解 説

鉱物の構造及び弾性定数のコンピュータ

シミュレーション

— α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 への適用—

松 井 正 典*

Computer Simulations of Structures and Elastic Constants of Minerals

—The Application to α -, β - and γ - Mg_2SiO_4 —

Masanori MATSUI**

Abstract

Computational techniques to simulate crystal structures of minerals under external forces are described. The method is based on minimizing the calculated energy of the entire system with respect to the structural variables. Illustrations of the technique are given by its application to the calculations of the structural and elastic properties of α -, β - and γ - Mg_2SiO_4 . The potential energy of our model includes Coulomb and repulsive interactions between non-bonded atoms, as well as bond-distance-stretching energy terms for Si-O distances and bond-angle-bending energies for O-Si-O angles.

1. はじめに

原子間相互作用の知見を用いて鉱物の構造及び種々物性を計算により求める試みが近年数多く行われている。最大目的は、任意の温度、圧力条件下における鉱物の構造及び物性を信頼できる精度で再現あるいは予言することにある。実際の適用例としては、例えば Burnham³⁾ の最近の総説を参照していただきたい。その後の研究例としては、Wolf & Jeanloz³²⁾ による理想ペロプスカイト構造を持つ MgSiO_3 及び CaSiO_3 についての格子力学計算、Matsui & Matsumoto²²⁾ の α - 及び β - Mg_2SiO_4 の結晶構造、弾性定数、及びそれらの圧力依存の計算、Matsui & Kawamura²³⁾ の分子動力学法によるケイ酸塩メルトの構造のシミュレーションなどがあげられよう。

本稿ではまず、Busing & Matsui⁵⁾ により発展された、種々外力下における結晶構造計算の手法について述べ、続いて、 α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 への適用例を通して方法の手順、ポテンシャルモ

1986年4月21日受理

* 金沢医科大学化学教室

Chemical Laboratory, Kanazawa Medical University Uchinada, Kahoku-gun, Ishikawa 920-02.

デルの問題点、高圧下における構造及び物性（特に弾性定数）の予測などについて述べる。

2. コンピュータ・シミュレーション

2.1 方法

結晶格子エネルギーを W_{cryst} 、外力のエネルギー項への寄与を W_{ext} とすると、この系の全エネルギー W_{total} は次式で与えられる^{4), 5)}。

$$W_{\text{total}} = W_{\text{cryst}} + W_{\text{ext}} \quad (1)$$

W_{ext} は静水圧については $P\Delta V/Z$ (P : 静水圧; V : 単位格子体積), 種々応力については $-\sigma_i \epsilon_i V/Z$ (σ_i : 応力 i ; ϵ_i : ひずみ i) などとなる。詳細については原論文⁵⁾を参照していただきたい。 W_{cryst} は通常二体間の相互作用 $V(r_{ij})$ (r_{ij} : 原子 i と j 間の距離) の和で近似される。

$$W_{\text{cryst}} = 1/(2Z) \sum_i \sum_j V(r_{ij}) \quad (2)$$

ここで Z は単位格子中に含まれる化学式単位数である。 i についての求和は、非対称単位内の独立な全原子について、求和 j は、 $i=j$ を除く結晶中の全原子について行う（実際には、(2)式の W_{cryst} が収れんするまでの範囲の求和を行う）。 $V(r_{ij})$ は、クーロン項、ファンデールス項、反発項などを含む。必要に応じて、(2)式の W_{cryst} は、共有結合の格子エネルギーへの寄与（たとえば、結合角変角エネルギーなど）を含む。

(1)式の W_{total} は、構造パラメーター p_i (格子定数, 原子座標を含む) とエネルギーパラメーター q_i (原子の有効電荷, 反発係数, 結合の力の定数など) の関数であるが、もし全てのエネルギーパラメーターが既知であれば（実際には、どのようなポテンシャルモデルを用いるかが、後に述べる様に最大の問題である）、系が安定である（但し静的に）という条件

$$\partial W_{\text{total}} / \partial p_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

を用いて独立な全ての構造パラメーターを導くこと、即ち構造を求めることができる。 W_{ext} に静水圧を適用することにより、任意の圧力下における結晶構造が求まり、各種応力下における結晶構造を解くことにより独立な全ての弾性定数を導くことができる。加えて、静水圧と応力を同時に適用することにより、弾性定数の圧力依存を求めることが可能である。

