オリビンとスピネル

名古屋工業大学　川崎晋司

ちょっと長すぎる、はじめに

現在、私は炭素材料を主な研究対象としています。ひとつの研究の方向はナノカーボンのイオン貯蔵特性を調べることであり、この研究の応用先には電池電極が挙げられます。リチウムイオン二次電池には炭素負極が利用されており、この負極の高性能化といったことを目的に掲げたりしています。こういった負極の研究をしていても、必ずしもすんなりと理解できないことが多いのですが正極の話が折に触れ耳に入ってきます。こうした中でオリビンやスピネルといった“なつかしい”言葉を聞く機会が増えています[1]。なぜ“なつかしい”のかを本編に入る前に記します。

大学４年生のときに研究室配属されます。掛け値なしに不勉強を極めていた私はほとんどの研究室でいったい何が行われているのかを正しく理解しておりませんでした。何を基準に選んでよいかさっぱりわかりませんでした。非常に不謹慎でありますが、３年生の時に受講した山田安定先生がダンディーでかっこいいなと印象だけで研究室を決めてしまいました。ところが私が配属された年に先生は東大に異動され半年間だけ兼任で実質は当時助教授だった藤井保彦先生の研究室になっていました。研究室に配属されても私の不勉強は相変わらずで何とか大学院の試験に合格はしたものの院生として残してもらえず藤井研は学部生の１年間だけの在籍でした。当時、藤井研には助手として野田幸男先生（現・東北大学)、浜谷望先生（現・御茶ノ水大学）がいらっしゃいました（いま考えるとすごい研究室だった）が、院生の定員は一学年たった２名でした。実は研究室から２名が大学院進学だったのでぴったりのはずだったのですが、関学から下村晋君（現・京都産業大学）が入ってきて私のスペースはないということになりました。たった１年間だけの在籍だったのですが、その後も藤井研の皆様にはいろいろなところでお世話になり人とのつながりという意味からか密度の濃い時間を過ごせたことを幸運に思います。

研究室を変更しなくてはならなくなり、路頭に迷った私を拾ってくださったのが今は亡き久米昭一先生でした。久米先生は鉱物学がご専門で、当時は教養部に所属されていました。しかし、先生はセラミックス科学の分野でもご活躍され、基礎工でもセラミックス科学関係の講義を担当され院生を受け入れていました。藤井研では浜谷さん（物理の学科で多いと思いますが、〇〇先生とは呼ばずに〇〇さんと呼んでいました）の下で高圧の実験をさせてもらっていたので（といっても、やはりまるっきり勉強していなかったのですが、ほかに有効と思えるキーワードもなく）高圧の実験をやっているところ（とにかく研究の中身は理解できていないので表面的に実験技術が近いということしか理解していない）で受け入れてくれるところを探して久米研を訪れました。教養部は当然建物も異なり同期の友達とは違う場所に行くことに少なからぬ恐怖はありました。実際に研究室を訪れてみましたがロ（イロハのロです）号館の裏手の一角にあった鉱物学教室に入るドアをあけると何やら標本箱が並んでいて明らかに基礎工の雰囲気とは異なっていました。恐る恐る研究室のドアを開けたぶん挨拶をしたと思いますがそのあたりは覚えていません。久米先生に

連れられて、大型プレスやX線回折装置（粉末回折計と４軸単結晶回折装置がありました）、EPMA などを見せてもらいました。私が入るときには先輩に D2 の大高さん（現・大阪大学）がいるだけと聞きましたからずいぶん贅沢に装置が使用できるなという印象を持ちました。藤井研では PSPC（一次元位置敏感型検出器）が組み込まれた回折計２台の使用に関して装置会議が開催され、各人のマシンタイムが決められ多くの学生はそのマシンタイムを有効に利用するため徹夜実験をしていましたから大きく異なりました。さて、このときはここで５年間も過ごすなどということはまったく考えていなかったはずですが、一方でどこかに就職してというビジョンも持っていませんでしたから要するに将来のことを検討せずに生きていた恐るべき不勉強さに、いまの私はあきれるよりありません。そんな恐るべき大学院生でしたが研究室に通うようになって少しずつ自分がどういうところに来たのかを知るようになります。地球科学、鉱物科学の言葉が日常的に使用される空間で過ごしておりましたし、時々はそういった分野のセミナーに出席することもありました。私が研究室に入った時はオリビン（カンラン石）の高圧相のペロブスカイト（MgO との分解反応を伴う）転移がみつかった直後くらいだったと思います。また、SiO_2 の高圧相（低温石英型からコーサイトに転移したのちルチル構造のスティショバイトになる）についても熱心に研究が行われていて、ポストスティショバイトはいったいどういう構造かということが議論されていました。地球内部の構造を実験で調べる研究も面白いなと思いつつ相変わらずの不勉強で、その本当の面白さを理解しないまま５年間を過ごしてしまいました。ですので、よく耳にしたオリビン-スピネル転移とはいったいどういうものか当時は理解しないままでした。当時きちんと構造関係を理解していたらなあ、と不勉強を後悔する一方、面白さに気づいていたらおそらく今の自分は存在しないと考えると妙な感覚にとらわれます。

さて、本稿ではオリビンとスピネルの鉱物としての重要性をまず記し、次いでそれぞれの構造の詳細をできる限りわかりやすく書くことを試みたつもりです。

結晶構造の絵は VESTA で描いたものです[2]。このような素晴らしい構造描画ソフトを公開していただいていることに感謝します。学生の皆様にはぜひこのようなソフトで実際に構造を描画してさまざまな角度から構造を眺めて理解してもらうことを薦めます。

表紙は私の鉱物コレクションで、これを披露したいがために本稿を記したとの声も聞こえてきそうです。

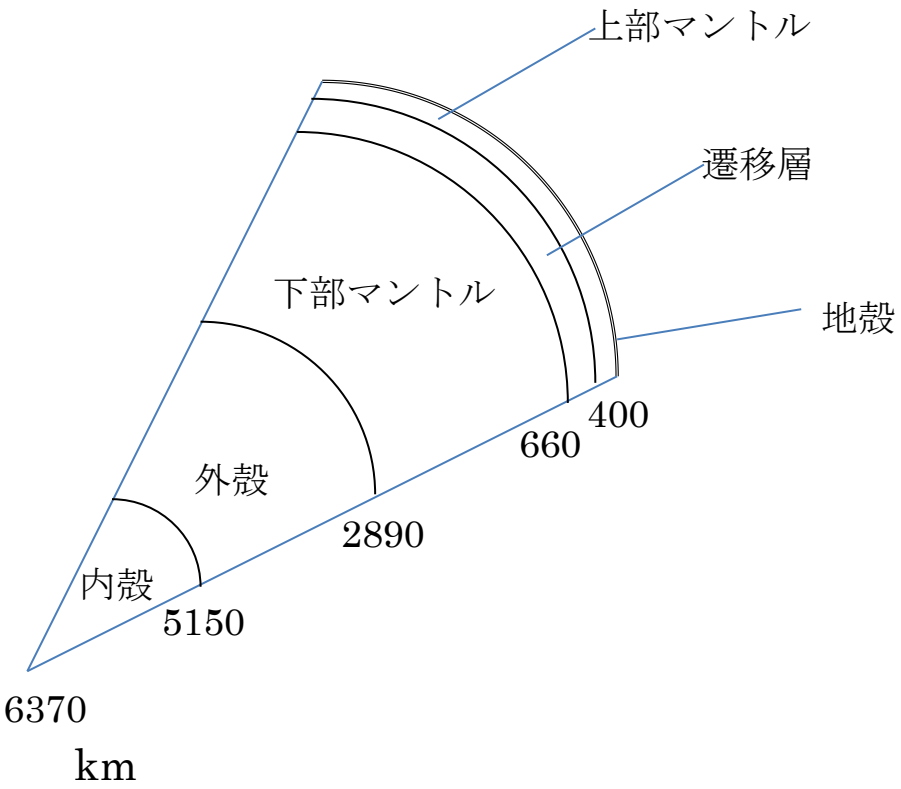
（2012 記）

目次

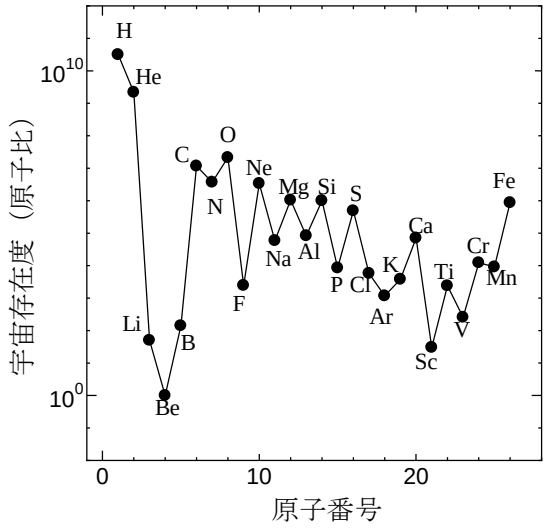
１．地球の内部構造……1
２．オリビンがマントルの主要鉱物……4
３．オリビンの高圧相転移……5
４．オリビンとスピネル……6
５．最密充填構造……7
６．スピネルの構造……16
７．オリビンの構造……19

１．　地球内部の構造

地球の内部がいったいどのようなもので構成されているのか、それはいったいどのような方法で調べるのか、そもそも地球はどのくらいの大きさなのかといったことに即答できる方はそうはたくさんいないだろうと、このあたりから書き始めます。地球は半径が約 6400km の球体（自転しているので少し赤道方向に膨らんでいる：地球は粘弾性体と考えるとよいようです）です。半径約 3000km の核とその外側のマントル、さらに地表から数 km から数十 km（海洋は薄く、陸地で厚い）の地殻から構成されています。地球内部の構造を調べようと穴を掘っていく直接的な方法がわかりやすいですが、残念ながら現在の技術では 100km に遠くおよばない程度にしか掘ることができません。すると間接的な手段ということになりますが、実験的に有効な手段としては地震波の伝搬の仕方を解析することになります。すると下の図のように大まかに地球の内部は数層に分けて考えることができます。



