HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フォルステライトおよびアモルファスMg2SiO4 のX線吸収分光
Author(s)	高橋, 修
Citation	低温科学, 78, 101-113
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.101
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77772
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_p101-113.LT78.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 78 （2020） 101–113
doi: 10.14943/lowtemsci. 78. 101

フォルステライトおよびアモルファス Mg_2SiO_4 の X 線吸収分光

高橋　修[1)]*

2019 年 10 月 21 日受付，2019 年 11 月 7 日受理

X 線吸収分光法（XAS）は電子状態を反映した物質の構造に敏感な測定法である．本稿ではフォルステライトおよびアモルファス Mg_2SiO_4，さらに表面敏感な {001}，{010}，{100} 面の Mg K 端の吸収端近傍の XAS スペクトルについて紹介する．また実験スペクトルは密度汎関数法による理論スペクトルとよい一致を示す．さらに 11 種類の安定なフォルステライト表面の表面エネルギーを算出し，0 K における平衡形を求めた．

Amorphous state and surface structure of forsterite: X-ray absorption spectroscopy (XAS) and theoretical calculations

Osamu Takahashi[1]

The electronic structure of forsterite and its amorphous state were investigated using soft XAS at the Mg K-edge. The experimental spectra were reproduced theoretically using density functional theory (DFT) calculations. Surface-sensitive XAS spectra for the {001}, {010}, and {100} surfaces were also observed. We found that the observed spectra were surface-sensitive at the Mg K-edge, and the present study demonstrates that XAS is a powerful tool for studying silicate compounds. Furthermore, surface energies for all of forsterite's flat surface were estimated using DFT. The equilibrium form of forsterite at 0 K was also predicted.

キーワード：フォルステライト，結晶，アモルファス，XAS，第一原理計算
Forsterite, crystal, amorphous, XAS, first-principles calculation

1. はじめに

惑星系の形成過程を理解する上で，その主要構成物質の性質を理解することは重要であろう．ケイ酸塩のうちの 1 つであるフォルステライトは化学式 Mg_2SiO_4 で表され，その構成原子どれもが宇宙空間中において存在量が多いことからもその重要性が理解できる．実際，星間塵として，また赤外線天体観測により，若い星や晩期型星の星周領域において多量のフォルステライトが観測されている（Waters et al., 1996; Molster et al., 2002; Waelkens et al., 1996; Meeus et al., 2001）．

また，分子雲などではフォルステライト表面に水素，水，その他有機物が吸着し，化学反応場を提供することが期待される．まず基礎情報を把握するため，固体の内部を意味するバルクの構造，表面構造を原子レベルで理解する意義がある．

X 線吸収分光法（XAS）は非破壊分析手法の 1 つである．元素を選択して励起が可能であり，励起原子周辺の電子状態を反映した物質の構造情報を提供する．つまり，励起原子種周辺の構造および化学状態を知ることができ，今日では SPring-8 のような大型放射光施設を用いた一般的な測定手法となった．カナダの Li らは，Si K 端において，フォルステライトを含むいくつかのケイ酸

*連絡先
高橋　修
広島大学大学院理学研究科化学専攻
〒739–8526　広島県東広島市鏡山 1–3–1
e-mail：shu@hiroshima-u.ac.jp
1）広島大学大学院理学研究科化学専攻
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan

塩の XAS スペクトルを報告した（Li et al., 1995）．原子レベルにおいてイオンの構造を明らかにするためには理論計算が必要である．Wu らは，散乱理論を用いてフォルステライトやファイアライト（Fe_2SiO_4）の XAS スペクトルを報告した（Wu et al., 1996）．さらに同じグループにより，オリビン鉱物の Mg K 端，Fe K 端の XAS 実験スペクトルを報告した（Wu et al., 2004）．Thompson らはエンスタタイト（$MgSiO_3$），フォルステライトの Mg K 端，Si K 端の XAS スペクトルを報告した（Thompson, 2008）．Garvie らは，電子エネルギー損失分光法（EELS）により，フォルステライトの O K 端の XAS を報告した（Garvie, 2009）．Winkler らは，理論計算により，フォルステライトの O K 端の EELS スペクトルを報告した（Winkler et al., 2013）．

これらの研究を受け，原子レベルにおけるフォルステライト，そのアモルファス状態の構造を実験的，理論的に明らかにする．我々はフォルステライトの O，Mg，Si K 端全ての XAS スペクトルをバルクにおいて結晶とアモルファス状態に対し，さらに結晶表面の XAS を一連の測定において行った．さらに第一原理計算によるモデル計算と比較し，原子レベルの描像を明らかにする．本解説では Mg K 端の結果について述べる．他のエネルギー領域のスペクトルについては文献（Takahashi et al., 2018）を参照してほしい．

さらに，結晶の表面を特徴づける物理量として表面エネルギーがある．フォルステライトの表面エネルギーについて古くから研究されているが，本研究では第一原理に基づく理論計算によって，安定な 11 種類の表面の表面エネルギーを算出した．

2. フォルステライトの結晶構造，表面構造

フォルステライトの結晶構造は古くから知られている（Yoder and Sahama, 1957; Hazen, 1976; Fujino et al., 1981）．具体的には直方晶系，空間群 *Pbnm* に属し，単位格子中に Mg_2SiO_4 を 4 単位分含む．格子定数は 298K，0.1 MPa の条件下でそれぞれ $a = 4.752$ Å，$b = 10.193$ Å，and $c = 5.977$ Å である（Hazen, 1976）．Si 原子は 4 つの酸素原子に囲まれ正四面体に近い構造を，また Mg 原子は 6 つの酸素原子に囲まれ正八面体に近い構造を形成する．

