文章编号：1000-5773(2006)03-0285-06

β-MnO_2 高压相的从头计算模拟*

李玉娟[1]，巫 翔[2]，秦 善[1]，吴自玉[2]

(1. 北京大学地质学系，北京 100871；
2. 中国科学院高能物理研究所同步辐射室，北京 100049)

摘要：基于密度泛函理论(DFT)，用完全势能线性缀加平面波方法(FPLAPW)计算模拟了 MnO_2 的同质多相变体(金红石型结构、$CaCl_2$ 型结构、黄铁矿型结构)，通过计算，预测了 β-MnO_2 在 5 GPa 时从金红石型结构转变为 $CaCl_2$ 型结构，在 20 GPa 时进一步转变为黄铁矿型结构。另外，还总结和比较了几种金红石型结构二氧化物的压致相变特点，得出第Ⅳ主族元素的金红石型结构氧化物有很好的规律性，发生的相变序列基本一致；并随着金属阳离子半径的增大，发生相变的压力值也相应地递减，各氧化物的体积模量值相应地减小。

关键词：从头计算；金红石结构；二氧化锰；压致相变
中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

$MgSiO_3$ 是上地幔主要的矿物之一，但是在下地幔是否稳定存在仍存在很大的争议[1]。高压实验研究[2]表明，在 58～85 GPa(下地幔压力)时 $MgSiO_3$ 是不稳定的，它将分解成为方镁石(MgO)和斯石英(SiO_2)。而 Andrault 等[3]则认为，只要下地幔有多余的 MgO 存在，MgO 就会和 SiO_2 生成$MgSiO_3$。Oganov 等[4]的计算模拟也表明，$MgSiO_3$ 在下地幔是稳定存在的。可见下地幔主要矿物 $MgSiO_3$ 的稳定性与 SiO_2 相的结构形式和自由能息息相关[5]，所以斯石英的高压结构受到了广泛的研究。现有的实验[3,6-8]和理论计算[9-10]结果表明，斯石英的高压相变序列为：金红石结构→$CaCl_2$ 结构→α-PbO_2 结构→黄铁矿结构，即 $P4_2/mnm \xrightarrow{50\ \mathrm{GPa}} Pnnm \xrightarrow{85\ \mathrm{GPa}} Pbcn \xrightarrow{268\ \mathrm{GPa}} Pa\bar{3}$。同时与斯石英同构的氧化物高压行为也受到重视，如 GeO_2[7,11-13]、β-MnO_2[14-16]、RuO_2[17-19]、SnO_2[20-21]和 PbO_2[20-22]。通过与斯石英的高压行为比较(表 1)，发现它们的相变序列基本一样，但相变压力值却差别很大，比如 RuO_2[17]在 13 GPa 时就可以转变为黄铁矿型结构，而要获得黄铁矿型结构的 SiO_2，则压力要达到 200 GPa[8]以上，这在目前国内实验条件上存在很大的困难。从另外一方面，在相对较低的压力条件下，通过对与 SiO_2 同构的氧化物的高压行为的研究，可以间接地推断 SiO_2 的超高压相的结构与性质。

作为与斯石英同构的一种，β-MnO_2(软锰矿)是最普通的锰氧化物矿物。然而，对 β-MnO_2 高压结构所进行的研究工作比较少，而且存在争议。最初，Liu[16]在 1 000 ℃、22～25 GPa 压力范围内发现，金红石型结构的 MnO_2 转变为立方相(未给出相变后的具体空间群)；另外，Haines 等[14]通过同步辐射 X 射线衍射对合成的金红石型结构 MnO_2 进行常温高压条件下的结构相变研究，认为在 0.3 GPa 时样品转变为 $GaCl_2$ 结构，在 46 GPa 时少量的样品转变为黄铁矿结构；而李秀芳[15]也利用同步辐射技术对金红石型结构的 MnO_2 进行常温高压下的结构研究，通过比较 d 值与压力的关系以及 a 轴的压缩率变化

