

MgGeO₃多形の分子動力学計算

Molecular dynamics simulation of MgGeO₃ polymorphs

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.

MgGeO₃はMgSiO₃と類似の多形関係を持つことから、そのアナログ物質として極めて重要であり多くの研究例がある。今回は実験的には明らかにされていない、輝石型構造からイルメナイト型構造への高压相転移のメカニズム及びペロブスカイト型構造の安定性について分子動力学計算の手法を用いて解明を試みた。計算に先立ち原子間相互作用をBMH型2体中心力形式で記述し、各パラメータを静的格子エネルギー最小化(WMIN)法にて構造と体積弾性率に関して最適化した。単斜輝石型は30GPaでの造相転移後15GPaのせん断応力 σ_6 によりイルメナイト型とLiNbO₃型の混合構造へ転移した。またペロブスカイト構造は140GPaまでの全圧力範囲で安定となった。

[はじめに] MgGeO₃は地球内部物質として極めて重要であるMgSiO₃と類似の多形関係を持つことから、アナログ物質としてこれまで多くの研究がなされてきた。MgGeO₃には単斜輝石型(cpx、C2/c)、斜方輝石型(opx、Pbca)、高压型としてイルメナイト型(ilm、R-3)およびLiNbO₃型(R3c)の多形が知られている。最近コンドライト隕石中で衝撃変成により生成したと考えられる珪酸塩ilm(Akimotoite)が、母相であるopxとの間に特別な方位関係が発見された(Tomioka and Fujino 1999)。この事はopx-ilmの直接転移の可能性を示しており興味深い、そのメカニズムは明らかにされていない。またMgGeO₃ではMgSiO₃と異なりpv型相の存在はいまだ明確にされていない。Leinenweber et al. (1994)のX線その場観察実験によれば、23GPa以上でpv型相が安定であるが、減圧の際LiNbO₃型構造に逆転移するとしている。多くのABO₃組成の化合物がペロブスカイト型構造かLiNbO₃型構造をとる事が知られており、LiNbO₃-pv転移のメカニズムは興味深い。本研究ではこれらMgGeO₃の各多形構造を分子動力学(MD)の計算手法を用いて再現し、上記の2点に着目して計算を行った。

[分子動力学シミュレーション] 今回MgGeO₃多形のMD計算を行うために、エネルギー最小化(WMIN)法を用いて各相の構造と体積弾性率に関し原子間相互作用モデルの各パラメータを最適化した。原子間相互作用モデルは、クーロン、近接反発およびファン・デル・ワールスからなるBMH型2体中心力を用いた。MD計算には、MXDTRICL (Kawamura, 1996, JCPE #077), を用いた。クーロン力の計算にはエwald法を用い、三次元周期的境界条件を課した。運動方程式の計算にはVerlet法を用い、2fs/stepとした。初期構造として、これまでに得られている各多形のX線構造解析の結果を用いた。

[結果と考察] 300Kにおける静水圧縮計算の結果、opx型は20、35、50GPaで体積の不連続減少が生じた。20GPaの転移でcpx型と、50GPaの転移でilm型とほぼ同一の密度となり。cpx型は30GPaで体積の不連続減少を伴って高压状態に転移した。これらの転移でopx型、cpx型ともに拡散をまったく伴わずにGeイオンの4配位から6配位への配位数増加が生じたが、ilm型構造への転移は現れなかった。また、減圧過程で低压構造に逆転移した。cpx型の30GPa以上の構造では酸素イオンのccp配列がilm型中のhcp配列に近づくような酸素イオンの変位が生じた。そこで次にilm型に見られるような酸素イオンのhcp配列を実現させるためにさらに外部応力としてせん断応力 σ_6 を加えた結果、15GPa以上加えた場合、陽イオンのc軸方向の協同的なホッピングを伴ってほぼ完全なhcp配列が実現した。この結果生じた新しい構造は、酸素イオンに関してはilm型やLiNbO₃型と同じ配列で、陽イオン配列はilm型とLiNbO₃型が交互に繰り返されたものであった。この構造はilm型およびLiNbO₃型とほぼ同一の密度を持ち、常圧への回収が可能であった。

一方ilm型、LiNbO₃型は140GPaまでの静水圧縮の間、構造を維持しpv型への転移は生じなかったが、Leinenweber et al. (1994)の結果に基づくpv型を初期構造とした場合も常圧から140GPaまでのすべての圧力範囲で構造を保持しLiNbO₃型への転移を生じなかった。この結果はMgGeO₃においてもペロブスカイト型構造が比較的安定である可能性を示す。