準安定状態の MD 計算および実験系での原子論的議論

土屋卓久*・山中高光*

Atomistic Discussion of Metastable States from Viewpoints of MD Simulations and Experiments

Taku TSUCHIYA* and Takamitsu YAMANAKA*

Abstract: Comprehension of metastable states in the course of phase transition, decomposition, melting, crystallization is one of significant subjects in the solid state earth dynamics. The following categories in the electronic, atomic or lattice transformation must be taken into account for the metastable phenomena of the above structure changes; (A) kinetic factor such as nucleation rate, growth rate, rate of compression and depression, heating rate and reaction duration, (B) environmental physical and thermodynamical parameters. In addition to experimental approaches to clarify metastable states, atomistic computer simulations offer informations of the precursor phenomena of structure changes under the desired physical conditions. For an example of these calculations, present MD calculation simulates the mechanism of pressure-induced amorphization of GeO₂ and its polymorphic phase transformation of post-rutile phase under hydrostatic and nonhydrostatic conditions.

1. はじめに

固体地球のダイナミクスを議論する上で物質の安定性を理解することが欠かせない。それには物質の構造や相平衡などの静止系で考えることと異なり、平衡-非平衡、安定-準安定-不安定、定常-非定常、静的-動的などのそれぞれ異なった概念を導入し、観察する対象となる系の状態がこれらの枠組み中でどのように分類されるかを明確にする必要がある。これらの概念はともすれば混同して用いられがちであるが、各々異なる意味を有することは言うまでもない。準安定状態を定義する場合、以下に示すように微視的-巨視的という次元や観点から議論の対象も異なり、それに伴う現象も多岐にわたる。

A. 準安定座標

時間・空間軸：力学的や熱的(時間分割、時間変動、運動方程式)

エネルギー軸：エネルギー遷移(励起状態、活性化状態)

B. 物質移動の有無

物質とは：電子、原子、イオン、結晶子、磁区、副

粒子、粒子、結晶塊

移動とは：電子遷移、(超)流動、(超)伝導、拡散・無拡散、点欠陥、席交換・置換、融解、蒸発
変位空間：励起状態、配位子場、分子場、結晶学的席、格子間、粒界、界面・表面

C. 速度論から見た準安定パラメーター

遷移速度・遷移確率、質量作用、反応律速過程、反応次数、臨界現象(活性化状態量)、昇・降圧速度、昇・降温速度、伝導率、差応力、保持時間

D. 環境変化状態量(スピン系・電子系・格子系)

力学エネルギー(圧力差(差応力)、分圧、各種応力、張力)

熱エネルギー(系外熱活性、熱放射、熱対流)

電気エネルギー(電場勾配、圧電効果、焦電効果、光電効果)

化学ポテンシャル(イオン濃度勾配、イオン化ポテンシャル、電気陰性度差)

磁気エネルギー(磁場勾配、磁気スピン配向度)

E. 地球・惑星物質科学準安定現象(圧力誘起、熱誘起)

過渡現象(転移過程、変態前駆現象)

時間・空間秩序度と揺らぎ(ランダウの相転移古典理論、格子振動、変位度)

地球・惑星物質科学での圧力や熱誘起による準安定状態は、物質を取り巻く環境の変化に即応して物質がそ

1998年3月4日受理

* 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻
Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-16, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

の環境において平衡になろうとして変化する素過程の過渡現象や前駆現象として現われる状態である。その状態変化に構造相転移、分解、離溶、融解、結晶化など色々な構造変化という現象があらわれ、多くの報告や記載がなされてきた。微視的にはエネルギー・時間・空間の秩序度とそれらのゆらぎであり、その際物質系では準安定状態として、熱力学で定義される相が存在する場合、準安定相がある。その状態が十分な程度保存されていれば、空間的にはそれらにふさわしい拡大鏡で、時間的には時間分割、時間変動で観察や測定がなされてきた。またそれぞれについて観測された現象を理解するために多種多様な理論が構築されてきた。

