

イーリマイト関連化合物の結晶構造と電子密度分布

(名工大院) ○市川 聡・浅香 透・福田 功一郎

【緒言】イーリマイト ($\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$) は、環境調和性の高いビーライト・イーリマイトセメントの主要な構成鉱物であり、広義のソーダライト ($\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{Cl}$ 、立方晶系、空間群 $P43m$ 、格子定数 $a_c \approx 0.92\text{nm}$ 、 $Z = 2$) と等価な結晶構造を有する。 TO_4 四面体 ($T = \text{Si}^{4+}$ 、 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Fe^{3+}) が頂点共有してフレームワークを形成し、フレームワーク内には、 Na^+ や K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} などの陽イオンや、 Cl^- や S^{2-} 、 SO_4^{2-} などの陰イオンが含まれる。イーリマイトは、 $743 \pm 5\text{K}$ で立方晶系 (空間群 $P43m$) から立方晶系 (空間群 $\bar{I}43m$) へ相転移し、 S 原子に配位する O 原子が位置不規則性を示すことが報告されている[1-3]。原子配列に不規則性を有する無機化合物の結晶構造は、しばしば分割原子モデルで表される。従来、XRPD では分割原子モデルの構築は極めて困難であったが、最大エントロピー法 (MEM) と MEM に基づくパターンフィッティング (MPF) 法の併用により、構造モデルのバイアスが取り除かれた3次元電子密度分布 (EDDs) を決定できるようになった。この EDDs の3次元可視化により、不規則構造モデルを比較的容易に構築できる。本研究では、 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ の高温安定相の不規則構造を明らかにした。

【実験方法】化学量論組成の試薬 SrCO_3 と Al_2O_3 、 SrSO_4 を混合し、 1723K で2時間焼成して試料を得た。ブラッグ-ブレンターノ光学系のX線粉末回折装置 ($\text{CuK}\alpha_1$) を用いて、 573K でのXRPDパターンを収集した。DTA で 1173K までの熱的挙動を調査した。 $298 - 773\text{K}$ までの温度範囲で、高温ラマンスペクトルを収集した。

【結果と考察】全ての回折線は、格子定数 $a \approx 0.943\text{nm}$ の立方格子で指数付けできた。直接法で初期構造モデル (空間群 $\bar{I}43m$) を導出し、リートベルト法で構造パラメータを精密化したところ、 S 原子に配位する O 原子の等方性原子変位パラメータの値が異常に大きな値を示した。対応する EDDs の等値曲面が、 $\text{O}2$ 席の周囲で3つに分割されることから、 $\text{O}2$ 位置を3回回転軸の周囲で3箇所に分割 (Wyckoff 位置を $\text{O}2b$ 席の $8c$ から $\text{O}2a$ 席の $24f$ へ変更) した不規則構造モデルを構築した。この構造モデルを基にしてMPF法で求めた EDDs は、分割原子位置と極めて調和的であり、構造モデルの妥当性が確認できた (Fig. 1)。

991cm^{-1} 付近のラマンバンドは、 SO_4 四面体の対称伸縮振動に帰属される。この半値幅の温度変化を観測した (Fig. 2a)。DTA で決定した相転移温度 (524K) 付近では、温度上昇に伴い半値幅は連続的に増大した (Fig. 2b)。

【参考文献】

- [1] A. Cuesta et al., *Chem. Mater.*, **25**, 1680–1687 (2013). [2] O. Andac et al., *Cem. Concr. Res.*, **6**, 57–60 (1994). [3] D. Kurokawa et al., *J. Solid State Chem.*, **215**, 265–270 (2014).

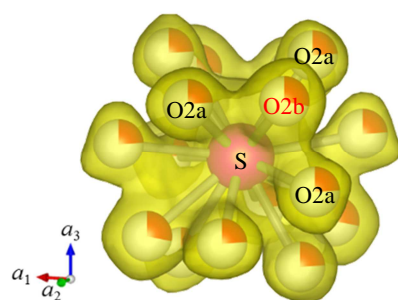


Fig. 1. EDDs of the SO_4 tetrahedron determined after 2 REMEDY cycles.

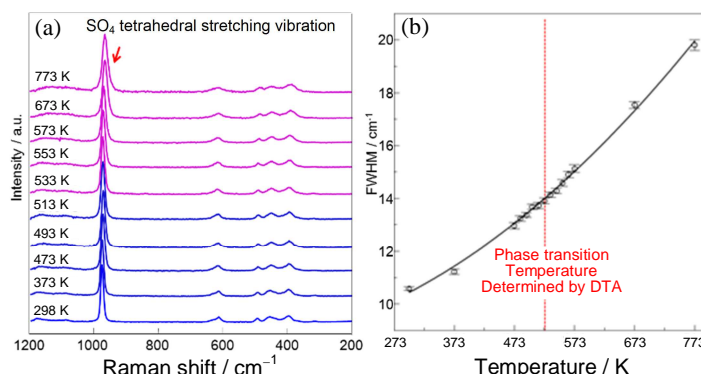


Fig. 2. (a) Temperature evolution of the Raman spectra from 298 to 773 K and (b) temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) of the Raman band corresponding to the SO_4 internal stretching mode (ν_1) for $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$.