 0.0004(9) | 1.37(14) |
| O(2) | 0.0074(9) | 0.0036(7) | 0.0093(20) | 0.0002(6) | 0.0027(11) | 0.0011(9) | 1.40(13) |
| O(3) | 0.0081(9) | 0.0027(7) | 0.0098(19) | 0.0007(6) | 0.0043(11) | -0.0002(9) | 1.30(14) |
| O(4) | 0.0061(8) | 0.0032(6) | 0.0063(18) | 0.0017(6) | 0.0013(10) | -0.0002(9) | 1.08(13) |
| O(5) | 0.0048(8) | 0.0048(7) | 0.0052(18) | 0.0014(6) | 0.0021(10) | -0.0010(9) | 1.04(13) |
| O(6) | 0.0040(8) | 0.0056(7) | 0.0119(20) | 0.0003(6) | -0.0003(10) | 0.0025(10) | 1.47(13) |
| O(7) | 0.0034(7) | 0.0037(7) | 0.0157(21) | 0.0010(6) | 0.0015(11) | 0.0028(19) | 1.28(13) |
| O(8) | 0.0081(9) | 0.0034(7) | 0.0112(20) | 0.0001(6) | 0.0054(11) | 0.0026(9) | 1.51(14) |

Table 6.3-5. Interatomic distances and bond angles (\AA , Deg) in parentheses.

| | | | |
|---|----------|---------------------------------|----------|
| Zn(1)-O(1) | 1.957(5) | | |
| Zn(1)-O(4) | 2.017(5) | | |
| Zn(1)-O(7 ^{i,ii}) | 2.615(5) | | |
| Zn(1)-O(7) | 1.929(6) | | |
| Zn(1)-O(8) | 1.918(6) | | |
| O(1)-Zn(1)-O(4) | 101.5(2) | O(1)-Zn(1)-O(7 ⁱ) | 160.5(2) |
| O(1)-Zn(1)-O(8) | 111.4(3) | O(1)-Zn(1)-O(7 ⁱⁱ) | 98.5(2) |
| O(4)-Zn(1)-O(7 ⁱⁱ) | 111.9(2) | O(4)-Zn(1)-O(7 ⁱⁱ) | 111.5(3) |
| O(7 ⁱⁱ)-Zn(1)-O(8 ⁱⁱ) | 119.7(3) | O(1)-Zn(1)-O(8) | 111.4(3) |
| Zn(2)-O(3) | 1.957(6) | | |
| Zn(2)-O(4) | 1.966(6) | | |
| Zn(2)-O(5) | 1.938(5) | | |
| Zn(2)-O(6 ⁱⁱⁱ) | 1.891(5) | | |
| O(3)-Zn(2)-O(4) | 115.2(3) | O(3)-Zn(2)-O(5) | 102.7(2) |
| O(3)-Zn(2)-O(6 ⁱⁱⁱ) | 106.1(2) | O(4)-Zn(2)-O(5) | 106.9(2) |
| O(4)-Zn(2)-O(6 ⁱⁱⁱ) | 110.2(2) | O(5)-Zn(2)-O(6 ⁱⁱⁱ) | 115.7(2) |
| Na-O(2) | 2.383(6) | | |
| Na-O(3) | 2.432(6) | | |
| Na-O(5 ^{iv}) | 2.414(7) | | |
| Na-O(6) | 2.438(7) | | |
| Na-O(7) | 2.526(7) | | |
| Na-O(8) | 2.673(5) | | |

Table 6.3-5: Interatomic distances and bond angles (\AA , Deg.) [Continue]

| | | | |
|---|----------|--------------------------------|----------|
| P(1)–O(1) | 1.524(6) | | |
| P(1)–O(2) | 1.585(6) | | |
| P(1)–O(3 ^v) | 1.518(6) | | |
| P(1)–O(5) | 1.523(4) | | |
| O(1)–P(1)–O(2) | 107.8(3) | O(1)–P(1)–O(3 ^v) | 110.6(3) |
| O(1)–P(1)–O(5) | 112.9(3) | O(2)–P(1)–O(3 ^v) | 108.4(3) |
| O(2)–P(1)–O(5) | 105.9(3) | O(3 ^v)–P(1)–O(5) | 111.0(3) |
| P(2)–O(4 ^{vi}) | 1.561(5) | | |
| P(2)–O(6) | 1.521(6) | | |
| P(2)–O(7) | 1.530(6) | | |
| P(2)–O(8 ^{vii}) | 1.529(6) | | |
| O(4 ^{vi})–P(2)–O(6) | 109.9(3) | O(4 ^{vi})–P(2)–O(7) | 104.0(3) |
| O(4 ^{vi})–P(2)–O(8 ^{vii}) | 111.2(3) | O(6)–P(2)–O(7) | 106.6(3) |
| O(6)–P(2)–O(8 ^{vii}) | 111.3(3) | O(7)–P(2)–O(8 ^{vii}) | 113.4(3) |
| H(1)–O(1 ^{viii}) | 1.81(11) | | |
| H(1)–O(2 ⁱ) | 0.87(10) | | |
| O(1 ^{viii})–H(1)–O(2 ⁱ) | 169(12) | | |

Symmetrical codes: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - Z$; (ii) $x, y - 1, z$;
 (iii) $-x, 1 - y, -z$; (iv) $-x, 1 - y, 1 - z$;
 (v) $x, y, 1 + z$; (vi) $x, 1 + y, z$;
 (vii) $x, y, z - 1$; (viii) $x, y, 1 - z$.

Table 6.3-6: Interatomic distances (\AA) and values of the empirical bond valence in parentheses.

| ATOM | Zn(1) | Zn(2) | Na(1) | P(1) | P(2) | Σ | H | Σ_S |
|------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|--------------|------------|
| O(1) | 1.957[0.501] | | | 1.522[1.314] | | [1.809] | 1.813[0.199] | [2.008] |
| O(2) | | | 2.381[0.193] | 1.584[1.107] | | [1.296] | 0.874[0.990] | [2.286] |
| O(3) | | 1.954[0.506] | 2.429[0.428] | 1.516[1.336] | | [2.012] | | [2.012] |
| O(4) | 2.017[0.418] | 1.965[0.489] | | | 1.558[1.189] | [2.085] | | [2.085] |
| O(5) | | 1.936[0.535] | 2.414[0.182] | 1.522[1.314] | | [2.024] | | [2.024] |
| O(6) | | 1.889[0.621] | 2.435[0.175] | | 1.519[1.325] | [2.115] | | [2.115] |
| O(7) | 1.929[0.547] 2.615[0.087] | | 2.523[0.150] | | 1.529[1.288] | [2.067] | | [2.067] |
| O(8) | 1.981[0.566] | | 2.670[0.118] | | 1.527[1.296] | [1.969] | | [1.969] |
| Σ_S | [2.120] | [2.152] | [0.994] | [5.071] | [5.097] | | [1.189] | |

6.3.7 配位多面体の連結様式

五配位の Zn(1) 多面体と四配位の Zn(2) 多面体は O(4) によって頂点共有で連結してこの構造の基本ユニットを形成している。この基本ユニット間を P(1) 四面体が頂点共有で結び付け、構造全体に渡る一次元ユニットを形成している。そしてこれらの間に Na 原子と水素原子が位置し最終的な構造を安定化させている。したがって $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$ の陽イオンクラスタータイプは

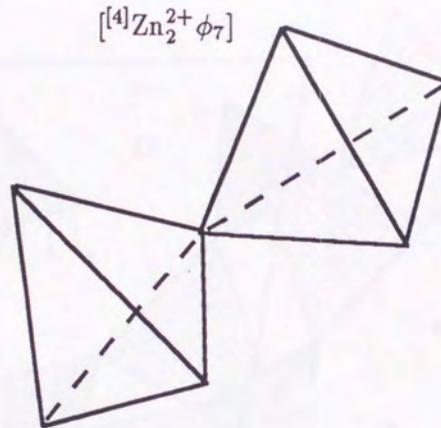


Fig. 6.3-1: The cluster of $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$

