

Zn₂SiO₄ の相転移：第一原理計算による研究 Phase transitions in Zn₂SiO₄: first-principles study

神崎 正美^{1*}

KANZAKI, Masami^{1*}

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター

¹ Inst. Study Earth's Interior, Okayama University

Zn と Mg はほぼ同じイオン半径を持つが、その化合物は異なる構造を持つ。例えば Zn₂SiO₄ の常圧相は willemite であり、Zn の配位数は 4 である。相関係はかなり以前に調べられており、少なくとも 4 つの高圧相 (II, III, IV, V) が知られている。II 相と V 相については構造は既に知られており、V 相は変形スピネル構造を取るが、オリビンやスピネル相は見つかっていない。III, IV 相の構造については最近解明された (Liu ら, PCM, 40, 467, 2013)。しかし得られた III, IV 相の常圧での密度は低圧相の II 相よりも低く、III 相に至っては常圧相よりも低い。そのため、これらの 2 相が高温高压状態では別の構造であって、回収時に相転移したのではないかという疑いが生じてくる。本研究ではその点を調べるために第一原理計算を行った。

第一原理計算は擬ポテンシャルを使う Quantum-Espresso の pwscf コードを使った。既に知られている構造、予想される相を含め、12 の相を扱った。25 GPa まで 1 GPa 刻みで構造最適化計算を行った。その結果から 0 K でのエンタルピーを計算して、各相の安定性を調べた。

圧縮率を比較すると III 相が顕著に圧縮されやすいことが分かった。1 気圧では密度が最低であったが、I, II, IV 相を抜いて、21 GPa ではオリビン相とほぼ同じ密度となった。III 相の構造はオリビン構造から M 席の陽イオンを空いている 4 配位席に移動させたと見なせるため、圧縮における両相の比較は興味深い、圧力による構造変化について調べたところ、III 相の M1, M2 席に対応する空席は常圧下では体積が大きい、圧力とともに急激に減少し、21 GPa ではオリビン構造の M1, M2 席の体積とほぼ同じとなった。したがって、III 相の大きな圧縮率は空席の M1, M2 の圧縮によると考えられる。

III 相は 22 GPa で構造最適化中に「相転移」を起こして、Si の配位数 6、Zn 配位数 5 の未知高压構造となった。一方、IV 相は 12 GPa で相転移を起こして、Na₂SO₄ III 構造 (Cmcm) になった。この構造では Zn は 4 と 6 配位両方の席を占める。なお、AlPO₄ 等で同じ空間群の CrVO₄ 相があるが、この構造とは深い関係があり、Na₂SO₄ III 相から 4 配位 Zn を取り除くとこの構造が得られる。II 相では Zn は 4 配位であるが、I 相よりはコンパクトな構造であり、Si₃N₄ や C₃N₄ 高压相のモデル (w-II) としても知られている。II 相は 26 GPa において相転移を示し、スピネル構造が得られた。実は Si₃N₄ などのシミュレーションから、w-II からスピネル構造への転移は既に知られており、II 相で見られた相転移も同じメカニズム (酸素の BCC から FCC) であることが分かった。Zn₂SiO₄ のスピネル相は高压実験では得られていないが、II 相を DAC で圧縮することで準安定に得られる可能性が示された。

0 K でのエンタルピーを比較したところ、約 4 GPa までは willemite が安定で、4 GPa で II 相が安定となる。これは実験と一致する。III, IV 相についてはエンタルピーは常に高く、全ての圧力領域で安定相にはなり得ない。またオリビン相についても同様で、Zn₂SiO₄ でこの相が実験的に得られないことを説明する。約 11 GPa で II 相から Na₂SO₄ II 相が安定となる。Na₂SO₄ II 相では Zn は 4 と 6 配位両方の席を占める。約 13 GPa で V 相 (変形スピネル) が安定となる。V 相は実験的にもこの辺の圧力で安定である。約 16 GPa で III-HP 相が安定となる。実験的には V 相が高压側で ZnO(B1) と ilmenite-ZnSiO₃ に分解するので、実験的には III-HP 相は安定化しないと考えられる。

今回の計算では、III, IV 相が高压下で安定ではないことが明らかとなったが、一方で高压下で安定な相については明確な結論は得られなかった。エンタルピー的には Na₂SO₄ II 相が安定と示されたが、この相は III, IV 相から直接の転移では得られていない。Na₂SO₄ III 相は IV 相の圧縮で得られるが、エンタルピー的に Na₂SO₄ II 相より下にならない。しかしこれらの関係は、現在取り入れられていない振動の寄与などで変わる可能性は残っている。今後、QHA 計算や実物実験で解明していく予定である。

キーワード: Zn₂SiO₄, 相転移, 高压相, 第一原理, 転移メカニズム

Keywords: Zn₂SiO₄, phase transition, high pressure phase, first-principles, transition mechanism