表面構造についても報告例は多い．結晶構造の特徴だけから期待される結晶の形状として構造形がある．Hartman らの Periodic Bond Chain（PBC）理論（Hartman and Perdok, 1955）を用い，'t Hart はフォルステライト（オリビン）の構造形態について報告した（'t Hart, 1978b）．PBC 理論によると，結晶表面は強い周期的な結合鎖（PBC；periodic bond chain）の数により，PBC を 2 本以上含む面を F（flat）面，1 本含む面を S（stepped）面，PBC を含まない面を K（kinked）面に分類される．フォルステライトの場合，{010} 面をはじめ，11 種類の F 面が存在する．また，表面エネルギーの総和が最小となる形が平衡形である．現在ではさまざまな計算レベルで表面エネルギーを評価でき，結晶の構造形態について議論されている．'t Hart は PBC 理論をもとにアタッチメントエネルギーを求めることにより，平衡形と成長形を求めた（'t Hart, 1978a）．また de Leeuw らは固体の Born モデルに基づくシミュレーションにより，フォルステライトの主要な結晶面について表面エネルギーを計算した（de Leeuw et al., 2000）．さらに Bruno らは第一原理レベルでフォルステライトの 7 つの結晶面について表面エネルギーを計算し，真空中，0 K 状態における平衡形を求めた（Bruno et al., 2014）．彼らはガウス型基底に基づくコードで周期境界条件を考慮し計算を行っている．

3. XAS 測定および第一原理計算

フォルステライト結晶および {100}，{010}，{001} 結晶面を切り出した結晶は㈱オキサイドより購入したものを用いた．このフォルステライト単結晶は Czochralski 法によって作成されている．また，結晶の配向は X 線回折計を用いて決定した．なお試料はダイアモンドスライサーを用いて切り出しを行っている．粉末状の試料は，単結晶試料を砕くことによって作製した．走査電子顕微鏡（SEM）像によると，平均粒子サイズは約 100 nm であった．アモルファス Mg_2SiO_4 の粉末は誘導熱プラズマ（ITP）法を用いて作成した．透過電子顕微鏡（TEM）像によると，作成された粉末の平均粒子サイズは約 70 nm であった（Takahashi et al., 2018）．

XAS 測定は兵庫県西播磨にある大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU を用い行われた．本ビームラインのエネルギー領域は 0.17～2.2 keV であり，O 端（約 540 eV），Mg 端（約 1300 eV），Si 端（約 1800 eV）全ての範囲をカバーする．励起エネルギーの解像度は O K 端において 70 meV に設定した．試料への光子の流量は 0.55 keV において $1x10^{11}$ photon/s である．ほとんどの XAS スペクトルの測定は部分蛍光収量法（PFY；partial fluorescence yield 法）によって行い，アモルファス Mg_2SiO_4 の測定では全電子収

量法（TEY；total electron yield）も行った．前者はバルクの情報を反映するのに対し，後者は表面の情報を反映する．

近年の計算機の進歩および計算アルゴリズム及びコードの開発により，経験的なパラメータを用いることなく原子分子レベルにおける理論計算が可能となった．基礎方程式はシュレディンガー方程式である．物理物性分野ではこれを“第一原理計算”，また化学分野では“分子軌道計算”と呼び，両者は同義である．波動関数は関数形のわかった基底関数で展開されて表現されるのが常であるが，前者は平面波基底を用いるのに対し，後者はガウス型関数を用いる．

さて，本研究は結晶がターゲットであるため，平面波基底のコードを適用する．結晶及び表面の構造は密度汎関数法に基づく第一原理計算コード VASP（Kresse and Furthmüller, 1996b, a; Hafner, 2008）を用い，構造最適化を行った．平面波のカットオフエネルギーは 900 eV とし，交換相関ポテンシャルは Perdew，Bruke，Ernzerhof の交換相関汎関数（Perdew et al., 1996; 1997）を用い，擬ポテンシャルとして PAW（projector augmented-wave）法（Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999）を用いた．k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法（Monkhorst and Pack 1976）によってサンプリングし，エネルギーが収束するまで増やした．本研究では（9，9，9）点で十分であった．アモルファス Mg_2SiO_4 の構造は以前深澤らによって古典動力学計算（MD）法を用いて作成されたものを用いた（Ikeda-Fukazawa, 2016）．図 1 にフォルステライトの結晶構造，アモルファス Mg_2SiO_4 の構造を示す．

得られた構造を使い，第一原理計算コード Quantum-ESPRESSO（Barone et al., 2009; Giannozzi et al., 2009）を用いて XAS スペクトル計算を行った．結晶構造について，単位格子内の結晶学的に独立な原子種に対し（Mg の場合は 2 種類），スペクトル計算を行った．アモルファス状態について，励起する Mg 原子をランダムに選択し，その原子を中心にして 11.2×7.5×18.5 $Å^3$ のボックス内に含まれる原子（140～160 個）で構成されるクラスタを作成し，スペクトル計算に用いた．このような計算を約 30 通り行い，スペクトルを積算した．なお，ボックスサイズはスペクトル形状がボックスサイズに大きく依存しなくなるなるまでサイズを大きくしていき，上の値を求めている．表面の XAS スペクトルは，表面 1 構造単位（Mg_2SiO_4）に含まれる各原子種に対しスペクトル計算を行い，それらの総和を求めた．

フォルステライトの表面エネルギーを VASP を用いて計算した．先行研究では主要な 7 つの F 面について検討されていたが，本研究では 't Hart によって報告された 11 種類の F 面と，XAS 計算で用いた {100} 面についても求めた．交換相関汎関数，擬ポテンシャルは上の結晶の計算と同じものを用いた．Monkhorst-Pack 法による k 点サンプリングは，求めようとする表面を xy 平面とした場合，（3，3，1）と（5，5，1）について検討した．

表面の切断についてはかなり慎重に行う必要がある．表面のモデルとして，スラブモデルを適用した．つまり，xy 平面方向には周期境界条件を科し，z 軸方向には一定の大きさの真空状態を設置したボックスを作成する．本研究では約 15 Å とした．まず原子間の結合エネルギーについて，Mg-O 結合より Si-O 結合の方が大きいため，Mg-O 結合のみを切断するように切断面を選択する．また同じ {010} 面であっても，切断する位置で表面エネルギーが変わってくる．本研究ではそれぞれの面に対し 10 通りの切断方法を検討し，最も表面エネルギーの小さくなる切断面を選び出す．さらに真空状態に接する面に対し Mg の数が異なる場合，Mg の位置依存性を検討し，最も表面エネルギーが小さくなる配置を選び出した．なお，0 K における表面エネルギー γ は次式で定義される（Bruno et al., 2014）．

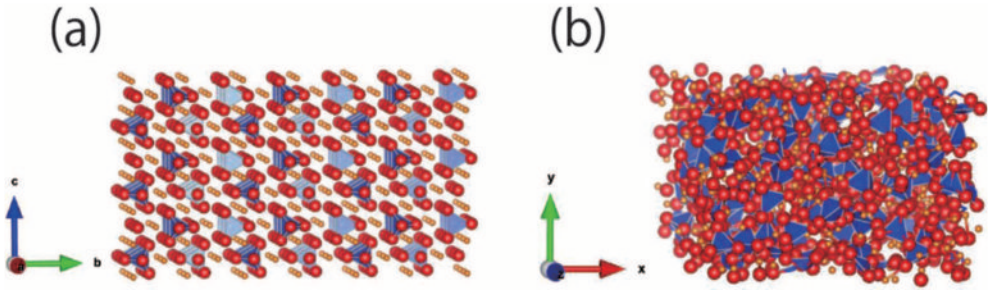

図 1：（a）フォルステライト，（b）アモルファス Mg_2SiO_4 の構造．（（Takahashi et al., 2018）の図 1 を一部修正）
Figure 1：Structures of (a) forsterite and (b) amorphous Mg_2SiO_4.

