

swedenborgite の化学式・結晶構造の再検討と 誘電特性の考察

本宮秀朋*、吉朝 朗、吉原茉由、北原銀河、鶴木康平（熊本大自然）、
徳田 誠、杉山和正（東北大金研）、
門馬綱一、宮脇律郎（科博）

Chemical formula, crystal structure and dielectric properties of swedenborgite

H. Hongu*, A. Yoshiasa, M. Yoshihara, G. Kitahara, K. Unoki (Kumamoto Univ.),
M. Tokuda, K. Sugiyama (Tohoku Univ.),
K. Momma and R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

The crystal structure of swedenborgite [space group $P6_3mc$, $a = 5.4402(10)$, $c = 8.8690(9)$ Å, $Z = 2$] was refined to the $R1$ value of 0.012 for 1573 unique reflections. The chemical formula of swedenborgite can be expressed as $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Be}_{4-0.5x}\text{SbO}_7$ ($x \leq 0.05$).

swedenborgite は Aminoff (1924)によって Långban, Sweden で最初に記載されたナトリウムベリリウムアンチモン酸塩鉱物である。結晶構造・赤外線吸収スペクトルに関して Pauling et al. (1935), Povarennykh et al. (1982)の研究があり、Huminicki and Hawthorne (2001)によって結晶構造精密化が行われた。swedenborgite の化学式は $(\text{Na}_{0.89}\text{Ca}_{0.04} \square_{0.07})\text{Be}_4\text{SbO}_7$ と表され、 $\text{Ca} + \square \rightarrow 2\text{Na}$ の置換反応によって少量の Ca が構造中に取り込まれるとされてきた。また、bromellite (BeO) 構造のフラグメントである $[\text{Be}_4\text{O}_{13}]$ クラスタと交互に配置された SbO_6 八面体から成る (Huminicki and Hawthorne, 2001)。今回、同じ産地の swedenborgite 試料について SEM/EDS 分析と XAFS 解析によって前述の置換の存在と Sb の価数の確認を行った。そして、bromellite が圧電・誘電特性を有することから、単結晶 X 線回折法を用いて swedenborgite の詳細構造の再検討と絶対構造の決定を行った。

化学分析の結果、同一結晶で Ca を含む領域と含まない領域が観察された。紫外線による蛍光は Ca を含む領域でより強く発する。Ca を含む領域の平均化学組成は $(\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{Be}_{4-x}\text{SbO}_7$ 、含まない領域は

$\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$ となり、Na 席の空孔ではなく Be 席の欠陥を示唆している。また、Sb の XAFS 測定から XANES スペクトルを検討すると、swedenborgite の Sb は 5 価である。単結晶構造解析の結果、swedenborgite の結晶構造は Na が 12 個の O に配位している十四面体と SbO_6 八面体、 BeO_4 四面体から成る。Na-O 十四面体で c 軸方向の Na-O 距離は上側より下側の 3 本の方が長い。 SbO_6 八面体でも c 軸方向の Sb-O 距離は下側の 3 本の方が長い。また、 BeO_4 四面体でも Be-O 距離は c 軸方向の下側が長く、Na, Sb, Be はそれぞれの多面体の中心より c 軸方向の上側に存在する。swedenborgite の各原子の Z 座標において理想位置と比較すると酸素原子に大きなずれが見られた。よって、swedenborgite は c 軸方向の上下に電荷の偏りを持ち、強誘電特性を説明できる。次に swedenborgite の BeO_4 四面体と bromellite (Hazen, 1986) において温度による Be-O 距離と結合角の変化を比較すると swedenborgite の BeO_4 四面体の歪みが非常に大きいことが判明した。広い温度領域において swedenborgite は bromellite より大きい誘電特性を持つことが期待できる。

Keywords: swedenborgite, bromellite, chemical formula, structure refinement, dielectric properties

*Corresponding author: stnjrg9135@mb.pikara.ne.jp