鉱物学における計算機シミュレーション

松井 義人

Computer Simulation in Mineralogy — A Futuristic View

Yoshito MATSUI

Abstract

Recent development in computer-aided “mineral physics” is briefly discussed on three examples: non-empirical quantum mechanical calculation and elasticity-constrained cohesive energy minimization (WMIN) calculation on MgSiO_3 orthorhombic perovskite; molecular dynamics (MD) calculation on dynamic structure in high-cristobalite; and MD calculation on the hypothetical transition of SiO_2 from the fluorite structure to the $\alpha\text{-PbO}_2$ structure. It is hoped that this sort of approach will be accepted by the community of “traditional” mineralogists in Japan.

1. 序 論

実在の、あるいは仮説的なケイ酸塩化合物の構造に対する計算機を用いたシミュレーションは、Meier と Villiger の DLS (distance least squares) 法²³⁾に始まると言うことができる。この方法は原子間距離を与えて、指定された空間群の対称操作の規制下に構造を最適化するもので、力学的な要素を含まない幾何学的シミュレーション法である。Baur はこの方法を駆使して、実在と仮想の Mg_2SiO_4 の多形の幾何学的特徴を比較し、示唆に富む論文を書いた^{1,10)}。

1979 年から 3 年間にわたって実行された特定研究「地球深部の物質科学」の期間に、シミュレーションは幾何学的水準から古典力学的水準へと上昇した。すなわち、静的構造については Busing の WMIN (格子エネルギー最小化) 法³⁾と、それに伴って得られるポテンシャル関数を動的構造(非晶質を含む)に適用する MD (molecular dynamics) 法が、ケイ酸塩についてある程度の成功を収めた。(結晶構造および非晶質の構造についてはそれぞれ文献 22, 21 に解説がある)。しかし、この時期には、国外(特にアメリカ)において、たとえばケイ酸塩に対する Gibbs⁷⁾ に代表される量子化学計算(クラスターの末端に水素原子を置く彼等の方法は、多数の水素原子の電子の影響の見積りが困難で、これが計算自体の信頼性を疑わしいものになっている)や、格子振動と結晶の熱力学¹⁵⁾について著しい進歩があったが、残念なことにわれわれはこれらを同化することができなかった。このギャップのために、「構造」のシミュレーションが(古典的)力学から(古典的)熱力

学の段階に移行できないままになっている。

アメリカにおいては、結晶の構造と熱力学的性質にわたる理論的研究が急速にポピュラーになった。この潮流は、アメリカ鉱物学会の“Reviews in Mineralogy”の第14巻によく現われている。この本の合言葉は、“特定の圧力・温度・化学組成において存在する鉱物は何か、そしてそれはなぜか”である。およそ鉱物科学の究極的命題がこれほどストレートに提示された本は前例がないのではあるまいか。もう一つの注目すべき流れは、アメリカ地球物理学連合(AGU)が、鉱物に関する多様なアプローチを“mineral physics”なる新しい分野として総括し、“Mineral physics is well coordinated.”と広告している動きであって、上記の「究極的」合言葉をかかげた本は、アメリカ鉱物学会とAGUとの共同事業として作られたものである。

さらに現在注目すべきは、「計算物理学」と呼ばれる、計算機の発達によって可能になった物理学の発展である(これについては、日本物理学会誌1985年11月号に特集があるので、参照されたい)。上記のMD計算もこの中に含まれるが、より本質的と考えられるのは固体量子論計算の分野の進歩である。(上に紹介したKiefferたちの本は、この局面が抜けている)。1985年には、次節に示すように、 MgSiO_3 ペロフスカイトの構造と弾性的性質の圧力依存性が“非経験的”に求められた^{8,26)}。現段階で整備されているプログラムの中で、最も厳密なものは、それが必要とする龐大なメモリと演算時間のために、単位格子が含む原子の数が10程度の物質(MgSiO_3 ペロフスカイトでは20個)に限って現実的である(寺倉清之氏の談話による)が、この種の計算はひとたび実行されれば「実測よりも正確」な結果を与えかねず、この意味においてだけでも鉱物学の前途に対する影響は測り知れない。