なお、(3)式により得られた構造は、 W_{total} の最小値のみならず、全ての“local minimum”についても同様に適用されるので、系が最安定であるか、あるいは準安定かは問わない。しかしながら、結果の W_{total} 値を比較することにより、何れの構造がより安定かを議論することは可能である。

2.2 結晶の対称性について

結晶構造を求める際には、通常、実測（あるいは仮想）の結晶の対称性を保存して計算を行う。しかしながら、もし用いたポテンシャルモデルが現実のものを良く反映していれば、実測の対称性をも含めた構造が、精度良く再現されるべきである。

上記とは別に、外力下における結晶の対称性は、外力が無いときの結晶の対称性と、外力自身の対称性の両者により決定される^{5), 26)}。たとえば、点群 $4/mmm$ (c 主軸) の結晶の c 軸方向に垂直応力 (点群 ∞/mmm ; ∞ 軸は応力に平行) が作用しても結晶の対称性は変化しないが、垂直応力が a 軸方向から働けば、結晶の対称性は点群 mmm になる。外力下における結晶の点群が求められれば、

可能な空間群は、外力が無いときの結晶の空間群のその点群に対応する subgroup として、たとえば International Tables for Crystallography¹³⁾ あるいは, Engel, Matsumoto, Steinmann & Wondratschek⁷⁾ による, 空間群の結晶軌道についての表を用いて決定することができる。

3. α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 への適用

3.1 α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 の結晶構造.

Mg_2SiO_4 の安定相は, 圧力の増加とともに, 常圧相の α - Mg_2SiO_4 (オリビン構造) から β - Mg_2SiO_4 (変型スピネル構造) を経て γ - Mg_2SiO_4 (スピネル構造) へと移る. β 及び γ の 2 種の高圧相は, 常圧下でも準安定相として存在することが可能である. α 相は斜方晶系, 空間群 $\text{Pbnm}^{8)}$, β 相は斜方晶系, 空間群 $\text{Imma}^{12)}$, γ 相は立方晶系, 空間群 $\text{Fd}3\text{m}^{29)}$ である. α 及び γ 相は共にネソけい酸塩で, 独立した SiO_4 四面体を含む. 一方 β 相はソロけい酸塩で, 2 個の SiO_4 四面体が 1 個の酸素を共有した Si_2O_7 イオンを含む.

3.2 α - Mg_2SiO_4 についての初期のポテンシャルモデル

Matsui & Matsumoto²¹⁾ は, α - Mg_2SiO_4 についての剛体 SiO_4 四面体モデル (MM ポテンシャル) を提出した. そこでは, 二体間相互作用として次式が用いられた.

$$V(r_{ij}) = q_i q_j r_{ij}^{-1} + (1/12)f(A_i + A_j)^{13} r_{ij}^{-12} \quad (4)$$

q_i , A_i はそれぞれ原子 i の有効電荷, 反発半径である. Mg の電荷については, $+2$ と仮定した. f は標準の力で $1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ である. Si 原子が関与する反発項は無視した.

必要なエネルギーパラメーターは, 実測の常温, 常圧下における α - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4^{8)}$ 及び, Ca_2SiO_4 (オリビン構造)⁶⁾ の構造を用いて, 下記の F を最小にする条件から求められた.

$$F = \sum w_i (\partial W_{\text{cryst}} / \partial p_i)^2_{\text{obs}} \quad (5)$$

(5) 式中の w_i は, 構造パラメーター p_i についての観測方程式の重値である. 求和は独立な全ての p_i について行う.

MM ポテンシャル中のエネルギーパラメーター値を Table 1 に, MM ポテンシャルを用いて求められた α - Mg_2SiO_4 の常圧での結晶構造及び弾性定数をそれぞれ Table 2 及び Table 3 に示す. MM ポテンシャルは非常に良い精度で実測の結晶構造を再現することに成功した (Table 2); 例えば, 格子定数については, 実測値との不一致は, 最大でもわずか 0.3% である¹⁹⁾. 個々の Mg-O 結合距離は, $0.02 \text{ \AA}$ 以内の精度でそれぞれの実測値が再現されている. 一方, MM ポテンシャルは実測の弾性定数を再現できなかった (Table 3); 9 個の独立な弾性スチフネス定数の全てについて, 2 倍程度も大きすぎる値を与えた¹⁹⁾. このことは, MM ポテンシャルが, 現実のものに比べて, 圧縮に対して“固すぎる”ことを意味する.

