総 説

計算機シミュレーションの鉱物学への応用

松井 正典*

The Application of Computer Simulations to Mineralogy

Masanori MATSUI*

Abstract: Computer simulations based on the interatomic interactions have been used extensively to interpret and predict the structural and physical properties of minerals. In this review we describe the application of (1) the static lattice simulation to the structure and elastic constants of MgSiO_3 perovskite, (2) the molecular dynamics method to the structural and physical properties, and a possible phase transformation of MgSiO_3 perovskite under high temperatures and pressures, and (3) the lattice dynamics method with the quasi-harmonic approximation to the vibrational and thermodynamic properties of forsterite. The strengths and limitations of such computer simulations are presented. We show the computer simulations, when used with accurate interatomic potentials, as effective and powerful tools for atomistic studies of both static and dynamic properties of minerals.

1. はじめに

自然科学における基本的考えは、理論、実験を問わず、研究対象としての系のマクロな性質、変化を、原子、分子、イオン、電子等の構成粒子の挙動に基づいて理解あるいは予測しようとするものである。しかしながら、鉱物など相当程度複雑な系における構成粒子の挙動は、粒子間が複雑に相互作用する多体問題で、且つそれらが、温度、圧力、時間とともに変化するので、解析的な厳密解を得ることは殆ど不可能になる。そのために、従来、多くの近似、モデル化を行うが、それらはしばしば、あまりにも複雑になりすぎる、あるいは、逆にあまりにも単純化しすぎるので、信頼出来る議論が困難になってくる。

一方、大型計算機の発達とともに、上述の近似を用いなくても(あるいは近似を最小限にとどめ)、原子(またはイオン)間相互作用に基づき、基本理論に従って計算し、

結果を得ることが可能になってきた。結果を求める際に、その手段として計算機を使用するので、計算機実験(Computer experiment)、あるいは計算機シミュレーション(Computer simulation)と呼ばれている。

計算機シミュレーションでは、系の温度、圧力、原子間相互作用などの諸条件を任意に選ぶことができ、且つそれらの変化に伴う構成原子(またはイオン)の詳細な振舞いを任意の時間スケールで“見る”ことができるので、現象のより一層の理解に役立つであろう。求めるべき諸性質を実験的に得ることが困難な場合(例えば、必要量の試料作成あるいは超高压高温装置作成における諸困難による)には、計算機シミュレーションの適用は特に有用である。また、計算機シミュレーションを予備実験として行い、あらかじめ諸性質を予測しておけば、“本物”実験の大きな助けになるであろう。

本稿では、鉱物の構造及び種々物性の計算機シミュレーションとして最近良く用いられている、静的エネルギー最小化(Static Energy Minimization, 以下WMIN)法、分子動力学(Molecular Dynamics, 以下MD)法、および格子動力学(Lattice Dynamics, 以下LD)法について、それらの基本原理と、主に筆者らの研究グループによる応用例を

1991年10月11日受理

* 九州大学理学部地球惑星科学教室

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka 812

読者諸兄姉の一助になれば幸いである。

2. ポテンシャルモデル

鉱物など相当程度複雑な系に量子力学を適用して、その電子状態、エネルギーを求めることは、種々のモデル化、近似を用いることにより、原理的には可能である。しかしながら、鉱物の構造、物性を十分な精度で求めるとなると、現在のところ残念ながら、極めて簡単な組成または構造を持つものを除いては、その適用は限られている。それ故に、シミュレーション結果の信頼性は、いかに良質の原子(またはイオン)間ポテンシャルを使用するかによる。そのため、研究の主要な部分は、実際には、ポテンシャルモデルの導出とそのチェックにある。

結晶の構造、圧縮率、熱膨張率、熱容量等の種々物性を、同時に、且つ高精度で再現あるいは予測出来る原子間ポテンシャルを求めることが理想であるが、この様な理想的なポテンシャルを得ることは、多くの場合、かなり困難である。例えば、ある原子間ポテンシャルは、高精度で構造を再現することが出来るが、一方、圧縮率、熱膨張率については、全く信用出来ない¹⁾などの場合があるので、既存のポテンシャルモデルを用いる際には、そのポテンシャルがどのようにして求められたのかを注意深く検討することが必要である。

鉱物などイオン性(あるいは主にイオン性)結晶のポテンシャルエネルギー U_{pot} は、通常二体間相互作用 $V(r_{ij})$ の和で近似される^{1),2)}。

$$U_{\text{pot}} = 1/2 \sum_i \sum_j V(r_{ij}) \quad (1)$$

ここで r_{ij} は原子 i と j 間の距離である。 i についての求和は、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、(1)式の U_{pot} が収れんするまでの範囲の求和を行う)。 $V(r_{ij})$ としては次式が良く用いられる。

$$V(r_{ij}) = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_{ij} r_{ij}^{-6} + A_{ij} \exp(-r_{ij}/B_{ij}) \quad (2)$$

(2)式はそれぞれ、原子 i と j 間のクーロン項、ファンデールス引力項、反発項を示す。 q_i は原子 i の有効電荷、 A_{ij} 、 B_{ij} 、 C_{ij} は原子対 ij に特有な定数であり、これらをエネルギーパラメータと呼ぶ。

