

SiO₂, GeO₂ 及び MnF₂ の弾性とポストルチル転移の MDMD calculation of elastic properties and post-rutile transitions of SiO₂, GeO₂ and MnF₂

土屋 卓久[1], 山中 高光[2]

Taku Tsuchiya[1], Takamitsu Yamanaka[2]

[1] 阪大理宇宙地球, [2] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Sci., Osaka Univ., [2] Dept. Earth and Space Osaka Univ.

<http://133.1.157.177/myhomepage/main.html>

フッ化物ルチル型化合物では陽イオンが高配位数をとる螢石型構造に直接転移するのに対して、酸化物ルチル型化合物では配位数変化を伴わない CaCl₂ 型構造に転移する事が明らかになってきた。理論的手段によっても、簡単な二体力モデルでさえこれらの相関係が再現できる事が示されている。本研究では MD 法によって SiO₂, GeO₂, MnF₂ の転移を再現し、弾性定数の温度圧力依存性を予測し、高压相が異なる理由を考察した。この際これらの物質の原子間モデルポテンシャルを新たに構築した。その結果、ルチル型構造の安定性を表わすパラメータが酸化物では正、フッ化物では負の温度依存を持つ事を見出した。

SiO₂ の高压多形であるスティショバイトのポストルチル転移は、地球のマントル科学において極めて重要である。そのためポストルチル相探索を目的として、これまで SiO₂ のみならずその高压アナログ物質を含め多くの高压実験が行われ、種々のルチル型構造をとる物質でポストルチル相が明らかになってきた。その結果、フッ化物では陽イオンが高配位数をとる螢石型構造に直接転移するのに対して、酸化物では配位数変化を伴わない CaCl₂ 型構造に転移するとまとめられる。また理論的手法でも第一原理的全エネルギー計算のみならず、簡単な二体力モデルを用いた分子動力学計算(MD)法においてさえこれらの相関係が正しく予言できる。本研究では酸化物とフッ化物でルチル型相が異なる高压相を持つ原因を、結晶化学的、固体物理学的立場から考察する。

特に SiO₂, GeO₂, MnF₂ の弾性特性に着目し、MD 法によってこれらの物質の転移を再現し、力学的格子安定性を計算した。この際これらの物質の原子間モデルポテンシャルを新たに構築した。ポテンシャルの関数形はいわゆる BMH 型を仮定し、ポテンシャルパラメータは実測の常温常圧での結晶構造のみならず弾性定数も再現するように最適化をおこなった。圧縮曲線及び相転移の計算には、温度圧力一定のアンサンブルを用いた。弾性定数は各温度・圧力下で温度圧力一定のアンサンブルで平衡化後、小正準集合で $e = -0.01$ の歪みを加える事により生じる応力を計算し、フックの法則に基づき算出した。

SiO₂, GeO₂, MnF₂ 共に実測と同様の約 55, 30, 7GPa でそれぞれポストルチル転移を生じた。結晶弾性論によれば、ルチル格子(正方晶, P42/mnm)の力学的安定性は弾性定数を用いて、 $c_{11}-c_{12}>0$, $c_{44}>0$, $c_{66}>0$, $(c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2>0$ のすべての条件を満たす事で示される。幾つかの過去の計算と同様に SiO₂ では $c_{11}-c_{12}$ の値が加圧と共に減少し、相転移圧近傍で $c_{11}-c_{12}>0$ の条件が破れ格子不安定化を生じた。また GeO₂ や MnF₂ でさえ同様に $c_{11}-c_{12}$ の値が加圧に伴い減少し、ルチル型結晶構造が高压下で不安定化する事が分かった。クリストッフェル方程式から高压下で弾性異方性(非調和性)が増大し、この不安定化が[110]方向に伝播する横弾性波速度の低下に反映する事が分かった。しかし高压相の格子安定性は CaCl₂ 型構造がルチル型構造と同一圧力で不安定化するのに対し、螢石型構造は常圧まで減圧しても格子不安定化を生じなかった。これは、ルチル-CaCl₂ 転移が 2 次転移で強弾性相転移の特徴を有するのに対し、ルチル-螢石転移が 1 次転移である事に対応する弾性特性の相違である。 $c_{11}-c_{12}=0$ となる圧力はルチル-CaCl₂ 転移では相境界を、ルチル-螢石転移ではルチル型相の高压準安定限界を示すものと解釈できる。従って MnF₂ の転移は過剰圧を含むと考えるべきである。また $c_{11}-c_{12}$ の値の温度依存性が SiO₂, GeO₂, MnF₂ という順に小さくなり、酸化物では正、フッ化物では負の温度依存を持つ事が予測された。この結果は $c_{11}-c_{12}$ の値の温度依存性により、転移を区別し高压相を予測できることを意味する。陽イオンサイズを示すポテンシャルパラメータを変化させ、イオン半径比と弾性特性の相関を調べた結果、イオン半径比が大きいほど $c_{11}-c_{12}$ の値が小さくなり、またその温度依存性も小さくなる事が分かった。