の有限クラスターとなる。

この結晶の OPLA2 による c 軸投影図と ORTEP2 による三次元図、ステレオ投影図を示す。

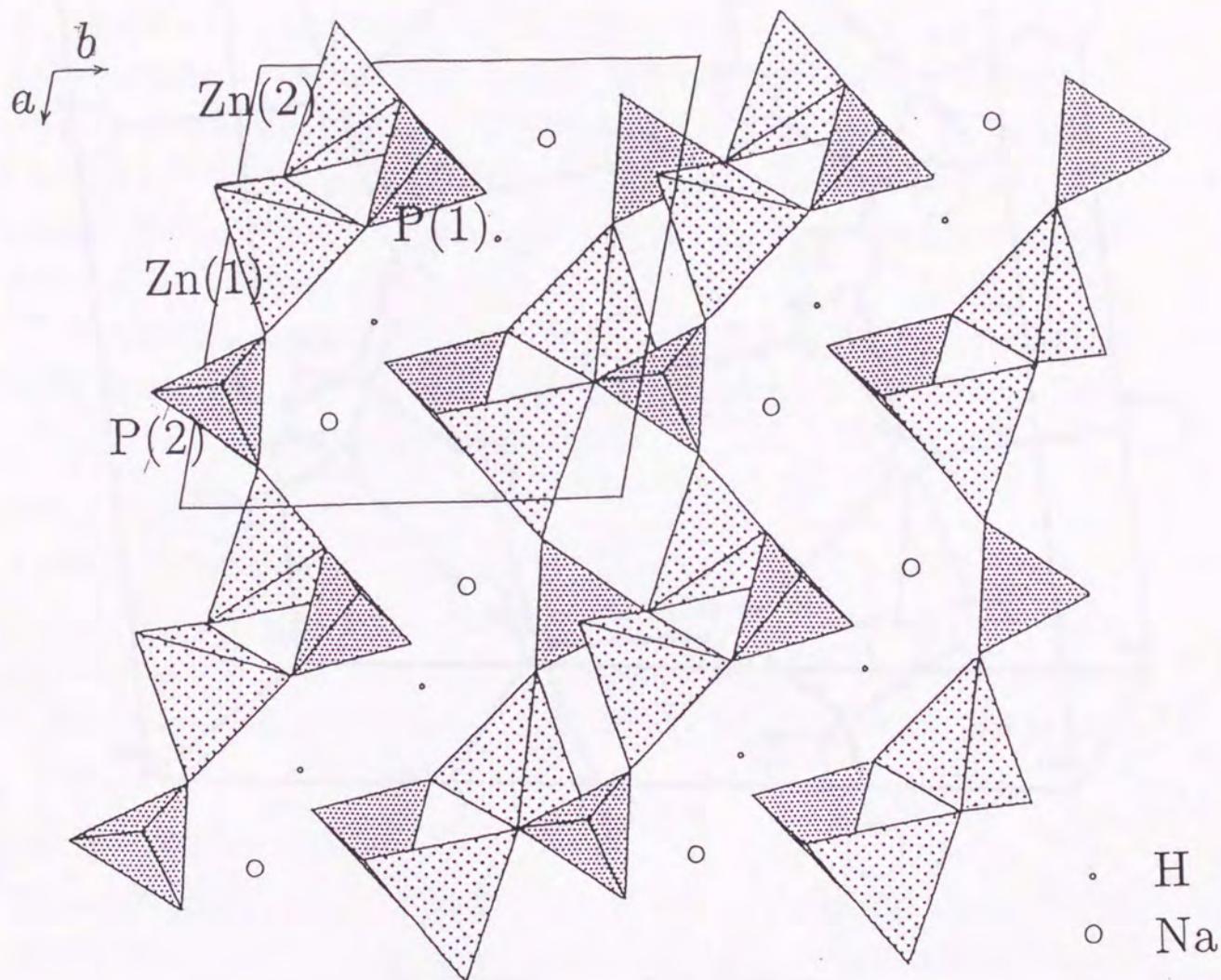


Fig. 6.3-2: *c* projection of $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$

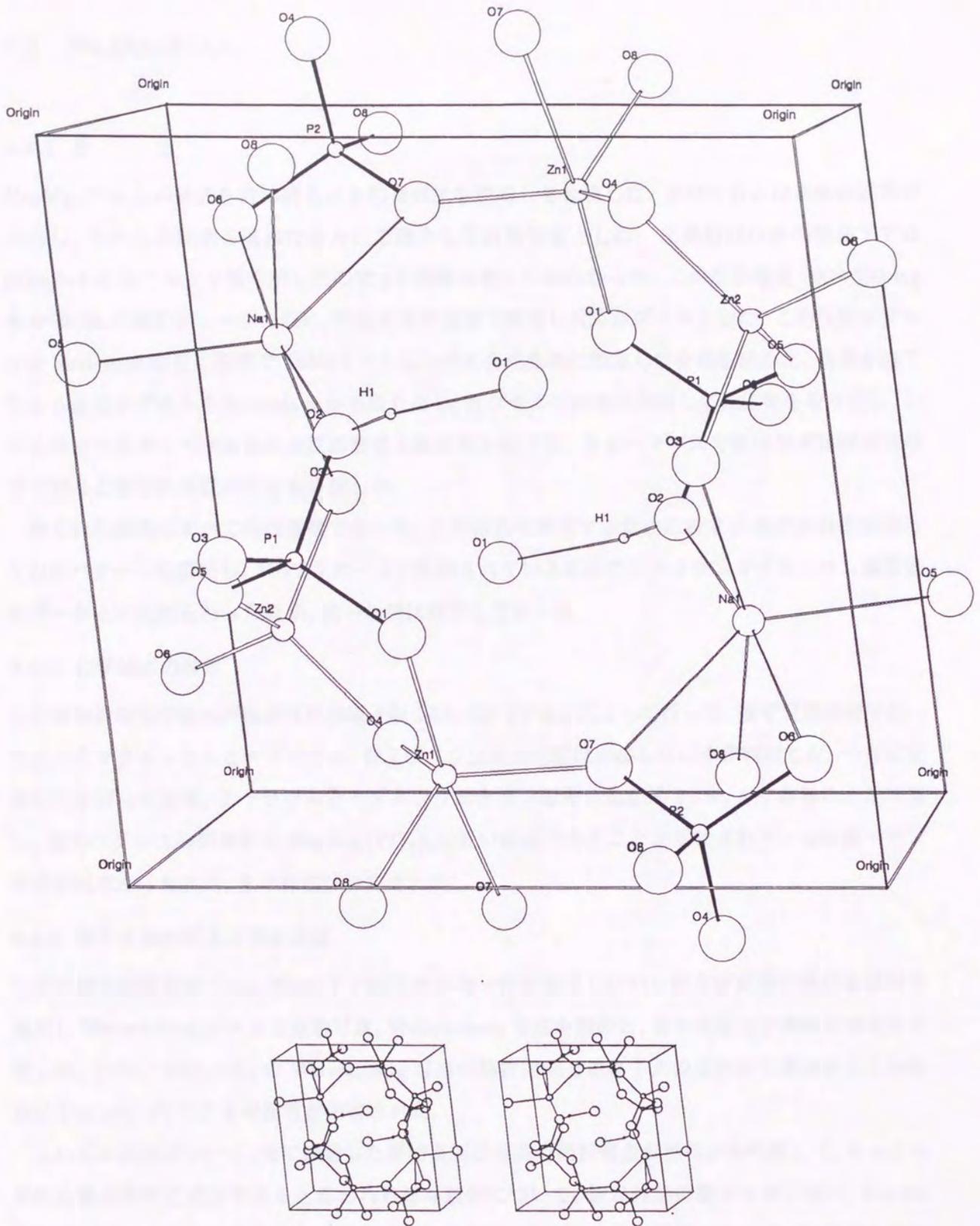


Fig. 6.3-3: ORTEP2 single and stereo paired projection of $Zn_2NaH(PO_4)_2$

6.4 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$

6.4.1 合 成

$\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ の組成を持つ結晶は水熱合成法を使用して合成した。出発物質には市販の試薬を使用し、これらの試薬を適当なモル比で混合して出発物質とした。出発物質は水の存在下では $\text{pH}=7\sim 8$ の弱アルカリ性を示したので pH 調整は特に行わなかった。この出発物質200~300 mgを5~6 cmの銀製チューブに収め、両端を電気溶接で密閉し反応カプセルとした。この反応カプセルをTest-tube型反応装置でTable 6.4-1に上げる合成条件に設定して合成を試みた。合成が終了したら反応カプセルをAutoclaveから取り出し、カプセルの両端を切断して反応物を取り出し、これを純水で洗浄して水溶性の未反応物質と結晶を分離する。ウォータバスで乾燥後実体顕微鏡の下で結晶と難溶性未反応物とを分離した。

得られた結晶はすべて無色透明であった。この結晶を同定するために粉末X線回折計を使用して回折パターンを測定し、JCPDSカードに記載されている既知のナトリウムマグネシウム磷酸塩のデータとの比較を行った結果、同一の相は存在しなかった。

6.4.2 化学組成の推定

この未知相の化学組成の推定は日本電子製JXA-733 EPMAによって行った。まず定性分析を行ったところマグネシウムとナトリウム、およびリン以外の元素は存在しない事が判明した。つぎに定量分析を行った結果、ナトリウムとマグネシウムとリンのモル比が約2:5:4であることが判明し、電荷バランスの関係から $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ に近い組成であることが示唆された。なお陰イオンの過剰はなかったため、水の存在は否定された。

6.4.3 格子定数の推定と強度測定

つぎに偏光顕微鏡のCross Nicol下で結晶内の均一性を確認しながら構造解析用の単結晶試料を選別しWeissenbergカメラで振動写真、Weissenberg写真を撮影し、格子定数と空間群の概略を決定した。(h0l), (h1l), (h2l)のWeissenberg写真の回折対称と逆格子点の系統的な消滅からこの結晶はtriclinic, $P\bar{1}$ である可能性が示唆された。

これらの試料について、先に撮影した単結晶回折写真の回折斑点の形状から判断して、もっとも単結晶構造解析に相当であると思われる結晶数個について、結晶外形の整形をおこない、Rigaku MSC/AFC-5 4軸自動回折計により強度データを測定した。この強度データとすでに推定した結晶学的データを使用して構造解析を行った。これらのデータはTable 6.4-2に示す。

