

超高压下における14族二酸化物(CO₂, SiO₂, GeO₂)の 結晶構造の系統的探索

¹北大院総化, ²横浜市大院生命ナノ, ³北大院理, ⁴WPI-ICReDD

○名畑 壱志¹, 高木牧人², 斉田 謙一郎³, 前田 理^{3,4}

【序】地球深部のような超高压環境では数万気圧から数百万気圧もの圧力が岩石に加わっており、常圧では安定に存在できないような高密度の結晶構造が優勢となる場合がある。超高压下における結晶構造は化学的、地質学的観点から興味を持たれているが、地殻やマントル中のような高压環境を実験的に再現して解析することは難しく、超高压下で生じる特異な結晶構造を実験者の手で網羅的に収集することは困難である。そこで、結晶構造の予測には理論計算に基づく第一原理的なアプローチが有効だと考えられる。近年、人工力誘起反応 (AFIR) 法^[1]は周期系の反応経路探索に拡張され^[2]、圧力を考慮したエンタルピー面上での探索を行うことで任意の圧力下での結晶構造探索が可能となった^[3]。本研究では、地殻中で最も豊富に存在する酸化物である二酸化ケイ素 (SiO₂) に対し、1 気圧下及び 100 万気圧の超高压下における結晶構造探索を行った。また、同じ 14 族二酸化物 (CO₂, GeO₂) についても同様の探索を行い、結果を比較した。

【計算詳細】ユニットセル内に A₂O₄、A₃O₆ (A=C, Si, Ge) を含む組成を計算対象とし、結晶構造探索は乱数によりランダムに生成した初期構造から始めた。圧力の効果は圧力と体積の積をポテンシャルエネルギーに加えた関数 ($E + PV$) で考慮した。P = 1 atm および 10⁶ atm の各条件で結晶構造探索を行い、得られた構造を統合してさらに構造の最適化及び同一判定を行った。これらの結晶構造探索には GRRM プログラム開発者版に実装されている周期系に対応した PBC-AFIR 法^[2]を適用した。電子状態計算は、SIESTA プログラムを利用して PBE/DZP レベルの DFT 計算により行った。

【結果】CO₂、SiO₂、GeO₂ の各結晶について、1 気圧下において 219 個、102 個、148 個、100 万気圧下において 147 個、63 個、76 個の平衡構造 (EQ) をそれぞれ得た^[4]。図 1 に示すように、1 気圧下では EQ が広い体積領域に分布した (平均分散 0.194)。これに対し 100 万気圧下では高配位・高密度の EQ が狭い体積領域に分布した (平均分散 0.009)。さらに 1 気圧下の探索で得られた EQ に対し、1 気圧、10 万気圧、30 万気圧、60 万気圧、100 万気圧と圧力を段階的に上げて構造最適化を行い、100 万気圧下の探索で得られた EQ に対しては圧力を段階的に下げて構造最適化を行った。これらの結果を統合し、結晶構造の安定性の圧力依存性を調べたところ、実験的に知られている結晶相の安定性の傾向を定性的に再現できていることが確認できたほか、高压を掛けられた結晶はより高周期の元素の低压条件下における結晶に類似した振る舞いを示すことが観察された^[4]。

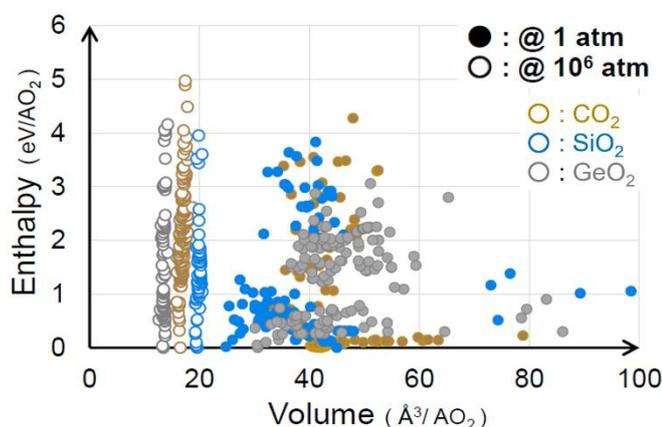


図 1. 各気圧条件下で得られた EQ の分布

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233–250 (2018).
- [2] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017).
- [3] M. Takagi, S. Maeda, *Acs Omega* **5**, 18142–18147 (2020).
- [4] **H. Nabata**, M. Takagi, K. Saita, S. Maeda, *RSC Adv.* **10**, 22156–22163 (2020).