

melanophlogite と tridymite における原子無秩序と構造転移

Atom disorder and structural transitions in melanophlogite and tridymite

木原 國昭 [1]

Kuniaki Kihara[1]

[1] 金沢大・理・地球

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

melanophlogite は組成 $23\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_{12} \cdot 3\text{M}_{14}$ で示される鉱物である (M12 は 5 角 12 面体, M14 は 5 角形 12 枚と 6 角形 2 枚の合計 14 枚の面からなる 14 面体.) melanophlogite (MEP) は約 65 °C で alpha-beta 構造転移を示す. tridymite (TM) (SiO_2) のうち単斜晶系列 TM は室温で空間群 Aa であり (しばしば MC と略記される) 約 105 °C で斜方晶系相 (P212121, OP と略記される事がある) に転移する事が知られている. 本研究では MEP と TM の構造相転移機構について, 最近発表された構造データ (1,2) に基づいて考察した. それらによれば, MC-TM のユニットセルと O 原子の平均 2 乗変位 (MSD) は低温相 MC 領域では殆ど変化せず, 転移点において OP 相の該当する量に不連続に変化する. 一方, 低温型 (alpha) 正方 MEP (P42/nbc) の O 原子の MSD と c-軸長は温度上昇に伴って低温では少しずつ, 高温側では急速に立方高温相 (beta) (Pm-3n) の値まで上昇する (alpha-MEP は beta 相の $2 \times 2 \times 1$ 倍の超構造であり, 前者は後者の部分群. 後者から前者への変化は間接型強弾性変形に区分される.)

一般的なシリカ鉱物に比べて極めて大きな値を示す OP-TM と beta-MEP の O 原子 MSD は無秩序 (頂点共有からなる SiO_4 四面体の方位の無秩序) に起因する. しかし, 上述されているような 2 つの鉱物における対照的に異なる温度依存性は MC から OP (TM) への転移と alpha から beta (MEP) への転移機構の違いによってもたらされるものであるはずである. beta-MEP における無秩序は alpha-MEP の 12 種のドメインからなるものと考えられているが, 各種の温度依存性は同様な無秩序が既に alpha-MEP 内で部分的に生じている事を示すものであろう. 即ち, 無秩序の状態は温度に依存し, その上昇に伴って無秩序が少しずつ多くのドメインを巻き込むようになるのである. 一方, OP における O 原子無秩序は SiO_4 の 2 つの方位に対応するポテンシャルエネルギー極小について起る. この場合の SiO_4 からなる 3 次元骨格構造の変形は MC のそれと異なっており, 更に MC の全温度において全く無秩序は関与していない事に注意する必要がある. 結局, MEP の alpha から beta への転移 (は 2 次あるいは 3 重臨界的であり, 温度上昇に伴って優勢になる無秩序運動 (ポテンシャルエネルギー多重極小間の移動) によって駆動されると結論できる. TM の MC から OP への転移 (明瞭な 1 次転移) では, 秩序構造の MC が SiO_4 の 2 方向の無秩序配置に突然変化する, この時のドメインは MC 構造とは異なる構造 (変形の仕方が異なる) を持つ. シリカ鉱物などで良く見られる転移の 2 次に近いあるいは 3 重臨界的挙動は無秩序運動に起因しており, 無秩序度が温度に強く依存するために引き起こされると考える事ができる. alpha 相における多重極小間の無秩序運動は対称的に共存できるソフトモードによって推進される可能性のある事が石英の alpha から beta への転移では示唆されているが, MEP の alpha-beta 転移でも同様な無秩序運動が転移の駆動力となっている可能性が考えられる.

1) T. Hirose et al., J. Miner. Petrolo. Sci. 100, 55-69, 2005. 2) T. Nakagawa et al., J. Miner. Petrolo. Sci. 100, 247-259, 2005.