Table 6.4-1: Results of syntheses

| Run No. | Starting material Na ₂ PO ₄ MgSO ₄ ·7H ₂ O (Mol ratio) | | Condition Pressure (kg/cm ²) | Temp. (°C) | Time (h) | Products |
|---------|--|-----|--|---------------|-------------|----------|
| 1 | 1 | 0.5 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 2 | 1 | 0.5 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 3 | 1 | 0.5 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 4 | 1 | 0.5 | 1000 | 400 | 48 | well |
| 5 | 1 | 0.5 | 1000 | 500 | 48 | well |
| 6 | 1 | 0.5 | 1000 | 500 | 48 | well |
| 7 | 1 | 0.5 | 1000 | 600 | 48 | good |
| 8 | 1 | 0.5 | 1000 | 600 | 48 | good |
| 9 | 1 | 1.0 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 10 | 1 | 1.0 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 11 | 1 | 1.0 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 12 | 1 | 1.0 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 13 | 1 | 1.0 | 1000 | 500 | 48 | well |
| 14 | 1 | 1.0 | 1000 | 500 | 48 | well |
| 15 | 1 | 1.0 | 1000 | 600 | 48 | well |
| 16 | 1 | 1.0 | 1000 | 600 | 48 | well |
| 17 | 1 | 1.5 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 18 | 1 | 1.5 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 19 | 1 | 1.5 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 20 | 1 | 1.5 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 21 | 1 | 1.5 | 1000 | 500 | 48 | poor |
| 22 | 1 | 1.5 | 1000 | 500 | 48 | poor |
| 23 | 1 | 1.5 | 1000 | 600 | 48 | well |
| 24 | 1 | 1.5 | 1000 | 600 | 48 | well |
| 25 | 1 | 2.0 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 26 | 1 | 2.0 | 1000 | 300 | 48 | none |
| 27 | 1 | 2.0 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 28 | 1 | 2.0 | 1000 | 400 | 48 | none |
| 29 | 1 | 2.0 | 1000 | 500 | 48 | poor |
| 30 | 1 | 2.0 | 1000 | 500 | 48 | poor |
| 31 | 1 | 2.0 | 1000 | 600 | 48 | well |
| 32 | 1 | 2.0 | 1000 | 600 | 48 | well |

Table 6.4-2: Crystal, X-ray data collection and structure analysis parameters of $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$

| | |
|--|--|
| $a = 7.923(2) \text{ \AA}$ | Rigaku AFC-5 Four-circle Diffractometer |
| $b = 8.124(2) \text{ \AA}$ | UNICS Program System (Unics386) |
| $c = 5.160(1) \text{ \AA}$ | Crystal dimensions: $0.17 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}$ |
| $\alpha = 90.41(2)^\circ$ | Graphite monochromatized $\text{MoK}\alpha$ radiation |
| $\beta = 101.92(1)^\circ$ | ω Scan mode with 64 steps per reflection |
| $\gamma = 110.71(1)^\circ$ | Time per step : 0.5 to 1.5 s |
| $V = 302.8(1) \text{ \AA}^3$ | 3 Standard reflections measured each 150 reflections |
| Space group: $P\bar{1}$ | Range of data collection: $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ |
| $Z = 1$ | Total measured reflections: 1495 |
| $d_{\text{calc}} = 3.00 \text{ g cm}^{-3}$ | Unique reflections : 1233 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.7 \text{ cm}^{-1}$ | Criterion for treating as observed: $F_o > 3\sigma(F_o)$ |
| $R = 0.035$ | Number of variables: 124 |
| $W = 1.0$ | |

6.4.4 構造解析

この未知相の空間群は Wessenberg 写真によりすでに $P\bar{1}$ と推定されているが、Wilson 統計により対称心の判定も行った。その結果対称心が存在する可能性が示唆され、また収集された強度データは統計的にも良好であることが裏付けられた。強度データに対してはローレンツ補正と偏光補正のみを行い、吸収補正、壊変補正、二次消衰補正等を行わなかった。

これらの結晶学的データと強度データから $P\bar{1}$ の対称で直接法プログラム MULTAN を使用して初期構造を探索した。適当と思われる位相セットを元に Fourier 合成を行い、得られた4つの原子座標に P 原子を割り当てて対角近似最小自乗法 RSDLS3 を使用して精密化を試みたが、R-Factor は 0.40 以下には下がらなかった。次に $P1$ の対称で直接法で初期構造を探索し、適当と思われる位相セットを元に Fourier 合成を行い、得られた4つの原子座標に P 原子を割り当てて対角近似最小自乗法で精密化を行ったところ R-factor は 0.30 ピークを探索した。ここで得られた各ピークにナトリウム原子とマグネシウム原子を割り当て、温度因子を考慮しながら構造の精密化を進めた結果、R-factor が 0.10 を切ったのでこの段階で最小自乗法プログラムを RSDLS3 から RSFLS4 に変え、対角近似から Full-Matrix に切り換え、温度因子も等方性から異方性へ展開して各原子の座標を精密化した。その結果 R-factor は 0.038 まで下がった。この原子座標値をもとに結晶の c 軸投影図を作図すると対称心が見いだされたので原子座標値を整理して再び精密化したところ R-factor は 0.035 となったので最終構造とした。最終的な原子座標を Table 6.4-3 に示す。さらに異方性に展開した温度パラメーターを Table 6.4-4 に示す。この熱振動テンソルは B_{ij} で表現されている。

原子間距離、結合角、電荷バランス

これらの構造データを元に結晶化学的な基本的なデータを計算した。これらの値を Table 6.4-5 に示す。

この構造データを元に配位数を決定するために各陽イオンと電子を共有していると考えられる原子との間で Brown and Shanon の経験的結合価を計算した。計算結果の一覧表を Table 6.4-6 に示す。

構造中のマグネシウム原子はすべて 6 配位を取り、ナトリウムは 8 配位を取っていた。Brown and Wu のパラメーターにより与えられる各原子の経験的結合価も標準的な物であった。決定した配位数は各陽イオンの配位多面体のタイプの決定に使用した。

Table 6.4-3: Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic thermal parameters (\AA^2)

$$B_{eq} = \frac{4}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab \cos \gamma\beta_{12} + ac \cos \beta\beta_{13} + bc \cos \alpha\beta_{23}).$$

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|-------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Na(1) | 0.9626(3) | 0.7051(2) | 0.4380(3) | 1.28 |
| Mg(1) | 0.2552(2) | 0.7812(2) | 0.0936(2) | 0.54 |
| Mg(2) | 0.5910(2) | 0.3288(2) | 0.3639(3) | 0.63 |
| Mg(3) | 0 | 0 | 0 | 0.62 |
| P(1) | 0.6976(1) | 0.9730(1) | 0.3800(2) | 0.39 |
| P(2) | 0.2126(1) | 0.4300(1) | 0.1306(2) | 0.45 |
| O(1) | 0.1860(4) | 0.5624(3) | 0.3251(5) | 0.65 |
| O(2) | 0.9699(4) | 0.7333(3) | 0.9332(5) | 0.60 |
| O(3) | 0.6732(4) | 0.1355(3) | 0.2432(5) | 0.63 |
| O(4) | 0.7829(4) | 0.0332(3) | 0.6794(5) | 0.67 |
| O(5) | 0.6313(4) | 0.6237(4) | 0.7328(6) | 1.44 |
| O(6) | 0.4927(4) | 0.1740(3) | 0.6581(5) | 0.60 |
| O(7) | 0.1706(4) | 0.0818(4) | 0.7442(5) | 0.85 |
| O(8) | 0.2479(4) | 0.5299(4) | 0.8853(5) | 0.86 |

Table 6.4-4: Anisotropic temperature factors with e.s.d.'s in parentheses.

| ATOM | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} | B_{eq} |
|-------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|----------|
| Na(1) | 0.0068(3) | 0.0059(3) | 0.0090(6) | -0.0001(2) | 0.0024(4) | 0.0006(3) | 1.23(5) |
| Mg(1) | 0.0026(2) | 0.0030(2) | 0.0044(4) | 0.0012(2) | 0.0014(3) | 0.0007(2) | 0.56(3) |
| Mg(2) | 0.0027(3) | 0.0032(3) | 0.0059(3) | 0.0012(2) | 0.0010(3) | 0.0010(2) | 0.63(3) |
| Mg(3) | 0.0033(3) | 0.0024(3) | 0.0078(7) | 0.0014(3) | 0.0022(4) | 0.0010(3) | 0.68(5) |
| P(1) | 0.0016(2) | 0.0016(1) | 0.0037(3) | 0.0003(1) | 0.0006(2) | 0.0001(2) | 0.36(2) |
| P(2) | 0.0018(2) | 0.0019(1) | 0.0044(3) | 0.0005(1) | 0.0001(2) | 0.0003(2) | 0.42(2) |
| O(1) | 0.0033(5) | 0.0023(4) | 0.0070(9) | 0.0004(4) | 0.0012(6) | -0.0005(5) | 0.64(7) |
| O(2) | 0.0022(5) | 0.0026(4) | 0.0074(9) | 0.0008(4) | 0.0011(5) | 0.0006(5) | 0.60(7) |
| O(3) | 0.0042(5) | 0.0031(4) | 0.0055(9) | 0.0017(4) | 0.0024(5) | 0.0018(5) | 0.71(7) |
| O(4) | 0.0039(5) | 0.0038(4) | 0.0043(9) | 0.0023(4) | 0.0004(6) | -0.0003(5) | 0.71(7) |
| O(5) | 0.0045(6) | 0.0059(5) | 0.0187(1) | 0.0022(4) | 0.0002(7) | 0.0045(6) | 1.40(8) |
| O(6) | 0.0015(5) | 0.0027(4) | 0.0067(9) | -0.0001(4) | 0.0006(5) | -0.0001(5) | 0.54(7) |
| O(7) | 0.0040(5) | 0.0038(4) | 0.0092(10) | 0.0014(4) | 0.0030(6) | 0.0008(5) | 0.88(7) |
| O(8) | 0.0055(5) | 0.0035(4) | 0.0078(10) | 0.0013(4) | 0.0033(6) | 0.0018(5) | 0.92(7) |