固体地球科学での準安定状態に関する研究対象は、まれな場合を除けば、格子系の変位に関するものであり、それらは格子振動(フォノン)と電子の相互作用から生じる現象である。特に熱・圧力誘起による再配列型の転移、分解などの現象の理解は、いわば場を定義することによって生じる原子の秩序配列(構造)や変位(動き)についての理解と考えることができるであろう。これまで高压発生装置の進歩により、高温高压下での物質の構造研究や相平衡実験が精力的に行われ、熱力学的な安定関係が議論されてきた。また X 線や中性子線の散乱、回折、吸収実験と高压技術の一体化により高密度状態にある物質の基礎物性や、応力場での物質の構造転移、格子歪、変形などダイナミカルな研究がなされてきた。一方では粒子間ポテンシャルに基づき物質のダイナミカルな挙動を調べる分子動力学(MD)法や格子動力学(LD)法、また化学結合性を調べる分子軌道(MO)法などの理論計算の手法を利用して原子論的、電子論的立場からの高温高压状態での物質の構造及び物性のシミュレーションといった予察もなされている。

2. MD計算法の準安定状態の構造研究への応用

MD法を準安定状態の構造研究へ用いるメリットは、実験的には観測が不可能であるような

- (1)プロセスの過渡現象
- (2)時間変動
- (3)空間変位

に対し多くの有益な情報を与える点にある。

MD 計算法は多体系のダイナミカルな挙動を計算機上で再現する手法である。古典 MD 法は与えられた原子・イオンの粒子間相互作用を用い Newton の運動方程式を数値的に積分することにより、数100～数1000個の粒子を含む系の時間発展を計算する。粒子間相互作用は実測値をよく再現するように経験的に決定されるいわゆる経

験的ポテンシャルが用いられる。計算が実時間、実空間で行われることと有限の温度圧力という熱力学条件が再現できることが MD 法の特徴である。密度汎関数理論に基づく第一原理 MD 法は古典 MD 法に比べより一義的に相互作用を取り扱うが、計算の複雑化から多粒子系に対する実用性という面では古典 MD 法には遠く及ばないのが現状である。また再現性も古典 MD 法による計算結果の方が優れている場合が多い。

古典 MD法では相互作用を表現する関数は金属・共有結合性結晶・イオン結合性結晶などに対し最も簡単な2体力のみで構成されるものからより複雑な多体力項を用いたものや電子論的效果を考慮したものまで実に様々なモデルが構築されてきた¹⁾。それらの中でも鉱物をはじめとして多くの無機化合物などイオン結合性の強い物質に対し良い再現性を持つ Born-Mayer-Huggins型部分イオン性2体間相互作用モデル((1)式)が有効であり、研究例も多い。我々も GeO₂ 多形の MD 計算を行うにあたり、各イオン間の相互作用を(1)式で表現した。

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + f(B_i + B_j) \exp \left[\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j} \right] \quad (1)$$

(1)式の右辺の第1, 2, 3項はそれぞれイオン間の Coulomb 力、イオンの分散力による相互作用を表わす van der Waals 力、電子雲の overlap により生じる電子間反発を Born-Mayer 型指数関数で近似した近接反発力を(模式的に)表わしている。各項中の q , A , B , C はエネルギーパラメータで目的の物質を再現するように経験的に決定される。 f は単位合わせのための定数である。今回の計算のために著者らは独自にエネルギーパラメータの最適化を行い、GeO₂ の粒子間相互作用を決定した。この粒子間相互作用とこれを用いた GeO₂ 多形の計算について詳細は著者らによる文献²⁾を参照されたい。

3. 応用例

3.1 非晶質準安定状態の変態過程

圧力誘起非晶質変態は quartz型構造をとる物質(SiO₂, GeO₂, AlPO₄)などをはじめ多くの鉱物や無機化合物で生じることが分かっている³⁾。この変態は高压相への転移や分解の前駆現象として生じる。

quartz 型 GeO₂ を室温下で静水圧性を保ちながら加圧すると6.5-7 GPaで非晶質変態が生じる^{4), 5)}。得られた非晶質物質はかなり安定であり、ひとたび非晶質化した後はさらに加圧しても減圧してもあるいは加熱してもなかなか結晶化しないことが分かっている。quartz 型 GeO₂ は常圧高温で安定であり、常温常圧下ではそもそも準安定状態にあるから、この場合は準安定状態から別の準安定状

