

高压下におけるクリストバライトへのヘリウムの固溶による体積及び結晶構造変化 Volume and crystal structure change due to He incorporation into cristobalite at high pressures

松井 正典^{1*}, 佐藤 友子², 船守 展正³

Masanori Matsui^{1*}, Tomoko Sato², Nobumasa Funamori³

¹ 兵庫県大理, ² 広大理, ³ 東大理

¹School of Sci., Univ. of Hyogo, ²Dept. of Earth and Planetary Systems Sci., Hiroshima Univ., ³Dept. of Earth and Planetary Sci., Univ. of Tokyo

我々は最近、ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光高压 X 線回折実験に基づいて、室温高压下でシリカガラスにかなり多量のヘリウムが固溶する (10 GPa で SiO₂ の 1 モルあたり He が 1 モル以上) こと、及びその際に、圧縮率が劇的に減少することを見出した (Sato et al., 2011; Shen et al., 2011)。続いて、シリカガラスと一部同様な構造を持っていると考えられているクリストバライトについても、同様に、室温高压下で多量の He が固溶することを見出した (Sato et al., 2012)。クリストバライト - He の系については、圧縮により、8 GPa 付近で新たな相が生成すること (cristobalite-He I と呼ぶ) 及び cristobalite-He I を 15 GPa 付近から減圧すると、7 GPa 付近で別の新たな相が生成すること (cristobalite-He II と呼ぶ) を見出した (Sato et al., 2012)。我々は今回、第一原理計算に基づいて、cristobalite-He I と II の両相について、それらの結晶構造と圧縮挙動、エネルギー的安定性、He 含有量を検討し、実測の X 線回折データと比較したのでそれらの結果を報告する。

計算は VASP (Kresse and Furthmuller, 1996) を使用し、密度汎関数法に基づく第一原理バンド計算を行った。電子構造計算は PAW 法 (Blochl, 1994) を、また電子の交換相関項については GGA 法 (Perdew et al., 1996) を用いた。結晶の対称性 (空間群) については、それぞれ実測あるいは仮定したものに固定して計算を行った。まず、クリストバライト (空間群 P41212) とクリストバライト II (P21/c) 及び He (P63/mmc) について、それらの構造と構造の圧力依存、エネルギー的安定性を計算により求め、可能な実測データ (Dove et al., 2000; Dera et al., 2011; Mao et al., 1988) と比較した。その結果、格子定数、原子間距離、角度とも、極めて良い精度でそれぞれの実測データが再現できることを確かめた。このことは、今回の第一原理計算が、クリストバライト - He の系に充分適用できることを示すものである。

クリストバライトは室温下で 1.5 GPa 付近でクリストバライト II に相転移する (Palmer and Finger, 1994; Dove et al., 2000 など)。ゆえに、まず He が高压下でクリストバライト II の格子に、空間群を保持した状態で (P21/c, Z = 8) 固溶すると仮定して計算を開始した。He の初期座標については、クリストバライト II の構造中の大きな空隙に配置すること、また、He の含有量については、SiO₂ の 1 分子あたり、0.5 モル及び 1.0 モルの He が固溶する 2 つのモデルを考えた。それぞれについて、いくつか可能な構造モデルを試み、それらのうち最もエンタルピーが小さいものを最終モデル (それぞれ model 1, model 2 と呼ぶ) として採用した。model 1 と 2 の構造は、Si と O 原子位置については、互いに良く似ていること、加えて、両モデルの平均構造をとると、得られた構造 (model 3 と呼ぶ) から求められる d 値と X 線回折強度が、Sato et al. (2012) が 8 GPa 以上の高压下で見出した cristobalite-He I の実測 X 線回折データを極めて良く再現することを確認した。また、計算に基づく減圧過程で、model 2 が菱面体格子を持つ構造に相転移する (model 4 と呼ぶ) こと、及び model 4 が、Sato et al. (2012) が減圧過程で見出した cristobalite-He II の実測の X 線回折データを極めて良く再現できることを確認した。

キーワード: クリストバライト, ヘリウム, 高压, 結晶構造, 相転移

Keywords: cristobalite, helium, high pressure, crystal structure, phase transition