

バナジン酸アルカリ金属 に関する研究

1987

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第53号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究概要	1
1.2 研究グループ構成員	2
1.3 バナジン酸塩研究会	2
1.4 執筆分担	2
2. LiV_2O_5 — V_2O_4 — V_2O_5 系の相平衡と結晶構造に関する研究	3
2.1 相 平 衡	3
2.2 $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ の構造	8
3. バナジン酸アルカリ金属の構造に関する研究	16
3.1 $M_3\text{VO}_4$ 型化合物とその水和物の構造	17
3.2 $M_4\text{V}_2\text{O}_7$ 型化合物とその水和物の構造	22
3.3 $M_5\text{V}_3\text{O}_{10}$ 型化合物とその水和物の構造	29
3.4 $M\text{VO}_3$ 型化合物の構造	31
4. 変調構造と超空間群に関する研究	38
4.1 斜長石と NaNO_2 の変調構造	38
4.2 超空間群	40
5. 電子線照射損傷による構造変化に関する研究	50
5.1 V_2O_5 の電子線照射損傷	50
5.2 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の電子線照射損傷	52
5.3 β -アルミナ関連化合物の電子線照射損傷	54
6. リチウムバナジウムブロンズの電子イオン混合導電性に関する研究	65
6.1 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の電子常磁性共鳴	65
6.2 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の核磁気共鳴	68

7. 残された問題と将来への展望	71
8. 研究成果	72
8.1 発表論文	72
8.2 試料提供	73
8.3 受賞	73

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

バナジン酸アルカリ金属は、ゲルマン酸塩研究グループの解散にともなって、再編成後の研究課題として、同研究グループの構成員有志によって共同提案されたものである。5価のバナジウムを含む酸化物擬二成分系の相平衡については、既に多くの研究があつて、アルカリ金属、アルカリ土類金属などのバナジン酸塩も多数知られ、その構造の解析も進んではいたが、まだ多くの未知の分野が残されていた。4価のバナジウムのバナジン酸塩又は複酸化物は、知られているものの数も少く、酸素分圧制御下の実験、あるいは、密閉系での実験を必要とするこゝもあつて、研究がおくられていた。物性物理学の面では、電池の電極材料の候補として注目されていたリチウムバナジウムブロンズの電子イオン混合導電性が興味ある研究対象であつた。詳細な報告に先立って、バナジン酸アルカリ金属の相平衡、構造及び物性に関する研究、並びに、ゲルマン酸塩研究グループより継承した超空間群に基づく変調構造解析に関する研究及び電子線照射による無機物質の構造変化に関する研究の概要を述べる。

相平衡の研究では、 LiV_2O_5 — V_2O_4 — V_2O_5 系の923Kにおける相平衡図を作成した。電池の電極材料の候補であつたブロンズ相を含む LiV_2O_5 — V_2O_5 部分系には、既にほぼ完全に解明されていたが、他の領域については、ほとんど未知のまま残されていたものである。本研究により、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 組成の4種の既知化合物の存在が確認されると共に、 β 及び β' — $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と構造的に密接に関連する β — $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ など4種の新化合物が発見された。これらの化合物の化学組成は、既知のものも含めて、一般式 $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ で表わされ、その構造は V_3O_5 組成の層状の構造単位が、単位周期につき1個又は2個の酸素原子を共有する形で結合することにより構成されている。 n は単位胞に含まれる構造単位の数、 m は、2個の酸素原子による結合の数である（但し、V/O比が約分できるときは、

約分して得た式を採用する）。

通常、バナジン酸塩と言へば、狭義には、5価のバナジウムの酸素酸の塩を意味する。構造に関する研究においては、アルカリ金属のバナジン酸塩及びその水和物を合成して構造を決定すると共に、 Na_3VO_4 の高温相についても構造を検討した。また、 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から β — NaVO_3 へのトポクティックな脱水過程を追跡し、後者の構造を解析することにより、脱水過程を構造的に解釈した。

超空間群に基づく変調構造の解析は、典型例への成功裡の適用によって、既にその有効性を実証したところであるが、本研究では、現在注目されている斜長石と NaNO_2 の変調構造にこれを適用し、この方法の実用性を確認した。前者は、パラメーターが多く、初期値が正しい構造にかなり近くないと収束が難しいが、原子間距離に関する拘束条件を罰則関数の形で付加すると、この困難が除かれることを示した。さらに、本法を用いるにあたって必要となる超空間群に関する知識の欠如が本法の普及を阻害する可能性があることを考えて、通常の構造解析で用いられる空間群の図表(International Tables for X-ray Crystallography)に対応する超空間群の図表を作成すべく、4次元超空間群の電子計算機による導出を行い、これらが775個存在することを明らかにした。作図の準備として、4次元超空間群に現われる各対称要素を表現する記号を考案した。

材料の放射線照射による損傷の機構の基礎的解明に資すべく、透過型電子顕微鏡を用いて、材料の電子線照射損傷の過程を直接観察する研究を行っている。今回は、 V_2O_5 及び $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と β '''アルミニオ型の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{FeO} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$ をとりあげた。電子線照射による組成・構造の変化は、①電子線による励起効果や温度上昇によるアルカリイオンの表面への拡散、②表面でのアルカリ金属の蒸発、③酸素イオンの放出、④遷移金属イオンの価数の変化などの複雑な組み合わせで引き起こされる。 V_2O_5 では、初期に酸素がわずかに放出されて、酸素空孔が生じ、その規則

配列が起きるが、元の V_2O_5 の基本構造と結晶の外形は保たれる。しかし、さらに照射を続けると、低原子価酸化物への変化を示す急激な体積収縮と回折像の変化が見られる。これに対して $Li_xV_2O_5$ では、Liと酸素の放出が同時に進行するために、照射の初期から大きな構造変化が見られる。六方晶の β 及び β''' -アルミナは、菱面体晶の β'' 及び β'''' に比較して損傷が生じにくいとされていたが、同型のカリウムフェライトでは損傷が生じ、 β''' アルミナ自身も条件によっては損傷を受けることが分かった。本研究はその機構の解明を目的とするものである。

物性については、 $Li_xV_2O_5$ の電子イオン混合導電性を調べる研究を行った。Li原子がイオン化し、超イオン導電性を示すと同時に、余剰の電子をバナジウム原子に与え、この電子がバナジウム原子の間をホッピング運動することによって電子伝導が起きるとされている。 V_2O_5 の粉末及び集光式浮遊帯域法により育成した単結晶に、インターカレーションによってLiを注入して合成した試料について、 7Li 核のNMR緩和時間の温度依存性を測定し、Liイオンと電子の運動を分離して観測した。これらの運動の様子は、試料の組成(x の値)にも依存する。また、 V^{4+} のESR測定によって、余剰電子がバナジウム原子に局在し、 $V^{5+}-V^{4+}$ 間をポッピング運動していることを確認した。

1.3 バナジン酸塩研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	57. 5. 8	層状物質へのリチウムイオンのインターカレーション	長沢 博 (筑波大学助教授, 客員研究官) 大貫 惇睦 (筑波大学講師) 磯谷 順一 (図書館情報大学助教授)
2	59. 7. 25	スピネル及び関連物質に関する最近の研究	A. Navrotsky (米国アリゾナ州立大学教授)
3	61. 4. 22	準結晶の構造	小川 泰 (筑波大学助教授) 栗山 昌郎 (NBS, 高エネ研放射光実験施設) 堂寺 知成 (東京大学大学院) 二宮 敏行 (東京大学教授) 竹内 伸 (東京大学教授) 木村 薫 (東京大学助手) 井野 博満 (東京大学教授) 渡辺 泰成 (理化学研究所) 仙場 浩一 (NTT茨城電気通信研究所)
4	61. 9. 9	高分解能電子顕微鏡像の画像処理	W. O. Saxton (英国ケンブリッジ大学)

1.2 研究グループ構成員

バナジン酸アルカリ金属 (M_xV_yO) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第11研究グループ	昭和57年発足
総合研究官	加藤克夫 (57年4月~62年3月)
主任研究官	山本昭二 (57年4月~62年3月)
	内田吉茂 (57年4月~62年3月)
	松井良夫 (57年4月~62年3月)
	(58年10月主任研究官)
	室町英治 (57年4月~62年3月)
	(60年12月主任研究官)
客員研究官	桂 敬 (57年4月~62年3月)
	(東京工業大学名誉教授)
	長沢 博 (57年4月~62年3月)
	(筑波大学教授)

1.4 執筆分担

第1章	加藤 克夫
第2章	室町 英治
	加藤 克夫 (2・2)
第3章	加藤 克夫
第4章	山本 昭二
第5章	松井 良夫
第6章	内田 吉茂
第7章	加藤 克夫

2. LiV_2O_5 — V_2O_4 — V_2O_5 系の相平衡と結晶構造に関する研究

化学式, $M_x\text{TO}_y$ で示される酸化物でアルカリ金属などの原子 M が, 遷移金属 T に電子を与えることにより, 高い電気伝導度と特有の金属光沢を示す一連の物質を遷移金属ブロンズと呼んでいる。 T がバナジウムの場合これを, バナジウムブロンズと呼ぶのであるが, M の種類及び量により, 多様な結晶構造を有する多くのブロンズ相が存在する。本章では, M がLiの場合に出現するブロンズ相, 及びそれらの結晶構造について述べる。ブロンズ相は, 一般に高い電気伝導度で特徴づけられるが, リチウムバナジウムブロンズの場合, 同時にリチウムイオン伝導体でもある。このように混合伝導を示す物質は, 二次電池の電極材料として注目を集めている。本章の研究は, 新しい電極材料の探索という重要な課題に対して基礎的なデータを提供するものと考えられる。

2.1 相平衡²⁰⁾

リチウムバナジウムブロンズについての従来の研究によれば, Li_2O — V_2O_4 — V_2O_5 系内に少なくとも5個のブロンズ相が確認されている。その内4個までが $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ という一般式で示されるものである。これらは x の大きさにより, α ($0 \leq x \leq 0.04$), β ($0.22 \leq x \leq 0.37$), β' ($0.44 \leq x \leq 0.49$) γ ($0.88 \leq x \leq 1$)^{1,2)}相と呼ばれており, いずれもリチウムの量に関して幅を持つ不定比化合物である。 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の線上からはずれて存在する5番目のブロンズ相, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ³⁾は κ 相と呼ばれており, やはり不定比性を持っている。(不定比性はバナジウムブロンズ一般に見られる特徴である。)これらのブロンズ相の結晶構造は解明されており, α 相は, 酸化バナジウム V_2O_5 の層間にLiが挿入された構造を持つのに対して¹⁾ β , β' 相^{1,2)} γ 相³⁾では, バナジウムと酸素の作る骨格構造が V_2O_5 のそれとは大きく異ってくる。

上述のように, Li_2O — V_2O_4 — V_2O_5 系において, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ で示される線上については, 完全に解明されていると考えても良いが, 他の領域, 特によ

り還元側の領域についてはほとんど手つかずに残っている。わずかに $\text{Li}_x\text{V}_{30}\text{O}_{71+y}$ ($1.5 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 1.8$)⁶⁾, $\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ⁷⁾の2つの相が報告されているが, その正否は明らかではない。以下に述べるように我々はこの未解明領域について, 相平衡実験を行い検討を加えた。

2.1.1 実験

出発物質として773Kで一日仮焼した V_2O_5 (99.99%) Li_2CO_3 (99.99%)を使用した。 LiVO_3 を V_2O_5 と Li_2CO_3 から固相反応法により合成し, V_2O_3 は V_2O_5 を水素ガス還元することにより得た。 V_2O_4 は V_2O_3 と V_2O_5 の混合物を石英封管中で加熱して合成した。さらに定比のブロンズ相 LiV_2O_5 を, 上記の LiVO_3 と V_2O_4 とから, $2\text{LiVO}_3 + \text{V}_2\text{O}_4 = 2\text{LiV}_2\text{O}_5$ の反応に基づき, 石英管封入法により合成した。 V_2O_5 , V_2O_4 , LiVO_2 の3つの化合物を適当な割合に混合し, その混合物を N_2 気流中423Kで数時間乾燥し, 石英管内に封入した。相平衡実験は 923 ± 2 Kで48~72時間, 加熱することにより行ない, 生成物は, 粉末X線回折法($\text{CuK}\alpha$ 線)を用いて同定された。図1に示されるように約70種類の混合物が加熱され同定された。

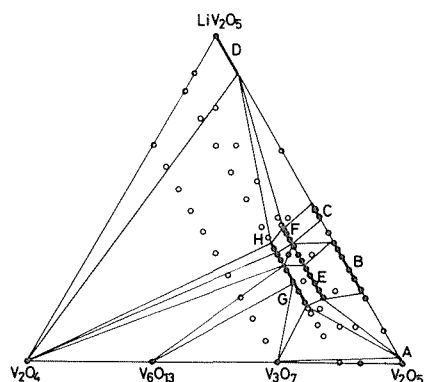


図2.1 LiV_2O_5 — V_2O_4 — V_2O_5 系の923Kにおける相図
(A: α — $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, B: β — $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$,
C: β' — $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, D: γ — $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$,
E: β — $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$, F: β' — $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$,
G: β — $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$, H: β' — $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$)

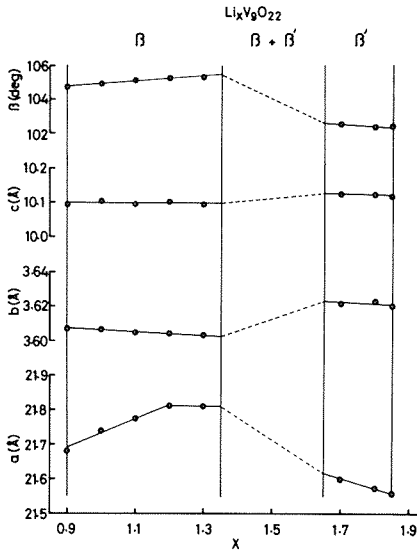


図2.3 $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ における x と格子定数の関係

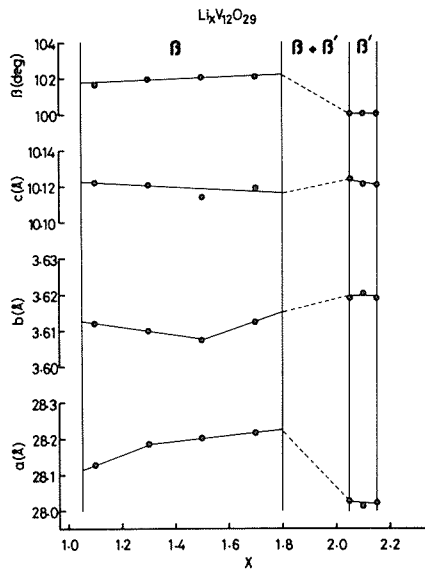


図2.4 $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ における x と格子定数の関係

O_{22} , $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ 共に, β , β' 相の間で格子定数の飛びが見られ, β と β' 相の二相共存領域が認められるのである。これも β -, β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の結果^{1,2)}と対応している。表2.1~2.5に代表的物質の格子定数と粉末X線回折データを示す。

上述した新ブロンズ相及び β -, β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の組成と構造から, それらがいわゆる, ホモログスなブロンズ相群を作っていることがわかる。すな

わち, これらの化合物は, 一般式 β -, β' - $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ ($n \geq m$)で表わすことが可能である。実際に, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$, $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ に対応して, n, m の組み合わせは(1, 0), (3, 1), (2, 1)となる。923Kにおいては, この三種の組み合わせしか実現されていないが, 他の温度領域については, 別の組み合わせが実現する可能性がある。

今回の結果と以前の研究を比較検討することは有用である。第一に, $\text{Li}_x\text{V}_{30}\text{O}_{71+y}$ ⁶⁾という相は, 今回の実験では確認されなかった。恐らく我々の発見したブロンズ相の一つを誤認したものであろう。次に, $\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ という組成の結晶が電気化学的方法により合成されているが⁷⁾, 粉末X線回折パターンを比較すると, 前述した β -, β' - $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ とは, 全く異った化合物である可能性が強い。少なくとも923Kにおいては, この物質($\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{O}_{29}$)は安定相ではないと考えられる。

第三に, 何人かの研究者により, " β - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ "は, 高濃度の酸素欠陥を含みうるということが指摘されて来た^{9,10)}。すなわち, β - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ において, y は $0 \leq y \leq 0.2$ 程度の値を取ると報告されている¹⁰⁾。 β - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ が電子イオン混合伝導体として代表的な物質であることを考えると, この指摘は見すごすことができないものである。我々の結果は明らかにこのような高濃度の酸素欠陥の存在を否定するものである。 $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ を $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{4.83}$ と変換してみると, 上述の化学式の限界組成($\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ で $y=0.2$ の時)に極めて近いこと, β -, β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の粉末X線回折パターンが, $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$, $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ のそれと良く似ていること, さらに, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は, 窒素気流中でも容易に還元されて $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ もしくは $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ を生じることを考え合わせると, 以前の報告は誤った解釈に基づいていると考えられる。

表2.1 β - $\text{Li}_{1.3}\text{V}_9\text{O}_{22}$ の粉末X線回折データ

h	k	l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I_0
1	0	0	20.92	21.04	1
2	0	0	10.49	10.52	2
0	0	1	9.720	9.737	12
3	0	0	7.003	7.013	100
3	0	$\bar{1}$	6.563	6.573	2
4	0	$\bar{1}$	5.239	5.243	1
3	0	1	5.083	5.089	2
0	0	2	4.860	4.868	3

表2.2 β' -Li_{1.7}V₉O₂₂の粉末X線データ

						<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1	0	2	4.487	4.490	3						
5	0	$\bar{1}$	4.295	4.298	1						
4	0	1	4.191	4.188	1						
2	0	2	4.030	4.031	1	1	0	0	21.12	21.08	9
6	0	$\bar{1}$	3.614	3.618	2	2	0	0	10.55	10.54	12
3	0	2	3.581	3.581	1	0	0	1	9.894	9.882	53
6	0	0	3.505	3.506	13	1	0	1	8.300	8.282	8
1	1	$\bar{1}$	3.386	3.386	2	3	0	0	7.030	7.028	100
4	0	2	3.178	3.179	1	3	0	$\bar{1}$	6.435	6.426	15
1	0	3	3.085	3.087	2	3	0	1	5.220	5.216	9
6	0	1	3.052	3.052	24	4	0	$\bar{1}$	5.139	5.138	4
5	0	$\bar{3}$	2.978	2.978	6	0	0	2	4.943	4.941	23
4	1	$\bar{2}$	2.724	2.725	1	1	0	2	4.597	4.594	13
3	0	3	2.685	2.687	1	4	0	1	4.281	4.280	4
8	0	0	2.628	2.630	1	5	0	$\bar{1}$	4.223	4.224	7
5	1	1	2.523	2.524	3	2	0	2	4.143	4.141	7
4	0	3	2.484	2.484	1	3	0	2	3.684	3.682	18
1	1	$\bar{3}$	2.450	2.451	1	6	0	$\bar{1}$	3.567	3.565	7
5	0	$\bar{4}$	2.399	2.400	1	6	0	0	3.513	3.514	31
8	0	$\bar{3}$	2.372	2.373	1	0	1	1	3.401	3.401	16
1	0	4	2.349	2.348	2	1	1	1	3.320	3.319	6
7	1	0	2.309	2.308	1	0	0	3	3.295	3.294	8
9	0	1	2.147	2.148	21	3	0	$\bar{3}$	3.269	3.268	9
8	1	$\bar{2}$	2.120	2.120	1	3	1	$\bar{1}$	3.152	3.155	8
2	0	$\bar{5}$	2.012	2.012	2	6	0	1	3.105	3.104	34
11	0	$\bar{1}$	1.978	1.978	2	7	0	0	3.011	3.012	6
11	0	$\bar{2}$	1.965	1.966	2	5	0	$\bar{3}$	2.923	2.923	22
6	0	$\bar{5}$	1.933	1.933	1	3	0	3	2.762	2.760	8
9	0	2	1.919	1.919	1	4	1	$\bar{2}$	2.708	2.707	11
1	0	5	1.895	1.894	1	5	1	1	2.554	2.555	5
7	0	$\bar{5}$	1.876	1.876	1	2	0	$\bar{4}$	2.531	2.531	13
10	1	$\bar{1}$	1.864	1.864	1	1	1	$\bar{3}$	2.467	2.467	7
12	0	$\bar{1}$	1.811	1.811	1	1	0	4	2.394	2.394	11
8	1	$\bar{4}$	1.803	1.802	1	5	0	$\bar{4}$	2.368	2.368	12
12	0	0	1.753	1.753	1	9	0	0	2.342	2.343	8
3	2	0	1.745	1.745	1	8	0	$\bar{3}$	2.318	2.319	8
1	2	$\bar{2}$	1.697	1.697	1	2	1	3	2.294	2.295	3
4	0	5	1.687	1.687	1	9	0	1	2.176	2.176	25
1	0	$\bar{6}$	1.652	1.652	1	9	0	$\bar{3}$	2.145	2.142	5
8	1	3	1.626	1.626	1	1	1	$\bar{4}$	2.066	2.067	4
1	2	$\bar{3}$	1.586	1.586	1	2	0	$\bar{5}$	2.023	2.024	15
9	1	$\bar{5}$	1.566	1.566	1	5	0	$\bar{5}$	1.960	1.961	17
14	0	$\bar{2}$	1.557	1.556	3	11	0	$\bar{2}$	1.935	1.935	7
6	2	1	1.552	1.552	1	10	1	$\bar{1}$	1.855	1.855	6
2	0	6	1.543	1.544	1	6	0	4	1.842	1.841	4
						10	1	0	1.822	1.822	4
						10	0	$\bar{4}$	1.810	1.810	13
						1	2	$\bar{1}$	1.781	1.781	5
						8	0	$\bar{5}$	1.778	1.778	4
						12	0	0	1.756	1.757	7
						9	0	3	1.738	1.739	6

11	0	$\overline{4}$	1.705	1.705	7
2	0	$\overline{6}$	1.684	1.684	4
8	1	3	1.661	1.661	4
10	0	3	1.623	1.623	5
3	1	5	1.615	1.614	9
7	1	4	1.564	1.564	6
12	0	2	1.552	1.552	6

14	0	1	1.859	1.859	1
13	1	0	1.828	1.829	1
0	2	0	1.804	1.804	3
16	0	$\overline{2}$	1.745	1.745	1
14	0	$\overline{4}$	1.727	1.727	2
7	1	$\overline{5}$	1.707	1.707	1
10	0	4	1.675	1.675	1
0	0	6	1.648	1.648	1
16	0	1	1.641	1.641	1
11	1	3	1.625	1.625	1
8	2	0	1.598	1.598	1
16	0	$\overline{4}$	1.578	1.577	1
11	1	$\overline{5}$	1.568	1.567	1
18	0	$\overline{2}$	1.559	1.559	3
2	2	3	1.554	1.554	2
6	2	$\overline{3}$	1.545	1.545	1

表2.3 β -Li_{1.5}V₁₂O₂₉の粉末X線データ

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
2	0	0	13.73	13.79	3
0	0	1	9.872	9.889	23
4	0	0	6.883	6.895	100
4	0	$\overline{1}$	6.307	6.310	4
4	0	1	5.166	5.170	1
0	0	2	4.940	4.945	5
6	0	$\overline{1}$	4.546	4.548	2
2	0	2	4.369	4.373	5
6	0	1	3.868	3.870	1
4	0	2	3.669	3.670	4
8	0	$\overline{1}$	3.489	3.490	2
8	0	0	3.445	3.447	12
1	1	$\overline{1}$	3.392	3.393	5
1	1	1	3.335	3.335	1
0	0	3	3.292	3.296	1
4	0	$\overline{3}$	3.250	3.251	1
3	1	1	3.108	3.108	1
8	0	1	3.061	3.062	29
6	0	$\overline{3}$	2.991	2.992	10
10	0	0	2.757	2.758	2
5	1	$\overline{2}$	2.719	2.719	2
3	1	2	2.683	2.684	1
7	1	0	2.660	2.661	1
2	0	$\overline{4}$	2.527	2.527	4
7	1	1	2.483	2.483	1
1	1	$\overline{3}$	2.457	2.458	1
6	0	$\overline{4}$	2.396	2.397	2
10	0	$\overline{3}$	2.374	2.374	1
2	0	4	2.350	2.350	2
3	1	3	2.267	2.267	1
8	0	3	2.166	2.167	1
12	0	1	2.142	2.142	14
10	0	$\overline{4}$	2.068	2.069	1
1	1	$\overline{4}$	2.060	2.060	1
2	0	$\overline{5}$	2.017	2.018	3
6	0	$\overline{5}$	1.973	1.973	4
12	0	2	1.935	1.935	1
10	0	3	1.926	1.926	1
8	0	$\overline{5}$	1.896	1.896	1

表2.4 β' -Li_{2.1}V₁₂O₂₉の粉末X線データ

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
2	0	0	13.71	13.79	18
0	0	1	9.928	9.967	51
2	0	1	7.475	7.484	4
4	0	0	6.883	6.897	100
4	0	$\overline{1}$	6.193	6.199	10
4	0	1	5.254	5.259	5
0	0	2	4.976	4.984	23
6	0	0	4.590	4.598	4
6	0	$\overline{1}$	4.482	4.482	6
2	0	2	4.442	4.446	11
6	0	1	3.921	3.924	4
4	0	2	3.740	3.742	12
8	0	0	3.446	3.449	33
1	1	$\overline{1}$	3.400	3.402	10
1	1	1	3.352	3.353	3
0	0	3	3.320	3.322	7
3	1	$\overline{1}$	3.254	3.255	3
4	0	$\overline{3}$	3.219	3.220	6
8	0	1	3.096	3.097	31
6	0	$\overline{3}$	2.946	2.947	16
4	0	3	2.807	2.808	5
10	0	0	2.758	2.759	9
5	1	$\overline{2}$	2.704	2.704	7
8	0	$\overline{3}$	2.632	2.632	4
2	0	$\overline{4}$	2.529	2.530	12
0	0	4	2.491	2.492	5
1	1	$\overline{3}$	2.466	2.466	5
2	0	4	2.380	2.381	9
6	0	$\overline{4}$	2.370	2.370	8
10	0	$\overline{3}$	2.331	2.331	6

12	0	0	2.299	2.299	10
8	0	3	2.208	2.208	3
12	0	1	2.159	2.159	24
11	1	0	2.062	2.062	2
2	0	$\sqrt{5}$	2.023	2.023	10
6	0	$\sqrt{5}$	1.958	1.957	13
14	0	$\sqrt{2}$	1.951	1.952	7
2	0	5	1.926	1.926	3
14	0	1	1.872	1.872	2
13	1	$\sqrt{1}$	1.851	1.851	4
13	1	0	1.831	1.831	3
11	1	2	1.816	1.816	4
0	2	0	1.810	1.810	7
12	0	3	1.753	1.753	6
16	0	$\sqrt{2}$	1.725	1.725	9
14	0	$\sqrt{4}$	1.696	1.696	6
2	0	$\sqrt{6}$	1.685	1.684	3
16	0	1	1.651	1.651	4
2	0	6	1.616	1.616	9
15	1	1	1.579	1.579	4
8	2	$\sqrt{2}$	1.563	1.563	4
16	0	2	1.549	1.548	6
18	0	$\sqrt{2}$	1.543	1.542	9

表2.5 $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ の格子定数

化合物	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)
β - $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5^a$	15.464(6)	3.599(2)	10.068(6)	110.9(1)
β' - $\text{Li}_{0.48}\text{V}_2\text{O}_5^a$	15.266(6)	3.618(2)	10.100(6)	107.7(1)
β - $\text{Li}_{1.3}\text{V}_9\text{O}_{22}$	21.813(2)	3.6037(4)	10.095(1)	105.31(1)
β' - $\text{Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$	21.601(2)	3.6220(7)	10.125(1)	102.57(1)
β - $\text{Li}_{1.5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$	28.204(2)	3.6074(3)	10.114(1)	102.09(1)
β' - $\text{Li}_{2.1}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$	28.016(2)	3.6203(4)	10.121(1)	100.02(1)

^a文献2より

2.2 $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ の構造

標記の一般式で表わされるホモロガスなブロンズ相群の発見の端緒となったのは、当初は組成が不明であった β' - $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ の構造解析であった。このブロンズ相群の構造の構成要素となっているのは、互いに稜を共有する VO_6 八面体と VO_5 三方両錐のつくる V_3O_8 組成の層であって、既知の β -ないし β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ では、これらの層が(100)に平行に並び、単位胞につき1個のO原子を隣接層と共有することによって連結され(一重結合)、全体として V_2O_5 組成のV-O骨格をつくっているが、 β' - $\text{Li}_x\text{V}_9\text{O}_{22}$ の解析によって、層の結合の

仕方には、単位胞あたり2個のO原子を共有するもう一つの方式(二重結合)があることが分かったので、一重結合と二重結合の順列を考えることにより、可能な構造とその空間群及び格子定数をすべて予想できるようになったためである¹¹⁾。以下に述べるのは、新たに作製した大きな単結晶を用いて収集したX線回折強度値に基づいて構造を精密化した結果である。 β' 相のLiイオンの位置に関しては、それでも明確な結論は得られなかった。

V_2O_4 , V_2O_5 及び LiV_2O_5 を所定の割合に混合し、シリカガラス管に真空封入し、923Kに加熱して調製した原料粉末を、輸送剤HClと共にシリカガラス管に封入し、948Kにて化学輸送法により単結晶を育成した。輸送剤は、948Kで圧力が0.1MPaとなるように量を加減した。[010]に伸びた針状結晶が得られたので、適当な長さに切断してX線回折実験の試料とした。格子定数は、西独フーバー社製の半径57.3mmのフィルムカセットのついたカメラを用い、 $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ 線(波長 $\lambda=1.540562$, 1.544390Å)によって撮影した背面ワイセンベルク写真上で測定した 2θ 角($2\theta>90^\circ$)に基づいて最小二乗法で決定した。誤差関数は、NelsonとRiley¹²⁾のものを用いた。 2θ 角は、日本光学社製の工業用顕微鏡及び微動ステージを用いて測定した。計算には、UNICSII¹³⁾のプログラムRSLC3を用いた。回折強度は、理学電機社製AFC-3型回折計により、黒鉛モノクロメーターで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線($\lambda=0.71073\text{Å}$)を用いて測定した。 $2\theta\geq 30^\circ$ では $2\theta/\omega$ 走査、これ以下では ω 走査を行った。

構造解析は、最初のものだけをパターンソート法で行った。パラメーターの値は、 F 値に基づく最小二乗法によって精密化した。構造因子 F の各観測値には、その推定標準偏差の二乗に反比例する重みを与えた。CromerとMann¹⁴⁾による中性原子の原子散乱因子及びCromerとLiberman¹⁵⁾による分散補正を用いた。Li以外の原子には、次のような形式の異方性温度因子を用いた。

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

温度因子係数は、単位胞の各稜を表わすベクトル \mathbf{a}_i ($i=1, 2, 3$)を用いて

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

表2.6 $\text{Li}_x\text{V}_{6x}\text{O}_{15n-m}$ の結晶学データ, X線回折実験条件及びR値

	$\beta\text{-Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$	$\beta'\text{-Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$	$\beta\text{-Li}_{1.5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$	$\beta'\text{-Li}_{2.1}\text{V}_{19}\text{O}_{29}$
結晶学データ				
空間群	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$C2/m$	$C2/m$
a (Å)	21.8160(3)	21.6061(4)	28.2196(4)	28.0428(9)
b	3.6055(1)	3.6186(2)	3.6105(2)	3.6206(3)
c	10.1048(1)	10.1201(2)	10.1200(2)	10.1286(4)
β (°)	105.246(1)	102.671(2)	102.088(2)	100.070(3)
単位胞体積 V (Å ³)	766.86(4)	771.95(4)	1008.23(6)	1012.53(9)
Z	2	2	2	2
密度計算値 D_x (Mgm ⁻³)	3.546	3.538	3.576	3.575
格子定数決定用反射 ($2\theta > 90^\circ$) の数				
$h0l$ 反射/ $hk0$ 反射	90/14	89/23	92/29	55/17
X線回折強度測定条件など				
試料の大きさ (μm)	$24 \times 230 \times 28$	$16 \times 250 \times 58$	$50 \times 350 \times 140$	$23 \times 375 \times 45$
$(\sin\theta)/\lambda$ 最大値 (Å ⁻¹)	0.807	0.807	0.904	0.807
測定反射の h の範囲	-35~35	-34~34	-51~51	-45~45
測定反射の k の範囲	0~5	0~5	0~6	0~5
測定反射の l の範囲	-16~16	-16~16	-18~18	-16~16
ω 軸走査幅 (°)	$1.2 + 0.5 \tan\theta$	$1.6 + 0.5 \tan\theta$	$1.2 + 0.5 \tan\theta$	$1.7 + 0.5 \tan\theta$
測定反射数	7610	7633	6993	5215
非零測定値の数	3903	4395	5860	3332
独立な反射の数	2224	2505	3072	1777
線吸収係数 ($\text{MoK}\alpha$, mm^{-1})	5.12	5.09	5.09	5.19
最大吸収補正係数	1.077	1.165	1.466	1.132
最小吸収補正係数	1.059	1.042	1.138	1.060
最大消衰効果補正係数	0.968	0.904	0.608	—
R値と電子密度残差 ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)				
R_{int}^*	0.022	0.023	0.019	0.026
R^*	0.036	0.050	0.027	0.040
wR^*	0.026	0.035	0.026	0.027
電子密度残差 $\Delta\rho$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	-1.04~1.11	-1.49~1.65	-1.7~1.4	-1.3~1.2

* $R_{int} = \sum |F_o - \bar{F}_o| / \sum F_o$, $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2}$

で定義される等方性温度因子係数に換算したものを報告する。消衰効果の補正は, Zachariasen^{16,17)}に準拠し, 単純化した式

$$F_c = sF [1 + (g\bar{T}/\sin 2\theta)(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4}$$

を用いて行った。 g はパラメーター, \bar{T} は吸収の重みをつけて平均した結晶内の光路長, 2θ は当該反射の回折角, $2\theta_M = 12.17^\circ$ は黒鉛モノクロメーターの回折角, F は未補正の構造因子計算値, s は尺度因子, F_c は補正されて観測値と比較し得る構造因子計算値である。最後に, パラメーター

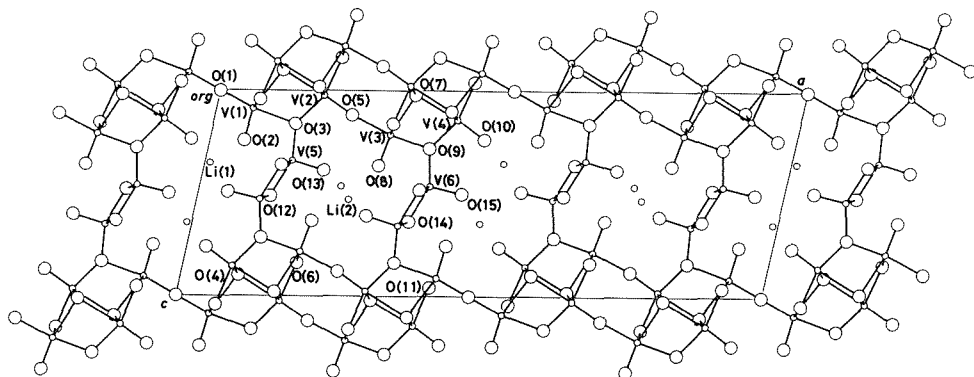
の最終値に基づいて差のフーリエ合成を行い, 結果に大きな誤りのないことを確認した。自著のプログラムのほかに, 原子間距離の計算には *ORFFE*¹⁸⁾, 構造の図の作成には *ORTEP II*¹⁹⁾を用いた。

試料の結晶学データ並びにX線回折実験の詳細及び構造解析のR値等を一括して表2.6に示す。格子定数の値の後の括弧内の値は, 推定標準偏差を当該格子定数の最終桁を単位として表わした数値である。座標及び原子間距離等の標準偏差も同様に記載する。

2.2.1 β -Li_{1.5}V₁₂O₂₉と β' -Li_{2.1}V₁₂O₂₉²⁹⁾

原子座標を表2.7に示す。図2.5は β 相の構造の[010]投影図である。 β' 相の構造もこれと同様である。この構造に出現するV₃O₈層は、すべて結晶学的に等価であるが、取り扱いの都合で二つの層にまたがって非対称単位をとった。各層は、片

側がO(1)及びこれと同価なO原子による一重結合、反対側がO(5)及びこれと同価なO原子による二重結合で、それぞれ隣接層に結びつけられている。二重結合で一体となった二重層を構造の単位とみてもよい。Liイオンは、二重層間のトンネル及び二重層に含まれるトンネル内に位置してい

図2.5 β -Li_{1.5}V₁₂O₂₉の構造。投影方向 [010]。表2.7 β -Li_{1.5}V₁₂O₂₉と β' -Li_{2.1}V₁₂O₂₉の原子座標と温度因子係数

