

Evaluation of High-Pressure Elastic Constants of Crystalline SiO₂ from First-Principles Calculations

Hajime KIMIZUKA, Shigenobu OGATA and Yoji SHIBUTANI

1 はじめに

ポアソン比は弾性体の変形挙動を記述する上で重要なパラメータであり、材料の引張り変形における縦ひずみに対する横ひずみの比として定義される。通常は引張り伸張に対して垂直方向の収縮が観測されることからほとんどの材料においてポアソン比は正の値となることが知られている。一方でポアソン比が負を示す材料は天然、人工物の双方において存在し、外力に対して形状を維持したまま膨張収縮する性質を有することからその弾性特性はゴム材料と対極的である。そして近年、このような特異な力学特性を利用した機能性材料の開発に期待が寄せられている。研究対象の物質としては高分子、無機酸化物、金属元素、合金、複合材料等多岐に渡り、衝撃吸収材、耐破壊・耐応力材料、充填・固定材等への応用が考えられている [1, 2, 3].

本研究においては、負のポアソン比の現実モデルとして重要な情報を含む水晶 (quartz) およびクリストバライト (cristobalite) 等の SiO₂ 結晶に対して原子構造と弾性特性を主とした機械的性質との関連性を解明するため、第一原理計算を用いて独立した弾性定数全てを算出し、高圧下での圧縮変形に伴う微小構造の変化と負のポアソン比の発現との関連性を評価する。

2 シミュレーション手法

α -水晶および α -クリストバライトの体積圧縮に伴う変形挙動、および弾性特性の変化を調べるために VASP コード [4] において実装されている第一原理計算法を適用した。手法としては、局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation) がなされた密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) を使用し、交換相関ポテンシャルに対しては、Ceperley-Alder [5] によって提案された LDA の関数形について Perdew-Zunger [6] によりパラメータ化されたものを用いた。波動関数は平面波により展開し、電子と原子との相互作用には Projector Augmented Wave (PAW) 法 [7, 8] を用いて目的の圧力下で全エネルギーの最小化の計算を行った。

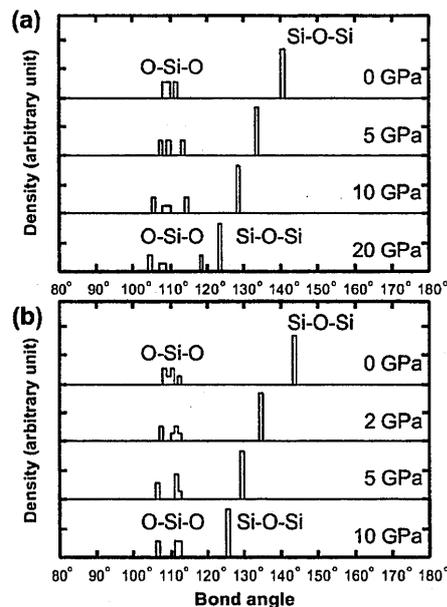


Fig. 1: Bond angle distribution functions for the O-Si-O and Si-O-Si angles in (a) α -quartz and (b) α -cristobalite, plotted against volume.

なお系の体積圧縮を模擬するに当たっては格子の緩和の際に静水圧を印加することとし、0.5-1.0 GPaを増分として0 GPaから20 GPaまで圧力を段階的に増加させることにより計算を実行した。更に弾性定数の全成分を計算するために、単位格子に対して各々が弾性定数の各成分に対応するようなアフィンひずみを課し、その後格子を固定したまま原子を緩和した。

3 結果および考察

3.1 体積圧縮に伴う変形挙動

DFT 計算により、水晶およびクリストバライトの体積圧縮に伴う結晶構造の変形過程を調査した。 α -水晶および α -クリストバライトの各圧力下における原子結合角の分布を Fig. 1 に示す。ここで水晶、クリストバライト等の SiO₂ 結晶において Si は SiO₄ 四面体構造の重心に位置しており、 \angle O-Si-O は四面体内部

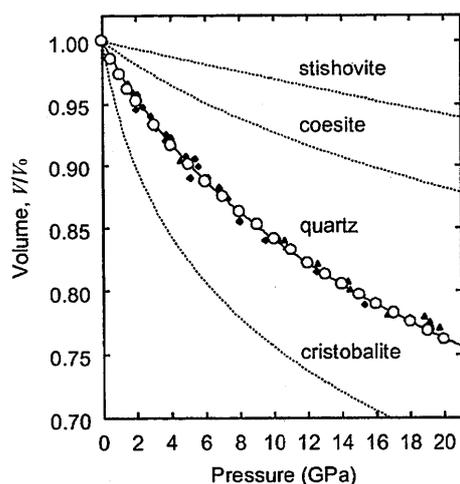


Fig. 2: Pressure evolution of the unit-cell volume of α -quartz. The open circles represent data from the DFT calculations, and the solid curve is the best-fit Birch-Murnaghan equation of state with parameters $K_0 = 37.7(3)$ GPa and $K'_0 = 4.9(1)$. Solid symbols represent the x-ray diffraction data.