次に地球内部はいったい何から構成されているかとの問いに対して直接的手段で分析することはできないのですが次のように考えます。まず、元素の宇宙存在度を考えます。宇宙誕生時まずつくられた元素は水素である。この水素がもとになり核融合により次々に元素が生成された。ただし、核融合が行われるチャンスはビッグバン直後の超高温状態、大きな恒星内部の高温高圧状態、および超新星爆発時などの限られた条件が必要になる。このようなチャンスを捉えて元素生成が進んだと考えられます。この元素生成過程が十分に進行して平衡になれば最も安定な元素が最も大量に存在することになる。こうした意味での最も安定な元素は鉄である。実際に宇宙存在度においてもかなり大きくなっています。しかし、最大ではありません。したがって、現在の状況は平衡には達していないと考えるべきで、そのように考えると水素が圧倒的に大量に存在していることも理解できます。宇宙存在度のグラフはこのこと以外にもいくつか変わったところがあります。一つはなぜか Li, Be, B の存在度がきわめて小さいことです。この理由は核物理をきちんと理解しないと説明できないので私では無理ですが、陽子の数-中性子の数の関係が重要らしいです。陽子の数-中性子の数がともに偶数のものを偶-偶核と表し、この構成が安定なようです。炭素からさきの元素については原子番号が偶数のものは偶-偶核であり、原子番号が奇数の奇-偶核の元素より安定なため偶数番号の元素の存在度がとなりの奇数のものより高くなっています。Li, Be, B については核の構成が特殊で順に奇-偶核、偶-奇核、奇-奇核で不安定なため少なくなっているようです。



さて、地球が形成されたときもこの宇宙存在度が保たれていたと考えます。最初に地球が誕生したときの地球の成分はこの宇宙存在度と同じだと考えるのです。ただし、地球の大きさでは揮発性の元素を重力でつなぎとめておくことができません。太陽系の惑星のうち水星、金星、火星は地球と同程度の大きさで同じように揮発性の元素を保持できず地球と同じような元素構成と考えられ地球型惑星と呼ばれます。一方、木星や土星

は地球よりずっと大きく木星においては水素も保持され、水素で覆われた星になっています。もどって地球においては揮発性元素は誕生時にほぼ失われたと考えると、元素の宇宙存在度から揮発性元素を除いたものが地球を形作ったことになります。非常に大胆な仮説ですがこのような考え方に立つと、Mg, Si, Fe が際立って存在度が高くなります。この３元素に Mg, Si を酸化物にするだけ必要な酸素を加えます（鉄は鉄として核を構成します)。Mg, Si, Fe に Mg, Si を酸化物にするだけ必要な酸素を加えると何ということでしょう、これだけでほぼ地球の重量構成を説明してしまうというのです[3]。

元素	存在度
Mg	1050000
Si	1000000
Fe	877000
Al	84000
Ca	70400
Na	59000
Ni	46700
Cr	12300
Mn	9200
P	8600
K	3810
Ti	2390

モデル		実際	
		水圏	0.024
MgO	27.4	地殻	0.4
SiO2	38.9	上部マントル	22.4
		下部マントル	44.8
酸化物の和	66.3	岩石圏の和	67.6
Fe+Ni	33.7	核	32.4

２．　オリビンがマントルの主要鉱物

さて前項で地球の内部構造について大まかな描像をみましたがより詳しく地球内部の化学組成をみてみよう。前項では元素の宇宙存在度から地球の構成元素を議論しましたがより細かな議論をするためにはもう一つ別のモデルが利用できます。それは原始地球と同じような条件で生成されたものを実験的に化学分析するという手法です。昨年「はやぶさ」が大変注目されましたが「はやぶさ」の任務はいったい何だったでしょうか。それはまさに原始地球と同じように生成した小惑星のかけらを地球に持ち帰るというものでした。「はやぶさ」がおこなったことは画期的なことですが解析にはもう少し時間がかかるでしょう。「はやぶさ」とは異なる方法で小惑星のかけらを手にすることができます。それは隕石です。隕石にもいろいろありますが始原的な隕石について元素分析を行うと地球のモデルとして恰好のものとなります。このようなモデルにより前項よりもより詳細に地球内部の元素構成を議論できます。さらに上部マントルに関しては火山の噴出物にまれに含まれる超塩基性捕獲岩がマントルの平均的な化学組成を与えると考えられている。このような議論のもとで上部マントルの元素組成を調べたのが表であり、この元素組成を説明する鉱物組成もあわせて示している[4]。

Chemical composition wt%		Mineral composition wt%	
SiO2	45.5	Olivine	57
Al2O3	4.6	Orthopyroxene	17
FeO	8.0	Garnet	14
MgO	38.4	Clinopyroxyene	12
CaO	3.1		
Na2O	0.4		
Total	100.0	Total	100

表に示すように上部マントルにおいてはオリビン（カンラン石: $(Mg, Fe)_2SiO_2$）が主要な構成要素である。

３．　オリビンの高圧相転移

上部マントルの構成物については前項で議論した。地震波を詳細に解析するとマントルは地上からの深さ約 400 km、660 km で構成物が変化していることが予測される。いったいどういう変化がその深さのところで起こっているのかを調べるにはどうすればよいでしょうか。地球科学者はマントルの主要成分であるオリビンの高圧下の構造を調べるという方法を採用しました。これは地球の内部は高圧になっており、深さ約400 km、660 km はそれぞれ圧力約 14 GPa, 23 GPa に相当するからです。平均組成のオリビンを使用するということもよく行われますが、平均組成で Mg と Fe のモル比は 9 : 1 くらいですので、端成分の　Mg_2SiO_4 でオリビンを代表させるということも多く行われました。この端成分の研究では約 14 GPa で変形スピネル構造に、さらに約 18 GPa でスピネル構造に転移することが確認されています。つまり、オリビン-スピネル転移というのは上部マントルから遷移層への移行を考える際に重要な相転移だということです。なお、さらに高圧にするとスピネル型の Mg_2SiO_4 はペロブスカイト型の $MgSiO_3$ と岩塩型の MgO に分解することが知られている。

４．　オリビンとスピネル

前項で Mg_2SiO_4 のオリビン-スピネル転移をみたが、オリビンもスピネルも鉱物名であり前者についてはすでに$(Mg, Fe)_2SiO_2$ であることを述べたが、後者のスピネルは$MgAl_2O_4$ という組成である。スピネルは本来は無色ですが、鉄やクロムを不純物として含んだ写真に示すような真紅のものが標本として流通しています。オリビンは組成によって色合いが異なるが代表的なものはその名の通りオリーブ色をしている（和名のかんらん石はこのオリーブをカンラン科の植物と誤認したとされています)。オリビンは宝石名をペリドットと言いハワイのおみやげとしても有名でハワイのダイヤなどと称して売られているが前項で記した通り上部マントルの主要構成鉱物であり希少価値はない。鉱物の硬度はダイヤモンドを 10、滑石を 1 とする標準鉱物との相対比（２つの鉱物をこすり合わせてどちらに傷がつくか、という試験：スクラッチテスト）で評価する。何となく数値で示されると 1 から 10 まで比例的に硬度が大きくなるような気がするが、まったくそういったことはなく硬度 9 と 10 の差と硬度 9 と 8 の差はまったく異なるということを認識しておかなければならない。さて、この指標でスピネルは 7.5-8.0, オリビンは 7.0 程度である。硬度 7 の標準鉱物は石英、８はトパーズであるのでそこそこに硬い、すなわちそこそこにしっかりした構造であることが推測できる。