	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>B</i> 又は B_{eq} (Å ²)
β -Li _{1.5} V ₁₂ O ₂₉			
V(1)	0.062101(17)	0.08702(4)	0.646(6)
V(2)	0.178545(15)	0.02421(4)	0.432(6)
V(3)	0.305117(16)	0.21526(4)	0.525(6)
V(4)	0.414864(15)	0.14202(4)	0.498(6)
V(5)	0.148094(16)	0.34132(4)	0.574(6)
V(6)	0.392533(16)	0.46777(4)	0.558(6)
O(1)	0	0	0.97(4)
O(2)	0.05803(7)	0.24321(18)	0.97(3)
O(3)	0.13978(7)	0.16103(17)	0.65(2)
O(4)	0.09862(8)	0.89976(19)	1.08(3)
O(5)	0.23337(6)	0.11870(17)	0.79(3)
O(6)	0.19391(7)	0.83861(17)	0.63(2)
O(7)	0.33388(7)	0.02009(18)	0.76(3)
O(8)	0.29679(7)	0.36591(19)	1.16(3)
O(9)	0.37707(6)	0.28205(16)	0.56(2)
O(10)	0.46690(8)	0.23719(21)	2.68(6)
O(11)	0.42933(7)	0.95839(17)	0.62(2)
O(12)	0.12412(8)	0.51506(18)	0.92(3)
O(13)	0.20516(8)	0.38902(20)	1.55(4)
O(14)	0.36894(7)	0.63791(18)	0.77(3)
O(15)	0.44979(8)	0.50496(21)	1.99(5)
Li(1)*	0.0090(6)	0.3535(15)	3.0(3)
Li(2)*	0.2588(11)	0.533(3)	2.7(5)

 β' -Li_{2.1}V₁₂O₂₉

V(1)	0.06070(4)	0.09554(10)	0.635(15)
V(2)	0.17818(3)	0.02935(10)	0.408(14)
V(3)	0.30371(4)	0.20977(9)	0.465(14)
V(4)	0.41282(3)	0.12740(9)	0.456(14)
V(5)	0.14707(4)	0.34837(10)	0.576(15)
V(6)	0.39182(3)	0.45462(10)	0.578(15)
O(1)	0	0	0.77(9)
O(2)	0.05311(16)	0.2498(4)	1.06(7)
O(3)	0.13855(15)	0.1691(4)	0.65(6)
O(4)	0.09972(14)	0.9137(4)	0.57(6)
O(5)	0.23289(14)	0.1201(4)	0.72(6)
O(6)	0.19470(14)	0.8434(4)	0.64(6)
O(7)	0.33340(15)	0.0125(4)	0.74(6)
O(8)	0.29570(16)	0.3632(4)	1.23(8)
O(9)	0.37579(14)	0.2705(4)	0.47(6)
O(10)	0.46501(15)	0.2194(4)	1.19(8)
O(11)	0.42969(14)	0.9462(4)	0.54(6)
O(12)	0.12394(17)	0.5250(4)	0.85(7)
O(13)	0.20433(16)	0.3912(4)	1.66(9)
O(14)	0.37040(15)	0.6301(4)	0.84(7)
O(15)	0.44971(15)	0.4822(4)	1.66(9)
Li(2)**	0.252(3)	0.547(7)	4.6(16)

O(1)は空間群C2/mの2(a)0,0,0; etc.
他の原子は4(i)x,0,z; etc.に位置する。

* 占有率: Li(1)0.50; Li(2)0.25。

** 占有率: Li(2)0.25。

る。前者のトンネルは、既知の β ないし β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ O_5 に出現する型のものである。 β 相におけるLi位置の配位状況を図2.6に示した。 $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ におけるNaイオンが三角柱の内部に位置して7配位をとる⁹⁾のに対して、Li(1)イオンはO(2)原子に引きつけられて三角柱からとび出し、5配位となっている(図2.6 a)。Li(2)位置は、新しいタイプのトンネル内にあって、三角柱状に6個のO原子に囲まれている。Li(2)-Oの平均距離2.298(22) Åは、やや長めではあるが、ShannonとCalvo²⁰⁾の報告している LiVO_3 の八面体型6配位のLi-O距離2.285(4) Åとよく一致している。これに対してLi(1)-Oの平均距離2.303(11) Åは、5配位にしては長過ぎる。Shannon²¹⁾のイオン半径の和からは、1.94と2.11 Åの中間の値が期待される場所である。しかし、図2.6 aに見られるO(10)とO(15)原子の見掛けの熱振動の甚しい異方性は、これらの原子が実際には $\nu=0$ の鏡面からはずれてLi(1)原子に近づいていることの現れと考えられるので、Li(1)とO原子の距離は、実際には上記の値よりもずっと短いと考えてよい。Li(1)とLi(1ⁱⁱⁱ)及びLi(2)とLi(2ⁱ)は、相互間の距離がそれぞれ3.11(3)及び1.95(2) Åのように短く、どちらか一方のみが占有可能であると思われるので、これらの席の占有率は高々0.5である。もし、 x , y , z 位置の或るLi(1)席がLiイオンによって占められるとすると、周囲のO原子が引きつけられて、 x , $y \pm 1$, z にある同価なLi(1)席の配位はますますゆるんだものになるの

で、これらがLiイオンによって占められることはないと考え、図2.6 bのようなジグザグ鎖ができるかと期待される。鎖の周期は $2b$ であるが、異なる鎖の間の位相関係に相関がなければ、結晶全体として2倍周期を示すことはない。Li席の占有率を、和を0.75に拘束して精密化したところ、Li(1) 0.555(14), Li(2) 0.195が得られて、Li(1)席が可能な限界までつまっており、Li(2)席がほぼ50%占められていることがわかった。これらの席の占有率を0.5と0.25に固定して他のパラメータを精密化した。

β' 相では、Li(2)席のLiイオンは差のフーリエ合成によって容易に見つけられる。占有率の精密化を試みると0.274(44)が得られるので、 β 相と同様に約半分程度占められていると考えてよからう。この分を除くと単位胞あたり3.2個のLiイオンが残っているはずだが発見できない。文献^{1,2)}において β' - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のLi位置であるとされている場所に相当する位置には電子密度の小さな極大がみられるが、精密化に堪えるものではなく、仮にほんとうにLiの電子雲であるとしても、その量は単位胞あたり3.2個のLiには到底及ばない。O(10)及びO(15)原子には β 相のような熱振動の異常が見られないことを考えると、Li(1)はおそらく β 相と同じトンネル内に収容されているが、一定の位置にあるのではなく、O原子との結びつきも β 相とは全く異っているものと思われる。各個の原子間距離は以下の考察の基礎になるので、冗長をいわず表2.8に掲載する。

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ では、 x 個のV原子が4価になるが、 $\text{Li}_x\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ では $2+x$ 個のV原子が4価になる。各V位置のV-O平均距離はほとんど等しく、V原子の価数の区別には役立たないが、Pauling²²⁾の静電気原子価則を適用するとV(2)位置が V^{4+} によって占められやすいことがわかる。Darriet, GalyとHagenmuller²³⁾は、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と同型の $\text{M}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_5$ において特定の原子位置には Mo^{6+} が入らないことを実験的につきとめ、Galyら¹⁾は、この位置こそ V^{4+} の位置であるとして報告している。我々のV(4)に相当する位置である。一方、Goodenough²⁴⁾は、Wadsley⁸⁾の報告した $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のV-O距離が $\text{V} \equiv \text{O} \leq 1.58$, $\text{V} = \text{O} \cong 1.80$, $\text{V} - \text{O} \cong 1.89 \text{ \AA}$ の3種に分類できるとし、これにより各V原子の与っている π 結合の数を求めた。V

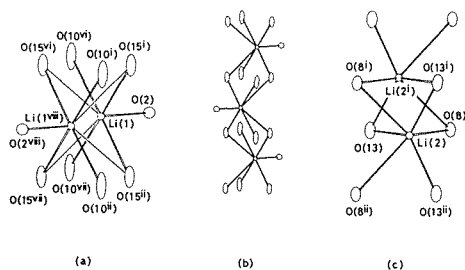


図2.6 β - $\text{Li}_{1.5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ におけるLi席の配位。Li位置は、 $B=0.5 \text{ \AA}^2$ に相当する半径の球で表わした。(a)及び(c)に示した二つのLi席のうち、実際に占められるのは、いずれかの一つである(本文参照)。対称操作のコードは表2.8と同じ。

表2.8 β -Li_{1.5}V₁₂O₂₉と β' -Li_{2.1}V₁₂O₂₉の
原子間距離(Å)

	β -Li _{1.5} V ₁₂ O ₂₉	β' -Li _{2.1} V ₁₂ O ₂₉
V(1)-O(2)	1.609(2)	1.614(4)
O(1)	1.7889(5)	1.8049(11)
O(11 ⁱ)	1.8908(5)	1.8890(11)
O(11 ⁱⁱ)	1.8908(5)	1.8890(11)
O(3)	2.163(2)	2,180(4)
O(4 ^v)	2.339(2)	2.301(4)
V(2)-O(5)	1.640(2)	1.645(4)
O(7 ⁱⁱⁱ)	1.8754(5)	1.8745(11)
O(7 ^{iv})	1.8754(5)	1.8745(11)
O(3)	1.936(2)	1.947(4)
O(6 ^v)	2.014(2)	2.017(4)
O(4 ^v)	2.342(2)	2,305(4)
V(3)-O(8)	1.591(2)	1.609(4)
O(6 ⁱ)	1.8876(5)	1.8914(12)
O(6 ⁱⁱ)	1.8876(5)	1.8914(12)
O(9)	2.001(2)	2.007(4)
O(5)	2.056(2)	2.034(4)
O(7)	2.287(2)	2.295(4)
V(4)-C(10)	1.579(2)	1.592(4)
O(4 ⁱ)	1.8748(6)	1.8770(11)
O(4 ⁱⁱ)	1.8748(6)	1.8770(11)
O(9)	1.944(2)	1.925(4)
O(11 ^v)	1.984(2)	1.974(4)
O(7)	2.359(2)	2.326(4)
V(5)-O(13)	1.581(2)	1.589(5)
O(3)	1.790(2)	1.789(4)
O(14 ⁱ)	1.8912(6)	1.8980(13)
O(14 ⁱⁱ)	1.8912(6)	1.8980(13)
O(12)	2.012(2)	2.007(4)
V(6)-O(15)	1.580(2)	1.598(4)
O(9)	1.838(2)	1.840(4)
O(12 ⁱ)	1.8826(6)	1.8834(12)
O(12 ⁱⁱ)	1.8826(6)	1.8834(12)
O(14)	1.972(2)	1.973(4)
Li(1)-O(2)	1.952(15)	
O(10 ^{vi})	2.338(10)	
O(10 ^{vii})	2.338(10)	
O(15 ⁱ)	2.443(10)	
O(15 ⁱⁱ)	2.443(10)	
O(15 ^{vi})	3.077(12)	
O(15 ^{vii})	3.077(12)	
Li(2)-O(13)	1.87(3)	1.89(7)
O(13 ⁱ)	2.141(15)	2.21(4)
O(13 ⁱⁱ)	2.141(15)	2.21(4)
O(8)	2.18(3)	2.40(7)
O(8 ⁱ)	2.73(2)	2.52(5)
O(8 ⁱⁱ)	2.73(2)	2.52(5)

対称操作コード:

- (i) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$
(ii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, 1-z$
(iii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$
(iv) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, -z$
(v) $x, y, -1+z$
(vi) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$
(vii) $-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$
(viii) $-x, -y, 1-z$

原子が3個の π 結合に与るためにはその d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道のすべてが空でなければならず、したがって5価でなければならないから、 π 結合の数を求めればどの原子が V^{4+} であり得るかがわかるという議論である。結果は、Galyらが実験的に得た結論と一致する。表2.8のV-O距離も、明らかに三つの類に分けることができるので、Goodenough流の議論を適用すると、V(2)のほかに、V(3)と、V(4)にも V^{4+} が入る可能性があることが分かる。

2.2.2 β -Li_{1.2}V₉O₂₂と β' -Li_{1.7}V₉O₂₂³⁰⁾

座標値を表2.9に、 β 相の構造の[010]投影図を図2.7に示す。結晶学的に同価でない二つのV₃O₈から成る構造である。V₉O₂₂骨格は、単層と二重層が交互に並んだものとみることもできる。 β 相のLi位置の配位状況を図2.8に示す。前項と全く同じ考察があてはまるので、詳述は避けるが、図2.8aに見られるように、ここでもO原子の見掛けの熱振動が異常に大きい異方性を示している。Liイオンの可能な席への分配の仕方も前項とほぼ同様で、Li(1)とLi(2)が可能な占有限界の約90%、Li(3)が約60%満たされている。

β' 相のLi位置の決定も前項と同様に難航し、疑念なく決められたのはLi(3)のみであった。前項の場合と異なり、この位置は限界(0.5)まで満たされている。Li(1)とLi(2)があると期待されるトンネルを差のフーリエ合成によって注意深く探索したところ、表2.10のような位置に1.0~1.4 e Å⁻³の小さな極大が見つかった。M(1)は文献^{1,2)}に報告されている β' -Li_xV₂O₅のLi位置に相当する。M(2)は、 β 相のLi(2)位置にあたる。M(3)及びM(4)位置の配位環境は甚しく非対称的で、それぞれ単独にLiイオンによって安定に占め

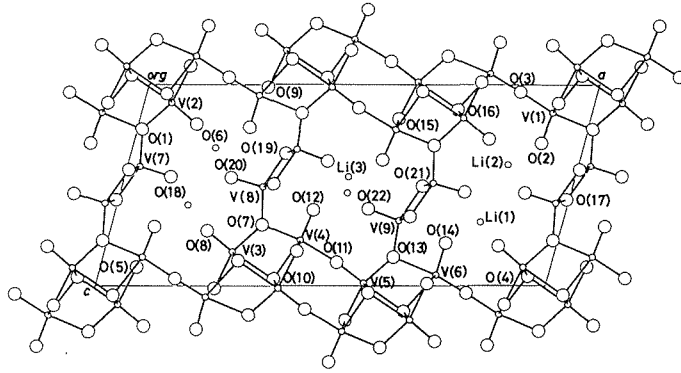


図2.7 β - $\text{Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$ の構造。投影方向 [010]。

表2.9 β - $\text{Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$ と β' - $\text{Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$ の原子座標と温度因子係数 (注は次頁)

β - $\text{Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$				β' - $\text{Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$			
	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>B</i> 又は <i>B_{eq}</i> (Å ²)				
V (1)	0.91260 (4)	0.14108 (10)	0.545 (15)	V (1)	0.90938 (6)	0.14065 (12)	0.646 (21)
V (2)	0.06130 (4)	0.09135 (10)	0.481 (14)	V (2)	0.05869 (6)	0.08610 (13)	0.574 (19)
V (3)	0.28349 (4)	0.83158 (9)	0.485 (13)	V (3)	0.28675 (6)	0.85241 (11)	0.448 (17)
V (4)	0.42741 (4)	0.77491 (9)	0.496 (13)	V (4)	0.42911 (6)	0.78282 (11)	0.467 (17)
V (5)	0.59357 (4)	0.98644 (9)	0.375 (14)	V (5)	0.59365 (6)	0.97900 (11)	0.411 (17)
V (6)	0.74941 (4)	0.94565 (10)	0.545 (14)	V (6)	0.75038 (6)	0.93165 (12)	0.502 (18)
V (7)	0.02763 (4)	0.40850 (10)	0.536 (15)	V (7)	0.02556 (7)	0.40364 (12)	0.726 (21)
V (8)	0.31235 (4)	0.50871 (9)	0.562 (14)	V (8)	0.31281 (6)	0.52634 (12)	0.563 (18)
V (9)	0.63435 (4)	0.67665 (9)	0.582 (14)	V (9)	0.63543 (6)	0.66542 (11)	0.561 (18)
O (1)	0.01066 (17)	0.2233 (4)	0.62 (6)	O (1)	0.00655 (24)	0.2214 (5)	0.69 (8)
O (2)	0.90425 (18)	0.2934 (4)	0.94 (7)	O (2)	0.89566 (26)	0.2902 (5)	1.22 (10)
O (3)	0.82772 (19)	0.0367 (5)	0.88 (5)	O (3)	0.82611 (28)	0.0270 (6)	0.79 (7)
O (4)	0.95523 (19)	0.9534 (4)	1.02 (7)	O (4)	0.95694 (25)	0.9574 (5)	0.83 (9)
O (5)	0.08058 (17)	0.9075 (4)	0.66 (6)	O (5)	0.08280 (25)	0.9056 (5)	0.77 (8)
O (6)	0.12935 (18)	0.1966 (4)	2.27 (11)	O (6)	0.12619 (27)	0.1884 (6)	1.34 (10)
O (7)	0.33332 (16)	0.6967 (4)	0.61 (6)	O (7)	0.33460 (23)	0.7128 (5)	0.53 (7)
O (8)	0.21542 (18)	0.7276 (4)	2.69 (12)	O (8)	0.21797 (25)	0.7555 (5)	1.17 (9)
O (9)	0.26530 (16)	0.0119 (4)	0.58 (5)	O (9)	0.26632 (22)	0.0328 (4)	0.43 (7)
O (10)	0.39054 (16)	0.9658 (4)	0.73 (6)	O (10)	0.39101 (23)	0.9761 (5)	0.59 (7)
O (11)	0.52160 (16)	0.8839 (4)	0.76 (6)	O (11)	0.52183 (24)	0.8814 (5)	0.70 (7)
O (12)	0.43844 (18)	0.6243 (4)	1.15 (7)	O (12)	0.43998 (26)	0.6312 (5)	1.14 (9)
O (13)	0.64412 (16)	0.8577 (4)	0.59 (5)	O (13)	0.64451 (25)	0.8449 (5)	0.62 (8)
O (14)	0.75179 (19)	0.7875 (4)	1.03 (6)	O (14)	0.75757 (27)	0.7748 (5)	1.14 (9)
O (15)	0.57354 (16)	0.1700 (4)	0.61 (6)	O (15)	0.57267 (23)	0.1632 (5)	0.55 (8)
O (16)	0.69873 (19)	0.1251 (4)	1.09 (6)	O (16)	0.69664 (24)	0.1040 (5)	0.64 (8)
O (17)	0.99496 (19)	0.5746 (4)	0.88 (7)	O (17)	0.99676 (27)	0.5764 (6)	1.03 (9)
O (18)	0.10276 (18)	0.4590 (4)	1.82 (9)	O (18)	0.10060 (29)	0.4434 (6)	1.75 (11)
O (19)	0.34323 (18)	0.3431 (4)	0.76 (6)	O (19)	0.34089 (26)	0.3547 (5)	0.92 (9)
O (20)	0.23704 (19)	0.4635 (5)	2.13 (10)	O (20)	0.23669 (26)	0.4904 (6)	1.56 (10)
O (21)	0.66549 (19)	0.5051 (4)	0.93 (6)	O (21)	0.66618 (26)	0.4912 (5)	0.79 (8)
O (22)	0.55936 (19)	0.6181 (4)	1.65 (8)	O (22)	0.56079 (28)	0.6118 (5)	1.66 (11)
				Li (3) **	0.4965 (28)	0.470 (5)	5.7 (12)

(表2.9の注)

原子位置は空間群 $P2_1/m$ の $2(e)$ $x, \frac{1}{4}, z$;
 $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$ 。

* 占有率: Li(1) 0.45(3); Li(2) 0.43(3); Li(3) 0.32。

** 占有率: Li(3) 0.5。

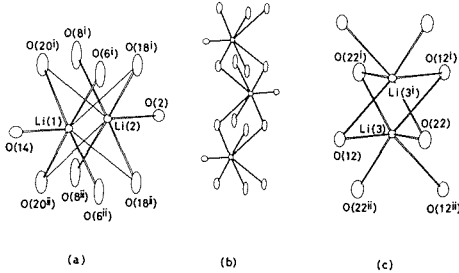


図2.8 β - $\text{Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$ におけるLi席の配位。
 Li位置は、 $B=0.5\text{\AA}^2$ に相当する半径の球で表わした。(a)及び(c)に示した二つのLi席のうち、実際に占められるのは、いずれかの一つである(本文参照)。対称操作のコードは表2.11と同じ。

られるとは考え難いが、両位置 [間隔 $3.3(1)\text{\AA}$] に同時にLiイオンを置けば、O原子による配位の非対称はLiイオン間の反撥で相殺されるであろう。1本のトンネルあたり1.2個のLiイオンがつまっていることになるので、 3.6\AA の周期内に2個のLiが入る場合も必ず起きることを考えれば、 $M(3)$ と $M(4)$ の同時占有もあり得ないことはない。しかし、 β 相のLi(1)に相当する極大が何故見つからないか、また、 β' - $\text{Li}_{2.1}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ では何故1個の極大しか出現しないのかという疑問もあり、表2.10の位置をLiの席であると断定するのは差し控えておくべきであろう。原子間距離を表2.11に示す。

どのV席に V^{4+} が入り得るかについて、前項と同様にGoodenough流の議論を適用すると、 $V(7)$ 、 $V(8)$ 及び $V(9)$ は5価でなければならないが、他のV位置には V^{4+} が入り得るという結論を得る、これらの3個のV席の配位多面体が稜共有でつながってできる $[010]$ に平行な二重鎖が、5価のVのバナジウム酸塩 $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{25,26}$ 、 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{27}$ 、 β - NaVO_3 (本報告書3.4.2項)の構成要素であることから、同じ結論が得られそうである。

表2.10 β' - $\text{Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$ の差のフーリエ合成に出現する極大の位置

	位置	x	y	z
$M(1)$	$2(e)$	0.794	$\frac{3}{4}$	0.713
$M(2)$	$2(e)$	0.826	$\frac{1}{4}$	0.403
$M(3)$	$4(f)$	0.819	0.50	0.672
$M(4)$	$4(f)$	0.833	0.00	0.411

座標値の誤差見積: x 0.002, y 0.04, z 0.004

表2.11 β - $\text{Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$ と β' - $\text{Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$ の原子間距離(\AA)

	β - $\text{Li}_{1.2}\text{V}_9\text{O}_{22}$	β' - $\text{Li}_{1.7}\text{V}_9\text{O}_{22}$
$V(1)$ -O(2)	1.597(4)	1.605(5)
O(3)	1.875(4)	1.911(6)
O(5 i)	1.8845(11)	1.8857(15)
O(5 ii)	1.8845(11)	1.8857(15)
O(1 iii)	2.081(4)	2.079(5)
O(4 iv)	2.322(4)	2.309(5)
$V(2)$ -O(6)	1.583(4)	1.593(6)
O(4 i)	1.8705(11)	1.8751(14)
O(4 ii)	1.8705(11)	1.8751(14)
O(1)	1.943(4)	1.955(5)
O(5 iv)	2.010(4)	2.006(6)
O(4 v)	2.367(4)	2.296(5)
$V(3)$ -O(8)	1.578(4)	1.591(5)
O(16 i)	1.8716(11)	1.8781(13)
O(16 ii)	1.8716(11)	1.8781(13)
O(7)	1.954(4)	1.925(5)
O(9 vi)	1.965(4)	1.970(5)
O(10)	2.372(4)	2.325(5)
$V(4)$ -O(12)	1.602(4)	1.603(5)
O(15 i)	1.8884(11)	1.8927(14)
O(15 ii)	1.8884(11)	1.8927(14)
O(7)	1.996(4)	2.009(5)
O(11)	2.060(4)	2.033(5)
O(10)	2.277(4)	2.283(5)
$V(5)$ -O(11)	1.638(4)	1.647(5)
O(10 vii)	1.8748(10)	1.8772(13)
O(10 viii)	1.8748(10)	1.8772(13)
O(13)	1.914(4)	1.925(5)
O(15 vi)	2.015(4)	2.013(5)
O(16 vi)	2.353(4)	2.306(5)
$V(6)$ -O(14)	1.613(4)	1.628(5)
O(3 vi)	1.714(4)	1.708(6)
O(9 i)	1.8998(11)	1.8948(14)
O(9 ii)	1.8998(11)	1.8948(14)
O(13)	2.235(4)	2.263(5)
O(16 vi)	2.359(4)	2.298(5)
$V(7)$ -O(18)	1.584(4)	1.583(6)

	O (1)	1.809 (4)	1.799 (5)	4) A. Hardy, J. Galy, A. Casalot and M. Pouchard, Bull. Soc. Chim. France, 4 , 1056 (1965).
	O (17 ⁱ)	1.8884 (12)	1.8947 (16)	5) J. Galy and A. Hardy, Acta Cryst., 19 , 432 (1965).
	O (17 ⁱⁱ)	1.8884 (12)	1.8947 (16)	6) V. L. Volkov, Russ. J. Inorg. Chem., 28 , 265 (1983). (English Trans.)
	O (17 ^{ix})	1.989 (4)	1.980 (6)	7) H. Leitinen and D. Rhodes, J. Electrochem. Soc., 109 , 413 (1962).
V (8)	-O (20)	1.585 (4)	1.605 (6)	8) A. D. Wadsley, Acta Cryst., 8 , 695 (1955).
	O (7)	1.833 (4)	1.842 (5)	9) V. K. Kapustkin, V. L. Volkov and A. A. Fotiev, J. Solid State Chem., 19 , 359 (1976).
	O (21 ⁱ)	1.8811 (11)	1.8833 (15)	10) A. V. Popov, Y. G. Metlin and Y. D. Tretiakov, J. Solid State Chem., 31 , 23 (1980).
	O (21 ⁱⁱ)	1.8811 (11)	1.8833 (15)	11) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Naturwissenschaften, 73 , 499 (1986).
	O (19)	1.961 (4)	1.962 (5)	12) J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc., 57 , 160 (1945).
V (9)	-O (22)	1.587 (4)	1.585 (6)	13) T. Sakurai, ed., Universal Crystallographic Computation Program System (II) (The Crystallographic Society of Japan 1967).
	O (13)	1.785 (4)	1.784 (5)	14) D. T. Cromer and J. B. Mann, Acta Cryst. A 24 , 321 (1968).
	O (19 ⁱ)	1.8922 (12)	1.9032 (17)	15) D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys. 53 , 1891 (1970).
	O (19 ⁱⁱ)	1.8922 (12)	1.9032 (17)	16) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 23 , 558 (1967).
	O (21)	2.021 (4)	2.016 (5)	17) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. A 24 , 216 (1968).
Li (1)	-O (14)	1.95 (3)		18) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy, ORFFE, Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1964).
	O (6 ⁱ)	2.32 (2)		19) C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1976).
	O (6 ⁱⁱ)	2.32 (2)		20) R. D. Shannon and C. Calvo, Can. J. Chem. 51 , 265 (1973).
	O (20 ⁱ)	2.43 (2)		21) R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32 , 751 (1976).
	O (20 ⁱⁱ)	2.43 (2)		22) L. Pauling, 化学結合論 (改訂版) 小泉正夫訳, 498頁 (共立出版 1962).
	O (18 ⁱ)	3.14 (2)		23) J. Darriet, J. Galy and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 3 , 596 (1971).
	O (18 ⁱⁱ)	3.14 (2)		24) J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 1 , 349 (1970).
Li (2)	-O (2)	1.93 (3)		25) C. L. Christ, J. R. Clark and H. T. Evans, Jr., Acta Cryst. 7 , 801 (1954).
	O (8 ⁱ)	2.38 (2)		26) H. T. Evans, Jr., Z. Kristallogr. 114 , 257 (1960).
	O (8 ⁱⁱ)	2.38 (2)		27) A. Björnberg and B. Hedman, Acta Chem. Scand. Ser. A, 31 , 579 (1977).
	O (18 ⁱ)	2.41 (2)		28) E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Solid State Chem. 66 , 印刷中 (1987).
	O (18 ⁱⁱ)	2.41 (2)		29) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. C 43 , 印刷中 (1987).
	O (20 ⁱ)	3.07 (2)		30) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. C 43 , 印刷中 (1987).
	O (20 ⁱⁱ)	3.07 (2)		
Li (3)	-O (22)	1.81 (6)	1.77 (5)	
	O (22 ⁱ)	2.20 (3)	2.24 (3)	
	O (22 ⁱⁱ)	2.20 (3)	2.24 (3)	
	O (12)	2.34 (6)	2.24 (6)	
	O (12 ⁱ)	2.57 (4)	2.61 (4)	
	O (12 ⁱⁱ)	2.57 (4)	2.61 (4)	

対称操作コード:

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

参考文献

- 1) J. Galy, J. Darriet, A. Casalot and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem., **1**, 339 (1970).
- 2) J. Darriet, thesis, Univ. Bordeaux I (1971).
- 3) A. D. Wadsley, Acta Cryst., **10**, 261 (1957).

3. バナジン酸アルカリ金属の構造に関する研究

前章に記した $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ の構造が稜又は頂点を共有して連結された VO_6 八面体及び VO_5 三方両錐から構成されているのに対して、アルカリ金属とバナジウム（5価）の原子比が1を越えるバナジン酸塩では、V原子は専ら4配位をとり、四面体型の VO_4^{3-} 基、四面体が2個又は3個縮合した $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 及び $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 基が出現し、アルカリ金属とバナジウムの原子比が1に等しいバナジン酸塩では、両方の配位様式が見られる。本章の研究は、これらのバナジン酸塩の構造に関するものである。

本章各節の構造解析に共通の実験条件等に関する事項を以下にまとめて記し、例外のみを各項に記すことにする。試料の合成は室町英治、X線回折実験と構造解析は加藤克夫が担当した。試料として用いた結晶は、例外を除き、 NH_4VO_3 の水溶液と水酸化アルカリ (MOH) の水溶液とを目的とする物質の $M:V$ 比に混合し、353~393Kにて蒸発乾固させて作製した。出発混合溶液の $M:V$ 比と異なる $M:V$ 比の結晶が得られた場合もあり、ほとんどの場合、結晶の組成は構造解析の結果として確定したものである。 MVO_3 型化合物を除き、他の物質はすべて潮解性を示し、甚しい場合には、100~300 μm 程度の結晶を通常の大気に曝せば1分以内に完全に液滴になってしまうほどであった。潮解性の結晶は、ケロシンに浸して検鏡し、肉厚0.01mmのガラス毛细管に手早く封入してX線回折実験の試料とした。格子定数は、例外を除き、西独フーバー社製の半径57.3mmのフィルムカセットつきカメラを用い、 $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ 線(波長 $\lambda=1.540562, 1.544390\text{\AA}$) によって撮影した背面ワイセンベルク写真上で測定した 90° を越える 2θ 角に基づいて、最小二乗法で決定した。誤差関数は、NelsonとRiley¹⁾ のものを用いた。 2θ 角は、主として日本光学社製の工業用顕微鏡及び微動ステージを用いて測定したが、一部の試料では、標準尺で検定したミリメートル方眼紙にフィルムを重ねて目測した。最小二乗法の計算には、UNICS II²⁾ のプログラム RSLC3 を用いた。

回折強度は、理学電機社製 AFC-3 型回折計により、黒鉛モノクロメータで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線 ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) を用いて測定した。原則として、 $2\theta \geq 30^\circ$ では $2\theta/\omega$ 走査、これ以下の 2θ 角では ω 走査を行った。ガラス毛细管に封入した結晶については、外形の測定が困難であるため、吸収の補正が望ましい場合でも止むを得ず補正を省略した。

構造解析は、専らパターン関数法によって行い、最小二乗法によりパラメーターの値を精密化した。構造因子の計算には、CromerとMann³⁾ による中性原子の原子散乱因子とCromerとLiberman⁴⁾ による分散の補正とを用いた。各反射の構造因子観測値には、その推定標準偏差の-2乗に比例する重みを与えた。異方性温度因子の形式と換算等方性温度因子係数の定義は次のとおりである。

$$\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

但し、 \mathbf{a}_i ($i=1, 2, 3$) は、単位胞の稜を表わすベクトルである。必要な場合には、Zachariasen^{5,6)} に準拠し、簡単化した式

$$F_c = sF [1 + (g\bar{T}/\sin 2\theta) (1 + \cos^4 2\theta \times \cos^2 2\theta_M) (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4}$$

を用いて消衰効果の補正を行った。 g はパラメーター、 \bar{T} は吸収の重みをつけて平均した結晶内の光路長(本章の場合には、実際には省略した)、 2θ は当該反射の回折角、 $2\theta_M=12.17^\circ$ は黒鉛モノクロメータの回折角(モノクロメータを使用しなかったときは $2\theta_M=0$)、 F は未補正の構造因子計算値、 F_c は補正されて観測値と比較し得る構造因子計算値、 s はスケール因子である。最後に、パラメーターの最終値に基づいて差のフーリエ合成を行い、大きな誤りのないことを確認した。しかし、水和物のH原子の位置は、 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以外は決定できなかった(この場合には、水分子のO原子を記号Aqで表わした)。自著のプログラム

のほかに、原子間距離の計算にはORFFE⁷⁾、構造の図の作成にはORTEP II⁸⁾を用いた。パラメーター等の数値の後の括弧内の値は、推定標準偏差をパラメーターの値の最終桁を単位として表わした数値である。

3.1 M_3VO_4 型化合物とその水和物の構造

3.1.1 Na_3VO_4

LeFlem, Olazcuaga, Parant, Reau と Fouassier⁹⁾によれば、低温型の β 相は斜方晶系、空間群 $Pmnb$ 、格子定数 $a = 7.04(2)$, $b = 12.10(3)$, $c = 5.57(2)$ Å, 高温型の γ 相は立方晶系、空間群 $P2_13$ 、格子定数 $a = 7.62(1)$ Å である。 γ 相の構造は、 Na_2CaSiO_4 と同型であるという。 β 相の構造は、おそらく $LiPO_4$ ¹⁰⁾と同型であろう。一方、Barker と Hooper¹¹⁾によれば、 Na_3VO_4 には4形が存在し、II相とIV相がそれぞれ β 相と γ 相に対応するが、IV相の粉末回折図形は面心立方格子に基づいて指数付けできて、その構造は $\gamma-Na_3AsO_4$ と同形であるという。Palazzi と Rémy¹²⁾は、 $\gamma-Na_3AsO_4$ 及び $\gamma-Na_3PO_4$ がそれぞれ $a = 7.669(3)$ 及び $7.413(2)$ Å の面心立方格子をとると報告している。

最高温部の温度を1223Kに保持した炉中でブリッジマン法で作製した単結晶を用い、単結晶回折計によって測定した格子定数は $a = 7.643(2)$ Å であった。単位胞中の化学式単位の数を $Z = 4$ とすれば密度の計算値は $D_x = 2.736$ Mgm^{-3} となる。X線回折写真は、 $m3m$ の対称と面心立方格子の消滅則を示す。 $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.704$ Å⁻¹の範囲で396個の反射を測定して得た

360個の非零強度測定値を同価な反射について平均し、52個の独立な観測構造因子とした。ラウエ対称として $m3$ を仮定して平均をとっても、 hkl と hlk の強度は誤差の範囲で一致し、 $m3m$ の対称が確認される。可能な空間群は $F432$ (No.209), $F\bar{4}3m$ (No.216), $Fm3m$ (No.225) である。Howells, Phillips と Rogers¹³⁾の $N(z)$ テストが対称中心を欠く強度分布を示すので、最初から統計的構造を仮定しなければならないことになる。 $F432$ を捨て、 $F\bar{4}3m$ を仮定し、4(a)位置にV、16(e)位置にO、4(b)、4(c)、4(d)位置にそれぞれNaを配するモデルを試みることにした。このモデルでは、V-O及び一部のNa-O距離に無理があることは、はじめから明らかである。パラメーターを精密化したのち、O原子を除いて差のフーリエ合成を行ったところ、案の定16(e) x, x, x 位置よりもむしろ24(f) x, x, z 位置に電子密度の極大が生じた。24(f)にO原子を置くことにすると、各Na原子の温度因子に相違があるだけで、モデルの原子位置は $Fm3m$ にも適合することになるので、以後は $Fm3m$ を仮定することにした。この空間群では、4(a)位置にV、24(e)位置にO、4(b)と8(c)位置にNaが置かれることになるが、O原子の温度因子が大きいことと、差のフーリエ合成の極大の形を考慮してO原子を24(e) $x, 0, 0$ 位置から96(j) $0, y, z$ 位置に置きかえ、さらに VO_4 群の方位の乱れをよりよく近似するためにO原子には異方性温度因子を与えることにした。パラメーターを精密化したところ、表3.1に示す結果が得られ、 $R = 0.042$, $wR = 0.021$ となった。

Na(2)と VO_4 群は、岩塩の Na^+ と Cl^- のように

表3.1 Na_3VO_4 の原子座標と温度因子係数

	位置	占有率	x	y	z	B (Å ²)
Na(1)	8(c)	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	7.6(1)
Na(2)	4(b)	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	12.3(3)
V	4(a)	1	0	0	0	4.95(7)
O	96(j)	$\frac{1}{6}$	0	0.091(1)	0.203(1)	—
異方性温度因子係数 $\times 10^3$						
原子	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O	30(2)	56(5)	29(2)	0	0	-14(3)