Fig. 1 Simulated equations of state and volume changes of the GeO_2 polymorphs with elevated pressure at 300 K. MD basic cells for these polymorphs contain 900 (300 Ge and 600 O) particles in this simulation. Obtained results about the quartz- and the rutile-type polymorph are in good agreement with previous experimental results of the quartz-^{6), 7)} and the rutile-type⁸⁾. The predicted amorphization pressure of the quartz-type also agrees with experiments^{4), 5)}.

Fig. 2 The simulated running Ge-O coordination numbers $n_{\text{Ge-O}}(r)$ of three GeO_2 polymorphs at 300 K. $n_{ij}(r)$ is calculated by integrating the pair correlation function $g_{ij}(r)$. This result shows that germanium ions in the pressure induced amorphous structure have an intermediate state between quartz like tetrahedrally and rutile like octahedrally coordinated states.

rutile 型両多形の圧縮過程の計算結果は実測値を良く再現している。また実測値の 6.5-7 GPa^{4), 5)}と極めてよく一致する 7.4 GPa で体積の不連続的減少を伴う quartz 型の非晶質変態が生じた。得られた非晶質は実測と同様に常圧下に減圧後も quartz 型構造や安定な rutile 型構造へ再結晶化せず構造を維持した。

非晶質の EXAFS の測定によりゲルマニウムイオンの配位数が非晶質化に伴い増加することが示された⁹⁾が、MD 計算によっても同様な結果が得られた。Fig. 2 は計算で得られた quartz 型、rutile 型そして非晶質中でのゲルマニウムイオンに対する酸素イオンの積算配位数を示したものである。非晶質中での配位数が 4 (quartz 型) と 6 (rutile 型) の中間的な 5.3 という値をとっていることが分かる。ここで積算配位数の値は MD セル内の全ゲルマニウムイオンに関する平均であるから、必ずしも 5.3 配位といった非整数配位のゲルマニウムイオンが存在するわけではない。

計算された非晶質の構造を観察することによりゲルマニウムイオンの配位数増加のメカニズムが分かる。Fig. 3 に quartz 型構造と得られた非晶質構造を示す。非晶質構造は 7.4 GPa で非晶質変態後 131000 ステップ (262 ps) 経過させた時点での構造のスナップショットである。非晶質構造は一見結晶のような周期性をもたないように見えるが、酸素イオンだけに着目して見ればいくつかツインドメインを形成し

態への変態ということになるわけである。

一方我々の MD 計算による $T = 300 \text{ K}$ における GeO_2 多形の静水圧縮過程の結果を Fig. 1 に示す。この計算は温度圧力一定の (NTP) アンサンブルで行われた。quartz 型、

ていて、その中では規則的に配列していることがこの図から分かるであろう。このドメイン中での酸素イオンの配列は体心正方 (body-centered tetragonal) 格子を形成している。Fig. 4 にこの BCT セルの模式図を示すが、

Fig. 3 The structure of quartz-type GeO_2 ($P3_221$) at ambient pressure (a) and a snapshot of the simulated structure of the pressure induced amorphous state at 131000 steps after amorphization at 7.4 GPa (b). These figures are projections to the quartz-type c plane. The large and the small circles indicate oxygen and germanium ions, respectively.