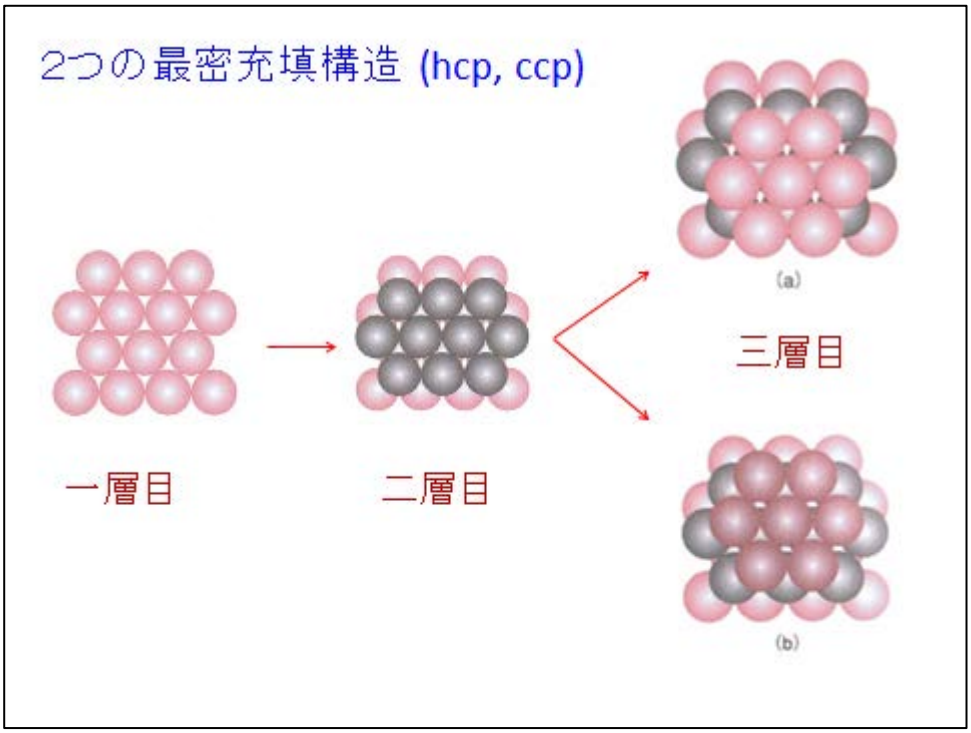
５．　最密充填構造

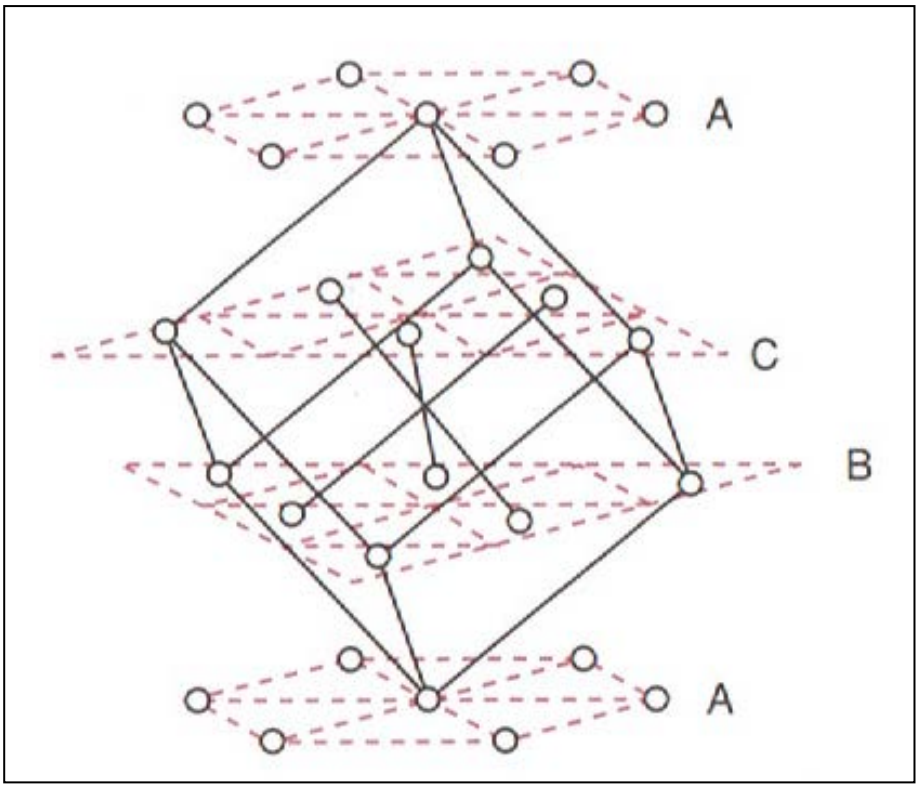
この部分はオリビンとスピネルの構造を理解するための準備運動に相当しますが、NaCl が fcc を出発にすべての８面体サイトを充填した構造であることなどをすでに理解している方はすっ飛ばして次の章へお進みください。

オリビンもスピネルも酸化物鉱物です。酸化物鉱物においては酸化物イオンのパッキングから構造を眺めるとよく理解できることが多い[5]。これは酸化物イオンが大きいのでまずこちらのパッキングを考えて、その後パッキングの隙間に陽イオンを配置するということを考えるとよいということです。

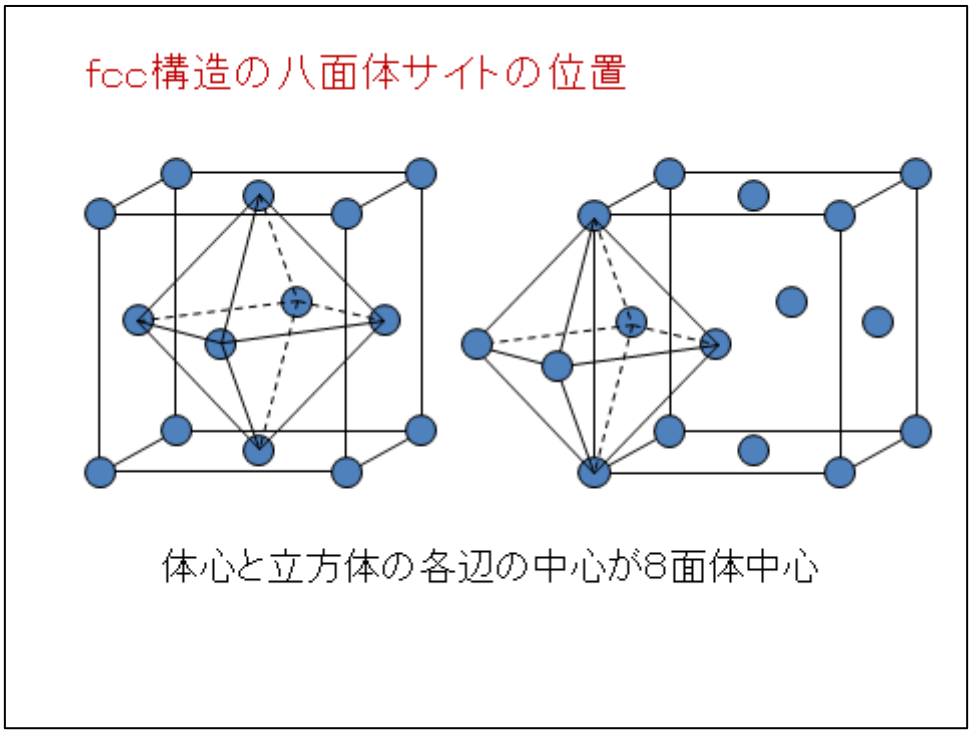
さて、よく知られているように球の最密充填構造には２種類あります。ひとつは六方最密充填(hcp)で、もうひとつは立方最密充填(ccp)です。図のように１層目は球をぎゅうと詰め込みます。二層目も一層目と同じような配置になりますが一層目の球の隙間に入れることになります。ここまでは同じです。３層目が運命の分かれ道で、２通りあります。もちろん二層目の隙間に球を配置することになりますが一つのやり方はちょうど一層目と重なるようなやり方（図の(a)）で、もう一つは一層目とも二層目ともすこしずれたような配置になります。前者は一層目(A)、二層目（B）と積んで三層目で（A）に戻るので AB スタッキングと言います。後者はそれに対応して ABC スタッキングと呼ばれます。前者が hcp、後者が ccp になります。少しわかりにくいのですが、後者の ccp は実は面心立方構造と同じになります。面心立方構造で[111]軸の方向から眺めて、この軸に垂直な面について配置をみると、先ほどの ABC スタッキングになっていることがわかります。

繰り返しになりますが多くの酸化物鉱物の構造は、まず酸化物イオンがこの hcp か ccp（すなわち fcc）をとると考えるところからスタートします。

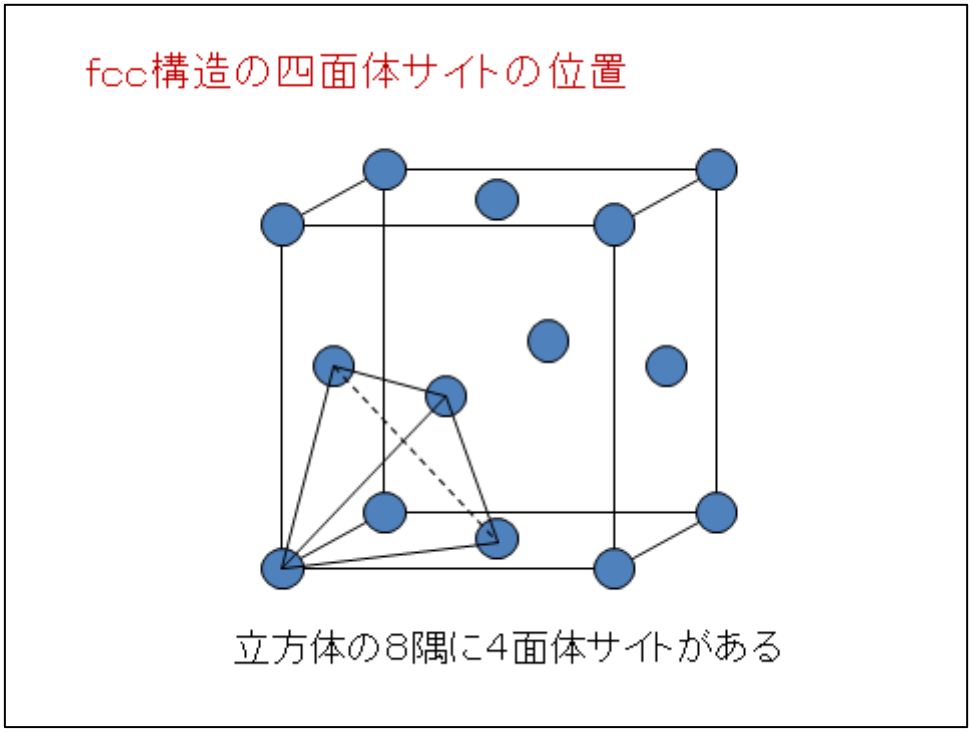

2つの最密充填構造 (hcp, ccp)
(a)
三層目
一層目
二層目
(b)


A
C
B
A

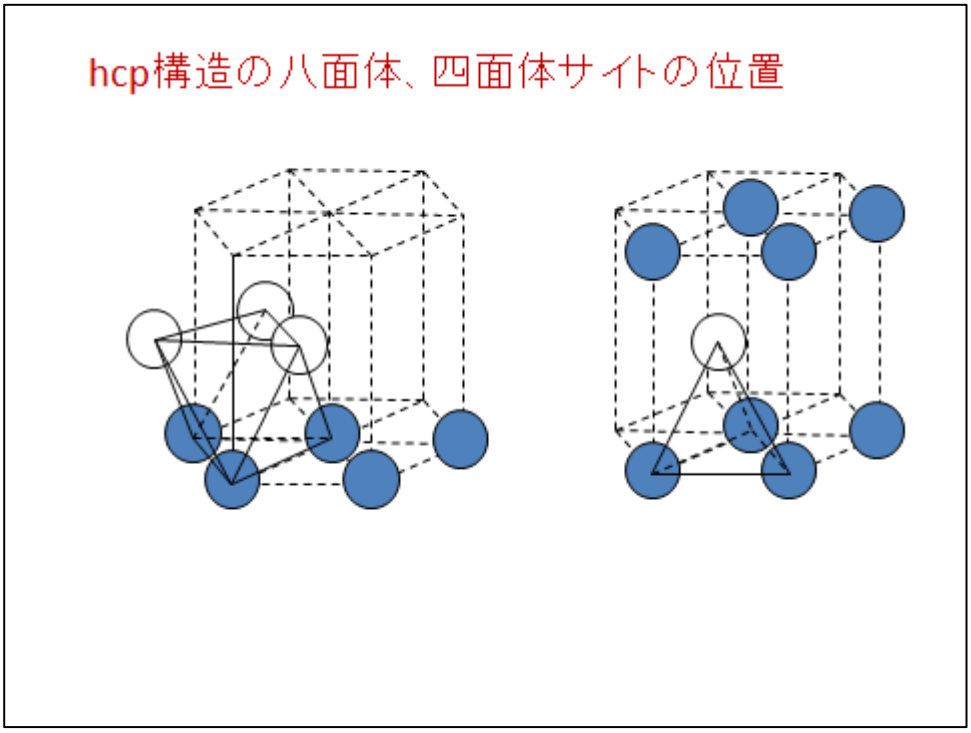
さて酸化物イオンが ccp あるいは hcp の配置になったとして陽イオンはどこに置けばよいかというと、酸化物イオンの隙間です。隙間には２種類あって八面体サイト（６配位)、四面体サイト（４配位）と呼ばれます。陽イオンが入れそうな隙間のうちもっとも大きいものは八面体サイトと呼ばれる位置になります。fcc 構造の八面体サイトは図のように体心の位置と各辺の中心になります。この八面体サイトの数（1 +1/4×12 ＝ 4 個）は fcc の格子点の数（1/8×12 + 1/2×6＝4）と同じ４個です。すなわちすべての八面体サイトを陽イオンが埋めると陽イオン：陰イオンは 1 : 1 になります。例えば MgO はこの構造になっています。fcc のすべての八面体サイトを陽イオンが埋めた構造は実は NaCl 型構造です。



