



**Mr. Saito Nakagawa**  
Master Student (M1)  
Geodynamics Research Center

**2021.11.05 (Fri.) 16:30 ~**

## Venue: Zoom

A link will be sent @grc-all within 30 minutes before the beginning of the seminar.

## **Thermodynamic stability and crystal chemical properties of the $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ -type structure in $\text{SiO}_2$**

$\text{SiO}_2$ における $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造の熱力学的安定性と結晶化学的特徴  
Tsuchiya and Tsuchiya (2011)により、新たな $\text{SiO}_2$ 高圧安定相として9配位 $\text{SiO}_9$ 多面体からなる $\text{Fe}_2\text{P}$ 型構造が発見された。 $\text{Fe}_2\text{P}$ 型構造は、4配位多面体からなる $\alpha$ -石英構造をc軸圧縮することにより、6配位多面体からなる $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型中間構造を経由する直接的変化過程を通して得られることが示されている。 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造は、構造変換経路において $\alpha$ -石英や $\text{Fe}_2\text{P}$ 型構造と直接的関係があるにもかかわらず、現状では物性の詳細は不明である。そこで本研究では、高温高圧条件下における $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型 $\text{SiO}_2$ 相の安定性及び物性を明らかにすることを目的とする。手法として密度汎関数理論に基づく第一原理格子動力学法と準調和近似を組合せて有限温度自由エネルギーを計算し、 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造の熱力学的安定性や結晶学的特徴を調べた。有限温度ギブス自由エネルギーを比較した結果、4000 Kまでの温度において $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造は準安定相であることが分かった。 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造は小さいLi席と大きいZr席の2種類の陽イオン席を持つが、 $\text{SiO}_2$ の場合は、大きさの異なる2種類の陽イオン席を単一のSiが占有する。このことが、 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造が $\text{SiO}_2$ では安定化しない主な原因であると考えられる。

一方で、過去に静的及び動的高圧実験により $\text{SiO}_2$ において $\text{Fe}_2\text{N}$ 型構造を持つ準安定相の合成に関する報告がある。この $\text{Fe}_2\text{N}$ 型構造は $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造においてLi席とZr席が同一の元素で占有された構造に対する名称であり、既に $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造の合成例が存在する可能性がある。

また、 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型構造は $\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$ 組成を持つ高圧安定含水ケイ酸塩であるPhase Dと類似した構造を持つ。Phase Dの場合は大きなMgイオンがZr席を占有することで安定相となり、 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ 型 $\text{SiO}_2$ では2種の陽イオン席の両者をSiイオンが占有することで準安定相になるという関係性も見いだされた。

**Keywords:**

- 1.  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ -type  $\text{SiO}_2$
- 2. Two different size of cation sites
- 3. Metastability