結晶内の結合に共有結合性を考慮する場合は、必要に応じて、下記(3)式の結合角変角エネルギーなどを加える。

$$V(\theta) = (k^B/2)(\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

θ は結合角、 θ_0 は $V(\theta)$ が極小値をとるときの θ の値で

平衡結合角、 k^B は力の定数である。その他、目的とする計算精度に応じて、イオンの分極に基づく項を加えることも必要となろう。

エネルギーパラメータは、(1)実測の構造データ、物性データを再現するべく求める経験的手法³⁾と、(2)原子間相互作用を、量子力学を用いたモデル化により求める非経験的手法⁴⁾がある。また、目的に応じて、上記(1)と(2)を併用する場合もある⁵⁾。

3. WMIN計算法

原子の熱運動に関する項が無視できる場合には、系の全エネルギー U_{total} は、ポテンシャルエネルギー項と外力に基づくエネルギー項 U_{ext} の和で表される⁶⁾。

$$U_{\text{total}} = U_{\text{pot}} + U_{\text{ext}} \quad (4)$$

U_{ext} は静水圧については $P \Delta V$ (P : 静水圧; V : 体積)、応力については $-\sigma \cdot \epsilon$ (σ : 応力テンソル; ϵ : 歪テンソル) などとなる。

(4)式の U_{total} は、原子座標、格子定数から成る構造パラメータ (p_i , $i=1, 2, \dots, N$) の関数であるが、系が安定に存在するためには、 U_{total} が全ての独立な構造パラメータに関して最小でなければならない。

$$\partial U_{\text{total}} / \partial p_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

故に、(5)式を解くことにより、独立な全ての構造パラメータを求めることが出来る。 U_{ext} に静水圧を適用することにより、任意の圧力(常圧を含む)下における構造が求められ、種々の応力を適用することにより、独立な全ての弾性定数が得られる⁶⁾。

なお、WMIN法は静的なモデルに基づいたシミュレーションであり、構造あるいは物性の温度依存を厳密に取り扱うことが出来ない。温度に関連した物理量を求めるためには、次に述べるMDあるいはLD法を使用することが必要になる。

4. MD計算法

4.1 MD法のあらまし

いま、 n 個の原子(またはイオン)から成る基本セルを考え、実際の系は、この基本セルの3次元的な繰返しで表されると考える。基本セルの形状、大きさについては、次節で述べる。

時刻 t での原子 i ($i=1, 2, 3, \dots, n$) にかかる力は、ニュートンの古典力学を用いて⁷⁾

$$F_i = - \partial U_{\text{pot}} / \partial r_i = m_i d^2 r_i / dt^2 \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (6)$$

ここで、 m_i 、 r_i はそれぞれ、原子 i の質量と座標を表す。

(6)式を数値積分することにより、微小な時刻 Δt 後の座標と運動量が得られるが、それを用いて再び(6)式を適用し、これらを順次繰り返すことにより、任意の時刻 t における独立な全ての原子についての座標と運動量が求められる。微小な時間間隔 Δt は、現実の原子振動に比べて充分小さな値を選ぶことが必要で、通常 10^{-15} s(フェムト秒)程度である。系の諸性質は、対応する微視的な性質(t に依存する)の充分長時間にわたる平均をとることにより求められる。

4. 2 基本セルの形状、大きさについて

系が、ガラスあるいはメルトの場合は、物性に方向性がないので、基本セルの形状としては、通常、最も取扱いが容易な立方体を考える。独立な粒子数 n は、計算結果が n に依存しないように出来るだけ大きくとるが、通常、 n は数百～数千のオーダーである。

次に系が結晶の場合を考える。MD法では、粒子の座標と運動量を時間の関数として求めるので、単位格子は、構造の基本単位にはなり得ない。基本セルとしては、セルの大きさ及び形状が計算結果に影響しないよう、充分大きく且つ現実を良く反映した形にとることが必要であり、通常、基本セルは、数十～数百の単位格子(故に数百～数千の独立な原子からなる)を含む。基本セルの空間群は $P1$ とし、結晶の対称性による制限を何等仮定しない。従って、MD法では結晶の安定性についての議論も同時に可能であり、結晶の対称性(格子の対称性ならびに並進対称性)がMD法を用いて再現できるかどうか最初の関門となる。

4. 3 温度圧力一定のMD

系の温度は、粒子の運動エネルギーを用いて次式で与えられる⁷⁾。

$$T = (1/3nk_B) \langle \sum_i m_i v_i^2 \rangle \quad (7)$$

また、圧力は、気体運動論で良く知られたビリアル定理から、次のようになる⁷⁾。

$$P = \langle (1/3V) (\sum_i m_i v_i^2 - \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \partial U_{\text{pot}} / \partial \mathbf{r}_i) \rangle \quad (8)$$

(7), (8)式で、 v_i は粒子 i の速度、 V は基本セルの体積、 k_B はボルツマン定数である。故に、形式的には、(7)式における粒子の速度にスケールを掛けることにより、任意の温度を得ることが出来る。同様に、(8)式での基本セルの大きさにスケールを掛ければ、任意の圧力が得られる。しかしながら、このような単純操作では、平衡統計力学が要請するところの系の微視状態の分布(例えば温度一定の場合のカノニカル分布など)を保証しない。MD法の結果は、基本的には、統計力学が要請する系の微視状

Fig. 1 Time evolution(1000 steps = 1 ps) of pressure, temperature, and molar volume of MgO at 1000 K and 0 GPa, from Matsui(1989)¹⁰⁾.