Miyamoto & Takeda²⁴⁾ は, α - Mg_2SiO_4 について, 完全イオン性を仮定したポテンシャルモデル (N1 ポテンシャル) を求めた. N1 ポテンシャルは実測の結晶構造を精度良く再現することに成功した²⁵⁾ が, 一方, 弾性定数については, MM ポテンシャルと同様, 実測のものに比べて, 2 倍程度も大きすぎる値を与えた¹⁹⁾.

結晶構造は, 格子エネルギー W_{cryst} の構造パラメーターに関する一次微分により決定される.

Table 1 Energy parameters used for modeling α -Mg₂SiO₄

	MM ^{a)}	MB ^{b)}	MM1 ^{c)}
q(Mg)/ e	+2.000	+2.00	+1.570
q(Si)	+2.276	+0.64	+1.604
q(O)	-1.569	-1.16	-1.186
A(Mg)/Å	1.164	1.552	1.036
A(O)	1.998	1.791	1.775
B(Mg)/Å	—	0.0538 ^{d)}	0.052
B(O)	—	0.25	0.150

Note the form of the repulsive terms in the MM potential is $(1/12)f(A_i+A_j)^{13}r_{ij}^{-12}$, while that in each of the MB and MM1 potentials is $f(B_i+B_j)\exp[(A_i+A_j-r_{ij})/(B_i+B_j)]$.

a) Matsui & Matsumoto (1982)²¹⁾; q(Mg) fixed, rigid SiO₄ model.

b) Matsui & Busing (1984)¹⁹⁾; q(Mg) fixed, rigid SiO₄ model.

c) Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾; q(Mg) relaxed, flexible SiO₄ model. Also included bond-distance-stretching energy terms for Si-O distances of the form $V(d)=1/2 K_d(d-d_0)^2$ with $K_d=820$ kcal mol⁻¹ Å⁻² and $d_0=1.442$ Å, and bond-angle-bending energies for O-Si-O angles of the form $V(\alpha)=1/2 K_\alpha(\alpha-\alpha_0)^2$ with $K_\alpha=0.018$ kcal mol⁻¹ deg⁻² and $\alpha_0=109.47^\circ$.

d) From Yuen et al. (1974)⁸³⁾.

Table 2 Comparison of observed and calculated structures of α -Mg₂SiO₄

	Obs ^{a)}	MM ^{b)}	MB ^{c)}	MM1 ^{d)}
Lattice				
a/Å	4.753	4.748	4.543	4.744
b	10.190	10.216	10.374	10.355
c	5.978	5.973	6.165	6.058
V/Å	289.6	289.7	290.5	297.6
Mg(1)-O distances/Å				
Mg(1)-O(1) (×2)	2.084	2.073	2.078	2.087
—O(2) (×2)	2.068	2.067	2.023	2.078
—O(3) (×2)	2.131	2.109	2.048	2.127
⟨Mg(1)-O⟩	2.094	2.083	2.050	2.097
Mg(2)-O distances/Å				
Mg(2)-O(1) (×1)	2.177	2.177	2.203	2.229
—O(2) (×1)	2.045	2.064	2.071	2.076
—O(3) (×2)	2.066	2.075	2.178	2.086
—O(3) (×2)	2.210	2.217	2.156	2.263
⟨Mg(2)-O⟩	2.129	2.138	2.157	2.167
Si-O distances/Å				
Si-O(1) (×1)	1.614	— ^{e)}	— ^{e)}	1.634
—O(2) (×1)	1.655	—	—	1.646
—O(3) (×2)	1.637	—	—	1.638
⟨Si-O⟩	1.636	—	—	1.639

a) Fujino et al. (1981)⁸⁾.

b) Matsui & Busing (1984)¹⁹⁾, calculated using the MM (Matsui & Matsumoto, 1982)²¹⁾ potential.

c) Matsui & Busing (1984)¹⁹⁾. d) Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾.

e) Fixed at the observed values.