Fig. 4 The schematic picture of the oxygen body-centered tetragonal sublattice formed in the obtained amorphous structure. The white circles indicate oxygen ions. The gray and the black circles indicate fourfold- and sixfold-coordinated sites existing in the BCT lattice, respectively. The displacement of germanium ion along an arrow in the figure results in an increase in cation coordination number with amorphization

BCTセル中には図に示すようにもともとある4配位席のとなりに6配位席が存在する。この図とFig. 3の非晶質構造を見比べると幾つかのゲルマニウムイオンがBCT

副格子中の6配位席へ図中に矢印で示したように変位していることが分かる。

このような結果から我々は quartz 型 GeO_2 の非晶質変態による構造変化のメカニズムが次の2段階で理解されると考えている。①quartz型構造の不安定化により酸素イオンのパッキングがBCT格子へ変化。②BCT副格子が形成されたことによって新たに形成された6配位席に一部のゲルマニウムイオンが変位。ゲルマニウムイオンの配位数変化は、計算時間に依存せず観測結果と同様加圧することにより増加するという結果も得られた。70 GPaまで加圧するとほぼ全てのゲルマニウムイオンが6配位席へ移ったが、最終的に安定相である rutile型構造が形成されることはなかった。

ある温度圧力条件下で自由エネルギーが最小値(minimum)をとる

状態が安定相である。しかし良く知られるように固体は同一の温度圧力下でも準安定状態として複数の自由エネルギー極小(local minimum)状態を持つ。変態の活性化エネルギーの大小に関連して、ときとして安定相よりもむしろこのような準安定状態への変態が実現されるというのがいわゆる Ostwald step rule¹⁰⁾の示すところである。完全結晶のMD計算では格子エネルギーが極小値をとる状態が準安定状態として維持され易く、その状態での構造の再現が可能である。

3.2 結晶構造の力学的安定性の計算

結晶構造の力学的安定性はその弾性定数から議論することができる。 α -quartz型構造のような3方晶系結晶(点群 $32, \bar{3}m, 3m$)の場合、弾性定数は6種類($C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$)の独立な成分を持つ。MD計算では応力テンソルの各成分($P_{\alpha\beta}$)を(2)式のビリアル定理に基づき微視的な量の平均値から独立に計算することができる。

$$P_{\alpha\beta} = V^{-1} \left[\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \left\langle \sum_{i,j} (F_{ij}/r_{ij}) r_{ij} \alpha'_{ij\beta} \right\rangle \right] \quad (2)$$

$(\alpha, \beta = x, y, z)$

ここで m_i , $v_{i\alpha}$, F_{ij} , r_{ij} はそれぞれ粒子 i の質量, 粒子 i の速度の α 成分, 粒子 i, j 間に働く力の大きさ及び粒子 i, j 間距離である。初期条件としてMDセルに微小な歪を

Fig. 5 The simulated changes of the six independent elastic moduli components of quartz-type GeO_2 as a function of pressure at 300 K. Elastic moduli are calculated from the stress-strain relation at each pressure.

Fig. 6 The changes of the three parameters (B_1 , B_2 and B_3 in Eq. (3)) derived from elastic moduli with pressure. If the three parameters are all positive, the structure is mechanically stable at a given pressure. This result demonstrates that quartz-type GeO_2 becomes unstable near the amorphization pressure.

与え歪一定の(NVT)正準集合で MD 計算を行えば式(2)より歪に対応して発生する応力を計算できる。 C_{ij} は発生した応力と与えた歪とから応力-歪関係に基づき算出し

た、微小歪からは発生応力も小さくなるので、計算値の精度を上げるために非常に長時間の計算による時間平均が必要になる。そのためこれらの計算は計算結果が十分収束し応力と歪の間に線形関係が成り立っていることを確認した上で議論される。今回は系の初期緩和計算による平衡化後 60000 ステップの平均を結果として採用した。Fig. 5 にこうして得られた quartz 型の $T = 300$ K における C_{ij} の加圧による変化を示す。