態の分布を満足させるものでなければならないが、そのような温度一定⁸⁾圧力一定⁹⁾のMD法が既に開発されている。紙面の制限上ここではふれないが、方法の詳細については、文献8), 9)を参照していただきたい。

温度圧力一定のMDをMgO結晶に適用した場合¹⁰⁾の系の温度、圧力、モル体積の5 ps間の時間変化をFig. 1に示した。Fig. 1は、 $T = 1000$ K, $P = 0$ GPaでのMDであるが、温度、圧力共保存量ではないので、それぞれの平均値(いまの場合1000 K, 0 GPa)のまわりで時間とともに変動している。なお、Fig. 1に示されているモル体積の平均値からのずれ(ゆらぎ)は、結晶の圧縮率と関係づけられる。

4. 4 量子補正について

固体の物性を取り扱う場合、系を古典力学的に記述するMD法には自ずと限界がある(特に、低温領域で)。MD法の結果に量子力学的補正項を加える一般方法¹⁰⁾の概略を以下に述べる。

ヘルムホルツ自由エネルギーの、プランク定数 h についてのWigner-Kirkwood展開によれば、自由エネルギーへの量子補正、 $\Delta F = F(\text{quantum}) - F(\text{classical})$ は、次式で与えられる¹¹⁾。

$$F = (h^2/96 \pi^2 k_B T) \langle \sum_i m_i^{-1} \nabla_i^2 U_{\text{pot}} \rangle \quad (9)$$

ここで ∇_i^2 は粒子 i についてのラプラシアンである。圧力、体積弾性率、比熱、熱膨張率の量子補正については、良く知られた熱力学関係式を(9)式と組み合わせることにより求められる。また、構造パラメータへの量子補正は、圧力への量子補正と構造パラメータの圧力依存とから求めることができる。一般に、結晶のデバイ温度に比べて充分高い温度領域での量子項は無視できる。しかしながら、デバイ温度より低い温度領域では、温度減少

とともに量子効果が益々重要になってくる。これら構造及び種々物性への量子補正の具体例については、文献10)を参照されたい。

5. LD計算法

温度 T 、圧力 P でのギブスの自由エネルギー $G(P, T)$ は次式で与えられる¹²⁾。

$$G(P, T) = U_{\text{pot}}(p) + F_{\text{Th}}(p, T) + PV(p) \quad (10)$$

ここで、 U_{pot} は平衡位置におけるポテンシャルエネルギー、 F_{Th} は自由エネルギーへの熱エネルギー項、 V は体積であり、これらは構造パラメータ $p = (p_1, p_2, \dots, p_{3n})$ の関数である。

(10)式の U と V は、 p が与えられれば対応する関係式(例えば(1)式)を用いて直接計算することが出来る。一方、量子論に基づく F_{Th} については、鉱物など相当程度複雑な構造を持つ場合には、結晶内の原子(またはイオン)の運動に調和振動を仮定することにより、下記(11)式に示されるような式を用いて求めることが可能になる¹³⁾。

$$F_{\text{Th}}(p, T) = \sum \left[\frac{1}{2} \hbar \omega(q, j) + k_B T \ln \{ 1 - \exp(-\hbar \omega(q, j)/k_B T) \} \right] \quad (11)$$

ω は基準振動の振動数、 $\hbar = h/2\pi$ である。 j についての求和は、単位格子内の全ての $3n$ 個の原子座標について、また、波数ベクトル q の和は、第1 Brillouin ゾーン内の全ての点について行う。ある与えられた q のもとでの振動数、 $\omega(q, j)$ 、 $j=1, 2, 3, \dots, 3n$ は、 $3n \times 3n$ 次元の動力学マトリクス(dynamical matrix)の固有値から求められる。

任意の温度、圧力下における構造は、(11)式の G を全ての独立な構造パラメータ p に関して最小にすることにより求められる。第1 Brillouin ゾーン内の q の有効なサンプリング方法、 G の p についての最小化などの具体的な手順については、文献12)を参照いただきたい。なお、以上のようにして構造を求めると、当然ながら構造、振動数は調和振動モデルにもかかわらず、温度に依存する。そこで、このような方法を準調和振動近似(quasiharmonic approximation)という。

6. シミュレーション結果

6.1 WMINシミュレーションのMgSiO₃ペロフスカイトへの適用

MgSiO₃ペロフスカイトは下部マントルの主成分鉱物であり、それらの結晶構造及び弾性定数が圧力とともにどのように変化するかを求めることは、地球科学的に極めて意義深い。にもかかわらず、以下に紹介するシミュレ

