



# キータイト (SiO<sub>2</sub>) の結晶構造精密化

神崎 正美

岡山大学 惑星物質研究所

キーワード : keatite, SiO<sub>2</sub>, 構造解析

## 1. 背景と研究目的

キータイト(keatite または silica K)は、天然では1例しか報告がない稀な SiO<sub>2</sub> 多形の1つである(Keat, 1954)。一方、非晶質シリカの水熱合成実験からは比較的簡単に合成できるが、少しアルカリ元素の添加が必要である。密度的にはクリストバライトと石英の間に位置する。構造は Si1 席の SiO<sub>4</sub> が4回らせん軸に沿って作る鎖を Si2 席の SiO<sub>4</sub> が繋いで、3次元的ネットワークを形成する。結晶構造については単結晶 X 線回折法により報告されているが(Shropshire ら, 1959)、データの質の関係で O2 席の x, y 座標が精密化されていない。その後結晶構造の報告はなく、またキータイトの分光データもほとんど存在しない。著者は偶然キータイトを含む試料を合成したことから、キータイトのラマン・NMR 分光法によるスペクトル測定などを実施している。その研究の一環として室温でのキータイト結晶構造の精密化を行なった。

## 2. 実験内容

キータイトを含む試料は、Si と水を原料に水熱合成法で 1 kb, 600 °C で合成した。なお、Si と水を原料にキータイトを合成したという報告例はこれまでにない。共存相としては石英、クリストバライトと微量の未反応 Si である。測定代行でキータイトを多く含む試料の粉末 X 線回折測定 (室温) を実施して頂いた。その測定データに対して、RIETAN-FP を使って多相の Rietveld 解析を行った。精密化されたキータイト構造について DFT 計算と古典的 MD 計算も実施した。

## 3. 結果および考察

Fig.1 は得られたキータイトの結晶構造を示す。正方晶系で空間群は P<sub>4</sub>3<sub>2</sub>1<sub>2</sub>(または P<sub>4</sub>1<sub>2</sub>1<sub>2</sub>)である。構造は基本的には Shropshire ら (1959)のものとは大きく変わることはないが、O2 席の x, y が初めて精密化された。得られた構造から DFT 計算で構造の最適化を行ったところ、構造は変わらないが、体積が 7%近く増加した。振動計算からは 0 cm<sup>-1</sup> 近くにソフトモードと思われる振動モードが観察された。また、古典的 MD 計算からは温度を下げると直方晶系へと転移すること、室温においては2つの直方晶構造間を行き来していることが分かった。このようなシミュレーションの結果から、キータイトは2つの低温構造の間を揺らいでおり、今回の室温で得られた結晶構造はその時間平均を見ていると考えられる。これは高温石英と共通する振る舞いであるが、室温であることが興味深い。<sup>29</sup>Si MAS NMR 測定結果もそのような描像と調和的であった。低温で転移が予測されたので、今後低温での X 線構造解析を実施して、直方晶系キータイトの存在を実証する予定である。

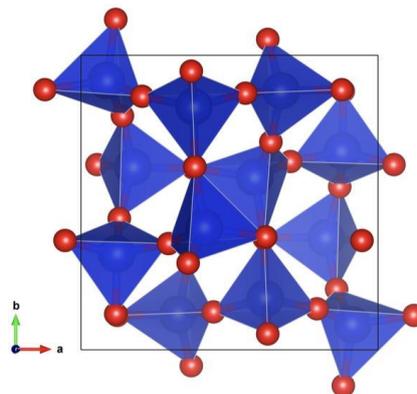


Figure 1. Refined crystal structure of keatite (SiO<sub>2</sub>) drawn by VESTA

## 4. 参考文献

Keat, P.P. (1954) A new crystalline silica, *Science*, 120, 328–330.Shropshire, J. et al. (1959) The crystal structure of keatite, a new form of silica, *Z. Krist.*, 112, 409–413.