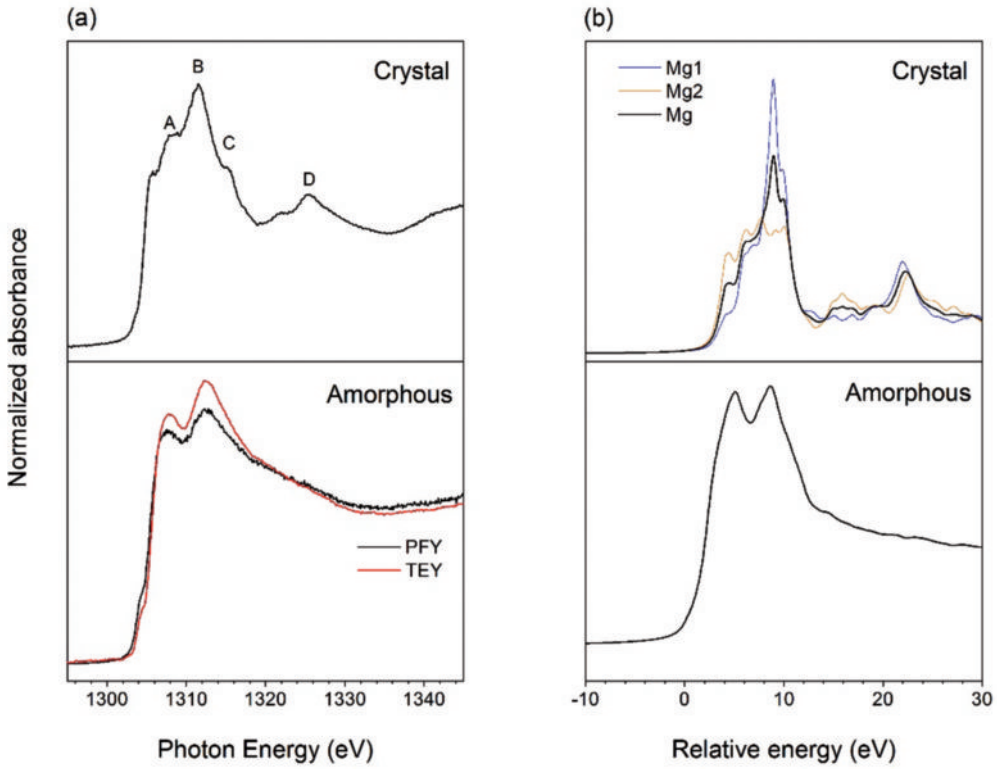

図 2：Mg K 端のフォルステライトおよびアモルファス状態の XAS スペクトル．（a）実験，（b）計算．アモルファス状態の実験スペクトル中の TEY は全電子収量スペクトル，PFY は部分蛍光収量スペクトルを示す．（（Takahashi et al., 2018）の図 2 を一部修正）
Figure 2：XAS spectra of forsterite at the Mg K edge. (a) Experimental and (b) calculated spectra are listed in the left and right panels.

$$\gamma=\lim_{n\to\infty} E_s(n)=\lim_{n\to\infty}\frac{\mathrm{E}(n)_{\mathrm{slab}}-nE_{\mathrm{bulk}}}{2A}$$

ただし，$E\ (n)_{\mathrm{slab}}$ は n 層スラブモデルのエネルギー，E_{bulk} はバルク状態のエネルギー，A はスラブモデルの単位格子の表面積，n は層の数である．真空状態に接している面は上下 2 つあるので 2 で割ってある．層の数 n は（$n-1$）層の表面エネルギーと比べ誤差が 2%以内になるまで計算をすすめた．なお，計算に用いた各表面の構造は補足資料として別途掲載する．

4. XAS スペクトル

本報では Mg 端の結果を示す．図 2 に Mg K 端のフォルステライト及びアモルファス Mg_2SiO_4 の XAS スペクトルを示す．観測されたスペクトルは Wu ら，Thompson らのものとよく一致している．結晶において，特徴的なピーク A－D があり，また 1308 eV において小さなピークが見られる．アモルファス状態では構造の乱れ，つまりマグネシウム周りの 6 配位構造の乱れを反映し，スペクトルはなめらかになっており，特にピーク D は消失してしまっている．また，アモルファス状態では TEY と PFY に大きな違いは見られなかった．

計算スペクトルは実験スペクトルで得られる特徴を反映している．なお，計算スペクトルは内殻正孔存在下におけるフェルミレベルを 0 として図示している．単位格子内に 2 つの異なる 6 配位の Mg サイトが存在することがすでに知られている．これらをそれぞれ Mg1，Mg2 とすると，Mg1 は 9.0 eV のところで鋭いピークが存在するのに対し，Mg2 は幅広い吸収構造を示す．アモルファス構造のスペクトルは 5～10 eV の範囲で 2 つの大きなピークが残るが，構造の乱れを反映しスペクトルの構造が失われていく．

図 3 にフォルステライト {001}，{010}，{100} 表面の XAS スペクトルを示す．また入射光において，光の進行方向に対して水平偏光（horizontal）か，垂直偏光（vertical）かを選択することができる．入射光による違いは偏光面に対する Mg-O 距離依存性を反映している．しかし，実験的に最表面の結合情報のみをスペクトルに反映させるのはきわめて難しく，一部はバルクの情報も混入していると思われる．