ただし、厳密な量子論も決して万能ではないことにも注意が必要である。量子論は0Kにおける静的構造(圧力設定は任意)とエネルギーを与えるが、温度の効果とこれに伴うエントロピーの評価のためには古典力学的近似を含む補正が必要だからである。このためには、格子力学的に使いやすい実効ポテンシャルを量子力学計算から抽出して置かなければならない。一方、ケイ酸塩のMD計算に必要なポテンシャルは、1980年段階でのWMIN法では必ずしも満足できるものではなかったが、Busingと松井正典は、WMIN法を外力の加わった場合に拡張して、結晶パラメタと同時に弾性パラメタをも最適化の対象にとりこむことに成功し(原子の位置に対する2次微分まで最適化したことになる)、従来よりはるかに良質のポテンシャルを求めることを可能にした^{4,17)}その結果、量子力学計算(しばしば「第1原理計算」と呼ばれる)、WMIN法、MD計算はたがいに相補的な関係にあることが理解されはじめた。

現在進行中の特定研究「地球内部における物質の移動と変化」においては、以上の見地から、拡張されたWMIN法による経験的ポテンシャルと、量子力学計算による非経験的ポテンシャルの整合性に関する研究が進展中である。ただし本稿では、経験的ポテンシャルを用いた結晶の静的および動的構造のMD計算のうち、筆者の経験した範囲の中からいくつかを紹介するにとどめる。その理由は、筆者の不勉強を別としても、動的挙動が現段階における第1原理計算だけでは導けないために、固体量子論計算が造岩鉱物構造論に最終的終結をもたらすものではないことを実例によって示したいためである。また、ここに示すアプローチが、上に紹介した“mineral physics”の新

Table 1 Potential functions and their parameters*

A Gilber-Ida type : $U_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + f_0 (b_i + b_j) \exp [(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] - c_i c_j r_{ij}^{-6}$					
Set-ID		O	Si	Mg	Source
IF-2	$q/ e $	-2	+4	+2	1)
	$a/\text{\AA}$	1.900	1.047	1.174	
	$b/\text{\AA}$	0.180	0.035	0.053	
	$c/\text{\AA}^3 \text{ kcal}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$	0	0	0	
MAM	$q/ e $	-1.298	+2.329	+1.565	2)
	$a/\text{\AA}$	1.7652	0.8529	1.0267	
	$b/\text{\AA}$	0.150	0.040	0.052	
	$c/\text{\AA}^3 \text{ kcal}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$	26.4	0	0	
MS-1	$q/ e $	-1.3	+2.6	—	3)
	$a/\text{\AA}$	1.727	0.962	—	
	$b/\text{\AA}$	0.150	0.050	—	
	$c/\text{\AA}^2 \text{ kcal}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$	22.3	0	—	
B Gilber-Ida-Morse type : $U_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + f_0 (b_i + b_j) \exp [(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] + D_{ij} \{ \exp [-2\beta_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)] - 2\exp [\beta_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)] \}$					
Set-ID		O	Si	Mg	Source
VP-1	$q/ e $	-1.40	2.80	—	4)
	$a/\text{\AA}$	2.09	1.21	—	
	$b/\text{\AA}$	0.190	0.125	—	
	$r_{\text{SiO}}^0/\text{\AA}$	1.58			
	$D_{\text{SiO}}/\text{kcal mol}^{-4}$	125			
	$\beta_{\text{SiO}}/\text{\AA}^{-1}$	1.98			

*) The f_0 is equal to 1 when energy and length are expressed by kcal (mol⁻¹) and Å, respectively. In the cgs units, $f_0 = 6.948 \times 10^{-8}$ dyn.

1) Dempsey and Kawamura⁵⁾, 2) M. Matsui et al.¹⁹⁾, 3) M. Matsui (unpublished), 4) Kawamura¹⁴⁾.