結晶の弾性的なエネルギーに基づく Born の安定条件¹¹⁾によれば、結晶構造が力学的に安定となる条件が C_{ij} によって示される。3 方晶系の場合には、結晶構造の安定性が以下の 3 つの条件

$$B_1 = C_{11} - |C_{12}| > 0$$

$$B_2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (3)$$

$$B_3 = (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0$$

をすべて満足するかどうかで判断できる。得られた C_{ij} の値からこれら B_1 , B_2 , B_3 をプロットしたものが Fig. 6 である。 B_1 , B_2 は非晶質化が生じるまでの圧力範囲で常に正の値をとり構造の安定条件を満たすが、構造の剪断安定性に関連する B_3 が 2 GPa 程度から減少して非晶質転移圧近傍で負になる。この結果は quartz 型構造が加圧に伴い剪断の方向にソフト化し、その力学的不安定化により非晶質化が生じることを示す。高压非晶質変態は高压安定相の核形成及び成長という熱力学に一般的に考えられる相転移と異なり、低压構造が弾性的な限界に達し壊れる現象と考えられる。同様の結果が $\text{SiO}_2 \alpha$ -quartz に対する第一原理計算¹²⁾によっても得られている。

3.3 剪断力による構造の変形の計算

MD 法の利点の一つとして任意の応力場における構造研究ができることがある。たとえば高压下で 1 成分のみの剪断応力を制御して定量的に加えることは実験的にはほぼ不可能に近いので、MD 法ならではの可能となる例である。

応力場が働いている系は、静水圧縮では現われないような(準)安定状態への変態を生じることがある。たとえば空間群 $C2/c$ を持つ clinoenstatite や炭素の 6 方晶系同素体の hexagonal diamond の形成に対し非静水圧場の存在の重要性が示唆されている。前節の弾性定数の計算は、歪を与えることによって発生応力を計算したもので、歪一定のアルゴリズムを用いて行った。応力が(2)式から計算されることは前節に述べたが、逆に応力一定のアルゴリズムを用いれば応力テンソルを各成分ごとに独立に任意の設定値に制御することも可能である。このようにすれば静水圧のような等方的な加圧($P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$)のみならず、 $P_{xx} \neq P_{yy} \neq P_{zz}$ や $P_{xy}, P_{yz}, P_{zx} \neq 0$ といったような

Fig. 7 A snapshot of the simulated structure produced by imposition of shear stress σ_4 on quartz-type GeO_2 . This figure is a projection to the quartz-type a plane. The obtained structure is very similar to the rutile-type structure. All germanium ions change from fourfold- to sixfold-coordination states.

非静水圧条件の再現も可能である。次に非静水圧効果、特に剪断応力が quartz 型 GeO_2 の非晶質転移圧に対し及ぼす影響を計算した結果を紹介する。

$T = 300 \text{ K}$, $P = 6 \text{ GPa}$ (静水圧)で緩和計算を行った後、MDセルに剪断応力を 1 成分だけ課した。その結果静水圧縮における転移圧よりも低圧でありながら、どの剪断応力成分に拘わらず約 2 GPa 応力を付加することにより、静水圧縮の計算で得られたものと同様に酸素イオンが BCT 副格子をなす構造へと変化した。この結果は外力として剪断力を結晶に課した場合、非晶質転移圧が減少することを意味している。quartz 型の非晶質化が剪断不安定化に因ることを考えれば、剪断力は積極的に quartz 型構造の不安定化を誘起し非晶質化を促進させる効果を持つことになるので、この結果は理にかなったものであろう。非晶質化後さらに 15 GPa まで剪断応力を増加させると、非晶質状態がさらにつぶれて完全に原子配列が周期性を持たない状態が出現した。

3.4 quartz 型-rutile 型相転移の幾何学的関連性

MD計算では一般にX線構造解析等による構造データを初期構造として計算を開始し、系が平衡状態に達するまで初期緩和計算を行った後に構造や諸物性値等の計算を行う。しかしあえて初期緩和計算を行わず、さらに計算開始時に各粒子速度にランダムな摂動を加えることにより、平衡化を行ってから剪断力を加えた場合に比べ各原子が変位しやすいような状態をつくることことができる。これは人為的に転移の遷移状態を作り出して、相転移のエネルギー障壁(活性化エネルギー)を乗り越えやすくしていることに相当する。ここで与えた速度の摂動は系全体

