

珪酸鹽 網目構造 ; 構造의 誘導

정 수 진
서울 대학교 공대 요업공학과
(1977년 11월 30일 접수)

Tetrahedral Frameworks of Silicate ; Derivation of Structures

Su-Jin Chung
Dept. of Ceramic Eng. Seoul National University
(Received. Nov. 30, 1977)

ABSTRACT

By means of coloring of plane nets a number of different tetrahedral frameworks can be derived. With the aid of this method all tetrahedral framework structures which built up of layer structures with 2, 4, 8 tetrahedra per unit cell and 6-membered ring or 4-8-membered ring are given. For the systematic derivation of all possible structures, graph theory may be introduced.

緒 論

珪酸鹽 網目構造란 四面體착이온을 含有한 化合物中에서 이 四面體착이온들이 3次元의 網目構造를 이룰 때 接合係數(sharing coefficient) 2를 갖는 構造들을 通稱함이며 接合係數 2란 四面體 頂點에 位置한 原子가 항상 두개의 四面體 中心原子와 配位되어있는 卽 두개의 착이온에 依해 共有되어 있는 狀態를 말한다 이에 屬하는 化合物로서는 自然에 存在하는 珪酸, 長石類, 準長石類, zeolite類 등이 있고 이외에도 實驗室에서 合成된 數많은 化合物들이 있으며 構造로서는 自然에 存在하는것을 위시하여 珪酸의 誘導構造, 珪酸鹽의 模形構造와 아직 化合物이 發見되지 않은 가상구조 등이 있다.

이 構造들은 內部에 比較的 廣闊한 빈 空間을 가지며 흐스한 골조를 形成하므로 이 빈 空間內에 支柱原子(stuffing atom)의 居處를 可能케 하며 配位數 2를 갖는 四面體 頂點의 一次元的인 結合에 基因하여 여러 가지 特性을 나타낸다.

이 構造의 特性으로서 多樣性, 變形性, 原子配列의 不規則性 및 變晶現象과 相變化 및 物性의 特性을 들

수 있으며 本論文에서는 그 첫번째로 多樣性 단을 數學的인 誘導로서 다루고 계속하여 變形性과 다른 特性에 關하여는 次期에 記述코져 한다.

戶狀構造로 부터의 誘導

1. 平面網

a) 幾何的 誘導

網目構造의 復雜性에 基因하여 이를 環 또는 連狀構造. 層狀構造로 分離하여 說明되어 왔으며 Liebau(6), Zoltai(8), Wells(7) 등은 이의 一般的술法을 발표하기도 했다.

網目構造는 層狀構造를 第3의 次元으로 연결시킨것으로 생각할 수 있고 分離시켜 二次元的인 層狀構造를 代表的으로 作圖하는 것이 便利하다.

四面體들이 層內에서 3개의 頂點만이 서로 接合되어 있다면 이를 三角形으로 表示할수 있고 n_1 개의 이와같은 三角形이 環을 形成한다면 이를 n_1 -環 (n_1 -membered ring)이라고 부른다. 또한 2개의 配位數를 갖는 中間原子를 無視하고 四面體中心原子와 中心原子 사이를 하나의 線으로 연결시키면 n_1 -環은 平面上에서 n_1 -角形이 된다.

平面網은 이와같은 多角形의 集合으로 形成되어있고

一般的으로 配位數 m 인 卽 다시말해서 항상 m 個의 多角形이 頂點을 共有하는 경우 다음의 式이 成立한다 (1).

$$\sum_i \phi_i n_i = \frac{2m}{m-2}$$

여기서 ϕ_i 는 n_i -角形의 全體에 對한 相對빈도이고 $\sum_i \phi_i = 1$ 이다.

配位數 3인 경우는 上記式이 $m=3$ 이므로

$$\sum_i \phi_i n_i = 6$$

로 되어 Wells (7)가 提示한 式과 同一하게 된다.

Table 1과 Fig 1에서 各各 $m=3$ 인때의 ϕ_i 와 n_i 에 따른 平面網을 例로서 나타내었다.

