

# 圧力によるスピネル構造中のヤーン・テラー歪みの出現

## The appearance of Jahn-Teller distortion in the spinel structure with compression

興野 純<sup>1</sup>, 中本有紀<sup>2</sup>, 坂田雅文<sup>2</sup>, 加藤正人<sup>1</sup>

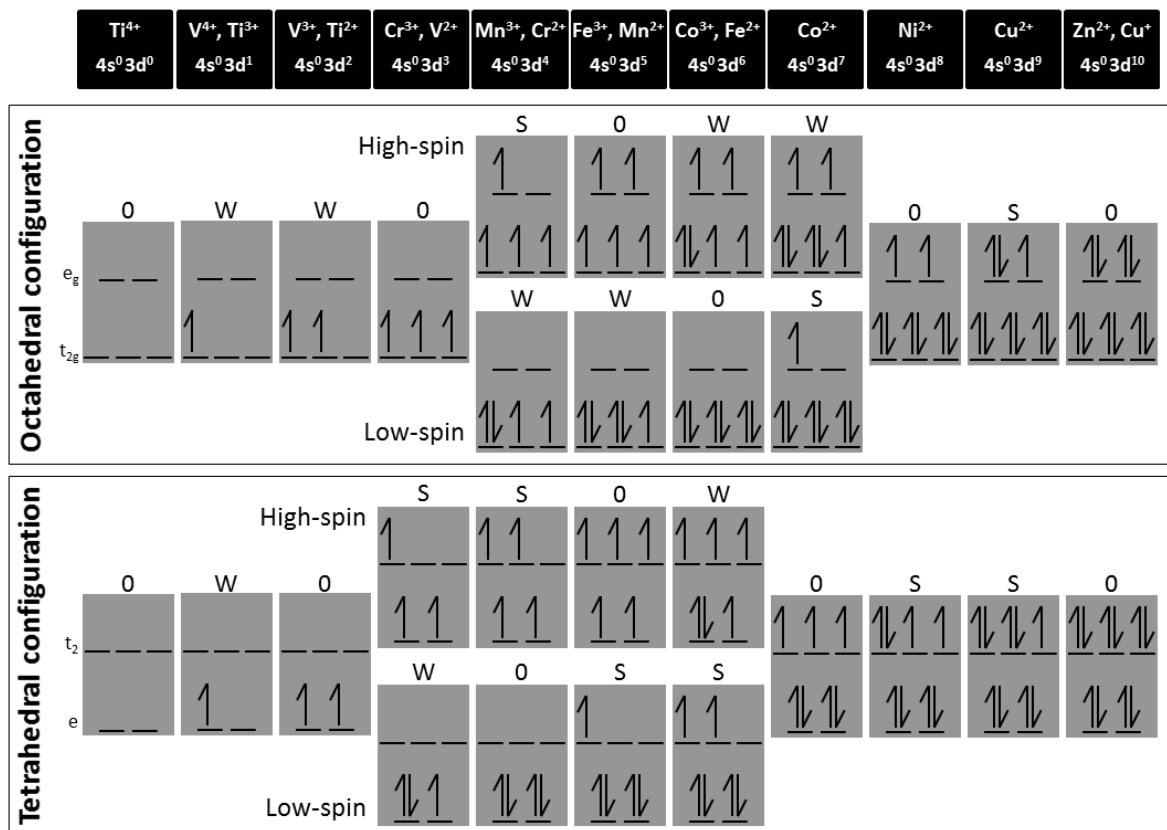
1 筑波大生命環境, 2 阪大基礎工

**【はじめに】**スピネル型構造を持つ鉱物は、地球の地殻およびマントル中に幅広く存在する。そのため、それらの物理化学的性質を知ることは地球惑星科学において非常に重要である。スピネル型構造は、単位格子内に 32 個の酸素原子が立方最密充填し、酸素原子の隙間に 8 個の四面体席と 16 個の八面体席が存在している。スピネル型構造は多様な陽イオンや遷移金属元素を幅広く取り込むことができ、これまでに少なくとも 200 種類以上のスピネル型酸化物が知られている。スピネル型構造に遷移金属元素が占有されるとき、d 電子の電子配置は、配位子場理論によって説明できる。正八面体配位では 5 つの d 軌道は 2 重縮退した  $e_g$  軌道と 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道に分裂している(図 1)。それに対して、正四面体配位では、3 重縮退した  $t_2$  軌道と 2 重縮退した  $e$  軌道に分裂している(図 1)。ヤーン・テラー効果は、これらの縮退した軌道に電子が非対称に配置されたときに発生し、八面体配位や四面体配位の配位環境を変形させてエネルギー的安定化をもたらす(図 1)。エネルギー準位の高い方の軌道に電子が非対称配置したとき、強いヤーン・テラー歪みを示し、八面体席の  $Mn^{3+}$ (高スピン)、 $Co^{2+}$ (低スピン)、 $Cu^{2+}$  がそれに該当する。 $Mn^{3+}$  がスピネル型構造の八面体席を占めるハウスマン鉱( $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ )では、 $Mn^{3+}$  の強いヤーン・テラー歪みによって、スピネル型構造は立方晶系から正方晶系に構造相転移している。一方、 $Fe^{2+}$ (高スピン)も八面体席、四面体席において弱いヤーン・テラー効果を示すが(図 1)、エネルギーが小さく配位環境を歪ませるには至らない。そのため、磁鉄鉱( $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ )、鉄スピネル( $Fe^{2+}Al_2O_4$ )、ウルボスピネル( $Fe^{2+}_2TiO_4$ )は、常圧では立方晶系を維持する。本研究では、立方晶系のキュプロスピネル( $Cu^{2+}Fe_2O_4$ )を用いて、スピネル型構造内に圧力誘起で発生するヤーン・テラー歪みに関する研究を行った。

