MgOの温度－圧力－体積状態方程式の MDシミュレーション

MD Simulation of Temperature-Pressure-Volume Equation of State for MgO

松井 正典

Masanori MATSUI

Molecular dynamics (MD) simulation with a realistic and precise potential model is found to be very successful in accurately reproducing the observed molar volume and the measured elastic constants of MgO at ambient conditions, and their temperature and pressure dependencies over wide temperature and pressure ranges. We present the MD simulated temperature-pressure-volume equation of state for MgO as a reliable internal pressure calibration standard at high temperatures and high pressures.

[MgO, equation of state, MD simulation, pressure scale, high temperature]

1. はじめに

近年の高温高压実験の著しい進歩により、地球深部の（超）高压高温条件下での物性のその場観察が容易に行われるようになってきた。目下の大問題は、測定が行われている試料の温度圧力条件をいかに精度良く求めるかにある。

温度圧力を見積もる際の標準物質としては、NaCl[1]が従来良く用いられてきた。しかしながら、NaClは高压下（1000 Kで約21 GPa[2]）でB1からB2相に相転移するので、この相転移圧力以上の高压下では使用できない。NaClに代わる高温高压下での標準物質として、金(Anderson et al., 1989)[3]が近年よく用いられている。しかしながら、Matsui et al. (2000)[4]により指摘されているように、Anderson et al.による金の温度圧力体積状態方程式を高温で使用することは危険である。即ち彼らは、金の状態方程式を550 K以下の温度における実測の熱弾性データに基づいて求めており、そこでは、伝導電子の圧力項への寄与が極めて小さい。故に、伝導電子の効果が大きくなる高温では、実際の圧力値を低く見積もりすぎることが予想される。

固体の物性についての第一原理計算も近年目覚しく進歩した。しかしながら、高温における多電子系金属の伝導電子の圧力項への寄与を精度良く（0.5～1 GPaのオーダーで）見積もることは、現状では残念ながら極めて困難である。故に、金や白金など金属の衝撃圧縮データに基づいた状態方程式（例えば金及び白金についてJamieson et al., 1982[5]; 白金についてHolmes et al., 1989[6]）を高温で適用する際には、それらの信頼性について十分な注意が必要である。

故に、高温での圧力スケールとして非金属を用いることが現状では賢明であろう。NaClに代わる非金属の圧力スケールとして、Jamieson et al. (1982)[5]はMgOの温度圧力体積状態方程式を提出した。しかしながら、状態方程式を求める際に彼らが採用した物性パラメータは、最近のものとはかなり異なっている（例えば、MgOの常温常圧における体積弾性率、グルナイゼン定数、デバイ温度としてそれぞれ、156 GPa, 1.32, 760 Kを使用した）、Anderson et al. (1992)[7]によればそれぞれ、162 GPa, 1.54, 945 Kである）。加えて、Jamieson et al.はデバイモデルに基づいて状態方程式を導いているので、原子の非調和性が顕著になる高温では、特に

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1 姫路工業大学理学部地球科学

Earth Sciences, Faculty of Science, Himeji Institute of Technology, 3-2-1 Kouto, Kamigori, Akogun, Hyogo 678-1297

m.matsui@sci.himeji-tech.ac.jp

信頼性に乏しいであろう。

原子間相互作用に基づいて、任意の温度圧力条件下での物質の構造・物性を計算する手法としては、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法が近年良く用いられている。MDシミュレーションの精度は、当然用いた原子間相互作用モデルの精度に依存する。故に、いかにして、現実を良く反映した高精度な原子間相互作用モデルを求めるかが、極めて重要になる。MDシミュレーションでは、取り扱う系内の原子間相互作用として、最も単純な二体中心力モデル (相互作用が二原子間の距離のみに依存する) が従来広く一般に使用されてきた。しかしながら、より精密なシミュレーションにおいては、二体中心力モデルには明らかな限界がある。即ち、MgOなど、各原子が対称中心上に位置する立方晶系結晶では、原子間力が二体中心力のみの場合、弾性定数の間にコーシイの関係、 $C_{12}=C_{44}$ が成立する。一方、MgO結晶の実測の弾性定数は、このコーシイの関係から大きく外れており、0 Kに外挿すると $C_{44}/C_{12} = 1.68$ [8]にも達する。この事実は、MgO結晶における多体相互作用の重要性 (故に一般に酸化物における多体相互作用の重要性) を示すものである。