Table 1 Energy parameters used in MAM and MAM0K

	MAM ^a	MAM0K ^b
$q_{\text{Mg}}/ e $	+1.565	+1.565
q_{Si}	+2.329	+2.329
q_{O}	-1.298	-1.298
A_{Mg}/A	1.0267	1.0133
A_{Si}	0.8529	0.8436
A_{O}	1.7652	1.7600
B_{Mg}/A	0.052	0.052
B_{Si}	0.040	0.040
B_{O}	0.150	0.150
$C_{\text{Mg}}/(A \text{ kJ}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	0.0	0.0
C_{Si}	0.0	0.0
C_{O}	54.0	54.0

^a Matsui et al. (1987)³⁾, ^b Matsui (1988)¹⁸⁾

ーション結果が発表された³⁾当時(1987年)は、MgSiO₃ペロフスカイトの単結晶作成における困難から、常温常圧下における結晶構造¹⁴⁾と圧縮率¹⁵⁾のみが既知であった。その後、結晶構造の圧力依存¹⁶⁾及び弾性定数¹⁷⁾の実測値が得られ、計算による予測値がかなりな精度で実測値を再現していたことが証明された。シミュレーションの有用性を示す一例であろう。

結晶格子エネルギーを二体間相互作用 $V(r_{ij})$ の和で近似し、 $V(r_{ij})$ としては(2)式を次の(12)式のように変形したものをを用いた。

$$V(r_{ij}) = q_i q_j f_{ij}^{-1} - C_i C_j f_{ij}^{-6} + f(B_i + B_j) \exp[(A_i + A_j - r_{ij})/(B_i + B_j)] \quad (12)$$

反発項中の f は標準の力で $4.184 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ 、 A_i 、 B_i 及び C_i はそれぞれ反発半径、ソフトネス係数、ファンデアワールス係数である。計算に使用したエネルギーパラメータ(MAM)をTable 1に示したが、これらはMgSiO₃イルメナイト及びペロフスカイトの実測の常温常圧下における結晶構造、及びMgSiO₃イルメナイトの弾性定数の実測値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。

Table 2に、MgSiO₃ペロフスカイトの常温常圧下における結晶構造の実測値と、MAMポテンシャルを用いたWMIN法により求めた計算値を示した。実測値と計算値との一致は極めて良く、格子定数の誤差は最大でも僅か0.9%であった。最近接Si-O、Mg-O距離における誤差はそれぞれ0.017 Å以内、及び0.044 Å以内であった。

Table 3には格子定数の圧縮率、及び弾性定数についての実測値とWMIN法による予測値との比較を示した。実

Table 2 Observed and simulated structures of MgSiO_3 perovskite ($P = 0$ GPa)

	Obs ^a	WMIN ^b	MD ^c
Lattice			
<i>a</i> /Å	4.775	4.788	4.772
<i>b</i>	4.929	4.944	4.925
<i>c</i>	6.897	6.959	6.942
<i>V</i> /100 Å ³	1.623	1.647	1.631
Fractal coordinates			
<i>x</i> (Mg)	0.5141	0.5136	0.5126
<i>y</i> (Mg)	0.5560	0.5481	0.5462
<i>x</i> (O1)	0.1028	0.1034	0.1028
<i>y</i> (O1)	0.4660	0.4620	0.4627
<i>x</i> (O2)	0.1961	0.2002	0.2006
<i>y</i> (O2)	0.2014	0.2030	0.2033
<i>z</i> (O2)	0.5531	0.5539	0.5534
Si-O distances /Å			
Si-O2(x2)	1.783	1.793	1.786
-O2(x2)	1.796	1.791	1.783
-O1(x2)	1.801	1.818	1.812
<Si-O>	1.793	1.801	1.794
Mg-O distances /Å			
Mg-O1	2.014	2.009	1.998
-O2(x2)	2.052	2.050	2.044
-O1	2.096	2.122	2.124
-O2(x2)	2.278	2.292	2.293
-O2(x2)	2.427	2.471	2.463
-O1	2.846	2.856	2.846
-O1	2.961	2.951	2.926
-O2(x2)	3.120	3.104	3.083
<Mg-6O>	2.128	2.136	2.133
<Mg-8O>	2.203	2.220	2.215
<Mg-12O>	2.473	2.481	2.472

^a Observed values from Horiuchi et al. (1987)¹⁴⁾.^b Static WMIN simulation with the MAM potential, from Matsui et al. (1987)³⁾.^c MD simulation with the MAM0K potential, from Matsui and Price(1991)¹⁹⁾.