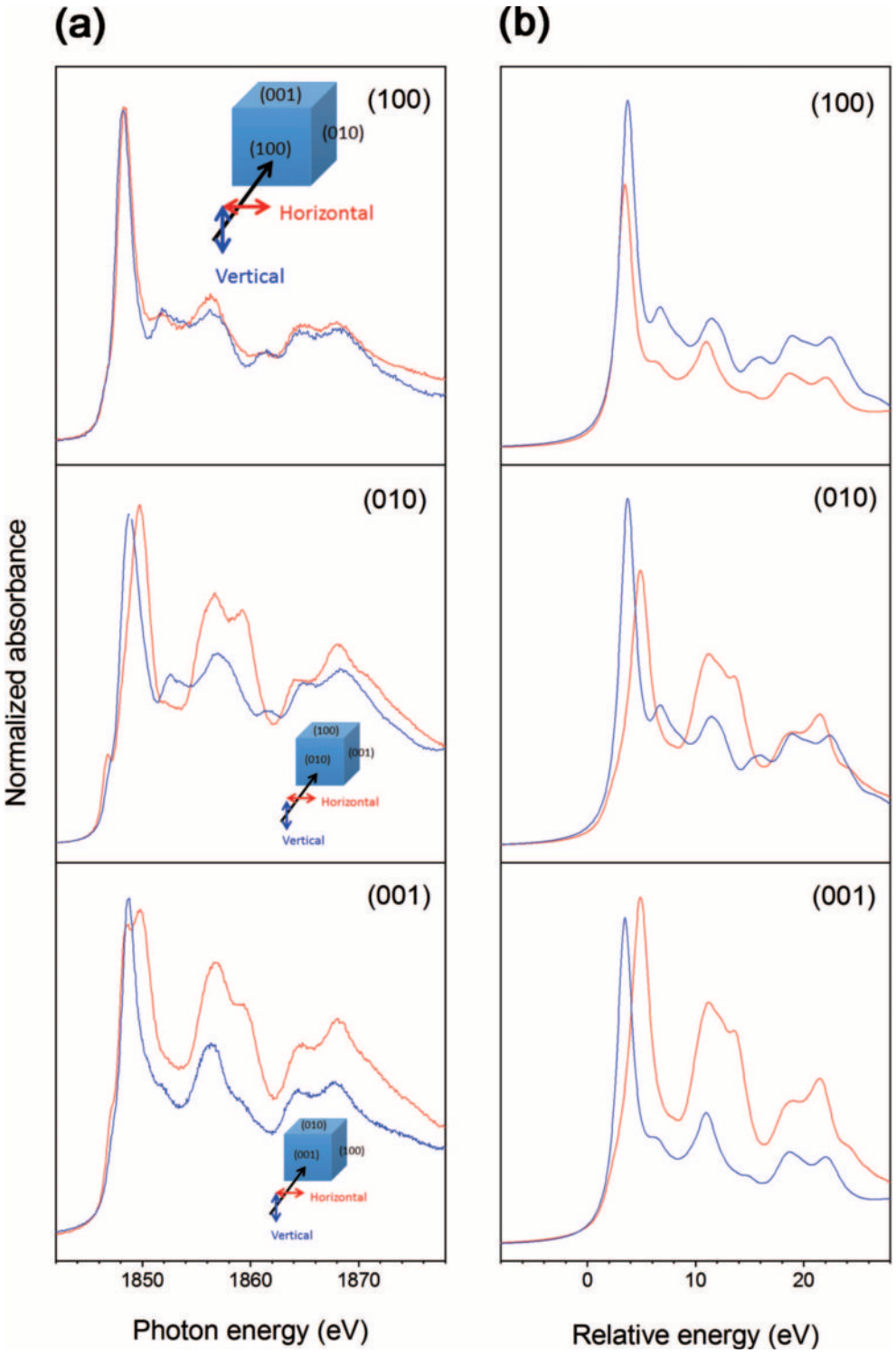

図 3：Mg K 端の {001}，{010}，{100} 表面のフォルステライトの XAS スペクトル．（a）実験，（b）計算．サンプルに対する入射光の変更ベクトルの向きは実験スペクトル中に示す．
（（Takahashi et al., 2018）の図 5 を一部修正）

Figure 3：XAS spectra of forsterite for {001}, {010}, and {100} clean surfaces at the Mg K edge. (a) Experimental and (b) calculated spectra are listed in the left and right panels. Blue and red lines show spectra with horizontal and vertical polarized vectors of incident light, respectively.

表 1：0 K におけるフォルステライト表面の表面エネルギー（単位 J m^{-2}）
Table 1：Surface energy at 0 K (in J m^{-2}) of crystal surface of forsterite.

表面	This work[a]	This work[b]	De Leeuw	Bruno
{120}	1.13	1.13	1.56	1.36
{010}	1.25	1.25	1.28	1.22
{130}	1.32	1.31		
{112}	1.33	1.33		
{001}	1.48	1.48	1.74	1.78
{111}	1.53	1.53	1.81	1.84
{110}	1.58	1.58	1.96	2.18
{132}	1.60	1.59		
{021}	1.64	1.62	1.94	1.90
{121}	1.80	1.80		
{101}	2.00	1.99	1.88	1.78
{100}	2.11	2.11		

[a]k 点サンプリング数は（3，3，1）
[b]k 点サンプリング数は（5，5，1）

5. フォルステライトの表面エネルギー

表 1 にフォルステライト {001}，{010}，{100} 表面の理論計算による表面エネルギーを示す．2 種類の k 点サンプリング法について検討したが，大きな依存性はなく，k 点数に対し十分収束していると思われる．先行研究（de Leeuw et al., 2000; Bruno et al., 2014）との大きな違いは，最も表面エネルギーの小さな表面は {010} 面ではなく，{120} 面となったことである．単純に {120} 面で切断した平面を使用すると上下の真空状態に接している Mg 原子の数が異なる．これでは真空状態に接しているそれぞれの面で表面エネルギーが異なってしまい，正しい表面エネルギーの算出が困難となる．表 1 は上下に対しバランスよく Mg 原子を配置し表面エネルギーを求めた結果である．{120} 面の場合と同様の状況が {001} 面，{021} 面，{110} 面，{111} 面に対して生じた．実際，本研究によるこれら 5 つの表面の表面エネルギーは先行研究のものよりかなり低く見積もられている．一方，{010} 面，{101} 面ではこのような事情は生じず，先行研究とよく一致する．