もう一つの隙間、四面体サイトは図に示したようなところにあります。このサイトにはより小さな陽イオンが入ることになります。

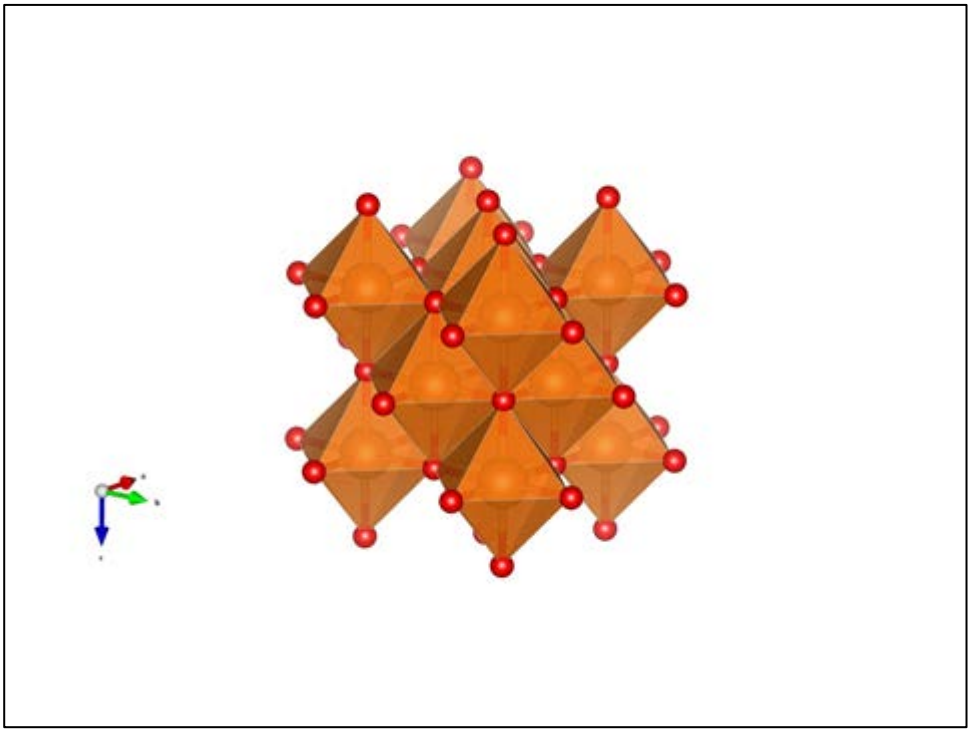


次に同じことを六方最密充填構造(hcp)についても考えると下の図のようなところに八面体サイト、四面体サイトが見つかります。



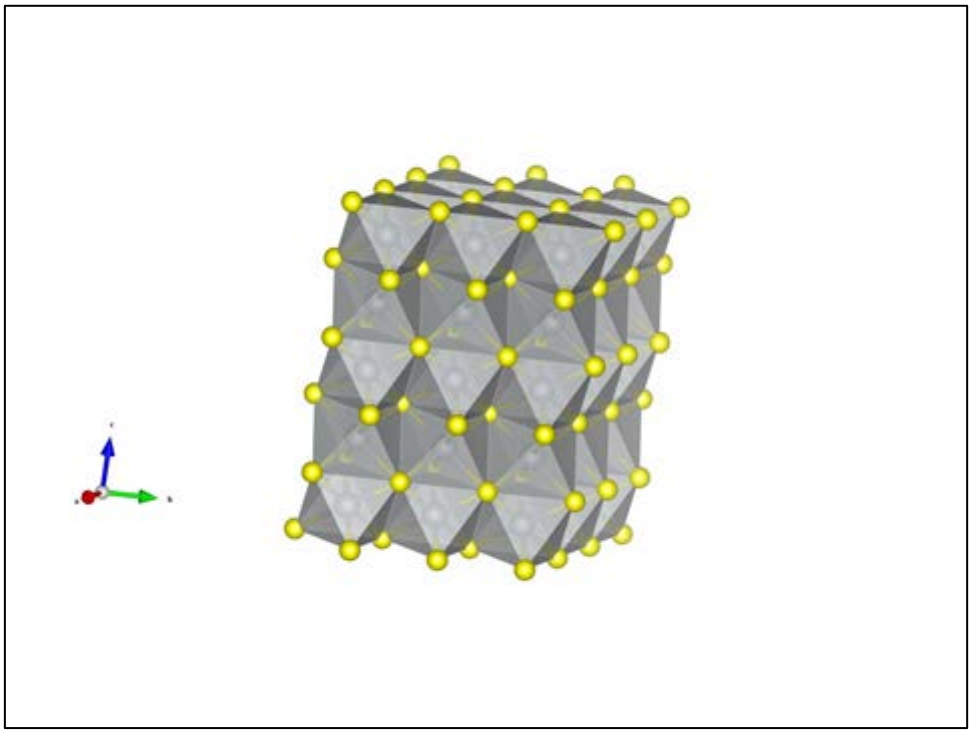
酸化物鉱物の構造を見るときは hcp、ccp ともにまずは八面体サイトの配置を理解することが重要になります。そこですべての八面体サイトを陽イオンが占有した構造を例にとり八面体のつながり方を見ていくことにしましょう。さきに書いた通り ccp の八面体サイトをすべて占有した構造は岩塩型になります。一方、hcp で八面体サイトをすべて占有したものはヒ化ニッケル型構造と呼ばれます。岩塩型、ヒ化ニッケル型の代表としてここでは MgO, NiS の構造を眺めていくことにします。

まずは岩塩型を見てみます。

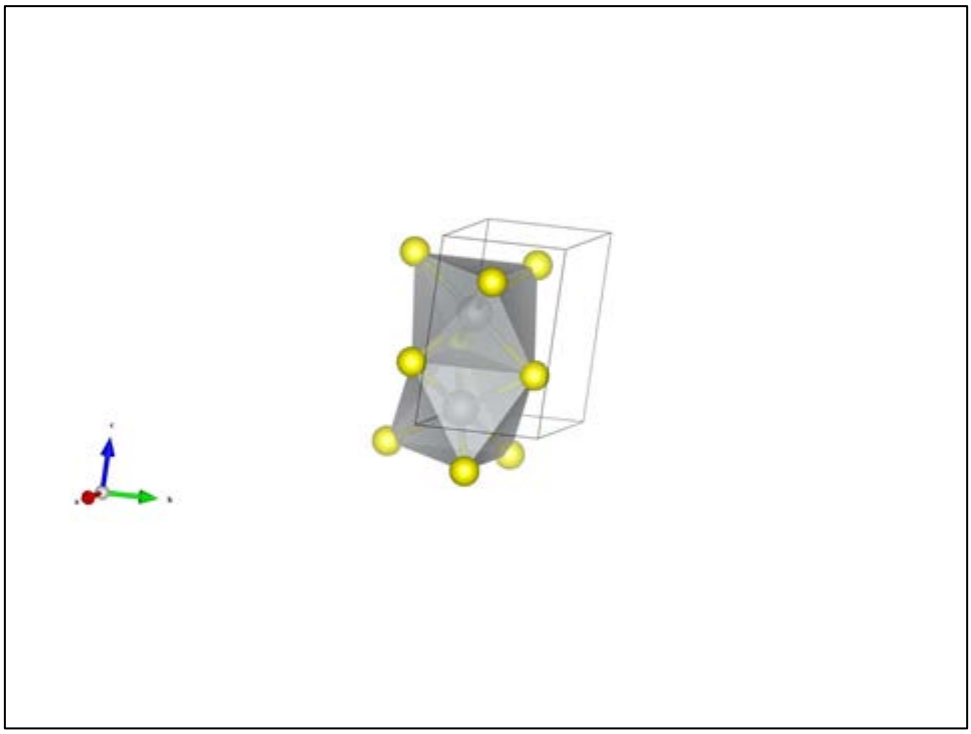


図に示されるように岩塩型においては八面体は稜を共有しながらつながっていることがわかります。等方的な構造ですからどの軸でも同じなのですが、例えば c 軸方向の八面体の積み重ねについてみると稜共有した八面体のシートが少しずれて c 軸方向に積み重ねられた構造とみることができます。このような見方がスピネル構造を見るときに必要になります。