測値は、予測値が発表された後求められた(前述)が、両者の一致は、Table 3に示されるように極めて満足ゆくものであった。

6. 2 MDシミュレーションの MgSiO_3 ペロフスカイトへの適用

MgSiO_3 ペロフスカイトについてのWMINシミュレーションが前節 6.1で述べたようにかなりな成功を収めたので、引き続き、構造、物性の温度変化を取り扱うべくMD法を適用した^{18),19)}。

原子間ポテンシャル関数は、WMIN法の場合と同様

Table 3 Observed and simulated compressibilities of cell parameters, and elastic constants of MgSiO_3 perovskite

	Obs ^a	WMIN ^b
Compressibilities / TPa^{-1}		
<i>a</i>	1.31	1.23
<i>b</i>	1.06	1.10
<i>c</i>	1.55	1.53
Elastic constants / TPa		
c_{11}	0.515(5)	0.460
c_{22}	0.525(5)	0.506
c_{33}	0.435(5)	0.378
c_{44}	0.179(4)	0.162
c_{55}	0.202(3)	0.159
c_{66}	0.175(4)	0.112
c_{12}	0.117(5)	0.139
c_{13}	0.117(5)	0.184
c_{23}	0.139(6)	0.177
<i>K</i>	0.247	0.261
μ	0.185	0.143

^a Observed values from Kudoh et al.(1987)¹⁶⁾ for the compressibilities, and from Yeganeh-Haeri et al. (1989)¹⁷⁾ for the elastic constants.^b Simulated values using the WMIN simulation with MAM, from Matsui et al. (1987)³⁾.

(12)式を用いた。但し、MAMポテンシャルは常温で静的なモデルを用いて求められたので、ポテンシャルそれ自身の中に“常温”という条件を含んでいる。そのため、以下のMD法を適用するにあたり、300 KにおけるMDが実測の単位格子体積を与えるようにMAMの反発半径を0 Kでの値に補正¹⁸⁾した。得られたポテンシャル(MAM0K)をTable 1に示した。

MAM0Kを用いて0 GPa, 300 KでのMDを行った結果、Table 2に示される様に非常に良い精度で実測の構造が再現されることが見いだされた。MD法では、4.2で述べたように、結晶の対称性については何等の制限を設けていないので、Table 2の一致は極めて満足のゆくものである。300 Kでの体積弾性率のMDによる値(0.250 TPa^{-1})は実測値($0.25 \sim 0.26 \text{ TPa}^{-1}$)^{15),16),17)}と極めて良く一致した。300 Kと500 Kの間の体積熱膨張率のMD値($2.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)も300 Kと850 Kの間の実測値($3.3(5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)²⁰⁾と誤差の範囲内で一致した。なお、これら構造、弾性率、熱膨張率についての計算値¹⁹⁾はMD結果への量子補正(4.4節)を含んでいる。従って量子補正を含まない、より以前の計算結果¹⁸⁾と僅かに値が異なるので注意していただきたい。

Table 4に原子の平均二乗変位のMD値とX線結晶解析

Table 4 Observed and calculated mean-square atomic displacements [$(10^{-5} \text{ \AA}^2)$] along the *a*, *b* and *c* axes of MgSiO_3 perovskite

		$\langle u^2 \rangle_x$	$\langle u^2 \rangle_y$	$\langle u^2 \rangle_z$	$\langle u^2 \rangle_{\text{mean}}$
Mg	Obs ^a	555	565	619	580
	Calc ^b	402	422	608	477
Si	Obs	342	367	241	317
	Calc	217	206	230	218
O(1)	Obs	434	581	217	411
	Calc	298	332	235	288
O(2)	Obs	430	449	431	437
	Calc	305	294	378	326

^a Observed values from Horiuchi et al(1987)¹⁴.

^b MD calculated values at 300 K and 0 GPa, from Matsui(1988)¹⁸.

Fig. 2 Simulated mean-square atomic displacements of MgSiO_3 perovskite at 0 GPa, as a function of temperature, from Matsui(1988)¹⁸.

による実測値との比較を示した。各原子の平均二乗変位のMD値における大小関係、 $\text{Mg} > \text{O}(2) > \text{O}(1) > \text{Si}$ 、は実測値における傾向と一致する。しかしながら、各原子について、平均二乗変位のMD値は実測値に比べて有意に小さくなっている。この差は、MD値が完全結晶についてのものであり、一方実際の結晶は種々の格子欠陥を含

Fig. 3 Temperature dependence of the simulated cell parameters and molar volume of MgSiO_3 perovskite at 30 GPa, showing the orthorhombic-to-cubic phase transformation at 4800 K and melting at 5100 K. The simulated points in the cubic phase at 5200 K show a superheating effect. (From Matsui and Price, 1991)²².

むことによるものであろう。原子の平均二乗変位の温度依存性についてのMD計算結果を Fig. 2に示した。調和振動結晶では、原子の平均二乗変位は温度に比例して増大するので、Fig. 2に示された平均二乗変位の直線からのずれは高温領域での原子の非調和熱振動の効果を示すものである。

MgSiO_3 ペロフスカイトが下部マントルの主成分鉱物と考えられていることは先に述べたが、それ故に、 MgSiO_3 ペロフスカイトが下部マントル内の温度圧力条件下においてどのような構造を持っているかは大いに興味深い。実際、ペロフスカイト型構造の結晶形は、大変多様である²¹⁾。そこで我々は、下部マントル内の圧力として30 GPaを選び、この圧力下で、構造が温度とともにどのように変化するかをMAM0Kポテンシャルを用いたMD法により求めた(Fig. 3)²²⁾。Fig. 3に示されているように、