得られた表面エネルギーを使って得られるフォルステライトの真空中，0 K 状態における平衡形を図 4 に示す．平衡形は界面の自由エネルギーを最小にする形として求められる（Gibbs 1928）．比較のため Bruno らの表面エネルギーを用いて作成した平衡形も示した．計算によって予想される平衡形は実測の結晶形（Watson et al., 1997）とは条件が異なるため必ずしも一致しないことを注意しておく．さらにそれぞれの面の面積比より求めた Morphological Relevance Index（MRI）を表 2 に示す．De Leeuw, Bruno らの計算には {112} 面が考慮されておらず，MRI はゼロとなっている．本研究では {112} 面の表面エネルギーが比較的低く算出されたため，MRI の値が大きく算出されたものと思われる．また {001} 面の MRI は相対的に下がり，さらに {111} 面はほぼゼロとなった．

表 2：フォルステライトの結晶表面を用いて算出した 0 K における Morphological relevance Index（MRI）．
Table 2：Morphological relevance index (MRI) at 0 K (%) of crystal surfaces of forsterite.

surface	This work[a]	De Leeuw	Bruno
{120}	43.6	25.5	37.0
{010}	12.6	24.9	21.7
{130}	0.0	0.0	0.0
{112}	40.3	0.0	0.0
{001}	1.6	16.2	15.8
{110}	0.0	0.0	0.0
{111}	0.0	25.6	8.2
{121}	0.0	0.0	0.0
{132}	0.0	0.0	0.0
{021}	1.8	3.8	5.1
{101}	0.0	4.0	12.0

[a]k 点サンプリング（5，5，1）の場合

6. おわりに

本解説では，フォルステライト，アモルファス Mg_2SiO_4，および表面の構造を調べるため，軟 X 線吸収分光法と理論計算を組み合わせ総合的に行った．ここでは Mg K 端の例を示したが，O K 端，Si K 端においても同様の情報は得られており，これらを合わせて議論していくことで，フォルステライトの原子分子レベルの構造論を展開していくことが可能である．理論計算による XAS スペクトルは結晶，アモルファス，そして検討した

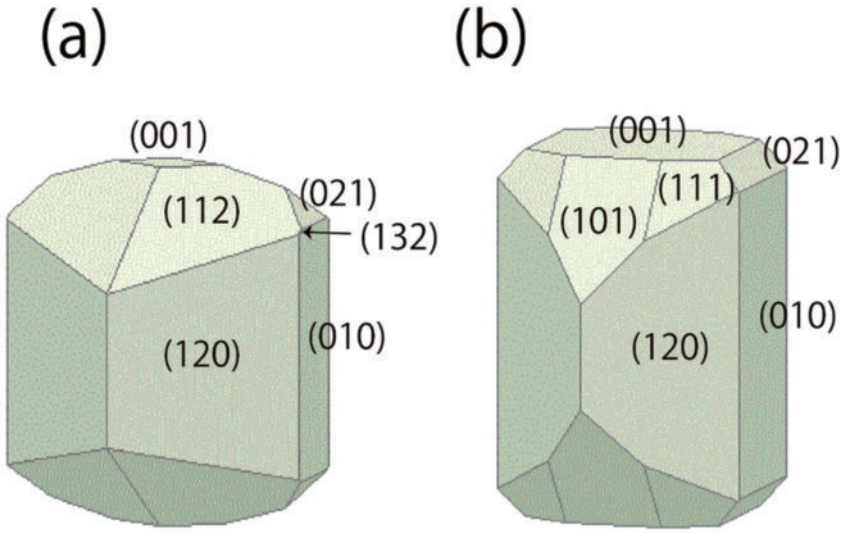

図 4：フォルステライトの 0 K における平衡形．（a）本研究によるもの，（b）Bruno らによるもの（Bruno et al., 2014）．
Figure 4：Equilibrium form of forsterite at 0 K with (a) surface energy values from this work and (b) calculated by Bruno et al. (Bruno et al., 2014)

3 つの結晶表面全てにおいて実測スペクトルとよい一致を示した．実測スペクトルと理論解析を融合して行うことで，鉱物の構造の詳細を調べることができる．

フォルステライトの表面エネルギーを第一原理レベルで再検討した．今まで検討されていなかった 4 つの F 面と，先行研究において表面の切り出し方が必ずしもよくなかったものに対して表面エネルギーを再評価することができた．現在はソフトウェアが発達しており，表面の切り出しは比較的容易に行うことができるが，それでは真空状態に接する上下 2 面の状態が異なってくる場合があり，注意を要する．

表面の状態がわかってきたので，H_2O，H，CO などの分子の表面への吸着過程へ研究をシフトさせていくことができる．実験手法による研究の展開のみならず，第一原理レベルの計算科学シミュレーションはますます重要になるに違いない．

謝辞

本研究は，文部科学省科学研究費補助金新学術領域（研究領域提案型）「宇宙における分子進化：星間雲から原子惑星系へ」（研究課題/領域番号 25108003）の支援を受けて実施した．本研究を行うにあたり，京都大学大学院理学研究科の土山明教授（現在の所属は立命館大学総合科学技術研究機構および中国科学院広州地球化学研究所）には貴重なご助言をいただいた．SPring-8 における XAS 測定は JASRI/SPring-8 の為則雄祐博士にご協力いただいた．フォルステライトのアモルファス状態の構造は明治大学理工学部深澤倫子教授よりご提供いただいた．本研究で実施した理論計算の一部は，自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センター，九州大学情報基盤研究開発センターの計算機を使用した．XAS 測定は，SPring-8 BL27SU（課題番号 2014B2055, 2015A2039, 2015B1984, 2016B1133, 2017B1140, 2017B1151）で行われた．

参考文献

Barone, V., M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambi, and A. Vittadini (2009) Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *J. Comput. Chem.*, **30**, 934–939.

Blöchl, P. E. (1994) Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953–17979.

Bruno, M., F. R. Massaro, M. Prencipe, R. Demichelis, M. De La Pierre, and F. Nestola (2014) Ab Initio Calculations of the Main Crystal Surfaces of Forsterite (Mg_2SiO_4): A Preliminary Study to Understand the Nature of Geochemical Processes at the Olivine Interface. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2498–2506.

de Leeuw, H. N, C. S. Parker, A. C. R. Catlow, and D. G. Price (2000) Modelling the effect of water on the surface structure and stability of forsterite. *Phys. Chem. Miner.*, **27**, 332–341.