Table 1. 平面網의 ϕ_i 와 n_i 에 따른 例

i	ϕ_i	n_i			
1	1	6			
2	(1/2, 1/2)	—	(7, 5)	(8, 4)	(9, 3)
	(1/3, 2/3)	—	(4, 7)	(8, 5)	(10, 4)
	(1/4, 3/4)	—	(3, 7)	(9, 5)	(12, 4)
	(1, 5, 4/5)	—	—	(10, 5)	(14, 4)
	(2/5, 3/5)	(3, 8)	—	—	(9, 4)
	(1/6, 5/6)	—	—	(11, 5)	(16, 4)
	(1/7, 6/7)	—	—	(12, 5)	(18, 4)
	(2/7, 5/7)	—	—	—	(11, 4)
	(3/7, 4/7)	—	—	—	(10, 3)
	(1/8, 7/8)	—	—	(13, 5)	(20, 4)
3	(3/8, 5/8)	—	—	—	(11, 3)
	(1/9, 8/9)	—	(14, 5)	(22, 4)	(30, 3)
	(1/3, 1/3, 1/3)	(4, 6, 8),	(4, 5, 9),	(5, 6, 7)	
	(3/6, 2/6, 1/6)	(4, 6, 12),	(8, 3, 6)	... etc.	
	etc.		etc.		

b) 그래프理論(graph theory)

上記 a)에서 記述한 平面網의 一般的인 誘導는 Klee (5)가 환바와 같이 그래프理論을 使用하여 할수도 있다.

平面網은 點과 線이 無限한 無限의 그래프로 表示할 수있고 이를 주기적인 경우에 單位胞로 分離하여 이單位胞의 重復을 toroid에 부착시켜 생각할수 있으므로 有限의 그래프로 간략하게 表示할수 있다. Fig 2는 單位胞內에 2個의 點이 있을때의 平面網을 Klee (5)가 誘導한 것이다.

單位胞內에 3個以上の 點이 있을 경우에도 이와 같은 方法으로 쉽게 誘導할 수 있으나 四面體網目構造의 誘導에서는 3次元에서 直接유도하는데에 그래프理論을 適用하는 方法 (2, 3)이 있으므로 여기에서는 더 이

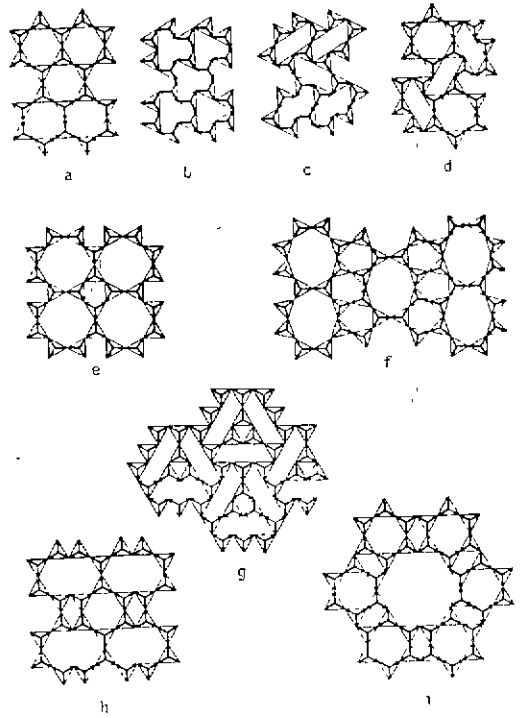


Fig. 1. 四面體 網狀層의 例

q = 3					
q = 4					
q = 5					
q = 6					

Fig. 2. 單位胞內에 2個의 點이 있을때 各線數 (q)에 따른 平面網의 그래프 (Klee (5))

上 記述하지 않는다.

2. 層群 및 二色平面群

平面網內의 三角形을 주변으로 하는 四面體는 그 나머지 頂點이 平面밖에 있게 되므로 一定한 두께(厚)를 갖게 되어 이와같은 四面體網狀層의 symmetry를 層群으로 다룰수 있다. 이때 四面體의 나머지 頂點이 결국 平面의 上, 下兩쪽으로 나누어 있게 되므로 平面內의 三角形을 두가지로 分類하여 그 나머지 꼭지點이 上으로 向한것을 白色, 下로 向한 것을 黑色으로 染色한다면 이들의 symmetry는 平面黑白群 또는 平面二色群으로 取扱할수 있다.