しい流れに当然重要な意味を持つと考えられるにもかかわらず、これまで本誌に紹介されたことがないためでもある。本稿の計算に用いられた二体中心力 (two-body central force) 型ポテンシャルをまとめて表1にかかげる。

2. MgSiO₃ ペロフスカイト

地球の下部マントル (深さ約 670 km 以降) の主要構成相は、Mg を主とするケイ酸塩ペロフスカイトである可能性が強い⁴²⁾ため、超高压下における MgSiO₃ ペロフスカイト (*Pbnm*, *Z*=4) の物性は現在強い興味的になっている。この化合物は常圧下で準安定相として回収できるため、常温常圧下での構造は伊藤と松井¹¹⁾および Yagi たち²⁷⁾によって粉末法で決定された。前者においては、単位格子パラメタの決定に DLS 法を活用して回折ピークの指数づけの誤りを完全に排除し、その結果粉末法としてはかなり良好な精度で構造を求めることができた²⁰⁾。

MgSiO₃ ペロフスカイトの単結晶の合成は、1985 年に成功を見た¹³⁾。常温常圧下の構造の精密決

Table 2 Calculated and observed data on MgSiO_3 perovskite

	<i>Non-empirical</i> Wolf and Bukowski ²⁶⁾ 300 K, 0 GPa	Hemley et al. ⁸⁾ 298 K, 0 GPa	<i>Empirical</i> M. Matsui et al. ¹⁸⁾ WMIN	Observed* 298 K, 0.0001 GPa
a/Å	—	4.849	4.788	4.7754
b/Å	—	4.937	4.944	4.9292
c/Å	—	6.959	6.959	6.8969
Mg(x)	0.5011	0.505	0.5136	0.5141
Mg(y)	0.5053	0.520	0.5481	0.5560
O1(x)	—	0.080	0.1034	0.1028
O1(y)	—	0.480	0.4620	0.4660
O2(x)	—	0.211	0.2002	0.1961
O2(y)	—	0.212	0.2030	0.2014
O2(z)	—	0.542	0.5539	0.5531
Mean Si-O/Å	1.904	1.775	1.801	1.793
K_0	260.0	335	261	220**
dK/dP	4.01	0.2	4.84	4.7**

* Cell parameters: Ito and Matsui¹¹⁾; atomic coordinates: Horiuchi and Ito¹⁰⁾** Based on compression experiment up to 10 GPa¹⁶⁾

定¹⁰⁾, 常温高压 (～10 GPa まで) での構造決定¹⁶⁾ がすでにこの試料について実行されたが, 1978-1985 年の長い“空白期”に, 前節で述べたようにアメリカの東海岸・西海岸の 2 チームがこの構造と物性の第 1 原理計算に挑戦した. しかし, 単位格子が含む原子数 (20) と構造パラメタ数 (10) が多すぎるため, 計算は粗い SSMEG (shell-stabilized modified electron gas) 近似によって行なわれ, したがって計算結果の信頼度は低い, と判定せざるを得ない.

松井 (正) たちは, 拡張 WMIN 法を MgSiO_3 イルメナイトの常温常圧下での構造⁹⁾ と弾性定数²⁵⁾, および MgSiO_3 ペロフスカイトの常温常圧下での構造¹⁰⁾ をフィットの対象として, Mg, Si, O のポテンシャルパラメタを導びき (MAM ポテンシャルと呼ぶ), MgSiO_3 ペロフスカイトの弾性定数パラメタを予測した¹⁸⁾, これらの結果のうち構造パラメタと体積弾性率だけをまとめて比較したのが表 2 である. 第 1 原理計算が, 同等の近似レベルであるのに, 大きく異なった成績を示しているのは, この近似の物理的根拠がケイ酸塩に対して確実なものではない (塚田捷氏の談話による) ためである. よい実例値が得られつつある現在では, より厳密な第 1 原理計算を実行しない限り, 「理論的予測」の意義は疑わしいと思われる.