MgSiO₃ペロフスカイトは、30 GPaでは、4800 K付近で斜方晶から立方晶(または準立方晶)に転移することが明らかになった。さらに興味深いことには、この相転移に伴い、MgSiO₃ペロフスカイトは、超イオン伝導を示すことが見いだされた(拡散係数は、5000 K、30 GPaで $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)。シミュレーションにより求められた超イオン伝導体への転移温度(4800 K)は、圧力30 GPaに相当する下部マントルにおける推定温度(1900Kから2300Kの範囲)²³⁾に比べてかなり高いが、一方、シミュレーションの際の条件(完全結晶、剛体イオンモデル、表面効果の無視など)が転移温度を大きく見積り過ぎる結果になることも充分考えられる。最近 Peyronneau and Poirier²⁴⁾は、40 GPaの圧力下で、室温から673Kまでの温度における(Mg, Fe)SiO₃ペロフスカイトの電気伝導度を測定し、得られた結果の外挿により、(Mg, Fe)SiO₃ペロフスカイトが下部マントル内の温度圧力下で $1 \sim 100 \text{ S m}^{-1}$ (地表からの深さによる)もの電気伝導度を持つと報告しているが、この報告は、我々のシミュレーション結果が示唆するように、MgSiO₃ペロフスカイトが下部マントル内で超イオン伝導体であるとするば矛盾なく説明できる(もちろん、唯一の可能性ではないが)。なお、(Mg, Fe)SiO₃ペロフスカイトが下部マントル内の温度圧力条件下で相当程度の電気伝導度を持つかどうかについては、否定的な実験結果も報告されており²⁵⁾、この点に関して、理論、実験両面での一層の精密化が求められる。

6.3 LDシミュレーションのフォルステライトへの適用

結晶の熱力学的、光学的、及び誘電的性質などの基本的物性は、結晶の格子振動についての知見を用いて統一的に理解することができる。この節では、ロンドン大学のブライス博士のグループにより行われたフォルステライトのLDシミュレーションによる結果^{26), 27)}を紹介する。

彼らが使用したポテンシャルモデルは、(2)式の二体間相互作用及び(3)式のO-Si-O結合角についての変角エネルギーを含む。これらに加えて、結晶中における酸素イオンの分極を考慮するための殻モデルに基づく(13)式の相互作用エネルギーを仮定した。

$$U_s = \sum_i k_i \frac{1}{r_i^2} \quad (13)$$

殻モデルでは、イオンを原子核及び内殻電子から成る原子芯と、原子価電子を含む殻の2成分に分割し、殻は、原子芯に相対的に変位することができる。(13)式における r_i は原子芯-殻間の距離、 k_i は力の定数である。彼らが用いたエネルギーパラメータ (THB1ポテンシャル)

Table 5 Energy parameters used in THB1a

q_{Mg}	+2.0	$A_{\text{Mg-O}}$	1.3783
q_{Si}	+4.0	$A_{\text{Si-O}}$	1.2388
$q_{\text{O}}(\text{shell})$	-2.848	$A_{\text{O-O}}$	21.9642
$q_{\text{O}}(\text{core})$	+0.848	$B_{\text{Mg-O}}$	0.2945
		$B_{\text{Si-O}}$	0.3205
k^{S}	7.229	$B_{\text{O-O}}$	0.1490
k^{B}	2.017	$C_{\text{Si-O}}$	1.029
		$C_{\text{O-O}}$	2.690

a From Price et al.(1987)²⁶⁾. Units: q in $|e|$, k^{S} in $10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, k^{B} in $10^2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$, A in 10^5 kJ mol^{-1} , B in $\text{\AA}$, and C in $10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^6$.

Table 6 Observed and simulated values for heat capacity, C_p , and entropy, S , of forsterite

T/K	$C_p/(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$		$S/(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	
	Obs ^a	THB1 ^b	Obs ^a	THB1 ^b
10	0.028	0.023	0.009	0.011
50	5.787	5.903	1.768	1.742
100	32.26	32.05	13.13	13.20
200	85.95	83.63	53.17	52.31
300	119.1	115.8	94.85	92.86
400	137.7	135.1	132.0	129.0
500	148.3	147.0	163.9	160.6
700	161.7	160.0	216.1	212.4
1000	175.1	168.9	276.2	272.9

^a Observed values from Robie et al. (1982)²⁸⁾.

^b Simulated values with THB1, from Price et al. (1987)²⁷⁾.

をTable 5に示した。

THB1ポテンシャルを用いて求めた、Brillouinゾーン中心($q=0$)での規準振動モードの計算値と赤外、ラマン分光による実測値との一致は極めて良く、観測されている赤外ならびにラマン活性な71規準モードのうちの59モードについて、実測値と計算値との差が 30 cm^{-1} 以下であった。加えて、赤外活性モードにおけるTO-LO分裂の大きさも実測値と良く対応することが見いだされた²⁶⁾。

定圧熱容量、エントロピーについてのTHB1ポテンシャルによる計算値についても、Table 6に示されるように、極めて高精度でそれぞれの実測値²⁸⁾を再現することに成功している。

グリュナイゼン・パラメータ γ は、規準モードの振動数の体積依存性、即ち結晶内の原子振動の非調和性を示すが、それ故、 γ は結晶の熱膨張、状態方程式などに関係する重要な基本パラメータである。Fig. 4は、 γ の全規準モード平均についてのTHB1に基づく計算値と実測

Fig. 4 The predicted and observed mean Grüneisen parameter of forsterite as a function of temperature. The experimental data are from White et al. (1985)²⁹⁾. (From Price et al., 1987)²⁷⁾.