における結合角を, \angle Si-O-Si は四面体同士の連結角を表す. Fig. 1 を参照すると, 水晶, クリストバライトの双方において \angle O-Si-O 分布は 10 GPa 付近までその中心位置は変化せず, 20 GPa まで加圧が進むとピークが 2 つに分割されることがわかる. これは四面体構造自体にゆがみが進行していることを示しているが, 結晶構造を確認すると Si-O 間は 4 配位のまま変化しておらず, 0~20 GPa の圧力領域において四面体構造は維持され続けていることが確認された. また \angle Si-O-Si 分布においては, 圧力が増加するに従いピークは狭角側に移動している. これは SiO_2 結晶の骨格構造が四面体構造を保持したまま柔軟に変形し, 骨格構造内の空隙を埋める形で圧縮が進行していることを表している.

また DFT 計算により得られた水晶およびクリストバライトの圧縮過程における圧力-体積の関係を 3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式にフィッティングした (Fig. 2). その結果, 零圧力における体積弾性率とその圧力勾配 (K_0 および K'_0) は水晶については $K_0 = 37.7(3)$, $K'_0 = 4.9(1)$, クリストバライトについては $K_0 = 8.8(3)$, $K'_0 = 10.8(4)$ と算出され, これらの値は実験値とも良く一致することが確認された.

3.2 高圧下での弾性定数の変化

α -水晶および α -クリストバライトについて, 零応力下における弾性定数 (C_{ij}) を DFT 計算により算出した. また同時に水晶に関しては 0~20 GPa, クリス

トバライトに関しては 0~10 GPa における高圧下での弾性定数を評価した. 更にこれらの結果を用いて Voigt-Reuss-Hill 平均による体積弾性率 (K), 横弾性率 (G), ポアソン比 (ν) を求めた.

α -水晶に関して常圧下における弾性定数値は実験値とも非常に良く一致し, また体積圧縮に従いバルク成分である C_{11} および C_{33} が著しく増加するのに対して, シア成分である C_{44} および C_{66} はほぼ一定である傾向が見られた. 結果として横弾性率は体積圧縮に伴いほとんど変化を示さない一方, 体積弾性率が大幅に増加することが確認できた. またポアソン比は常圧下において等方体平均として 0.13 を示し, 通常の物質と比較して低い値を示すことが DFT 計算の結果からも確認されたが, 体積弾性率の増加に従いポアソン比も増加して高圧下では 0.33 まで増加する挙動が明らかにされた.

一方, クリストバライトにおいては水晶の場合と同様に常圧下における弾性定数値は実験値と非常に良く一致し, 更に零応力下においてクリストバライトにおけるポアソン比は負を示すことが分かった. また体積圧縮に伴い C_{11} および C_{33} は急激に増加する一方, C_{44} の増加は緩やかであり, また C_{66} は緩やかに減少することが確認された. 結果として横弾性率は体積圧縮に従いほぼ一定であるものの体積弾性率は増加することから, ポアソン比は 2 GPa 付近で零を示し, 更に加圧が進むにつれて正の値を示すようになることが予想された.

今回の DFT 計算による弾性特性の体積依存性の結果から, SiO_2 結晶における負のポアソン比の発現の機構として結晶の骨格構造の幾何形状ならびに系の膨張収縮に伴う断熱ポテンシャル面の特長変化が主要な働きをしていることが推測された.

参考文献

- [1] R. S. Lakes, *Science*, **235** (1987) 1038-1040.
- [2] K. E. Evans, M. A. Nkansah, I. J. Hutchinson and S. C. Rogers, *Nature (London)*, **353** (1991) 124.
- [3] K. E. Evans and A. Alderson, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 617-628.
- [4] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 11169-11186.
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566-569.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5048-5079.
- [7] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953-17979.
- [8] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 1758-1775.