次にヒ化ニッケル型を見てみましょう。

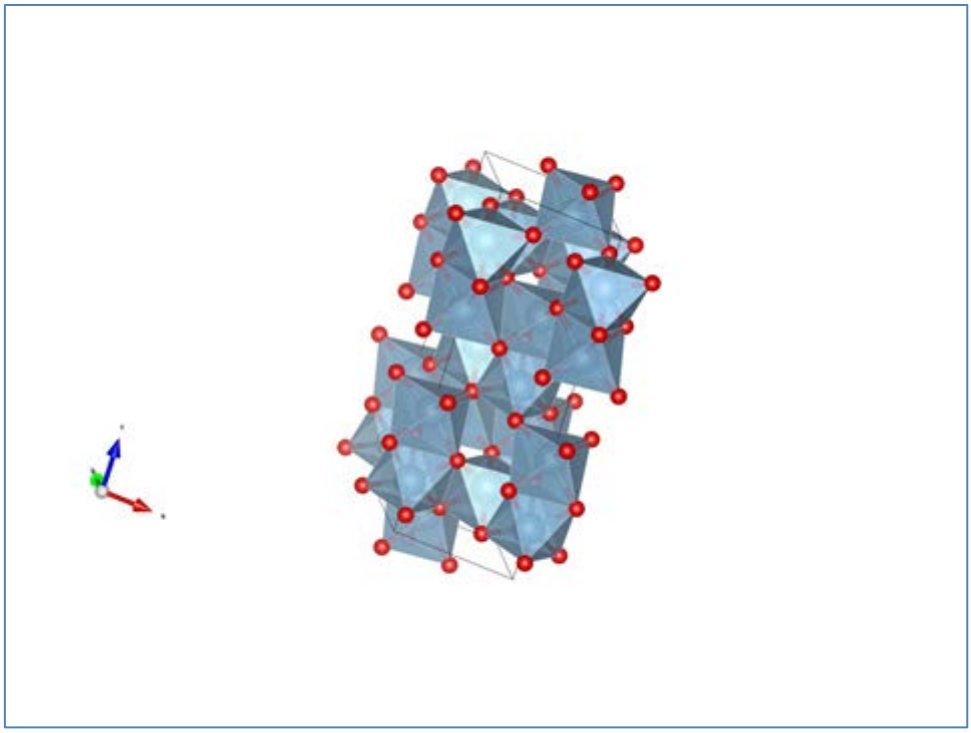


こちらの場合は八面体は c 軸方向に面を共有した形で連なっている（下の図に三角の面を共有した２つの八面体を示す)。

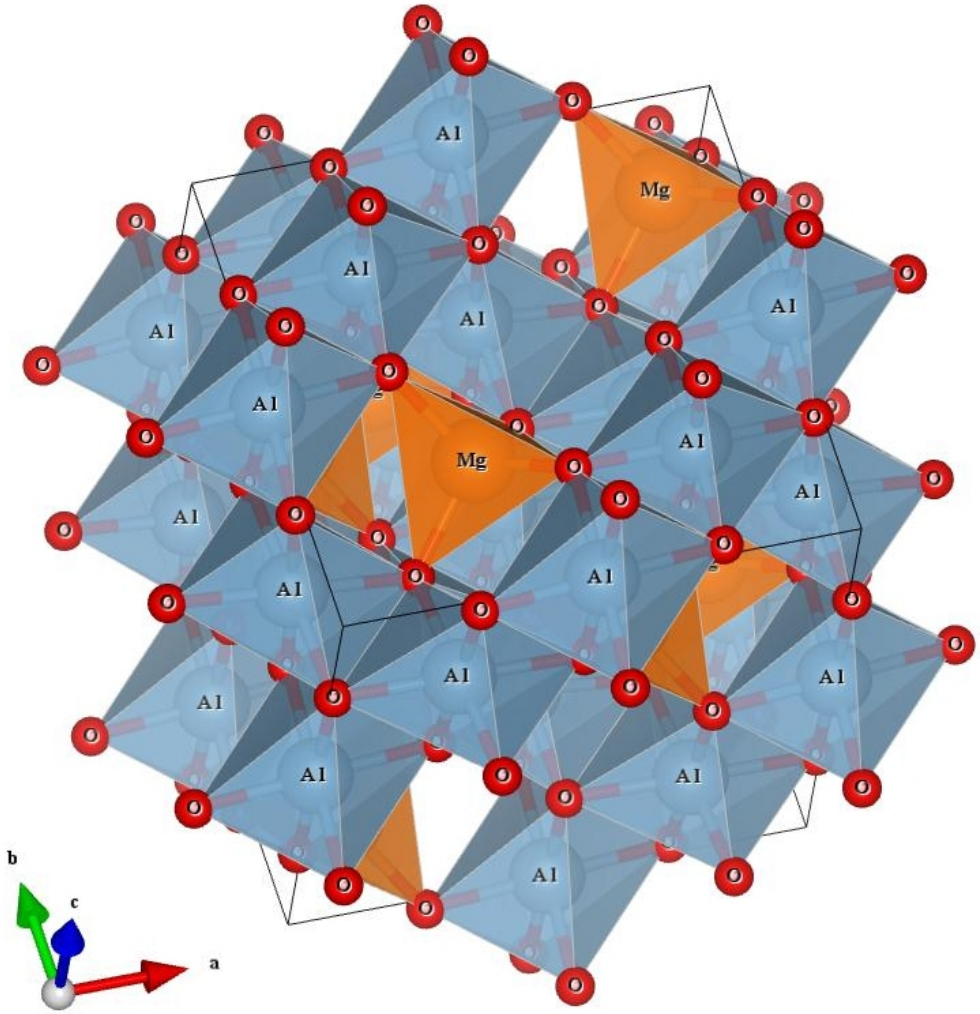


同じ酸化物イオンの最密充填構造であるが、八面体の連なり方は一方は稜共有、一方は面共有であるという違いがある。このことが酸化物鉱物にどのような結果をもたらすかを少しだけ考えてみる。酸化物鉱物は非常に多くのものが知られているが、岩塩型やヒ化ニッケル型をとるものはあまりない。岩塩型のものとしては MgO や FeO などがあげられるが天然鉱物としてはあまり産出されないし、ヒ化ニッケル型の酸化物鉱物は例を挙げることができないほどである。これは先に記した通りこれらの構造をとるには陽イオンと陰イオンが１：１でなければならない。すると陽イオンは必然的に２価となるが２価の陽イオンというのは一般にサイズが大きくなる。サイズの大きな陽イオンは酸化物イオンの最密充填構造がつくりだす八面体サイトに収まりきれず八面体を大きく膨らませてしまう。それでも ccp の場合は稜共有であるのでなんとか全体を膨らませて一部の２価イオンを受け入れることができる。しかし、面共有の hcp ではこれがおそらく難しくなるのでヒ化ニッケル型の酸化物鉱物が存在しがたいのだと考えられます。

今の説明で誤解をまねくとまずいので少し横道にそれます。今の説明では hcp のほうが融通が効かないような印象を受けたかもしれませんが、八面体のつながりだけに言及すれば稜共有で３次元的に八面体構造がつらなった ccp のほうが融通は利きません。少しでも大きな陽イオンが収まったときは格子全体を膨らませるしか逃げ道がないからです。一方の hcp の場合には c 軸方向に八面体が連なっているのでこの方向で構造緩和することが可能です。具体的には c 軸方向の一部の八面体サイトを空席にすると膨らんだ八面体による構造変化を緩和することができます。こういう方法で構造を落ち着かせている代表例はコランダム構造(Al_2O_3)です。図に示すように八面体が面共有して２個組み合わされたものが一つ空席を挟んで c 軸方向に連なっていることがわかるかと思います。

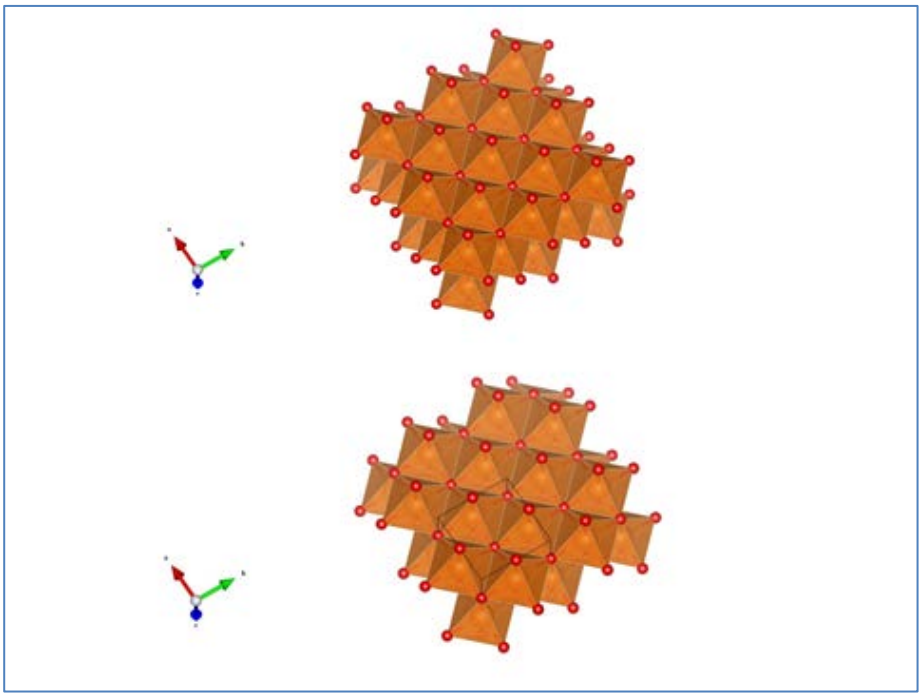


６．　スピネルの構造



スピネルの構造はすでに前項で示唆したとおり酸化物イオンの立方最密充填構造から出発する。八面体サイトの半分を３価のアルミニウムイオン（イオン半径約 0.6 Å）が占め、四面体サイトの 1/8 を２価のマグネシウムイオン（イオン半径約 0.8Å）を占めた構造と記述することができる。ここで、おやっと思われた方がいるかもしれません。大きなサイズのイオンが小さな四面体サイトに収まっているからです。たしかに一つの八面体、四面体だけを考えると不思議です。しかし、さきに述べたように立方最密充填構造では八面体サイトは稜共有でつながっています。従ってもし一部にでもサイズの大きな２価のイオンが八面体サイトに収まり膨張させられると、ほかの八面体にも直ちに影響してしまいます。３価のアルミニウムイオンは酸化物イオンがつくる八面体にすっぽりと収まりますので、八面体サイトに収まるのはアルミニウムイオンだけにしておく方が全体を考えると得策です。たしかに四面体サイトにはマグネシウムイオンは大きすぎるのですが、スピネルにおいてはこの四面体サイトは浮いていますので、ここだけ膨