3. 高温型クリストバライト

3 次元フレームワークを持つケイ酸塩 (およびアルミノケイ酸塩とシリカ) では, 酸素の位置に一種の無秩序が普通に見られる. この最も単純な例として高温型クリストバライトをあげることができる. 河村 (未公表) は VP-1 ポテンシャルを用いた MD 計算 (基本セルは $3 \times 3 \times 2 = 18$ 個の低温型単位格子を含む) により, クリストバライトの低温型高温型転移の再現に成功した. 図 1 は高

高温型に転移したあとの Si-O-Si の関係を、O の位置の分布によって示したものである（筆者の追試計算による）。O は Si-Si 軸の中点を通りこの軸に垂直な面内の一定の半径を持つ円内に一様に分布している。

酸素原子相互の運動には、何らかの相関があるはずであるが、この解析はまだ試みられていない。このシミュレーションで確実なことは、酸素の運動が Si-Si 軸の中点を中心とする円軌道上をまわるような単純なものではないことである。

VP-1 ポテンシャル、18 個の単位格子の系では、低温高温型転移は 950 K から 1000 K の間で、逆向きの転移は 850 K 付近でおきる。この種のヒステレシスは小さい系では普通の現象である。高温型クリストバライトにおいて興味があるのは、系の大きさを変えた時に転移温度が変化する可能性があることで、たとえば $4 \times 4 \times 3 = 48$ 個の単位格子を含む系では現在まで 1200 K での転移に成功していない（1500 K 以上の温度が必要であるように見える）。もしこの観察が正しければ、MD における周期的境界条件と、高温型クリストバライトが要求する SiO_4 四面体の協同現象としての動きのトポロジーとの間に存在する何らかの関係を示唆するものと想像され、興味深い。

Fig. 1 Stereoscopic pair drawings showing distribution of an oxygen atom in a model high-cristobalite at 1050 K for 20 ps (VP-1 potential), viewed along (upper) and perpendicular to (lower) the Si-O-Si direction. The two silicon atoms are not shown. Crosses indicate atomic positions in the low-cristobalite structure.

4. ホタル石型 SiO_2 の崩壊現象

以上は、ともかくも既知の化合物についての話であった。そこでシミュレーションという言葉はそれなりの意味があったが、ホタル石型 SiO_2 のように未知の系についてはその意味も変わらざるを得ない。このような場合、「まねる」べき手本がないのであるから、MD 計算が通常呼ばれている通りに、「計算機実験」と称する方が誤解が少ないであろう。

SiO_2 のルチル型多形が合成されてすでに 25 年になるのに、これより密度の高い多形はついに発見されないままである。TiO₂ ルチルは、その高圧相に $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造の多形を持ち、衝撃波実験はさらに高密度の多形（多分ホタル石型）の存在を強く示唆している²⁶⁾。

Bukowinski と Wolf は MgSiO_3 ペロフスカイトの計算よりも精度の高い APW (augmented plane wave) 近似によってホタル石型 SiO_2 の状態方程式を求め、同時にこの計算で得られたペアポテンシャルによる格子力学計算によってフォノンスペクトルを求めた²⁾。彼等によれば、ホタル石型のみ格子力学的に安定で、この圧力以下では特定のモードの振動の波数が虚数となり、したがって SiO_2 は 170 GPa 以上においてホタル石型は崩壊する。それならば、その結果何が生じるのだろうか。

われわれが「常備」しているポテンシャル（表 1 参照）のうち、IF-2 と MS-1 だけが超高圧下で安定な SiO_2 ホタル石と与える。IF-2 を用いた格子力学計算 (R. H. Hemley, 私信) によれば、このホタル石型 SiO_2 の安定限界は 210 GPa (0K において) である。筆者はかねて結晶化学は「仮空」の化合物をも包含しなくては完結しないと主張していた²⁰⁾ のに、ホタル石型 SiO_2 は扱ったことがなかったため、直ちに計算機実験に着手した²²⁾。

常温 (300 K) における計算（ホタル石の単位格子 $3 \times 3 \times 3 = 27$ から $5 \times 5 \times 5 = 125$ までを含む基本セルによる）は、むしろ単純な結果を与える。圧力降下が急激すぎる場合には非晶質配置を生じることがあるが、それ以外の場合は、1 例を除き、 $\alpha\text{-PbO}_2$ の型の単一相、あるいは方位の乱れを伴う $\alpha\text{-PbO}_2$ 型構造が導びかれた。図 2 に 270 GPa で安定化させたホタル石構造から出発して圧力の設定値を 0 GPa とした計算の経過を示す。この場合生成したのは $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造の単一相であった。転移の所要時間は 1.5 ps (1 ps = 10^{-12} s) で、計算機実験でも多分最も急激な反応の一つであろうと思われる。図 3 にこれとは別の計算で、方位の異なる部分を含んだ生成物の構造を示した。この種の不整を伴うものは、「単一」相の場合より必ず低い密度と高い凝集エネルギーを与えるため、図化するまでもなく判定が可能である。

