



キータイト (SiO_2 多形) 低温相の結晶構造解析

神崎 正美
岡山大学 惑星物質研究所

キーワード：keatite, SiO_2 , 構造解析

1. 背景と研究目的

keatite は天然では稀な SiO_2 相であるが、Si を一部 Li+Al で置換した keatite- β -spodumene 固溶体を結晶化させたガラスは耐熱性材料として実用化されている。keatite のユニークな特徴として、室温から 300 °C で負の体積熱膨張率を示すことがあり (Keat, 1954)、耐熱性材料に使われる理由となっている。他の SiO_2 多形でも負やほぼゼロの体積熱膨張率を示すものがいくつか知られているが（例えば高温石英）、それらには転移があり、高温相が負や低い体積熱膨張率を示す。Keatite については Keat (1954) によって高温 X 線回折や DTA 測定が行われているが、室温から 1000 °C までで転移は観察されていない。 SiO_2 多形は温度による相転移を示すが、4 配位シリコンからなる SiO_2 多形で転移が知られていないのは keatite と高圧相の coesite のみである。

なぜ keatite は室温でも負の体積熱膨張率を示すのだろうか？申請者はこれを説明する仮説として、keatite の転移点は室温以下にあり、室温の keatite は高温相であると考えた。そこで keatite の振動計算を行ってみるとソフトモードが得られた。ソフトモードの変位方向に原子を移動させて、DFT で構造最適化をすると、元々の正方晶系から直方晶系の構造が得られた。また、古典的 MD 計算でも低温側で直方晶系に転移することが示された。転移点より高い温度の MD 結果を詳細に調べると、2つの等価な直方晶系構造の間を時間・空間的に揺れ動いており、平均構造として正方晶となっていた。高温石英と同様のモデルが提案されているが、室温でそのような揺らぎが生じ得るのは驚きである。しかし、転移の実験的証拠はまだない。そこで粉末 X 線回折測定で直方晶系の低温相が本当に存在するかどうかを調べた。転移温度が不明なので、今回は -100 °C で測定を行った。

2. 実験内容

昨年、keatite の室温測定を測定代行で実施して頂いた (2022D6024)。今回はその時使ったものと全く同じ試料を -100 °C で測定代行して頂いた。測定波長は 1.00083 Å である。その測定データに対して、RIETAN-FP を使って Rietveld 解析を行った。

3. 結果および考察

得られた -100 °C における回折パターンは室温のものときほど変わらず (2022D6024 の報告書参照)、予想される直方晶系 keatite のパターンではなかった。しかし keatite では説明できない非常に弱い余分なピークが複数観察された。それ以外では Rietveld 解析で特に変なところはなく、室温と同じ程度の R 因子に収束した。格子体積は室温よりも 0.2% 小さくなっており、室温以下で体積熱膨張率が正へ転じている。格子常数は、 a が室温よりも 0.04% 長く、 c は 0.27% 短くなっていた。Keat (1954) によると a 軸は負の線膨張係数を、 c 軸は正の線膨張係数を示すので傾向は同じであるが、 a 軸の線膨張係数が Keat データの低温への外挿よりもかなり小さくなっており、これが体積熱膨張率を正に転じさせた理由である。さらに格子常数の温度変化を詳しく調べる必要がある。構造パラメータについては室温と特に変化はなかった。今後、転移温度を別の方法 (DTA/DSC など) で確認することを計画しており、その温度が 150 °C 以上なら再度粉末 X 線回折測定を実施する予定である。

4. 参考文献

Keat, P.P. (1954) A new crystalline silica, *Science*, 120, 328–330.