我々は最近、結晶内における多体相互作用を取り扱うべく、イオンの反発半径が結晶場の影響を受けて、等方的に変化するbreathing shell model (BSM)を考慮したMDシミュレーションの手法を開発することに成功した (Matsui, 1998) [9]。今回は、このBSMを含んだMDシミュレーションのMgO結晶への適用と温度圧力体積状態方程式の導出について紹介する。第2章では原子間相互作用モデルとMDシミュレーションの詳細について述べる。第3章では、MDシミュレーション結果と実測値との比較、結果の信頼性について述べる。最後に第4章では、MD法によるMgOの温度圧力体積状態方程式、圧力スケールについて記述する。

2. MDシミュレーション

独立なn個の原子 (又はイオン) 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仮定する。nは通常数百～数千程度である。さてMD法では、これらのn原子系にニュートンの古典力学を適用し、数値積分により、n個の原子のそれぞれについて、それらの座標と運動量を時刻

tの関数として求める。故に時間に依存した動的な性質は、MD法を用いて直接シミュレートでき、系の平衡状態での諸性質は、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。

MD法は、このように原子 (又はイオン) の運動を古典力学的に記述し、かつ系内の原子の運動に何等の制限を設けないので、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におけるシミュレーションに特に適している。故に、地球内部の高温高圧下における構造・物性のシミュレーションには、MD法は非常に有力な手段である。

一方、量子効果が大きい低温での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ので注意が必要である。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]を参照いただきたい。

系のポテンシャルエネルギーを、原子iとj間の原子間距離 r_{ij} に依存する二体間相互作用 $V(r_{ij})$ の和で近似した。 $V(r_{ij})$ としては次式を用いた。

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

式中の右辺はそれぞれ、原子iとj間のクーロン項、ファンデアワールス引力項、反発項を示し、fは $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ である。 q_i, A_i, B_i, C_i は原子iに特有なエネルギーパラメータで、それぞれ有効電荷、反発半径、ソフト (ト) ネス係数、ファンデアワールス係数を示す。

BSMでは、(1)式の反発半径 A_i が、結晶場の影響を受けて等方的に変化すると考える。その際の原子iのbreathing energyは次式で与えられると仮定する [4]。

$$V_{i, \text{bre}} = f b_i \exp[(A_{i0} - A_i)/b_i], \quad (2)$$

ここで、 b_i, A_{i0} は原子iのbreathingパラメータである。これらBSM-MDの詳細については、原論文 [4] 及び [9] を参照いただきたい。

今回は、酸素イオンについてのみ上記breathingを考

慮し、Mgイオンのbreathingについては無視した。 B_{Mg} 、 C_{Mg} 及び C_O については我々が以前にMgO剛体イオンモデル[10]について求めた値を使用した。残りの5つのエネルギーパラメータ (q_O , A_{Mg} , B_O , 及び酸素イオンの b_i と A_{i0}) は、MgO結晶の常温常圧下における実測のモル体積と弾性定数、及びそれらの温度依存[8]、及び体積弾性率の圧力依存の実測値[11]、の全てを可能な限り再現するという条件を用いて経験的に求めた。得られたエネルギーパラメータをTable 1に示した。なお、圧力への量子補正は文献[10]により行った。

Table 1. The optimized potential parameters used for simulation [4].

Pair potential				
	$q/ e $	$A/\text{\AA}$	$B/\text{\AA}$	$C/\text{\AA}^3 \text{ kcal}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$
Mg	1.65	1.080	0.052*	0.0*
O	-1.65	-	0.171	26.4*

Breathing O potential: $b_O = 0.055 \text{ \AA}$, $A_{O0} = 2.21 \text{ \AA}$

* From Matsui(1989)[10].