* **收稿日期**：2005-09-09；**修回日期**：2005-12-13
基金项目：国家自然科学基金(40272023)
作者简介：李玉娟(1981—)，女，硕士研究生，主要从事金红石型结构氧化物的压致相变研究. E-mail：yujuan521@pku.edu.cn
通讯作者：巫 翔，男，博士，主要从事极端条件下物质结构相变的研究. E-mail：wuxiang@ihep.ac.cn

行为推断,其在 6 GPa 左右发生结构相变,并进一步地推测在 6～15 GPa 时 MnO_2 转变为单斜晶系结构。因此,对金红石型结构 MnO_2 在高压下的结构变化还没有一个清晰的认识。

基于上述认识,本工作利用 Linux 下的 WIEN2K 软件[27],对 β-MnO_2 的高压结构进行了从头计算模拟。基于密度泛函理论(DFT)的计算模拟,具有精确度高和计算速度快等特点,特别适合用来研究在极端条件下(如高压条件)矿物的结构和性质,在高压矿物学中应用越来越广泛。本工作基于 DFT 的从头计算模拟,主要是为了了解 β-MnO_2 是否也具有金红石结构的高压行为,也为即将开展的 β-MnO_2 高压实验测试研究提供理论依据,并探讨金红石型结构氧化物的压致相变规律。

表 1 各种金红石型结构氧化物各高压相的相变压力

Table 1 The high-pressure phases and the phase transition pressures for rutile-type dioxides

Dioxide	Cation radii /(nm)[26]	Pressure of pahse transition to $CaCl_2$-type/(GPa)		Pressure of pahse transition to α-PbO_2-type/(GPa)		Pressure of pahse transition to Pyrite-type/(GPa)	
		Experiment	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
SiO_2	0.040	55[3,6-7]	55[9]	85[3,6-7]	85[10]	268[8]	205[10]
GeO_2	0.053	26[7,11-13]	19[13]	44[7,11-12]	36[13]	70[7]	65.5[13]
MnO_2	0.053	0.3[14]	Unkown	Unkown	Unkown	Unkown	Unkown
RuO_2	0.062	6[17-19]	5[18]	Unkown	9[18]	13[16-17]	Unkown
SnO_2	0.069	11.8[20-23]	12.4[24]	12[20]～18[22]	Unkown	21[22],16.7[23]	22.1[24]
PbO_2	0.078	4[20,25]	Unkown	Unkown	Unkown	7[20,25]	Unkown

2 计算方法

基于密度泛函理论(DFT),采用键结构计算准确的方案[28]——完全势能线性缀加平面波(FPLAPW)+局域轨道(LO)方法,结合广义梯度近似(GGA),用 WIEN2K 软件[27]对 3 种不同结构模型的 MnO_2(表 2)进行了基态总能量极小值的从头计算。为了增加结果的可靠性和可比性,计算中对同样的原子所选择的 Muffin-Tin 半径都一样,分别为 Mn 0.074 nm,、O 0.090 nm;在 LAPW 计算中,设置核心态和价态的能量分离值为−88.4 eV;在布里渊区内所选择的 $\boldsymbol{K}$ 矢格点为 1 000。计算过程中,对于金红石和 $CaCl_2$ 结构在固定体积时,优化 c/a 或(和)b/a,并且放开所有的原子坐标直到每个原子的受力值小于 1 mRy/bohr,即优化 a、b、c 及一般等效点系中的 $x1$、$x2$、和 $y2$;而对于黄铁矿结构则只需要优化 $x3$。这样可以获得每种结构模型在不同体积下的基态总能量的极小值,通过 Murnaghan 状态方程拟合的 E-V 关系如下

$$E_{\mathrm{tot}}(V)=E_0-\frac{B_0V_0}{B'_0-1}+\frac{B_0V}{B'_0}\left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0-1}+1\right] \tag{1}$$