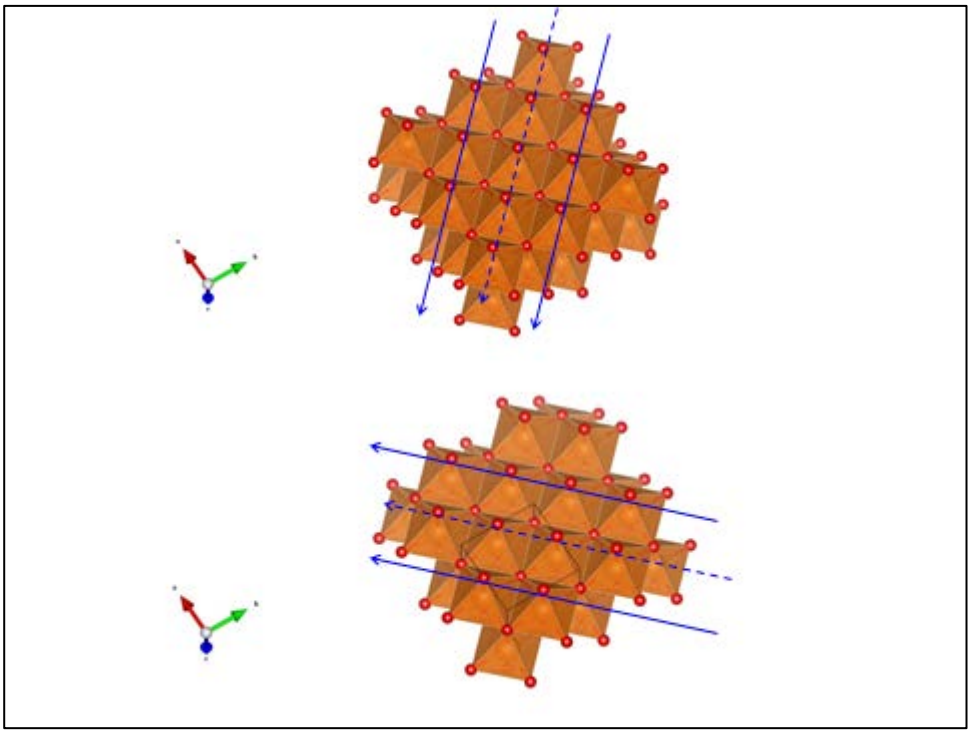
張すれば他には大きな影響は与えません。しかし、いつも２価のイオンと３価のイオンの配置はこうなる、というものではなくバランスを考えて四面体サイト、八面体サイトに振り分けられることになります。スピネルのように大きな２価のイオンが四面体サイトに入るものを正スピネルといいます。これとは逆にやはり小さいほうの３価のイオンが四面体サイトにまわり、２価のイオンはのこり半分の３価のイオンとともに八面体サイトにはいるのが逆スピネルです。さて、すでに述べたようにスピネルでは酸化物イオンの立方最密充填構造の八面体サイトの半分をアルミニウムイオンが占めています。どのように半分占めるかを次の図を使って示します。



この２つの絵は岩塩型の MgO の構造を c 軸方向から眺めたものです。稜共有した八面体がシートになって c 軸方向に連なっているのがわかります。一見すると上下の２つの絵は同じように見えますが下の絵は上の絵から c 軸方向に１層だけ八面体の稜共有シートを剥ぎ取ったものです。上下にシートを重ねる際に八面体の凸凹がずれて収まっていることがわかります。

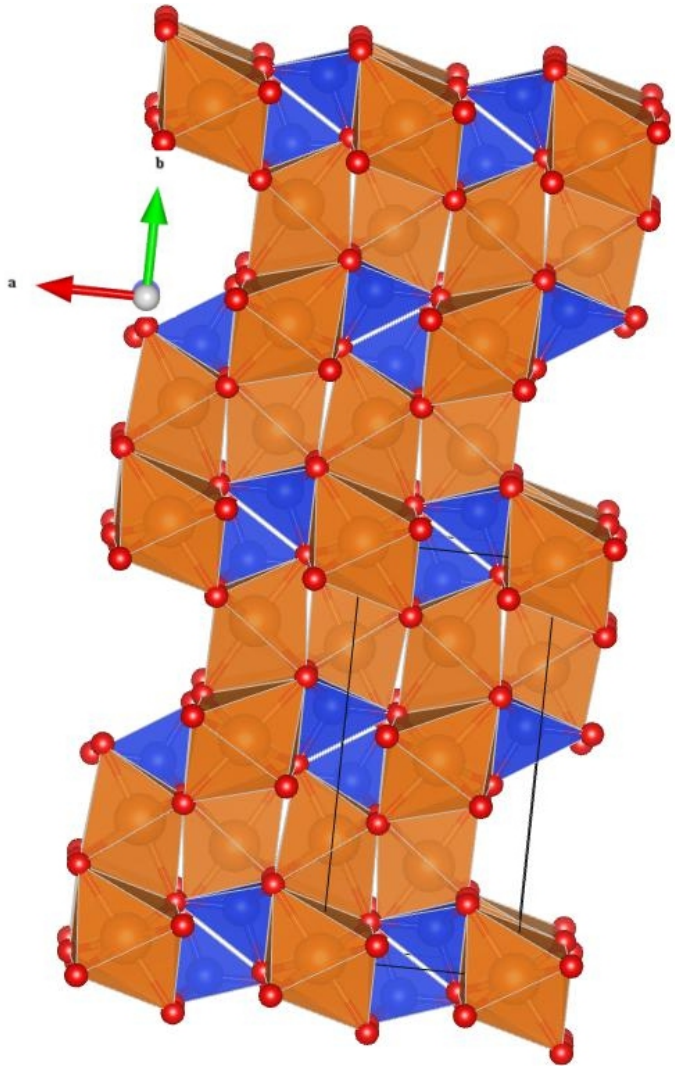
さて、くどいですがスピネルでは八面体の半分だけアルミニウムイオンが占めます。すべての八面体を占有する岩塩型と比べてどこの八面体を残し、どこを外すかを示します。次の図で示すように、まず上の層で実線の青矢印で示すように直線状に八面体を残します（すなわち青矢印に沿ってアルミニウムイオンが入った八面体がある）。となりの破線の部分にはアルミニウムイオンは入らず、もう一つ隣の実線の青矢印に沿って入る。すると、この層において半分の八面体がアルミニウムイオンで占有されることになる。その下の八面体の稜共有シートでは上の層とは９０度向きを変えてアルミニウムイオンの占有が起こります。やはり一列ごとに入ったり入らなかったりで半分がアルミニ

ウムイオンで占有されます。その下の層はまた９０度向きを戻して一番上の層と同じ向きに八面体の列が並びますが、一番上の層で占有された実線の方が空席となり一列ずれて占有されます。このような見方で最初に示したスピネルの構造を眺めると八面体のつながりが理解できるかと思います。次にマグネシウムが占める４面体位置はアルミニウムの入った八面体からもっとも遠い４面体が選ばれます。この４面体を選択することで立方構造を崩さずに構造を組み立てることができます。

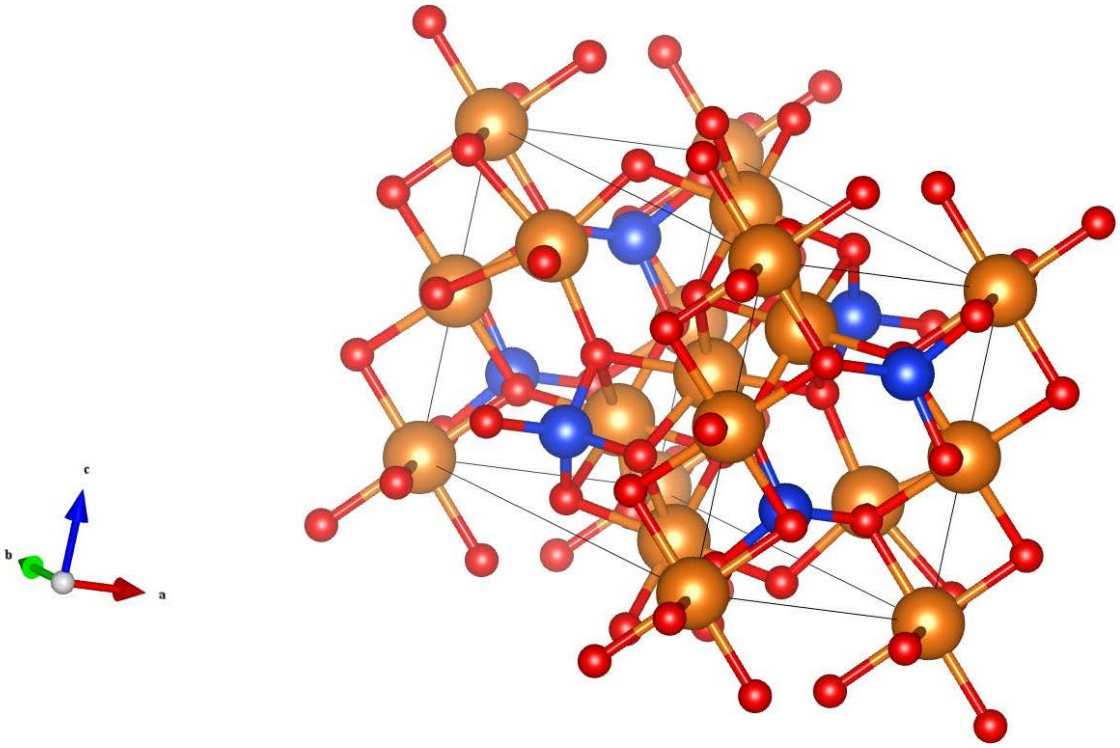


```
_pd_phase_name                          'MgAl2O4'
_cell_length_a                          8.0942(6)
_cell_length_b                          8.0942(6)
_cell_length_c                          8.0942(6)
_cell_angle_alpha                       90
_cell_angle_beta                        90
_cell_angle_gamma                       90
_symmetry_space_group_name_H-M          'F d -3 m'
_symmetry_Int_Tables_number             227
   MA      1     0.125        0.125        0.125        Biso   0.39   Mg
   AM      1     0.5          0.5          0.5          Biso   0.32   Al
   O       1     0.26342(7)   0.26342(7)   0.26342(7)   Biso   0.39   O
```