Fujino K, S. Sasaki, Y. Takeuchi, and R. Sadanaga (1981) X-ray determination of electron distributions in forsterite, fayalite and tephroite. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **37**, 513–518.

Garvie, L. A. J. (2009) Can electron energy-loss spectroscopy (EELS) be used to quantify hydrogen in minerals from the

O K edge? *Am. Mineral.*, **95**, 92–97.

Giannozzi, P., S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, et al. (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, 395502.

Gibbs, J. W. (1928) Collected Works. Longman, New York

Hafner, J. (2008) Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.*, **29**, 2044–2078.

Hartman, P. and W. G. Perdok (1955) On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallogr.*, **8**, 49–52.

Hazen, R. M. (1976) Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. *Am. Mineral.*, **61**, 1280–1293.

Ikeda-Fukazawa, T. (2016) Molecular dynamical investigations for effect on temperature history of forsterite glass structure. *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **23**, 130–135.

Kresse, G. and J. Furthmüller (1996a) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15–50.

Kresse, G. and J. Furthmüller (1996b) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169–11186.

Kresse, G. and D. Joubert (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59**,1758–1775.

Li, D., G. M. Bancroft, M. E. Fleet, and X. H. Feng (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Phys. Chem. Mineral.*, **22**, 115–122.

Meeus, G., L. B. F. M. Waters, J. Bouwman, M. E. van den Ancker, C. Waelkens, and K. Malfait (2001) ISO spectroscopy of circumstellar dust in 14 Herbig Ae/Be systems: Towards an understanding of dust processing. *Astron. Astrophys.*, **365**, 476–490.

Molster, F. J., L. B. F. M. Waters, A. G. G. M. Tielens, and M. J. Barlow (2002) Crystalline silicate dust around evolved stars. *Astron. Astrophys.*, **382**, 184–221.

Monkhorst, H. J. and J. D. Pack (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13,** 5188–5192.

Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868.

Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1997) Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396–1396.

't Hart, J. (1978a) The structural morphology of olivine. II. A quantitative derivation. *Can. Mineral.*, **16**, 547–560.

't Hart, J. (1978b) The structural morphology of olivine; I, A qualitative derivation. *Can. Mineral.*, **16**, 175–186.

Takahashi, O., Y. Tamenori, T. Suenaga, T. Ikeda-Fukazawa, J. Matsuno, and A. Tsuchiyama (2018) XANES spectra of forsterite in crystal, surface, and amorphous states. *AIP Adv.*, **8**, 025107.

Thompson, S. P. (2008) Structural signatures of medium-range order in annealed laboratory silicates. *Astron. Astrophys.*, **484**, 251–265.

Waelkens, C., L. Waters, M. S. De Graauw, E. Huygen, K. Malfait et al. (1996) SWS observations of young main-sequence stars with dusty circumstellar disks. *Astron. Astrophys.*, **315**, L245–L248.

Waters, L., F. J. Molster, T. De Jong, D. A. Beintema, C. Waelkens, et al. (1996) Mineralogy of oxygen-rich dust shells. *Astron. Astrophys.*, **315**, L361–L364.

Watson, G. W., P. M. Oliver, and S. C. Parker (1997) Computer simulation of the structure and stability of forsterite surfaces. *Phys. Chem. Mineral.*, **25**, 70–78.

Winkler, B., M. Avalos-Borja, V. Milman, A. Perlov, C. J. Pickard, and J. R. Yates (2013) Oxygen K-edge electron energy loss spectra of hydrous and anhydrous compounds. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25**, 485401.

Wu, Z., A. Mottana, A. Marcelli, C. R. Natoli, and E. Paris (1996) Theoretical analysis of X-ray absorption near-edge structure in forsterite, Mg_2SiO_4-Pbnm, and fayalite, Fe_2SiO_4-Pbnm, at room temperature and extreme conditions. *Phys. Chem. Mineral.*, **23**, 193–204.

Wu, Z. Y., A. Mottana, A. Marcelli, E. Paris, G. Giuli, and G. Cibin (2004) X-ray absorption near-edge structure at the Mg and Fe K edges in olivine minerals. *Phys. Rev. B*, **69**, 104106.

Yoder, H. S. and T. G. Sahama (1957) Olivine X-ray determinative curve. *Am. Mineral.*, **42**, 475–491.