式中:E_0 为系统的基态最小总能量,B_0 为体积模量,B'_0 为体积模量的微商,V 是系统的体积,V_0 是最小总能量所对应的体积。

而在讨论相变问题时,系统的吉布斯自由能 G 常被用来描述系统的状态,表示为

$$G=G(T,p)=U+pV-TS \tag{2}$$

式中:U、p、V、T、S 分别为系统的内能、压力、体积、温度和熵。一个具有稳定结构的系统应该具有最低的自由能。当研究的体系在温度不变且发生一级相变时,$\partial G/\partial p=V$。又由于大多数情况下相变压力(p_{T})随温度的改变不大,所以对于 $T=0$ K 温度下计算的相变压力对于室温下的相变压力来说,仍然是很好的近似。而本工作的从头计算正是采用绝热近似($T=0$ K),这样就可以得出 G 与 p 的关系

$$G(p)=E_0+\frac{B_0V_0}{B'_0}\left[\left(1+\frac{B'_0}{B_0}p\right)^{(B'_0-1)/B_0}-1\right] \tag{3}$$

如果系统结构发生相变,则两相吉布斯自由能相等,所对应的压力即为相变压力点(p_{T})[29]。

表 2　MnO_2 的三种结构模型

Table 2　Three candidate phases of MnO_2

Structure	Atomic coordinates				
	Atom	Wyckoff symbol	x	y	z
Rutile type	Mn	$2a$	0	0	0
$P4_2/mnm$ (#136)(Z=2)	O	$4f$	$x1$	$x1$	0
$CaCl_2$-type	Mn	$2a$	0	0	0
$Pnnm$ (#58)(Z=2)	O	$4g$	$x2$	$y2$	0
Pyrite type	Mn	$2a$	0	0	0
$Pa\bar{3}$(#205)(Z=4)	O	$8c$	$x3$	$x3$	$x3$

3　结果和讨论

优化后金红石结构的β-MnO_2 结构参数如表 3 所示,获得的晶胞参数 a 的误差与 Haines 等[14]及李秀芳[15]的误差分别为 1.4%和 1.64%;晶胞参数 c 的误差分别为 0.2%和 0.7%。因此,本工作计算的 a 和 c 与实验数据符合得较好。

表 3　零压下金红石结构 β-MnO_2 的结构参数

Table 3　The unit cell parameters of β-MnO_2 at zero pressure

Researcher	a/(nm)	c/(nm)	$x1$	V_0/(nm^3)
This work	0.446 34	0.288 08	0.304 6	0.057 39
Haines, et al[14]	0.440 08	0.287 45	0.304 6	0.055 67
Lee Hsiu-Fang[15]	0.439 00	0.286 00	—	0.055 11

图 1(a)是金红石型结构、$CaCl_2$ 型结构和黄铁矿型结构 3 种模型的 G-p 曲线,其结果清楚地表明 β-MnO_2 在高压下存在着一系列的相变:在压力小于 5 GPa 时,金红石型结构 MnO_2 的 Gibbs 自由能最小,因此在小于 5 GPa 时 MnO_2 以金红石型结构稳定存在;而在 5～20 GPa 之间,$CaCl_2$ 结构的 Gibbs 自由能最小,MnO_2 以 $CaCl_2$ 型结构稳定存在;在 20 GPa 以上,则以黄铁矿型结构稳定存在,即 β-MnO_2 在 5 GPa 从金红石型结构($P4_2/mnm$)转变为 $CaCl_2$ 型结构($Pnnm$),在 20 GPa 时再转变为黄铁矿型结构($Pa\bar{3}$)。根据$\partial E/\partial V=p$,当MnO_2的两种结构E-V曲线在负方向有公共切线时,此切线的斜率就为