Table 6.4-5. Interatomic distances and bond angles (Å, Deg)

| | | | |
|---|----------|--|----------|
| Na(1)-O(1 ⁱ) | 2.585(4) | | |
| Na(1)-O(1 ⁱⁱ) | 2.535(4) | | |
| Na(1)-O(2) | 2.627(3) | | |
| Na(1)-O(2 ⁱⁱⁱ) | 2.551(3) | | |
| Na(1)-O(3 ^{iv}) | 2.843(3) | | |
| Na(1)-O(4 ^{iv}) | 2.538(3) | | |
| Na(1)-O(7 ⁱ) | 2.429(4) | | |
| Na(1)-O(8 ⁱ) | 2.400(3) | | |
| <hr/> | | | |
| Mg(1)-O(1) | 2.121(3) | | |
| Mg(1)-O(2 ^v) | 2.132(3) | | |
| Mg(1)-O(3 ^{vi}) | 1.989(3) | | |
| Mg(1)-O(4 ⁱ) | 2.045(4) | | |
| Mg(1)-O(6 ⁱ) | 2.046(3) | | |
| Mg(1)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 2.277(3) | | |
| O(1)-Mg(1)-O(2 ^v) | 91.2(1) | O(1)-Mg(1)-O(3 ^{vi}) | 145.3(1) |
| O(1)-Mg(1)-O(4 ⁱ) | 100.7(1) | O(1)-Mg(1)-O(6 ⁱ) | 79.7(1) |
| O(1)-Mg(1)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 67.6(1) | O(2 ^v)-Mg(1)-O(3 ^{vi}) | 92.8(1) |
| O(2 ^v)-Mg(1)-O(4 ⁱ) | 79.5(1) | O(2 ^v)-Mg(1)-O(6 ⁱ) | 164.6(1) |
| O(2 ^v)-Mg(1)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 94.2(1) | O(3 ^{vi})-Mg(1)-O(4 ⁱ) | 113.9(1) |
| O(3 ^{vi})-Mg(1)-O(6 ⁱ) | 101.8(1) | O(3 ^{vi})-Mg(1)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 77.7(1) |
| O(4 ⁱ)-Mg(1)-O(6 ⁱ) | 90.0(1) | O(4 ⁱ)-Mg(1)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 166.7(1) |
| O(6 ⁱ)-Mg(1)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 93.8(1) | | |

Table 6.4-5. Interatomic distances and bond angles (Å, Deg) [Continue]

| | | | |
|--|----------|--|----------|
| Mg(2)–O(1 ⁱ) | 2.046(3) | | |
| Mg(2)–O(3) | 2.038(4) | | |
| Mg(2)–O(5) | 2.933(3) | | |
| Mg(2)–O(5 ⁱ) | 1.902(4) | | |
| Mg(2)–O(6) | 2.077(3) | | |
| Mg(2)–O(8) | 2.065(3) | | |
| O(1 ⁱ)–Mg(2)–O(3) | 95.9(1) | O(1 ⁱ)–Mg(2)–O(5) | 56.6(1) |
| O(1 ⁱ)–Mg(2)–O(5 ⁱ) | 129.9(2) | O(1 ⁱ)–Mg(2)–O(6) | 80.7(1) |
| O(1 ⁱ)–Mg(2)–O(8) | 88.2(1) | O(3)–Mg(2)–O(5) | 152.4(1) |
| O(3)–Mg(2)–O(5 ⁱ) | 133.6(1) | O(3)–Mg(2)–O(6) | 88.8(1) |
| O(3)–Mg(2)–O(8) | 81.8(1) | O(5)–Mg(2)–O(5 ⁱ) | 73.4(1) |
| O(5)–Mg(2)–O(6) | 84.1(1) | O(5)–Mg(2)–O(8) | 98.6(1) |
| O(5 ⁱ)–Mg(2)–O(6) | 91.3(1) | O(5 ⁱ)–Mg(2)–O(8) | 104.0(1) |
| O(6)–Mg(2)–O(8) | 164.7(1) | | |
| Mg(3)–O(2)×2 ^{i,vii} | 2.112(3) | | |
| Mg(3)–O(4)×2 ^{v,vii} | 2.220(3) | | |
| Mg(3)–O(7)×2 ^{iii,ix} | 2.031(3) | | |
| O(2 ⁱ)–Mg(3)–O(2 ^{vii}) | 180.0(1) | O(2 ^{vii})–Mg(3)–O(4 ^v) | 103.9(1) |
| O(2 ⁱ)–Mg(3)–O(4 ^v) | 76.1(1) | O(2 ^{vii})–Mg(3)–O(7 ⁱⁱⁱ) | 92.7(1) |
| O(2 ⁱ)–Mg(3)–O(7 ⁱⁱⁱ) | 87.3(1) | O(2 ^{vii})–Mg(3)–O(4 ^{viii}) | 76.1(1) |
| O(2 ⁱ)–Mg(3)–O(4 ^{viii}) | 103.9(1) | O(2 ^{vii})–Mg(3)–O(7 ^{ix}) | 87.3(1) |
| O(2 ^{vii})–Mg(3)–O(7 ^{ix}) | 92.7(1) | O(4 ^v)–Mg(3)–O(4 ^{viii}) | 180.0(1) |
| O(4 ^v)–Mg(3)–O(7 ⁱⁱⁱ) | 86.0(1) | O(4 ^v)–Mg(3)–O(7 ^{ix}) | 94.0(1) |
| O(4 ^{viii})–Mg(3)–O(7 ⁱⁱⁱ) | 94.0(1) | O(4 ^{viii})–Mg(3)–O(7 ^{ix}) | 86.0(1) |
| O(7 ⁱⁱⁱ)–Mg(3)–O(7 ^{ix}) | 180.0(1) | | |

Table 6.4-5. Interatomic distances and bond angles (Å, Deg) [Continue]

| | | | |
|--|----------|--|----------|
| P(1)-O(3 ^x) | 1.555(3) | | |
| P(1)-O(4 ^x) | 1.551(3) | | |
| P(1)-O(6 ⁱ) | 1.528(2) | | |
| P(1)-O(7 ⁱ) | 1.517(4) | | |
| Mean | 1.538(3) | Distortion Index | 0.014 |
| O(3 ^x)-P(1)-O(4 ^x) | 107.1(2) | O(3 ^x)-P(1)-O(6 ⁱ) | 108.5(2) |
| O(3 ^x)-P(1)-O(7 ⁱ) | 107.9(2) | O(4 ^x)-P(1)-O(6 ⁱ) | 110.7(1) |
| O(4 ^x)-P(1)-O(7 ⁱ) | 110.2(2) | O(6 ⁱ)-P(1)-O(7 ⁱ) | 112.3(2) |
| | | Mean | 109.5(2) |
| <hr/> | | | |
| P(2)-O(1) | 1.563(3) | | |
| P(2)-O(2 ⁱ) | 1.548(2) | | |
| P(2)-O(5 ⁱ) | 1.498(4) | | |
| P(2)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 1.530(3) | | |
| Mean | 1.535(3) | Distortion Index | 0.014 |
| O(1)-P(2)-O(2 ⁱ) | 106.9(2) | O(1)-P(2)-O(5 ⁱ) | 108.8(2) |
| O(1)-P(2)-O(8 ⁱ) | 104.8(2) | O(2 ⁱ)-P(2)-O(5 ⁱ) | 109.8(2) |
| O(2 ⁱ)-P(2)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 112.0(1) | O(5 ⁱ)-P(2)-O(8 ⁱⁱⁱ) | 114.2(2) |
| | | Mean | 109.4(2) |

Symmetry codes: (i) $-x - 1, -y - 1, -z - 1$; (ii) $x + 1, y, z$;
 (iii) $x, y, z - 1$; (iv) $-x - 2, -y - 1, -z - 1$;
 (v) $x - 1, y, z - 1$; (vi) $-x - 1, -y - 1, -z$;
 (vii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (viii) $-x - 1, -y, -z + 1$;
 (ix) $-x, -y, z - 1$; (x) $x, y + 1, z$.

Table 6.4-6: Interatomic distances (Å) and values of the empirical bond valence in parentheses.

| ATOM | Mg(1) | Mg(2) | Mg(3) | P(1) | P(2) | Na | \sum_s |
|----------|--------------|------------------------------|------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|----------|
| O(1) | 2.121[0.316] | 2.046[0.369] | | | 1.563[1.172] | 2.585[0.135] 2.535[0.147] | [2.141] |
| O(2) | 2.132[0.309] | | 2.112[0.322] 2.112[0.322] | | 1.548[1.222] | 2.627[0.126] 2.551[0.143] | [2.123] |
| O(3) | 1.988[0.418] | 2.038[0.376] | | 1.555[1.198] | | 2.842[0.090] | [2.082] |
| O(4) | 2.045[0.370] | | 2.220[0.260] 2.200[0.260] | 1.551[1.212] | | 2.538[0.147] | [1.988] |
| O(5) | | 1.902[0.505] 2.933[0.079] | | | 1.498[1.407] | | [1.990] |
| O(6) | 2.046[0.369] | 2.077[0.346] | | 1.528[1.292] | | | [2.007] |
| O(7) | | | 2.031[0.381] 2.031[0.381] | 1.517[1.333] | | 2.429[0.177] | [1.891] |
| O(8) | 2.277[0.233] | 2.065[0.355] | | | 1.530[1.285] | 2.400[0.186] | [2.059] |
| \sum_s | [2.016] | [2.030] | [1.927] | [5.035] | [5.085] | [1.152] | |