としては Maxwell-Boltzman 分布を満足するものとした。

このようにして応力を加えることにより現われた構造は、プロセスの違いによる原子変位の増大から前節までで紹介してきた構造とは異なったものとなる。特に応力 $\sigma_4 (= P_{yz})$ を課した場合に Fig. 7 に示すように非常に興味深い rutile 型構造に非常に類似した構造が出現した。この構造は①すべてのゲルマニウムイオンが 6 配位をとっている、②酸素の 8 面体は図に示す面内で頂点を共有しあっている、③図と垂直方向には稜を共有し 8 面体の 1 次元的な鎖を形成している、という点で高压安定相である rutile 型構造と同一の特徴を持つ。この構造は加えていた応力をすべて解放した後も quartz 型や他の構造へ転移はせず、常圧下でも維持された。我々はこの計算結果が quartz 型-rutile 型転移において生じる rutile 型相核形成のメカニズムの一つの可能性と考えている。

Fig. 8 は計算開始から 100 ステップごとの構造のスナップショットで、応力 σ_4 による構造の変化の様子を描いたものである。300 ステップまでゲルマニウムイオンの配位多面体は 4 面体のみが存在するが、400 ステップで一部の Ge-O 距離が 8 面体として認識できる位置まで原子間距離が変化し、500 ステップですべてのゲルマニウムイオンが 6 配位となった。注目すべき点はこの 8 面体形成の一連の過程が連続的に進むことと、その際各イオンの相対的な変位はわずかで拡散を伴わないことである。quartz 型-rutile 型転移は一般に原子拡散を必要とする再構成型転移と考えられている。Fig. 8 のような幾何学的変化過程をたどれば、「再構成」という言葉からイメージされるよりも小さな変位で転移が生じ得ることが視覚的に確認できる。

この構造変化でもう一つ興味ある点として、元の構造と得られた構造との間の特別な方位関係がある。Fig. 7, 8 は元の quartz 型構造の a 面に構造を投影したものであるが、この面が新たに形成される rutile 型構造の c 面に対応している。このことはこの転移のメカニズムにおいて変化前、変化後の両構造が topotaxial な方位関係で結び付けられることを示している。

この相変化は 7 GPa (静水圧下で非晶質化が生じる圧力付近である) までの圧力ではたとえ常圧下であってもある程度 σ_4 を付加することで生じ、高压になるほど転移に必要な σ_4 は減少した。この転移機構はわずかな原子変位しか含まないけれども、転移を進行させるには駆動力として応力 σ_4 の付加が重要であることが分かった。

この計算が原子間の束縛をわざと緩めて行われたことを忘れてはいけない。したがって転移に必要とされた σ_4 の大きさや構造変化過程の時間などの絶対値は必ずし

Fig. 8 The sequence of snapshots of the simulated structural change of quartz-type GeO_2 by shear stress σ_4 at an interval of 100 steps up to formation of the rutile-like state. A simulated time step was set to 2.0 fs. These figures are projections to the quartz-type a plane. The transformation from the quartz-type to the rutile-like state occurs within very short time. It is noted that the process of the structural change and atomic displacements is sequential with respect to time. This stress-induced transformed structure can be recovered to ambient condition.

も現実において意味を持たないであろう。それにもかかわらず、これらの計算結果は quartz型 -rutile型転移における rutile型相核形成のメカニズムの可能性と転移に及ぼす σ_4 成分の重要性を示唆している。というのも現実的には温度効果や表面或いは格子欠陥の存在により原子の易動度は増大し内部応力も発生するであろうから、現実でもここで示した機構で quartz型 -rutile型相転移が進行しうるかもしれない。

3.5 二次転移への応用

SiO_2 の高压多形である stishovite相の高压相転移いわゆる post-stishovite 相転移は地球下部マントルでの SiO_2 の状態を知る上で昔から興味を持たれ、今まで α - PbO_2 型構造や fluorite型構造を初めとしてさまざまな候補が post相として挙げられた。近年 SiO_2 多形に対する高精度原子間相互作用決定の成功の末になされた MD 計算¹³⁾やダイヤモンドアンビル装置の実験技術の発達の結果なされた高压実験^{14), 15)}は一致して CaCl_2 型構造こそが post-stishovite相であるという結果を出した。第一原理的なエネルギー計算^{16), 17)}からも高压下で CaCl_2 型構造が rutile型や他の構造よりも安定となる圧力領域が存在することが示されている。