Table 3 Comparison of observed and calculated elastic constants, c_{ij} /TPa, of α -Mg₂SiO₄

ij	Obs ^{a)}	MM ^{b)}	MB ^{c)}	MM1 ^{d)}
11	0.329	0.950	0.326	0.317
22	0.200	0.473	0.235	0.196
33	0.236	0.581	0.218	0.241
44	0.067	0.134	0.077	0.050
55	0.081	0.233	0.098	0.077
66	0.081	0.176	0.070	0.068
12	0.065	0.132	0.075	0.076
13	0.069	0.152	0.070	0.088
23	0.073	0.181	0.088	0.079
I ^{e)}		1.39	0.13	0.12
K ^{f)}	0.127	0.307	0.136	0.138

a) Average of values from Graham & Barsch (1969)⁹⁾ and Kumazawa & Anderson (1969)¹⁵⁾.

b), c), d) Same as in Table 2.

e) $I = \sum_n [|c_{ij}^{obs} - c_{ij}^{calc}| / c_{ij}^{obs}] / n$

f) Bulk modulus calculated from Voigt approximation.

一方、弾性定数は、 W_{cryst} の構造パラメーターについての二次微分から求められる^{2), 28)}。ポテンシャルモデルが現実の姿を良く反映しているものならば、それは実測の結晶構造と弾性定数の両者を同時に再現できるものでなければならない²⁰⁾。その意味で MM 及び N1 ポテンシャルの両者共不十分なモデルである。

3.3 ポテンシャルモデルの改良 I

Matsui & Busing¹⁹⁾ は MM モデルを基礎として、ポテンシャルモデルの改良を行った（彼らのポテンシャルを MB ポテンシャルと名付ける）。MB ポテンシャルを求めるにあたり、MM モデル同様、SiO₄ 四面体を剛体と仮定し、Mg の電荷を +2 に固定した。二体間相互作用については次式が用いられた。

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

q_i , A_i , B_i はそれぞれ、原子 i の有効電荷、反発半径、ソフトネス係数である。 f は $1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ の標準の力である。MM モデルと同様、Si 原子が関与する反発項は無視した。Mg のソフトネス係数は、アルカリ土類金属ハロゲン化物結晶について報告されている値³³⁾を用いた。必要な全てのエネルギーパラメーターは、“実測の弾性定数^{9), 15)}を再現する”という制約条件のもとで、式(5)の F を最小にする条件を用いて導かれた。即ち、MM ポテンシャルが実測の結晶構造のみを使用して求められたのに対して、MB ポテンシャルは、実測の結晶構造のみならず、弾性定数の測定値をも観測方程式として採用した。MB ポテンシャル中のエネルギーパラメーターを Table 1 に、MB ポテンシャルを用いて求められた α -Mg₂SiO₄ の結晶構造及び弾性定数をそれぞれ Table 2 及び Table 3 に示した。Table 3 から明らかなように、弾性定数の計算値は大いに改善されている。一方、結晶構造の計算結果は、MM ポテンシャルによるもの程良くない (Table 2)。

3.4 ポテンシャルモデルの改良 II

MM 及び MB ポテンシャルの両者とも、結晶中の SiO_4 四面体を剛体と仮定し、更に Mg の電荷を +2 に固定して導かれたが、Matsui & Matsumoto²²⁾ はこれらの制限をとり除いたポテンシャルモデル (MM1 ポテンシャル) を提出した。そこにおいて、 SiO_4 四面体内の共有結合エネルギーとして、Si-O 結合についての結合距離伸縮エネルギー $V(d)$ 、及び O-Si-O 結合角についての結合角変角エネルギー $V(\alpha)$ を導入した。

$$V(d) = \frac{1}{2} K_d(d-d_0)^2 \quad (7)$$

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} K_\alpha(\alpha-\alpha_0)^2 \quad (8)$$

(7) 式の d は結合距離、 K_d 及び d_0 はそれぞれ結合 d についての力の定数及び平衡距離である。(8) 式の α は結合角、 K_α 及び α_0 はそれぞれ力の定数及び平衡結合角である。MM1 ポテンシャル中の必要なエネルギーパラメーター (Table 1) は、MB ポテンシャルの場合同様、 $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ の実測の結晶構造と弾性定数の両方を、可能なかぎり再現するという条件を用いて求められた。 $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ の弾性定数については、MM1 ポテンシャルによる計算値は非常に良く実測値を再現しており、実測値との差は、MB ポテンシャルによるものと同程度である；相対誤差の平均は、MB ポテンシャルでは 0.13、MM1 ポテンシャルでは 0.12 である (Table 3)。一方、結晶構造の再現性については、MM1 ポテンシャルは、MB ポテンシャルに比べて有意に改善されている (Table 2)；たとえば、格子定数 a, b, c の実測値と計算値との差は、MB ポテンシャルによるものがそれぞれ 4.4, 1.8, 3.1%，MM1 ポテンシャルによるものがそれぞれ 0.2, 1.6, 1.3% である。