6.4.5 構造記載

この構造は4配位の PO_4 四面体が互いに連結することなく独立に存在している monophosphate に分類する事ができる。構造中の独立なナトリウム原子は1つで一般位置に存在している。マグネシウム原子は結晶学的に異なる3つの位置を占めている。Mg(1)は一般位置にあり6配位をとる。Mg(2)は一般位置に存在し6配位を取る。Mg(3)は対称心(0,0,0)に位置し6配位をとる。P原子は独立に2種類存在し、それぞれが一般位置に存在している。単位胞中には6個の PO_4 四面体が存在している。

Mg(1)原子はO(1), O(2), O(3), O(4), O(6)およびO(8)によって6配位を受けている。この配位多面体におけるMg-Oの原子間距離は1.99 Åから2.28 Åの間である。Mg(2)原子はO(1), O(3), O(5)×2, O(6), およびO(8)によって6配位を受けている。この配位多面体におけるMg-Oの原子間距離は1.90 Åから2.93 Åの間である。対称心(0,0,0)に位置するMg(3)原子はO(2)×2, O(4)×2およびO(7)×2によって6配位を受けている。この配位多面体におけるMg-Oの原子間距離は2.03 Åから2.11 Åと2.22 Åである。

Na原子はO(1)×2, O(2)×2, O(3)×2, O(7), O(8)により8配位を受けている。この配位多面体でのNa-O原子間距離は、2.400~2.843 Åの範囲に収まっている。

P(1)原子はO(3), O(4), O(6)およびO(7)によって4配位を受けている。この4面体でのP-O原子間距離の平均値は1.538 Åで、1.517~1.555 Åの範囲に収まっている。LiebauのDistortion Indexは0.014である。P(2)原子はO(1), O(2), O(5), O(8)によって4配位を受けている。この4面体でのP-O原子間距離の平均値は1.535 Åで、1.498~1.563 Åの範囲に収まっている。LiebauのDistortion Indexは0.014である。これらの値は一般的な磷酸塩結晶中のP-O原子間距離の平均値1.54 Åに一致している。

6.4.6 配位多面体の連結様式

6配位のMg(1)とMg(3)はO(2)とO(4)を介して稜共有で結合している。Mg(3)は(0,0,0)に位置するためこの連結はMg(1)配位多面体-Mg(3)配位多面体-Mg(1)配位多面体となる。この連結の方向は体対角線方向である。Mg(2)とMg(1)はO(1)とO(6)を介して稜共有で連結している。さらにMg(2)同志はO(4)×2によって稜結合しており、これらのマグネシウム原子による連鎖構造が単位胞の体対角線方向に無限に連鎖している。リン原子が形成する4面体はこの無限構造ユニットをの間を接続する形で構造中に存在している。とくにMg(1)配位多面体とはO(1)とO(8)とを介して稜共有で結合している。Na原子は8配位を取ることから見ても、マグネシウム原子とリン原子の配位多面体の連結から構成されている構造の骨格をエネルギー的に安定化させる形で

単位胞内に位置していると考えられる。したがってクラスタータイプは

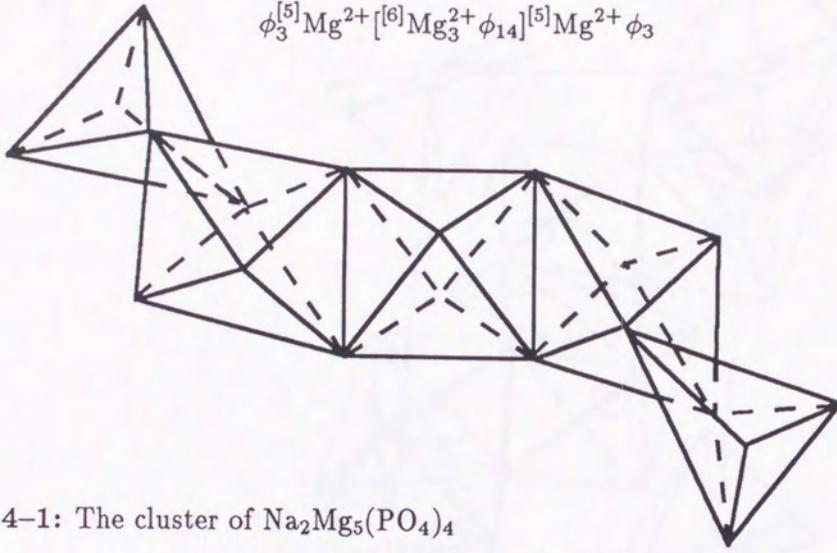
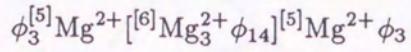


Fig. 6.4-1: The cluster of $Na_2Mg_5(PO_4)_4$

の有限クラスターとなる。

この結晶の OPLAA2 による各軸に対する投影図と ORTEP2 による三次元図, ステレオ投影図を示す。

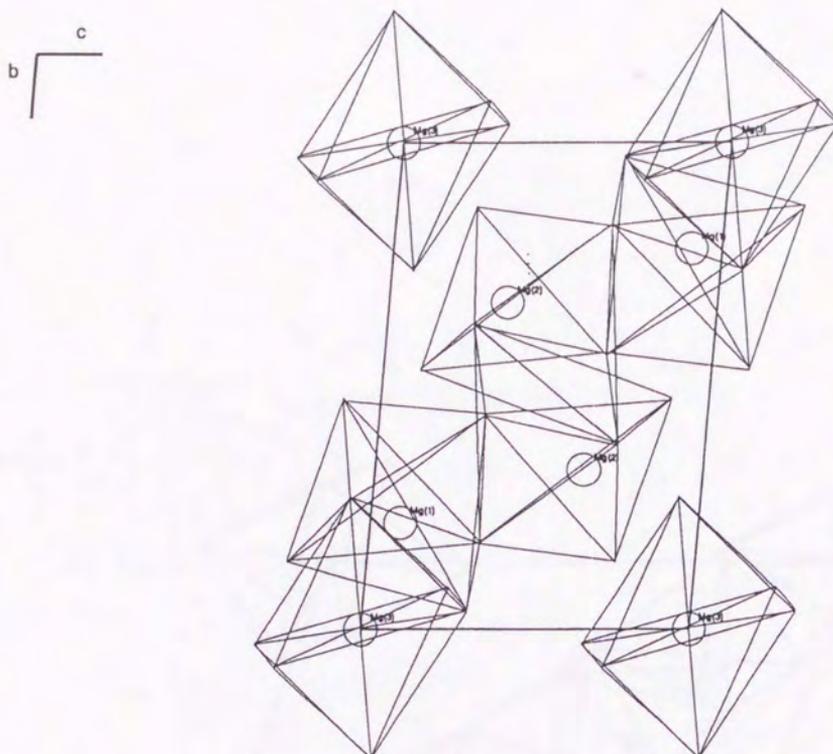


Fig. 6.4-2: *a* projection of $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$

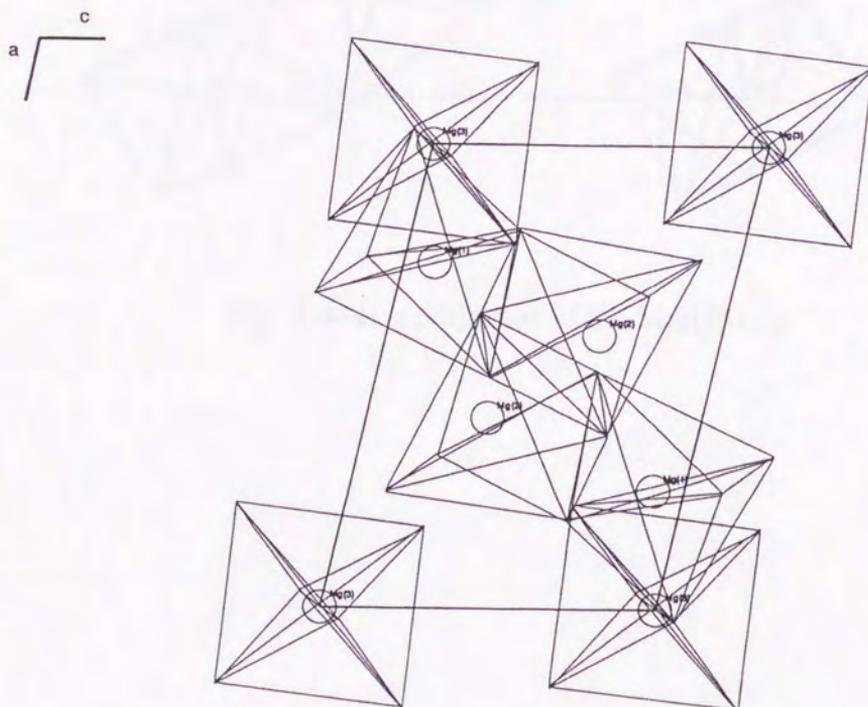


Fig. 6.4-3: *b* projection of $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$