이렇게 하여 層群은 全部 80種이나 그中 17의 平面群과 17의 灰色群을 뺀 나머지 46種의 二色平面群만

이 適用된다.

上下로 向한 三角形의 數가 同一하고 面單位胞內에 三角形의 數가 n 이라면 可能한 彩色法의 總數 ϕ 는

$$\phi = \frac{n!}{2(n/2!)^2}$$

이고 여기서 2로 나눈것은 具體적으로는 上下의 區別이 없음을 뜻한다. 單位胞內에는 적어도 2個以上の 三角形이 있어야 하므로 $n=2$, 卽 單位胞內에 2個의 三角形이 있을때 可能한 彩色方法은 한가지이고 따라서 이때 可能한 層構造도 一種이며 이의 3次元으로의 配列에 따라 tridymite와 cristobalite의 二種을 例로서 들수있다.

Table 2. 6-環構造層 (單位胞內 8個의 四面體가 있을때)

單位胞의 軸並進 vector	Fig 3의 各 그림 번호	二色平面 群	色群의 order	原形群에 對한 index
$2t_1 \times 2t_2$	a	$p8' / mm'$	48	1
	b	pc' / mg	16	3
	c	pc' / mm	16	3
	k	$p8' / mm'$	12	4
	l	pb' / m	4	12
	m	cmm'	4	12
				35
$(2t_1 + t_2) \times 2t_2$	b	pc' / mg	16	1
	c	pc' / mm	16	1
	d	pb' / mg	8	2
	i	pb' / gg	8	2
	g	$pb' / 2$	4	4
	h	pmg'	4	4
	j	pmm'	4	4
	e	$p8'$	2	8
f	pg'	2	8	
				35
$4t_1 \times t_2$	a	cmm'	16	1
	b	pc' / mg	16	1
	c	pc' / mm	16	1
	n	pc' / mm	8	2
	o	pm	2	8
	p	pmm'	4	4
	q	pb' / mg	8	2
	r	pmm'	4	4
	s	pb' / mm	8	2
	t	pmg'	4	4
	u	pb' / mg	8	2
v	pmg'	4	4	
				35

Table 3 4-8-環構造層 (單位胞內 8個의 四面體가 있을때)

單位胞의 軸並進 vector	Fig 4의 各 그림 번호	二色平面 群	色群의 order	原形群에 對한 index
$(t_1 + t_2) \times (t_1 - t_2)$	1	$p8' / mm'$	16	1
	2	cmm'	8	2
	3	$pc' / 8mm$	16	1
	4	$pc' / 8gm$	16	1
	5	pc' / mg	8	2
	6	cmm'	4	4
	7	$c'm$	4	4
	8	cmm'	4	4
	9	pg'	2	8
	10	pm'	2	8
				35
$t_1 \times 2t_2$	1	pmm	8	1
	2	$p8'$	4	2
	11	pb' / mm	8	1
	12	$p8$	1	8
	14	pmg'	4	2
	15	$pb' / 2$	4	2
	16	pm' / g	4	2
	17	pmm'	4	2
	18	$p8$	1	8
	19	pb' / m	4	2
	20	pmg'	4	2
	21	pb' / m	4	2
	13	pb' / mm	8	1
				35

$n=4$ 일때는 可能한 彩色方法 卽 構造의 數는 $\phi=3$ 이고 Fig 3의 6-環構造에서 A(tridymite), B(RbAlSiO₄), C(NaAlGe₃O₈)의 3構造가 여기에 해당한다.

Fig 4의 4-8-環構造에서는 $n=4$ 일때 彩色法은 3이 算出되지만 이중 2個는 서로 同形(isomorph)의 關係가 있어 同一하고 可能한 構造 1, 2의 二種만이 남게된다. 따라서 n 이 4以上일때는 이와같은 同形の 數를 다음의 方法으로 檢토 할수 있다.

