



Title	Effect of the neighboring cation-cation interaction on garnet structure
Author(s)	中塚, 晃彦
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39976
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	中 塚 晃 彦
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 9 3 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科物理学専攻
学 位 論 文 名	Effect of the neighboring cation-cation interaction on garnet structure (ガーネット構造に及ぼす近接陽イオン間相互作用の効果)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山中 高光 (副査) 教 授 武居 文彦 教 授 河原崎修三 教 授 松田 准一 助教授 吉朝 朗

論 文 内 容 の 要 旨

これまで、ガーネットの結晶構造は陽イオンのサイズのみによって支配されていると考えられてきた。しかし、大部分のガーネット化合物の格子定数の組成依存性は Vegard 則から逸脱する。このことは、ガーネット構造の決定要因として、陽イオンのサイズの効果以外の要因も考えなくてはならないことを示している。この考えに基づいて、 $Y_3Fe_{6-x}Ga_xO_{12}$ (Y-Fe-Ga系) 及び $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (Y-Al-Ga系) ガーネット固溶体を取り上げて、単結晶 X線精密構造解析 (平均構造) や EXAFS 法 (局所構造) により、それらの結晶化学を通じてガーネット構造の決定要因を明らかにすることを試みた。これらガーネット固溶体は、陽イオンのサイズの効果だけでは説明できない現象をもつ顕著な例である。すなわち、Y-Fe-Ga系ガーネット固溶体は、その格子定数の組成依存性が Vegard 則から逸脱する顕著な例であり、Y-Al-Ga系ガーネット固溶体は、陽イオンのサイズ効果では説明できない陽イオン分布を示すことが知られている。両固溶体で得た知見に基づいて、重要な地球深部物質であるメージャライト固溶体の結晶化学を論じた。これらガーネット固溶体の陽イオン分布・格子定数・原子間距離・配位環境・原子の熱振動・陽イオン-酸素間結合の化学結合性等を詳細に検討した。Y-Fe-Ga系では、組成 $x=1.6$ 及び 3.8 付近で陽イオン分布の傾向が変化するという新しい結果を得た。この陽イオン分布は、EXAFS 及び XANES の解析からも確められた。各配位多面体の歪みの解析から、この陽イオン分布の傾向の変化は近接陽イオン間の静電的な反発相互作用によるエネルギー的な不安定化によって生じると解釈される。この陽イオン間相互作用は、格子定数の変化や原子の熱振動の様子にも表れており、特に、原子の熱振動は 4 配位席と 8 配位席間で制限され、この陽イオン間で相互作用が最も大きいと考えられる。EXAFS 法から求められる熱振動の変位相関関数の大きさからも、4 配位席と 8 配位席の陽イオン間で相関の大きな局所振動をしていることがわかった。Y-Al-Ga系では、Al よりイオン半径の大きな Ga が 4 配位席を優先するというイオンモデルに反した陽イオン分布を示す。この陽イオン分布に伴い、近接陽イオン間の静電的な反発相互作用は減少していき、エネルギー的に安定化していくと考えられる。Y-Fe-Ga系及び Y-Al-Ga系とも、陽イオン分布やその他の構造変化は、陽イオン間の斥力と密接に関係し、ガーネット構造の安定化の重要な役割を果たしているという新しい知見を得た。メージャライト固溶体 ($Mg_3(Mg_xSi_xAl_{2-2x})Si_3O_{12}$) は、組成変動に伴い $x=0.9$ 付近で立方晶から正方晶へ対称性を変化させることが知られている。この系の固溶体の単結晶合成に初めて成功し、単結晶 X線構造解析を行ったところ、これまで、立方晶であるとされてきた組成領域である $x=0.3$ 付近で新たな対称性 (空間群: $I4_1/acd$) をもつ相境界が発見され、このメージャライト固溶体は、組成変動に伴う一連の対称性変化 ($Ia\bar{3}d \rightarrow I$

$4_1/acd \rightarrow I 4_1/a$)を示す。上記の陽イオン間相互作用に基づいてこの低対称化の原因を、検討したところ、低対称化に伴う site 分裂の様式から、空間群 $Ia\bar{3}d$ から $I 4_1/acd$ への低対称化は、陽イオン間相互作用によって引き起こされる分極作用が示唆される。

論文審査の結果の要旨

機能材料物質や地球内部物質として注目されるガーネット構造は $X_3Y_2Z_3O_{12}$ の構造式 (X, Y, Z は 8, 6, 4 配位席) を持ち、色々な固溶体が存在する。 X 線単結晶構造解析から $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ の立方晶 ($Ia\bar{3}d$) の構造は単純に Y, Z 席に分布する陽イオンの電荷とイオンサイズのみに依存せず、陽イオン間の相互作用に起因することを明らかにした。

また地球深部で重要物質であるメージョライト $Mg_3(Mg_xSi_xAl_{2-2x})Si_3O_{12}$ 固溶体の単結晶を高圧高温合成実験 (20 GPa, 2000°C) に成功し、構造解析結果から組成変動にともなって、立方晶から正方晶 ($I 4_1/acd$) に、さらに低対称の ($I 4_1/a$) に変化することを新しく見出し、結晶化学的観点からその妥当性を解明した。

以上の成果は、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。