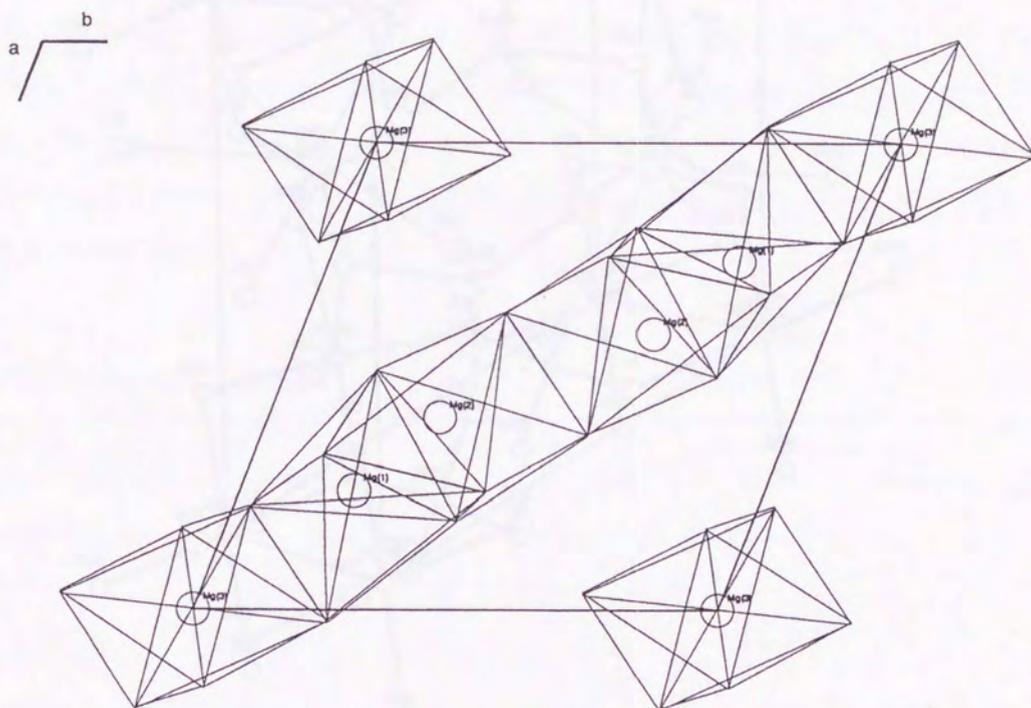


Fig. 6.4-4: c projection of $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$

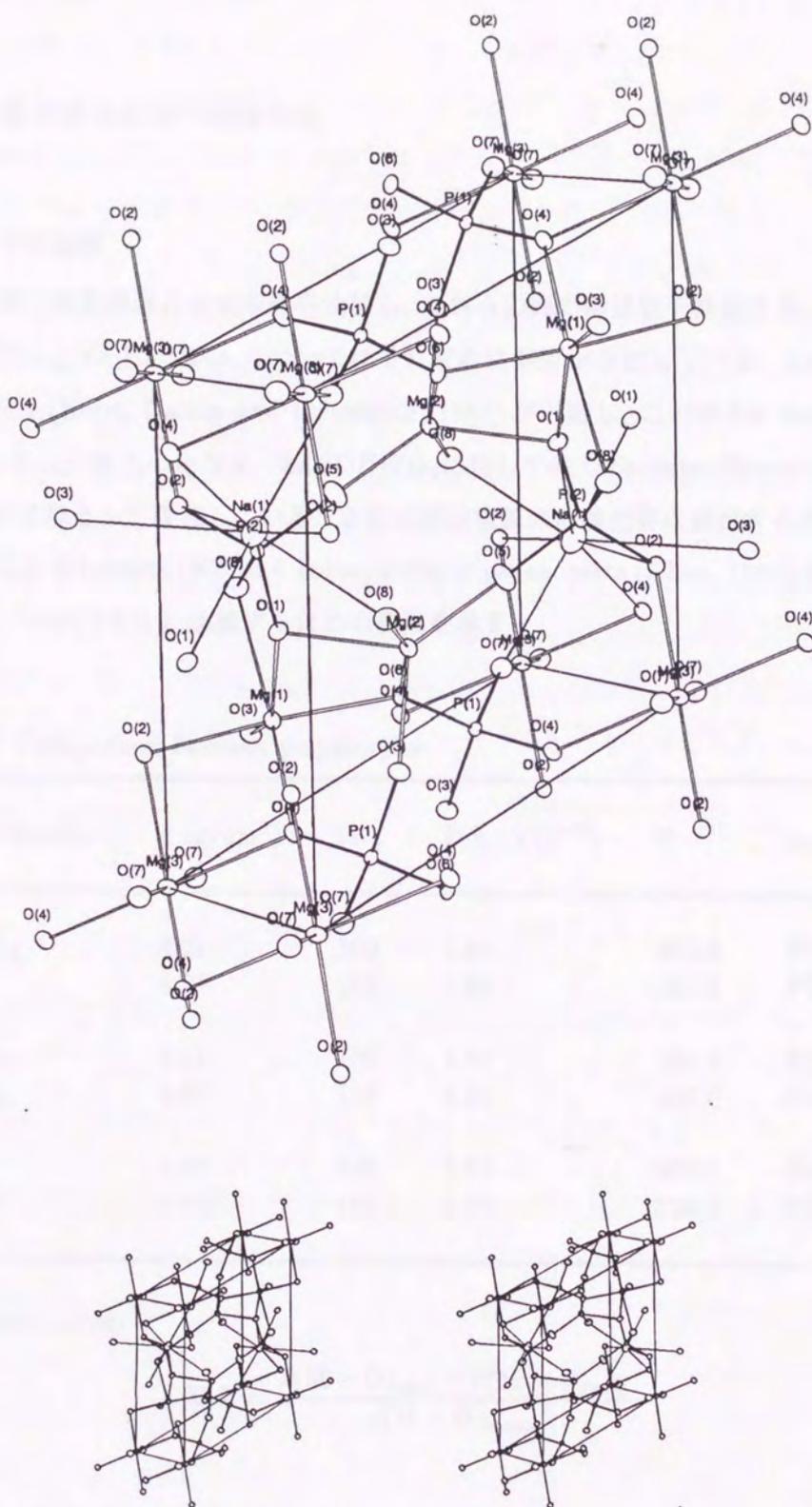


Fig. 6.4-5: ORTEP2 single and stereo paired projection of $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$

第7章 議 論

7.1 結晶構造の生成条件への依存性

7.1.1 多形間での比較

まず今回多形間で結晶構造と合成条件を比較し、これらの間の関連性を検討する。今回新たに合成した NaCuPO_4 と $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ についてはそれぞれに多形が存在している。 NaCuPO_4 に対しては $\alpha\text{-NaCuPO}_4$ (Kolsi, Qalton and Freundlich, 1981) が対応し、この観点からは NaCuPO_4 は $\beta\text{-NaCuPO}_4$ と呼ぶべきものとなる。 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ に対しては tarbuttite (Spencer, 1908, Cocco *et al.*, 1966) が多形として存在している。さらに磷酸塩鉱床の酸化帯に産出するモノ磷酸塩鉱物で同様の関係にある hopeite (Hill and Jones, 1976) と parahopeite (Chao, 1969) も同時に検討することにする。Table 7.3-1 に比較するための要素を示す。

Table 7.1-1: Comparison between polymorphs.

| Chemical Formular | d (g/cm ³) | % | D.I. ($\times 10^{-3}$) | V | Space Group |
|-------------------------------------|------------------------|-----|---------------------------|-------|--------------|
| $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ | 4.01 | 100 | 1.36 | 402.3 | $P2_12_12$ |
| tarbuttite | 4.21 | 105 | 1.50 | 191.1 | $P\bar{1}$ |
| $\alpha\text{-NaCuPO}_4$ | 3.61 | 100 | 1.89 | 334.3 | $P2_12_12_1$ |
| $\beta\text{-NaCuPO}_4$ | 3.96 | 110 | 3.65 | 305.7 | $P2_1/n$ |
| hopeite | 3.15 | 100 | 3.45 | 966.2 | $Pnma$ |
| parahopeite | 3.30 | 105 | 8.38 | 230.3 | $P\bar{1}$ |

D.I. : Distortion index.

$$\text{D.I.} = \frac{d(\text{M}-\text{O})_{\text{max}} - d(\text{M}-\text{O})_{\text{min}}}{d(\text{M}-\text{O})_{\text{mean}}}$$

まず $\alpha\text{-NaCuPO}_4$ とこの多形である $\beta\text{-NaCuPO}_4$ を比較する。 $\alpha\text{-NaCuPO}_4$ の合成条件は 1 atm, 密度は 3.61, 磷四面体の歪度は 1.89×10^{-3} であるが, $\beta\text{-NaCuPO}_4$ の合成条件は 2000 kg/cm² で

密度は 3.96, 燐四面体の歪度は 3.65×10^{-3} となった。この比較により, 燐酸塩鉱物は生成条件, 特に圧力をその結晶構造に鋭敏に反映させる傾向が強いことが分かった。

つぎに $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ と金属鉱床の酸化帯に産出する tarbuttite とを比較する。 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ は $200\text{kg}/\text{cm}^2$, 200°C と比較的低温条件で合成され, 密度 4.01, 燐四面体の歪度 1.36×10^{-3} であった。これに対して tarbuttite は密度 4.21, 燐四面体の歪度 1.50×10^{-3} である。この結果 tarbuttite の生成環境は今まで考えられていたものより高圧である可能性が示唆される。 tarbuttite の生成条件ではこのような高圧型の結晶構造は合成不可能で, その構造は PTC 条件以外の要因に影響を受けていると考えられる。既知の鉱物の多形 hopeite-parahopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の検討においても同様の結論が得られた。

このような要因の一つとして, 比較的深部で生成した硫化物等からの変化が上げられる。この事は酸化帯に産出する燐酸塩鉱物の場合, その場の生成条件よりも変化前の鉱物の生成条件が結晶構造に影響を及ぼしていることになる。この結果は結晶構造に対しては温度圧力条件よりもその鉱物が生成する機構論(カイネティクス)がより強く影響を及ぼす新しい例と考えられる。