配列し、これらを頂点とする小立方体の中心にNa(1)が位置している。BartとPosnjak¹⁴⁾の解析したNa₂CaSiO₄の構造は空間群P2₁3に基づくもので、面心格子をとるNa₃VO₄の構造とは厳密には同型であり得ないが、VO₄群とNaの大まかな配列は、Na₂CaSiO₄のSiO₄群と陽イオンの配列に等しく、この意味でLeFlemらの指摘は正鵠を得ていると言える。VO₄群のO原子はV原子を中心とする14面体(cuboctahedron)の頂点に位置し、VO₄群のとり得る6個の方位に対応していると考えられる。V-O距離は1.70Å、O-V-O角は100°及び131°、Na(1)-O及びNa(2)-Oの最短距離は2.29及び2.38Åである。VO₄群の実際の方位に合わせてNa原子の実際の位置がわずかに変化するために、Na原子の見掛けの温度因子係数が異常に大きくなっていると考えられる。また、VO₄群自身の位置と方位も、周囲のNaの配列の非対称性に依じてわずかに変化すると考えるのが自然であろう。

3.1.2 Na₃VO₄・3H₂O⁴⁷⁾

BarkerとHooper¹¹⁾が報告しているNa₃VO₄の低温相を373Kで水溶液から晶出させようと試みたが、得られたものは水和物であった。MenzelとMüller¹⁵⁾によれば、この温度で無水物は晶出しない。構造解析の結果から標記の組成が確定し、文献に記載のない新しい水和物であることが判明した。MenzelとMüllerによると、Na₃VO₄の水和物には、正確に化学量論的な組成を有する正塩とNaOHを過剰に含む偽塩とがあって、室温では常に偽Na₃VO₄・12H₂Oが晶出する。この塩が実際に過剰のNaOHを結晶構造の中に取り込んでいることは、TillmannsとBaur¹⁶⁾の構造解析によって確認されている。晶出させる温度が高くなると偽塩をつくる傾向は弱まり、325.3K以上ではNa₃

VO₄・7H₂Oの正塩が析出する。我々のNa₃VO₄・3H₂Oは、結晶の析出温度から推して正塩であると考えてよい。構造解析によっても、過剰なNaOHは見つかっていない。

Na₃VO₄・3H₂Oは、空間群R3に属する三方晶であって、格子定数は $a = 8.5099(3)$ 、 $c = 7.787(3)$ Å、単位胞中の化学式単位の数は $Z = 3$ 、密度の計算値は $D_x = 2.427 \text{Mgm}^{-3}$ である。

$(\sin\theta)/\lambda \leq 0.807 \text{Å}^{-1}$ の範囲で1511個の反射を測定して得た1473個の非零観測強度値を同価な反射について平均し、494個の独立な観測構造因子として解析に供した。H原子の位置は、差のフーリエ合成によって決定した。得られた結果を表3.2に示す。 $R = 0.017$ 、 $wR = 0.016$ であった。

図3.1にNa₃VO₄・3H₂Oの構造を示す。結晶水に属するO(3)原子とVO₄群に属するO(1)及びO(2)原子は、近似的に立方最密充填の仕方配列しており、V原子とNa原子とは、それぞれ4配位及び6配位のすき間に位置している。VO₄四面体は3回対称を示し、孤立しているが、NaO₆の八面体は稜共有で3次元的な網目をつくる。原子間距離はV-O(1) 1.695(1)、V-O(2) 1.723(1)、Na-O 2.300(2)~2.630(2)、平均2.446Åである。球の立方最密充填配列のなかに、Na₃VO₄・3H₂Oの単位胞に相当する平行六面体を取り、体積が一致するように球の半径を調節すると、六面体の稜の長さは8.477(2×)及び7.843Åとなる。これらがNa₃VO₄・3H₂Oの格子定数とよく一致することから、O原子の配列を立方最密充填とみる近似がよく当て嵌っていることがわかる。しかし、4配位距離と6配位距離の計算値1.962及び2.266Åは、実際のV-O及びNa-Oの平均値とは一致しない。結晶水は、Naに配位するとともに、VO₄のO原子と水素結合をつくってい

表3.2 Na₃VO₄・3H₂Oの原子座標と温度因子係数

	x	y	z	B 又は $B_{eq}(\text{Å}^2)$
Na	0.10110(17)	0.64996(8)	0.07713(15)	1.52(2)
V	0	0	0	0.715(7)
O(1)	0	0	0.21770(33)	1.28(3)
O(2)	0.13335(19)	0.21469(18)	-0.08283(19)	1.11(2)
O(3)	0.31006(29)	0.87379(28)	0.27244(24)	1.12(3)
H(1)	0.372(4)	0.875(4)	0.364(5)	1.0(6)
H(2)	0.331(5)	0.997(5)	0.275(4)	3.0(9)

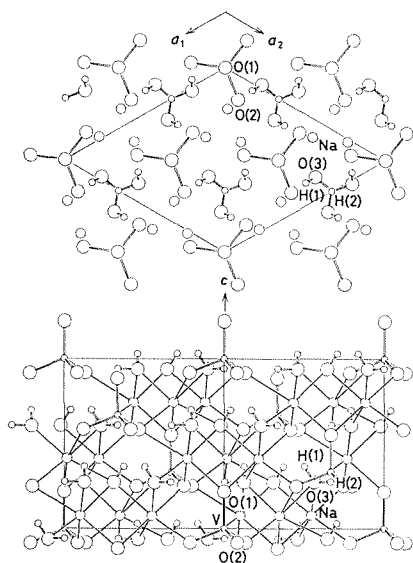


図3.1 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造。投影方向：上図[001]，下図[110]。

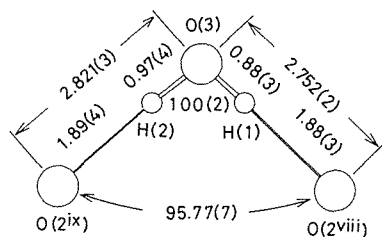


図3.2 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中の水素結合の結合距離(Å)と角度(°)。O(3) - H(1) - O(2^{viii}) 168(3)°, O(3) - H(2) - O(2^{ix}) 160(3)°。対称操作のコード： $(\text{viii}) \frac{1}{3} + x, \frac{2}{3} + y, \frac{2}{3} + z$ (ix) $\frac{2}{3} - y, \frac{4}{3} + x - y, \frac{1}{3} + z$ 。

る(図3.2)。

3.1.3 $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁸⁾

この物質は、LuxとBrändl¹⁷⁾が $\text{K}_3\text{VO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ 系にて液相と平衡にある固相の一つとして記載しているが、構造は知られていなかった。 $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は斜方晶系に属し、空間群は $Pbca$ 、格子定数は $a = 10.2136(8)$ 、 $b = 10.4447(8)$ 、 $c = 12.4878(6)$ Å、単位胞中の化学式単位の数は $Z = 8$ 、密度の計算値は $D_x = 2.495 \text{Mg m}^{-3}$ である。 $(\sin \theta) / \lambda \leq 0.807 \text{Å}^{-1}$ の範囲で2952個の反射を測定して得た2137個の独立な非零観測構造因子に基づいて解析を行ったところ、 $R = 0.050$ 、 $wR = 0.035$ となった。パラメーターの

値を表3.3に示す。

図3.3は構造の投影図である。 VO_4 群は(001)に平行な面内において、図3.4 aのように配列している。3個のK原子も同じ面内にあり、その配位多面体は、O(1ⁱⁱ) - O(2ⁱ)稜を共有して、図3.4 bのようにつながっている。構造全体は、図3.4 bのような集団と VO_4 群とが、岩塩の Na^+ と Cl^- のように配列したものと見ることが出来る。原子間距離は、V - O 1.689(3) ~ 1.735(3) Å、K - O 2.654(3) ~ 3.102(3) Å、K原子は6 ~ 8配位である。Aq - O(4^v) 2.570(4)及びAq - O(3^x) 2.640(4) Åは、異なる VO_4 群間の最短O - O距離3.511(6) Åに比較して極端に短く、水素結合が存在すると推定される¹⁸⁾。BrownとWu¹⁹⁾の式による結合原子価和の計算もO(3)とO(4)が水素結合に関与していることを示唆している^{20,21)}。

表3.3 $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
K(1)	0.73288(9)	0.29448(10)	0.11269(8)	1.96(2)
K(2)	0.37856(9)	0.38488(9)	0.10161(7)	1.72(2)
K(3)	0.03373(9)	0.54208(9)	0.14722(7)	1.45(1)
V	0.05893(6)	0.21432(6)	0.12285(5)	0.96(1)
O(1)	0.0373(3)	0.3173(3)	0.0200(2)	2.22(6)
O(2)	0.0330(3)	0.2906(3)	0.3402(2)	1.84(5)
O(3)	0.2165(3)	0.1526(3)	0.1167(7)	1.94(6)
O(4)	-0.0511(3)	0.0890(3)	0.1117(2)	1.83(5)
Aq	0.7698(3)	0.5280(3)	0.1997(2)	2.08(6)

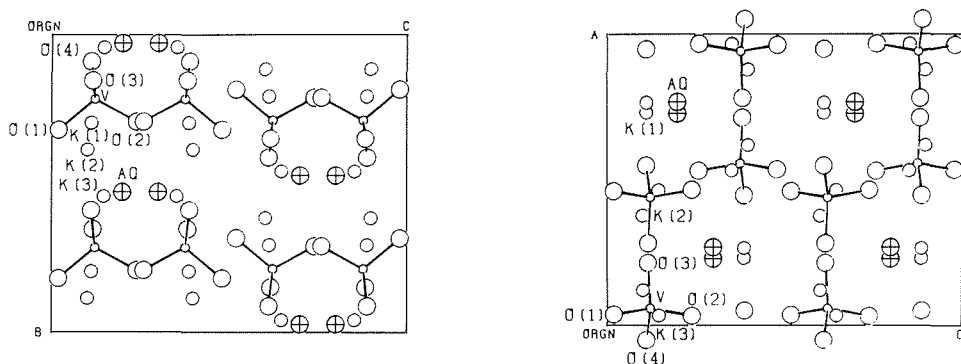


図3.3 $K_3VO_4 \cdot H_2O$ の構造。

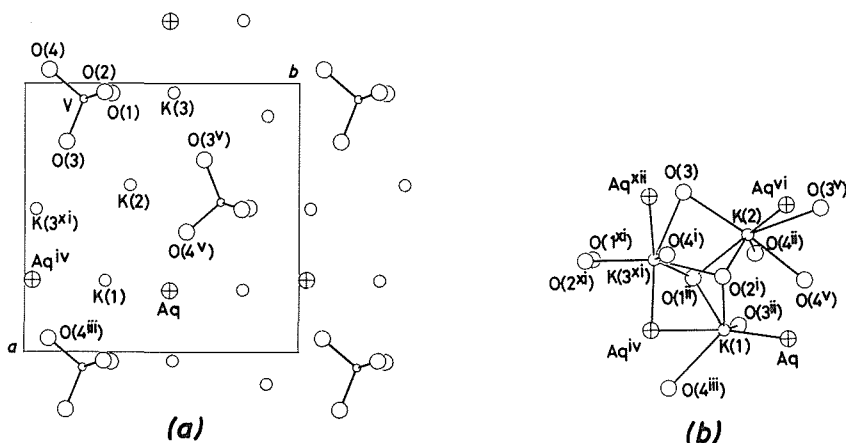


図3.4 (a) $K_3VO_4 \cdot H_2O$ の構造の [001] に平行な部分投影。z 座標が 0 ~ 0.25 の原子のみを描いた。(b) K 原子の配位。対称操作コード：(i) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$ (iii) $1 + x, y, z$ (iv) $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ (v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ (vi) $-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ (x) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ (xi) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ (xii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ 。

3.1.4 $Rb_3VO_4 \cdot 4H_2O$ ⁴³⁾

斜方晶系に属し、空間群は $Pbca$ 、格子定数は $a = 16.255(1)$ 、 $b = 17.771(1)$ 、 $c = 7.002(1)$ Å、単位胞は $Z = 8$ 個の化学式単位を収容し、密度の計算値は $D_x = 2.912 \text{Mgm}^{-3}$ である。

$(\sin\theta)/\lambda \leq 0.807 \text{Å}^{-1}$ の範囲で 4481 個の反射を測定し、1637 個の非零観測構造因子を得て解析を行ったところ、 $R = 0.074$ 、 $wR = 0.040$ となった。 R 値が大きいのは、吸収の補正を省略したためである。構造のパラメーターを表 3.4 に示す。

図 3.5 は構造のステレオ図である。V-O(1)

1.76(1), V-O(2) 1.72(1), V-O(3) 1.70(1), V-O(4) 1.70(1), Rb-O 2.82(1)~3.41(1) Å である。Rb 原子は 8~9 配位をとる。結晶水と VO_4 群とは、水素結合の複雑なネットワークで結びつけられている。水素結合が介在する¹⁸⁾と思われる短い Aq-O 距離と O-Aq-O 角を表 3.5 に示す。V-O のうち V-O(1) が特に長いのは、O(1) が 3 個の Rb に配位しているうえに、3 個の水素結合のアクセプターとなっているために、V-O(1) の結合が弱められているためと考えられる。

表3.4 $\text{Rb}_3\text{VO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の原子座標と温度因子係数

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Rb(1)	0.09270(9)	0.17089(7)	0.0688(2)	2.13(3)
Rb(2)	0.30370(9)	0.19178(8)	0.3665(2)	2.32(3)
Rb(3)	0.41244(9)	0.05069(8)	0.7438(3)	3.03(4)
V	0.1131(1)	0.1260(1)	0.5778(4)	1.53(4)
O(1)	0.0196(5)	0.1699(5)	0.515(1)	2.1(2)
O(2)	0.1779(5)	0.1907(4)	0.680(1)	2.0(2)
O(3)	0.0918(6)	0.0567(5)	0.737(2)	3.2(2)
O(4)	0.1602(5)	0.0911(5)	0.379(1)	2.0(2)
Aq(1)	0.4382(5)	0.2213(4)	0.673(1)	1.9(2)
Aq(2)	0.4516(5)	0.0874(4)	0.283(2)	2.4(2)
Aq(3)	0.2866(5)	0.0050(6)	0.468(1)	2.7(2)
Aq(4)	0.2775(5)	0.1401(5)	0.956(1)	2.8(2)

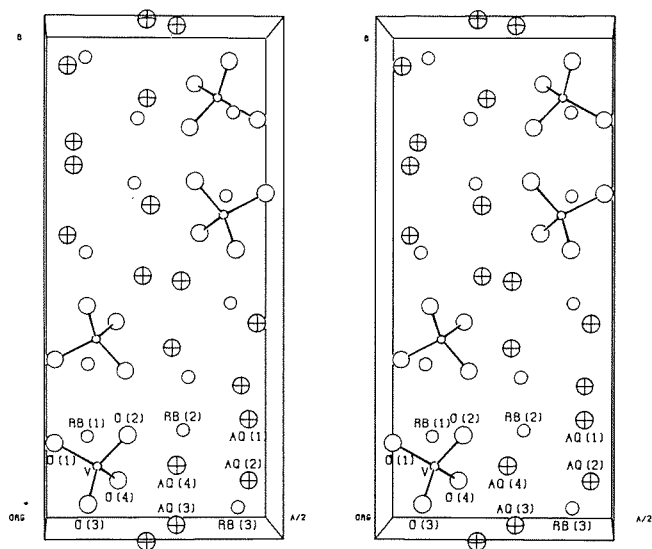


図3.5 $\text{Rb}_3\text{VO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の構造のステレオ図。単位胞の1/2を図示。透視方向 [001]。

表3.5 Rb₃VO₄·4H₂OのAq—O (又はAq) 距離 (<3.3Å) とO—Aq—O (又はAq) 角度

距 離 (Å)		角 度 (Å)	
Aq(1)—O(1 vii)	2.69	O(1 vii)—Aq(1)—O(1 iv)	113.4
Aq(1)—O(1 iv)	2.71		
Aq(2)—O(3 viii)	2.67	O(3 viii)—Aq(2)—O(1 ix)	121.3
Aq(2)—O(1 ix)	2.78		
Aq(3)—O(4)	2.64	O(4)—Aq(3)—O(3 viii)	130.3
Aq(3)—O(3 viii)	2.78		
Aq(3)—Aq(4 viii)	2.78		
Aq(4)—O(2)	2.67	O(2)—Aq(4)—Aq(3 v)	96.1
Aq(4)—Aq(3 v)	2.78		

対称操作コード：(iv) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{3}{2} - z$ (v) $\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$
 (vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ (viii) $\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z$ (ix)
 $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$.

3.2 M₄V₂O₇型化合物とその水和物の構造

2価の金属元素のつくるR₂V₂O₇型のバナジウム酸塩の構造はよく研究されており、HawthorneとCalvo²²⁾は、この型の多数のバナジウム酸塩のV₂O₇群の立体配座(conformation)、結合距離及び結合角を調べ、これらの間には次のような傾向がみられることを指摘した。①2個のVO₄四面体に共有される架橋酸素原子とV原子との距離の平均値は、V—O—V角が減少するにしたがって増大する。②V—O—V角が140°より小さいV₂O₇群は、二つのV原子が重なって見える方向からこの原子団を見たときO原子も重なって見えるeclipsed型立体配座をとるのに対して、V—O—V角が大きなV₂O₇群は、O原子が互い違いに見えるstaggered型となる。③これらの二つの型の立体配座のどちらをとるかは、架橋酸素原子の配位数に依存する。

M₄V₂O₇型のバナジウム酸塩の構造がほとんど全く調べられていなかったのは、甚しい潮解性のために試料の取り扱いが難しいせいであろう。この型のバナジウム酸塩のV₂O₇群にも上記のような傾向がみられるかどうか、或いは、それと異なるどんな関係があるのかを調べるのが本節の構造解析の目的である。

3.2.1 Na₄V₂O₇³⁸⁾

GlazyrinとFotiev²³⁾はNa₄V₂O₇の光学的性質を調べ、単斜晶系に属する結晶であると報告している。BarkerとHooper¹¹⁾によれば、702Kに相転移があるという。我々が融液を873Kまで徐冷し、以後急冷して得た試料は、彼等が低温相のものであるとしているものに近い粉末回折図形を与える。

Na₄V₂O₇は単斜晶系の空間群C2/cに属する。単結晶回折計により67°<2θ<78°の反射22個の2θ角を測定して決定した格子定数は、a = 15.376(2), b = 5.7573(5), c = 32.564(2) Å, β = 95.08(1)°, 単位胞中の化学式単位の数はZ = 16, 密度の計算値はD_x = 2.830Mgm⁻³である。

(sinθ)/λ ≤ 0.91 Å⁻¹の範囲で18786個の反射を測定し、6949個の独立な非零観測構造因子を得て、構造解析を行ったところ、表3.6のような結果が得られ、R = 0.050, wR = 0.034となった。

図3.6は構造の(010)投影図である。V₂O₇群は、V—V軸を[100]にほぼ平行にして、(101)面に並んでいる。V₂O₇群の原子間距離と結合角を図3.7に示す。V(1)とV(2)のつくるV₂O₇群が、V(1')—O(4)—V(2)角が149.4(1)°で、eclipsed型に近い立体配座をとっているのに対して、もう一つのV₂O₇群は、V(3)—O(11)—V(4)角が133.4(1)°で、ほぼstaggered型となって

表3.6 Na₄V₂O₇の原子座標と温度因子係数

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Na(1)	1/4	1/4	0	1.17(2)
Na(2)	0	0.1887(3)	1/4	2.26(3)
Na(3)	0.14053(8)	0.8183(2)	0.02207(4)	1.83(2)
Na(4)	0.43097(8)	0.2694(2)	0.06042(4)	1.72(2)
Na(5)	0.10437(7)	0.7773(2)	0.12776(4)	1.53(2)
Na(6)	0.23785(8)	0.3249(2)	0.10446(4)	1.69(2)
Na(7)	0.49271(8)	0.6947(3)	0.14948(4)	2.02(2)
Na(8)	0.30778(7)	0.7248(2)	0.18892(4)	1.42(2)
Na(9)	0.12030(9)	0.7099(2)	0.23082(4)	2.24(2)
V(1)	0.05025(3)	0.29511(8)	0.05369(1)	0.796(6)
V(2)	0.32892(3)	0.77231(8)	0.07032(1)	0.793(6)
V(3)	0.19589(3)	0.24633(7)	0.19533(1)	0.753(6)
V(4)	0.40702(3)	0.20095(8)	0.17688(1)	0.724(6)
O(1)	0.0940(1)	0.2091(4)	0.01055(6)	1.35(3)
O(2)	0.0709(1)	0.5771(3)	0.06449(7)	1.61(3)
O(3)	0.0918(1)	0.1310(4)	0.09309(6)	1.95(4)
O(4)	0.4333(1)	0.7485(4)	0.04877(7)	2.51(4)
O(5)	0.2656(1)	0.5807(4)	0.04285(7)	1.71(3)
O(6)	0.2897(1)	0.0416(3)	0.06207(6)	1.63(3)
O(7)	0.3358(2)	0.6928(4)	0.11981(6)	2.18(4)
O(8)	0.1665(1)	0.4964(3)	0.17028(7)	1.58(3)
O(9)	0.1155(1)	0.0468(3)	0.18989(6)	1.36(3)
O(10)	0.2199(1)	0.3124(4)	0.24458(6)	1.75(3)
O(11)	0.2900(1)	0.1390(3)	0.17005(6)	1.13(3)
O(12)	0.4511(1)	0.2500(4)	0.13244(6)	1.81(4)
O(13)	0.4547(1)	-0.0277(4)	0.20176(7)	1.80(4)
O(14)	0.4198(1)	0.4351(3)	0.20780(6)	1.44(3)

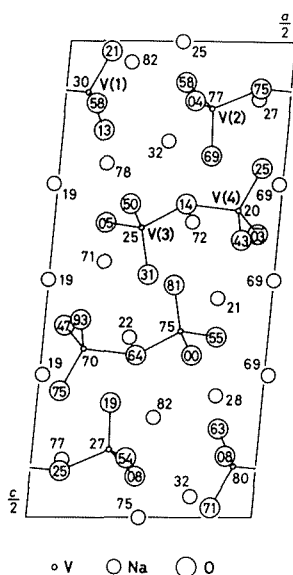


図3.6 Na₄V₂O₇の構造。投影方向 [010]。記入した数値は *b*/100 を単位とする *y* 座標。

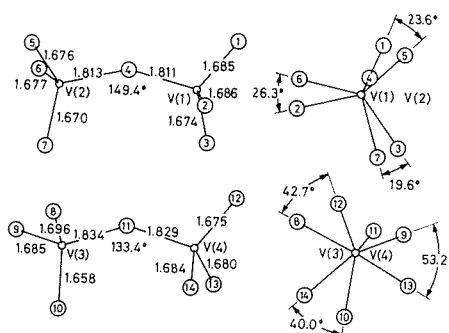


図3.7 Na₄V₂O₇のV₂O₇群。原子間距離(Å)と角度(°)の標準偏差0.002Å, 0.1°。円内の数字は酸素原子の番号。

おり、 $R_2V_2O_7$ 型化合物について指摘されている傾向とは必ずしも一致しない。空間群の特殊同価位置にあるNa(1)とNa(2)が八面体型の6配位をとるのに対して、他のNa原子は歪んだ5~7配位である。Na-O距離は3.283(2)~3.122(2) Å, 各配位多面体ごとの平均は2.382~2.653 Åである。

3.2.2 $Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ ^{45,46)}

この型の水和物は、従来は知られていなかった。2形が存在し、合成条件から推して、低温型が三斜晶系、高温型が単斜晶系に属し、転移温度は393 Kに近いと思われる。晶系の相違にもかかわらず、両者の構造は極めてよく似ており、三斜晶系の結晶についても、単斜晶系のものに合わせて、複合格子の単位胞をとる方が構造の理解と比較検討のためには好都合であるが、構造解析は、このような見通しを持たずに独立に実行されたもので、前者については、既に既約単位胞に基づく原子パラメーターを発表しているので⁴⁵⁾、混乱を避けるために、本報においてもこれを踏襲し、比較のためにのみ新しい単位胞に基づく格子定数と原子座標値を示すことにする。原子の番号付けは統一してあるので、原子間距離等は、対応するものを直接比較することができる。

三斜晶の空間群は $P\bar{1}$ 、既約格子の格子定数は、 $a = 6.960(1)$, $b = 7.4025(5)$, $c = 8.3129(3)$ Å, $\alpha = 85.395(4)$, $\beta = 85.712(4)$, $\gamma = 75.37(1)^\circ$ である。単位胞は $Z = 2$ 個の化学式

単位を含み、密度の計算値は $D_x = 2.608 \text{Mgm}^{-3}$ である。 $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.756 \text{Å}^{-1}$ の範囲で2993個の反射をZrフィルターで単色化したMoK α 線によって測定して得た2111個の独立な非零観測構造因子に基づいて構造を解析し、表3.7のような結果を得た。 $R = 0.044$, $wR = 0.037$ であった。

単斜晶の空間群は $P2_1/c$ 、格子定数は $a = 8.4367(4)$, $b = 8.6641(6)$, $c = 11.2554(9)$ Å, $\beta = 95.161(7)^\circ$ 、単位胞中の化学式単位の数は $Z = 4$ 、密度の計算値は $D_x = 2.625 \text{Mgm}^{-3}$ である。

$(\sin\theta)/\lambda \leq 0.807 \text{Å}^{-1}$ の範囲で3796個の反射を黒鉛モノクロメーターで単色化したMoK α 線により測定して得た2059個の独立な非零観測構造因子を解析の計算に供した。得られた原子座標値を表3.8に示す。 $R = 0.054$, $wR = 0.036$ であった。

三斜晶の格子を $\mathbf{a}' = -\mathbf{c}$, $\mathbf{b}' = -\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ のように変換するとA底心格子が得られ、格子定数は $a' = 8.313$, $b' = 8.787$, $c' = 11.369$ Å, $\alpha' = 86.35$, $\beta' = 95.63$, $\gamma' = 90.48^\circ$ となって単斜晶の格子定数に非常に近い。この単位胞に基づく座標値(表3.9)と表3.8を比較すると非対称単位内の原子位置もよく似ており、投影図(図3.8)では、一見して区別し難いほどである。対称中心による反転操作によって関係づけられる2個の V_2O_7 と2個の結晶水分子が $[20\bar{1}]$ 方向に伸びた対を形成し、(102)に平行な面に配列して2次元の網目をつくる。この網目が、中間に Na^+ イオンをはさんで $[100]$ 方向に積み重ねられたものが全体の構造

表3.7 $Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ (三斜) の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Na(1)	0.9094(3)	0.0333(3)	0.2932(2)	1.62(3)
Na(2)	0.8559(3)	0.5116(3)	0.2954(2)	1.91(4)
Na(3)	0.6768(3)	0.3109(3)	0.9601(2)	1.69(3)
Na(4)	0.5074(3)	0.1240(3)	0.6687(2)	1.71(3)
V(1)	0.1887(1)	0.1963(1)	0.04324(9)	0.92(1)
V(2)	0.4086(1)	0.3623(1)	0.30902(9)	0.95(1)
O(1)	0.2066(5)	0.1873(4)	-0.1587(4)	1.44(6)
O(2)	0.2550(5)	-0.0170(4)	0.1385(4)	1.66(6)
O(3)	-0.0481(4)	0.2899(4)	0.1062(4)	1.34(5)
O(4)	0.3521(5)	0.3377(4)	0.1028(4)	1.39(5)
O(5)	0.1969(5)	0.4038(5)	0.4269(4)	2.33(7)
O(6)	0.5006(5)	0.5524(5)	0.2917(4)	2.06(6)
O(7)	0.5682(5)	0.1688(4)	0.3771(4)	1.58(6)
Aq(1)	0.0634(6)	0.7912(5)	0.4786(4)	2.24(7)

表3.8 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (単斜) の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Na(1)	0.2881(3)	0.9443(3)	0.02628(18)	1.73(4)
Na(2)	0.3295(3)	0.2217(3)	0.32902(22)	2.29(5)
Na(3)	0.0364(3)	0.3171(3)	-0.00014(20)	1.74(4)
Na(4)	0.3041(3)	0.8481(3)	0.31233(19)	1.64(4)
V(1)	0.04035(9)	0.52794(11)	0.30671(7)	0.86(1)
V(2)	0.30547(9)	0.52916(11)	0.11171(7)	0.84(1)
O(1)	-0.1593(4)	0.5313(5)	0.3049(3)	1.48(6)
O(2)	0.1177(4)	0.6858(4)	0.3761(3)	1.22(6)
O(3)	0.1211(5)	0.3781(4)	0.3838(3)	1.55(7)
O(4)	0.1011(4)	0.5210(4)	0.1538(3)	1.15(5)
O(5)	0.4230(4)	0.4120(5)	0.2020(3)	1.92(7)
O(6)	0.2895(4)	0.4658(5)	-0.0287(3)	1.52(6)
O(7)	0.3740(4)	0.7109(4)	0.1249(3)	1.54(6)
Aq(1)	0.4921(5)	0.1193(5)	0.0993(4)	2.91(9)

表3.9 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三斜) のA底心格子*に基づく原子座標

	x	y	z
Na(1)	0.29322	0.93802	0.02864
Na(2)	0.29540	0.17215	0.31624
Na(3)	0.03985	0.31706	0.99387
Na(4)	0.33135	0.80831	0.31570
V(1)	0.04324	0.49620	0.30753
V(2)	0.30902	0.52315	0.11456
O(1)	0.84133	0.50967	0.30304
O(2)	0.13853	0.63602	0.38100
O(3)	0.10621	0.33096	0.37911
O(4)	0.10283	0.50723	0.15508
O(5)	0.42690	0.39654	0.19966
O(6)	0.29169	0.47412	0.97348
O(7)	0.37713	0.69972	0.13152
Aq(1)	0.47863	0.13613	0.07272

* $a = 8.313$, $b = 8.787$, $c = 11.369\text{\AA}$
 $\alpha = 86.35$, $\beta = 95.63$, $\gamma = 90.48^\circ$

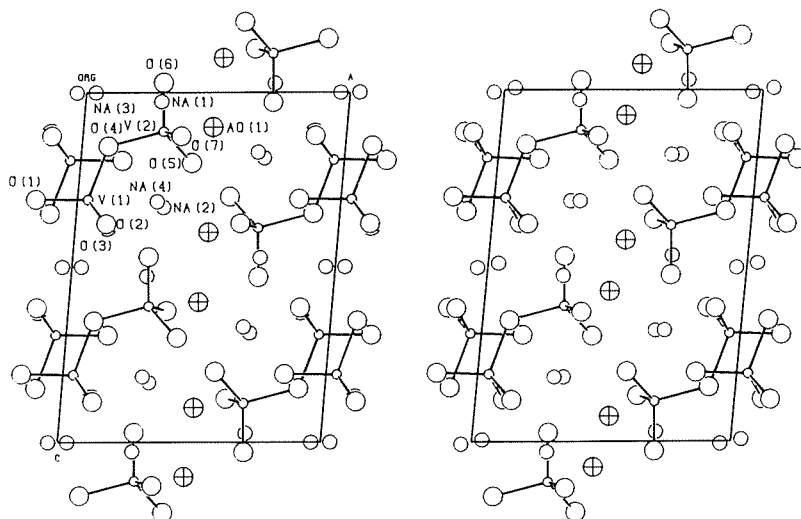


図3.8 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造。左図は単斜晶、投影方向 [010]。右図は三斜晶、投影方向はA底心格子の [010]、原子の番号は左図に対応する (本文を見よ)。右図は表3.9の座標値によって作図した。

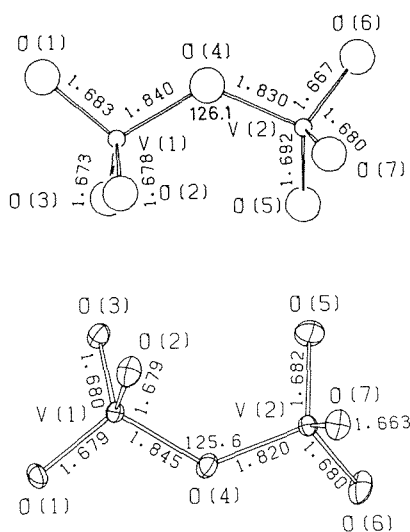


図3.9 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の V_2O_7 群。原子間距離(Å)の標準偏差0.003~0.004Å, 角度(°)の標準偏差0.2°。上図は単斜晶の V_2O_7 , 下図は三斜晶の V_2O_7 。

である。三斜晶と単斜晶の構造がよく似たものとなっているのは、 V_2O_7 群自身が(010)に関してほぼ鏡対称的な形態をとっていることに由来すると考えられる。そのために、三斜晶のA底心格子の並進操作と単斜晶の映進面による同位操作が結果としてほぼ等しい V_2O_7 群の配列を生成し、その影響で陽イオンの配列もよく似たものになるであろう。 V_2O_7 群の形態及び原子間距離を図3.9に示す。eclipsed型の立体配座からの捩れ角は、三斜晶で約25°, 単斜晶で約20°である。対応するNa原子の配位数が等しくない場合もあり、対応する原子間距離の長さの順序が入れ替っている場合もある

が、Na原子はいずれも不規則な5~6配位をとり、Na-O距離は、三斜晶では2.306(4)~2.777(3), 単斜晶では2.274(4)~2.751(5) Åである。BrownとWu¹⁹⁾の式による結合原子価和の計算はO(5)が二つの水素結合Aq(1)-O(5)三斜晶2.839(5), 単斜晶2.869(6) Å及びAq(1')-O(5)三斜晶2.682(5), 単斜晶2.908(6) Åのアクセプターとなっていることを示唆する^{20,21)}。これらの距離は、最も短いO-O距離よりもさらに短く、文献¹⁸⁾においてO-H...O距離として報告されている値の範囲に入っている。

3.2.3 $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁹⁾

斜方晶系の空間群 $Cmcm$ に属し、格子定数は $a = 11.2156(5)$, $b = 12.3711(5)$, $c = 8.0571(4)$ Å, 単位胞中の化学式単位の数 $Z = 4$, 密度の計算値は $D_x = 2.409\text{Mgm}^{-3}$ である。 $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.807\text{Å}^{-1}$ の範囲で1361個の反射を測定し、1022個の独立な非零観測構造因子を得て解析を行ったところ、 $R = 0.053$, $wR = 0.043$ となった。原子座標値を表3.10に示す。

図3.10は、この構造の投影図である。 V_2O_7 群は、向きの違いを無視すれば、面心格子の格子点に位置するように配列し、それぞれ(001)鏡面内に位置する4個のK原子によって囲まれている。 V_2O_7 群は $m2m$ の対称を有し、正確にeclipsed型立体配座をとっている。原子間距離はV-O(1) 1.673(3) × 2, V-O(2) 1.667(4), V-O(3) 1.801(1) Å, V-O(3)-V角は171.4(5)°である。K(1)は歪んだ八面体型6配位にさらに1個のO原子を付加した7配位をとり、K(1)-O 2.724(6)~2.885(5) Å, K(2)は合計11個のO原子と結晶水分子に囲まれ、K(2)-O

表3.10 $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の原子座標と温度因子係数

	位置	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
K(1)	4(c)	0	0.46864(17)	$\frac{1}{4}$	1.72(4)
K(2)	4(c)	0	-0.00972(19)	$\frac{1}{4}$	2.13(5)
K(3)	8(g)	0.28166(15)	0.18304(12)	$\frac{1}{4}$	1.92(3)
V	8(f)	0	0.22562(9)	0.02766(14)	1.16(2)
O(1)	16(h)	0.1221(3)	0.1568(3)	-0.0275(5)	2.31(7)
O(2)	8(f)	0	0.3487(3)	-0.0564(6)	2.15(10)
O(3)	4(c)	0	0.2365(6)	$\frac{1}{4}$	3.33(20)
Aq	8(g)	0.2425(5)	0.4563(4)	$\frac{1}{4}$	3.43(10)

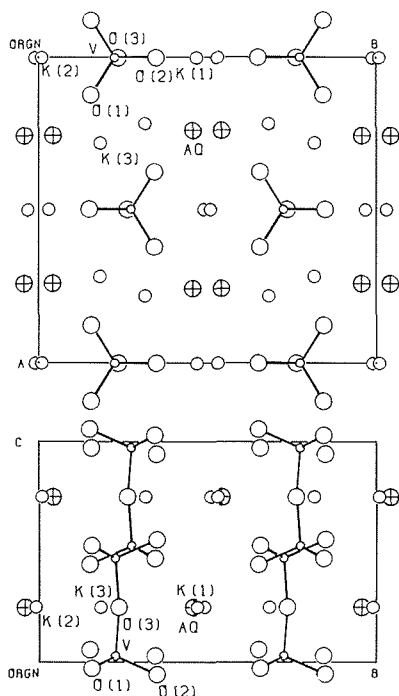


図3.10 $K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ の構造。投影方向：上図[001]，下図：[100]。

2.901(4)~3.338(4) Å, K(3)は8配位で, K(3)-O 2.819(5)~3.227(2) Åである。水素結合があると推定される原子間の距離¹⁸⁾と角度は, Aq-O(1) 2.737(5) Å, O(1)-Aq-O(1') 82.0(2)°である。