この相転移は Fig. 9 に示すように、rutile型構造において GeO_6 8 面体が c 面内で共同的にわずかに回転することにより生じ、各原子は拡散を伴わないと考えられている。そのため転移の際のエネルギー変化は小さく体積変化等に不連続性は現われない。すなわちこの転移は2次の変位型相転移である。一般的な変位型相転移に多く見られるようにこの相転移もまた圧力に関して可逆である。このため高压相の CaCl_2 型は常圧下にクエンチできない。我々は rutile型 GeO_2 の静水圧縮計算から GeO_2 においても同様の相転移の存在を予想している。転移の様子は Fig. 10の圧力による格子定数変化の計算結果から示される。rutile型 - CaCl_2 型転移は加圧時でも減圧時でもまったく同一の圧力で生じた。このように2次相転移の MD 計算では、先に述べた高压非晶質状態のような転移に関連して出現する準安定状態を生じない。

4. 結 論

物質の安定性は着眼する次元で、その持つ意味が異なる。電子論的なミクロな現象から、結晶の組織変化などマクロな観点での議論まで非常に幅広い。いずれにおいても各次元での介在するエネルギー項を考慮して議論

Fig. 9 The mechanism of the rutile-to- CaCl_2 -type transition. The upper and the lower structure are the rutile-type structure ($P4_2/mnm$) and the CaCl_2 -type structure ($Pnnm$), respectively. These figures are projections to the rutile-type c plane. This figure demonstrates that co-rotation of each corner-sharing octahedron in the rutile-type c plane accounts for the structural change of this phase transition.

Fig. 10 The simulated changes of the lattice parameters of rutile-type GeO_2 with pressure at 300 K. The split of a and b axis results from a rotation of octahedra shown in Fig. 9. These changes are sequential and reversible with respect to pressure.

がなされる。物性変動はフォノン、マグノン、エレクトロンなどの色々なエネルギー量子の状態変化で説明される。その場合準安定状態の議論はそれらを制御する因子(電子・磁気スピン・格子間ポテンシャルやそれらの相互作用)の揺らぎとしてとらえられる。その結果生じる質点の空間分布の変化、時間変動から誘発される諸物性の変化がそれらに対応する検出器で観測される。実験系では問題とする次元に対応する何らかのエネルギー(波長)変動を観測することになる。

観測された結果に対して、色々な次元での変動はそれぞれの運動論、速度論を導入して解釈される。物質の構造の変化、(相転移、分解、融解、各種反応など)の機構、プロセスの理解として準安定状態を把握することは重要であり、多くの実験がなされてきた。またそれらと相補的な手段としてMD, MO, LD法などの計算機科学がある。

本稿では中でも MD計算という手法に着目し、相転移に関連して生じる準安定状態について GeO_2 の quartz型および rutile型の圧力誘起構造相転移を通して紹介してきた。低圧相を高圧相の安定領域まで加圧すると原子を再配列するのに十分な要因(熱エネルギーなど)があれば当然高圧相への相転移が進行する。しかしそのような要因が存在しないか不十分であるようなときには、高圧相核成長のための原子の再配列が抑制されるため相転移はなかなか進まない。しかしさらなる加圧によりいずれ低圧構造は力学的に不安定化し構造を維持できなくなる。つまり結晶構造は限界に達するが熱力学的に安定な高圧相も成長できないという状態が出現する。圧力誘起非晶質化はそのような結果準安定的に生じる、相転移の前駆現象或いは過渡現象であると考えられる。