3. 実測値とMD計算値との比較

MgO結晶における0 GPaでのモル体積の温度依存の実測値[12]と計算値との一致は、Fig. 1に示されるように極めて満足ゆくものであった。0 GPaでの体積熱膨張率のMD値は、500 K及び2000 Kでそれぞれ 3.81 及び $5.77 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であったが、これらの値はそれぞれの実測値、 3.86 及び $5.59 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [12]と良く一致している。

300 K, 0 GPaにおける弾性定数、及びそれらの温度依存のMD値と実測値[8]との比較をTable 2に示した。なお、Table 2には等温弾性定数を示したが、それらの実測値については、断熱弾性定数から、次の式を用いて変換した: $C_{11}^S - C_{11}^T = C_{12}^S - C_{12}^T = K_S - K_T$; $C_{44}^S - C_{44}^T = 0$ [13]. Table 2に示されるように、弾性定数におけるコーシー関係からのずれを含め、実測値とMD計算値との一致は、弾性定数の温度依存も含めて極めて満足ゆくものであった。また、弾性定数の圧力依存についても、MD計算値値と実測値は、実測値のばらつきの範囲内で一致した (Table 2)。また、Fig. 2に示されるように、等温体積弾性率についても、MD計算値は、

Table 2. Observed and simulated isothermal elastic moduli of MgO, and their temperature and pressure derivatives, at 300 K and 0 GPa [4].

	C_{11}	C_{44}	C_{12}
Elastic constants / GPa			
Obs*	297	157	94
MD	294	157	94
Temperature derivatives of elastic constants / (GPa K ⁻¹)			
Obs*	-0.072	-0.014	-0.006
MD	-0.070	-0.014	-0.007
Pressure derivatives of elastic constants (dimensionless)			
Obs†	8.7 ~ 9.2	1.1 ~ 1.3	1.4 ~ 1.8
MD	9.4	0.8	1.4

* From Isaak et al.(1989)[8].

† See reference [4] for the observed data.

Fig. 1. Observed and simulated volume thermal expansion of MgO at 0 GPa. The observed data are from Dubrovinsky and Saxena(1997)[12]. From [4].

Fig. 2. Observed and simulated temperature dependence of the isothermal bulk modulus of MgO at 0 GPa. The observed data are from Isaak et al.(1989)[8]. From [4].

300 Kから1800 Kの広範な温度範囲に渡って、Isaak et al.(1989)[8]の共振周波数測定による実測値を高精度で再現することを見出した。

Fei(1999)[14]は、ネオンを圧媒体として使用したダイヤモンドアンビルセルを用いて、NaCl圧力スケールに基づいて室温で圧力23 GPaまでのMgOの(準)静水圧縮実験を行った。又、Duffy et al.(1995)[15]は、MgOの衝撃圧縮データから、Mie-Gruneisen式に基づいて、MgOの室温における静水圧縮データを報告している。MgOの300 Kにおける静水圧縮のMD計算値は、Fig. 3に示されるように、0から100 GPaまでの広範な圧力範囲にわたって、Feiの静水圧縮データ及びDuffy et al.の衝撃圧縮データを高精度で再現することを見出した。加えて、Fig. 3のMD計算値からBirch-Murnaghan方程式を用いて求めた、体積弾性率とその圧力依存、 $K_T = 160.5(2)$ GPa, $K_T' = 4.10(2)$ は、Jackson and Niesler(1982)[11]による常圧から3 GPaまでの超音波データに基づく値、 $K_T = 160.2(2)$ GPa, $K_T' = 4.15(9)$ (ただし断熱データを等温データに変換した[16])、とも誤差の範囲内で一致することを見出した。

Fig. 3. Observed and simulated volume compression of MgO at 300 K. Observed data are from Fei(1999)[14]. The solid line is a third-order Birch-Murnaghan equation using the parameters ($K_0 = 157$ and $K_0' = 4.3$) reduced from shock compression data, as reported by Duffy et al. (1995)[15]. From [4].

4. 温度圧力体積状態方程式

前章で示されたように、我々のMD計算値は、MgOのモル体積と弾性定数の両者について、実測値が

存在する広範な温度圧力範囲にわたって、それぞれの実測値を極めて高精度で再現することが見出された。このことは、Table 3に示されたMgOの温度圧力体積状態方程式のMD値の信頼性を一層高めるものであろう。

Table 3中の V_0 は、常温常圧下におけるモル体積で、MD値は $11.2382 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。Table 3には、常圧下におけるDubrovinsky and Saxena(1997)[12]による熱膨張データの実測値と常温下におけるDuffy et al.(1995)[15]による静水圧縮データ(衝撃圧縮実験から求められた)を比較のため併せて示した。

