

MD 計算による NaCl-B1 及び B2 相の温度 - 圧力 - 体積状態方程式

MD simulated equations of state of the NaCl-B1 and B2 phases

松井 正典 [1]

Masanori Matsui[1]

[1] 兵庫県大・理

[1] School of Sci., Univ. of Hyogo

近年の高温高圧実験技術の著しい進歩により、地球中心核を想定した高温かつ超高压力下 (364 GPa) における精度良い実験データが入手できるようになった。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。たとえば、異なる圧力スケールによって求められた圧力値は、地球マントル遷移層から下部マントル最深部を想定した 20-130 GPa の圧力範囲において、最大 15 % もの差がある。実験を行なった際の圧力値の見積もりが、圧力スケールによって 10 % も異なるという現状は、世界の高压・地球内部研究者が共通に抱える深刻な問題である。

固体の第一原理バンド計算の著しい進歩にもかかわらず、量子力学計算のみで、結晶について高精度な温度 - 圧力 - 体積 (T-P-V) 状態方程式を求めることは一般に困難である。例えば、固体内の電子の交換相関相互作用を求める際に良く用いられる LDA 近似では、金属や酸化物の密度と体積弾性率を、実測値に比べて、共に大きく見積もりすぎる傾向がある (例えば Kheir et al., 1995)。このような認識の下、我々はこれまで、半経験的な手法に基づく MD 法を用いた結晶の T-P-V 状態方程式を圧力スケールとして用いるべく研究を進めてきた (Matsui et al., 2000)。MD 法は、結晶内の原子 (又はイオン) の運動について、何らの仮定、モデル化を行わないので、高温におけるシミュレーションに特に適している。また、低温領域についても、量子補正を行うことにより、十分な精度が得られる。

我々は今回 MD 法を用いて、NaCl の B1 (NaCl 型) 及び B2 (CsCl 型) 相について、極めて広範な温度圧力範囲にわたって、それらの T-P-V 状態方程式を精度良く求めることに成功したのでその結果を報告する。

結晶のポテンシャルエネルギーを、クーロン項、ファンデアワールス引力項、反発項から成る二体間相互作用の和で表した。加えて、Cl イオンについては、結晶内における多体相互作用を取り扱うべく breathing shell model (Matsui, 1998) を適用した。B1 及び B2 相について、同一のポテンシャルモデルを使用した。また、構造、物性への量子補正は Matsui (1989) により行なった。Cl イオンの breathing を含む必要なエネルギーパラメータは、B1 相についての、実測の静水圧縮データ (Boehler and Kennedy, 1980)、熱膨張データ (Enck and Dommel, 1965)、弾性定数 (Yamamoto et al., 1987)、及び B2 相についての実測の静水圧縮データ (Sata et al., 2002; Ono et al., 2006) の全てを高精度で再現するとの条件を用いて経験的に求めた。なお、MD 計算に加えて、B1 及び B2 相について、低温領域における量子効果、及び高温領域における非調和振動の影響を調べるために、準調和振動近似に基づく格子力学 (LD) 計算も同時に行った。

B1 相についての MD 計算結果は、実測の室温 ~ 773K における静水圧縮、常圧下における熱膨張、弾性定数、体積弾性率の温度依存データ、及び B2 相についての室温における静水圧縮データの全てを極めて高精度で再現することを見出した。また B1 相について、300 ~ 1200K、0 ~ 25GPa の温度圧力範囲において、Decker (1971) 及び Brown (1999) による T-P-V 状態方程式と、いずれも誤差 1GPa の範囲内で一致することを見出した。B2 相について、広範な温度圧力範囲における圧力スケールとして用いるべく、温度 300 ~ 3000K、圧力 30 ~ 150GPa における MD に基づく T-P-V 状態方程式を報告する。