結晶と異なり高圧非晶質の構造は、X線構造解析などの手段によって実験的に明らかにすることが極めて困難である。MD計算は結晶を構成する原子の挙動を個々の原子レベルで調べることが可能であり、非晶質の構造や非晶質化のメカニズムを微視的レベルから類推理解するのに大変有効な手段である。

謝辞: 本研究において MD計算を実行するにあたり原子間相互作用決定方法は九州大学理学部の松井正典先生にご教授いただいた。また本研究で用いたMD計算プログラムは東京工業大学理学部の河村雄行先生のご提供によるものである。両氏にはその他、MD計算に関してのみならず研究を遂行する上で常に非常に有為な助言や甚大なお協力を賜った。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) Kawazoe, Y., Mikami, M. and Ohno, K. (1996): コンピュータ・シミュレーションによる物質科学. 共立出版.

- 2) Tsuchiya, T., Yamanaka T. and Matsui, M. (1997): Molecular dynamics study of the crystal structure and phase relation of the GeO₂ polymorphs. *Phys. Chem. Minerals*. in press.
- 3) Yamanaka, T. and Tsuchiya, T. (1997): Mechanism of pressure-induced amorphization. *Z. Kristallogr.*, **212**, 401–410
- 4) Wolf, G. H., Wang, S., Herbst, C. A. and Durben, D. J. (1992): Pressure induced collapse of the tetrahedral framework in crystalline and amorphous GeO₂. In: Syono, Y. and Manghnani, M. H. (eds.) *High-Pressure Research*. TERRAPUB, Tokyo, pp. 503–517.
- 5) Yamanaka, T., Shibata, T., Kawasaki, S. and Kume, S. (1992): Pressure induced amorphization of hexagonal GeO₂. In: Syono, Y. and Manghnani, M. H. (eds.) *High-Pressure Research*. TERRAPUB, Tokyo, pp. 493–501.
- 6) Glinnemann, J., King Jr., H. E., Shulz, H., Hahn, T., Placa, S. J. L. and Dacol, F. (1992): Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure. *Z. Kristallogr.*, **198**, 177–212.
- 7) Kawasaki, S., Ohtaka, O. and Yamanaka, T. (1994): Structural change of GeO₂ under pressure. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 531–535.
- 8) Hazen, R. M. and Finger, L. W. (1981): Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 143–151.
- 9) Itie, J. P., Polian, A., Calas, G., Petiau, J., Fontaine, A. and Tolentino, H. (1989): Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO₂. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 398–401.
- 10) Casey, W. H. (1988): Entropy production and the Ostwald step rule. *J. Phys. Chem.*, **92**, 226–227.
- 11) Born, M. and Huang, K. (1954): *Dynamical theory of crystal lattices*. p. 142. Oxford Univ. Press.
- 12) Binggeli, N., Keskar, N. R. and Chelikowsky, J. R. (1994): Pressure-induced amorphization, elastic instability, and soft modes in α -quartz. *Phys. Rev., B*, **49**, 3075–3081.
- 13) Matsui, Y. and Tsuneyuki, S. (1992): Molecular dynamics study of rutile-CaCl₂-type phase transition of SiO₂. In: Syono, Y. and Manghnani, M. H. (eds.) *High-Pressure Research*. TERRAPUB, Tokyo, pp. 433–439.
- 14) Tsuchida, Y. and Yagi, T. (1989): A new, post-stishovite high-pressure polymorph of silica. *Nature*, **340**, 217–220.
- 15) Kingma, K. J., Cohen, R. E., Hemley, R. J. and Mao, H. (1995): Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressure. *Nature*, **374**, 243–245.
- 16) Cohen, R. E. (1992): First-principles predictions of elasticity and phase transitions in high pressure SiO₂ and geophysical implication. In: Syono, Y. and Manghnani, M. H. (eds.) *High-Pressure Research*. TERRAPUB, Tokyo, pp. 425–431.
- 17) Dubrovinsky, L. S., Saxena, S. K., Lazor, P., Ahuja, R., Eriksson, O., Wills, J. M. and Johansson, B. (1997): Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase in silica. *Nature*, **388**, 362–365.