3.2.4 $Rb_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ ⁴²⁾

三斜晶系に属し, 空間群は $P\bar{1}$, 格子定数は $a = 6.372(2)$, $b = 6.957(4)$, $c = 7.334(1)$ Å, $\alpha = 104.99(1)$, $\beta = 100.49(2)$, $\gamma = 94.54(1)$ °, 単位胞は $Z = 1$ 個の化学式単位を含み, 密度の計算

値は $D_x = 3.210 \text{Mgm}^{-3}$ である。 $(\sin \theta) / \lambda \leq 0.807 \text{Å}^{-1}$ の範囲で 2697 個の反射を測定し, 1706 個の独立な非零観測構造因子を得た。構造解析の結果, 表3.11のような座標値が得られ, $R = 0.086$, $wR = 0.066$ となった。 R 値が大きいのは, 吸収の補正を行っていないためである。

構造を図3.11に示す。 V_2O_7 群は, 架橋酸素原子を対称中心に置いた反転対称性を有し, したがって $V-O(1)-V$ 角は 180° , 立体配座は典型的な staggered 型であって, 結合距離は $V-O(1)$ 1.819(2), $V-O(2)$ 1.65(1), $V-O(3)$ 1.67(1), $V-O(4)$ 1.71(1) Å である。2 個の Rb 原子は, 7 及び 8 配位, $Rb-O$ 2.92(1)~3.37(1) Å である。水素結合によると思われる短い原子間距離¹⁸⁾と角度は, $Aq-O(4')$ 2.68(2), $Aq-O(3')$ 2.80(2) Å, $O(4')-Aq-O(3')$ $94.8(5)^\circ$ である。

3.2.5 $Cs_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ ⁴⁰⁾

単斜晶系の空間群 $P2_1/c$ に属し, 格子定数は $a = 9.196(1)$, $b = 17.863(2)$, $c =$

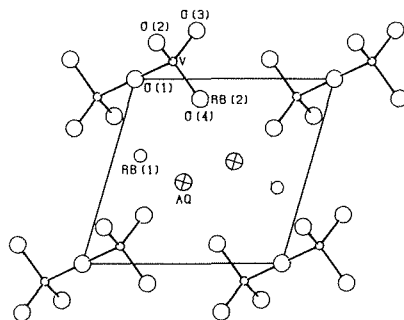


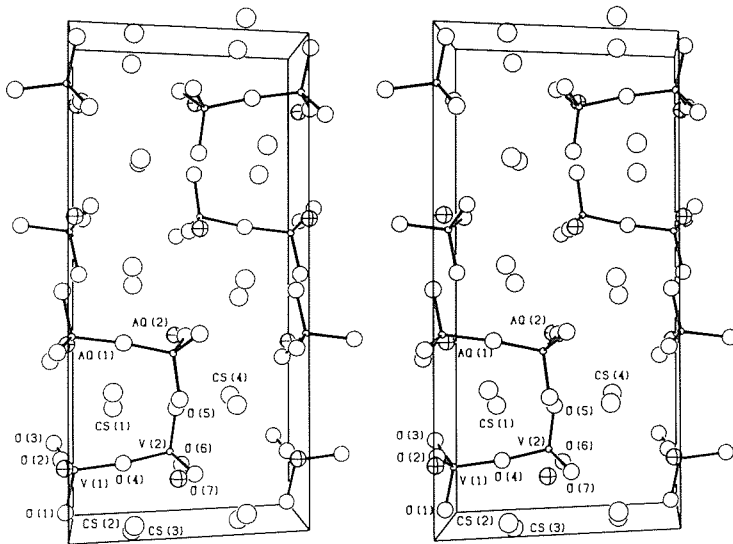
図3.11 $Rb_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ の構造。投影方向[100], 左から右へc軸, 上から下へb軸。

表3.11 $Rb_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Rb(1)	0.3041(2)	0.4111(2)	0.1334(2)	2.28(3)
Rb(2)	0.7470(2)	0.1115(3)	0.3384(2)	2.22(3)
V	0.1862(4)	-0.0957(4)	0.1635(3)	1.27(4)
O(1)	0	0	0	3.2(3)
O(2)	0.371(2)	-0.199(2)	0.054(1)	2.1(2)
O(3)	0.047(2)	-0.264(2)	0.237(1)	2.4(2)
O(4)	0.301(2)	0.106(2)	0.354(1)	2.5(2)
Aq	0.736(2)	0.555(2)	0.387(2)	3.0(2)

表3.12 $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Cs(1)	0.1788(2)	0.22698(9)	0.0066(2)	2.47(3)
Cs(2)	0.2677(2)	0.00549(8)	0.6104(2)	1.99(3)
Cs(3)	0.2618(2)	-0.03204(8)	0.1301(2)	2.04(3)
Cs(4)	0.7059(1)	0.25332(7)	0.2296(2)	2.00(3)
V(1)	0.0100(4)	0.1076(2)	0.2536(4)	1.16(6)
V(2)	0.4279(4)	0.1423(2)	0.3710(4)	1.11(5)
O(1)	-0.030(2)	0.0172(7)	0.212(2)	2.0(3)
O(2)	-0.045(2)	0.1357(9)	0.402(2)	2.2(3)
O(3)	-0.083(2)	0.1585(7)	0.094(2)	1.7(2)
O(4)	0.222(2)	0.1204(9)	0.320(2)	3.0(3)
O(5)	0.454(2)	0.2343(8)	0.383(2)	2.2(3)
O(6)	0.483(2)	0.1094(8)	0.226(2)	2.1(3)
O(7)	0.531(2)	0.1015(8)	0.543(2)	2.2(3)
Aq(1)	-0.022(2)	0.3692(9)	0.208(2)	3.4(4)
Aq(2)	0.447(2)	0.3890(9)	0.417(2)	3.4(4)

図3.12 $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造のステレオ図。透視方向 [001]。

9.059(1) \AA , $\beta = 111.81(1)^\circ$, 単位胞中の化学式単位の数 $Z = 4$, 密度の計算値は $D_x = 3.757 \text{ Mg m}^{-3}$ である。格子定数は単結晶回折計で測定した $29 < 2\theta < 35^\circ$ の29個の反射の 2θ 値に基づいて決定した。 $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.704 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で8247個の反射を測定し、6550個の非零観測構造因子を得、同値な反射について平均して3417個の独立な値とした。これを用いて構造を解析したところ、 $R = 0.071$, $wR = 0.072$ となって表3.12のような結果

が得られた。 R 値が大きいの、吸収の補正を省いたためである。

図3.12に構造を図示する。 V_2O_7 群の原子間距離等は図3.13に記入した。立体配座はstaggered型である。Cs原子は8又は9配位をとり、Cs-O 3.02(1)~3.54(2) \AA である。水素結合の形成によると思われる短いAq-O距離¹⁸⁾は、Aq(1)-O(2') 2.70(2), Aq(1)-O(1') 2.74(2), Aq(2)-O(6') 2.69(2), Aq(2)-O(5)

2.78(2) Å, O(2')-Aq(1)-O(1') 103.9(7), O(5)-Aq(2)-O(6') 97.3(7)°である。これらのO原子が水素結合のアクセプターになっていることは、BrownとWu¹⁹⁾の式による結合原子価和の計算値からも推定できる。

3.2.6 ま と め

$M_4V_2O_7 \cdot nH_2O$ 型化合物の中の V_2O_7 群の特徴を表3.13にまとめた。 $Na_4V_2O_7$ は2個の独立な V_2O_7 群を含んでいる。これらのほかに、Björnberg²⁴⁾による $Na_4V_2O_7 \cdot 18H_2O$ の解析があるが、本研究でとりあげた水和物とは違って、 Na^+ イオンが結晶水分子に完全に囲まれ、 V_2O_7 群のO原子が Na^+ に直接配位していないので、比較の対象から除外した。架橋酸素原子O(Br.)とV原子の平均距離V-O(Br.)がV-O(Br.)-V角の減少に伴って増大する傾向は、 $R_2V_2O_7$ の場合と同様であるが、V-O(Br.)-Vが近いものについてV-O(Br.)を比較すると、一般に $M_4V_2O_7 \cdot nH_2O$ の方が長めになっている。おそらく、1個の V_2O_7 群に対する陽イオンの数が多いために、一般にO(Br.)原子に配位する陽イオンの数が大きくなり、より多くの結合原子価がこちらにとられるためにV-O(Br.)結合が弱められて長くなるのであろう。K, Rb, Cs塩でV-O(Br.)-V角が180°又はそれに近くなるのは、大きな陽イオンのO(Br.)原子への配位を可能にするためであらう。Rb塩及びCs塩でV-O(Br.)距離がV-O(Br.)-V角から期待されるよりもやや長くなっているのは、陽イオンが特に大きいことによる立体障害によると考えてよからう。このように、個々のV-O結合の長さは、相手の陽イオンの種類や配列によって大きく影響

されるが、一つの V_2O_7 群のすべてのV-Oの平均の長さは比較的狭いばらつきの範囲に収まっている。これは、HawthorneとCalvo²²⁾と同様の指摘をつとに行ったCalvoとFaggiani²⁵⁾も述べているように、一つの原子団の中で或る結合が何らかの外的要因によって特に長く又は短くなっても、それに応じて他の結合の長さが変化し、平均値はほぼ一定に保たれる傾向があることを示すものである。しかし、Rb塩とCs塩を除けば、すべてのV-Oの平均距離もV-O(Br.)-V角の減少に伴ってわずかに増大する傾向があり、同様の傾向は $R_2V_2O_7$ 型化合物にも認められる。 $M_4V_2O_7 \cdot nH_2O$ に関する限り、V-O(Br.)-V角の大きさやO(Br.)の配位数と当該 V_2O_7 群のとりうる立体配座との間には、相関は認め難い。

3.3 $M_5V_3O_{10}$ 型化合物とその水和物の構造

この組成のアルカリ金属バナジウム酸塩は報告されておらず、そのかわりに、 $K_{32}V_{18}O_{61}$ なる組成の化合物が存在すると信じられてきた²⁶⁾。組成の複

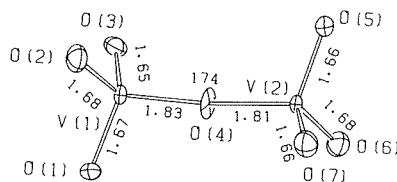


図3.13 $Cs_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$ の V_2O_7 群。原子間距離(Å)の標準偏差0.014~0.015Å, 角度(°)の標準偏差1.2°。

表3.13 $M_4V_2O_7 \cdot nH_2O$ の V_2O_7 群の原子間距離(Å)と結合角度(°)及び立体配座と架橋酸素原子O(Br.)の配位数

	I	II	III	IV
$Na_4V_2O_7$	1.711(2)	1.812(2)	149.4(1)	5 e
	1.718(2)	1.832(2)	133.4(1)	4 s
$Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ (三斜)	1.716(3)	1.833(3)	125.6(2)	4 e
$Na_4V_2O_7 \cdot H_2O$ (単斜)	1.718(3)	1.835(3)	126.1(2)	4 e
$K_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$	1.703(3)	1.801(1)	171.4(5)	6 e
$Rb_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$	1.71(1)	1.819(2)	180	6 s
$Cs_4V_2O_7 \cdot 2H_2O$	1.71(1)	1.82(1)	174(1)	6 s

(I) 全V-O平均距離 (II) V-O(Br.)平均距離 (III) V-O(Br.)-V角度 (IV) O(Br.)の配位数と立体配座 (e: eclipsed, s: staggered)

雑さのゆえに構造の研究者の興味を引くものでもあり、また多少疑わしくもあるこの化合物の構造を調べるべく行った研究の結果が $K_5V_3O_{10}$ の構造である。しかし、文献を調査してみると、 $K_{32}V_{18}O_{61}$ が誤りであり、 $K_5V_3O_{10}$ が正しいという認識に達したのは、我々が最初ではないことがわかる。Touboul, Ganne, CucheとTournoux²⁷⁾は、 $Tl_2O-V_2O_5$ 系の相平衡に関する研究において、 $K_{32}V_{18}O_{61}$ に対応するTl塩が $Tl_5V_3O_{10}$ であることを発見し、ひるがえって $K_5V_3O_{10}$ の合成を試みて、後者が前者と同型であることを確認している。Touboulらは $Tl_5V_3O_{10}$ の空間群を $P4/nmm$ 、格子定数を $a=8.16(2)$ 、 $c=19.34(2)$ Å、 $K_5V_3O_{10}$ の格子定数を $a=8.15(1)$ 、 $c=18.76(2)$ Åと報告している。本研究で得られた格子定数はこれとよく一致するが、Touboulらの空間群は誤りであろう。 $K_5V_3O_{10}$ は、無水物が水溶液から得られたので、 $Na_5V_3O_{10}$ も同様に合成できるのではないかと期

待したが、後者は水和物としてしか得られなかった。

3.3.1 $K_5V_3O_{10}$ ⁴¹⁾

正方晶系に属し、空間群は $P4_12_12$ 、格子定数は $a=8.1757(6)$ 、 $c=18.7313(7)$ Å、単位胞中の化学式単位の数 $Z=4$ 、密度の計算値は $D_x=2.697$ Mg m^{-3} である。 $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.809$ Å⁻¹の範囲でZrフィルターで単色化した $MoK\alpha$ 線により1670個の反射を測定し、1124個の独立な非零観測構造因子を得て解析に供した。得られた結果を表3.14に示す。 $R=0.064$ 、 $wR=0.054$ であった。

図3.14及び図3.15に、それぞれ全体の構造及び V_3O_{10} 群の構造を図示する。 V_3O_{10} 群の原子間距離は図に記入した。 $Na_5P_3O_{10}$ ^{28,29)}の P_3O_{10} 群が直鎖をなし、相隣る PO_4 四面体は互いにstaggered型の立体配座をとるのと対照的に、本化合物中の V_3O_{10} 群は、中央の $V(1)$ のところで折れ曲っている。 $V(1)$ が $[110]$ に平行な2回回転軸上に位置

表3.14 $K_5V_3O_{10}$ の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
K(1)	0.2363(3)	x	0	1.70(5)
K(2)	0.0000(3)	-0.0273(3)	0.1117(1)	2.30(5)
K(3)	-0.0231(4)	0.4886(3)	0.1175(1)	2.19(5)
V(1)	-0.1910(2)	$-x$	$\frac{1}{4}$	1.26(4)
V(2)	0.2319(2)	0.2302(2)	0.23221(7)	1.07(2)
O(1)	-0.258(1)	0.275(1)	0.1777(3)	3.4(2)
O(2)	0.0204(9)	0.229(1)	0.2606(5)	4.7(2)
O(3)	0.2396(9)	0.2303(8)	0.1435(3)	2.1(1)
O(4)	0.322(1)	0.0618(8)	0.2627(4)	2.9(2)
O(5)	0.3113(9)	0.4017(8)	0.2632(4)	2.2(1)

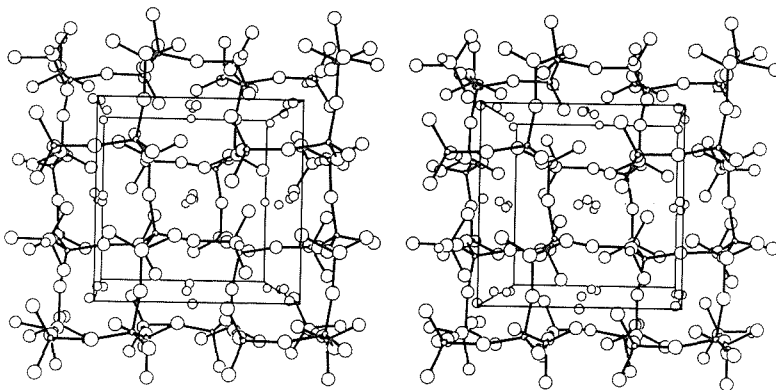


図3.14 $K_5V_3O_{10}$ の構造のステレオ図。透視方向 $[001]$ 。

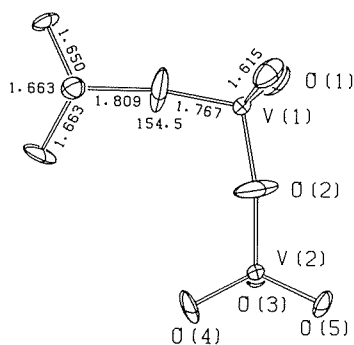


図3.15 $K_5V_3O_{10}$ の V_3O_{10} 群。原子間距離 (Å) の標準偏差 0.006~0.007 Å, 角度 (°) の標準偏差0.6°。

するために、原子団全体として2回対称性を有している。3個のV原子を通る平面は、(001)にほぼ平行である。VO₄四面体は、相互にstaggered型とeclipsed型の中間の立体配座をとっている。K(1)原子は2回軸上にあつて正八面体に近い6配位をとるが、K(2)及びK(3)原子はそれぞれ不規則な6又は7配位である。原子間距離は、K(1)-O 2.688~2.774, K(2)-O 2.659~2.678, K(3)-O 2.830~3.001 Å (標準偏差0.006~0.010 Å) である。

3.3.2 $Na_5V_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ⁴⁰⁾

斜方晶系の空間群C222₁に属し、格子定数は $a = 5.9632(6)$, $b = 9.3751(5)$, $c = 20.7537(8)$ Å, 単位胞中の化学式単位の数 $Z = 4$, 密度の計算値は $D_x = 2.655 \text{Mg m}^{-3}$ である。

$(\sin\theta)/\lambda \leq 0.809 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で1457個の反射を測定し、1301個の独立な非零観測構造因子を得て、構造を解析したところ、表3.15のような結果が得られて、 $R = 0.030$, $wR = 0.034$ となった。

全体の構造を図3.16に、V₃O₁₀群の構造及び原子間距離・角度を図3.17に示す。V₃O₁₀群は、結晶水分子と共に、(010)に平行な面内に配列し、これらの面の間にNa⁺イオンが位置している。空間群が上記のものであることは、消滅則から一意的に決定され、疑問の余地はないが、実際の原子配列の対称性はCmcmに近い。V₃O₁₀群は、K₅V₃O₁₀のそれとは異つて、直鎖状であり、立体配座はeclipsed型に近く、2回対称性を有する。Na(1)とNa(3)はほぼ八面体型の6配位をとるが、Na(2)の6配位は不規則である。Na-O距離は2.352~2.949 Å (標準偏差0.003~0.006 Å) である。BrownとWu¹⁹⁾の式による結合原子価和の計算は、O(2)とO(4)が水素結合のアクセプターとなっていることを示唆する。Aq(1)-O(2') 2.953(6), Aq(1)-O(4') 3.049(6) Åは、この構造の最短O-O距離3.075(5) Åよりも短く、弱い水素結合がある場合の距離¹⁸⁾である。

3.4 MVO₃型化合物の構造

冒頭に述べたように、この組成の化合物群には、4配位のV原子の配位四面体が頂点を共有して形成する無限鎖VO₃を含むものと、5配位のV原子の三方両錐型配位多面体が稜を共有して二重の無限鎖となったVO₃を含むものがある。LiからCs

表3.15 $Na_5V_3O_{10} \cdot 2H_2O$ の原子座標と温度因子係数

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Na(1)	0.4891(7)	0	0	1.40(4)
Na(2)	-0.0260(6)	0.8134(2)	0.05967(8)	2.51(5)
Na(3)	0.0021(6)	0.4912(2)	0.16394(7)	1.86(3)
V(1)	0	0.10191(9)	0.25	0.91(1)
V(2)	0.0086(2)	0.13839(6)	0.09555(3)	0.88(1)
O(1)	0.0596(6)	0.2706(3)	0.0442(1)	1.84(7)
O(2)	0.0021(8)	0.2127(3)	0.1794(1)	1.21(4)
O(3)	0.2123(7)	0.0163(4)	0.0870(2)	1.64(7)
O(4)	0.2228(5)	-0.0040(3)	0.2508(3)	1.65(5)
O(5)	0.2377(7)	0.0618(4)	0.4204(2)	1.81(7)
Aq(1)	-0.0085(8)	0.7568(3)	0.1710(1)	1.88(5)

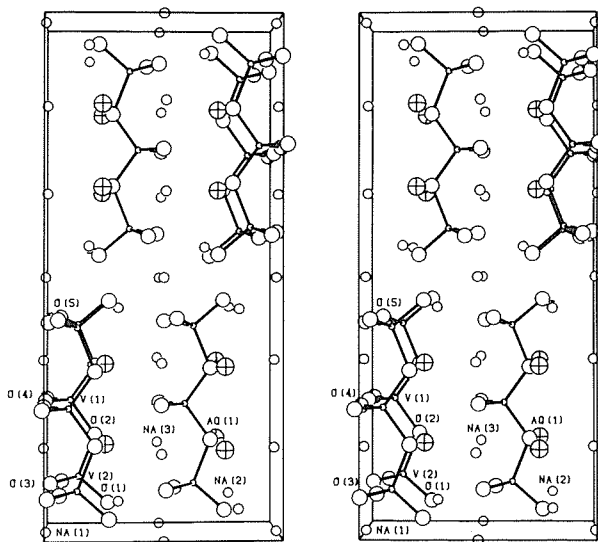


図3.16 $\text{Na}_5\text{V}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造のステレオ図。透視方向 [100]。

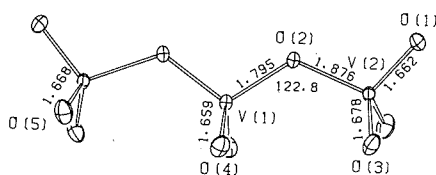


図3.17 $\text{Na}_5\text{V}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の V_3O_{10} 群。
原子間距離 (Å) の標準偏差
0.002~0.004Å, 角度 (°)
の標準偏差0.1°。

までの各アルカリ金属のメタバナジン酸塩及び NH_4VO_3 と TlVO_3 が前者のグループをつくる。これらのうち、 LiVO_3 と NaVO_3 (高温型, α 相) は単斜晶系の空間群 $C2/c$ に属し, 他のもは斜方晶で, 空間群は $Pbcm$ である。K, NH_4 , Rb, Cs塩の構造の精密化はHawthorneとCalvo³⁰⁾が行った。Rb塩及びCs塩は, 水溶液から容易に結晶が得られるので, 本研究でも構造の精密化を試みた。

NaVO_3 の低温相 (β 相) は, 当初は構造が知られていなかったが, 本研究によって後者のグループに属するものであることが分かった。 $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³¹⁾及び $\text{KVO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{32,33)}もこのグループに属する。5配位のV原子がつくる無限二重鎖は, $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ のV-O骨格の一部にも組み込まれており, バナジウムの酸化物に特有の原子配列であ

る。 $M\text{VO}_3$ 型化合物は, バナジン酸根が構造中に明瞭に認められるバナジン酸塩から, V-Oの層状ないし立体網目状の骨格を含む複酸化物への移行の中間に位置すると言えよう。

3.4.1 RbVO₃及びCsVO₃

これらの塩の構造は, HawthorneとCalvo³⁰⁾の研究によって十分よく調べられ且つ論じられており, 我々の研究を付け加える必要は認められないが, 同じ物質に関する独立の構造解析の結果がどの程度に一致し, また, どの程度に異なるものかを示す一例として報告する。

HawthorneとCalvo³⁰⁾の実験試料は, 乾式合成によって得たものであるが, 本研究では水溶液から晶出させた試料を用いた。Rb塩については, 二つの合成実験から得られた試料 (A, B) を測定した。A試料は, よく発達した $\langle 010 \rangle$, $\langle 102 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ に小さな $\langle 011 \rangle$ 及び $\langle 120 \rangle$ を付加した晶相の結晶である。そのままの状態での測定の終了後, 消衰効果を弱めるべく液体窒素処理を施したもの (試料A'とする) を再度測定した。格子定数を表3.16に示す。RbVO₃ (B) は, 詳細にみると, *b*軸の長さの異なる二つの部分から成り (この事実の意味は不明), 表3.16には短い方の*b*軸を記入した。長い方の*b*軸は11.4741(8) Åである。HawthorneとCalvoの値は, 我々の得た値と比較

表3.16 RbVO₃及びCsVO₃の格子定数(Å)

	RbVO ₃ ³⁰⁾	RbVO ₃ (A)	RbVO ₃ (B)	CsVO ₃ ³⁰⁾	CsVO ₃
<i>a</i>	5.261(1)	5.2752(3)	5.2726(5)	5.393(1)	5.4111(5)
<i>b</i>	11.425(2)	11.4562(5)	11.4594(8)	12.249(2)	12.2847(9)
<i>c</i>	5.715(1)	5.7316(3)	5.7304(8)	5.786(1)	5.8032(6)

表3.17 RbVO₃及びCsVO₃のX線回折強度測定条件と*R*値

	RbVO ₃ (A)	RbVO ₃ (A)	RbVO ₃ (B)	CsVO ₃
試料の大きさ(mm)	0.25×0.20×0.15	同左	0.50×0.12×0.12	0.25×0.22×0.18
(sinθ)/λ最大値(Å ⁻¹)	0.807	0.807	0.807	0.807
測定反射数	1636	1635	836	919
非零測定値の数	1347	1355	672	769
独立な反射の数	734	738	672	738
線吸収係数(mm ⁻¹)	16.3	同左	同左	11.1
最大吸収補正係数	3.87	3.87	2.66	—
最小吸収補正係数	2.02	2.02	1.97	—
<i>R_{int}</i>	0.025	0.031	—	—
<i>R</i>	0.048	0.055	0.068	0.052
<i>wR</i>	0.039	0.047	0.051	0.059

$$R_{int} = \sum |F_o - \bar{F}_o| / \sum F_o, \quad R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad wR = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2)^{1/2}$$

表3.18 RbVO₃及びCsVO₃の原子座標

	RbVO ₃ ³⁰⁾		RbVO ₃ (A)		CsVO ₃ ³⁰⁾		CsVO ₃	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Rb又はCs	0.9305(2)	0.3981(1)	0.93103(18)	0.39838(7)	0.9183(2)	0.4010(1)	0.91846(20)	0.40109(8)
V	0.4660(3)	0.1661(1)	0.46652(25)	0.16661(10)	0.4511(4)	0.1723(2)	0.4511(5)	0.17237(19)
O(1)	0.1568(15)	0.1495(7)	0.1557(11)	0.1502(5)	0.1512(17)	0.1541(9)	0.1553(21)	0.1558(9)
O(2)	0.6022(15)	0.0385(7)	0.6000(12)	0.0385(5)	0.5901(19)	0.0533(7)	0.5924(21)	0.0527(8)
O(3)	0.5682(14)	$\frac{1}{4}$	0.5683(10)	$\frac{1}{4}$	0.5455(16)	$\frac{1}{4}$	0.5437(19)	$\frac{1}{4}$

O(3)は空間群*Pbcm*の4(*c*)*x*, $\frac{1}{4}$, 0; etc., 他の原子は4(*d*)*x*, *y*, $\frac{1}{4}$; etc.に位置する

して, CsVO₃については0.33~0.29%, RbVO₃については0.27~0.29%系統的に小さい。RbVO₃(A)と(B)の値にも誤差の範囲をこえる不一致が見られるが, その差は-0.05~+0.03%の範囲に収まっている。表3.17に, 回折強度の測定条件の詳細及び得られた*R*値をまとめた。CsVO₃は, 潮解性を予想してガラス毛细管に封入したので, 吸収補正を行えなかった。得られた座標値とHawthorneとCalvoが報告した座標値を表3.18に示す。

独立の実験によって決定されたパラメーターの値を*p*₁(σ₁), *p*₂(σ₂)とすると, その差*p*₁-*p*₂の標準偏差はσ=√σ₁²+σ₂²で与えられる。σ₁及びσ₂の計

算の元になっている*x*²の自由度が十分大きいので, (*p*₁-*p*₂)/σは, もし二つの実験結果に系統的な差がない(検定すべき仮説)とすれば, 平均値が0で, 分散が1の正規分布*N*(0, 1)に従うと考えてよいから, 9個の座標値についての(*p*₁-*p*₂)²/σ²の和は, 自由度9のカイ二乗*χ*₉²である。表18のデータから計算した*χ*₉²の値は, RbVO₃については26.63, CsVO₃については6.39となるので, 水準5%及び1%のカイ二乗の値³⁴⁾*χ*₉²(0.05)=16.92及び*χ*₉²(0.01)=21.7と比較して, RbVO₃に関しては, 本研究の結果とHawthorneとCalvoの得た結果には有意水準1%で有意差があると言わねばならない。我々の得たRbVO₃(A)とRbVO₃

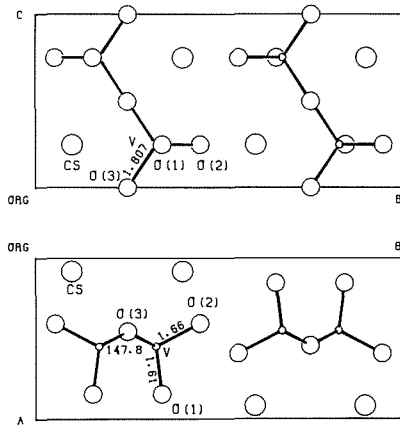


図3.18 CsVO₃の構造。投影方向：上図[100]，下図[001]。表3.18とは原点及び非対称単位のとおり異なる。

(B)の結果をそれぞれRbVO₃(A')の結果と比較してカイ二乗を計算すると、 $\chi^2 = 3.95$ 及び9.69となるので、これらの結果には有意差は認められないという期待どおりの結論が得られる。CsVO₃の結果にも有意差はない。

RbVO₃に関する有意差が、構造の相違によるのか、原因不明の系統誤差なのかは、容易には決められない。RbVO₃には、我々のB試料のような異常がみられる場合もあることを考えると、水溶液から得た試料と乾式合成で得た試料には差がないとは言いきれないが、B試料にみられる程度の異常は構造解析結果の有意差となって現われない。座標値についてのみ比較したが、温度因子係数については、RbVO₃(A)と(A')のように同一試料の再測定の場合を除き、良好な一致は到底期待できない。図3.18にCsVO₃の構造を示した。

3.4.2 NaVO₃・2H₂Oの脱水と β -NaVO₃³⁹⁾

NaVO₃の低温相 β -NaVO₃は、Perraud³⁵⁾によれば、307.75K以上で水溶液から晶出する。これ以下の温度では二水和物となるが、二水和物は大気中で風化脱水して β -NaVO₃にかわる。本研究では、 β -NaVO₃の構造を解析すべく、水溶液からの結晶化を試みたが、得られたものは良好な単結晶ではなく、*b*軸は完全にそろっているが、*a*、*c*軸の方位に約10°のばらつきのある配向性多結晶集合体であった。一旦生成した二水和物が脱水

してできたものと考えられる。実際、X線回折写真を撮影したいくつかの試料のなかに、脱水の途上にあると思われる二水和物と無水物の連晶が見つかった。我々は、この試料によって脱水反応のトポタキシーを検討し、結果を構造に則して解釈すべく、配向性多結晶集合体を試料として β -NaVO₃の構造を決定した。なお、 β -NaVO₃の原子配列は未知であったが、格子定数と可能な空間群とはPerraud³⁵⁾によって報告されていた。本研究によって確定した空間群は*Pnma*、粉末回折計のデータに基づきSiを標準³⁶⁾として決定した格子定数は $a = 14.147(2)$ 、 $b = 3.6496(6)$ 、 $c = 5.364(1)$ Åである。NaVO₃・2H₂Oは、名目的には二水和物であるが、実際の水の含有量はこれより少く、BjörnbergとHedman³¹⁾の構造解析によればNaVO₃・1.89H₂Oであった。空間群は $P2_1/a$ 、格子定数は $a = 16.756(2)$ 、 $b = 3.6391(3)$ 、 $c = 8.023(1)$ Å、 $\beta = 111.18(1)^\circ$ である。以下においては、 β -NaVO₃に関する指数等には添字 β を、二水和物に関するものには添字*H*をそれぞれ付加する。

二水和物の風化脱水は急速に進むので、試料をガラス毛细管に封入してX線回折実験を行った。針状試料の伸長方向を回転軸とする振動写真から、**b_H**軸と**b_β**軸が完全に平行であることがわかる。しかし、*b*軸の長さがほとんど一致しているので、振動写真のみからは連晶である事実を看破できない。また、 β -NaVO₃が配向性多結晶集合体であることもほとんどわからない。赤道面のワイゼンベルク写真では、二水和物は鋭い斑点を与えるが、 β -NaVO₃の反射はフィルムの移動方向に長く伸びた斑点となり、斑点の長さから[010]_βのまわりの方位のばらつきが約10°程度であることがわかる。平均的な**a*_β**軸は**c*_H**軸とほぼ平行であるが、正確には3°傾いている。赤道面の写真には、二水和物と β -NaVO₃の斑点のほか、脱水の中間生成物と思われる別の配向性多結晶集合体からの少数の反射が認められる。このものの逆格子は、二水和物の逆格子とほとんど平行であり、傾きは約1.5°である。取り敢えず単斜晶系を仮定して格子定数を計算すると、 $a = 13.96(7)$ 、 $b = 3.64(2)$ 、 $c = 7.88(4)$ Å、 $\beta = 111(1)^\circ$ ($=\beta_H$)となる。中間生成物の指数等には、以後添字*I*をつける。

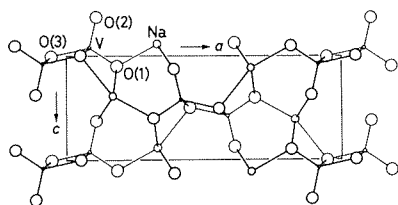


図3.19 β - NaVO_3 の構造。投影方向 $[010]$ 。

表3.19 β - NaVO_3 の原子座標と温度因子係数

	x	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Na	0.3303(9)	-0.115(3)	1.6(3)
V	0.0844(4)	-0.076(1)	0.6(1)
O(1)	0.184(1)	0.100(6)	1.7(5)
O(2)	0.110(2)	-0.375(5)	1.7(5)
O(3)	-0.052(1)	0.006(5)	1.5(5)

原子位置は空間群 $Pnma$ の $4(c)$ $x, \frac{1}{4}, z; etc.$

上述の方位関係が単なる偶然の産物でないことを確認するには、ガラス毛细管の一端を開封して、試料中に残存する2水和物を脱水させ、その生成物のX線反射が既存の β - NaVO_3 の反射に重なり、別の場所に新たな斑点が生ずることはないことを示せばよい。開封後4日間では変化が見られなかったが、14日後には二水和物の斑点及び中間生成物の斑点は完全に消滅し、元からある β - NaVO_3 の斑点のみが残った。この事実により、観察された方位関係が脱水反応のトポタキシーに起因することを確認した。 a^*_β 軸と c^*_H 軸の 3° の傾きの意味は、依然不明のままである。

β - NaVO_3 の構造解析は、 $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.639 \text{\AA}^{-1}$ の範囲で走査幅 $\Delta\omega = 12^\circ + 0.5^\circ \tan\theta$ の ω 軸走査によって325個の反射を測定して得た185個の独立な非零観測構造因子に基づいて行った。表3.19のような結果が得られて、 $R=0.094$, $wR=0.119$ となった。全体の構造を図3.19に、5配位のV原子がつくる VO_3 二重鎖の原子間距離等を図3.20に示す。単位胞の四隅及び中心を通過して $[010]$ 方向に走る VO_3 鎖を Na^+ イオンがつないでいる。 Na 原子の配位は甚しく歪んだ八面体型で、 $\text{Na}-\text{O}$ 距離は $2.37(3) \sim 2.67(3) \text{\AA}$ である。

図3.21に β - NaVO_3 の構造とBjörnbergら³¹⁾の

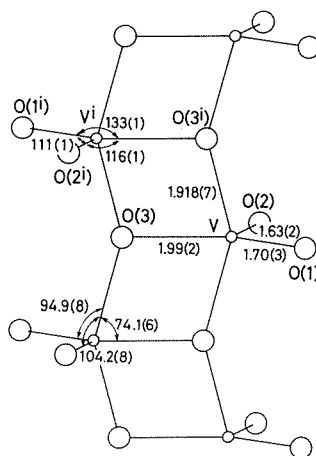


図3.20 β - NaVO_3 の VO_3 鎖。原子間距離(\AA)、角度($^\circ$)。対称操作のコード(i) $x, 1-y, -z$ 。

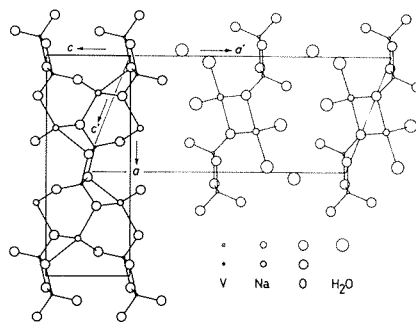


図3.21 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{31)}$ と β - NaVO_3 。投影方向 $[010]$ 。二水和物の軸の記号に肩符をつけた。脱水反応のトポタキティックな方位関係に従って描いた。

決定した二水和物の構造を脱水過程のトポタキティックな方位関係に従って重ねて描いた。但し、 3° の傾きは無視した。 $[010]$ に平行な VO_3 鎖と、 Na^+ イオンに3個のO原子と3個の水分子が配位した八面体が稜を共有して連ってできた柱とが二水和物の構造の構成要素になっている。八面体の柱の組成は $\text{NaO}(\text{H}_2\text{O})_2$ である。柱と VO_3 鎖とは、 $[001]_H$ に沿って交互に並び、 $(100)_H$ に平行な層をつくっている。これらの層は $a_H/2=8.378 \text{\AA}$ の

表3.20 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-NaVO}_3$ 及び脱水中間生成物の格子定数比較

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)
$\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{31)}$	16.756	3.6391	8.023	111.18
中間生成物	13.96	3.64	7.88	111.1
$\beta\text{-NaVO}_3^*$	10.728	3.6496	7.565	110.76

* 行列 $(00\bar{2}/010/\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ を用いて変換した。

間隔で積み重ねられ、水素結合によって結ばれている。脱水が進むと、水素結合は次第に $\text{O}-\text{Na}-\text{O}$ のイオン結合に置きかえられ、隣接する二つの層が融合する。このとき、 VO_3 鎖はほとんど変形を受けることなく $\beta\text{-NaVO}_3$ の構造に移行するが、八面体の柱は完全に破壊され、 Na^+ イオンの配位は甚しく歪んだものとなる。 $(10\bar{1})_\beta$ に平行な VO_3 鎖の並びは二水和物の層構造の名残をとどめるものである。元の層間隔に相当する長さは、 $c_\beta = 5.364 \text{ \AA}$ に縮んでいる。中間生成物は、おそらく、層間の水が一層おきに抜けた状態に相当すると思われる。根拠は、 $a_I = 13.96 \text{ \AA}$ がかなり正確に脱水前の層間隔 $a_H/2 = 8.378 \text{ \AA}$ と脱水後の「層間隔」 $c_\beta = 5.364 \text{ \AA}$ の和になっている事実である。 $\beta\text{-NaVO}_3$ の格子を行列 $(00\bar{2}/010/\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ を用いて二水和物の格子に変換してみると表3.20のようになり、これらの関係がよく理解できる。 c_H 方向は脱水に伴って

$$[001]_H \xrightarrow{-2\%} [001]_I \xrightarrow{-4\%} [101]_\beta$$

のように縮んでゆく。中間生成物の組成は $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と推定されるが、既知の $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ との構造的関連はありそうもない。後者の構造は決定されており^{32,33)}、空間群は $Pnam$ 、格子定数は $a = 8.151$, $b = 13.586$, $c = 3.697 \text{ \AA}$ と報告されている。

LukácsとStrusievici³⁷⁾は、 NaVO_3 の β 相から α 相への転移は事実上不可逆であると報じており、Perraud³⁵⁾ は 473 K に4ヶ月間保持してようやく $\alpha \rightarrow \beta$ の転移が観測にかかったと報告している。 α 相と β 相では、 VO_3 鎖の構造が全く異なるので、相転移は低い温度では極めてゆっくりとしか進まないであろう。

参考文献

- 1) J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc., **57**, 160 (1945).
- 2) T. Sakurai, ed., Universal Crystallographic Computation Program System (II) (The Crystallographic Society of Japan 1967).
- 3) D. T. Cromer and J. B. Mann, Acta Cryst. A **24**, 321 (1968).
- 4) D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 5) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **23**, 558 (1967).
- 6) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **A24**, 216 (1968).
- 7) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy, ORFFE, Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1964).
- 8) C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1976).
- 9) G. LeFlem, R. Olazcuaga, J. P. Parant, J. M. Reau and C. Fouassier, C. R. Acad. Sci., Ser. C **273**, 1358 (1971).
- 10) J. Zemmann, Acta Cryst. **13**, 863 (1960).
- 11) M. G. Barker and A. J. Hooper, J. Chem. Soc., Dalton Trans. p. 1520 (1973).
- 12) M. Palazzi and F. Rémy, Bull. Soc. Chim. Fr. p. 2795 (1971).
- 13) E. R. Howells, D. C. Phillips and D. Rogers, Acta Cryst. **3**, 210 (1950).
- 14) T. F. W. Barth and E. Posnjak, Z. Kristallogr. **81**, 376 (1932).
- 15) H. Menzel and G. Müller, Z. Anorg. Allgem. Chem. **272**, 81 (1953).
- 16) E. Tillmanns and W. H. Baur, Acta Cryst. **B27**, 2124 (1971).
- 17) H. Lux and F. Brändl, Z. Anorg. Allgem. Chem. **341**, 183 (1965).
- 18) I. D. Brown, Acta Cryst. **A32**, 24 (1976).
- 19) I. D. Brown and K. K. Wu, Acta Cryst. **B32**, 1957 (1976).
- 20) G. Donnay and R. Allmann, Am. Mineral. **55**, 1003 (1970).
- 21) R. Allmann, Monatsh. Chem. **106**, 779 (1975).
- 22) F. C. Hawthorne and C. Calvo, J. Solid State Chem. **26**, 345 (1978).
- 23) M. P. Glazyrin and A. A. Fotiev, Sov. Phys. Crystallogr. **9**, 226 (1964).
- 24) A. Björnberg, Acta Chem. Scand. Ser. A, **33**, 539 (1979).
- 25) C. Calvo and R. Faggiani, Acta Cryst. **B31**, 630 (1975).
- 26) F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry and M.

