

## ムライト結晶構造における無秩序構造の秩序についての研究

○長島啓、内田 希

長岡技術科学大学 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

## 【緒言】

ムライトは、結晶と言いながらもランダムな酸素欠陥が存在している。そのため、ダイヤモンドのような長距離秩序を持たない。このムライトという鉱物は、シリカとアルミナの相図で唯一安定に存在する物質で、その組成式は  $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$  ( $X$ : 単位格子当たりの酸素欠陥数、 $0.2 \leq X \leq 0.5$ ) である。天然でほとんど存在しないにもかかわらず、優れた熱的・機械的性質のため古くから陶器や、磁器などの焼き物の中に存在し、人類と付き合いの長い物質であると言える。最近では、先進セラミック材料として注目されてきている。しかし、その結晶構造は、現在に至っても完全に記述することが出来ていない。

ムライトの平均結晶構造 (Fig.1) は、 $c$  軸に沿って平行に  $AlO_6$  八面体鎖が並んでおり、この八面体同士を四面体  $AlO_4$  と  $SiO_4$  が架橋している。ムライト中に存在するランダムな酸素欠陥は、四面体  $AlO_4$  と  $SiO_4$  同士の結合をこわして、隣接する四面体  $AlO_4$  と  $SiO_4$  の架

橋酸素原子に新たな結合をつくって別の四面体  $AlO_4$  と  $SiO_4$  を形成する。その酸素欠陥の配列を高分解能電子顕微鏡で観測したところ、酸素欠陥がムライトの空間群である  $P6mm$  を逸脱した短距離秩序を有していることが報告されている。その様子を実際に電子顕微鏡で確認すると  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  の組成では、比較的規則正しい像が映し出されるのに対し、酸素欠陥を多く含む  $2Al_2O_3 \cdot 1SiO_2$  の組成になるとランダムな像になり、酸素欠陥の影響を受けていることが分かる。本研究は、ムライトの結晶構造に存在するこの酸素欠陥の無秩序な配列の「秩序」を解析することにある。

## 【方法】

$X$  線データをもとに考えられたムライト平均結晶構造をリファレンスとしてモデルをつくり、そのモデルの四面体  $AlO_4$  と  $SiO_4$  の位置をかえて、半経験的分子軌道法 (MO) で構造安定性を検討した。今回の実験では、酸素欠陥のない状態のムライトを用いて四面体  $AlO_4$  と  $SiO_4$  がどのような影響をもたらすのか確かめる。

使用するハミルトニアン PM6 (SCIGRESS MO Compact Ver1.0.6 富士通)。

## 【結果】

今後、さらに MO を用いてムライトのランダムな酸素欠陥を導入して結晶構造の詳細に解析していく。また、将来的に MO と MD (分子動力学法) を用いて、MO で微視的なモデル計算を行い、MD で巨視的なモデルを計算しようと考えている。

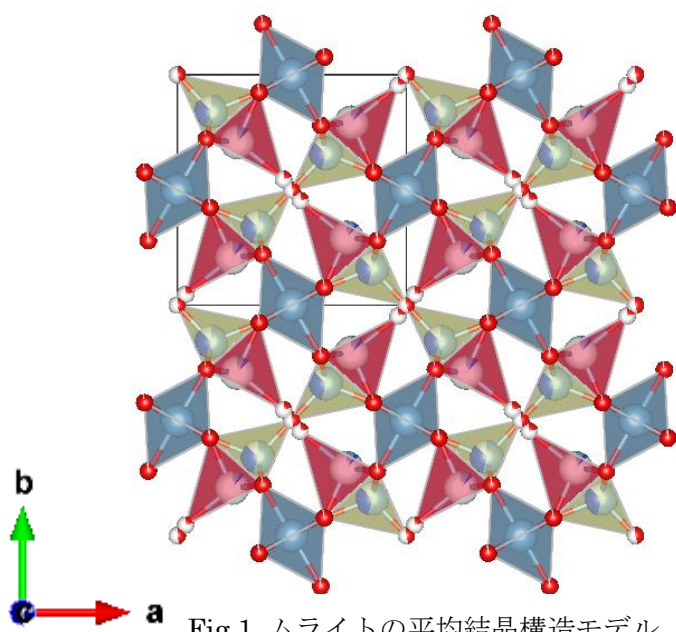


Fig.1 ムライトの平均結晶構造モデル