

分子動力学法による ZnSiO<sub>3</sub> 輝石の高圧相転移High pressure phase transitions in ZnSiO<sub>3</sub> pyroxene by molecular dynamics simulation

# 神崎 正美[1]

# Masami Kanzaki[1]

[1] 岡大・固地研セ

[1] ISEI, Okayama Univ.

分子動力学法により ZnSiO<sub>3</sub> 輝石の常温高圧下での振舞を調べた。降圧過程で高圧型 C2/c から低圧型 C2/c への一次相転移が観察された。一方加圧過程においては低圧型 C2/c から P21/c 構造への一次相転移が観察され、これは可逆的であった。P21/c から高圧型 C2/c への転移は観察されなかったが、急激な加圧により低圧型 C2/c から高圧型 C2/c への転移が実現された。これらの結果から ZnSiO<sub>3</sub> は高圧下では P21/c または高圧型 C2/c 構造をとっていたと考えられる。それらの相が降圧過程で低圧型 C2/c に転移し、常圧下で観察されたのであろう。

<<はじめに>> Morimoto et al (1975)によると常圧に回収された ZnSiO<sub>3</sub> 単斜輝石は、C2/c の空間群に属し、beta 角が 111.4 度であり、他の Ca-free 単斜輝石と比較して異常に大きな体積を有することで特徴づけられる。一方最近の MgSiO<sub>3</sub> 輝石等の高圧その場観察によると、P21/c の単斜輝石が高圧下で beta 角が 102 度の C2/c 構造に転移することが示されている。これらのことから常圧下で観察された ZnSiO<sub>3</sub> 単斜輝石も、高圧下では高圧型 C2/c 相であったが、降圧過程で低圧型 C2/c 相に転移した可能性がある。この可能性を検討するために分子動力学法により ZnSiO<sub>3</sub> 輝石の高圧下での振舞を調べた。

<<計算方法>> ZnSiO<sub>3</sub> の分子動力学法計算には、東工大・河村による mxdtrici プログラムを使用した。ポテンシャルは Si, O については同じく河村による full ionic ポテンシャルを使い、Zn については Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> I, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> II, ZnSiO<sub>3</sub> cpx, ZnSiO<sub>3</sub> opx の各構造を再現するように決めた。

<<結果と議論>> 最初に Angel et al (1992)による MgSiO<sub>3</sub> の高圧型 C2/c 構造(室温, 7.9GPa)をそのまま使い、格子を固定したまま構造を緩和させた (T=300K, N=640)。このときの圧力は約 12 GPa であった。そこで圧力を 12GPa に設定し、NPT アンサンブルの計算を行ったが、構造は安定であった。この構造から圧力を 0.5GPa 刻みで 0GPa まで下げた。各圧力で 10000 ステップの計算を行った。2.5GPa でのシミュレーションでは、体積が急増し(約 8%)、beta 角も 102 度から 111 度へと急増した。0GPa まで降圧した相の構造は、Morimoto et al (1975)による C2/c 構造を 0GPa でシミュレーションした構造と一致した。したがって高圧型 C2/c から低圧型 C2/c への一次相転移が生じたと考えられる。これは Shimobayashi et al (1998)による MgSiO<sub>3</sub> 輝石のシミュレーションで観察された転移と同じである。

次に 0GPa の構造を、20GPa まで加圧した。5.5GPa において体積が急激に減少し(約 3%)、beta 角も 110 度から 109 度へと減少した。しかし 20GPa まで加圧しても、最初の高圧型 C2/c 構造へは戻らなかった。ここで見られた構造は、原子位置の解析から low clinoenstatite と同じ P21/c の構造であることがわかった。さらに圧力を上げて高圧型 C2/c への転移は観察できず、非晶質化した。一方 P21/c 構造を減圧すると、2GPa で元の低圧型 C2/c に転移した。つまり 300K においては、高圧型 C2/c から低圧型 C2/c への転移は非可逆で、P21/c から低圧型 C2/c への転移は可逆であった。現在 1000K での計算を行っているが、高圧型 C2/c から低圧型 C2/c への転移は非可逆のままである。

以上の計算では圧力を 0.5GPa 刻みで加圧していたが、0GPa から直接 20GPa をかけると、P21/c 相はバイパスされ、高圧型 C2/c 構造に転移した。これらの結果は P21/c から高圧型の C2/c へ転移の障壁が高いことを意味している。しかしこれは MgSiO<sub>3</sub> では P21/c から高圧型の C2/c への転移が室温で実際に観察されていることとは一致しない。現時点ではこれがシミュレーション側の問題なのか、それとも ZnSiO<sub>3</sub> では P21/c が実際に安定化するのか、は不明である。

ZnSiO<sub>3</sub> には斜方輝石も観察されているが、準安定とされている(Syono et al. 1971)。この相についても同様に計算を行った。常圧では密度が低圧型 C2/c よりも大きい、単斜輝石側の転移により、密度差が逆転するが、P21/c との密度差はわずかである。斜方輝石では圧力による相転移は見られないが、面白いことに対応する単斜輝石が転移を起こす圧力付近で圧縮率が高い。これは単斜輝石同様にこの圧力領域で歪な M2 多面体が効果的に圧縮されるためであろう。

以上の結果から、ZnSiO<sub>3</sub> は高圧下では P21/c または高圧型 C2/c 構造をとっていたと考えられる。それらの相が降圧過程で低圧型 C2/c に転移し、常圧下で観察された。この低圧相はその異常な体積から考えて準安定相であろう。しかし高圧下で P21/c と高圧型 C2/c のどちらが真に安定であるかはこの研究だけでは断定できない。実物の高圧その場実験を行う必要がある。またこの特異な C2/c から C2/c への一次相転移が、実物実験でも観察できるなら非常に面白い。