- Berkenblit, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1536 (1956).
- 27) M. Touboul, M. Ganne, C. Cuche and M. Tournoux, Z. Anorg. Allgem. Chem. **410**, 1 (1974).
- 28) D. E. C. Corbridge, Acta Cryst. **13**, 263 (1960).
- 29) D. R. Davies and D. E. C. Corbridge, Acta Cryst. **11**, 315 (1958).
- 30) F. C. Hawthorne and C. Calvo, J. Solid State Chem. **22**, 157 (1977).
- 31) A. Björnberg and B. Hedman, Acta Chem. Scand. Ser. A, **31**, 579 (1977).
- 32) C. L. Christ, J. R. Clark and H. T. Evans, Jr., Acta Cryst. **7**, 801 (1954).
- 33) H. T. Evans, Jr., Z. Kristallogr. **114**, 257 (1960).
- 34) 森口繁一編, “日科技連数値表 (A)” 第18版 p.22 (日本科学技術連盟 1960).
- 35) J. Perraud, Rev. Chim. Minér. **11**, 302 (1974).
- 36) Powder Diffraction File, Card No. 27—1402 (JCPDS—International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania 1977).
- 37) I. Lukács and C. Strusievici, Z. Anorg. Allgem. Chem. **315**, 323 (1962).
- 38) K. Kato and E. Takayama, Acta Cryst. **C39**, 1480 (1983).
- 39) K. Kato and E. Takayama, Acta Cryst. **B40**, 102 (1984).
- 40) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C41**, 163 (1985).
- 41) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C41**, 647 (1985).
- 42) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C41**, 1413 (1985).
- 43) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C41**, 1415 (1985).
- 44) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C41**, 1409 (1985).
- 45) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C41**, 1411 (1985).
- 46) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43**, 1024 (1987).
- 47) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43**, 1030 (1987).
- 48) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43** 印刷中 (1987).
- 49) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, Acta Cryst. **C43**, 1027 (1987).

4. 変調構造と超空間群に関する研究

この研究はゲルマン酸塩グループにおいて行われた超空間群に基づいた変調構造解析に関する研究を拡張発展させたものである。これまでの研究でこの方法を典型的な物質に適用して、それらの構造を決定するのに有効なことが分かってきたので、本研究では現在興味を持たれている鉱物及び誘電体の変調構造に適用した。重要な鉱物である斜長石は構造が複雑なため長く研究されてきたにもかかわらず構造が決定されるに至っていなかった。これを決定するため原子間距離に関する罰則関数を導入しこの構造を決定することによってこの方法の実用性が確認された。誘電体では変調構造をもつ物質が数多く見ついているがその大部分は構造が分かっていない。この中から NaNO_2 の変調構造を取り上げた。これはKucharczyk等によって構造解析が行われていたがここでは変調構造の対称性を考慮しないで解析が行われ、超空間群の理論と相いれない結果が出ていた。もしこの構造が正しいと超空間群論の有効性が限定される恐れがあるのでこの構造の妥当性を再検討したものである。この方法は超空間群の知識を要するが、これはまだ良く知られていない。このためこの方法の普及をめざし通常の変調構造解析で用いられている対称操作の図表に対応する図表を作製すべく、コンピュータで4次元超空間群の導出をおこなった。これによって4次元超空間群は775個あることが明らかになった。また対称操作の位置を示す図を作製する準備として4次元超空間群に現れる全ての対称操作に対して記号を考案した。そのほか仮想的な1, 2次元格子に対する1, 2次元変調構造の対称性を記述する超空間群を全て導出した。これらは超空間群の概念を理解するのに役立つと思われる。

4.1 斜長石と NaNO_2 の変調構造

4.1.1 斜長石

長石は地球上に広く分布する重要な鉱物の一つであるが3つの物質の固溶体で多くの異なった構造をとる。中でも斜長石は変調構造をとるが基本

構造が複雑なため構造が決定されるに到っておらず種々のモデルが提案されていた¹⁻³⁾。そこでこの構造を精密化した⁴⁾。複雑な基本構造を持つ物質の変調構造を解析するには多くのパラメータが必要になり最小2乗法で精密化する場合初期構造が正しい構造にかなり近くないと正しい構造に収束しない。これを改善するため原子間距離にたいする罰則関数を導入した。これは原子間距離が与えられた一定の範囲を越えるとき値を持ちその範囲に入った場合には零を与える関数である。これと重み付き R 因子の和を最小2乗法で最小にすることによって常に結晶化学的に許される構造を保ちながらその中で R 因子が最小な構造をさがす。これによって衛星反射に対する R 因子が80%を超える初期構造から出発しても正しい構造に収束するようになった。斜長石の場合は超空間群が三斜晶系の $P\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$ であり対称性が低いこともあって約150の原子座標に関するパラメータがあり非等方性温度因子も含めるとパラメータ数は400を超える。解析は衛星反射に対する R 因子が83%の初期状態から出発して等方的温度因子及び原子座標に関するパラメータを精密化した。最小2乗法を9サイクル回した結果衛星反射に対する R 因子は0.175に減少し、非等方性温度因子をもちいてさらに精密化した後 R 因子は0.094に収束した。解析結果はSi/AlおよびOの作る骨格構造はanorthite-likeな構造とalbite-likeな層が交互に繰り返す構造であることが明かとなった。これは森本等によって提案されていた構造モデルを支持する³⁾。図4.1にanorthite-likeな領域及びalbite-likeな領域の構造とanorthite, albiteの構造を示す。森本等のモデルではanorthite-likeの領域ではCaに富み、albite-likeの領域ではNaに富むがこれは強度の弱い2次の衛星反射を用いた解析を行わなければならない。今回の解析はこれらを用いていないのでCa/Naの分布を決定することはできなかった。しかしこの様な複雑な構造の精密化に成功したことによって罰則関数の有用性が確かめられたほか、長い間不明であった長石の変調構造の原子位

置が決定された。

4.1.2 NaNO₂

NaNO₂は常誘電相(空間群 $Immm$)から強誘電相($I2mm$)に約163°Cで相転移するがこの2つの相の間約1.5°Cの範囲で変調構造を取る⁵⁾。この変調構造はKucharczyk等によって解析されNO₂分子が1つの軸の回りに180度回転して得られる2つの位置をとる確率がsine波状に場所によって変化しそれにともなってNa及びNO₂がcosine波状に変位することが示されていた⁶⁾。この結果は4次元超空間群が $I2mm(\alpha 00)ss0$ であることを示唆するがこの超空間群は自発分極を許す。一方実験では自発分極は検出されていない。この矛盾を解明するためこの構造の精密化を行った⁷⁾。Kucharczyk等の回折強度を用い2つの変調波の位相差をパラメータにとってこれによるR因子の変化を計算した。結果を図4.2に示す。これによ

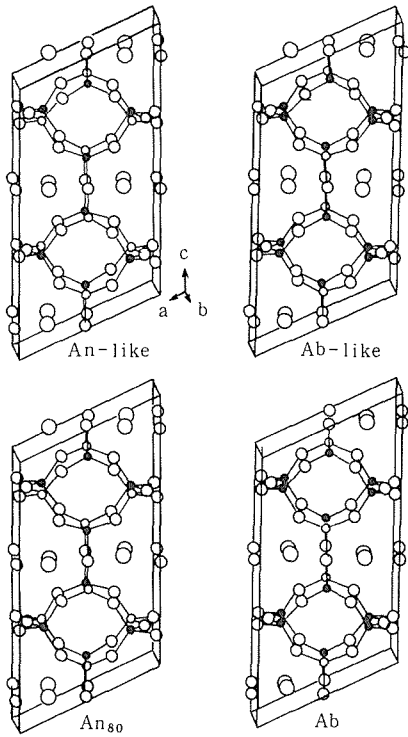


図4.1 長石中のanorthite的な領域(An-like)とalbite的な領域(Ab-like)およびanortite(An₈₀)とalbite (Ab)の構造の比較。大, 中, 小の円はそれぞれCa/Na, O, Al/Siサイトを表わす。Siの多いAl/Siサイトは塗りつぶしてある。

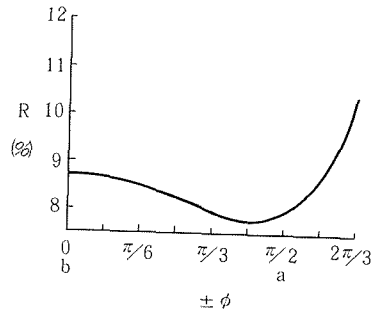


図4.2 占有率と変位変調との間の位相差 ϕ によるR因子の変化。a, b点はKucharczyk等によるモデルとここで採用したモデルである。

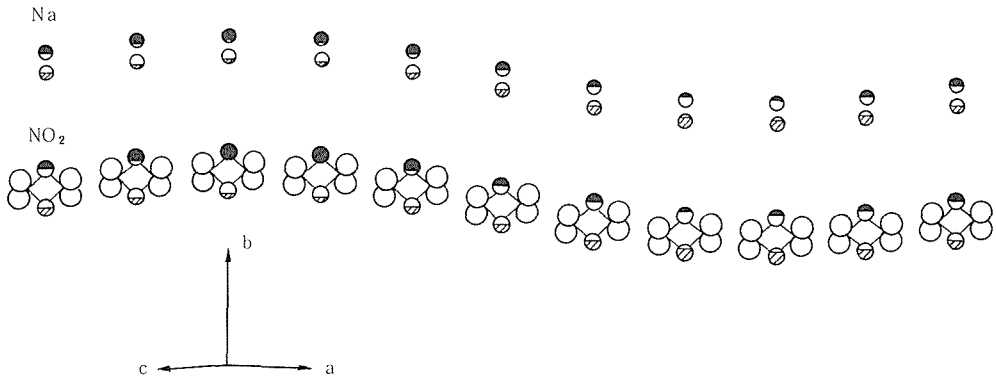


図4.3 NaNO₂の変調構造の概略図。塗りつぶした部分および斜線の部分は2つの平衡位置のNaとNO₂の占有確率を表わす。

ると確かに位相差が $\pi/2$ 付近で R 因子が最小になるが位相差0のときの R 因子との差は小さくHamiltonテストによりこの差は有意でないことが明らかとなった。位相差が0の場合は超空間群は $Immm(\alpha 00)0s0$ となりこれは自発分極を許さない。したがって自発分極の実験と矛盾しない。このことから NaNO_2 の変調構造の対称性は $Immm(\alpha 00)0s0$ であると考えられる。この場合は変位変調波の振幅が非常に小さい。この様な場合には変調波の位相の変化に対する R 因子の変化は小さい。したがって超空間群を決定するには細心の注意が必要になる。 Na 及び NO_2 の占有率と原子変位の様子を図4.3に示す。この結果は空間群が通常結晶の取りうる自発分極などの巨視量を予測できるように超空間群が変調構造の取りうる巨視的量を予測しうることを示唆する。

4.2 超空間群

4.2.1 超空間群の導出

超空間群の導き方はJannerとJanssenによって示され⁸⁾, de Wolff, Janner, Janssenによって4次元超空間群の表が与えられていた⁹⁾。しかし全ての4次元超空間群を間違いなく手計算で導くこ

とはその数が多いことから困難である。計算間違いを避けるため計算の全てのステップをコンピュータで計算した結果、従来の表には間違いがあることが明らかとなった¹⁰⁾新たに6個の超空間群が見いだされ、従来独立とされていた3つの超空間群は他のものと等価であることが示された。この結果1次元変調構造の対称性を記述する4次元超空間群は775個であることが明らかになった。表4.1に従来の結果との相違をまとめてある。また775個の超空間群の消滅則を全て計算した。超空間群の導出は多くのプロセスからなり複雑であるが以下では4次元超空間群の導出について概略を説明する。

(a) 考 え 方

超空間群の導き方はインコメンシュレート構造の回折図形が主反射とその回りに現れる衛星反射から成ることに基づいている。このとき主反射は3次元格子をなし3つの指数で指数付できる。一方衛星反射はこの3次元格子の単位ベクトル \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* の他に第4のベクトル $\mathbf{k} = k_1\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + k_3\mathbf{c}^*$ を用いて指数付しなければならない。インコメンシュレート構造では k_1, k_2, k_3 の少なくとも1つが無理数である¹¹⁾。この様にして指数付した例を図

表4.1 De Wolff, Janssen, Janner (1981) の論文 (1)⁹⁾ の表2の正誤表。(1)1, 2列は平均構造の空間群を3列目は誤りを含んでいるブラベ類の番号を最後の2列は上記論文中の誤りの部分と正しい表示を表わす。(2)その他の誤り。

(1)	Basic space group	Bravais class	in I	should be
	14. $I2_12_12_1$	12	1	12
	45b. $I2cb$	12	1	12
	46c. $I2cm$	12	1	12
	43a. $Fdd2$	17	123*	12
	43b. $F2dd$	17	12†	1
	70. $Fddd$	17	123*	12
	67a. $Cmma$	13	12	123
	67a. $Cmma$	14	12	123
	120. $I\bar{4}c2$	21	1	12
(2)	117. $P\bar{4}b2$	20	1	3
	118. $P\bar{4}n2$	20	1	3
	Heading above 12b. $B2/m$		$B_{II}^{2/m}$	$B_{II}^{2/m}$
	Heading above 44a. $Imm2$		4:1s1	4:1ss
	Heading above 42b. $F2mm$		1: $\bar{1}s\bar{1}$	2: $\bar{1}s\bar{1}$
	Heading above 115. $\bar{4},m2$		—	add3: $\bar{1}q\bar{1}$
	Group88.		$I4/a$	$I4_1/a$

*Bottom lines 1 and 3 are equivalent.

†Bottom lines 1 and 2 are equivalent.

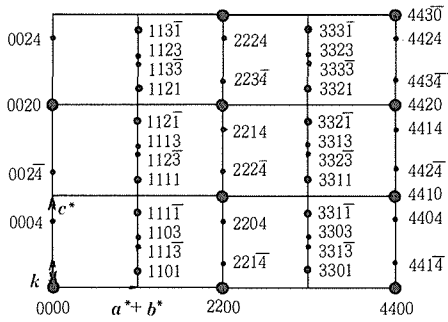


図4.4 Fe_{1-x}S (x=0.09) のインコメンシユレート相の回折図形。
回折点の位置を \mathbf{h} とするとき、整数 $h_1 - h_4$ と $k = 0.18c^*$ を用いて $\mathbf{h} = h_1\mathbf{a}^* + h_2\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^* + h_4\mathbf{k}$ と書ける。図中の数字は指数 $h_1 h_2 h_3 h_4$ を示す。

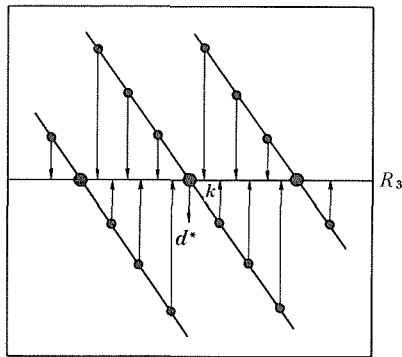


図4.5 4次元逆格子点の3次元空間への投影。
3次元空間 (R_3) を水平線で表わす。実際に衛星反射が観測されるのは R_3 上の矢印の位置であるが、これは4次元逆格子点 (小さな黒丸) が投影されたものであると考える。主反射 (大きな黒丸) は R_3 上にある。

4.4 に示す¹²⁾。超空間群論ではこの様な回折図形を4次元逆格子の3次元空間への投影であると見なす。このとき実際の3次元空間に主反射は乗っていると考えられる(図4.5)。衛星反射が投影したとき主反射に重ならないこと、また第4の単位ベクトル \mathbf{b}_4 が $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ の少なくとも1つと直交しないことが重要である。($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ と直交した場合衛星反射は投影によって全て主反射と重なってしまうのは明らかである。) このため考えるべき4次

元空間群に大きな制限が加わる。空間群の回転要素(点群の要素)は逆格子をそれ自身に重ねることに注意すると、点群の要素は主反射の乗っている3次元部分格子を自身に重ねるものでなければならない。このことから4次元点群は32の3次元結晶点群のどれかと同型(isomorphic)であることがわかる。また衛星反射は衛星反射に変換されなければならない。変換後の $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*, \mathbf{k}$ にはダッシュを付ければ回転行列は次式で定義される。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & 0 \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & 0 \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & 0 \\ R_{41} & R_{42} & R_{43} & R_{44} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで R_{ij} は整数である。 R_{j4} ($j = 1, 2, 3$) が零であるのは主反射は回転操作で主反射に重なるからである。一方 R_{4j} ($j = 1, 2, 3$) は \mathbf{k} がブリルアン・ゾーンの境界にあるときには零でない¹³⁾ (図4.6)。

(b) 4次元点群の行列要素

最初に \mathbf{k} がブリルアン・ゾーンの内部にある場合を考える。このとき最初の 3×3 行列は通常の3次元点群 K_E の表現であり知られている。また R_{44} は1次元点群 K_I の表現で ± 1 をとる。そこで点群 K_E に対する 3×3 行列 $\Gamma(R_E)$ と点群 K_I に対する 1×1 行列 $\Gamma(R_I)$ の可能な組合せを考える。 R_{44} は \mathbf{k} が $\pm \mathbf{k}$ に変換される時 ± 1 をとることから全ての組合せが許されるわけではなく制限の付いた組合せ(部分直積)のみが許される。すなわち $\sigma = (k_1, k_2, k_3)$ として $\Gamma(R_I) \sigma = \sigma \Gamma(R_E)$ を満たす。さらにこの部分直積は3次元点群 K_E と同型でなければならない。この様に4次元点群を求めるには3次元点群 K_E と1次元点群 K_I の部分直積(subdirect product)で3次元点群と同型であるものを捜せばよい。可能な部分直積をさがすにはまず3次元点群の表現行列 $\Gamma(R_E)$ と1次元点群の表現行列 $\Gamma(R_I)$ を与え各々の掛け算表をつくる。これにより K_E の全ての正規部分群 N_E を計算する。次に因子群(factor group) K_E/N_E が K_I と同型なものをさがしだす。このような N_E が見つかったら K_E を N_E を使って類(coset)に分ける。因子群の同型写像を用いておのおのの類と K_I の要素を対応させる。一つの類中の全ての要素と類に対応する K_I の要素の組合

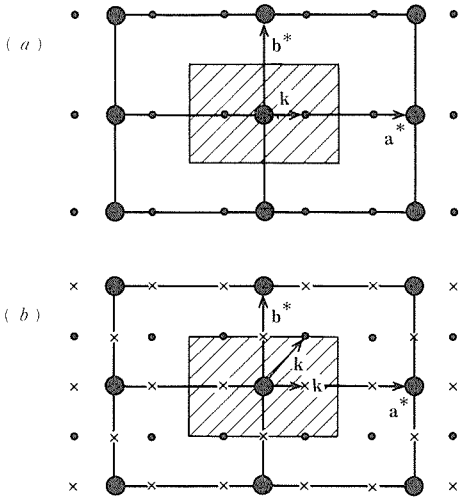


図4.6 可能な回転操作

(a) \mathbf{k} がブリルアン・ゾーン(斜線部分)の内部 $k_1\mathbf{a}^*$ にある場合。主反射(大きな黒丸)を主反射に、衛星反射(小さな黒丸)を衛星反射に重ねるのは、 \mathbf{k} を $\pm\mathbf{k}$ に変換する回転操作だけである。

(b) \mathbf{k} がブリルアン・ゾーンの壁 $\mathbf{k} = k_1\mathbf{a}^* + (1/2)\mathbf{b}^*$ にある場合。回転操作として \mathbf{k} を $\pm\mathbf{k} + \mathbf{K}$ に変換するものが可能である。たとえば σ_x, σ_y は \mathbf{k} をそれぞれ $-\mathbf{k} + \mathbf{b}^*, \mathbf{k} - \mathbf{b}^*$ に変換する。このとき $\mathbf{a}' = \mathbf{a}, \mathbf{b}' = 2\mathbf{b}, \mathbf{c}' = \mathbf{c}$ をもつ基本構造を考えると、 \mathbf{k} は \mathbf{k}' と等価(逆格子ベクトル $\mathbf{b}^* = \mathbf{b}^*/2$ だけ異なる)となり、 \mathbf{k}' はブリルアン・ゾーンの内部になる。この基本構造では×印の点にも回折が期待されるが、これは観測されないので消滅則 $h_1h_2h_3h_4: h_2 + h_4 = 2n$ が得られる。これは並進操作 $\{E | 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\}$ をもつBravais格子であることを示している。

せの集合が部分直積である。これによって K_E と同型な4次元点群 K を得る。この点群 K の要素を $R = (R_E, R_I)$ と書く。これらに対して σ が零ベクトルあるいは有理数成分のみからなるベクトルにならないものを抜き出す。 σ を計算するには

$$\Gamma_I^{-1}(R) \sigma \Gamma_E(R) - \sigma = 0 \quad (2)$$

を点群 K の生成要素に対して解けば良い。 R_{4j} ($j = 1, 2, 3$)が零でない場合を含めるには

$$\Gamma_I^{-1}(R) \sigma \Gamma_E(R) - \sigma = 0 \pmod{Wz} \quad (3)$$

を解く⁸⁾。ここで Wz は整数を要素に持つ 1×3 行列である。これを書き直すと

$$(\Gamma_I^{-1}(R) \otimes \Gamma_E(R) - I) \sigma = 0 \pmod{Wz} \quad (4)$$

ここで \otimes はテンソル積を表わす。左辺の 3×3 行列を左右から 3×3 および 3×3 整数行列を掛けて対角化しその対角項を d_1, d_2, d_3 とする。この3つがともに零でないときは k_1, k_2, k_3 は有理数となり点群はコメンシュレート構造に対する点群になってしまう。したがって少なくとも1つが零であるものを探す。ベクトル \mathbf{k} がブリルアン・ゾーンの境界にあるとき(1)で R_{4j} ($j = 1, 2, 3$)は回転操作によって \mathbf{k} が \mathbf{k}' に移ったときの $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ の整数倍で表される部分である。これを $\Gamma_M(R)$ と書く。例えば図4.6 (b)で \mathbf{b}^* 軸に垂直な鏡映で \mathbf{k} は $\mathbf{k} - \mathbf{b}^*$ に移る。このとき $\Gamma_M(R) = (R_{41}, R_{42}, R_{43}) = (0, -1, 0)$ であるが、これは $\sigma = (\alpha, 1/2, 0)$ より $\Gamma_M(R) = \sigma \Gamma_E(R) - \Gamma_I(R) \sigma$ で与えられる。ここで α は無理数である。このように部分直積が与えられたとき可能な σ が計算でき対応する4次元点群の表現が得られる。このような手続きによってブリルアン・ゾーンの内部および境界に \mathbf{k} がある場合の可能な全ての点群が計算できる。

(c) 同値関係

上に述べた方法で得られた点群は同値関係で分類される。同値関係にはいくつかの定義がある。もっとも強い同値関係では群が抽象群として同型であるときすなわち掛け算表に1対1対応があるとき2つの群は抽象的に同値であると言われ同じ抽象結晶類に属する。次に幾何結晶類がある。これは抽象的に同値な群 K と K' があつて K から K' への同型写像を α とするとき対応する表現 $\Gamma(K)$ と $\Gamma(K') = \Gamma(\alpha K)$ が行列 S で共役なときすなわち

$$\Gamma'(K') = S^{-1} \Gamma(K) S \quad (5)$$

が全ての K の要素 R にたいして成り立つとき群 K と K' は幾何的に同値であり同じ幾何結晶類にはいる。ここで S は実数を要素とする行列である。通常の32の点群と呼ばれるのはこの幾何結晶類の代表元であり幾何点群と呼ばれることがある。さらに S が整数を要素とする行列であるとき K と K' は代数的に同値であるといわれている。3次元空間群の代数結晶類は73個ある。この代表元は代数点群と呼ばれる。幾何結晶類と代数結晶類の違いは前者が同じ晶系に属しブラベ格子が異なるも

のは区別しないのに後者はこの区別をすることにある。一般に同一の格子に対して単位ベクトルの選び方は無数にある。その選び方によって同じ点群に対して異なった表現行列が得られる。しかしそれらは代数的に同値であることは明らかである。そこで代数的に同値でない全ての点群を選び出すことを考える。これには (b) で述べた $\Gamma(R_E)$ と $\Gamma(R_I)$ に対して 3 次元と 1 次元の代数点群を取りこの可能な組合せを考えればよい。得られた 4×4 行列のなす群で 4×4 整数行列 S で互いに共役なものと同様にして代数的に同値である。同値なものを捜すには K_E と K_I の正規化群を用いる。 $\Gamma(R_E)$ のなす群を自身に変換する行列の集合は群をなし K_E の正規化群と呼ばれる。1, 2, 3 次元代数点群に対する正規化群は知られている。 K_E の正規化群の要素を S_E , K_I のそれを S_I とするとき

$$\begin{aligned}\Gamma_E(\alpha R) &= S_E^{-1} \Gamma_E(R) S_E \\ \Gamma_I(\alpha R) &= S_I^{-1} \Gamma_I(R) S_I \\ S_I^{-1} \sigma S_E &= \sigma' \pmod{Wz}\end{aligned}\quad (6)$$

が成り立てば

$$\left(\begin{array}{cc} \Gamma_E(\alpha R) & 0 \\ \Gamma_M(\alpha R) & \Gamma_I(\alpha R) \end{array} \right) \quad (7)$$

から成る群及び

$$\left(\begin{array}{cc} \Gamma_E(R) & 0 \\ \Gamma_M(R) & \Gamma_I(R) \end{array} \right) \quad (8)$$

から成る群は代数的に同値である。ここで $\Gamma_M(\alpha R) = \sigma' \Gamma_E(\alpha R) - \Gamma_I(\alpha R) \sigma'$, $\Gamma_M(R) = \sigma \Gamma_E(R) - \Gamma_I(R) \sigma$ である。これは、これらの群が $S_M = S_I^{-1} \sigma S_E - \sigma$ として 4×4 行列

$$\left(\begin{array}{cc} S_E & 0 \\ S_I S_M & S_I \end{array} \right) \quad (9)$$

で互いに共役であるからである。これを利用して Γ_E , Γ_I が共通で σ (あるいは Γ_M) だけが異なる同値な群を見いだすことができる。このようにして計算した結果 4 次元の代数結晶類は 116 個あることが示された。また幾何結晶類は 38 個である。これらは従来知られていた結果に一致している。

(d) 正規化群

4 次元代数点群の正規化群は (1) の形をした 4×4 行列 $\Gamma(R)$ のなす群をそれ自身に変換する群である。(1) の形をした行列でこの最初の 3×3 行列を S_E , 4 行 1, 2, 3 列を S_M , 4 行 4 列を S_I と書くとき, S_E , S_I は K_E , K_I の正規化群の要素にな

ることが示せる。このとき S_E と S_I としてこれらの正規化群の全ての組合せが許されるのではなく次式が成り立つ組合せのみが許される。

$$\begin{aligned}\Gamma_E(\alpha R) &= S_E^{-1} \Gamma_E(R) S_E \\ \Gamma_I(\alpha R) &= S_I^{-1} \Gamma_I(R) S_I \\ S_I^{-1} \sigma S_E &= \sigma \pmod{Wz}\end{aligned}\quad (10)$$

このとき $S_M(R) = \sigma S_E(R) - S_I(R) \sigma$ である。この外にベクトル \mathbf{k} の取り方が無限にあることに対応した無限個の要素がある。これらは位数無限大の生成要素で生成される。位数無限大の生成要素は $S_E = I$, $S_I = 1$ をとり S_M は零でない。一般に超空間群の代数点群に対する正規化群は無限群になるがこれらの生成要素は有限個である。このことを使って同値でない超空間群を計算することができる。

(e) ブラベ格子

ブラベ格子は次のようにして定義できる。まず格子を自身に重ねる回転操作の集合は群をなす。これは完面群 (holohedry) と言われこれは測地テンソルを g とするとき

$$\bar{\Gamma}(R) g \Gamma(R) = g \quad (11)$$

を満たす最大の群として定義される。格子はその完面群が同じ代数結晶類に属するとき同じブラベ類に属すると言われ、ブラベ類の代表元がブラベ格子である。これはしたがって全ての代数結晶類が求まれば簡単に求められる。4 次元超空間群のブラベ格子は既に求められていて 24 個あることが知られている⁹⁾。この中で 18 個は中心格子である。中心格子には一般の指数をもつ反射に消滅則がある。

(f) 超空間群

代数点群が与えられたとき超空間群は回転操作に伴われる併進ベクトルを計算すればよい。しかしこの併進ベクトルは原点の選び方に依存する。いまある原点を取ったときの超空間群の対称操作を $\{R | \tau_R\}$ とすると、それから原点を η だけ離れた点に取った場合には同じ対称操作は $\{R | \tau_R + \eta - R\eta\}$ となる。これらは互いに同値である。一般に 2 つの超空間群 G と G' が互いにアフィン変換で $G' = \{x | \eta\} G \{x | \eta\}^{-1}$ の様に変換されるときこれらはたがいに同値であるといわれる。おなじ代数点群を持つ 2 つの超空間群 G と G' を考える。 x としてその代数点群の正規化群の要素をとる。このとき

$$\begin{aligned} & \{x | \eta\}^{-1} \{R | \tau'_R\} \{x | \eta\} \\ & = \{x^{-1}Rx | x^{-1}(\tau'_R + R\eta - \eta)\} \end{aligned} \quad (12)$$

より $\tau'_R = x\tau_R + (I - R)\eta \pmod{Wz}$ が成り立てば G と G' は同値であることがわかる。ここで $R' = x^{-1}Rx$, I は単位行列, Wz は整数ベクトルである。この方法で全ての代数点群に対して(12)で同値でない超空間群を数え上げられたとする。このとき任意の超空間群はアフィン変換でこれらのうちの1つに同値であることがZassenhausによって示されている¹⁴⁾。そこで全ての同値でない超空間群を求めるには上に述べた方法で全ての代数点群とその正規化群を求め各々の代数点群に対して(12)で同値でない全ての超空間群を計算すればよい。代数点群とその正規化群が与えられたとき同値でない全ての超空間群を求める方法は2つ知られているがここではBrownのアルゴリズムを用いた¹⁵⁾。これによって同値でない775個の4次元超空間群が導出された。¹⁰⁾

4.2.2 超空間群の記号

(a) 2種類の記号

超空間群の記号は最初にde Wolff等によって与えられた⁹⁾。これは2行から成り2行記号と呼ばれる。しかしこれは2, 3次元変調構造に拡張するのが困難なことから印刷の際植字間違いが多いためもう1つの記号を考案した。これは1行記号と呼ぶがこの様な欠点がない代わりに記号が長くなってしまふ。1行記号では最初に平均構造の空間群の記号を書き次に σ を最後に第4軸方向への併進成分を書く。この併進成分は $0, \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{3}, \pm\frac{1}{4}, \pm\frac{1}{6}$ のみが許されるが、これらに対して記号 $0, s, t, q, h$ をあてる。例えば $P4_2/nnm$ ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \gamma$) $q0qs$ は従来の2行記号では

$$\begin{array}{l} P4_2/nnm \\ W \\ q \bar{1}qs \end{array}$$

である。一行記号では第4軸方向への併進成分が全て零の場合はこれらを省略することができる。

(b) 記号のあいまいさ

上に述べた4次元超空間群の記号にはどちらの記号を取ってもあいまいさが残っており同じ記号が異なった意味に解釈できることが超空間群を導き出す過程で明らかとなった。以下に示す様に平均構造の空間群が体心格子及び底心格子のとき超空間群の記号の意味が明確でなくなる場合がある。4次元超空間群の記号はBravais格子を示す

