

分子動力学法によるペロフスカイトへのアルミナの固溶効果 結晶内での Al 粒子配置の仕方による影響

Molecular dynamics simulation of aluminous perovskite

赤松 直[1], 木村 淳宏[1], 河村 雄行[2]

Tadashi Akamatsu[1], Atsuhiko Kimura[1], Katsuyuki Kawamura[2]

[1] 高知大・教育, [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Fac. Education, Kochi Univ, [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

<http://www.kochi-u.ac.jp/~akamatsu/>

我々は、分子動力学法 (MD 法) を用いて、アルミナ成分 Al_2O_3 を含んだペロフスカイト (Mg, Al) (Al, Si) O_3 の物性予測を行っている。今回は、 $MgSiO_3$ 結晶内の隣接した (Mg 粒子 + Si 粒子) のペアを 2 個の Al 粒子に置換するという方法で、局所的な電荷の中和を保った固溶体を作成した。この固溶体の格子定数・体積・エンタルピーの値は、結晶内で Al をランダムに分布させた固溶体についてのそれらの値とほぼ同等であった。アルミナ濃度の高い結晶ほど体積弾性率が小さくなるといった特徴的な性質も、結晶内での Al 粒子の分布の仕方が変わってもそのままなりつつ。

1. はじめに

地球内部の主要成分の 1 つであるアルミナ (Al_2O_3) は、下部マントルにおいてはペロフスカイト中に存在しているものと考えられている。 Al_2O_3 成分に富んだペロフスカイトは、輝石 - ザクロ石系の高圧相でもある。更に、ペロフスカイト中における $Al(3+)$ の存在は、ペロフスカイト内の Fe の固溶量や $Fe(3+)$ の存在量にも影響を及ぼすことが知られている。以上の理由により、近年多くの研究者が Al_2O_3 を含んだペロフスカイトの物性や相平衡関係に関心を持つようになってきた。しかしながら、実験的にはまだ十分なデータが出そろっていないのが現状である。そこで我々は、分子動力学 (MD) 計算を利用して、 $MgSiO_3$ ペロフスカイト ($Pbnm$) にアルミナ成分 Al_2O_3 が固溶した系、すなわち $MgSiO_3 - Al_2O_3$ 系ペロフスカイトの物性予測を開始した (昨年合同大会)。

Al_2O_3 成分を含んだペロフスカイトの MD 計算を行うためには、あらかじめ一定量の $Al(3+)$ 粒子を結晶内に分布させておく必要がある。昨年は、 $MgSiO_3$ 結晶を基準に、結晶中の $Mg(2+)$ 粒子と $Si(4+)$ 粒子とを無作為に同数抽出し、それらを全て $Al(3+)$ 粒子に置換するという方法で固溶体 (Mg, Al) (Al, Si) O_3 を作成した。しかしながら実際の結晶内では、局所的な電荷の中和を満たすために、隣接した $Mg(2+)$ 粒子と $Si(4+)$ 粒子とが 2 個の $Al(3+)$ 粒子に置換されるといったことが起きている可能性がある。今回は、そのような粒子配置の固溶体を作成し、昨年のランダムな粒子配置の固溶体の場合と比べて結晶の性質にどのような違いが現れるかを調べた。

2. 分子動力学計算

$MgSiO_3$ 結晶を基準に、隣接した (Mg 粒子 + Si 粒子) のペアを選び出し、それを 2 個の Al 粒子に置換させることにより、局所的電荷の中和を満たした固溶体 ($Mg[1-x], Al[x]$) ($Al[x], Si[1-x]$) O_3 ($0 < x < 0.25$) を作成した。系内の粒子数は 960 個ないし 2000 個である。

作成したさまざまな組成 x の固溶体について、Matsui (1996) の粒子間ポテンシャルを使用し、温度 298 ないし 2500 K、圧力 0 ~ 50 GPa の範囲で MD 計算を行った。計算にはプログラム MXDTRICL (河村) を使用し、時間の刻み幅は 2 fs/step とした。各圧力・温度条件で平衡化させた結晶について格子定数、体積、モルエンタルピーを求め、更に体積の圧力依存をもとに体積弾性率 K_0 を算出した。

3. 結果

局所的な電荷の中和を満たすように粒子を配置させた固溶体は、ランダムな粒子配置の固溶体に比べて、エネルギー的にごくわずかに安定する傾向がみられた：安定化の度合いは、例えばパイロープ組成 ($x = 0.25$) の結晶の場合、常温常圧下で 1 kJ/mol 程度である。また、体積もわずかではあるが、小さくなる傾向がみられた (組成 $x = 0.25$ で 0.1 ~ 0.2% 程度)。しかしながら、両方の計算結果には大きな違いがなく、以下の特徴的なことがら、両者に共通してみられた。

(1) 常温常圧下では、結晶中の Al 濃度が増すにつれて格子体積が増大する： $x = 0.25$ の結晶の格子体積は、 $x = 0.00$ の結晶のものよりも、1.5% (ランダムな粒子配置の場合) ないし 1.3 ~ 1.4% (局所的な電荷の中和を満たした粒子配置の場合) 程度大きい。このことは、常温常圧下における粉末 X 線回折実験の結果 (e.g., Irifune et al., 1996; Kubo, 1999) と調和的である。

(2) Al 濃度が増すと体積が膨らむという上記 (1) の傾向は、圧力の上昇とともに小さくなっていく。圧力 40 ~ 50 GPa 程度になると、体積の Al 濃度依存がほとんどみられなくなる。

(3) Al 濃度の高い結晶ほど圧縮されやすくなる傾向がある。

(3a) この傾向は、特に圧力があまり高くないところ（約 20 GPa 以下）で顕著である： $x = 0.25$ の結晶の常温常圧下での体積弾性率 K_0 は、 $x = 0.00$ の結晶のものに比べて 2 割以上小さい。これは、高圧 X 線回折実験によって最近得られた $x = 0.10$ ないし 0.05 のペロフスカイトについての結果 ($P = 15$ GPa ないし $P = 10$ GPa で測定) と定性的に調和的である(久保たち, 1999; Zhang and Weidner, 1999)。

(3b) しかしながら、この傾向は圧力の上昇とともに小さくなっていく。

(4) モルエンタルピーを組成 x に対してプロットすると、データ点は上に凸の曲線上に並ぶ。すなわち、混合の過剰エンタルピーは正である。