

## 低温型メラノフロジャイトの結晶構造

## The crystal structure of low melanophlogite

# 中川 武志[1], 木原 國昭[2]

# Takeshi Nakagawa[1], Kuniaki Kihara[2]

[1] 金沢大・自然, [2] 金沢大・理・地球

[1] Natural Science and Technology, Kanazawa Univ, [2] Dept. of Earth Sci., Kanazawa Univ.

melanophlogite は化学式  $46\text{SiO}_2 \cdot 6\text{M14} \cdot 2\text{M12}$  ( $\text{M14} = \text{N}_2, \text{CO}_2$ ;  $\text{M12} = \text{CH}_4, \text{N}_2$ )、 $Z=1$  をもち、clathrate hydrate I 型構造をもつ silica を主成分とする鉱物である。この構造の特徴として Si、O よって形成された 2 つの cage、tetrakaidecahedron (M14) と pentagondodecahedron (M12) が存在し、その内部に気体分子を取り込んでいる。Zak(1972) は Chvaletice 産の結晶は正方晶系 P42/nbc であることが示した。また、Gies(1983) は、Mt. Hamilton 産の結晶は約 65 ° で低温型-高温型転移を示すことを見だし、200 ° での高温型の構造解析を行った (格子定数  $a=13.436(2)$  Å)。高温型では平均 Si-O 距離に関して silica によくみられるような Si-O 距離 (1.608 Å) よりも小さく (1.576 Å) また平均 Si-O-Si 角に関しては、それより ( $144^\circ$ ) より大きい ( $168.8^\circ$ ) (Brown & Gibbs 1969, Tossel & Gibbs 1978, Gies 1983)。

本研究まで低温型 melanophlogite の構造決定はなされていなかった。それは、室温において単結晶を見つけ出すことが困難であるからである。立方晶系の高温型から正方晶系の低温型に相転移するとき、低温型では高温型 (立方晶) の 2 つの軸が 2 倍となる超構造 ( $a=26.82, c=13.37$  Å) を取る。立方晶における 3 つの軸方向に任意に正方晶の c 軸をとることができるので、室温では双晶でのみ存在すると考えられていた。しかし今回、Mt. Hamilton (California) 産の melanophlogite から単結晶を見つけることができた。偏光顕微鏡下で明瞭な消光を確認できた。そこで、本研究では低温型 melanophlogite の構造決定と高温型との比較を行った。

まず、Ni フィルタにより単色化した CuK $\alpha$  線を用いて振動写真、Weissenberg 写真をとり、空間群は消滅則から Zak(1972) が示したとおり P42/nbc と決定した。Data collection は 4 軸自動回折計 (Rigaku AFC7s) を用い、加速電圧、加速電流はそれぞれ 50kV, 30mA で、graphite で単色化した MoK $\alpha$  を用い、 $0 < 2\theta < 50^\circ$  で  $h, k, l > 0$  とそのフリーデル対の 1/4 球の範囲を  $\omega/2\theta$  scan、scan speed=4°/min で行った。格子定数は  $a=26.818(2)$ ,  $c=13.365(1)$  Å である。構造精密化について、まず高温型から低温型への転移は立方晶の原子配置からわずかに変位することによって起こると仮定し、高温型の原子座標を  $2 \times 2 \times 1$  倍の単位格子に展開したものを低温型の各原子の初期座標とした。Si 席は 13、O 席は 25、G (気体分子) 席は 4 となった。その初期値と 200 ° における Gies(1983) の精密化を参考にし、非等方性温度因子までパラメータの精密化を行った。結果として  $R=0.0288$  ( $R_w=0.0427$ ) となった。得られた原子座標、非等方性温度因子から原子間距離、結合角、最小 2 乗変位を求めた。原子座標の初期値からの変位は Si よりも O の方が大きい。高温型の M14 席に対応した G1、G2、G3 席において、G3 席を囲む Si-O フレームワークは G1、G2 席のそれよりもかなり歪んでいる。それは、G1、G2 の席対称がそれぞれ -4、222 であるのに対して、G3 席の席対称が 1 であるからである。G4 席に関しては、あまり歪んでいない。平均原子間距離は 1.588(4) Å であり 200 ° でのそれ (1.576 Å) より大きい。また、平均結合角は  $159.4(3)^\circ$  であり、200 ° でのそれ ( $168.8^\circ$ ) より小さい。Si の最小 2 乗変位は 0.008 から 0.0177 (Å<sup>2</sup>) の範囲にありほぼ等方的である。一方、O の最小 2 乗変位は 0.011 から 0.102 (Å<sup>2</sup>) の範囲にあり、異方性がかなり大きい。O の最小 2 乗変位の主軸の大きさと Si-O-Si 角との相関はそれぞれのもっとも短い軸はほとんどないが、2 番目に長い軸ともっとも長い軸には正の相関が見られた。これは、より大きな最小 2 乗変位が大きな結合角を生み出すことを示している。また高温型の 03 席に対応した O 席では比較的 Si-O-Si 角が小さく、高温型の値に近い。03 席をのぞく残りの O 席では、Si-O-Si 角が大きく、またははっきりとした境界がなく、かなりばらつきが大きい。

Melanophlogite の低温-高温相転移は高温型の 01, 02, 04 に対応した O 原子の温度降下に伴う変位が大きく関わっており、その変位は熱振動の異方性から生じる Si-O-Si 角の変化に対応していると考えられる。