常圧下で、体積熱膨張におけるMD値と実測値[12]との差は、300 Kから3000 Kに渡る範囲で0.3%以内であった。また、常温下で、静水圧縮におけるMD値と衝撃圧縮データから得られた値[15]との差は、0 GPaから50 GPaの範囲で0.1%以内であった。Table 3に示された温度圧力体積状態方程式のMD値についても同程度の高精度が保証されるであろう。

我々は原子間相互作用を求める際に実測データを使用した。一方Cohenら[17,18]はMgO結晶について、そのような実測データを全く使用しない、非経験的原子間相互作用を求め、得られた原子間相互作用を用いたMD計算により、MgO結晶の温度圧力体積状態方程式を求めている。温度圧力状態方程式のMD計算における、我々とCohenらによる圧力値の差は、圧力0から50 GPaの範囲に渡って、温度300 K, 1000 K, 及び2000 Kではそれぞれ、0.4, 0.6及び0.7 GPa以内であった。全く性質の異なる原子間相互作用を用いた2種類の独立なMD計算による圧力値が、広範な温度圧力範囲に渡ってこのように良く一致したということは、これら2種類のMD計算結果の信頼性を一層確立するものであろう。

Irifune et al.(1998)[19]は、放射光を用いたマルチアンビル高温高压X線解析実験(SPring-8)により、Anderson et al. (1989)[6]の金スケールに基づいて Mg_2SiO_4 のポストスピネル相転移圧を決定した。その結果、求められた相転移圧が、従来クエンチ実験[20]により報告された値と比べて約2 GPa低いこと、即ち地球マントル660 km不連続面がポストスピネル相転移では説明できない可能性があることを報告した。しかしながら、Shim et al.(2001)[21]は、ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光高温高压X線解析実験と白

Table 3. Observed and MD values of V/V_0 for MgO as a Function of P and T [4].

P/GPa	$T/\text{K} = 300$	600	900	1200	1500	2000	2500	3000
0	Obs*	1.0000	1.0118	1.0246	1.0383	1.0533	1.0812	1.1138
	MD†	1.0000	1.0108	1.0241	1.0383	1.0544	1.0834	1.1158
2.0	Obs	0.9877						
	MD	0.9879	0.9979	1.0103	1.0235	1.0383	1.0647	1.1285
5.0	Obs	0.9706						
	MD	0.9711	0.9801	0.9913	1.0032	1.0164	1.0397	1.0941
10.0	Obs	0.9452						
	MD	0.9459	0.9537	0.9633	0.9735	0.9847	1.0042	1.0481
20.0	Obs	0.9029						
	MD	0.9038	0.9096	0.9171	0.9251	0.9337	0.9484	0.9805
30.0	Obs	0.8685						
	MD	0.8692	0.8738	0.8799	0.8865	0.8934	0.9054	0.9310
50.0	Obs	0.8150						
	MD	0.8148	0.8178	0.8222	0.8271	0.8321	0.8409	0.8593
75.0	Obs	0.7652						
	MD	0.7636	0.7656	0.7689	0.7725	0.7762	0.7828	0.7964
100.0	Obs	0.7269						
	MD	0.7238	0.7252	0.7278	0.7306	0.7335	0.7386	0.7493

* Observed values from Dubrovinsky and Saxena(1997) for high temperature data at 0 GPa, and from Duffy et al.(1995) for high pressure data at 300 K.

† $V_0 = 11.2382 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

金スケールに基づく圧力測定により, Mg_2SiO_4 ポストスピネル相転移圧が, 上記クエンチ実験[20]による値と何ら矛盾しないこと, 加えて, Irifune et al. (1998) [19]による結果は, 金スケールに基づいて圧力を求めた結果によるもので, 相転移圧力における2 GPaの差は, 金の圧力スケールの誤差で説明できると報告した。しかしながら, Hirose et al.(2001)[22]は, Irifune et al.(1998)[19]と同一の装置を用いて, 金と白金の同時圧力測定により, 金スケールによる圧力は, 白金スケールによる圧力よりもむしろ高いという, Shim et al.(2001)[21]とは全く矛盾する結果を得た。

