

カルシウムフェライト型 NaAlSiO₄ 高压相の分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of the NaAlSiO₄ high pressure phase with the CaFe₂O₄ structure

松井 正典[1], 高田 力[1]

Masanori Matsui[1], chikara takata[2]

[1] 九大・理・地球惑星

[1] Dept. of Earth and Planet. Sci., Kyushu Univ., [2] Earth and Planetary Sci., Kyushu Univ

ナトリウム及びアルミニウムを含むマントル深部物質として、カルシウムフェライト型 NaAlSiO₄ 高压相の存在が示唆されている。今回分子動力学シミュレーションを用いて、この NaAlSiO₄ 高压相の結晶構造、格子エネルギー的安定性、圧縮率等を詳細に検討した。

1. はじめに

ナトリウム及びアルミニウムを含むマントル深部物質として、カルシウムフェライト型 NaAlSiO₄ 高压相の存在が示唆されている(Liu, 1977; Yamada et al., 1983)。しかしながら、これらの研究は粉末試料に基づく結果であり、結果の信頼性については、若干の疑問が残されている。

今回の研究の目的は、分子動力学 (MD)シミュレーションを用いて、この NaAlSiO₄ 高压相の結晶構造、格子エネルギー的安定性、圧縮率等を詳細に検討することにある。

2. ポテンシャルモデル

結果の信頼性は、用いたポテンシャルモデルの精度に依存する。今回は、Matsui(1998)による二体間相互作用モデル(NCMAS ポテンシャル)を用いた。NCMAS ポテンシャルは、Na₂₀-Ca₀-Mg₀-Al₂₀₃-Si₀₂ 系の任意の組成の結晶とメルトに適用可能である。

Matsui(1998)は、NCMAS ポテンシャルを、結晶中における結合様式、陽イオンの配位数が広範に異なる 29 種の結晶に適用した結果、これら 29 種の結晶における実測値と計算値との平均誤差は、モル体積では約 2 パーセント、体積弾性率では約 7 パーセントと報告している。今回のシミュレーション結果にも、同程度の信頼性が保証されるであろう。

3. 計算及び結果

カルシウムフェライト(CaFe₂O₄; CF と呼ぶ)構造の NaAlSiO₄ 高压相の場合、Na イオンが CF 構造における Ca イオンの位置を、一方 Al と Si の両イオンは CF 構造の Fe イオン位置を占める(Yamada et al., 1983)。CF 構造中には、結晶学的に異なる 2 種の Fe サイトがあるので、Al イオンと Si イオンの配置の仕方によって、2 種の構造 (order と呼ぶ) が得られる。そこで 2 種の order 構造について NCMAS ポテンシャルを用いた MD 計算を行った結果、片方の構造のみが安定であることを見出した。

更に Reid et al.(1967)によれば、Si と同族の元素 Ge を含んだ、CF 型構造の NaAlGeO₄ 高压相では、Al と Ge イオンが 2 種の Fe イオン位置に disorder している。故に CF 型 NaAlSiO₄ 高压相についても 2 種の Fe サイトに Al と Si イオンが disorder している場合を考え、乱数を用いて 20 種以上の disorder 構造モデルを求め、それぞれについて、MD 計算を行った。その結果、取り扱った disorder 構造のいずれにおいても、構造がエネルギー的に安定であること、及び、得られた結晶の対称性が、実測のもの (空間群 Pbnm) と誤差の範囲内で一致することを見出した。これら 20 種以上の disorder 構造結果を平均することにより、最終的な disorder 構造モデルとした。

その後、安定な order 構造と disorder 構造の 2 種について、X 線粉末パターンの MD 計算値を実測データと比較したところ、disorder 構造の方が、実測データをより高精度で再現できることを見出した。又、最近接原子間距離についても、disorder 構造の方がより期待値に近いことを見出した。室温における静水圧縮については、order、disorder 構造の 2 者とも、MD 計算結果は誤差の範囲内で実測データを再現することを確認した。