なぜホタル石の崩壊が事実上 $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造だけを導くのかについては、空間群の non-characteristic orbit の集成を手がかりにして幾何学的な説明がある程度可能である (松本崧生, 私信)。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造 ($Pbcn$) の陰イオン位置 8d はホタル石構造 ($Fm\bar{3}m$) のそれ 8c に、陽イオン位置 4b は 4a に、それぞれ対応する。すなわちホタル石構造と $\alpha\text{-PbO}_2$ の構造とでは、単位格子が保存され、かつ陰イオン相互および陽イオン相互の等価性も保存される。さらに表 3 に示すように、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造の単位格子の各辺の長さは、互いに似ている。そのため、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造は「最も素直に歪んだホタル石構造」として位置づけられる。

この関係は、ホタル石構造と構造と $\alpha\text{-PbO}_2$ が連続的に移行できることを示唆するが、現実の計算ではこの両者は連続的ではない。図 4 に示すように、転移の過程で、特に陰イオンの等価性は一

Fig. 2 Progress of transition from the fluorite structure to the α - PbO_2 structure in a model SiO_2 system (MS-1 potential). From the top to the bottom, variation in temperature/K, pressure/GPa, unit cell edge lengths a , b , and c (in Å), and mean squared displacements/Å² for oxygen and silicon atoms are recorded. Duration: 2.44 ps.

Fig. 3 An example of “unsuccessful” product ($N=1200$, MS-1 potential) of a model α - PbO_2 type SiO_2 with lamella twinned on (100) plane (stereo).

Table 3 Crystal data of hypothetical polymorphs of SiO_2 (IF-2 potential) at 0GPa*

α -PbO ₂ structure (<i>Pbcn</i>)	“Modified fluorite” (<i>Pa3</i>)		Fluorite (<i>Pbcn</i> setting)
a/Å	4.123 (2)	4.418 (1)	4.372 (4)
b/Å	4.927 (2)		4.372 (4)
c/Å	4.526 (2)		4.372 (4)
O (x)	0.280	0.331	0.25
O (y)	0.380		0.5
O (z)	0.414		0.5
Si (y)	0.167**		0.25**
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.336 (1)	4.627	4.780 (10)
U/kJ mol ⁻¹	−13109	−12951	−12885

* Matsui and Kawamura²²⁾

** Si(x)=0, Si(z)=0.25

Fig. 4 Stereoscopic pair view showing trajectories of atoms during the fluorite- $\alpha\text{-PbO}_2$ transition in a model SiO_2 system (IF-2 potential). Of 27 unit cells within the basic cell, only one is shown. Note the movement of atoms is not straightforward towards the $\alpha\text{-PbO}_2$ arrangement, suggesting a complicated mechanism of the transition.

旦失なわれる。また、ホタル石型の安定な超高压下で、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 SiO_2 はホタル石型に決して漸移しない。これらの（計算機実験的）「事実」は、 SiO_2 の $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$ 転移のメカニズムが、必ずしも単純ではないことを示している。この計算で示された転移は SiO_2 については現実の証拠が欠けているが、 TiO_2 については現実的なのであろうと考えられる証拠がある²⁴⁾。

動的不安定状態に置かれたホタル石型 SiO_2 は、ごくまれに（われわれの数百回に及ぶ経験において1例だけ）、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造以外の構造に転移することがある。その構造は空間群 $Pa\bar{3}$ （立方晶系）であって、表3にあわせて示したように、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 構造よりもエネルギーが高く、密度が大である。 $Fm\bar{3}m$ と $Pa\bar{3}$ との間にも、上に述べたも対応に似た幾何学的対応関係がある。しかも立方晶系であるので、これは恐らく $Fm\bar{3}m$ のホタル石からみて空間的に最も近いポテンシャル極小の