このように, 同一の白金スケールを用いたにもかかわらず, マルチアンビル[22]とダイヤモンドアンビル[21]実験で約2 GPa (以上) 異なった相転移圧力値を与えたが, この重大な矛盾は, これらの実験における温度圧力評価にかなりの誤差が含まれることを示唆するものである。白金スケールを用いて圧力を求めた場合, 1500 Kから2000 K付近での2 GPaの圧力差は, 温度に換算すると300 K程度になる。ダイヤモンドアンビルセル内の試料の温度は黒体 (実際は灰色体) 熱放射の強度スペクトルから求められている[21]が, 高圧下で

のスペクトル測定による温度の誤差を見積もることが必要である。また, マルチアンビルセルの場合は, 試料の温度を熱電対で求めている[19,22]が, その際熱電対の端子間に現われる熱起電力の圧力依存を無視している。この影響を見積もることも必須である。

最後に, 高温における多電子系金属内伝導電子の圧力項への寄与を精度良く求める第一原理計算手法の開発が大いに期待される。本論文では, 高温における圧力スケールとして, MgO が極めて有力であることを述べた。加えて, 広範な温度圧力範囲における金, 白金, MgO 圧力スケールの徹底的なクロスチェックが極めて重要である。

謝 辞

今回の論文の執筆を薦めて下さった本特集号編集委員会に感謝します。また, 姫路工業大学の馬越健次氏, 島信幸氏には, 金属伝導電子の圧力項への寄与に関する第一原理計算について, 極めて有益な助言をいただいた。この研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金により行われたことを付記する。

参考文献

- [1] D.L. Decker: J. Appl. Phys., **42**, 3239 (1971).
- [2] X. Li, R. Jeanloz: Phys. Rev., **B36**, 474 (1987).
- [3] O.L. Anderson, D.G. Isaak, S. Yamamoto: J. Appl. Phys., **65**, 1534 (1989).
- [4] M. Matsui, S.C. Parker, M. Leslie: Amer. Mineral., **85**, 312 (2000).
- [5] J.C. Jamieson, J.N. Fritz, and M.H. Manghnani: in *High-Pressure Research in Geophysics*, eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani (Center for Academic Publications, Tokyo, 1982), p. 27.
- [6] N.C. Holmes, J.A. Moriarty, G.R. Gathers, W.J. Nellis: J. Appl. Phys., **66**, 2962 (1989).
- [7] O.L. Anderson, D.G. Isaak, H. Oda: Rev. Geophys., **30**, 57 (1992).
- [8] D.G. Isaak, O.L. Anderson, T. Goto: Phys. Chem. Minerals, **16**, 704 (1989).
- [9] M. Matsui: J. Chem. Phys., **108**, 3304 (1998).
- [10] M. Matsui: J. Chem. Phys., **91**, 489 (1989).
- [11] I. Jackson, H. Niesler: in *High-Pressure Research in Geophysics*, eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani (Center for Academic Publications, Tokyo, 1982), p. 93.
- [12] L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena: Phys. Chem. Minerals, **24**, 547 (1997).
- [13] D.C. Wallace: *Thermodynamics of Crystals* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972).
- [14] Y. Fei: Amer. Mineral., **84**, 272 (1999).
- [15] T.S. Duffy, R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **74**, 1371(1995).
- [16] S. Speziale, C.-S. Zha, T.S. Duffy, R.J. Hemley, H.-K. Mao: J. Geophys. Res., **106**, 515 (2001).
- [17] I. Inbar, R.C. Cohen: Geophys. Res. Lett., **22**, 1533 (1995).
- [18] R.C. Cohen: in *Physics Meets Mineralogy*, eds. H. Aoki, Y. Shono, R.J. Hemley (Cambridge Univ. Press, 2000), p. 95.
- [19] T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda, T. Inoue, M. Isshiki, W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, T. Uchida, T. Katsura, O. Ohtaka: Science, **279**, 1698 (1998).
- [20] E. Ito, E. Takahashi: J. Geophys. Res., **94**, 10637 (1989).
- [21] S.-H. Shim, T.S. Duffy, G. Shen: Nature, **411**, 571 (2001).
- [22] K. Hirose, T. Komabayashi, M. Murakami: Geophys. Res. Lett., **28**, 4351 (2001).

[2002年1月28日受理]