７．　オリビンの構造

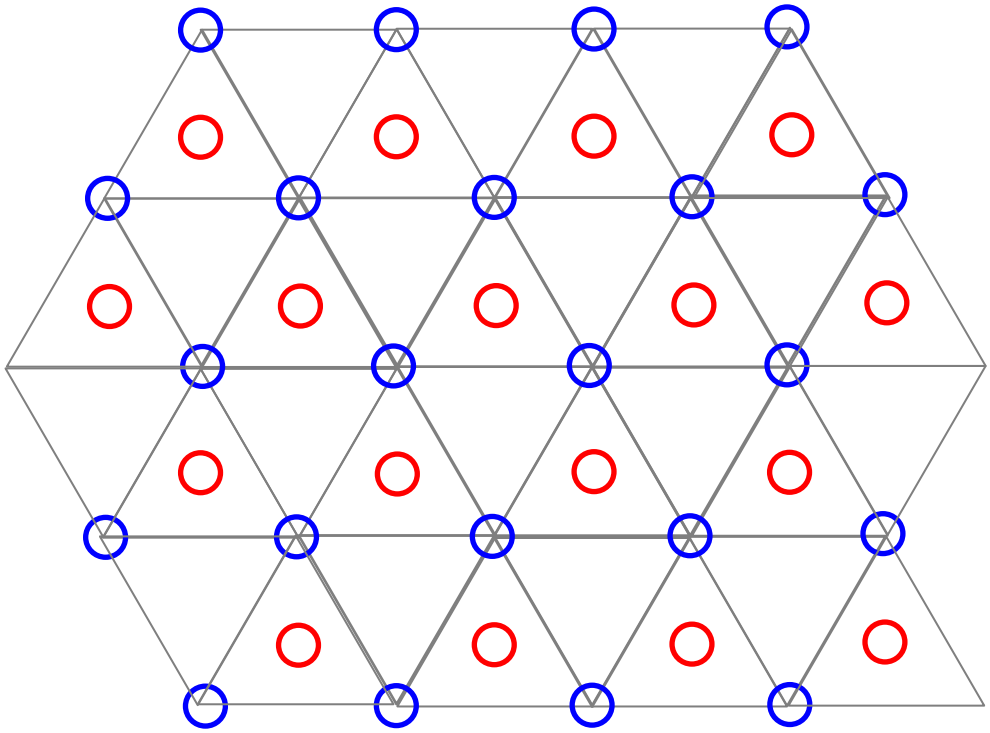


オリビンの構造はスピネルほど簡単ではありません。上の図はオリビンの構造を理解するためになかなかよい方向から眺めています。目につくのは青色の四面体（SiO_4 に対応します）が三角形の面を合わせるようにしていることです。ですが実はこれは２次元のマジックで紙面垂直方向にすなわち c 軸方向に２つの四面体はずれていて三角形の面がぴったり合わさっているわけではありません。また、２価の Mg イオンを中心に据えた八面体はスピネルのような連続したつながりはなく、かなり複雑につながっています。また、最初に酸化物の鉱物は酸化物イオンの最密充填をまず考えよと書きましたが、上の図を眺めていても酸化物イオンの最密充填構造は簡単には見えてきません。

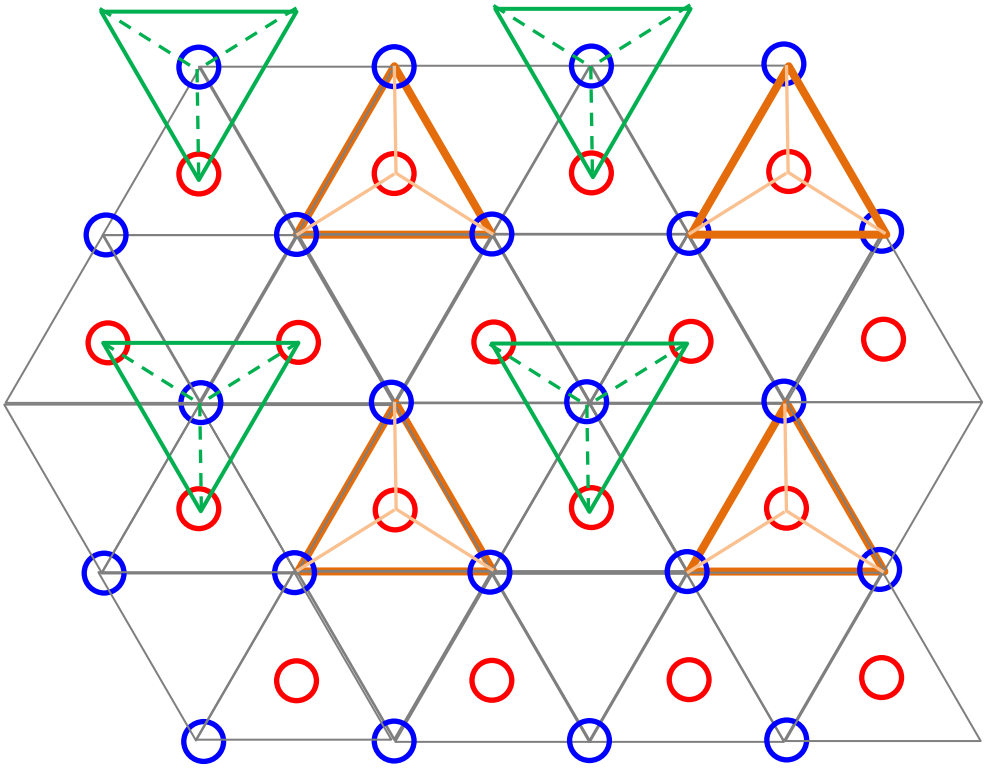


ポリゴンを消してそれぞれの原子の位置を確認してみてもなかなか簡単にはこの構造はつかめません。

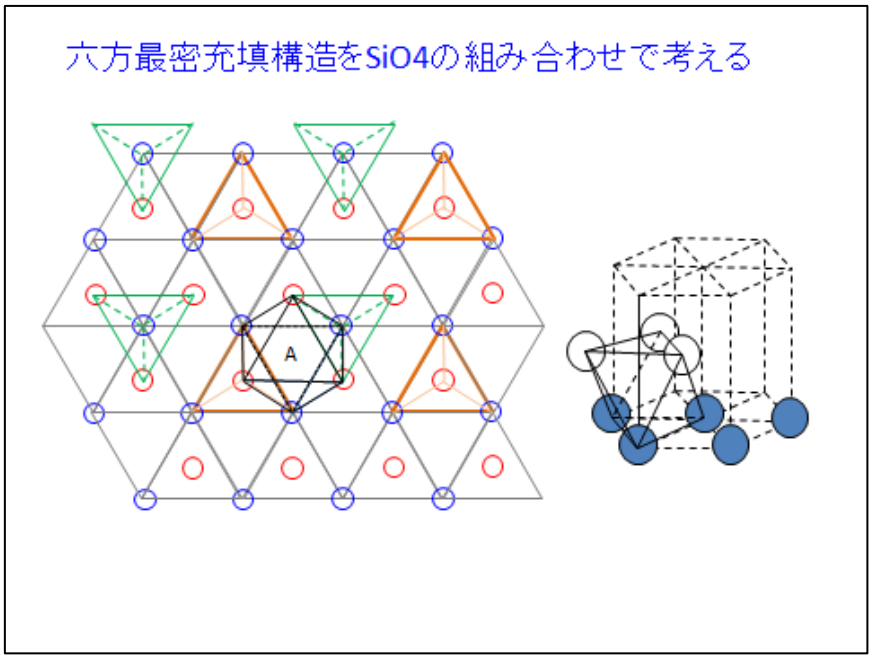
いったん、最密充填構造に戻って考えます。下の図は六方最密充填構造を示しています。青丸が一層目、赤丸は紙面垂直方向に少し浮いた２層目とします。青丸、赤丸ともに酸化物イオンだとして、これをすべて SiO_4 で考えてみることにします。