補足資料

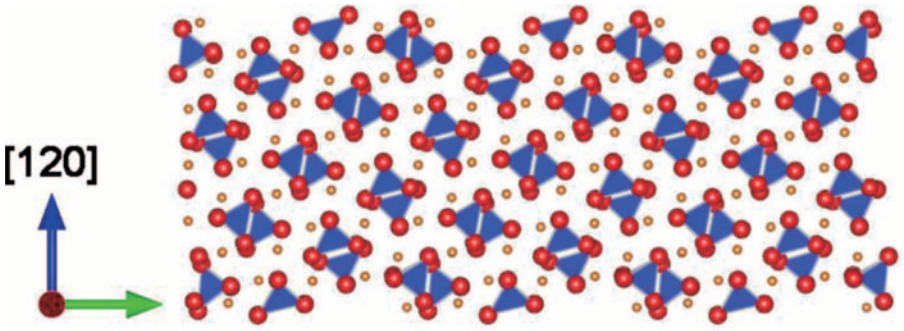

図 S1：[001] 方向から見た（120）面

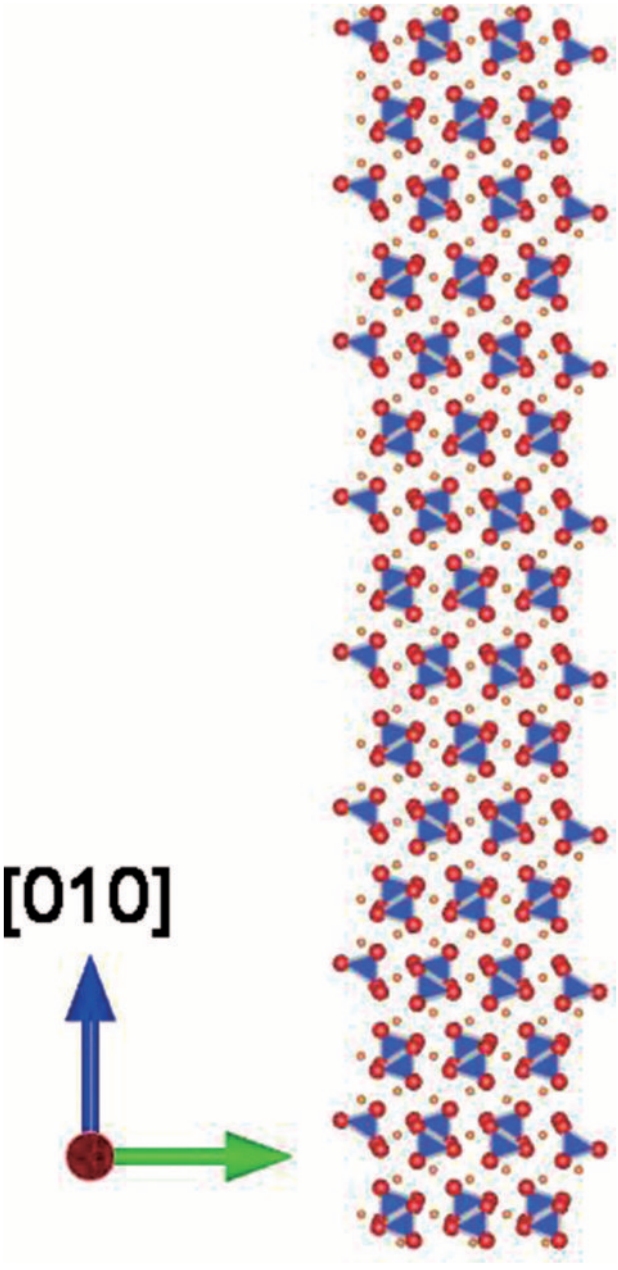

図 S2：[001] 方向から見た（010）面

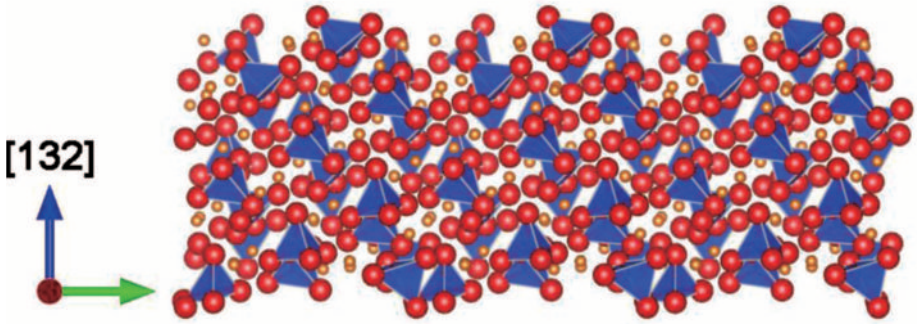

図 S3：［001］方向から見た（130）面

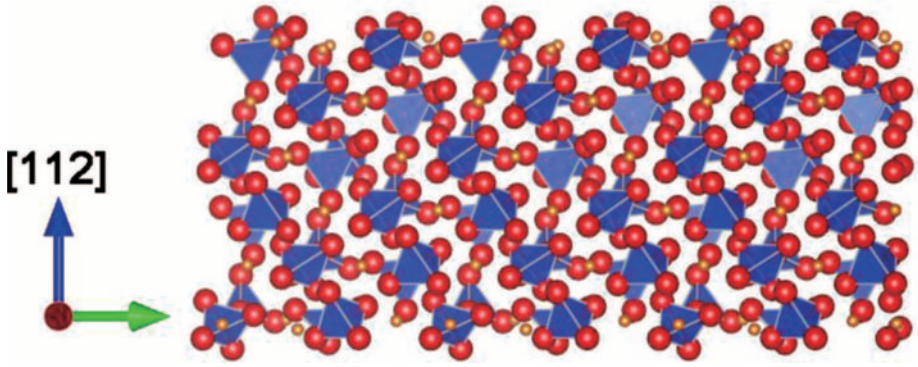

図 S4：［110］方向から見た（112）面

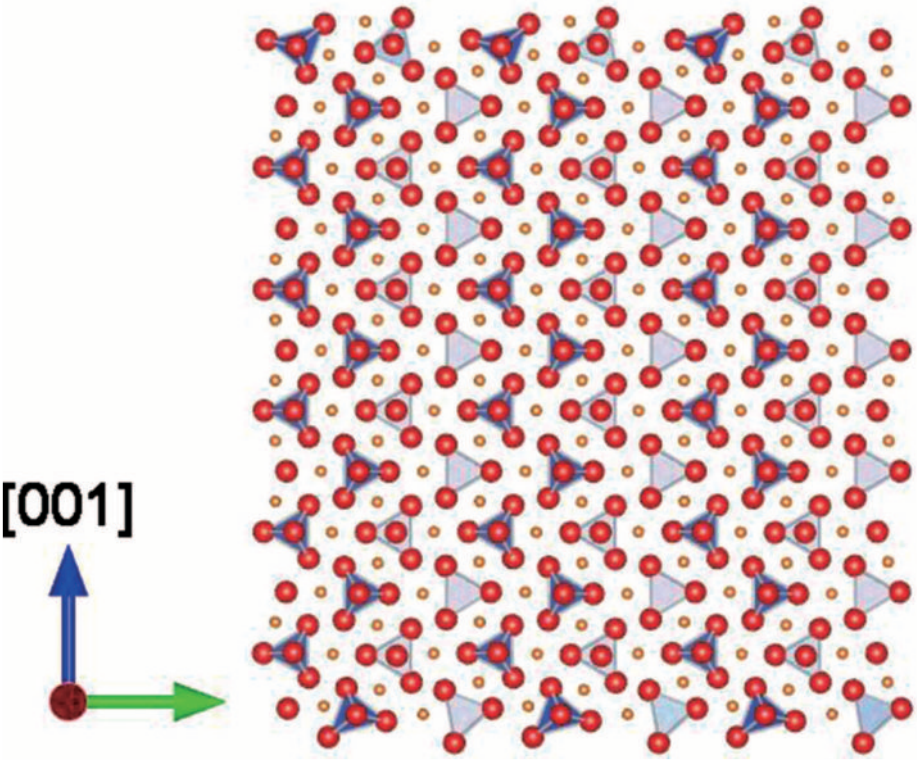