構造なのであろう。この構造の化合物は、酸化物（過酸化物を除く）には知られていない。この事実に対する理論的検討は、FLAPW (full potential linealized augmented plane wave) 法による第1原理計算によって進行中である。

5. 結 語

鉱物学に計算機の進歩が及ぼす影響について、いろいろの予測が可能であろう。しかし、第1節に示したように、鉱物学の根本問題すなわち“特定の（任意の）物理・化学条件のもとで安定な鉱物は何か、そしてなぜそれ以外のものではないのか”そのものが、計算機の進歩と緊密に結びついて提示されつつある状況こそは、「影響」と呼ぶにはあまりにも重要な、鉱物学にとって本質的な事態である、と断言できよう。

この種のアプローチは、従来の、あえて言えば古典的な鉱物学の道とはかけはなれた、異端とさえ見えるかも知れない。それにもかかわらず、筆者の判断では、未来の鉱物学はこの流れの先に存在する。流れそのものにも盛衰があるだろうことは推察に難くないが、この流れを無視して、あるいはこれを避けたままで、鉱物学の質的な発展を望むことは不可能であろう。

このことは、しかし、従来の「正統的」鉱物学を否定するものではない。わが国の鉱物学は研究者の層も決して厚いとは言えず、研究のスペクトルも決して広大とは言えないように見受けられる。筆者がここにあえて要請したいのは、従来の流れとは毛色の変った、新しい流れに対する鉱物学者たちの寛容と理解にほかならない。

本稿は日本鉱物学会 1986 年年会（名古屋）におけるシンポジウムにおける発言を整理し、多少の変更を加えたものである。発言・執筆の機会を与えて下さった世話人の方々すなわち松本崧生（金沢大学）、虎谷秀穂（名古屋工業大学）、堀内弘之（東京大学）の各氏に御礼申し上げる。

ここでとりあげたいいろいろな問題については、多くの方々の助言と討論に負う所が大きい。WMIN について松井正典（金沢医科大学）、量子力学計算について塚田捷（東京大学）、寺倉清之（東京大学）、結晶構造間の関係性について松本崧生、庄野安彦（東北大学）、MD 計算について岡田勲（東京工業大学）、河村雄行（北海道大学）、「鉱物学の未来像」について S. Ghose (Washington 州立大学；京都大学の森本信男教授のご配慮による) の各氏に謝意を表する。

文 献

- 1) Baur, W. H. (1972) Computer-simulated crystal structures of observed and hypothetical Mg_2SiO_4 polymorphs of low and high density. *Am. Mineralogist* 57, 709-731.
- 2) Bukowinski, M. S. T. and G. Wolf (1986) Equation of state and stability of fluorite-structured SiO_2 . *J. Geophys. Res.*, 91, 4704-4710.
- 3) Busing, W. R. (1981) WMIN, a computer program to model molecules and crystals in terms of potential energy functions. Report ORNL-5747. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- 4) Busing, W. R. and M. Matsui (1984) The application of external forces to computational models of crystals, *Acta Crystallogr.*, A 40, 532-538.

