

MgSiO₃ メルトの構造とそれらの温度圧力依存の第一原理計算 First-principles calculations of the structure of MgSiO₃ melt at high temperature and high pressure

松井 正典^{1*}
MATSUI, Masanori^{1*}

¹ 兵庫県立大学理学部
¹ School of Sci., Univ. of Hyogo

MgSiO₃ 組成の結晶及びメルトは地殻下部及びマントルの最重要構成物である。故にそれらの、地球内部を想定した高温高圧下における構造と物性を求めることは、地球科学的に極めて重要である。MgSiO₃ 各種多形の高温高圧構造と物性については、これまで数多くの実験・計算両面からの研究結果が報告されている。一方、MgSiO₃ メルトの構造については、高温高圧実験技術における種々の困難により、Mg イオンのメルト中での配位様式など多くの未解決な問題が存在する。我々は今回、第一原理計算を用いて、MgSiO₃ メルトの構造とそれらの温度圧力依存を求めたので、その結果を報告する。

計算は密度汎関数法に基づく第一原理バンド計算ソフト VASP (Kresse and Furthmuller, 1996) を使用し、電子構造計算は PAW 法 (Blochl, 1994; Kresse and Joubert, 1999) を、また電子の交換相関項については LDA 法を用いた。MD 計算は、カノニカル ensemble (原子数 N, 体積 V, 温度 T 一定) を用い、N = 160 (32MgSiO₃) とし、基本セルの形状は立方体に固定した。まず一辺が 12.8 Å (V = 39.47 cm³/mol) の基本セルを用い、T = 4000 K、続いて T = 3000 K で系を充分アニールした。更に、MgSiO₃ メルトの常圧下、1900 K での体積の推定値 [38.9(2) cm³/mol, Lange and Carmichael, 1990] を考慮して、基本セルの一辺を 12.7 Å (V = 38.55 cm³/mol) に保持し、T = 2000 K で MD 計算を行った。

T = 2000 K, V = 38.55 cm³/mol で求められた MD 構造についての干渉関数 S(Q) (Q は散乱ベクトルの大きさ) は、1973 K, 0 GPa での X 線回折による実測値 (Waseda and Toguri, 1990) とほぼ良く対応していることを確認した。更に Si-O, Mg-O 原子間についての動径分布関数を求めた結果、平均原子間距離 r、配位数として、Si-O 結合について r = 1.63 Å, 4 配位、Mg-O 結合について r = 1.97 Å, 5.1 配位 (カットオフ距離: 2.90 Å) を得た。これらのうち、Si-O についての値は、上記 Waseda and Toguri (1990) によるもの (r = 1.62 Å, 3.9 配位) と良く一致するが、一方 Mg-O については Waseda and Toguri (1990) [r = 2.12(1) Å, 4.3 配位] とはかなり異なることが明らかになった。Taniguchi et al. (1997) は常温常圧 X 線回折データに基づいて、MgSiO₃ ガラスにおいて、Si-O について、r = 1.62 Å, 4.1 配位、Mg-O について r = 2.04 Å (配位数は記載なし) と報告している。我々は以前、経験的有効原子間ポテンシャルモデルを用いた古典 MD 計算により (Matsui, 1996)、1900 K, 0 GPa での MgSiO₃ メルトにおいて、Si-O について、r = 1.63 Å, 4 配位、Mg-O について r = 1.99 Å, 5.2 配位を得たが、これらの値は、今回の第一原理 MD 計算による結果と非常に良く合っている。続いて、温度圧力条件を変えて、MgSiO₃ メルトについて今回の MD 計算を繰り返し、得られた干渉関数と Mg-O, Si-O, O-O 動径分布関数の温度圧力依存を、Funamori et al. (2004) による高温高圧 X 線回折による実測データと詳細に比較した。

キーワード: MgSiO₃ メルト, 高温, 高圧, 第一原理計算

Keywords: MgSiO₃ melt, high temperature, high pressure, first-principles calculation