**【実験方法】**立方晶系のキュプロスピネルを合成し、高圧単結晶放射光 X 線回折測定を、PF BL10A の垂直型四軸 X 線回折装置で実施した。実験は、7 つの圧力点( $P = 0.0, 1.8, 2.7, 3.8, 4.6, 5.9, 6.8$  GPa)で格子定数を測定し、そのうちの 4 つの圧力点( $P = 0.0, 1.8, 2.7, 4.6$  GPa)で回折強度測定を行った。

**【結果と考察】**常圧での結晶構造解析と EPMA 分析の結果、キュプロスピネルの Cu と Fe の席占有率は、 $^{[4]}[Fe_{0.901}Cu_{0.099}]^{[6]}[Fe_{1.500}Cu_{0.500}]O_4$  であった。これにより、 $Cu^{2+}$  の大部分は、八面体席に分布していることが明らかになったが、こ

の段階でヤーン・テラー歪みは観察されなかった。単位格子体積は、圧力増加に伴って 3.8GPa まで単調に減少した。ところが、圧力が 4.6GPa とき、単位格子が cubic-tetragonal 相転移を示唆する変化を示した。結晶構造解析の結果、八面体席は c 軸方向に伸長し、四面体席は c 軸方向に圧縮した配位環境を示し、この段階でヤーン・テラー歪みが観察された。分子軌道計算は、Cu の  $3d_{z^2}$  軌道が八面体席の c 軸方向を向いていることによって、配位環境が c 軸方向に伸長していることを示した。また、八面体配位環境の頂点酸素と中心原子 (Cu) と頂点酸素間の結合角は、圧力増加に伴って徐々に  $90^\circ$  に近づいていき、ヤーン・テラー歪み発生後、再び角度が広がった。これは、圧力とともに八面体配位環境の歪みは減少していくことを意味し、圧力によってヤーン・テラー歪みが発生することと逆行しているように見える。しかし、この現象は、他のスピネル型構造であるリングウツダイト  $Mg_2SiO_4$  (Kudoh et al. 2007) や  $\gamma$ - $Fe_2SiO_4$  (Nestola et al. 2011), クロマイト  $FeCr_2O_4$  (Kyono et al. 2012) でも同様に観察されるスピネル型構造に普遍的な性質であることが分かった。つまり、圧力によって、スピネル型構造の八面体配位環境そのものの歪みは減少する。このとき、ヤーン・テラー効果を示す遷移金属が八面体席を占有している場合は、 $3d_{z^2}$  軌道 (あるいは  $3d_{x^2-y^2}$  軌道) と配位子である酸素間の距離が近づくため、それらの間に斥力が発生して、ヤーン・テラー歪みが発生していると考えられる。



0 = no Jahn-Teller effect ; W = weak Jahn-Teller effect; S = strong Jahn-Teller effect expected

図 1 遷移金属元素の八面体、四面体配位環境におけるヤーン・テラー効果