3.5 $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ への適用

α -及び $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ は共に Mg イオンと“独立した” SiO_4 イオンとから成る結晶で、 $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ で得られたポテンシャルモデルがそのままの形で $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ へも適用できる。今回、MM1 ポテンシャルを $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ に適用した結果、Table 4 に示される様に、結晶構造及び弾性定数の両者共、かなりの精度でそれぞれの実測値^{29), 31)} が再現されることを見出した。このことは、 $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$

Table 4 Observed and calculated crystal structures and elastic constants for $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$

	Obs ^{a)}	Calc ^{b)}
Crystal structure		
$a/\text{\AA}$	8.065	8.115
Si-O/ $\text{\AA}$	1.655	1.678
Mg-O/ $\text{\AA}$	2.070	2.075
Elastic constants		
c_{11}/TPa	0.327	0.392
c_{44}	0.126	0.120
c_{12}	0.112	0.153

a) Sasaki et al. (1982)²⁹⁾ for the structure, and Weidner et al. (1984)³¹⁾ for the elastic constants.

b) Present calculations with the MM1 potential.

で求められた MM1 ポテンシャルが他の結晶にも同様に、かなりの精度で適用可能であることを示すもので、大変意義深い。

3.6 β - Mg_2SiO_4 への適用

α 及び γ 相が 1 種類の O 原子 (non-bridging O) のみを含むのに対して、 β 相は、3 種類の O 原子 (bridging O, non-bridging O, 及び Si 原子に結合していない O) を含む。Matsui & Matsumoto²²⁾ は、 β - Mg_2SiO_4 について、 α - Mg_2SiO_4 で得られた MM1 ポテンシャルを基礎として、上述の 3 種の O 原子を互いに独立として取り扱うポテンシャルモデル (MM2 ポテンシャル) を提出した。MM2 ポテンシャルを導く際に、 $q(\text{Mg})$, $A(\text{Mg})$, $B(\text{Mg})$, $A(\text{O}; \text{non-bridging})$, $B(\text{O})$, $K_d(\text{Si-O})$, $d_0(\text{non-bridging Si-O})$, $K_\alpha(\text{O-Si-O})$ 及び $\alpha_0(\text{O-Si-O})$ の 9 個のエネルギーパラメーターについては、MM1 と MM2 ポテンシャルで共通であると仮定した。その他、 β - Mg_2SiO_4 に必要な全てのエネルギーパラメーターは、 β - Mg_2SiO_4 の実測の結晶構造¹²⁾ を用いて、(5) 式の F を最小にする条件から求められた。MM2 ポテンシャルを Table 5 に示す。MM2 ポテンシャルを用いて求めた β - Mg_2SiO_4 の結晶構造及び弾性定数の計算結果は、それぞれ Table 6 及び Table 7 に示されている様に、構造、弾性定数の両者共、極めて精度よく実測値^{12), 30)} を再現することが見出された。

Table 5 Energy parameters in the MM2 potential^{a)}, used for β - Mg_2SiO_4

Non-bonded interactions		Bond-distance stretching for Si-O	
$q(\text{Mg})/ e $	+1.570 ^{b)}	$K_d/\text{kcal mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$	820 ^{b)}
$q(\text{Si})$	+1.3195	$d_0(\text{non-bridging})/\text{\AA}$	1.442 ^{b)}
$q(\text{O}; \text{non-bridging})$	-1.111	$d_0(\text{bridging})$	1.556
$q(\text{O}; \text{bridging})$	-0.730		
$q[\text{O}(1)]$	-1.523	Bond-angle bending for O-Si-O	
$A(\text{Mg})/\text{\AA}$	1.036 ^{b)}	$K_\alpha/\text{kcal mol}^{-1} \text{deg}^{-2}$	0.018 ^{b)}
$A(\text{O}; \text{non-bridging})$	1.775 ^{b)}	α_0/deg	109.47 ^{b)}
$A(\text{O}; \text{bridging})$	1.727		
$A[\text{O}(1)]$	1.795		
$B(\text{Mg})/\text{\AA}$	0.052 ^{b)}		
$B(\text{O})$	0.150 ^{b)}		

a) From Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾.

b) Fixed at values in the MM1 potential obtained for α - Mg_2SiO_4 .