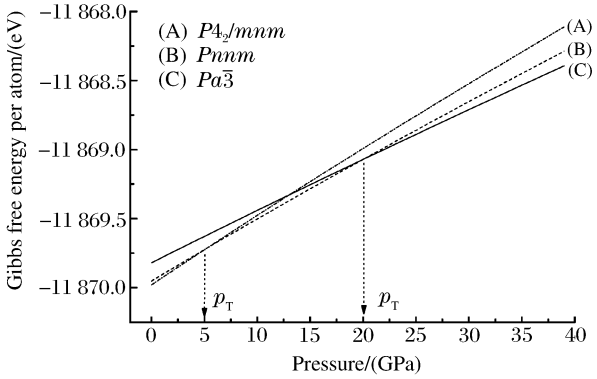


图 1(a)　β-MnO_2 的 3 种高压相 G-p 图

Fig. 1(a)　Gibbs free energy vs. pressure for three high-pressure phases of β-MnO_2

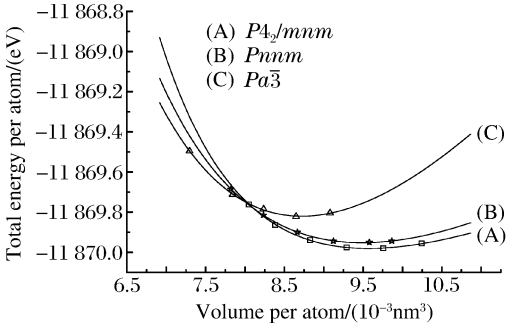
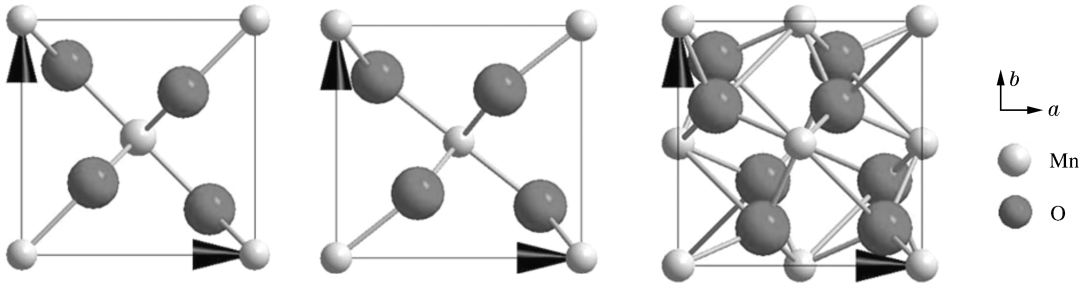


图 1(b)　β-MnO_2 的 3 种高压相 E-V 图

Fig. 1(b)　The total energy vs. volume for three high-pressure phases of β-MnO_2

相变压力，从图 1(b)的 E-V 图可以看出，β-MnO_2 的金红石型结构和 $CaCl_2$ 型结构有公共切线，其斜率值即相变的压力值为 5 GPa；同理可以得到，$CaCl_2$ 型结构转变为黄铁矿型结构发生在 20 GPa 处。而 β-MnO_2 在 5 GPa 时发生的从金红石型结构($P4_2/mnm$)到 $CaCl_2$ 型结构($Pnnm$)的相变，与李秀芳[18] β-MnO_2 高压实验在 6 GPa 发生的相变比较相近。由此也可以推断，李秀芳[18]的实验所表明的 6 GPa 时的相变，可能就是从 $P4_2/mnm$ 到 $Pnnm$ 的相变。

通过优化的金红石型结构、$CaCl_2$ 型结构和黄铁矿型结构 MnO_2 的结构参数，画出 3 种结构模型的结构图(见图 2)。从图 2 可以看出，随着压力的升高，氧离子偏离 ab 平面的对角线位置，导致对称性降低，从金红石结构($P4_2/mnm$)转变到 $CaCl_2$ 结构($Pnnm$)。在金红石结构中，MnO_6 为畸变的八面体，水平的 4 个 Mn—O 键长小于垂直的 2 个 Mn—O 键长；在 $CaCl_2$ 结构中，MnO_6 也以畸变的八面体存在，水平的 Mn—O 键长小于垂直的 Mn—O 键长。这种只通过 O 离子的微小移动来诱导结构相变的发生属于位移式相变，在相变压力点处单胞体积的压缩率只有 3.10%。随着压力继续增加，MnO_2 发生了重构式相变，从 $CaCl_2$ 结构转变为黄铁矿结构。在黄铁矿结构中，MnO_8 以菱面体形式存在，其中 Mn 离子和 6 个 O 离子的键长小于另外 2 个 O 离子的键长，故认为 Mn 的配位数为 6+2[10]。这种重构式相变在相变压力处伴有单胞体积压缩行为，其体积的压缩率为 13.57%。



