

メージャライト固溶体の分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of majorite solid solution

赤松 直[1], 能見 真紀子[1], 河村 雄行[2]

Tadashi Akamatsu[1], Makiko Noumi[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/>

分子動力学(MD)計算によって、メージャライト固溶体 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Mg_4Si_4O_{12}$ の格子定数・体積・体積弾性率・モルエンタルピーについて組成依存を予測した。8面体席でMgとSiとがオーダリングを起こして分布した正方晶系固溶体と、MgとSiとがランダムに分布した立方晶系固溶体について計算を行った。Alに富んだ組成では、両者の固溶体間で体積・体積弾性率・モルエンタルピーの値にほとんど違いが見られない。結晶中のAlが減少していくにつれ、立方晶系固溶体の方が正方晶系固溶体に比べて体積は相対的に大きく、体積弾性率は相対的に小さく、またより高エンタルピーとなっていく。

1. はじめに

地球の深さ 300 ~ 700 km の範囲には、メージャライト固溶体、すなわち $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (パイロープ) - $Mg_4Si_4O_{12}$ (メージャライトの端成分) 系で近似されるガーネット固溶体が多量に存在していると考えられている。近年、多くの研究者がメージャライト固溶体の結晶構造や物性に関心を持つようになり、格子定数や圧縮率等の測定が数多く行われてきている。しかしながらデータ点が非常にばらついており、系統的な理解が十分に得られていないのが実情である (e.g., Sinogeikin et al., 1997; Heinemann et al., 1997; Nakatsuka et al., 1999; Morishima et al., 1999)。そこで我々は、分子動力学(MD)計算によって、メージャライト固溶体の格子定数・体積・体積弾性率・モルエンタルピーについて、1) 組成に応じた変化、および 2) 結晶内の原子配置に応じた変化の予測を開始した。

2. 分子動力学計算

2 - 1. メージャライト固溶体 $Mg_3(Mg[x]Si[x]Al[2-2x])Si_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) の作成

メージャライト固溶体は、パイロープ $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ における Al (3+) 粒子 (8面体席に存在) が Mg (2+) + Si (4+) に置換されることにより生成される。パイロープ ($x = 0$) に近い組成では立方晶系 (Ia3d) であるが、 x が 1 に近づくと 8面体席における Mg と Si のオーダリングが生ずることにより結晶の対象性が低下し、正方晶系 (I41/a) になると報告されている。そこで本研究では、以下の 2種類の固溶体を作成した。系内の粒子数は 4320 個ないし 10240 個である。

1) 8面体席で Mg と Si とがオーダリングを起こして分布した正方晶系固溶体

正方晶系のメージャライト端成分 $Mg_3(Mg \cdot Si)Si_3O_{12}$ を基準として、8面体席の Mg と Si とを無作為抽出し、これらの粒子を Al に置換することにより作成した。

2) 8面体席で Mg と Si とがランダムに分布した立方晶系固溶体

立方晶系のパイロープ $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ を基準として、Al 粒子を無作為抽出し、これらの粒子を (Mg + Si) に置換することにより作成した。

2 - 2. 計算条件

粒子間ポテンシャルとしては経験的な 2体中心力ポテンシャルモデル CMAS94 (Matsui, 1994) を使用した。このポテンシャルモデルは、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) 系のさまざまな結晶について、構造および体積弾性率をよく再現するものとされている (Matsui, 1996)。上記 2 - 1 で作成したさまざまな組成 x の結晶について、温度 298 K ないし 2500 K, 圧力 0 GPa ないし 20 GPa 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。

3. 結果

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から体積弾性率を算出した。現時点までに得られた予備的な結果のうち、特徴的なことからは以下の 2つである。

1) 正方晶系の固溶体では格子定数 a と c との間に $a > c$ の関係がある。組成 x の減少とともに a と b の値が徐々に接近していき、最終的にはパイロープ組成 ($x = 0$) で a と c との値が一致して立方晶系となる。

2) およそ $0 < x < 0.375$ の組成範囲では、正方晶系固溶体と立方晶系固溶体との間で、体積・体積弾性率・モルエンタルピーの値にほとんど違いが見られない。x がさらに増加すると、立方晶系固溶体の方が正方晶系固溶体に比べて体積は相対的に大きく、体積弾性率は相対的に小さく、またより高エンタルピーとなっていく。