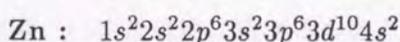
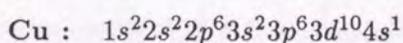
さらにこれらの相が持つ空間群を検討すると, 高圧型の結晶構造においては回転/らせん軸等の対称要素が消失しており, 結晶がより大きな歪みのもとで存在していると考えられる。

7.2 結晶構造の相互比較

7.2.1 クラスタタイプによる比較

モノ燐酸塩の多形間で構造の検討を行った結果, 結晶構造と生成時の圧力との間に密接な関係があることが判明した。次にこの点をクラスターにより系統的に取り扱うことで検討してみる。まず各結晶の格子定数と空間群, およびクラスタータイプを Table 7.2-1 に上げる

NaCuPO_4 と $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ は組成, 空間群が異なるが同じクラスタータイプに属する。各結晶における八面体クラスターの中心金属はそれぞれ Cu と Zn である。したがってこの二つの元素はモノ燐酸塩鉱物においては結晶化学的に同様の振る舞いを行っていることになる。Cu と Zn は原子番号が一つ異なるのみで, それぞれの orbital における電子の占有状態も,



とほぼ同様であることを考慮しても, 妥当な結果であると考えられる。さらに NaCuPO_4 と $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ におけるクラスター間の連結様式を比較する。 NaCuPO_4 では a 軸方向に伸びる無限

Table 7.2-1: Crystallochemical properties of each phosphates.

| Chemical Formular | Space Group | Cluster Type | V (Å ³) |
|---|----------------------------------|--|---------------------|
| Zn ₂ (OH)PO ₄ | P2 ₁ 2 ₁ 2 | ¹ _∞ [⁶ Zn ²⁺ φ ₄] | 402.3 |
| NaCuPO ₄ | P2 ₁ /n | ¹ _∞ [⁶ Cu ²⁺ φ ₄] | 305.7 |
| Zn ₂ NaH(PO ₄) ₂ | P $\bar{1}$ | [⁴ Zn ₂ ²⁺ φ ₇] | 361.2 |
| Na ₂ Mg ₅ (PO ₄) ₄ | P $\bar{1}$ | φ ₃ ^[5] Mg ²⁺ [⁶ Mg ₃ ²⁺ φ ₁₄] ^[5] Mg ²⁺ φ ₃ | 302.8 |

クラスター¹_∞[⁶Cu²⁺φ₄]をPO₄四面体が無限クラスターの伸長方向に対して垂直方向に連結することで構造の骨格が形成され、この間隙をナトリウム原子の配位多面体が最終的に埋めている。一方Zn₂(OH)PO₄ではやはりc軸方向に伸びる無限クラスター¹_∞[⁶Zn²⁺φ₄]をPO₄四面体が無限クラスターの伸長方向に対して垂直方向に連結することで構造の骨格が形成されている。この骨格の間隙を埋める配位多面体は、無限クラスターの中心に存在するZn原子とは全く異なる配位状態をもつZn原子の配位多面体である。この配位多面体がNaCuPO₄の構造組立においてNa原子の配位多面体が果たした役割を担っていると考えられる。

さらにZn₂(OH)PO₄では無限クラスターの中心金属がCuより1つ電子の多いZnであるため、このままでは各無限クラスターは静電的に負に帯電することになる。しかし、Zn₂(OH)PO₄では無限クラスターに水素原子が組み込まれ、水素結合を形成することでこのover chargeを解消していると考えられる。

Zn₂(OH)PO₄とNaCuPO₄の空間群を比較すると、Zn₂(OH)PO₄のクラスター¹_∞[⁶Zn²⁺φ₄]は2回回転軸がその中心を通過しているのに対して、NaCuPO₄のクラスター¹_∞[⁶Cu²⁺φ₄]の中心にはもはやこの回転軸は存在しない。空間群もこれに伴ってP2₁2₁2からP2₁/nへと低下している。合成条件はNaCuPO₄の方が高圧であるので、生成条件によってクラスターが変化してゆくと考えられる。

これらの点を考慮すると、NaCuPO₄とZn₂(OH)PO₄はクラスタータイプを用いて分類すれば、ほぼ同一の結晶構造に属するものといえる。しかしorbitalの電子占有状況が似通った元素をもつ化合物間で、同一のクラスタータイプを持つ結晶構造が一般的に出現する可能性は、これらの結果からは推定できない。

つぎに $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ においてはマグネシウム原子が六配位を取り、構造内の基本クラスターを形成している。しかし、このクラスター $\phi_3^{[5]}\text{Mg}^{2+}[\phi_{14}^{[6]}\text{Mg}_3^{2+}]\phi_3^{[5]}\text{Mg}^{2+}$ は3つの六配位マグネシウム多面体の両端に五配位マグネシウム配位多面体が位置し、無限クラスターを形成していない。これは $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ の空間群が $P\bar{1}$ であることに関係していると考えられる。 $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ の結晶構造は本来は六配位マグネシウム多面体の無限クラスターにより構成されるべきであったものが、合成時の圧力の効果により結晶構造内にひずみが入り軸対称要素が消失した結果、無限クラスターの分断が発生したものと考えられる。

Zn 原子や Mg 原子が常に六配位を取らないことは、Zn 原子については $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ の結晶構造内に五配位の Zn 原子が存在すること、Mg 原子については $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$ の結晶構造内では Zn が四配位を取っていることをみれば明らかである。

7.2.2 対称性の低下に伴うクラスタータイプの変換

つぎに同じ八面体で構成される $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, NaCuPO_4 , $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ のクラスタータイプとそれが伴う対称要素等を Table 7.1-2 に示し、結晶構造と生成条件の関係を検討する。

Table 7.1-2: Specifications of each cluster type.

| Chemical formular | Cluster type | Continuity | Symmetry element | V_E (\AA^3) |
|---|---|------------|------------------|--------------------------|
| $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ | $1_{\infty}^{[6]}\text{Zn}^{2+}\phi_4$ | infinite | 2-fold axis | 20.12 |
| NaCuPO_4 | $1_{\infty}^{[6]}\text{Cu}^{2+}\phi_4$ | infinite | inversion | 19.11 |
| $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ | $\phi_3^{[5]}\text{Mg}^{2+}[\phi_{14}^{[6]}\text{Mg}_3^{2+}]\phi_3^{[5]}\text{Mg}^{2+}$ | finite | inversion | 18.93 |

クラスタータイプで比較すると、この3つの結晶は圧力によるクラスタータイプ変換のモデルとなると考えられる。 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ から NaCuPO_4 への変換は、どちらも六配位無限クラスターであるが、 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ のクラスターが2回回転軸を伴っているのに対して NaCuPO_4 のクラスターは対称心のみとなっている。さらに圧力が加わると六配位無限クラスターにおいて周期的な分断が発生し、分断個所の配位多面体の配位数の変更が起きる。これは $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ のクラスター $\phi_3^{[5]}\text{Mg}^{2+}[\phi_{14}^{[6]}\text{Mg}_3^{2+}]\phi_3^{[5]}\text{Mg}^{2+}$ の両端が六配位でなく五配位の Mg 配位多面体によって終端されていることに対応する。つまり NaCuPO_4 におけるクラスタータイプは、生成圧力により六配位ク

ラスターのタイプが ${}^1_{\infty}[\text{Zn}^{2+}\phi_4]$ から $\phi_3\text{Mg}^{2+}[\text{Mg}_3^{2+}\phi_{14}][\text{Mg}^{2+}\phi_3]$ へと変換してゆく中間過程であると考えられる。

この点は Moore (1981) で導入された充填率の比較によっても裏付けられる。Table 7.1-2 には各結晶の充填率が上げられているが、その値は $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaCuPO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ の順に意味のある減少を示している。これは各結晶が持つ空間対称の低下の傾向とも一致している。

これらの事実は、結晶構造に対する生成条件、特に圧力の影響を多形間だけでなく化学組成の異なる結晶構造の間でも議論できることを示している。その際にはクラスタータイプだけでなく、それが伴う対称要素の検討と充填率の検討が必要である。モノ燐酸塩の結晶構造の系統化はこれらの事項を合わせて検討しなければならないと言える。

第8章 結 論

現存する鉱物の生成の温度圧力条件等がその結晶構造にどの程度影響を及ぼしているかを研究すれば、未知の鉱物の構造を調べるによりその生成条件を推定し、地下のどの程度の場所で生成したかを推定することが可能になる。その意味で両者の関係を調べることは鉱物学にとって重要である。従来より珪酸塩については地表より地下深部まで非常に広い範囲にまで適合した鉱物が生成し、その産出する範囲も広くまた種類も豊富であり、生成条件と結晶構造ないし物性との関係が詳しく研究されてきた。また酸化鉱物についてもほぼ同様の研究がなされている。しかし磷酸塩鉱物の場合その産状が極めて限定されその種類及び量も非常に少なく系統的議論を行うことは全く不可能であった。この場合磷酸塩について積極的に新相を合成し、その結晶構造を決定して生成条件と構造ないし物性との関係を検討することが必要になる。

このような状況の下、本研究では磷酸塩中、まず研究対象をモノ磷酸塩に限定し多形関係にある相の合成及び結晶構造の決定を行い、結晶構造と生成条件の相互関係の検討を行った。

このような検討を行う場合には、結晶構造を分類し系統的に取扱う必要がある。珪酸塩の場合、 Si(Al)-O_4 四面体の結合状態よる分類が一般的である。しかしモノ磷酸塩の場合全ての PO_4 四面体は独立に存在しているので同様の分類を行うことはできない。そこで本研究ではモノ磷酸塩をその結晶構造中の陽イオンが形成する配位多面体間の結合様式、すなわち陽イオンクラスタータイプにより分類し、系統的に取り扱うことを試みた。