記号と平均構造の空間群及び第4軸方向への併進ベクトル成分を表わす記号からなる。従来の記号では平均構造の空間群の記号はInternational Tables for X-ray Crystallographyに従っていた。例えば $I2cb(00\gamma)0s0$ は平均構造が空間群 $I2cb$ をもち、変調波の波数ベクトルは c 軸に向かい ($\mathbf{k} = \gamma\mathbf{c}^*$), c 映進面は第4軸方向に $\frac{1}{2}$ の併進をとまなうことを示す。(00 γ) は同時に波数ベクトル \mathbf{k} が平均構造のブリルアン・ゾーンの内部にあることを意味している。 $I2cb$ は b 軸に垂直な a 及び c 映進面を持っている。これらは超空間群の対称操作 (a, s) 及び (c, s) に対応する。これらに依る回折条件は $h0lm$ に対して $h+m=2n, l+m=2n$ である。超空間群論では単位ベクトルの取り替えによって互いに移り変わる空間群は代数的に同値であり同じ空間群であると見なされる。いまの場合波数ベクトルを $\mathbf{q} = (1-\gamma)\mathbf{c}^*$ に取り替えることは逆格子空間の第4軸を \mathbf{d}^* から $\mathbf{c}^* + \mathbf{d}^*$ に取り替えたことに対応する¹³⁾、ここで \mathbf{d}^* は4番目の単位ベクトルである。このとき回折条件は $l=2n, h+m=2n$ に変わる。これは (c, s) が ($c, 1$) に変わったことを意味しており超空間群の記号は $I2cb(00\gamma)000$ となる。定義によりこの超空間群

表4.2 超空間群の記号が不明確になる場合。平均構造の記号として2列目の通常の記号を用いると意味があいまいになる。これは3列目の記号を用いることによって避けることができる。

Bravais class	Basic group	Alternative symbol
12	24. $I2_12_12_1$	$I2_12_12_2$
12	45b. $I2cb$	$I2ab$
12	46c. $I2cm$	$I2am$
12	72b. $Imcb$	$Imab$
12	73. $Ibca$	$Ibaa$
12	74b. $Icmm$	$Ibmm$
15	39c. $Ac2m$	$Ab2m$
15	41c. $Ac2a$	$Ab2a$
15	64c. $Acam$	$Abam$
15	67b. $Acmm$	$Abmm$
15	68b. $Acaa$	$Abaa$
21	108. $I4cm$	$I4bm$
21	110. $I4_1cd$	$I4_1bd$
21	120. $I4c2$	$I4b2$
21	140. $I4/mcm$	$I4/mbm$
21	142. $I4_1/acd$	$I4_1/abd$

は前のものと同値である。一方この記号は (a, s) の代わりに $(a, 1)$ をもつ別の空間群の記号として用いられている。この様にして同じ記号が2重の意味を持つてしまう。これを避けるには平均構造の空間群の記号として $I2cb$ の代わりに $I2ab$ を用いれば一方が (a, s) をもつのにたいして他方は $(a, 1)$ をもち2つの場合が区別できる。この様にInternational Tables for X-ray Crystallographyに記載されている記号を用いると具合が悪いときにはそれを修正して用いることによって超空間群と記号を1対1に対応させることができる。記号の意味が不明なる場合を全ての4次元超空間群について調べた結果表4.2に示す16の場合であることがわかった。これらは同表の新しい記号を用いることによってあいまいさを避けることができる。

4.2.3 対称操作の記号

空間群の記号から対称操作がどこにあるかを知るのにはそんなに容易ではない。このためInternational Tables for X-ray Crystallographyに全ての空間群に対して対称操作の場所を示す図が与

えられている。同様にして超空間群の記号から対称操作の位置を思い浮かべるのは困難である。このため対応する図を超空間群に対して作製することを企画した。図の作製に先立ち超空間群の全ての対称操作に対する記号を定める必要があるためこれをおこなった。超空間群の対称操作は前に述べたように空間群の対称操作とそれにとまなう第4軸方向への併進ベクトル成分で指定される。このことから記号は空間群の対称操作の記号に第4軸方向への併進成分を表す記号を付け加えたもので表す。併進成分には $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{6}, \frac{5}{6}$ の8つの場合のみが許される。これらは超空間群の記号では 0 (あるいは 1), $s, t, \bar{t}, q, \bar{q}, h, \bar{h}$ と書かれる。これと空間群の対称操作との可能な全ての組合せに対してグラフィック記号を考案した。結果を図4.7に示す。これを用いることにより、超空間群の対称操作の位置を示す図を作製することが可能になった。図の作製は今後の課題であるが現在意図している図表の1例を図4.8に示す。

Graphical symbol for $\{R v\}$	Printed symbol for $\{R v\}$	Graphical symbol for $\{\epsilon v_1\}$	Printed symbol for $\{\epsilon v_1\}$
	m	None	1
	$a, b, \text{ or } c$		$\bar{1}$
	$a, b, \text{ or } c$		s
	n		$q \text{ or } \bar{q}$
	d		

(a)

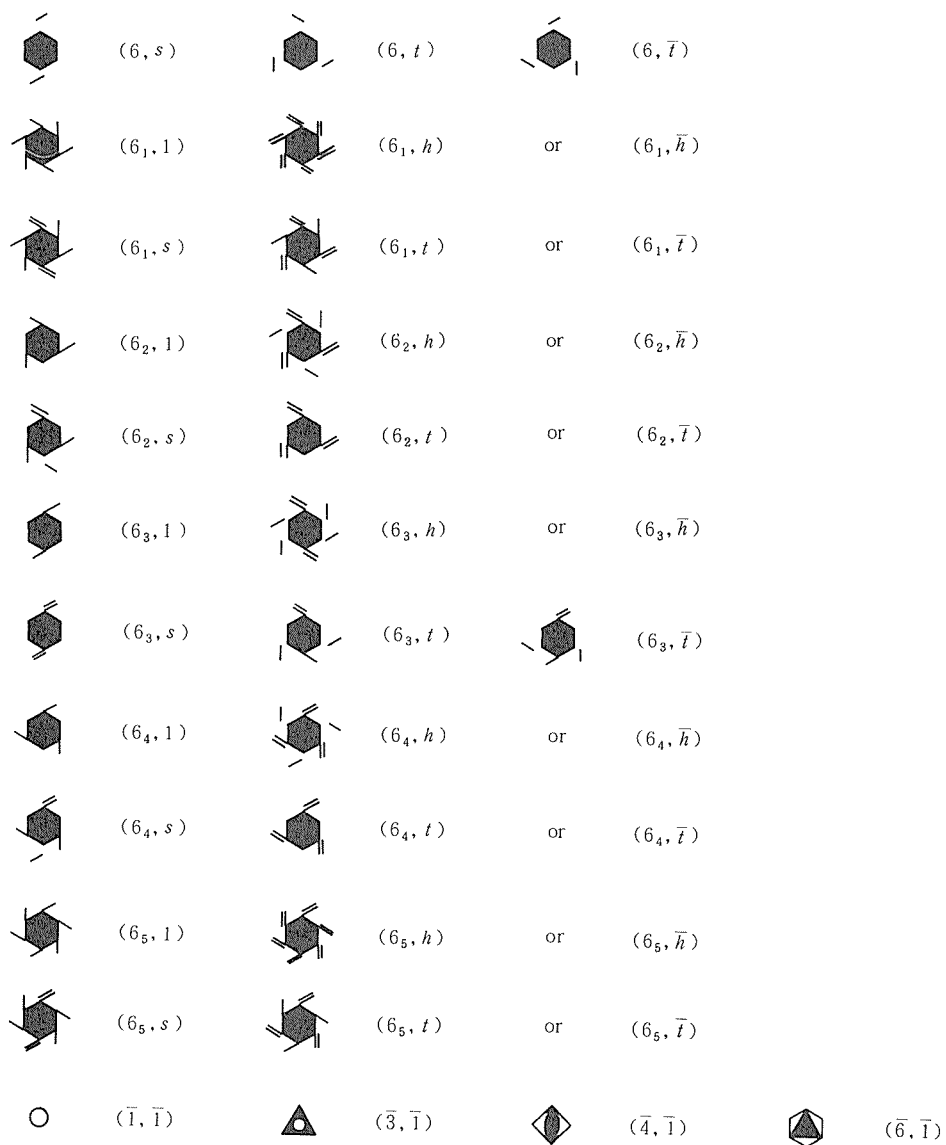
図4.7 4次元超空間群の対称操作のグラフィック記号, (a) 対称面。(b) 投影面に平行な対称軸。(c) 投影面に垂直な対称軸。

Graphical symbol	Printed symbol
	$(2, 1)$
	$(2_1, 1)$
	$(2, s)$
	$(2_1, s)$
	$(2, \bar{1})$
	$(2_1, \bar{1})$

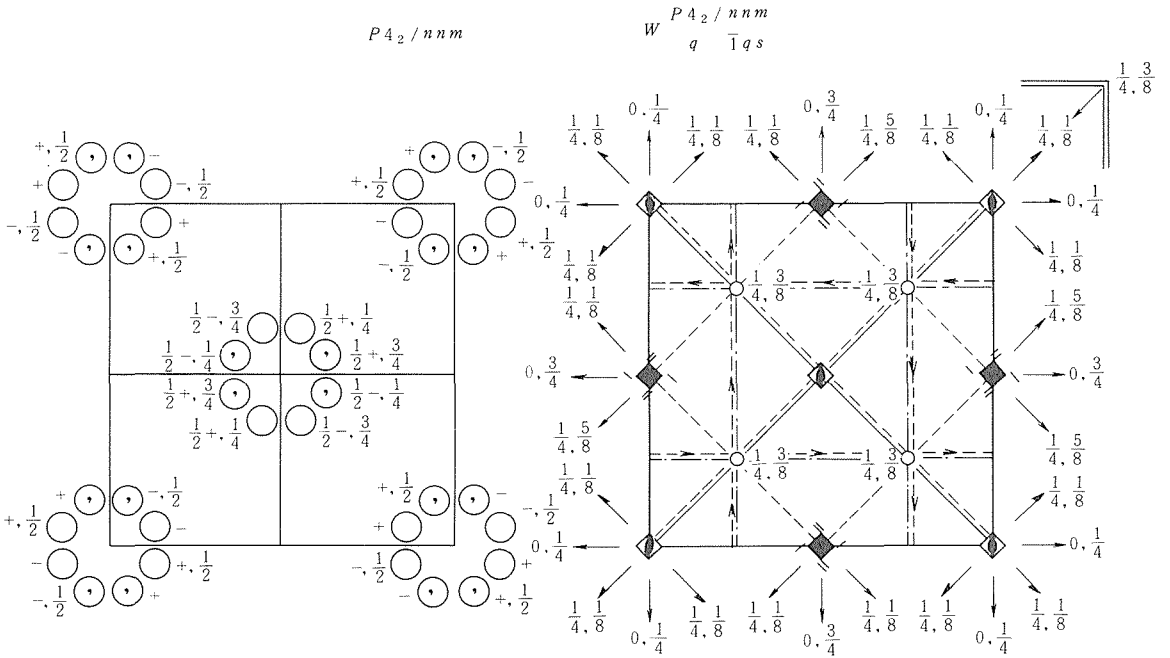
(b)

Graphical symbol (left) and printed symbol (right)

	$(2, 1)$		$(2, s)$		$(2, \bar{1})$
	$(2_1, 1)$		$(2_1, s)$		$(2_1, \bar{1})$
	$(3, 1)$		$(3, t)$		$(3, \bar{t})$
	$(3_1, 1)$		$(3_1, t)$	or	$(3_1, \bar{t})$
	$(3_2, 1)$		$(3_2, t)$	or	$(3_2, \bar{t})$
	$(4, 1)$		$(4, q)$		$(4, \bar{q})$
	$(4_1, 1)$		$(4_1, q)$	or	$(4_1, \bar{q})$
	$(4_2, 1)$		$(4_2, q)$		$(4_2, \bar{q})$
	$(4_3, 1)$		$(4_3, q)$	or	$(4_3, \bar{q})$
	$(6, 1)$		$(6, h)$		$(6, \bar{h})$
					$(4, s)$
					$(4_1, s)$
					$(4_2, s)$
					$(4_3, s)$



(c)



reflection conditions

$$hklm : h+k+m=2n$$

$$00lm : 2l+m=4n$$

$$h k 0 0 : k=2n$$

$$hhlm : 2h+2l+m=4n$$

$$-kklm : 2k+2l+m=4n$$

$$0klm : m=2n$$

$$h0lm : m=2n$$

$$\left(0000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right) +$$

$x, y, z, u;$	$-x, \frac{1}{2}-y, z, u;$	$\frac{3}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{4}+u;$
$\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{4}+u;$	$\frac{3}{4}+y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{2}-z, \frac{3}{4}-u;$	$\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{3}{4}-u;$
$x, -y, -z, \frac{1}{2}-u;$	$-x, \frac{1}{2}+y, -z, \frac{1}{2}-u;$	$-x, -y, -z, -u;$
$x, \frac{1}{2}+y, -z, -u;$	$\frac{1}{4}+y, \frac{3}{4}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{3}{4}-u;$	$\frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{2}-z, \frac{3}{4}-u;$
$\frac{1}{4}-y, \frac{3}{4}-x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{4}+u;$	$\frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{4}+u;$	$-x, y, z, \frac{1}{2}+u;$
$x, \frac{1}{2}-y, z, \frac{1}{2}+u$		

図4.8 4次元超空間群の対称操作の図表の例。

4.2.4 超空間群の消滅則

全ての4次元超空間群に対する対称操作が求まったので、これを用いて消滅則を計算した。超空間群の消滅則は通常の空間群のそれと違って4つの指数 $hk\ell m$ を用いて表される。例が図4.8に示されている。

4.2.5 その他の超空間群

今までは3次元結晶の1次元変調構造の超空間群について述べた。この外に2, 3次元変調構造が知られている¹⁶⁾。これらの対称性は5, 6次元超空間群で記述される⁸⁾。これらは今まで述べた方法を拡張することによって計算できるが次元が増

表4.3 同値でない超空間群の数

次元	1 + 1	2 + 1	2 + 2
代数結晶類	2	9	36
超空間群	2	23	73
次元	3 + 1	3 + 2	3 + 3
代数結晶類	116	369	918
超空間群	775	≧2000	≧6000

えるにつれて超空間群の数が増え、現在これらの全てを数え上げるには至っていない。しかし全ての代数結晶類は計算を終え5次元では369, 6次元では918あることが明らかになった。超空間群は5次元では約2000, 6次元では約6000にのぼるものと思われる。そのほか仮想的な1, 2次元結晶に対する変調構造の超空間群も計算した。結果のまとめを表4.3に示す。低次元結晶に対する超空間群は実用的には利用価値は疑わしいが4次元以上の空間では我々の直観がはたらきにくいので3次元以下の超空間群を考えることによって4次元以上の超空間群の理解を容易にする意味で教育的に見れば、有用であろう。

参考文献

- 1) K. Toman and A. J. Frueh, *Z. Kristallogr.* **138**, 337 (1973).
K. Toman and A. J. Frueh, *Acta Cryst.* **B32**, 526 (1976).
- 2) W. Horst, T. Tagai, M. Korekawa and H. Jagodzinski, *Z. Kristallogr.* **157**, 233 (1981).
- 3) N. Morimoto, Y. Nakajima and M. Kitamura, *Proc. Jpn. Acad.* **51**, 725 (1975). M. Kitamura, N. Morimoto, *Phys. Chem. Miner.* **1**, 199 (1977).
- 4) A. Yamamoto, H. Nakazawa, M. Kitamura and N. Morimoto, *Acta Cryst.* **B40**, 228 (1984).
- 5) Y. Yamada, I. Shibuya and S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1594 (1963).
- 6) D. Kucharczyk, A. Pietraszko and K. Lukasiewicz, *Ferroelectrics* **21**, 445 (1978).
- 7) A. Yamamoto, *Phys. Rev.* **B31**, 5941 (1985).
- 8) A. Janner and T. Janssen, *Physica* **99A**, 47 (1979).
- 9) P. M. de Wolff, T. Janssen and A. Janner, *Acta Cryst.* **A37**, 625 (1981).
- 10) A. Yamamoto, T. Janssen, A. Janner and P. M. de Wolff, *Acta Cryst.* **A41**, 528 (1985).
- 11) P. M. de Wolff, *Acta Cryst.* **A30**, 777 (1974).
- 12) A. Yamamoto and H. Nakazawa, *Acta Cryst.* **A38**, 79 (1982).
- 13) 山本昭二, *固体物理*, **19**, 781 (1984).
- 14) H. Zassenhaus, *Comment. Math. Helv.* **21**, 117 (1948).
- 15) H. Brown, *Math. Comput.* **23**, 499 (1969).
- 16) A. Yamamoto, *Acta Cryst.* **B38**, 1451 (1982).
A. Yamamoto, *Acta Cryst.* **B39**, 17 (1983).
A. Yamamoto, *Phys. Rev.* **B27**, 7823 (1983).

5. 電子線照射損傷による構造変化に関する研究

5.1 V_2O_5 の電子線照射損傷

5.1.1 はじめに

耐放射線性の高い材料を開発して行く上で、放射線による材料損傷現象を基礎的に解明することが、極めて重要である。放射線の種類としては、中性子線・ α 線・電子線等があるが、電子顕微鏡内での電子線照射実験は、様々の放射線による材料損傷過程を直接観察しながらシミュレーション出来る点で、優れた手法である¹⁾。一方放射線による材料損傷が問題となる物質も幅広いが、いわゆる超イオン伝導材料 (Super Ionic Conductor) は照射により伝導イオン (アルカリ等) の拡散が誘起されることに起因する構造変化を被り易いことが知られている。例えば、Na-S固体電池への応用が期待されている、代表的超イオン材料たる β' -アルミナ ($Na_2O \cdot MgO \cdot 5Al_2O_3$) は電子線照射により、Naイオンが表面まで拡散し、表面から系外へ放出され、その結果Naの存在していた部分に面欠陥が形成されることが報告されている²⁾。この様に、超イオン伝導材料を選び、その電子線照射損傷の過程を電子顕微鏡で観察することは、材料の放射線損傷の極めて興味ある一分野と考えられる。

以上の考察に基づき、本研究では近年Li電池等への応用の期待されているLiバナジウム・ブロンズ ($Li_xV_2O_5$) を選びその電子線照射過程を V_2O_5 自体と比較検討することを試みた。また従来の研究に引続き、 β -アルミナ系化合物の電子線照射効果についても検討をおこない、特に電子線に対して比較的安定とされてきた β'' -アルミナ ($Na_2O \cdot 4MgO \cdot 15Al_2O_3$) の電子線照射損傷を詳細に調べた。またその関連として、 β'' -型のK-フェライト ($K_2O \cdot 4FeO \cdot 15Fe_2O_3$) についてもその照射効果を詳細に検討した。本章ではまず V_2O_5 の観察結果を述べ (5.1)、次いで $Li_xV_2O_5$ (5.2)、最後に β'' -アルミナ ($Na_2O \cdot 4MgO \cdot 15Al_2O_3$) 及びK-フェライト ($K_2O \cdot 4FeO \cdot 15Fe_2O_3$) の観察結果 (5.3) を述べる。尚最近の電子顕微鏡

技術の現状については、他の文献¹⁵⁾¹⁶⁾を参照されたい。

5.1.2 V_2O_5 の電子顕微鏡観察

V_2O_5 はOrthorhombicの対称を有し、格子定数は $a = 1.151$, $b = 0.3563$, $c = 0.4369$ nmである³⁾。その c 軸方向への投影構造図を図5.1に示す。本構造は VO_5 の四面ピラミッド (Square Pyramids) からなるが、近似的には c 軸方向へ少しひずんだ八面体 (Distorted Octahedra) が頂点及び稜共有でつながるブロック構造として考えることができる。簡単に言えば頂点共有で形成される八面体シート (bc 面) が、 a 軸方向に稜共有と頂点共有を交互に繰り返している構造ととらえることができる。本結晶は結合の異方性が強く、通常 c 面が良く発達した板状となる。この板状結晶をカーボン支持膜の上に載せこれを電子顕微鏡で観察した。使用された装置は、1MV超高压電子顕微鏡 (Hitachi-H-1250) 及び100kV電子顕微鏡 (H-500) である。先に述べた顕著な劈開性のため、電子線は必然的にほぼ c 軸方向に入射する。この

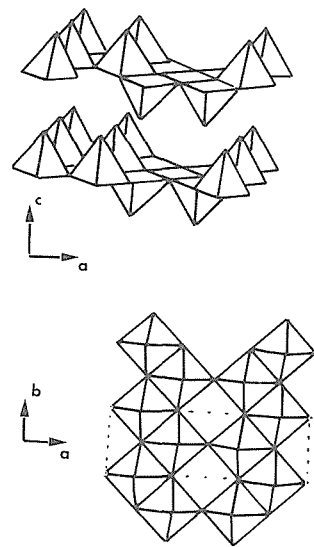


図5.1 V_2O_5 の結晶構造図

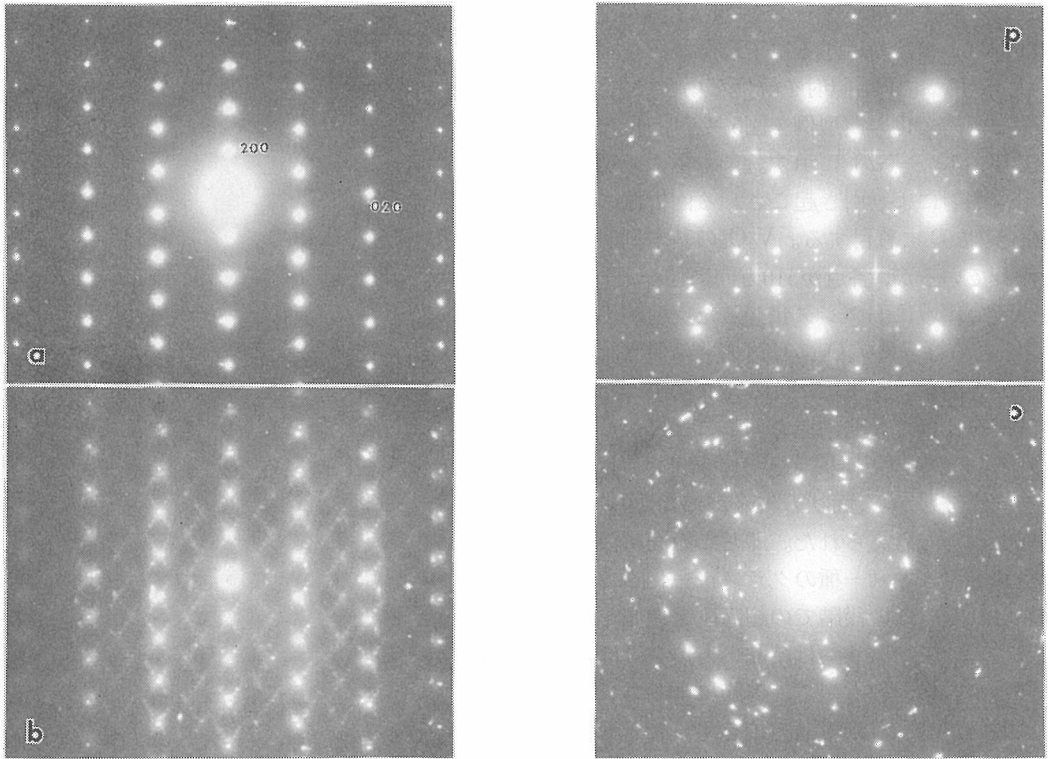


図5.2 V_2O_5 の電子線回折像の電子照射による変化

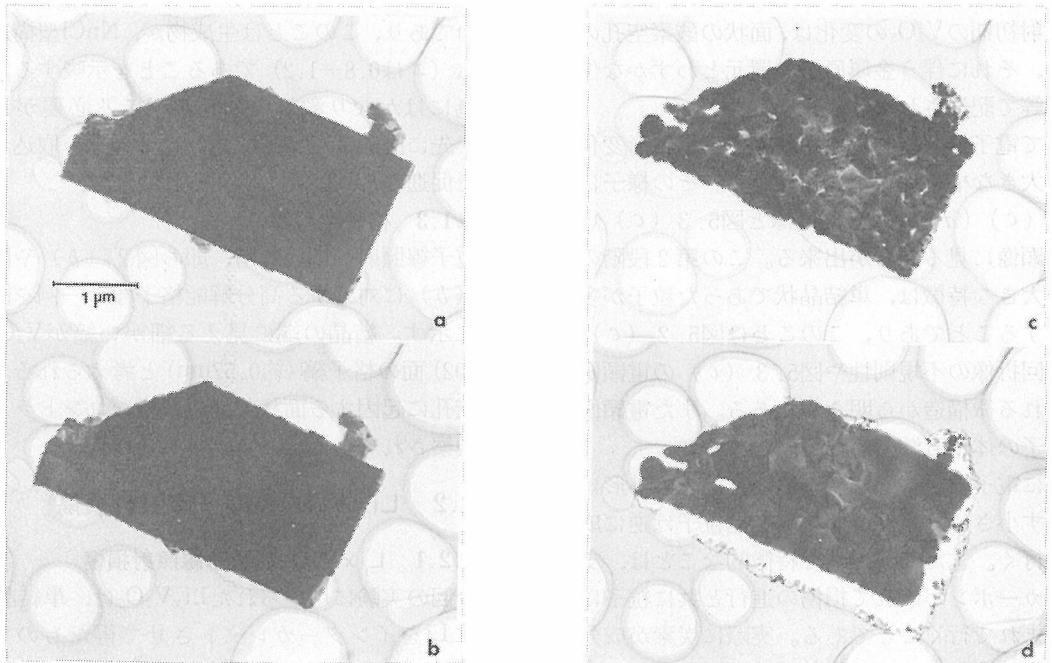


図5.3 V_2O_5 の透過電子顕微鏡像の電子照射による変化

際得られる電子回折パターンを図5.2 (a) に示す(100kV)。また対応する電子顕微鏡像を図5.3

(a) に示す。電子線照射を続けた場合に生ずる、回折像と像の変化の典型例を図5.2 (b) - (d) と図5.3 (b) - (d) に示す。まず極めて短時間の電子線照射により引き起こされる回折像の変化(図5.2 (b))に着目する。 V_2O_5 の基本反射はほぼ保たれているが、各点が510方向に伸び、また回折点の間の領域に弱いジグザグした反射が出現している。このことは V_2O_5 の骨格構造は保たれているものの、恐らく電子線による還元効果のため一部の酸素が抜けて欠陥構造を作ることによると考えられる。その結果出現するサテライト反射が510方向を向くことから、面状の欠陥が{510}面にそって形成されたと考えられた。即ちこの面に沿って酸素空孔が導入され一種のクラスター化していると予想される。この段階での超高压電顕像を図5.4に示す。ここで(a)は結晶の方位をほぼ ab 面に合わせた場合のもので、欠陥によるコントラストは弱いが、(b)は結晶方位をずらせてサテライト反射の寄与を相対的に強めて撮影したものであり、欠陥による鮮明なコントラストが得られている。これらの結果はGai等⁴⁾が電顕内でEnvironmental Cellを用いて還元した際に観察された現象と基本的に同じと考えられた。この様に、電子線照射初期の V_2O_5 の変化は、面状の酸素空孔の導入と、それに伴う金属原子の還元とわずかな位置変化等で記述されよう。

さて電子線照射を更に継続すると、外形変化を伴う大きな構造変化が誘起される。その様子は図5.2 (c) (d) の電子回折像と図5.3 (c) (d) の電顕像に見ることが出来る。この第2段階の変化の大きな特徴は、単結晶状であった粒子が多結晶化することであり、このことは図5.2 (c) の電子回折像の不規則性や図5.3 (c) の電顕像に見られる微構造から明らかである。また電顕像から粒子の体積も減少したと思われる。

更に電子線照射を継続すると、結晶の外形はますます小さくなるが、個々の結晶粒子は逆に成長して行く。またこの段階で特徴的なことは、支持膜のカーボンが破れて損傷の進行と共に粒子に取り込まれて行くことである。実際に炭素が成分として入り込んでいるか否かについて、電子エネルギー損失分光(EELS)による確認を試みたが明確

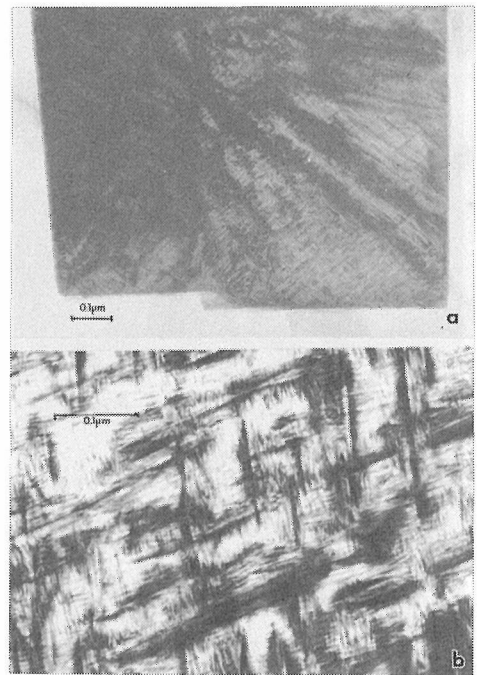


図5.4 電子線照射(1MV)を受けた V_2O_5 結晶の電顕像

な結論は得られなかった。一つの結晶粒子を選択して得た制限視野電子回折像を図5.2 (d) に示す。回折プロファイルは生成物が立方晶であることを示唆するが、特に強い回折点の d 値は約0.2nmであり、このことは生成物が、NaCl型構造の VO_x (x は0.8—1.2)であることを示唆する。その為にはかなり激しい還元が起こる必要があるが、先に図5.3 (d) で見たカーボンの取込がこれを促進した可能性も考えられる。

5.1.3 格子像観察

電子線照射初期の段階、即ち図2 (b) や図5.3 (b) に対応する高分解能格子像の一例を図5.5に示す。結晶の端に見える細かい縞が V_2O_5 の(002)面の格子縞(約0.57nm)と考えられる。酸素空孔に起因する面状欠陥の複雑なコントラストが観察されている。

5.2 $Li_xV_2O_5$ の電子線照射損傷

5.2.1 $Li_xV_2O_5$ の電子線照射損傷

今回の実験に用いられた $Li_xV_2O_5$ は、単結晶 V_2O_5 にLiをインターカレートさせて得たものである。その電子線照射損傷過程を電子顕微鏡を用いて調べた。損傷以前の $Li_{0.5}V_2O_5$ 結晶からの電子回

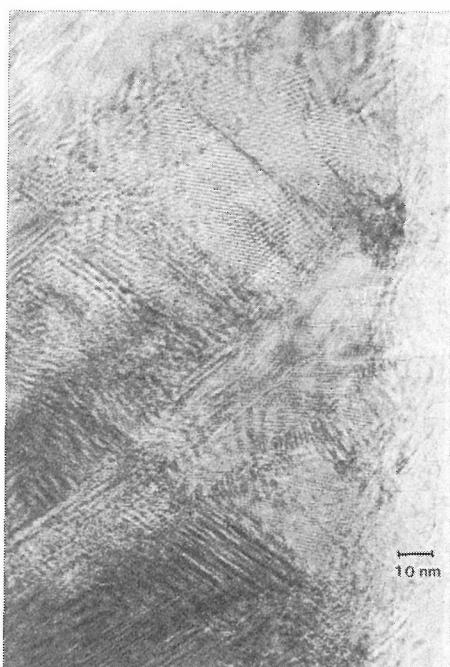


図5.5 電子線照射を受けた V_2O_5 結晶の1MV電顕格子像

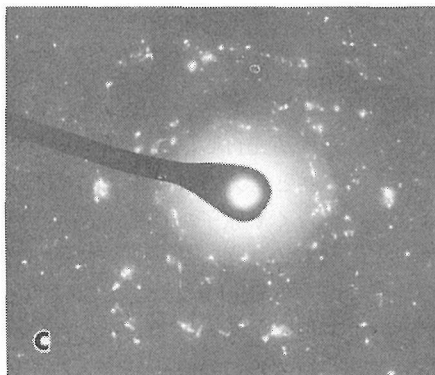
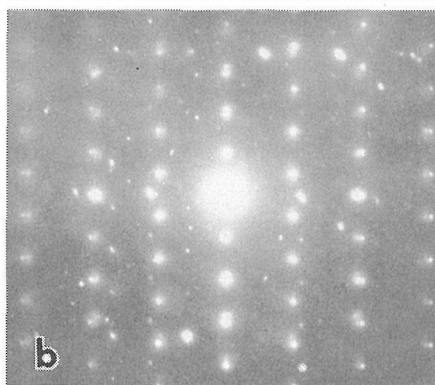
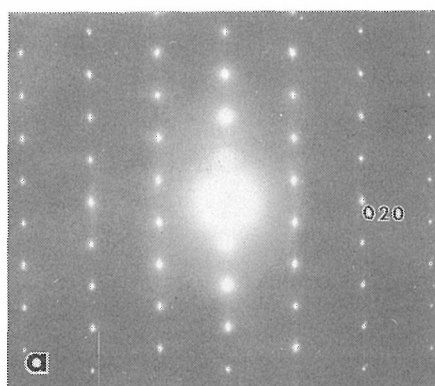


図5.6 電子線照射による $Li_xV_2O_5$ の電子回折像の変化

折像を図5.6 (a) に示す。この場合も電子線は結晶の c 軸に添って入射しており、図5.2 (a)の V_2O_5 のパターンとほとんど同じである。対応する電顕像を図5.7 (a) に示す。

さてこの結晶に電子線を注意深くあてつつ電子回折像と電顕像の変化を記録した。照射損傷が少し進行した段階での電子回折像を図6 (b) に示す。 V_2O_5 の場合と異なる特徴は、図2 (b)で見られた様なサテライト反射の出現が全く観察されなかった事である。この点は繰り返し実験を行いチェックして確認された。このことは $Li_xV_2O_5$ で

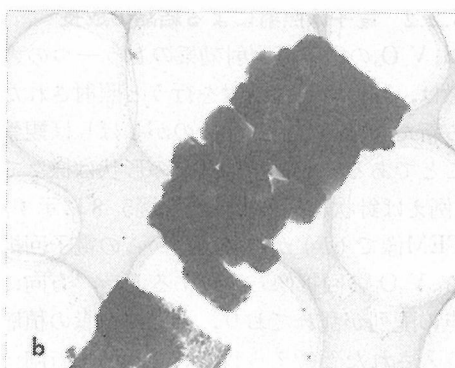
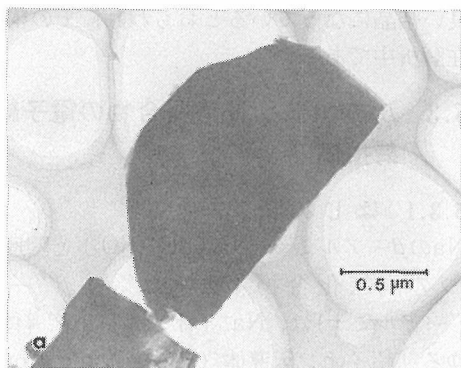


図5.7 電子線照射による $Li_xV_2O_5$ の透過電顕像の変化

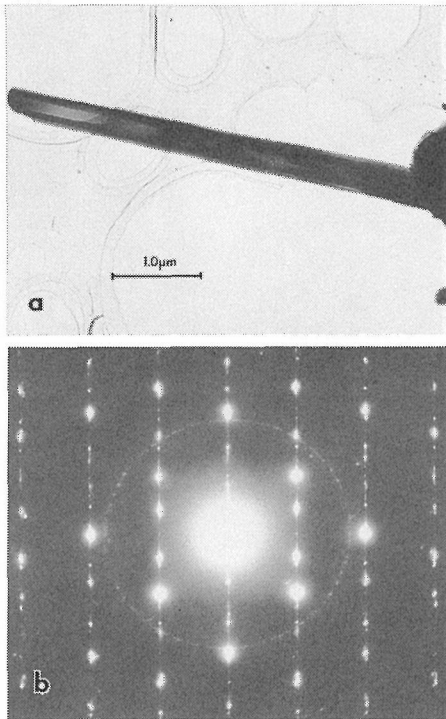


図5.8 電子線照射による $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 表面からの針状結晶の成長

は電子線照射により、酸素の放出よりLiの移動・表面からの蒸発等が先行し、これが構造変化を引き起こしている為と考えられた。更に電子線照射を続けると、恐らくV原子の移動・還元を伴う大きな構造変化が生じ、図5.7 (b)に示す様に結晶外形も大きく変化する。またこの電顕像と図5.6 (c)の電子線回折像から明らかな様に、元来単結晶であった粒子は多結晶化している。现阶段ではこの最終生成物の組成・結晶形等は不明である。

5.2.2 電子線照射による結晶の成長

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の電子線照射効果のもう一つの大きな特徴は、強い電子線照射を行うと照射された表面から新たな結晶が成長するのがしばしば観察されることである。成長する結晶の形状は様々であるが、例えば針状結晶の生成例を図5.8に示す。(a)がTEM像で(b)が生成結晶からの電子回折像である。 V_2O_5 の回折像と比較すると、 a^* 方向に逆格子点の配列が乱れており、 a 面に多量の積層欠陥が導入されたと考えられる。一方 b^* 軸方向への逆格子点配列の乱れはほとんど観察されず、このこ