3. 同形(isomorphism) 및 上下群關係

上節에서 言及한 4-8-環構造에서 彩色의 數와 構造의 數가 일치하지 않고 一部彩色이 重複되는것은 分明히 彩色되지 않은 原形이 가지고 있는 symmetry element에 依한 것이며 따라서 이 symmetry 群을 考慮하여야 한다. 다시 말해서 原形이 어떤 symmetry element를 含有할 경우 彩色를 달리하더라도 서로 달리 彩色된 構造가 이 symmetry element에 依하여 同一하게 된다.

어떤形을 두고 이를 彩色한다는 것은 새로운 symmetry element를 原形에 첨가하지는 못하고 오히려 彩色으로 因하여 原形이 가지고 있던 symmetry element의 一部를 잃게 되므로 原形의 平面群과 彩色된 形의 色群 사이에 上下群關係가 成立된다. 元來 平面群과 平面色群 사이에 isomorphism의 關係가 있으므로 彩色된 形의 色群中 最上群의 order가 原形의 平面群의 order와 同

— 할수가 있다. 따라서 彩色에 依하여 생기는 色群을 原形平面群의 下群으로 생각하면 이 두 上下群사이에는 다음과 같은 關係式이 成立한다.

$$\phi = \sum_i (G : H_i)$$

여기서 G는 色색되지 않은 原形의 平面群이며 H_i는 彩色된 形의 色群이다. 卽 彩色方法의 數는 彩色으로 因하여 생기는 모든 下群의 index의 總和 같다고 하겠고 이 式에 依하여 誘導된 構造의 數가 完全한 것인가를 검토 할수있다.

