

メラノフログイト($46\text{SiO}_2.6\text{M}_{14.2}\text{M}_{12}$)の構造：ホストフレームワーク ($\text{M}_{14}=\text{M}_{12}=\text{O}$)のシミュレーション

The structure of melanophlogite ($46\text{SiO}_2.6\text{M}_{14.2}\text{M}_{12}$): Simulation of the host framework ($\text{M}_{14}=\text{M}_{12}=\text{O}$)

木原 國昭 [1], 奥野 正幸 [1]

Kuniaki Kihara [1], Masayuki Okuno [2]

[1] 金沢大・理・地球

[1] Dept. of Earth Sci., Kanazawa Univ., [2] Earth Sci., Kanazawa Univ.

鉱物メラノフログイト($46\text{SiO}_2.6\text{M}_{14.2}\text{M}_{12}$)のホストフレームワーク (46SiO_2)の構造とその温度変化を調べるため分子動力学計算を50Kから1200Kまでの範囲における11点の温度で行った。温度圧力一定 (NPT ensemble)のMDS計算の主要な結果は以下のとおりである：(1) 500Kでは、MDSセル長が約5%だけGiesのX線値より短い、(2) 約1000K以下ではユニットセル長は立方対称性から外れる、(3)1200Kでは空間群はP-43nである、(4)石英に見られる特徴的なフォノンスペクトルが本鉱物フレームワークについても見られる。

はじめに、鉱物メラノフログイトはI型メタンハイドレートと同形の $\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}_2$ 等のガス分子を含むシリカの低密度(約 2.0g/cm^3)クラスレート鉱物である。地球上における産出は希であるが、Mt. Hamilton (california)産結晶のラマン分光実験では約1500Kまでの温度であればかなり長時間にわたりガス分子を含む事が出来る事が明らかになっている。正方晶系(低温) $\leftrightarrow$ 立方晶系(高温)のほぼ可逆的な構造転移を示す事が知られているが、転移温度は試料毎に、あるいはより顕著に産地毎に異なる。結晶構造は発見以来未決定であったがH.Giesにより1983年に立方型(473K)のX線構造解析がMt.Hamilton産結晶について行われ、構造中にpentagondodecahedron ($\text{M}_{12}=5[12]$)とtetraikaidecahedron ($\text{M}_{14}=5[12]6[2]$)のcageが存在し、その中に CH_4 と CO_2, N_2 分子等がそれぞれ含まれる事が明らかにされた。その際にこの試料の転移温度は338K付近にある事、またガス分子を含む合成結晶は室温で立方型である事等が見出されている。立方型(低温)の構造は現在未決定であり、その構造の決定、相転移機構を含めた構造変化の詳細、転移温度の違いの生ずる原因、ガス分子の捕獲機構等多くの未知の問題が存在する。本研究は極低温下における鉱物研究の一環として行っているものであり、X線回折やラマン分光実験と並行して分子動力学法によるシミュレーション(MDS)を行うことにより、構造解析の困難を克服しようとする試みである。シミュレーションはガス分子を含まないシリカフレームワークの構造から始まり、ガス分子の量を少しずつ増加させた状態の構造へと進めており、今回はガス分子を含まないホストフレームワークのみから成る構造に関する結果を中心として報告する。

MDS計算。力場パラメタとしてKramer et al (1991; Phys Rev B, 43, 5068-5080)の値を用いた。Gies(1983; Z Krist, 164,247-257)の空間群Pm-3nと構造パラメタ(473K, $a=b=c=13.436\text{ \AA}$)を出発値として500Kをはじめとして50Kから1200Kまでの11点の温度において計算を行った。上記ユニットセルの $4\times4\times4$ 倍の周期境界条件を課した、即ちMDSセル中に8832粒子(Si:2944, O:5888個)を含む。MDS計算はCTPMD(例えばMatsui,1988; PCM,16,234-238)及びMoldy (K.Refson,1998,V2.13)を使用した。

結果。温度圧力一定 (NPT ensemble)のMDS計算結果における主な点を以下に列挙すれば、

1. 500Kでは、MDSセル長が約5%だけGiesのX線値より短い。
2. 約1000K以下ではユニットセル長は立方対称性から外れる。
3. 1200Kでは空間群はP-43nである。これはPm-3nの部分群(isotropy subgroup)であり、回折の消滅則は両空間群同一である。
4. 石英に見られる特徴的なフォノンスペクトルに相当する振動数を持つスペクトルが本研究の粒子座標の時系列データのパワースペクトル密度関数にも見られる。

等である。他の温度での計算結果の解析が現在進行中であり、それらの結果も含めてフレームワーク構造の温度変化について議論する。