4. 結晶構造への圧力の効果

α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 はマンツルの重要な成分鉱物であり、それらの結晶構造が、圧力とともにどのように変化するかを調べることは極めて興味深い。3 種の相のうち、 α 相については、高压下における単結晶 X 線解析実験により、結晶構造の圧力依存が報告されている (Hazen¹⁰⁾, 及び Kudo & Takéuchi¹⁴⁾) が、他の 2 相については、単結晶試料を用いた結晶構造の圧力依存の報告はない。

α 及び γ 相についての MM1 ポテンシャル、及び β 相についての MM2 ポテンシャルは、共にかなりの精度でそれぞれの相の結晶構造及び弾性定数の実測値を再現することに成功した。このこと

Table 6 Observed and calculated structural data for β - Mg_2SiO_4

	Obs ^{a)}	MM2 ^{b)}		Obs ^{a)}	MM2 ^{b)}
Lattice			Si-O distances/Å		
a/Å ³	5.698	5.696	Si-O (2) (×1)	1.701	1.704
b	11.438	11.515	-O (3) (×1)	1.638	1.643
c	8.257	8.365	-O (4) (×2)	1.632	1.632
V/Å ³	537.7	548.7	O-Si-O angles/°		
Mg-O distances/Å			O (2)-Si-O (3) (×1)	111.1	111.6
Mg (1)-O (3) (×2)	2.115	2.160	-O (4) (×2)	104.5	104.1
-O (4) (×4)	2.046	2.051	O (3)-Si-O (4) (×2)	111.7	111.9
Mg (2)-O (1) (×1)	2.035	2.057	O (4)-Si-O (4) (×1)	112.8	112.8
-O (2) (×1)	2.095	2.123	Si-O-Si angle/°		
-O (4) (×4)	2.093	2.105	Si-O (2)-Si	122.2	123.8
Mg (3)-O (1) (×2)	2.016	2.022			
-O (3) (×2)	2.123	2.146			
-O (4) (×2)	2.128	2.154			

a) From Horiuchi & Sawamoto (1981)¹²⁾.b) From Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾.**Table 7** Observed and calculated elastic constants, c_{ij} /TPa, for β - Mg_2SiO_4

ij	Obs ^{a)}	MM2 ^{b)}	ij	Obs ^{a)}	MM2 ^{b)}
11	0.360	0.389	66	0.098	0.101
22	0.383	0.374	12	0.075	0.124
33	0.273	0.271	13	0.110	0.124
44	0.112	0.091	23	0.105	0.118
55	0.118	0.107	K	0.177	0.196

a) From Sawamoto et al. (1984)⁸⁰⁾.b) From Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾.

は、これらのポテンシャルを用いて計算により求めた結晶構造の圧力依存について、同程度の信頼性を保証するものであろう。

Table 8 に示される様に、 α , β 及び γ の 3 相共、格子定数の圧力依存の計算値は、かなりの精度で弾性コンプライアンス定数から求められた²⁷⁾ それぞれの実測値を再現するとともに、 α 相については、Kudoh & Takéuchi¹⁴⁾ による高圧下における単結晶 X 線解析からの結果ともよく一致する。3 相共 Si-O 結合は Mg-O 結合に比べて有意に圧縮され難いことが計算により求められたが、この傾向は、Si-O あるいは Mg-O 結合を含む種々の化合物の高圧下における単結晶 X 線解析により導かれている傾向¹¹⁾ と一致する。Kudoh & Takéuchi は α 相における Mg (1)O₆ 及び Mg (2)O₆ 八面体、及び SiO₄ 四面体の体積 bulk 係数の実測値を報告している。それらの値を平均結合距離の圧縮率に換算すると、Mg (1)-O, Mg (2)-O 及び Si-O 結合についてそれぞれ 2.4 (3), 2.6 (6) 及び 1.8 (8) TPa⁻¹ を得る；なお、圧縮率の標準偏差値については、個々の原子間距離の標準偏差の報告値¹⁴⁾ を使用して今回求めたものである。上記の Mg-O 結合の圧縮率の測定値は、MM1 ポテ

Table 8 Calculated compressibilities, $-(1/v)(\partial v/\partial P)/\text{TPa}^{-1}$, of cell parameters and mean Mg-O and Si-O distances for α -, β - and γ - Mg_2SiO_4