(a) Rutile-type (b) $CaCl_2$-type (c) Pyrite-type

图 2 MnO_2 的三种结构图

Fig. 2 Three crystal structures of MnO_2

系统地比较金红石结构氧化物的高压行为(表 1 和表 4)得出，相变发生的路径基本上为 $P4_2/mnm \rightarrow Pnnm \rightarrow Pbcn \rightarrow Pa\bar{3}$，其对应的体积模量先是减小，然后增加，其中 $CaCl_2$ 结构的氧化物的体积模量最小。第Ⅳ主族元素的氧化物(SiO_2、GeO_2、SnO_2、PbO_2)有较好的规律性，发生的相变序列基本一致(除了 PbO_2 缺失 α-PbO_2 相)，随着阳离子半径增大，这些氧化物发生相变的压力降低，体积模量也相应的递减。MnO_2 和 RuO_2 为过渡金属氧化物，发生的相变序列也一致(缺失 α-PbO_2 结构相)，但相变的压力值、体积模量和离子半径之间没有相应的规律性。相对于 GeO_2，Mn 离子和 Ge 离子半径相同[16]，但是 Mn—O 键长相对 Ge—O 键较长：在零压下金红石结构中，Ge—O 键长分别为 0.187 04 nm 和 0.189 65 nm[12]，Mn—O 键长则为 0.189 97 nm 和 0.195 00 nm(本工作)；而 Ge^{4+} 离子和 Mn^{4+} 离子的半径一样大，这就说明了 Mn^{4+} 离子与氧离子的相互作用比 Ge^{4+} 离子的小，在压力作用下 Mn—O 键更容易压缩，从而在宏观上体现为 MnO_2 的体积模量比 GeO_2 的小。因此，本工作计算的体积模量和相变压力值都比较好(见表 1 和表 4)。

表 4 氧化物的各种高压结构的体积模量

Table 4 The bulk moduli of dioxides (GPa)

Structure	SiO_2(0.40)	GeO_2(0.53)	β-MnO_2(0.53)	RuO_2(0.62)	SnO_2(0.69)	PbO_2(0.775)
Rutile type($P4_2/mnm$)	313[3]	250[11]	187(This work)	270[32]	205[21]	176[25]
$CaCl_2$-type($Pnnm$)	282[3]	241[12]	202(This work)	266[19]	204[21]	167[25]
α-PbO_2-type($Pbcn$)	313[30]	256[12]	Unkown	Unkown	208[21]	Unkown
Pyrite type($Pa\bar{3}$)	393[31]	357[31]	341(This work)	399[20]	261[20]	223[20]

4 结　论

计算模拟了金红石结构的 β-MnO_2 高压结构变化行为，预测其高压相变序列为 $P4_2/mnm \xrightarrow{5\ \mathrm{GPa}} Pnnm \xrightarrow{20\ \mathrm{GPa}} Pa\bar{3}$，在 5 GPa 发生的相变是位移式相变，在 20 GPa 发生的相变是重构式相变。初步总结了金红石结构氧化物的高压结构变化规律，发现第Ⅳ主族的氧化物（SiO_2、GeO_2、SnO_2 和 PbO_2）发生高压相变的序列基本一样，但是随着阳离子半径的增大，其发生相变的压力递减，同时体积模量也递减。MnO_2 和 RuO_2 为过渡金属氧化物，发生的相变序列也基本一致（缺失 α-PbO_2 结构相），但相变的压力值、体积模量和离子半径之间没有类似的规律性。

References:

[1] Murakami M, Hirose K, Kawamura K, et al. Post-Pervoskite Phase Transition in $MgSiO_3$ [J]. Science, 2004, 204: 855-858.