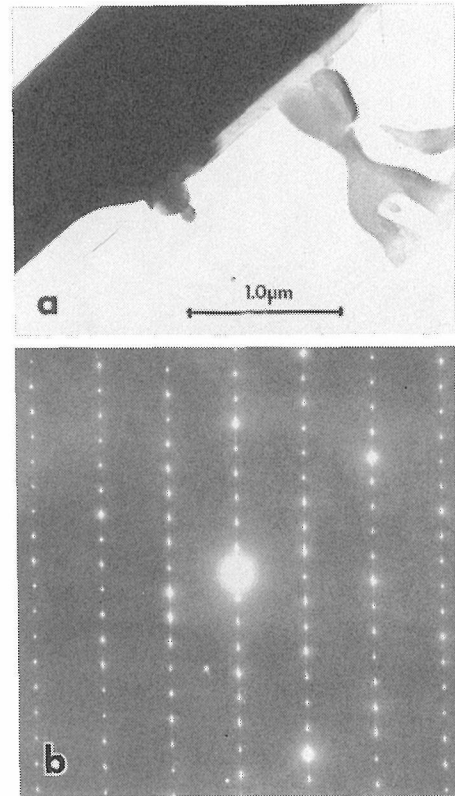


図5.9 電子線照射による $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 表面からの板状結晶の成長

とは b 軸方向に連なる八面体の鎖自体は電子線照射によっても影響されず、ただその相対的位置関係がCrystallographic Shear等に伴ってくずれてゆくために、結果的に a 面に面欠陥が入ってゆくことになると思われる。得られた構造は V_6O_{13} 等と密接に関連したものであろう。

照射条件によっては針状ではなく、板状に近い結晶が生成するが、その様子を図5.9 (a)と(b)に示す。この場合は電子回折像からかなり規則性の良い結晶になっているとおもわれ、その構造は現在解析中である。

5.3 β -アルミナ関連化合物の電子線照射損傷

5.3.1 はじめに

Naの β -アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)と関連する三つの同族化合物(即ち、 β' 、 β'' 、及び β''' -アルミナ)は、 Na^+ イオンの良い伝導体、いわゆる「超イオン伝導体(Super Ionic Conductor)」として知られ、電気自動車用バッテリーや発

表1 β -アルミナと三つの関連化合物の結晶学的データ

	Hexagonal ($P6_3/mmc$)	
	β	β'''
組成	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (NaO) _{cp} ($\text{Al}_{11}\text{O}_{16}$) _{sb}	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$ (NaO) _{cp} ($\text{Mg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{24}$) _{sb}
格子定数 (nm)	a	0.56
	b	2.25
	Rhombohedral ($R3m$)	
		β''
組成	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (Na_2O) _{cp} ($\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16}$) _{sb}	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (Na_2O) _{cp} ($\text{Mg}_3\text{Al}_{11}\text{O}_{24}$) _{sb}
格子定数 (nm)	a	0.56
	b	3.39

電所の夜間電力貯蔵システムへの応用が期待されている⁵⁾。これまで知られている四つの化合物の結晶学的データが表5.1に示されている。各構造の投影図は図5.10(a)から(d)に示す通りである。すべて構造の基本部は「スピネル層 (Spinel Block)」と「伝導面 (Conduction Plane)」より成り、この両者がC軸方向へ交互に積み重なっている。スピネル層は酸素4層(β と β'')又は酸素6層(β''' と β'''')からなり非常に密な構造を取っているのに対し、伝導面は酸素一層のまばらな構造を有している。Naイオンは後者の伝導面内にあり、面内を二次元的に良く拡散しこれがこの物質の高いイオン伝導性の基となっている。結晶全体の対称性から、四つの化合物を六方晶 (Hexagonal) と稜面体晶 (Rhombohedral) の二つに大別すると便利である。六方晶の β 及び β''' -相では、伝導面は結晶学的な鏡面となり従ってその上下のスピネル層は、一方が(ABCA)の酸素積層を有すると他方は逆順の(ACBA)の積層を持つ。即ちスピネル層一層ごとにジグザグした酸素のパッキングを持つ。これに対して稜面体晶の β'' と β'''' -相は全てのスピネル層が同順の酸素積層を持つ。六方晶グループと稜面体晶グループはまた、伝導面の局所構造に微妙な差異を有する。即ち前者では局所組成は[NaO]であるのに対し、後者は[Na₂O]となっている。後者における余分のNaイオンのチャージ・バランスはスピネル層のAl³⁺を一部Mg²⁺で置き換えることによって達成される。

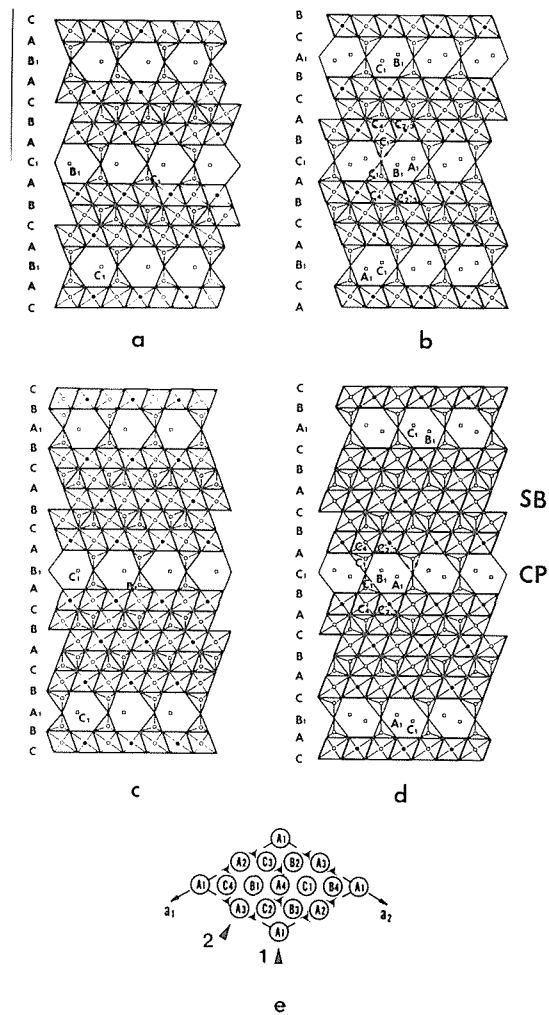


図5.10 β -アルミナ系の四つの化合物の結晶構造

5.3.2 これまでの電顕観察

透過型電子顕微鏡による β -アルミナ系化合物の観察は1970年代後半から盛んに行われるようになった。この過程でMgで安定化された β'' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) に電子線を強く照射すると容易に構造変化することが分って来た。このことは経験的事実として研究者の間で知られていたようであるが、はっきりと論文報告されたのは1977年であった。即ちこの年、De Jonghe⁶⁾および松井等⁷⁾が電顕格子像を用いて β'' -アルミナ構造が電子線照射と共に順次崩れてゆく様子を直接観察することに成功した。更に1980年には同じ稜面体晶グループの β''' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) も類似の電子線損傷を受けることが判明した⁸⁾。これに対して六方晶の β と β''' -アルミナは同程度の電子線照射条件下ではほとんど構造変化を受けない。松井等^{9,10,11)}はこれらの現象を詳細に解析したが、その要点をまとめると、

- ① 電子線照射により伝導面内の Na^+ イオンの拡散が引き起こされ、表面で金属ナトリウムに還元された後、直ちに蒸発 (又は昇華) して電子顕微鏡の真空中へ放出される。
- ② これと同時に伝導面の酸素原子も気体酸素あるいは、炭素 (表面の汚染カーボンによる) と反応して CO 又は CO_2 ガスとして放出される。
- ③ こうして伝導面内の構成原子が全て抜けてしまい、その結果上下のスピネル層が互いに接近し最終的に合体する。生成した欠陥層は酸素の立方最密充填構造を持ちスピネルそのものに似ているが、陽イオンの配列が少し異なっている。以上の結果から、六方晶の二化合物で損傷が生じにくい理由としては、

- a 伝導面の局所組成が $[\text{NaO}]^{-1}$ となっているため、電気的中性条件を保ちつつ、伝導面内の原子を全て抜くのは困難である。
- b 隣り合うスピネル層同志が逆順の酸素積層を有するため、これが単純に接合合体すると酸素のジグザグ・パッキングが形成されることになり、構造として安定なものになるとは考えにくい。

の二点が挙げられた。

ところがその後の研究¹²⁾で $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{FeO} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$ が六方晶の β''' -型構造を有するにもかかわらず、容易に電子線損傷を受けることが明らかにさ

れた。更に β -や β''' -アルミナ自体も非常に強い電子線で照射 (例えば照射系の絞りを抜く等) したり、湿気に晒されたサンプルを照射すると、比較的容易に構造変化を起こすことが分って来た¹³⁾。本研究の目的は、この様に従来安定とされてきた六方晶の β -及び β''' -アルミナおよびフェライトの電子線照射損傷機構を解明することである。

5.3.3 実 験

β''' -アルミナの試料はホットプレス法により得た。 Na_2O 、 MgO 及び Al_2O_3 を5.9、19.1及び74.0 mole%で混合し、1760°Cで30分間、200kg/cm²で処理をおこなった。 β''' -型のK-フェライトは米国NBSのR.S.Roth博士より入手したものであり、試料作成法は他の文献¹⁴⁾を参照されたい。これらのサンプルはめのう乳鉢中で軽く粉碎されカーボン多孔膜上に分散・保持された。

電顕観察は無機材質研究所の1MV高分解能電子顕微鏡 (日立・H-1250) と400kV高分解能分析電子顕微鏡 (日本電子・JEM-4000FX) を用いたが、英国オックスフォード大学の200kV電子顕微鏡及び同じく英国ケンブリッジ大学の600kV電子顕微鏡も使用された。更に試料の分析はケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所のFEG-STEM (VG社) を用いた。

5.3.4 β''' -アルミナの電子線照射損傷

図5.11に β''' -アルミナの照射損傷を受ける以前の高分解能電子顕微鏡像 (1MV) を示す。電子線は(110)面に垂直に入射している。写真中にはめこまれた構造図から、原子密度の低い伝導面が強い白点列として結像されることがわかる。この写真はサンプル合成後直ちに撮影されたもので、その後の電子線照射による構造変化は見られなかった。ところが、同じサンプルを約5年間デシケータに保存した後、再び電子顕微鏡観察を試みたところ、非常に損傷を受けやすくなっていることが判明した。以下に観察結果を述べる。

(a) 電子線回折の照射変化

図5.12の(a)から(c)に β''' -アルミナの $h0l$ 回折像の電子線照射による変化を示す。同様に hhl 回折像の変化を同図(d)から(f)に示す。(b)や(e)ではもとの β''' 構造からの反射が残されているが、強度の極大が見え始めている。更に照射を継続すると、(c)や(f)の様に極大点

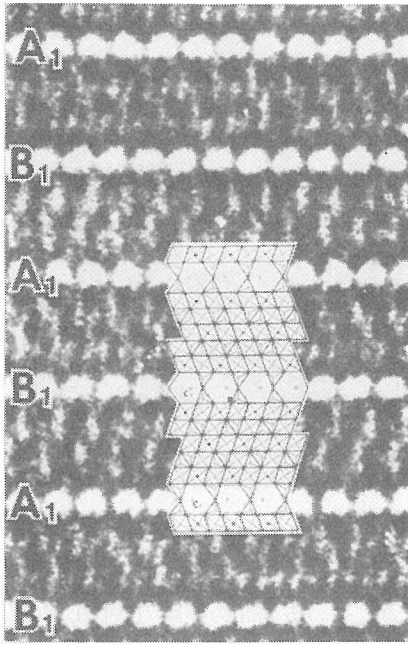


図5.11 β''' -アルミナの1MV高分解能電顕像。電子線照射損傷を受ける前

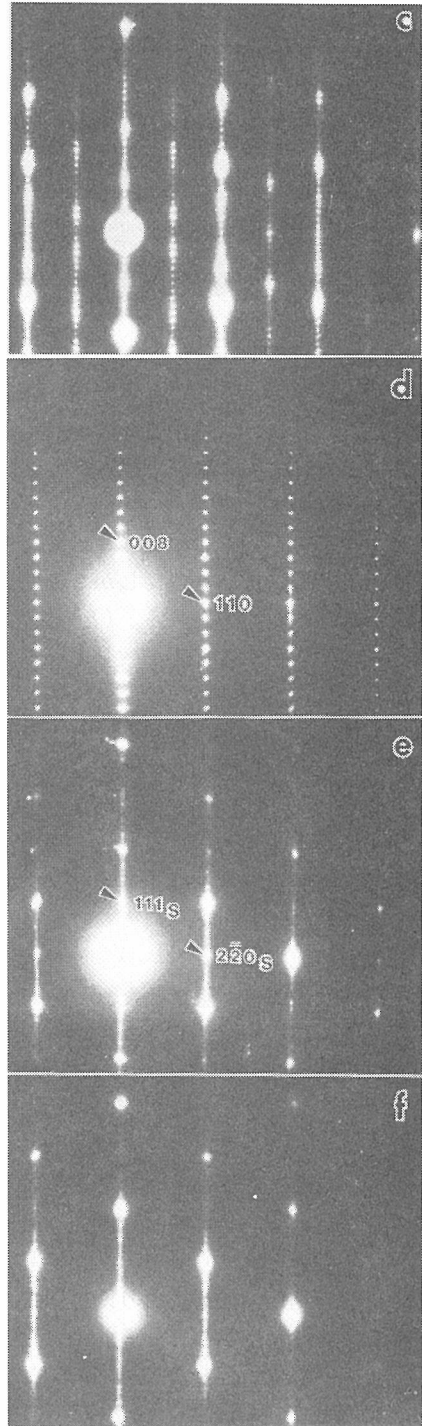


図5.12 β''' -アルミナの $h0l$ 及び hhl 電子回折像の電子線照射による変化

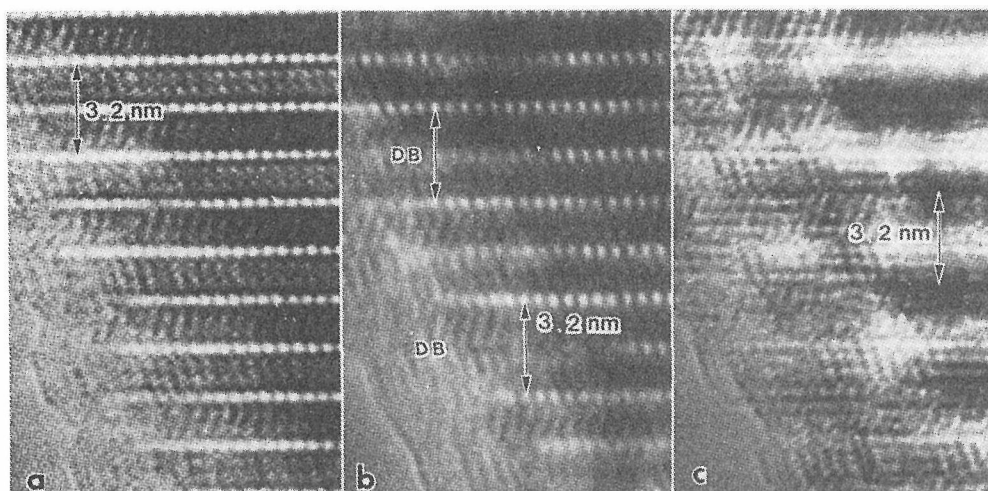


図5.13 β''' -アルミナの高分解能電顕像 (400kV) の電子線照射による変化

は非常にはっきりしてくる。このことは電子線照射の影響で立方晶に近い単純な構造への変化が引き起こされたことを示唆する。元来 β''' -アルミナはスピネル構造を基本としているので、生成物もスピネルに非常に近いものでしかも細かく双晶を繰り返したものが予想される。(b)や(e)の回折像はこの予想とある程度一致している。ところが、さらに損傷の進行した段階では、例えば(c)に見られる様に10 l 上の反射強度は20 l 上のそれに比べて非常に弱くなっている。また(f)でも、例えば110反射の強度は220に比べ極端に低い。このことは、スピネルから更により格子定数の小さい、例えば岩塩型構造への変化が生じていることを示唆する。

(b) 高分解能電顕観察

400kV電子顕微鏡で撮影された、 β''' -アルミナの電子線損傷の過程を図5.13(a)から(c)に示す。(a)はほとんど損傷を受けていない段階で、先に図10で見たと同様に、伝導面が白い点列として見られている。この写真を良く見るとスピネル層が一つ置きに濃さが異なっているが、これは結晶の厚みや方位のずれを反映した動力学的回折効果に起因するものと考えられる。また結晶の極く縁の方では白点列が消失しており既に縁では損傷が始まっていることを示している。

さて電子照射が少し進むと白点列のコントラストが急激に低下し一部は図13(b)のDBで示した様にほとんど消えてしまう。この際消失した点列

の上下の二列の点列間の距離(矢印)が変化するか否かを注意深く観察した結果、距離の変化はほとんど無いと結論された。この点は従来の β'' -や β''' -アルミナの結果と大きく異なる重要なポイントである。即ちこれら稜面体晶の二つでは、伝導面のNaとOが抜けた跡の空隙を上下スピネル層の収縮合体により埋めているのに対し、六方晶の β''' -アルミナでは伝導面は徐々にまわりからの拡散によって埋められて行くと考えられる。ほとんど全ての伝導面が埋められ消失した後の、高分解能電子顕微鏡像を図13(c)に示す。ジグザグ構造だが3.2nmの周期は残されている。ここでも厚い部分では動力学効果による極端な白黒コントラストが観察されている。

(c) 構造変化の解釈

図5.14及び図5.15に β''' -アルミナの電子線照射による構造変化の特徴が模式的に描かれている。即ち、図14(a)は β''' 構造を示すが、中央部の伝導面(A_1)が消失すると仮定する。ところで伝導面は元々[NaO]即ちナトリウムと酸素が1:1で存在している。この伝導面から原子が抜ける際にも電気的中性条件が保たれるとすると、 Na^+ 二つに対して一つの O^{2-} が系外へ出て行くが、 O^{2-} の半数は伝導面に残されることになる(図15参照)。そしてこの残された酸素イオンが上下スピネル層を支える役割を果たす為に、C軸方向へのこうむることなく、周囲からのAlやOの拡散によって伝導面がうめられてゆくと考えられる。

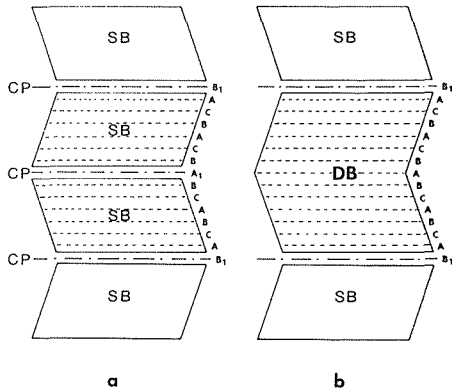


図5.14 β''' -アルミナの電子線照射前後の酸素積層関係の模式図

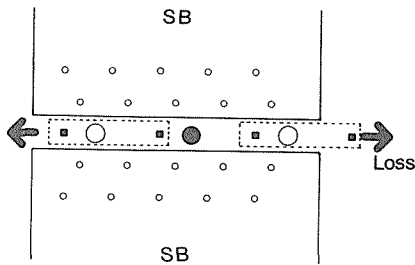


図5.15 β''' -アルミナの伝導面の電子線照射による変化

5.3.5 K- β''' -フェライトの電子線損傷

本物質は β''' -アルミナのNaをKで、MgをFe(2+)で、さらにAlをFe(3+)で置き換えた構造を有する。従ってその電子線損傷も β''' -アルミナと類似したものが単純には予測されるが、現実にはかなり異なっている。以下に現象のあらましを述べる^{11,13)}。

(a) 電子線回折の照射変化

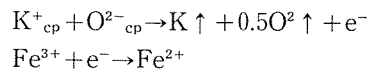
図5.16にK- β''' -フェライトの電子線回折像の照射変化を示す。(a)から(d)は $h0l$ 、(e)から(h)は hkl 回折像の変化を示す。中間段階の(b)(c)(f)(g)では徐々に強度の極大点のはっきり現れ、最終段階の(d)(h)では明瞭な点列が観察され、明らかに他の化合物へ変化してしまったことが分る。そしてこれら二つのパターンの解析の結果、生成物はマグネタイト(Fe_3O_4)と同定された。このことは電子線照射に伴ってKが順次抜けると同時に鉄イオンの一部が3価から2価に還元され、少しずつマグネタイトに変わって

ゆくことを示している。次にこの過程を高分解能電顕法で調べた。

(b) 欠陥生成過程の高分解能電子顕微鏡観察

電子線照射で伝導面が一本抜けた跡の高分解能電顕像を図5.17に示す[(110)面投影]。この写真では伝導面の抜けに伴ったC軸方向の収縮が明らかに観察される。ところが、(100)面に垂直に投影された二つの高分解能電顕像[図5.18(a)と(b)]では重要な結果が得られた。即ち(a)では図5.17と同様の収縮が見出されるのに対して、(b)では中の3本の伝導層が抜けているにもかかわらず、その上下の伝導層の距離はほとんど変わっていない。我々は注意深く電子損傷実験を繰り返したが、常に収縮を伴う場合と伴わない場合の二例が観察された。

収縮を伴わない場合の伝導面の変化は、基本的には β''' -アルミナと同様と考えられる。即ち、電気的中性条件を考えると二つの K^+ に対して一つの O^{2-} イオンが放出され、半数の O^{2-} イオンが伝導面に取り残される。これに対して、収縮を伴う場合には伝導面のほとんど全ての原子が放出されたと考えざるを得ないが、この際電気的中性条件は Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元が加わることによって、



の様になり満たされると考えられる。この際の伝導面の構造変化の様子を図5.19に模式的に示す。

(c) マグネタイト生成過程の高分解能電顕観察

β''' -構造のK-フェライトが電子線照射により徐々にマグネタイトに変化して行く過程の、高分解能電顕像(200kV)を図5.20(a)から(c)に示す。写真中に矢印で示したスピネル構造の小領域が次第に面積を増大してゆくのが良く分る。元の構造においては酸素は6層おきに鏡面が入っていたが、これが大きなスピネル構造に変るためには酸素の積層関係の組み替えを含む、大きな変化が必要と思われる。また生成するスピネル構造も、(ABCA)の積層の領域と、これと双晶関係にある(ACBA)の領域が原理的には同確率でできるはずである。実際最終的に得られる構造は図5.21の600kV電顕像に見られるような双晶したマグネタイトである。この過程を模式的に描いたのが図5.22である。

尚以上に述べたのは母相の β''' 構造と $[001]_{\beta'''}$ //

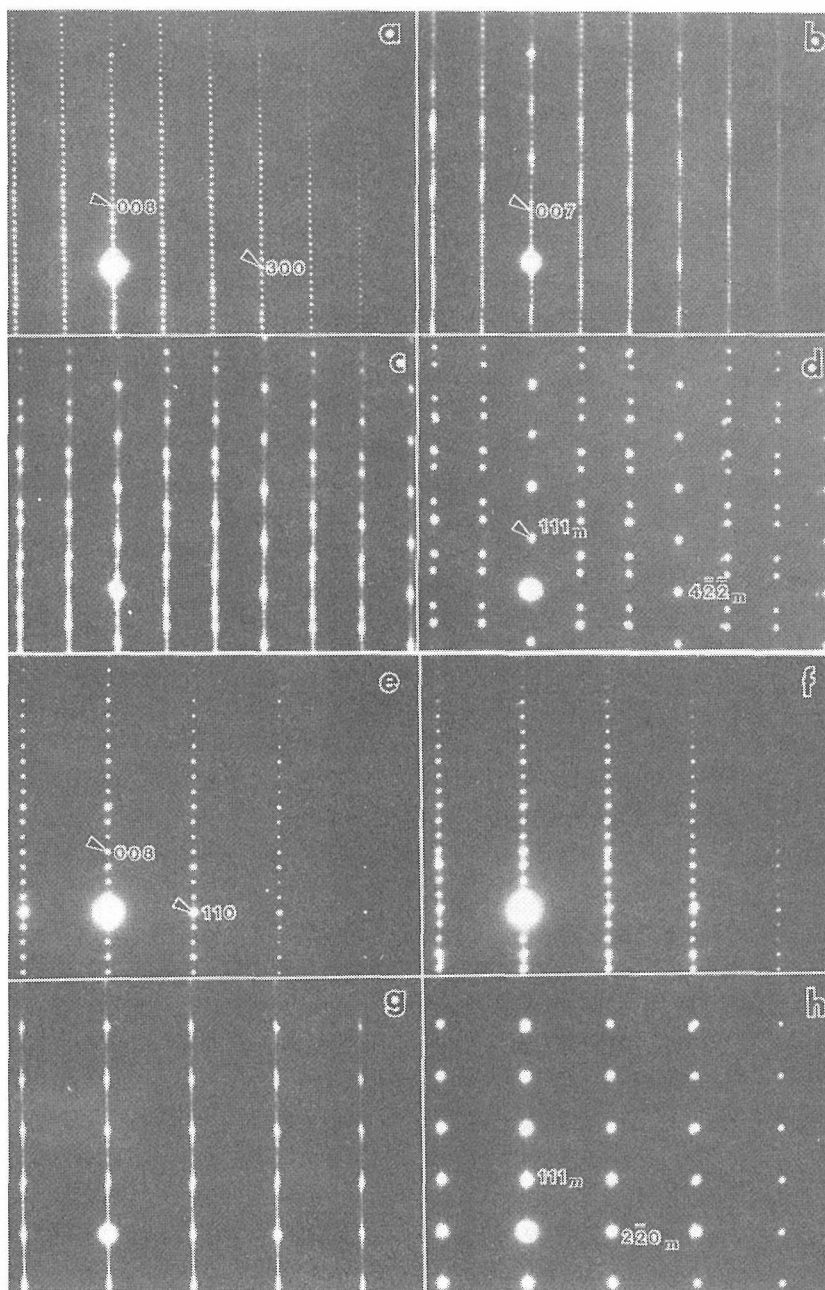


図5.16 K-β''-フェライトの電子線照射による電子線回折像の変化

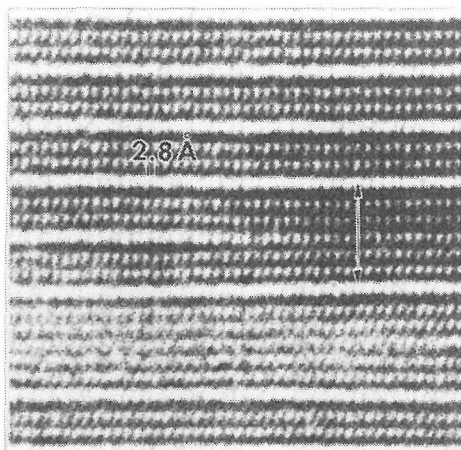


図5.17 K- β'' -フェライト中に生成した欠陥層の高分解能電顕像(1MV)。電子線の入射方向は [110]。

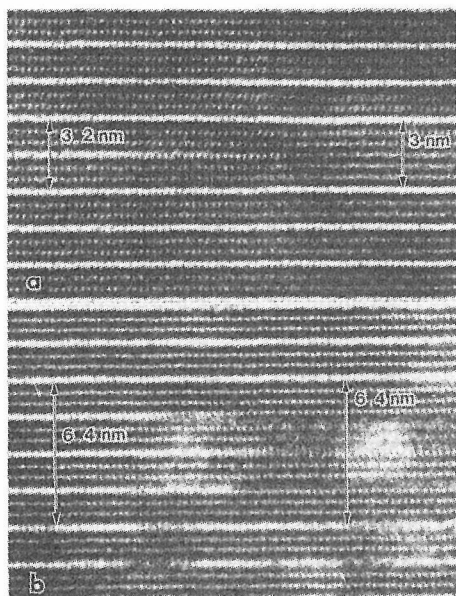


図5.18 K- β'' -フェライト中に生成した欠陥層の高分解能電顕像 (1MV) 電子線の入射方向は [100]。(a) ではC軸方向への収縮が見られるのに対し、(b) では収縮は見られない。

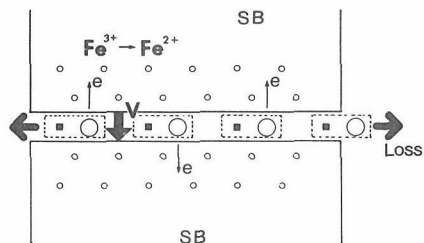


図5.19 収縮を伴わない場合の伝導面の構造変化

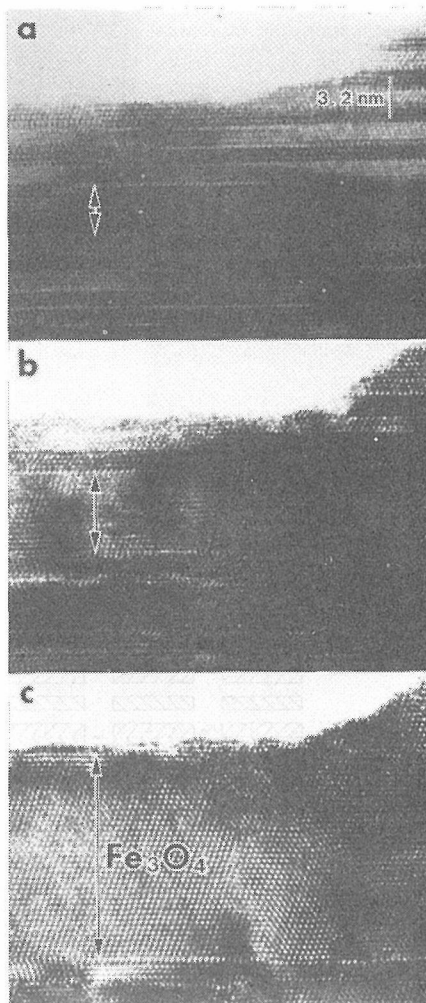


図5.20 K- β'' -フェライト中でのマグネタイトの生成過程を示す, 高分解能電顕像 (200kV)

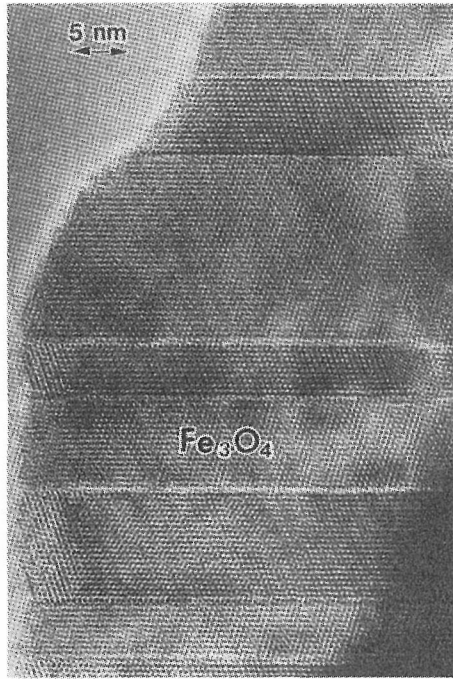


図5.21 電子線照射により生成したマグネタイト双晶の高分解能電子顕微鏡像 (600kV)

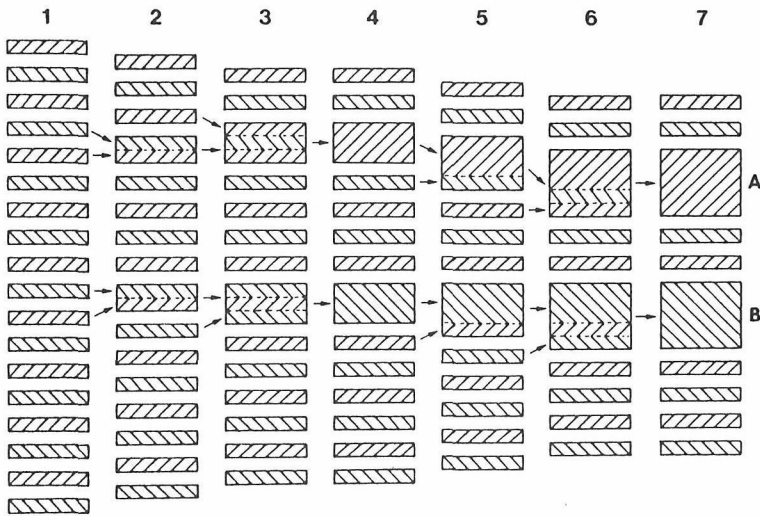


図5.22 マグネタイト生成過程の模式図

[111]_{magnetite}の方位関係をもって生成したマグネタイトであるが、非常に強い電子照射条件下では、急激な構造変化が生じ、特に母相との方位関係の無いマグネタイトが生成することがしばしば見られる。この様な場合の電顕像と対応する電子

回折像を図5.23 (a) と (b) にそれぞれ示す。こうして生成したマグネタイトは双晶を含まず極めて完全に近いのが特徴である。

(d) ヴスタイト (Fe_{1-x}O) の生成

K- β''' フェライトの電子線照射における最終

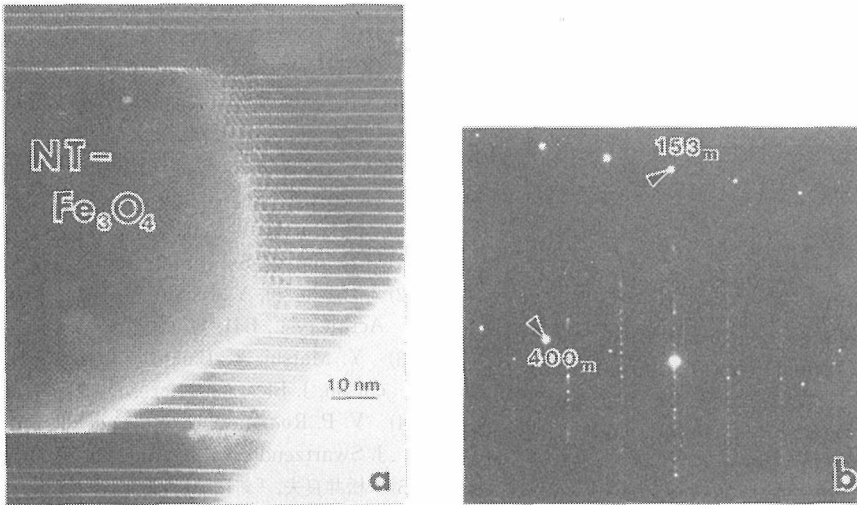


図5.23 母相との方位関係を持たずに生成したマグネタイトの電顕像と電子回折像

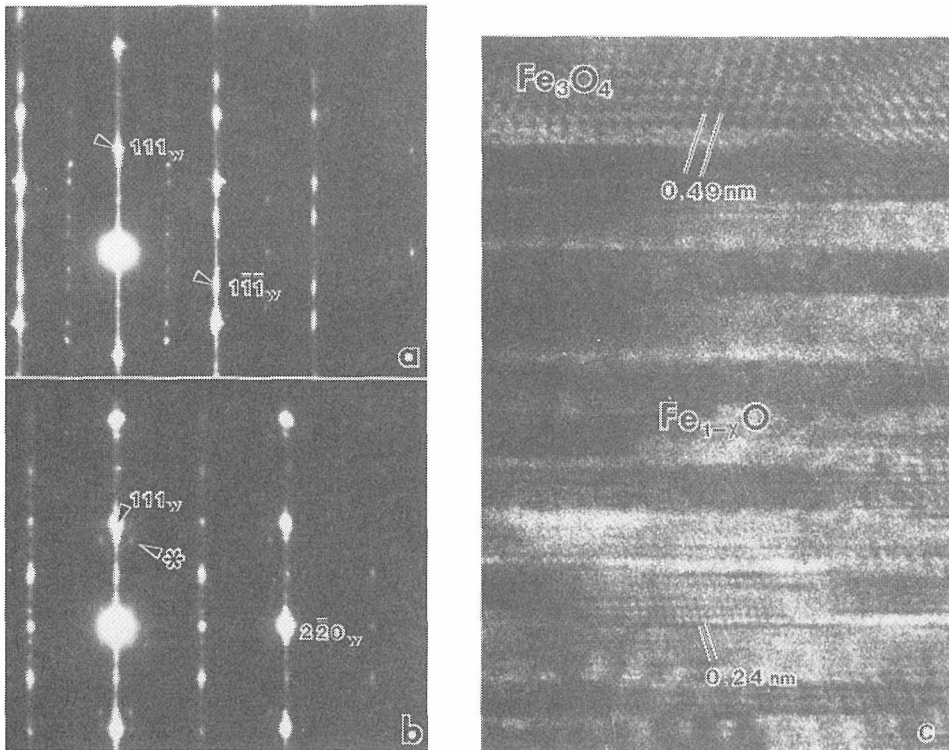


図5.24 K-β'''-フェライト中に強い電子線照射によって生成したヴスタイト (Fe_{1-x}O) の電子線回折像と格子像

生成物は、ほとんどの場合これまで述べてきた様に、マグネタイト (Fe₃O₄) であるが、極めて稀に更に還元が進行して、ヴスタイト (Fe_{1-x}O) まで変化してしまうことがある。それを示す電子回折像と格子像を図5.24に示す。ヴスタイトは多量の

欠陥をクラスターの形で含んでおり、これがサテライト反射を与えることが知られているが、まさに図24 (b) に星印で示す様にサテライト反射が観察された。また、(c)の格子像においても最上部にマグネタイトの巾広い (0.49nm) 格子縞が見

られるのに対し，中央から下ではヴスタイト構造のためほとんど格子縞はみられず，わずかに一部0.24nmの弱い格子縞が観察される。

[付記] 本節の研究の一部は，担当者（松井良夫）が長期在外研究員として英国に滞在中に実施したものである。

参考文献

- 1) L. W. Hobbs, Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum (New York) p437 (1979).
- 2) 松井良夫, 日本結晶学会誌, **24**, 165 (1982).
- 3) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed and W. H. Barnes, Z. Krist., **115**, 110 (1961) .
- 4) P. L. Gai, Phil. Mag., **48**, 359 (1983) .
- 5) J. T. Kummer, Prog. Solid State Chem., **7**, 141 (1972) .
- 6) L. C. De Jonghe, Mater. Res. Bull., **12**, 667 (1977) .
- 7) Y. Matsui and S. Horiuchi, Proc. 5th Int. Conf. on High-Voltage Electron Microscopy, Kyoto, p321-324. (1977).
- 8) Y. Matsui, S. Horiuchi and T. Ohta, J. Solid State Chem., **32**, 181 (1980).
- 9) Y. Matsui & S. Horiuchi, Acta Cryst., **A37**, 51 (1981) .
- 10) Y. Matsui, J. Appl. Cryst., **14**, 38 (1981) .
- 11) Y. Matsui, Solid State Ionics, **3/4**, 135 (1981).
- 12) Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami and R. S. Roth, Acta Cryst., **B41**, 27 (1985) .
- 13) Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami and J. L. Hutchison, J. Electron Microsc., **35**, 395 (1986) .
- 14) V. P. Romanov, G. A. Candela, R. S. Roth and L. J. Swartzendruber, J. Appl. Phys., **50**, 6455 (1979) .
- 15) 松井良夫, 「新機能材料の評価と制御」(サイエンス・フォーラム社) p.39 (1986).
- 16) 松井良夫, エレクトロニク・セラミックス, **1**, 5 (1987).