- 5) Dempsey, M. J. and K. Kawamura (1984) Molecular dynamics simulation of the structure of aluminosilicate melts, [in: Progress in Experimental Petrology (C. M. B. Henderson, ed.) pp. 49-56. N. E. R. C. Publications Ser. D, No. 25.
- 6) Engel, P., T. Matsumoto, G. Steinmann and H. Wondratschek (1984) The Non-Characteristic Orbits of the Space Groups, 218 pp., Supplement Issue No. 1, Z. Kristallogr., Oldenbourg Verlag, München.
- 7) Gibbs, G. V. (1982) Molecules as models for bonding in silicates, Am. Mineralogist, 67, 421-450.
- 8) Hemley, R. J., M. D. Dickson and R. G. Gordon (1987) Theoretical study of the structure, lattice dynamics, and equations of state of perovskite-type MgSiO_3 and CaSiO_3 , Phys. Chem. Minerals, 14, 2-12.
- 9) Horiuchi, H., M. Hirano, E. Ito and Y. Matsui (1982) MgSiO_3 (ilmenite-type): Single crystal X-ray diffraction study. Am. Mineralogist 67, 788-793.
- 10) 堀内弘之・伊藤英司 (1986) MgSiO_3 高压相 (ペロブスカイト型): 常圧下での構造, 日本鉱物学会 1986 年年会講演要旨集, p. 94.
- 11) Ito, E. and Y. Matsui (1978) Synthesis and crystal-chemical characterization of MgSiO_3 perovskite, Earth Planet. Sci. Lett. 38, 443-450.
- 12) Ito, E., E. Takahashi and Y. Matsui (1984) The mineralogy and chemistry of the lower mantle: An implication of the ultrahigh-pressure phase relations in the system MgO-FeO-SiO_2 , Earth Planet. Sci. Lett. 67, 238-248.
- 13) Ito, E. and D. J. Weidner (1986) Crystal growth of MgSiO_3 perovskite, Geophys. Res. Lett., 13, 464-466.
- 14) 河村雄行 (1984) 分子動力学法によるケイ酸塩結晶構造のシミュレーション. 博士論文 (東京大学).
- 15) Kieffer, S. W. (1985) Heat capacity and entropy: Systematic relations to lattice vibrations, in: Reviews in Mineralogy Vol. 14, Microscopic to Macroscopic: Atomic Environments to Mineral Thermodynamics (S. W. Kieffer and A. Navrotsky, eds.), pp. 65-126. Mineralogical Society of America.
- 16) 工藤康弘, 伊藤英司, 武田弘 (1986) Perovskite-type MgSiO_3 の結晶構造におよぼす圧力の影響. 日本鉱物学会 1986 年年会講演要旨集 p. 121.
- 17) 松井正典 (1986) 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, 鉱物学雑誌 17, 169-179.
- 18) Matsui M., M. Akaogi and T. Matsumoto (1987) Computational model of the structural and elastic properties of the ilmenite and perovskite phases of MgSiO_3 , Phys. Chem. Minerals 14, 101-106.
- 19) 松井義人 (1979) 造岩鉱物の結晶化学序説, 岩波講座地球科学第 4 巻, 岩石・鉱物の地球化学 (松井義人・坂野昇平編), pp. 1-62. 岩波書店, 東京.
- 20) 松井義人 (1982) 実におよび仮想的珪酸塩結晶の構造のシミュレーション, 岩石鉱物鉱床学会誌特別号第 3 号, 11-17.
- 21) Matsui, Y. and K. Kawamura (1984) Computer simulation of structures of silicate melts and glasses, in: Materials Science of the Earth's Interior, (I. Sunagawa, ed.), pp. 3-23. TERRAPUB, Tokyo.
- 22) Matsui, Y. and K. Kawamura (1987) Computer-experimental synthesis of silica with the α - PbO_2 structure, in: High Pressure Research in Mineral Physics (M. H. Manghnani and Y. Syono, eds.), TERRAPUB, Tokyo (in the press).
- 23) Meier, W. M. und Villiger, H. (1969) Die Methode der Abstandverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerüststrukturen, Z. Kristallogr., 129, 411-423.
- 24) Syono, Y., K. Kusaba, M. Kikuchi, K. Fukuoka and T. Goto (1987) Shock-induced phase transition

- in rutile revisited, in: High Pressure Research in Mineral Physics (M. H. Manghnani and Y. Syono, eds.), TERRAPUB, Tokyo (in the press).
- 25) Weidner, D. J. and E. Ito (1985) Elasticity of MgSiO_3 in the ilmenite phase. *Phys Earth Planet. Interiors* 40, 65-70.
- 26) Wolf, G. and Bukowinski, M. S. T. (1985) Ab initio structural and thermoelastic properties of orthorhombic MgSiO_3 perovskite. *Geophys. Res. Lett.* 12, 809-812.
- 27) Yagi, T., H.-K. Mao and P. M. Bell (1978) Structure and crystal chemistry of perovskite-type MgSiO_3 , *Phys. Chem. Minerals* 3, 97-110.