	α phase ^{a)}	β phase ^{b)}	γ phase ^{c)}
Lattice			
a	1.67 [1.81 ^{e)} , 1.62(3) ^{d)}	1.32 (1.73 ^{e)})	1.42 (1.82 ^{e)})
b	3.49 [3.44 ^{e)} , 3.20(5) ^{d)}	1.47 (1.63 ^{e)})	
c	2.39 [2.64 ^{e)} , 2.45(13) ^{d)}	2.42 (2.34 ^{e)})	
V	7.55 [7.90 ^{e)} , 8.16 ^{e)}	5.21 (5.70 ^{e)})	4.27 (5.46 ^{e)})
Mean Mg-O distances			
Mg(1)-O	2.29	2.20	1.79
Mg(2)-O	3.56	2.19	
Mg(3)-O		2.13	
Mean Si-O distances			
Si-O	0.56	0.66	0.67

a) Present calculation using the MM1 potential.

b) Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾.

c) Values calculated using the observed elastic compliance constants taken from averages of the data by Graham & Barsch (1969)⁹⁾ and Kumazawa & Anderson (1969)¹⁵⁾ for α - Mg_2SiO_4 , from Sawamoto et al. (1984)³⁰⁾ for β - Mg_2SiO_4 , and from Weidner et al. (1984)³¹⁾ for γ - Mg_2SiO_4 .

d) From a least-squares fit to the data of Kudoh & Takéuchi (1985)¹⁴⁾.

e) Inverse of the bulk modulus reported by Kudoh & Takéuchi (1985)¹⁴⁾.

ンシャルを用いた計算値 (Table 8) と良く比較できる。一方、Si-O 結合の圧縮率については、測定値 $[1.8(8) \text{TPa}^{-1}]$ と計算値 $[0.56 \text{TPa}^{-1}]$ との差はかなり大きいですが、測定値の大きな標準偏差を考慮すれば、その差は有意とは言えない。

β 相中の Si-O-Si 結合角は、O-Si-O 結合角に比べてひずみ易いことが計算により導かれた；O-Si-O 結合角の圧縮率が -0.2 から $+0.3 \text{TPa}^{-1}$ の範囲内にあるのに対して、Si-O-Si 結合角の圧縮率は $+1.16 \text{TPa}^{-1}$ である。結合角について求められたこの傾向は、 α -quartz^{1), 18)}, diopside¹⁶⁾, coesite¹⁷⁾ などの高圧下における単結晶X線解析による結果と一致する。

5. 弾性定数の圧力依存について

α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 の弾性定数が、圧力とともにどのように変化するかを調べることは、マンツルの物性を理解するために極めて重要である。にもかかわらず、弾性定数の圧力依存の実測値は、高圧下における実験に必要な大きさの単結晶が得られない、あるいは測定装置等における制限により、大いに限定されている。 α , β 及び γ の3相のうち、 α 相についてのみ弾性定数の圧力依存が報告されている^{9), 15)}。実測値の空白を埋めるべく、 α , β 及び γ の3相について、弾性定数の圧力依存

Table 9 Calculated pressure derivatives of elastic constants, $\partial c_{ij}/\partial P$ (dimensionless), for α -, β - and γ - Mg_2SiO_4

ij	α phase ^{a)}	β phase ^{a)}	γ phase ^{c)}
11	8.0(8.4) ^{c)}	6.7	9.0
22	7.6(6.2)	7.1	
33	6.4(6.4)	11.4	
44	3.3(2.1)	0.9	0.5
55	1.9(1.7)	0.6	
66	3.3(2.3)	2.8	
12	5.8(4.5)	5.5	3.6
13	4.9(4.5)	3.2	
23	4.3(3.8)	4.2	
K	5.8(5.2)	5.7	5.4

a) From Matsui & Matsumoto (1985)²²⁾.

b) Present calculation using the MM1 potential.

c) Numbers in parentheses are averages of the observed values from Graham & Barsch (1969)⁹⁾ and Kumazawa & Anderson (1969)¹⁵⁾.

が MM1 (α 及び γ) あるいは MM2(β) ポテンシャルを用いて計算により求められた (Table 9). α 相についての計算値は, かなりの精度で実測値を再現している. β 及び γ 相の計算結果についても同程度の精度が期待できよう.

6. お わ り に

構造あるいは物性のシミュレーションの精度は, そこで用いられたポテンシャルモデルの精度に依存する. α -, β - 及び γ - Mg_2SiO_4 への適用例を通して, より現実性のあるポテンシャルモデルを求める一つの方法として, 実測の構造と弾性定数の両者を用いてモデルを導くことが有用であると示された.

