エネルギー最小化による Mg-オリビン及び Mg-スピネルの弾性定数の計算

○松井正典, W. R. Busing* (金沢医大, Oak Ridge Natl. Lab.*)

原子間相互作用, 格子エネルギーの知見を用いて結晶の構造, 物性を理解しようという試みが近年数多く行われており, 結晶構造については相当複雑な分子又はイオンを含むものにについてもかなりな精度で再現は可能である。今回我々は静水圧, 圧力, 応力の結晶構造を計算により求める方法を導き, その方法を表題に示す物の弾性定数の計算に適用したのでその結果を報告する。

計算方法は次の通りである。結晶格子エネルギー $E_{W_{cryst}}$, 外圧のエネルギー $E_{W_{ext}}$ とすると圧力 (或は応力) P での系の全エネルギーは $W_{total} = W_{cryst} + W_{ext}$ と表わされる。そして $\partial W_{total} / \partial P = 0$ (P : 格子定数, 原子座標等) の条件から P を解き, 即ち結晶構造を計算する。 W_{cryst} は通常は体積の相互作用の和, $\sum_{ij} V_{ij}$, に近似される。 W_{ext} は i) 静水圧の場合 $P \Delta V$ (P : 静水圧, V : 単位格子体積) となり, これから高压結晶構造, 体積圧縮率が求まる。 ii) 応力の場合, 例えば垂直応力 σ_{11} , せん断応力 σ_{23} については $\sigma_{11} \Delta V$, $\sigma_{23} \Delta V$ (但し orthogonal crystals について) 等となりこれらから弾性定数が求まる。更に i) 及び ii) を組み合わせることにより高压での弾性定数, 弾性定数の圧力依存性が計算出来る。

Matsui & Matsumoto (M&M, 1982) は Mg-オリビン等について原子間相互作用ポテンシャルの導出及び常圧結晶構造の計算を行った。そこで我々は最近のポテンシャルを用いて常圧結晶構造及び上記方法による弾性定数の計算を行った。その結果, 右表に示される様に最近のポテンシャルは結晶構造については大変良い精度で実験値 (Fujino et al, 1981) が再現されるが, 一方弾性定数については実験値 (Graham & Burch, 1969 及び Kumazawa & Anderson, 1969 の平均値) に比べてかなり小さな値が得られることを見出した。次に我々は最近のポテンシャルを改良し再び結晶構造の計算, 弾性定数の計算を行った結果 (右表), かなり良い精度で実験の弾性定数を再現することに成功した。また結晶構造についても最近のポテンシャルの方がより再現性がある。Mg-スピネルについても今回得られたポテンシャルを用いて同様の計算を行ったのでその結果を報告する。

	Obs	M&M potential	Present potential
<u>Crystal structure</u>			
a/A	4.75	4.75	4.54
b	10.19	10.22	10.37
c	5.98	5.97	6.16
V/A^3	289.6	289.7	290.5
t(Mg2)/A	0	0.03	0.02
t(Si)	0	0.03	0.05
$\theta(\text{SiO}_4)^\circ$	0	0.07	0.13
Mg1-O/A	2.09	2.08	2.05
Mg2-O	2.13	2.14	2.16
<u>Compliance constants (Mbar⁻¹)</u>			
s11	0.336	0.112	0.342
s22	0.584	0.244	0.518
s33	0.494	0.199	0.557
s12	-0.082	-0.023	-0.079
s13	-0.072	-0.022	-0.079
s23	-0.158	-0.070	-0.183
s44	1.503	0.748	1.306
s55	1.230	0.430	1.025
s66	1.234	0.568	1.430