[2] Saxena S K, Dubrovinsky L S, Lazor P, et al. Stability of Perovskite ($MgSiO_3$) in the Eath's Mantle [J]. Science, 1996, 274: 1357-1359.

[3] Andrault D, Fiquet G, Guyot F, et al. Pressure-Induced Landau-Type Transition in Stishovite [J]. Science, 1998, 282: 720-724.

[4] Oganov A R, Price G D. *Ab Initio* Thermodynamics of $MgSiO_3$ Perovskite at High Pressures and Temperatures [J]. J Chem Phys, 2005, 122: 124501(1)-124501(6).

[5] Chen M, Xie X D. Progress in Searching Natural High-Pressure Minerals and Its Significance in the Earth's Mantle Mineralogy [J]. Geological J China Univer, 2000, 6: 121-125. (in Chinese)
陈　鸣，谢先德. 天然高压矿物研究的新进展及其在地幔矿物学中的意义 [J]. 高校地质学报，2000，6：121-125.

[6] Oganov A R, Gillan M J, Price G D. Structural Stability of Silica at High Pressures and Temperatures [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 064104(1)-064104(2).

[7] Prakapenka V B, Shen G, Dubrovinsky L S, et al. High Pressure Induced Phase Transformation of SiO_2 and GeO_2: Difference and Similarity [J]. J Phys Chem Solid, 2004, 65: 1537-1545.

[8] Kuwayama Y, Hirose K, Sata N, et al. The Pyrite-Type High-Pressure Form of Silica [J]. Science, 2005, 309: 923-925.

[9] Karki B B, Warren M C, Stixrude L, et al. *Ab Initio* Studies of High-Pressure Structural Transformations in Silica [J]. Phys Rev B, 1997, 55: 3465-3471.

[10] Teter D M, Hemley R J. High Pressure Polymorphism in Silica [J]. Phys Rev Lett, 1998, 80: 2145-2148.

[11] Haines J, Leger J M, Chateau C, et al. Structural Evolution of Rutile-Type and $CaCl_2$-Type Germanium Dioxide at High Pressure [J]. Phys Chem Mine, 2000, 27: 575-582.

[12] Prakapenka V B, Dubrovinsky L S, Shen G, et al. α-PbO_2-Type High-Pressure Polymorph of GeO_2 [J]. Physical Review B, 2003, 67: 132101(1)-132101(4).

[13] Łodziana Z, Parlinski K. *Ab Initio* Studies of High-Pressure Transformations in GeO_2 [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 134106(1)-134106(7).

[14] Haines J, Leger J M, Hoyau S. Second-Order Rutile-Type to $CaCl_2$-Type Phase Transition in β-MnO_2 at High Pressure [J]. J Phys Chem Solid, 1995, 6: 965-973.

[15] Lee H F. Compression Studies of Rutile-Structure Dioxides [D]. Taiwan: Department of Earth Sciences National Cheng Kung University, 2002. (in Chinese)
李秀芳. 金红石结构双氧化合物之压缩研究 [D]. 台湾：国立成功大学地球科学研究所，2002.

[16] Liu L. Synthesis of a New High-Pressure Phase of Manganese Dioxide [J]. Earth Planet Science Letter, 1976, 29: 104-106.

[17] Haines J, Leger J M. Phase Transitions in Ruthenium Dioxide up to 40 GPa: Mechanism for the Rutile-to-Fluorite Phase Transformation and Model for the High-Pressure Behavior of Stishovite SiO_2 [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 13344-13350.

[18] Ahuja R, Rekhi S, Saxena S K, et al. High-Presssure Structural Transitions in RuO_2 and Its Geophysical Implications [J]. J Phys Chem Solids, 2001, 62: 2035-2037.