値²⁹⁾との比較を示した。Fig. 4に見られるように、計算値における温度依存の傾向は、実測値におけるものと良く対応している。

また、1000 K, 0 GPaでの Mg_2SiO_4 多形間の転移エントロピーのTHB1による計算値は、オリビンから変型スピネルへの転移が $-8.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、変型スピネルからスピネルへの転移が $-5.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であったが、これらの値は、Akaogi et al.³⁰⁾によるカロリメトリーに基づく実測値(それぞれ -10.5 ± 2.0 , $-6.3 \pm 3.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)を実験誤差の範囲内で再現している。

7. おわりに

WMIN法は、温度項を含まないシミュレーションについて有効であることはもちろん、MDあるいはLD法に比べて計算時間が極めて少ないので、構造の安定性、相転移の可能性、ポテンシャルモデルのチェックなどにおける予備的なシミュレーションとして適している。その他、MD法並びにLD法を行うための原子の初期配置を得るためにWMIN法を使用すれば、時間(及びお金)の節約になるし、誤った初期配置の使用による危険からも避けることができる。

MD及びLD法は共に、任意の温度、圧力下における鉱物の構造ならびに物性シミュレーションにおける極めて有力な手段である。両方法の長所短所、計算結果の比

Fig. 5 Comparison of the molar volumes of MgSiO_3 perovskite at 3000 K, simulated using the MD and the LD methods, as a function of pressure.

較、温度、圧力についての適用限界は次のようになる。

MD法は、系を古典力学的に記述し、且つ原子の運動に何等の制限(モデル)を設けないので、量子効果が少なく、原子の非調和性が大きいと予想される高温領域で特に有力である。加えて、相転移などの動的な挙動、融体の構造及び物性のシミュレーションについても現実を良く反映した取扱いが可能である。また、量子効果が余り大きくない中程度の温度領域においても、4.4節の量子補正を行うことにより、高信頼性の計算結果を得ることができる。しかしながら、MD法の適用は、量子効果が大きい低温領域では、明らかに限界がある。

一方、LD法は、系を量子力学的に取り扱うが、原子の振動に調和振動を仮定するので、原子振動の非調和性が無視できる(あるいは少ない)低温から中程度の温度領域におけるシミュレーションに適しているが、高温ならびに動的なシミュレーションにLD法を適用する場合は、注意が必要である。また、LD法はMD法に比べて、計算時間が短いので、それだけ、分極イオンモデルなどのより複雑なポテンシャルモデルを取り扱うことも可能である。

なお、我々は、MD法とLD法の結果を比較するために、 MgSiO_3 ペロフスカイトについて、500 K, 0 GPa(MD法とLD法が共に高信頼性の計算結果を与える中程度の温度領域と考えられる)での構造を、単一のポテンシャル(MAM0K)を用いてMD法とLD法で求めたが、その結果、両方法により求められた構造パラメータが、無視できる程微小な誤差の範囲内で一致することを見いだし

た。

Fig. 5 は、3000 Kでの MgSiO_3 ペロフスカイトのモル体積についての、MAM0Kポテンシャルを使用したシミュレーションのMD法及びLD法による結果の比較を示すが、この温度では、MD法による結果に高信頼性がある。低圧領域ではMD法によるモル体積は、LD法によるものに比べてかなり小さくなっており、原子の非調和性による効果が顕著である。しかしながら、非調和性による圧力の増大とともに小さくなり、100 GPa以上の圧力下では、3000 Kの高温にもかかわらず、MD法とLD法は同一のモル体積(及び同一の構造パラメータ値)を与えた。このことは、圧力が充分高ければかなりの高温までLD法が適用可能であることを示すものである。

以上、WMIN, MD, LDの3方法を比較したが、温度、圧力、計算目的に応じて、3方法をうまく使い分けることが必要であろう。ここで述べたWMIN及びMD法については、完成されたプログラムが、当方でいつでも使用可能である。また、LD法のプログラムについては、目下移植中であるが、LD法も加えて、これらのシミュレーションに興味のある方は、松井まで御連絡いただきたい。

謝辞：ここに紹介した研究について有益な御指摘をいただいた、岡山大学の松井義人教授、並びにロンドン大学のプライス博士に感謝する。なお、研究の一部は、筆者がロンドン大学滞在中に、プライス博士と共同で行ったものである。ロンドン滞在の機会を与えていただいたRoyal Societyに感謝する。また、研究の別な部分は、文部省の科学研究費補助金を使用して行ったことを付記する。