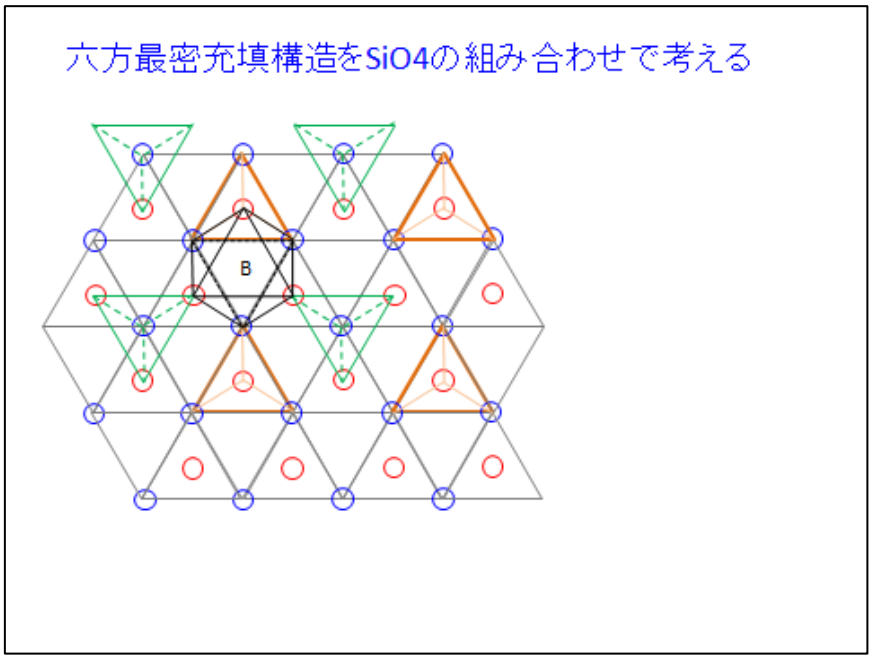


下記のように SiO_4 の４面体で考えることができます。茶色の４面体は上方に凸、緑は下方に凸です。

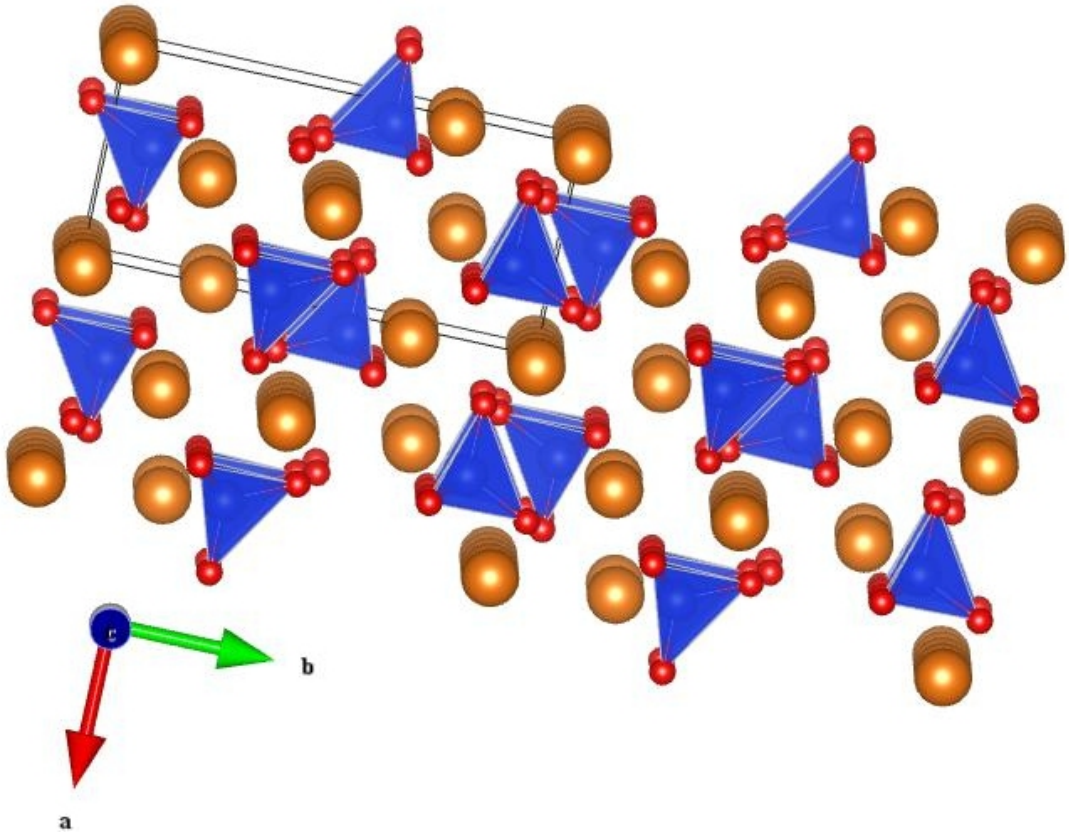


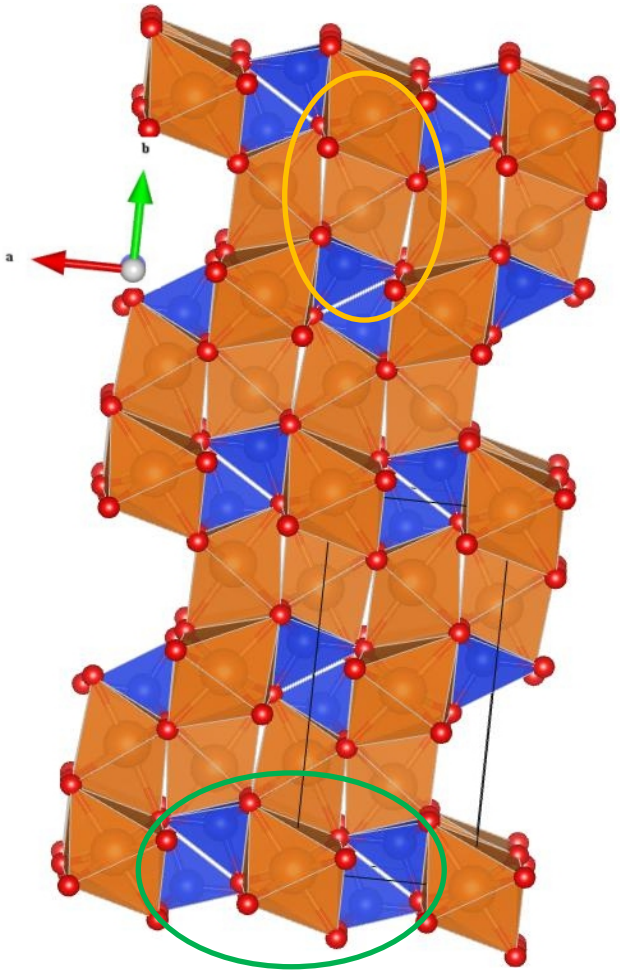
八面体はどこにあるかと目を凝らすと次の２つが見つかります。A は４面体の三角形２つで囲まれた八面体で、B は４面体のひとつの三角形と３つの４面体の頂点からできています。同じ八面体ですが A の方は構造的な融通が効かない、すなわち大きなイオンを受け入れると２つの４面体に直ちに影響が出てしまいます。一方、B の方は４面体間の距離を調節することである程度構造に柔軟性があります。そのような理由で実はオリビンにおいては A は空席となります。空席となってぎゅっと押し込まれると、一番最初にみたような２つのペアのような４面体が c 軸方向に並ぶことになります。

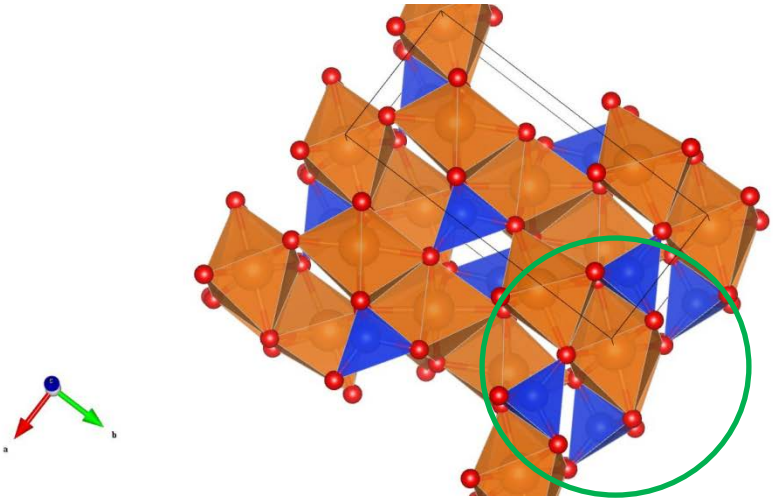


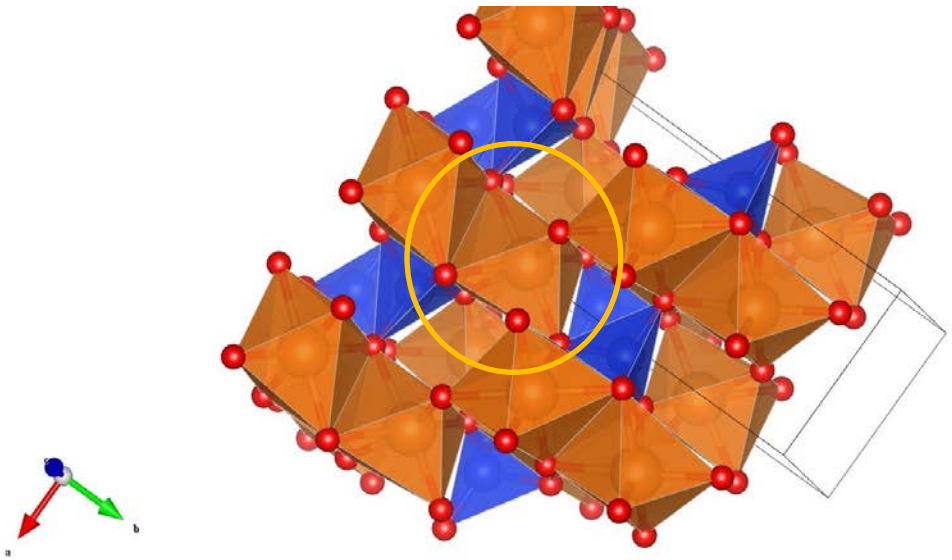


このペアの４面体がよく見える角度から八面体のポリゴンを消して構造を眺めると下の図のようになります。このように眺めると *a* 軸方向にはペアの４面体の間に Mg イオンが柱状に並んでいるのがよくわかります。この Mg イオンはペアの４面体を結びつける役割をしているわけですが、それは次ページの緑の枠で囲んだ八面体をみるとよくわかります。このようにして *a* 軸方向にペアの４面体とそれを結びつける８面体の一種の層が完成します。一方、*b* 軸方向には黄色の枠で囲んだ８面体でこの層を結びつけることにより強固な構造を作り上げています。




b
a


a
b



_pd_phase_name				'(Mg0.9Fe0.1)2SiO4'			
_cell_length_a				4.762			
_cell_length_b				10.225			
_cell_length_c				5.994			
_cell_angle_alpha				90			
_cell_angle_beta				90			
_cell_angle_gamma				90			
_symmetry_space_group_name_H-M				'P b n m'			
MF1	1	0	0	0	Biso	0.33	Mg
MF2	1	0.98975(29)	0.27743(16)	0.25	Biso	0.36	Mg
Si	1	0.42693(27)	0.09434(13)	0.25	Biso	0.20	Si
O1	1	0.76580(72)	0.09186(36)	0.25	Biso	0.35	O
O2	1	0.22012(72)	0.44779(36)	0.25	Biso	0.42	O
O3	1	0.27810(50)	0.16346(25)	0.03431(46)	Biso	0.41	O

参考文献

[1] 菅野了次、「構造からみたリチウム電池電極材料」, GS Yuasa Technical Report, **3**, 1 (2006).

[2] 結晶構造の描画は VESTA(http://jp-minerals.org/vesta/jp/)を利用させていただきました。

[3] 松井義人、常行真司、「SiO_2 の多形の構造と物性への計算物理学的アプローチ」, 固体物理, **23**, 888, (1988).

[4] 赤荻正樹、「鉱物の相関係と地球内部の構造」, Netsu Sokutei, **32**, 141, (2005).

[5] Seiji Ando, 「SiO_2 と珪酸塩鉱物の結晶構造」, http://www.asahi-net.or.jp/~up5s-andu/SUISHO/04_kessho.htm