本論文における議論は, 鉱物の“静的”な性質のシミュレーションに限定されている. ポテンシャルモデルに温度項を導入すること, 及び系の安定性を自由エネルギーで議論することが, 次の大きなテーマである.

本研究を行うにあたり種々の有益な御指摘をいただいた. 金沢大学の杉浦精治教授, 松本崧生教授, 木原国昭博士および赤荻正樹博士に感謝致します.

文 献

- 1) Amour, H. d', Denner, W. & Schulz, H.: Acta Cryst. **B 35**, 550(1979).
- 2) Born, M. & Huang, K.: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1962).
- 3) Burnham, C. W.: In *Reviews in Mineralogy*, Vol. 14, Microscopic to Macroscopic, Mineralogical Society of America (1985).
- 4) Busing, W. R.: WMIN, a computer program to model molecules and crystals in terms of potential energy functions, Report ORNL-5747, Oak Ridge National Laboratory, TN (1981).

- 5) Busing, W. R. & Matsui, M. : Acta Cryst. **A 40**, 532(1984).
- 6) Czaya, R. : Acta Cryst. **B 27**, 848(1971).
- 7) Engel, P., Matsumoto, T., Steinmann, G. & Wondratschek, H. : *The non-characteristic Orbits of the Space Groups*, Z. Kristallogr., Suppl. No. 1, R. Oldenbourg Verlag, Munchen (1984).
- 8) Fujino, K., Sasaki, S., Takéuchi, Y. & Sadanaga, R. : Acta Cryst. **B 37**, 513(1981).
- 9) Graham, E. K. & Barsch, G. R. : J. Geophys. Res. **74**, 5949(1969).
- 10) Hazen, R. M. : Am. Mineral. **61**, 1280(1976).
- 11) Hazen, R. M. & Finger, L. W. : *Comparative Crystal Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1982).
- 12) Horiuchi, H. & Sawamoto, H. : Am. Mineral. **66**, 568(1981).
- 13) *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Reidel, Dordrecht, Boston (1983).
- 14) Kudoh, Y. & Takéuchi, Y. : Z. Kristallogr. **171**, 291(1985).
- 15) Kumazawa, M. & Anderson, O. L. : J. Geophys. Res. **74**, 5961(1969).
- 16) Levien, L. & Prewitt, C. T. : Am. Mineral. **66**, 315(1981).
- 17) Levien, L. & Prewitt, C. T. : Am Mineral. **66**, 324(1981).
- 18) Levien, L., Prewitt, C. T. & Weidner, D. J. : Am. Mineral. **65**, 920(1980).
- 19) Matsui, M. & Busing, W. R. : Phys. Chem. Minerals **11**, 55(1984).
- 20) Matsui, M. & Busing, W. R. : Am. Mineral. **69**, 1090(1984).
- 21) Matsui, M. & Matsumoto, T. : Acta Cryst. **A 38**, 513(1982).
- 22) Matsui, M. & Matsumoto, T. : Acta Cryst. **B 41**, 377(1985).
- 23) Matsui, Y. & Kawamura, K. : In *Materials Science of the Earth's Interior*, Terra Scientific Publ. Co., Tokyo (1984).
- 24) Miyamoto, M. & Takeda, H. : Geochem. J. **14**, 243(1980).
- 25) Miyamoto, M. & Takeda, H. : Am. Mineral. **69**, 711(1984).
- 26) Newnham, R. E. : *Structure-Property Relations*, Springer-Verlag, New York (1975).
- 27) Nye, J. F. : *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, London (1957).
- 28) Price, G. D. & Parker, S. C. : Phys. Chem. Minerals **10**, 209(1984).
- 29) Sasaki, S., Prewitt, C. T., Sato, Y. & Ito, E. : J. Geophys. Res. **87**, 7829(1982).
- 30) Sawamoto, H., Weidner, D. J., Sasaki, S. & Kumazawa, M. : Science **224**, 749(1984).
- 31) Weidner, D. J., Sawamoto, H., Sasaki, S. & Kumazawa, M. : J. Geophys. Res. **89**, 7852(1984).
- 32) Wolf, G. H. & Jeanloz, R. : Geophys. Res. Lett. **12**, 413(1985).
- 33) Yuen, P. S., Murfitt, R. M. & Collin, R. L. : J. Chem. Phys. **61**, 2383(1974).