本研究では、モノ磷酸塩において未知相の合成の可能性のある組成領域を検討し、数多くの未知相を新たに合成した。まず金属鉱床の酸化帯に産出する tarbuttite の多形を合成することを目指し、新相 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ を合成し、構造決定を行った。この相は $200\text{kg}/\text{cm}^2$, 200°C と比較的低温条件で合成され、密度 4.01, 燐四面体の歪度 1.36×10^{-3} であった。これに対して天然の tarbuttite は密度 4.21, 燐四面体の歪度 1.50×10^{-3} である。この結果 tarbuttite の生成環境は今まで考えられていたものより高圧でなければならないことになった。tarbuttite は鉱床の比較的深部で生成した硫化物が地表において変化したものと考えられているので、酸化帯に産出する磷酸塩鉱物の場合、その場の生成条件よりも変化前の鉱物の生成条件が結晶構造に影響を及ぼしていることになる。この結果は結晶構造に対しては温度圧力条件よりもその鉱物が生成する機構論(カイネティクス)がより強く影響を及ぼす新しい例と考えられる。同時に行った既知の鉱物の多形 hopeite-parahopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の検討においても同様の結論が得られた。なお $\text{Zn}(\text{OH})\text{PO}_4$ 合成の過程で得られた新相 $\text{Zn}_2\text{NaH}(\text{PO}_4)_2$ についても構造決定を行った。

一方既知の α -NaCuPO₄に対して多形関係にある相の合成を試みた結果、新相 β -NaCuPO₄を合成し、構造決定を行った。 α -NaCuPO₄の合成条件は1 atm、密度は3.61、リン四面体の歪度は 1.89×10^{-3} であるが、 β -NaCuPO₄の合成条件は2000 kg/cm²で密度は3.96、リン四面体の歪度は 3.65×10^{-3} となった。tarbuttiteとその多形との比較同様に後者の方が明らかに高圧相の特性を示し、生成条件との関連性を示す結果となった。

次にZn₂(OH)PO₄と β -NaCuPO₄の陽イオンクラスターを検討した結果それぞれがZn, Cuの八配位直線無限連鎖クラスターを持つことが判明した。どちらも同じクラスタータイプに属しているが、それぞれが持つ対称要素は2回回転軸と対称心であった。生成条件と結晶構造の間に何らかの関係があることが先程の検討結果から示唆されていたので、同様の八配位連鎖クラスターを持つ相を合成してこれらの2相と比較検討するために新相Na₂Mg₅(PO₄)₄を合成、構造解析を行った。Zn₂(OH)PO₄, NaCuPO₄, Na₂Mg₅(PO₄)₄をクラスタータイプと対称要素、充填率で検討した結果、クラスタータイプと合成圧力、すなわち生成条件との間に有意な関係が存在することが示唆された。このことは多形間以外でも生成条件と結晶構造との関連が議論できる可能性を示している。

以上を要約すると次の様になる。

- モノリン酸塩の場合は珪酸塩鉱物では結晶構造に影響の現れにくい2000 kg/cm²程度の圧力においてその構造に非常に大きく影響が現れる。
- 天然産のリン酸塩鉱物の生成条件についての以上の検討結果より、室温条件(例えば鉱床の酸化帯等)下で産出する鉱物についてもその生成条件が高圧相のものが存在することが明らかになった。
- 従来とは逆にモノリン酸塩鉱物の生成が、そのPTC条件よりも生成の機構論(カイネティクス)に強く影響を受け、またその検討は陽イオンクラスターによる結晶構造の系統的な取扱によって行える可能性がある。

以上が本研究によって明らかになった点である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始ご指導をいただきました岡山大学理学部 河原 昭先生に心より感謝いたします。

また研究過程において様々な相談に乗っていただいた岡山大学理学部逸見千代子先生と香原鎮雄先生に感謝いたします。

そして日々多くの協力をしてくださった研究室の皆さまに感謝します。

なお本研究における単結晶 X 線回折強度の測定には岡山大学共同利用 X 線回折装置を使用させていただきました。同施設の利用に対して感謝いたします。

参考文献

- [1] Bandy, M.C. (1938)
Mineralogy of three sulfate deposits of Northern Chile.
Am. Miner., **23**, 669-760.
- [2] Bauer, W.H. (1972)
Prediction of hydrogen bonds and hydrogen atom positions in crystalline solids.
Acta Cryst., **B28**, 1456-1465.
- [3] Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968)
Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides.
J. Geology, **76**, 382-403.
- [4] Brown, J.B. and Shannon, R.D. (1973)
Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides.
Acta Cryst., **A29**, 266-282.
- [5] Brown, I.D. and Wu, K.K. (1976)
Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences.
Acta Cryst., **B32**, 1957-1959.
- [6] Chao, G.Y. (1969)
Refinement of the crystal structure of parahopeite.
Zeit. Cryst., **130**, 216-266.
- [7] Cocco, G., Fanfani, L. and Zanazzi, P.F. (1966)
The crystal structure of tarbuttite, $Zn_2(OH)PO_4$.
Zeitschrift für Kristallographie, **123**, 321-329.
- [8] Effenberger, H. (1985)
Synthesis and crystal structure of $Na_5Cu_3(PO_4)_2(PO_4HPO_4)$.
Zeit. Cryst., **172**, 97-104.

- [9] Hill, R.J. and Hones, J.B. (1976)
The crystal structure of hopeite.
Am. Mineral, **61**, 987-995.
- [10] Jhonson, C.K. (1976)
ORTEPII Report ORNL-5138.
Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- [11] Karle, J. and Karle, I.L. (1966)
The Symbolic Addition Procedure for Phase Determination for centrosymmetric and Noncentrosymmetric Crystals.
Acta Cryst., **21**, 849-859.
- [12] Kabalov, Yu.K., Simonov, M.A., Yakubovich, O.V., and Academician Belov, N.V. (1973)
Crystal structure of a basic Na, An orthophosphate $\text{NaZn}_2[\text{PO}_4[\text{PO}_3(\text{OH})]$.
Sov. Phys. Dokl., **18**, No.10, 627-628.
- [13] Kavalov, Yu.K., Yakubovich, O.V., Simonov, M.A. and Belov, N.V. (1975)
X-ray study of a group of synthetic Fe-Zn-Na phosphates.
Sov. Phys. Crystallogr., **20**, 91-92.
- [14] Kawamura, K. and Kawahara, A. (1980)
CCPC
Calculation of coordination polyhedra
- [15] Kawamura, K. and Kawahara, A. (1984)
OPLAA2
Atom Plotting Program
- [16] Kolsi, A.W., Quarton, M. and Freundlich, W. (1981)
Crystallochemical and structural study of double orthophosphates NaBPO_4 ($B=\text{Cu}$, Pb , Ba).
Ann. Chem. (Paris), **6(5)**, 411-418.
- [17] Liebau, F. (1985)
Structural Chemistry of Silicate.
Springer-Verlag, Berlin.

- [18] Main, P. Woolfson, M.M. and Germain, G. (1971)
MULTAN
A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures
- [19] Mason, B. (1966)
Principles of Geochemistry, 3rd Ed..
John Wiley & Sons, New York.
- [20] Moore, P.B. (1974)
Structural hierarchies among minerals containing octahedrally coordinating oxygen.
II. Systematic retrieval and classification of octahedral edge-sharing clusters: an epistemological approach.
Neuws Jahrb Miner. Abhand., **120**, 205-227.
- [21] Moore, P.B. (1980)
The natural phosphate minerals: Crystal chemistry. Second international congress on phosphorus compounds (April 21-25; Boston) proceedings.
Institut Mondial du Phosphate, , 105-130.
- [22] Moore, P.B. (1981)
Complex crystal structures related to glaserite, $K_3Na(SO_4)_2$: Evidence for very dense packings among oxysalts.
Bull. Soc. Fr. Minér. Crystallogr., **104**, 536-547.
- [23] Nakamura, and Kushiro (1970)
Revised empirical α -factor for rock forming minerals..
Contr. Min. and Pertol., **26**, 265-275.
- [24] Nancollas, G.H. (1974)
The growth of crystals from solution.
Adv. Colloid Interface Sci., **10**, 215-252.
- [25] Owens, J.P., Altshuler, Z.S. and Berman, R. (1960)
Millisite in phosphorite from Homeland, Florida.
Am. Miner., **45**, 547-561.

- [26] Patterson, A. L. (1934)
A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.
Phys. Rev., **46**, 372-376.
- [27] Quarton, M. and Kolsi, A.W. (1980)
Structure de l'Orthophosphate Double $\text{NaCuPO}_4\text{-}\alpha$.
Acta Cryst., **C39**, 664-667.
- [28] Rigaku Corporation (1991)
AFC/MSD diffractometer control system.
Rigaku Corp., Tokyo, Japan.
- [29] Sakurai, T. (eds) (1971)
UNICS : Universal Crystallographical Computation Program System
Crystallographical Society of Japan
- [30] Sayer, D. (1952)
The Squaring Method: a New Method for Phase Determination.
Acta Cryst., **5**, 60-65.
- [31] Spencer, L.J. (1908)
On hopeite and other zinc phosphate and associated minerals from Broken Hill mines, North-West Rhodesia.
Mineralogical Magazine, **15**, 1-38.
- [32] Zeibold, T.O. and Ogilvie, R.E. (1964)
An empirical method for electron microanalysis.
Anal. Chemistry, **36**, 322-327.