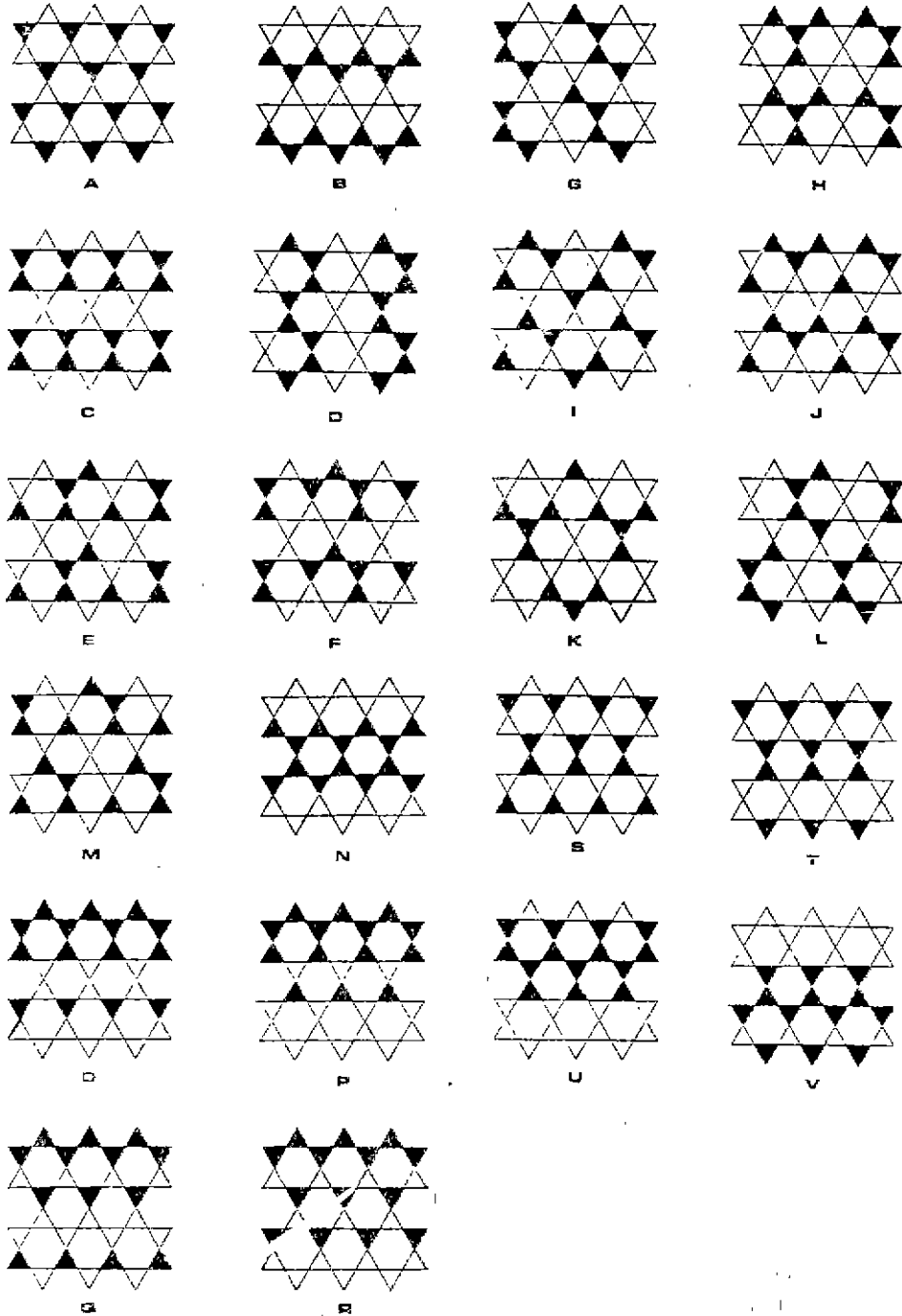


Fig. 3. 6-環構造層

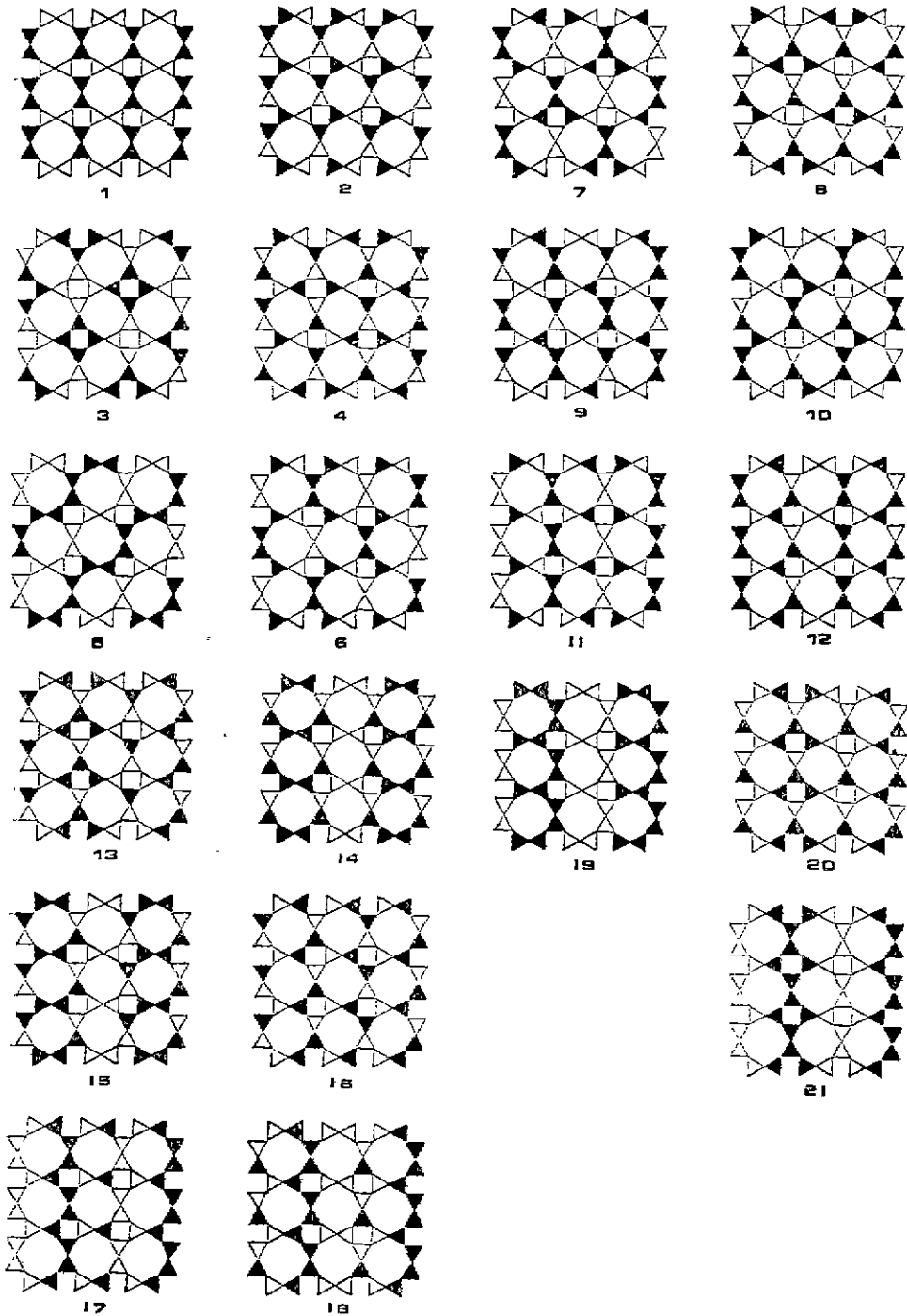


Fig. 4. 4-8 環構造層

4. 6-環構造 및 4-8-環構造
 지금까지의 誘導方法에 依한 例로서 6-環構造와 4-8-
 環構造를 Fig. 3 과 Fig. 4 에 各各 나타내었다.

彩色되지 않은 原形의 6-環層에서는 最小의 六方單
 位胞가 두개의 三角形을 含有한다. 이 單位胞의 軸並
 進 vector를 $t_1 \times t_2$ 로서 表示하면 8 個를 含有한 單位

胞는 3種으로서 이들의 並進單位 vector 는 $2t_1 \times 2t_2$, $(2t_1+t_2) \times 2t_2$, $4t_1 \times t_2$ 이다.

同一方法으로 4-8-環層에서는 單位胞內에 4個의 四面體를 含有한 最小의 正方單位胞의 並進 vector를 $t_1 \times t_2$ 라 하면 單位胞內에 8個의 四面體가 들어있는 單位胞의 選定은 2種으로서 이들의 單位並進은 $t_1 \times 2t_2$, $(t_1+t_2) \times (t_1-t_2)$ 이며 이를 Table. 3, Fig. 4에서 찾아볼수 있다.

결국 8개의 四面體를 含有한 6-環 및 4-8-環構造의 單位胞의 選定은 以上の 種類外에 없으므로 Table. 2 및 Table. 3과 Fig. 3 및 Fig. 4에 表示된 構造가 全部이다.

結言