6. リチウムバナジウムブロンズの電子イオン混合導電性に関する研究

超イオン導電体の研究と関連して電子イオン混合導電体の開発研究がなされている。特に、リチウムのインターカレーション化合物は、母体結晶の結晶構造を壊すことなく常温でLiが可逆的に出入りできることから、固体電池の電極材料として適しており、一連のインターカレーション化合物が研究対象となった。リチウムバナジウムブロンズ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 1$) は、五酸化バナジウム V_2O_5 にLiをインターカレートすることにより合成される。 V_2O_5 中のLi原子は、+1価にイオン化され超イオン導電性を示す。余剰の電子は、 V^{5+} ($3d^0$) に局在し V^{4+} ($3d^1$) となり、 $\text{V}^{5+}-\text{V}^{4+}$ 間をホッピング運動すると考えられている。電子イオン混合導電性の研究において、電子とイオンの運動を分離して測定することが重要である。イオン導電体をイオン電極として用いる直流電気伝導度測定により、この分離は可能であるが、適切なイオン電極がないため実験適用範囲は狭い。本研究では、 V^{4+} の電子常磁性共鳴(EPR)測定とパルス核磁気共鳴(NMR)法による ^7Li 核の緩和時間測定により、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の電子イオン混合導電性を研究した。

最近、他のバナジウムブロンズ(β 相)において、 $3d$ 電子の局在性と強い電子-格子相互作用により近接バナジウム原子位置に格子歪みを伴ったスピン-重項電子対($\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ ダイマー、パイポラロン)が基底状態であることが、磁気共鳴(EPR, NMR)の実験から確かめられた¹⁾。この研究の経過と結果は、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の磁気共鳴研究を進める上で重要な指針となった。

6.1 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の電子常磁性共鳴

6.1.1 インターカレーション法による合成

Murphyらによる $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の相図を図6.1に示す²⁾。Liのインターカレーションにより、 V_2O_5 の結晶構造を基本構造とする α 、 ϵ 、 δ 相が存在する。このことは、Liイオン間のクーロン相互作用によるLiの秩序化が、組成により異なることを示唆し

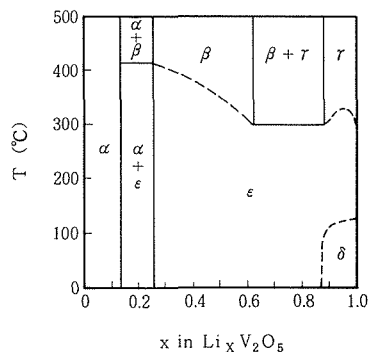


図6.1 インターカレーション化合物 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の相図

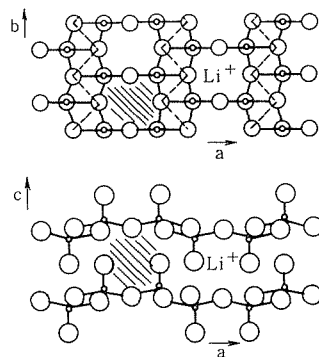
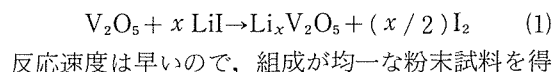


図6.2 V_2O_5 の結晶構造(斜方晶系, $a = 11.51$, $b = 3.559$, $c = 4.371 \text{ \AA}$)斜線は b 軸と c 軸方向のトンネル構造を示す。

ている。 V_2O_5 の結晶構造を図6.2に示した。 VO_6 8面体の c 軸方向を向く二つの $\text{V}-\text{O}$ 結合距離が、 1.54 \AA と 2.81 \AA と極端に異なるため、 c 面内に強い劈開性を示す。図には、イオン伝導パスとなる b 軸と c 軸方向のトンネル構造とLiイオンの安定位置を示した。

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は、 V_2O_5 を沃化リチウムLiIのアセトニトリル希釈溶液に浸すことにより合成される。



るために、 V_2O_5 粉末とアセトニトリルをスターラーでかく拌しながらLiI溶液を滴下した。反応の進行は、褐色の V_2O_5 が黒色の $Li_xV_2O_5$ に変化する様子から容易に確認される。 $Li_xV_2O_5$ は、アセトニトリルで洗浄したのち真空乾燥された。全ての合成操作は、グローブボックスを用いた窒素ガス雰囲気中で行われた。原子吸光法によるLiの分析と吸光光度法によるVの分析により、試料の化学組成を決めた。

V_2O_5 単結晶を用いたインターカレーション法により、 α 相単結晶を合成した。集光式浮遊帯溶融法により、 b 軸方向に伸びた楕円形断面をもつ棒状の V_2O_5 単結晶 ($5 \times 8 \times 40$ mm) を育成した。単結晶試料中のLi濃度分布の均一化は、次のようにして行った。(1) V_2O_5 単結晶の b 面のみをLiI溶液に浸すことにより、表面(0.2mm)に黒色の ϵ と δ 相が生成する。(2)不活性ガス雰囲気中における 300°C の熱処理により、Liイオンの b 軸方向の拡散が加速され、結晶全体が均一に黒化する。(3)表面層を研磨除去し、X線回折により α 相の単一相であることを確認した。 b 面をエポキシ樹脂で覆い、 c 面(カミソリを用い完全な劈開面が得られる)をLiI溶液に浸しても c 面は全く黒化しないことから、常温ではLiイオン運動は b 軸方向のトンネル内に限られることが確かめられた。

$\gamma_{II}Li_3PO_4$ 型固体電解質を V_2O_5 と $Li_xV_2O_5$ の焼結体の間に狭み、 300°C におけるクーロン滴定法によりLiイオンの輸送を行った。 V_2O_5 の焼結体を用いた場合は、このようにしてLiイオンの輸送が行われたが、 V_2O_5 単結晶では不可能であった。そのため、Liイオン濃度の大きい ϵ 相の単結晶は、合成することができなかった。

6.1.2 $V^{4+}(3d^1)$ の常磁性共鳴吸収

$M_xV_2O_5$ ($M=Li, Na, Cu$) の x 値が0.02より小さい試料に、外部静磁場を c 軸方向に印加したとき、 100K 以下の低温領域では ^{51}V 核 ($I=7/2$) との超微細 (hf) 相互作用による29本のEPR吸収線が観測される³⁾。 hf 構造の強度比より、 $3d^1$ 電子は、等価な四つの V^{5+} イオンに分布していることが知られている。また、酸素空孔を含む V_2O_5 単結晶では、 $3d^1$ 電子が、等価な二つの V^{5+} イオンに分布した15本の hf 構造が観測される⁴⁾。いずれの場合も、スペクトルの印加磁場方向依存性は、軸対称性のスピンハミルトニアンで記述される。

$$\mathcal{H}_S = g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (2)$$

ここで、 z 軸は c 軸方向とする。 $S=1/2$ であり、有効核スピン I は $(7/2) \times 2$ または $(7/2) \times 4$ である。 g テンソルと等価な V イオン数を掛けた A テンソルの値は、いずれの場合も、ほぼ等しい($g_{\parallel}=1.912$, $g_{\perp}=1.981$, $A_{\parallel}=176\text{G}$, $A_{\perp}=68\text{G}$)。従って、 $3d$ 電子の局在性は強く、各テンソルの値は、 VO_6 8面体中の $3d^1$ 電子状態で決定される⁵⁾。試料温度を上げると、 $3d$ 電子の $V^{4+}-V^{5+}$ 間ホッピング運動により hf 構造が消失し、EPR吸収線は尖鋭化される。図6.3は、後述する方法により、29本の hf 構造が尖鋭化する様子を示した。

常温における b 軸方向の比抵抗が $17\Omega\text{cm}$ の $\alpha\text{Li}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_5$ 単結晶のEPR吸収線を図6.4に示し

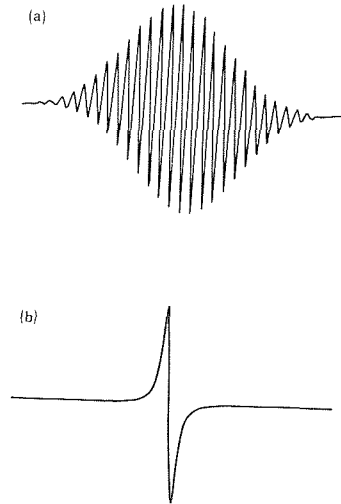


図6.3 $I=(7/2) \times 4$ の hf 構造の尖鋭化

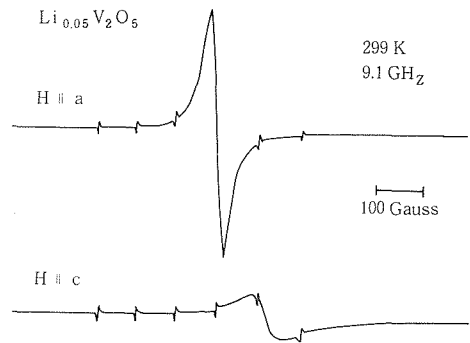


図6.4 $V^{4+}(3d^1)$ のEPRスペクトル (マーカー信号は Mn^{2+})

た。x 値が0.02以下の場合と異なり、10kから450kの測定温度範囲においてhf構造は観測されず、ローレンツ型で記述できる1本の吸収線が観測された。磁場をa軸に平行に加えたときの一次微分吸収線のピーク・ピーク線幅の温度依存性を図6.5に示した。30kより低い温度領域で見られる線幅の尖鋭化は、 ^{51}V 核とのhf相互作用に基づく局所場が3d電子の $\text{V}^{4+}-\text{V}^{5+}$ 間ホッピング運動により平均化することに対応している。100k以上に見られる線幅の緩やかな増加は、ホッピング運動に伴うスピン格子緩和時間の減少に起因している。これらの熱励起過程の速度は、次のような線幅の解析から形式的に見積ることができる。hf構造が尖鋭化した吸収線は、

$$I(\omega) = -\text{Re} \left(\frac{W \cdot A^{-1} \cdot 1}{\omega - \omega_k - \nu - \Omega - \delta} \right) \quad (3)$$

で表わせる⁶⁾。Wはhf構造の強度比を成分(W_k)とする行ベクトル、1は単位列ベクトルであり、Aの各成分は、

$$A_{k,k} = i(\omega - \omega_k) - (1 - W_k)\nu - \Omega - \delta,$$

$$A_{k,j} = W_j \nu \quad (4)$$

である。 ω_k はhf構造の共鳴周波数、 ν と Ω は尖鋭化と100k以上における線幅の増加を表わす熱励起過程の速度、 δ はhf構造の線幅を表わす。29本のhf構造を基底状態と仮定し $\delta=10\text{G}$ としたとき、線幅は ν と Ω を変数として(3)式により計算される。30k以下と300k以上の測定値を用い ν と Ω の活性化エネルギーとして、0.003eVと0.11eVが求められた。3d電子は、Liイオンとのクーロン相互作用に束縛された $8 \times 10^9 \text{Hz}$ (10k)程度のホッピング運動とLiイオンに束縛されない $6 \times 10^8 \text{Hz}$ (400k)程度のホッピング運動を行っている。低温においてhf構

造が観測されていないため、3d電子のホッピング運動が、どのような基底状態間で起っているのか磁気共鳴測定から一義的に結論できない。例えば、3d¹電子が基底状態として1個のVイオンに局在し、Liイオンの回りの他の等価なV⁵⁺イオン間をホッピング運動していても区別ができない。

図6.6は、 $\alpha\text{Li}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_5$ のスピンの磁化率の温度依存性を示す。図中の○は、吸収線形をローレンツ型と仮定し、吸収面積を(ピーク・ピーク高さ $\times \Delta H_{pp}^2$)により見積った値であり、×は吸収線の裾に注意して積分した結果を示す。250k以下における、これら二つのスピンの磁化率の相違は、吸収線がローレンツ型より幅の広い裾を持つことに因る。200k付近では吸収線を精度よく2本のローレンツ型吸収線に分離することができた。図6.7に、その例を示す。100k付近では、分離精度は余りよくない。一方、300k以上の吸収線はローレンツ型であった。二種類の吸収線幅の相違が大きいため、図6.6中の200k以下における○は、幅の狭い吸収線のスピンの磁化率を正しく与えると言える。以上の結果と二つのスピンの磁化率がキュリー則に乗ることは、この温度領域において相関時間の異なるホッピング運動をする二種類のV⁴⁺が存在することを示唆している。図6.5中の×は、分離された幅の広い吸収線の線幅を示す。250k付近の線幅の異なる二種類の吸収線の平均化に伴う線幅の増加と減少が図6.5に見られる。このような線幅の変化は、(3)式を用いて二種類のhf構造間の交換過程として定性的に説明された。

キュリー則に乗るスピンの磁化率からLiイオン濃度に等しいV⁴⁺スピン濃度が求められた。一方、

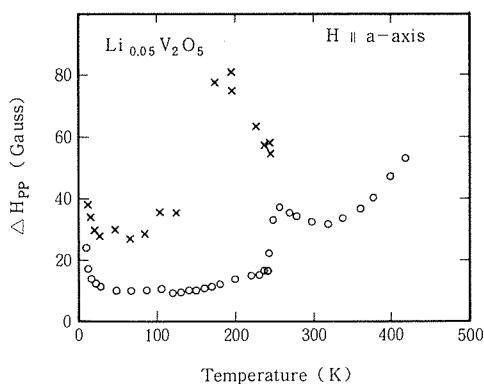


図6.5 線幅の温度依存性

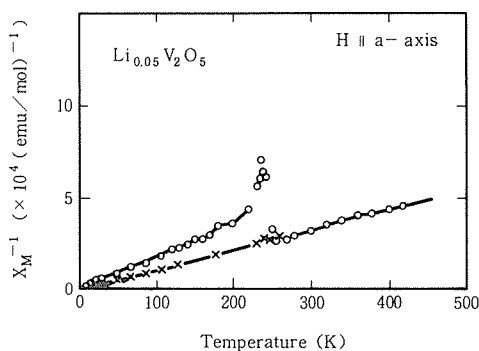


図6.6 スピンの磁化率の温度依存性

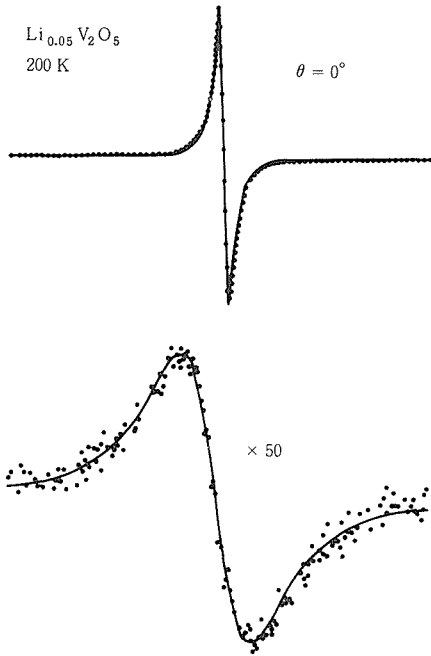


図6.7 2本のローレンツ型吸収線による線形解析

$\epsilon\text{Li}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末試料のEPRスペクトルは、全温度領域において α 相のスペクトルとほぼ等しく、積分操作により求めたスピン磁化率はキュリー則に乗る。キュリー一定数から求めた V^{4+} スピン濃度は、Liイオン濃度の半分程度であった。

6.2 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の核磁気共鳴

Liイオンが固体中をブラウン運動することにより ^7Li 核位置に電場勾配の揺動場が生ずる。この揺動場と核四重極モーメントとの相互作用が、 ^7Li 核が吸収したラジオ波エネルギーを格子系に流して熱平衡にもどるに要する時間—スピン格子緩和時間 T_1 —を決める。従って、 T_1 はLiイオンの運動状態を反映している。数学的には揺動場は相関関数で記述され、緩和速度 $1/T_1$ は相関関数をフーリエ変換したスペクトル密度のラジオ波周波数 ω_0 成分に比例する。一方、 $3d$ 電子の $\text{V}^{4+}-\text{V}^{5+}$ 間ホッピング運動は、 ^7Li 核位置に揺動磁場を作る。この揺動磁場も、同様に、 T_1 の値に影響を与える。従って、 T_1 の測定によりイオン運動と電子運動が分離して得られる。

6.2.1 $\alpha\text{Li}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_5$ のNMR緩和

パルス測定法では、ラジオ波パルス印加による

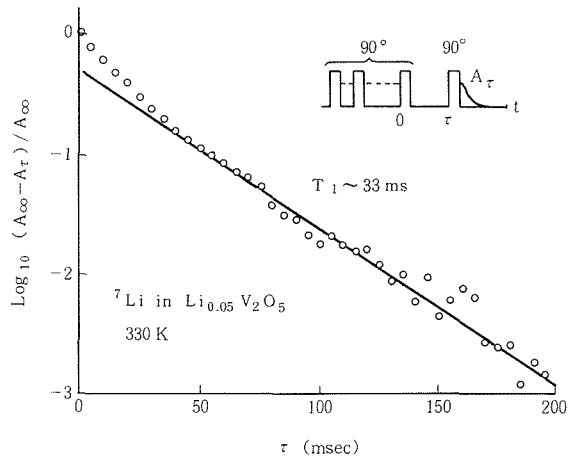


図6.8 磁化の回復曲線

磁化の挙動は磁化のベクトル表示により説明される。各々の核磁気モーメントは、静磁場の回りをラーモア振動数 ω_0 で歳差運動する。外部静磁場 H_0 の回りに ω_0 で回転する回転座標系 $(x'y'z')$ 、ここに $z' \parallel H_0$ では、 H_0 の効果は相殺され磁化は z' 方向に静止している。ラジオ波の磁場 H_1 が x' に平行なラジオ波を印加すると、磁化は H_1 ($H_1 \ll H_0$)の回りに歳差運動を始め、 H_0 に平行な熱平衡状態から $z'y'$ 面内で倒れ始める。磁化が y' 方向に倒れるに要するラジオ波パルスを 90° パルスと呼ぶ。 90° パルスののち、 H_0 に垂直に置かれたコイルに磁化の自由誘導減衰(FID)信号が誘起される。図6.8は、 T_1 時間内に多数の 90° パルスを連続的に加え磁化を飽和させたのち、 τ 時間後に 90° パルスFIDで測定した回復磁化を示す。磁化の回復過程の直線部分の勾配から求めたスピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性を図6.9に示した。Liイオン運動を反映して320k付近に T_1 の極小が観測される。50k以上の温度領域で見られる緩やかに増加する成分との差を図6.10の \times で示した。揺動場の相関関数を指数関数 $\exp(-t/\tau_c)$ で近似すると、緩和速度 $1/T_1$ は、

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (5)$$

と書ける。図6.10の実線は、イオン運動の相関時間を $\tau_c = \tau_0 \exp(\Delta/kT)$ と仮定し、 $\Delta \sim 0.28\text{eV}$ 、 $1/\tau_0 \sim 3.7 \times 10^{12}\text{Hz}$ を用いた計算値を示す。

EPR線幅の解析からLiイオンに束縛された $3d$

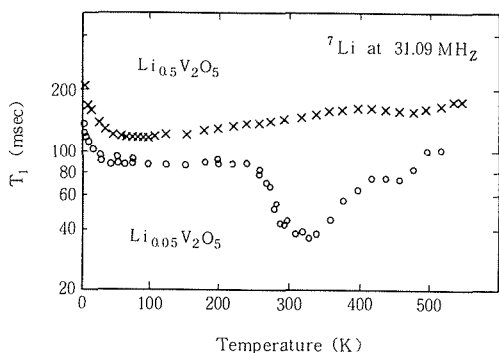


図6.9 ${}^7\text{Li}$ のスピ格子緩和時間 T_1 の温度依存性

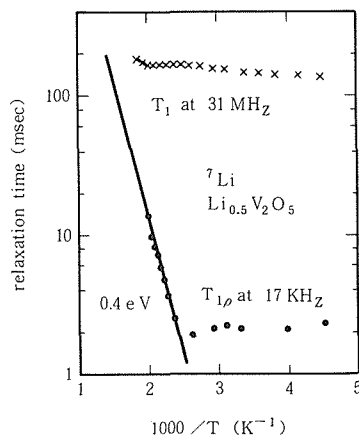


図6.11 $T_{1\rho}$ の温度依存性

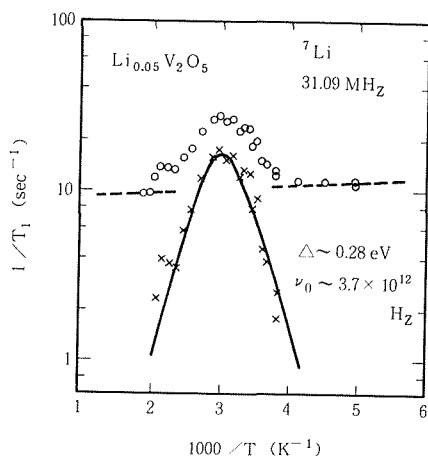


図6.10 Li イオン運動による緩和速度 $1/T_1$ の極大

電子のホッピング運動の相関時間が100kで $6 \times 10^{-12}\text{sec}$ になることがわかった。電子の磁気モーメントが作る揺動磁場に因る粉末試料の T_1 は、次のように記述される⁷⁾。

$$T_1^{-1} = \frac{4}{3} \frac{\gamma_s^2 \gamma_n^2 \hbar^2 S(S+1)}{r^6} \tau_c \quad (6)$$

ここで、 $S = 1/2$ 、 $\gamma_s \hbar$ と $\gamma_n \hbar$ は電子と核の磁気モーメント、 r は Li イオンと $3d$ 電子との平均距離を示す。100kにおける T_1 が90msecであることから、 Li イオンと $3d$ 電子との平均距離は6 Åと見積られた。20k以下に見られる T_1 の増加は、(6)式とEPR線幅から求めた τ_c から期待される T_1 の温度依存性と傾向が反対になっており、この温度領域における緩和過程は、別の機構によると考えられる。

6.2.2 $\epsilon\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ のNMR緩和

$\epsilon\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ のスピ格子緩和時間 T_1 の温度依存性を図6.9に示した。

α 相と比べて T_1 は全温度領域で長くなっている。スピ磁化率の測定から ϵ 相では、 ${}^7\text{Li}$ 核当りの V^{4+} スピ濃度が α 相に比べ少ないことを述べた。 ϵ 相では、 Li イオン位置における揺動磁場の実効値は小さく、そのために T_1 が長くなっている。480k付近に Li イオン運動に伴う T_1 の減少が見られる。 α 相に比べ T_1 の減少割合が小さいことは、電場勾配の揺動場が $3d$ 電子により遮蔽されていることを示唆している。回転系におけるスピ格子緩和時間 T_1 の測定により、揺動場の17kHzにおける運動成分の温度依存性を調べた。90°パルスにより磁化は回転座標系における γ' 方向を向く、その直後に H_1 が γ' 方向のラジオ波パルスを加えると、磁化は γ' 方向に拘束され磁場 H_1 (10G)のもとで減衰する。減衰過程の時定数が $T_{1\rho}$ と呼ばれている。図6.11に $T_{1\rho}$ と T_1 の温度依存性を示した。 $T_{1\rho}$ は、440k以上で指数函数的な温度依存性を示す。この温度依存性は、 Li イオン運動に因るものと考えられ、 ϵ 相の Li イオン運動の活性化エネルギーとして0.4eVが測定された。

以上、磁気共鳴の緩和過程から電子イオン混合導電体 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ における Li イオンと $3d$ 電子のホッピング運動の相関時間(アテンパト周波数と活性化エネルギー)を測定した。これらの値を巨視的な量である電気伝導度データと比較することにより、磁気共鳴で分離された緩和機構のより具体的な描像が得られることが期待される。

参考文献

- 1) 長沢 博, 固体物理, **21**, 4, 187 (1986).
- 2) D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. Disalvo and J.V. Waszczak, Inorg. Chem., **18**, 10, 2800 (1979).
- 3) V.A. Ioffe and I.B. Patrina, Soviet Phys.-Solid State, **10**, 3, 639 (1968).
G. Sperlich, Z. Physik, **250**, 335 (1972).
- 4) E. Gillis and E. Boesman, Phys. Stat. Sol., **14**, 337 (1966).
- 5) T. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 4, 848 (1967).
- 6) P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 3, 316 (1954).
P.H. Zimmermann, Phys. Rev., **B8**, 8, 3917 (1973).
G.Sperlich and P. Zimmermann, Solid State Commun., **14**, 897 (1974).
C. Sanchez, M. Henry, R. Morineau and M.C. Leroy, Phys. Stat. Sol.(b) **122**, 175 (1984).
- 7) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon, Oxford, 1961).

7. 残された問題点と将来への展望

相平衡の研究に関しては、当初計画した示差走査電量滴定法のCaO—V₂O₄—V₂O₅系への適用研究が難航し、不成功に終わったこともあって、まとまった成果は、Li₂O—V₂O₄—V₂O₅擬三成分系の部分系であるLiV₂O₅—V₂O₄—V₂O₅系の相平衡に関する研究のみとなった。前者のうち、Li₂O—V₂O₅擬二成分系を含む側の半分は、我々の実験温度では液相が生じ、isotherm型の相平衡図を作成しても意味が少いので割愛した。異なる温度では、既発見のものとは異なる n と m の組み合わせを持つLi_xV_{6n}O_{15n-m}相が出現する可能性も考えられるが、より高温では液相が生じ、低温では反応速度が小さくなるために、甚しい困難なしに実験を行い得る温度の幅はあまり広くはない。それよりもまず、LiをCuのような他の一価金属で置き換えた系を検討すべきであろう。これらの研究は、再編成研究グループにおいて実施する計画になっている。

アルカリ金属のバナジウム酸塩の水和物は、既知のものに限っても相当な数になるが、結晶構造が知られているものは必ずしも多くはない。また、我々の実験では、水溶液からの結晶化温度を比較的高く設定したが、もっと低い温度で結晶化させれば結晶水の多い塩が得られる可能性がある。例えば、V₃O₁₀群がどんな場合に(Na₅V₃O₁₀·2H₂O)におけるように直鎖となり、どんな場合に(K₅V₃O₁₀)におけるように折れ曲るか、架橋酸素原子O(Br.)の結合距離V—O(Br.)と結合角V—O(Br.)—Vに相関があるか、また、これらと立体配座にはどんな関係があるか、等々の結晶化学上の設問に答えるには、もっと多数の化合物の合成を試み、構造を解析する必要があるであろう。

変調構造の解析のための4次元超空間群の図表

の作成は、再編成研究グループにおいて行う計画となっている。5次元及び6次元の超空間群についても、その完全な導出、消滅則の算出などを進める必要がある。また、3次元空間では周期性を持たない変調構造が、多次元空間の周期性のある構造モデルの3次元の断面と考えられるのと同様に、(一般に)周期性を欠く3次元空間の原子集団である準結晶も、多次元の「結晶」の3次元の断面と考えることができるので、我々は、このルートに沿って準結晶の構造解析法の確立に寄与すべく、研究を行うことを計画している。

材料の放射線損傷のモデルとして、電子線の照射による無機物質の構造変化を高分解能電子顕微鏡により直接観察する研究を、βアルミナ類似の化合物群について行ってきた。最近の研究によって、同類の化合物がいくつか発見され、新たな研究対象が登場したので、研究を継続する必要がある。

α—Li_xV₂O₅の電子イオン混合導電性の機構については、ESR及びNMRの測定により解明が進んだが、磁気共鳴のデータからは、電子やイオンの運動の活発さそのものに関する情報は得られるが、それらの運動が空間的に狭い範囲に限られたものか、或いは大きく広がったものかについては、はっきりした情報が得られないうらみがある。全体像の把握には、いま一步というところであろう。β(β')—Li_xV₂O₅及び新たに発見されたβ(β')—Li_xV₉O₂₂、β(β')—Li_xV₁₂O₂₉では、バイポーラロンによる伝導が期待されるので、将来は、これらの物質についても研究を行い、バナジウムブロンズ相の伝導の総合的な理解を目差すべきである。新しいブロンズ相の伝導に関する研究は、再編成研究グループの研究計画に含まれている。

8. 研 究 成 果

8.1 発 表 論 文

- 1) J. Hosoi, T. Oikawa, M. Inoue, Y. Matsui and T. Endo, "Study of boron nitride by electron energy loss spectroscopy", J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **27**, 243 (1982).
- 2) K. Kato and E. Takayama, "Tetrasodium divanadate, $\text{Na}_4[\text{V}_2\text{O}_7]$ ", Acta Cryst. **C39**, 1480 (1983).
- 3) K. Kato und E. Takayama, "Das Entwässerungsverhalten des Natriummetavanadat-dihydrats und die Kristallstruktur des β -Natriummetavanadats", Acta Cryst. **B40**, 102 (1984).
- 4) K. Kato, "Plotter-drawing of print-ready twin figures", N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1984, 92 (1984).
- 5) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, "Tetracaesium divanadate dihydrate, $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", Acta Cryst. **C41**, 163 (1985).
- 6) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, "Pentapotassium trivanadate, $\text{K}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$ ", Acta Cryst. **C41**, 647 (1985).
- 7) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, "Pentasodium trivanadate dihydrate", Acta Cryst. **C41**, 1409 (1985).
- 8) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, "Triclinic tetrasodium divanadate hydrate", Acta Cryst. **C41**, 1411 (1985).
- 9) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, "Tetrarubidium divanadate dihydrate", Acta Cryst. **C41**, 1413 (1985).
- 10) K. Kato and E. Takayama-Muromachi, "Trirubidium vanadate tetrahydrate", Acta Cryst. **C41**, 1415 (1985).
- 11) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Homologe Strukturen der neuen Vanadiumbronzen $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ ($m \leq n$)", Naturwissenschaften, **73**, 499 (1986).
- 12) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Die Struktur des monoklinen Tetranatriumdivanadathydrats", Acta Cryst. **C43**, 1024 (1987).
- 13) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Die Struktur des Tetrakaliumdivanadathydrats", Acta Cryst. **C43**, 1027 (1987).
- 14) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Die Strukturen der Lithium-Vanadiumbronzen β - $\text{Li}_{1,5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ und β' - $\text{Li}_{2,1}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ", Acta Cryst. **C43**, 印刷中 (1987).
- 15) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Die Strukturen der Lithium-Vanadiumbronzen β - $\text{Li}_{1,2}\text{V}_9\text{O}_{22}$ und β' - $\text{Li}_{1,7}\text{V}_9\text{O}_{22}$ ", Acta Cryst. **C43**, 印刷中 (1987).
- 16) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Die Struktur des Trinatriumvanadathydrats", Acta Cryst. **C43**, 1030 (1987).
- 17) K. Kato und E. Takayama-Muromachi, "Die Struktur des Trikaliumvanadathydrats", Acta Cryst. **C43**, 印刷中 (1987).
- 18) 松井良夫, " β -アルミナ系化合物の構造と電子線損傷", 日本結晶学会誌, **24**, 165 (1982).
- 19) Y. Matsui, S. Matsumoto and N. Setaka, "TEM-electron energy loss spectroscopy study of the diamond particles prepared by the chemical vapour deposition from methane", J. Mater. Sci. Lett. **2**, 532 (1983).
- 20) Y. Matsui, "Small particles of cubic boron nitride prepared by electron irradiation of hexagonal boron nitride in a transmission electron microscope", J. Cryst. Growth, **66**, 243 (1984).
- 21) Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami and R. S. Roth, "High-resolution electron-microscopy study of irradiation-induced defects in β''' -phase of potassium ferrite", Acta Cryst. **B41**, 27 (1985).

- 22) Y. Matsui, "STEM microanalysis of radiation induced products in ceramics", Institute of Physics (London), Conference Series No.78, 27 (1985).
- 23) Y. Matsui and J. L. Hutchison, "High resolution electron microscopy on the decomposition of β''' -type of $\text{KFe}_{17}\text{O}_{25}$ by electron irradiation", Electron Microscopy 86, p. 1311 (1986).
- 24) Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami and J. L. Hutchison, "High resolution TEM study on electron beam induced damage in sodium β''' -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$) and isostructural potassium β''' -ferrite ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{FeO} \cdot 15\text{Fe}_2\text{O}_3$)", J. Electron Microsc. **35**, 395 (1986).
- 25) 松井良夫, "高分解能格子像による材料の構造評価法", 新機能材料の評価と制御, 第1部 第1章 39頁, サイエンス・フォーラム(1987).
- 26) 松井良夫, "超高分解能電子顕微鏡", 87先端科学技術開発年鑑, 420頁, 技術出版(1987).
- 27) 松井良夫, "最先端の分析技術(電顕)", エレクトロニク・セラミクス, 1月号 5頁(1987).
- 28) E. Takayama-Muromachi, S. Yamaoka and A. Navrotsky, "Calorimetric study of high pressure polymorphs of Li_2WO_4 and Li_2MoO_4 ", J. Solid State Chem. **65**, 241 (1986).
- 29) E. Takayama-muromachi and K. Kato, "Phase equilibrium study of the LiV_2O_5 - V_2O_4 - V_2O_5 system at 923K. A series of lithium vanadium bronze, $\text{Li}_x\text{V}_{6n}\text{O}_{15n-m}$ ", J. Solid State Chem. 印刷中(1987).
- 30) E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky "Energetics of compounds ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$) with the perovskite structure", J. Solid State Chem. 印刷中(1987).
- 31) A. Yamamoto, "Application of modulated structure analysis to two-dimensional anti-phase-domain structure of $\text{Au}_{2+x}\text{Cd}_{1-x}$ ", Acta Cryst. **B39**, 17 (1983).
- 32) A. Yamamoto, "Hexagonal domainlike structure in 1T-TaS₂", Phys. Rev. **B27**, 7823 (1983).
- 33) A. Yamamoto, H. Nakazawa, M. Kitamura and N. Morimoto, "The modulated structure of intermediate plagioclase feldspar $\text{Ca}_x\text{Na}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ ", Acta Cryst. **B40**, 228 (1984).
- 34) 山本昭二, "インコメンシュレート相の対称性", 固体物理, **19**, 781 (1984).
- 35) A. Yamamoto, "Displacive modulation in the sinusoidal antiferroelectric phase of NaNO_2 ", Phys. Rev. **B31**, 5941 (1985).
- 36) A. Yamamoto, T. Janssen, A. Janner and P.M. de Wolff, "A note on the superspace groups for one-dimensionally modulated structures", Acta Cryst. **A41**, 528 (1985).

8.2 試料提供

提供年月	提供者名	提供先	試料
62. 3	加藤克夫	インド ケララ大学	$\text{Na}_5\text{V}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三斜), $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (単斜), $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{VO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

8.3 受賞

受賞者	賞の名称と対象業績	受賞年月日
山本昭二	日本結晶学会賞 「超空間群論に基づいた 変調構造の解析」	昭和61年11月26日

発行日 昭和62年11月20日

無機材質研究所研究報告書第53号

バナジン酸アルカリ金属に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