[19] Benyahia K, Nabi Z, Tadier A, et al. *Ab Initio* Study of the Structural and Electronic Properties of the Complex Structures of RuO_2 [J]. Phys B, 2003, 339: 1-10.

[20] Haines J, Leger J M, Schulte O. *Pa*-3 Modified Fluorite-Type Structures in Metal Dioxides at High Pressure [J]. Science, 1996, 271: 629-631.

[21] Haines J, Leger J M. X-Ray Diffraction Study of the Phase Transitions and Structural Evolution of Tin Dioxide at High Pressure: Relationships between Structure Types and Implications [J]. Phys Rev B, 1997, 55: 11144-11154.

[22] Ono S, Ito E, Katsura T, et al. Thermoelastic Properties of the High-Pressure Phase of SnO_2 Determined by in Situ X-Ray Observations up to 30 GPa and 1 400 K [J]. Phys Chem Minerals, 2000, 27(9): 618-622.

[23] Ono S, Funakoshi K, Nozawa A, et al. High-Pressure Phase Transitions in SnO_2 [J]. J Appl Phys, 2005, 97: 073523 (1)-073523(5).

[24] Hassan F, Alaeddine A, Zoaeter M, et al. First-Principles Investigation of SnO_2 at High Pressure [J]. Inter J Modern Phys B, 2005, 19(27): 4081-4092.

[25] Haines J, Leger J M, Schulte O. The High-Pressure Phase Transition Sequence from the Rutile-Type through to the Cotunnite-Type Structure in PbO_2 [J]. J Phys: Conden Matt, 1996, 8: 1631-1646.

[26] Shannon R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [J]. Acta Crysta, 1976, A32: 751-767.

[27] Schwarz K. DFT Caculations of Solids with LAPW and WIEN2K [J]. J Solid State Chem, 2003, 176: 319-328.

[28] Schwarz K, Blaha P. Solid State Calculations Using WIEN2K [J]. Comp Mater Sci, 2003, 28: 259-273.

[29] Wu X, Qin Sh, Wu Z Y. Application of *ab Initio* Calculation in Pressure-Induced Phase Transitions of Minerals [J]. Geological Science and Technology Information, 2005, 24(3): 26-31. (in Chinese)
巫 翔, 秦 善, 吴自玉. 从头计算在矿物压致相变研究中的应用 [J]. 地质科技情报, 2005, 24(3): 26-31.

[30] Dubrovinskaia N A, Dubrovinsky L S. High-Presssure Silica Polymorphs as Hardest Known Oxides [J]. Materials Chem Phys, 2001, 68: 77-79.

[31] Jolly L H, Silvi B, D'arco P. Periodic Hartree-Fock Study of Minerals: Hexacoordinated SiO_2 and GeO_2 Polymorphs [J]. Euro J Mineralogy, 1994, 6: 7-16.

[32] Xu J H, Jarlborg, Freeman A J. Self-Consistent Band Structure of the Rutile Dioxides NbO_2, RuO_2 and IrO_2 [J]. Phys Rev B, 1989, 40: 7939-7947.

Ab Initio Studies of High-Pressure Transformations in β-MnO_2

LI Yu-Juan[1], WU Xiang[2], QIN Shan[1], WU Zi-Yu[2]

(1. *Department of Geology, Peking University, Beijing* 100871, *China*;
2. *Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: First-principle calculations of MnO_2 polymorphisms (rutile-type, $CaCl_2$-type and pyrite-type) have been carried out with the full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method. Through the calculations, we predict that the rutile-type MnO_2 can transform to $CaCl_2$-type at 5 GPa, and then transform to pyrite-type at 20 GPa. Furthermore, we summary the characteristic of several rutile-structure metal dioxide phases transformation under high pressure and conclude that the group Ⅳ element dioxides have similar sequence of the phase transition. In general, the pressure induced phase transformations of these group Ⅳ element dioxide take place at lower pressure with the increase of cations radii and decrease of the value of bulk moduli.

Key words: *ab initio*; rutile-type structure; manganese dioxide; pressure-induced phase transition