文 献

- 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, 鉱物学雑誌, **17**, 169-179.
- 松井義人(1986): 鉱物学における計算機シミュレーション, 鉱物学雑誌, **17**, 253-263.
- Matsui, M., Akaogi, M. and Matsumoto, T. (1987): Computational model of the structural and elastic properties of the ilmenite and perovskite phases of MgSiO_3 , Phys. Chem. Minerals, **14**, 101-106.
- Tsuneyuki, S., Tsukada, M., Aoki, H. and Matsui, Y. (1988): First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics, Phys. Rev. Lett., **61**, 869-872.
- Catlow, C. R. A. and Price, G. D. (1990): Computer modelling of solid-state inorganic materials, Nature, **347**, 243-248.
- Busing, W. R. and Matsui, M. (1984): The application of external forces to computational models of crystals, Acta Cryst., **A40**, 532-538.
- 樋渡保秋(1982): 計算機実験入門(その1)~(その4), 固体物理, **17**, 141-148(その1), 197-204(その2), 317-323(その3), 452-459(その4).
- Nóse, S. (1984): A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, J. Chem. Phys., **81**, 511-519.
- Parrinello, M. and Rahman, A. (1981): Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method, J. Appl. Phys., **52**, 7182-7190.
- Matsui, M. (1989): Molecular dynamics study of the structural and thermodynamic properties of MgO with quantum correction, J. Chem. Phys., **91**, 489-494.
- 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋, 共訳(1966): ランダウーリフシツ統計物理学(第2版), 岩波, 第3章, 33節.
- Parker, S. C. and Price, G. D. (1989): Computer modelling of phase transitions in minerals. In: *Advances in Solid-State Chemistry* 1, JAI Press Inc., pp295-327.
- Born, M. and Huang, K. (1954): *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford Univ. Press.
- Horiuchi, H., Ito, E. and Weidner, D. J. (1987): Perovskite-type MgSiO_3 : single-crystal X-ray diffraction study, Am. Mineral., **72**, 357-360.
- Yagi, T., Mao, H.-K. and Bell, P. M. (1982): Hydrostatic compression of perovskite-type MgSiO_3 . In: Saxena, S. K. (ed.), *Advances in Physical Geochemistry*, Vol 2, Springer, New York, pp317-325.
- Kudoh, Y., Ito, E. and Takeda, H. (1987): Effect of pressure on the crystal structure of perovskite-type MgSiO_3 , Phys. Chem. Minerals, **14**, 350-354.
- Yeganeh-Haeri, A., Weidner, D. J. and Ito, E. (1989): Elasticity of MgSiO_3 in the perovskite structure, Science, **243**, 787-789.
- Matsui, M. (1988): Molecular dynamics study of MgSiO_3 perovskite, Phys. Chem. Minerals, **16**, 234-238.
- Matsui, M. and Price, G. D. (1992): Computer simulation of the MgSiO_3 polymorphs, Phys. Chem. Minerals, **18**, 365-372..
- Williams, Q., Knittle, E. and Jeanloz, R. (1989): Geophysical and crystal chemical significance of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite. In: Navrotsky, A. and Weidner, D. J.(eds.), *Perovskite*, American Geophysical Union, Washington, D. C. pp1-12.
- Glazer, A. M. (1975): Simple ways of determining perovskite structures, Acta Cryst., **A31**, 756-762.
- Matsui, M. and Price, G. D. (1991): Simulation of the pre-melting behaviour of MgSiO_3 perovskite at high pressures and temperatures, Nature, **351**, 735-737.
- Anderson, O. L. and Sumino, Y. (1980): The thermodynamic properties of the earth's lower mantle, Phys. Earth Planet. Inter., **23**, 314-331.
- Peyronneau, J. and Poirier, J. P. (1989): Electrical conductivity of the Earth's lower mantle, Nature, **342**, 537-539.
- Li, X. and Jeanloz, R. (1990): Laboratory studies of the electrical conductivity of silicate perovskites at high pressures and temperatures, J. Geophys. Res., **95**, 5067-5078.

- 26) Price, G. D., Parker, S. C. and Leslie, M. (1987) : The lattice dynamics of forsterite, *Mineral. Mag.*, **51**, 157-170.
- 27) Price, G. D., Parker, S. C. and Leslie, M. (1987) : The lattice dynamics and thermodynamics of the Mg_2SiO_4 polymorphs, *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 181-190.
- 28) Robie, R. A., Hemingway, B. S. and Takei, H. (1982) : Heat capacities and entropies of Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 and Co_2SiO_4 between 5 and 380 K. *Am. Mineral.*, **67**, 470-482.
- 29) White, G. K., Roberts, R. B. and Collins, J. G. (1985) : Thermal properties and Gruneisen functions of forsterite, Mg_2SiO_4 , *High Temp. High Press.*, **17**, 61-66.
- 30) Akaogi, M., Ross, N. L., McMillan, P. and Navrotsky, A. (1984) : The Mg_2SiO_4 polymorphs (olivine, modified spinel and spinel) - thermodynamic properties from oxide melt solution calorimetry, phase relations and models of lattice vibrations, *Am. Mineral.*, **69**, 499-512.