本論文에서 網目構造를 層狀構造로 부터 誘導하는 方法을 제시하고 珪酸鹽構造中 第一혼한 6-環 및 4-8-環構造를 例로서 들었다. 結果的으로 單位胞內에 8個까지의 四面體를 含有한 構造의 數는 다음과 같다.

단위포내의 4면체 수	구조의 종류수	
	6-環構造	4-8-環構造
2	1	
4	3	2
8	22	21

이중 큰 單位胞를 갖는 構造의 數 속에는 적은 單位胞를 갖는 構造의 數가 포함되어 있다.

以上の 方法은 層狀構造로서 表示할수있는 복잡한 網目構造의 誘導에는 適合하지만 가상적인 모든 珪酸鹽構造를 誘導하는데 完全치는 못하며 이 外에 그래프 理論을 利用한 좀더 直接的인 方法이 있으므로 이는 次期에 記述코져 한다.

참 고 문 헌

- 1) S. J. Chung, dissertation, T.H. Aachen (1972)
- 2) S. J. Chung and Th. Hahn., *Acta Cryst.* A 31, S1 (1975)
- 3) S. J. Chung and Th. Hahn, *Z. Krist* (1976)
- 4) Th. Hahn, G. Lohre and S. J. Chung, *Naturwissenschaften* 56, 459 (1969)
- 5) B. Guigas and W. E. Klee, *Z. Krist* 144, 304~313 (1976)
- 6) F. Liebau, *Z. Phys. Chemie* 206 73~91 (1956)
- 7) A. F. Wells, *Acta Cryst.* 545 7, (1954)
- 8) T. Zoltai, *Am mineral* 960 45 (1960)