図 S5：［100］方向から見た（001）面

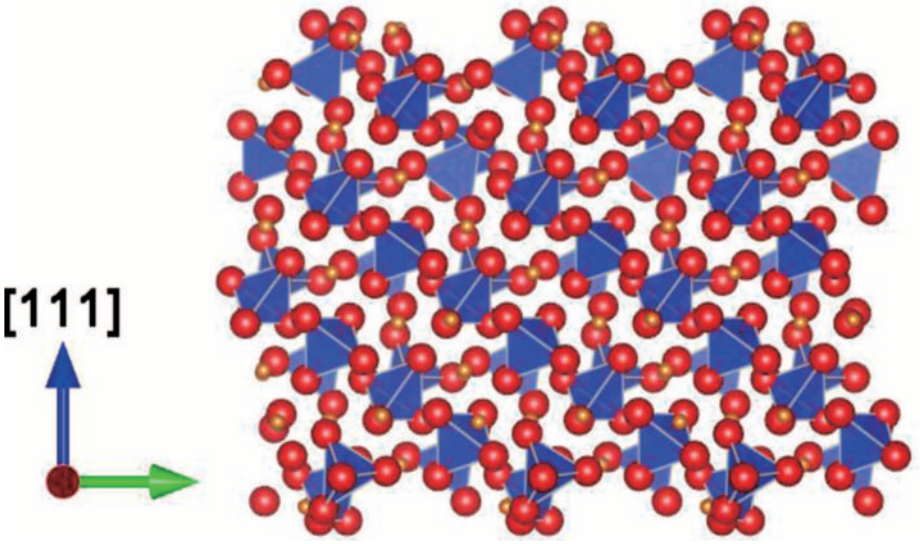

図 S6：[110] 方向から見た（111）面

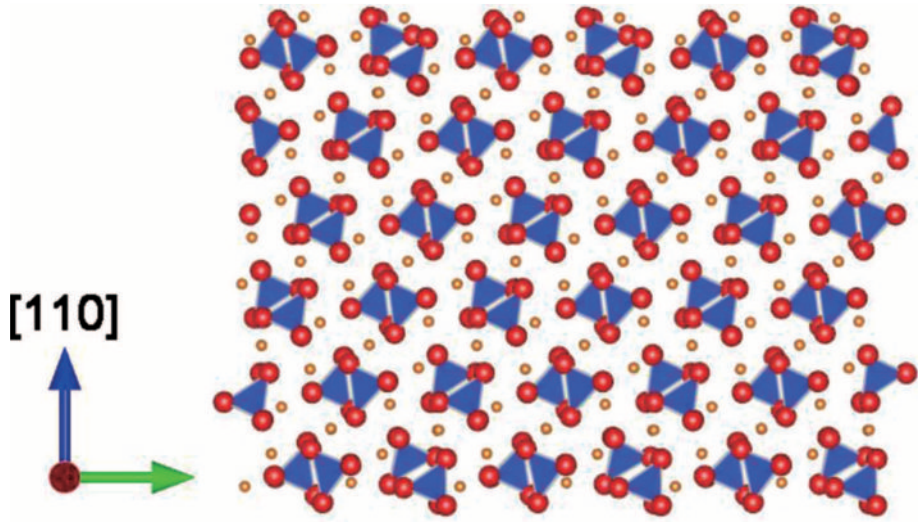

図 S7：[001] 方向から見た（110）面

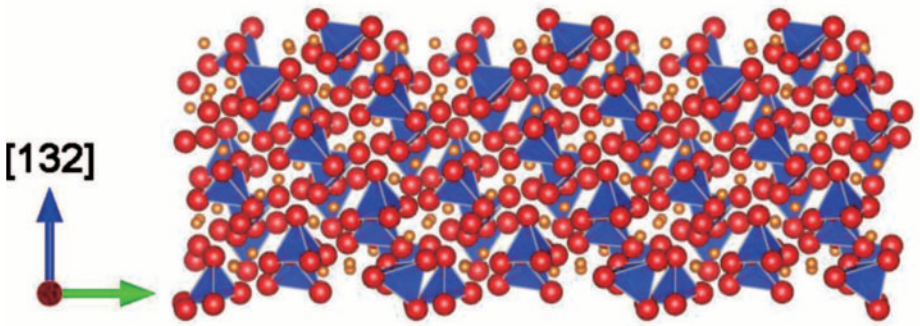

図 S8：[130] 方向から見た（132）面

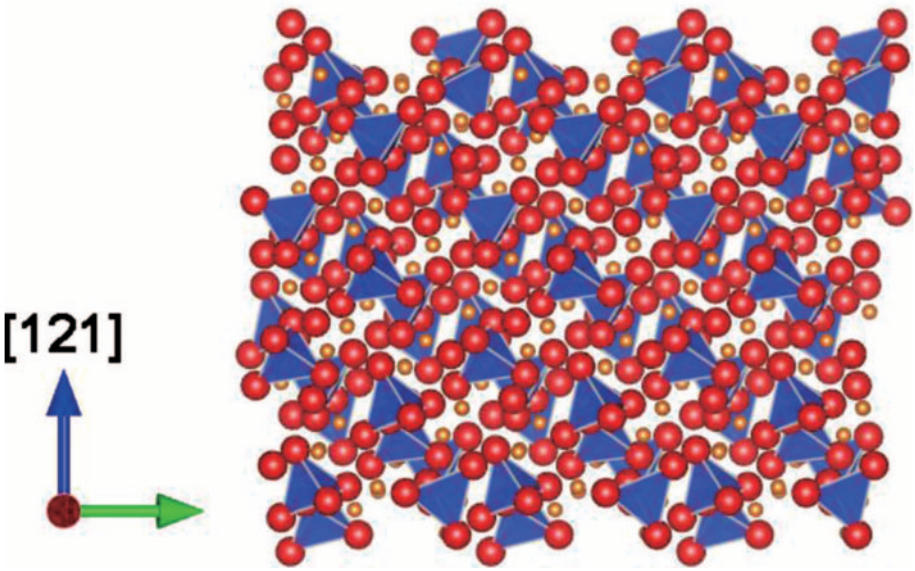

図 S9：［120］方向から見た（121）面

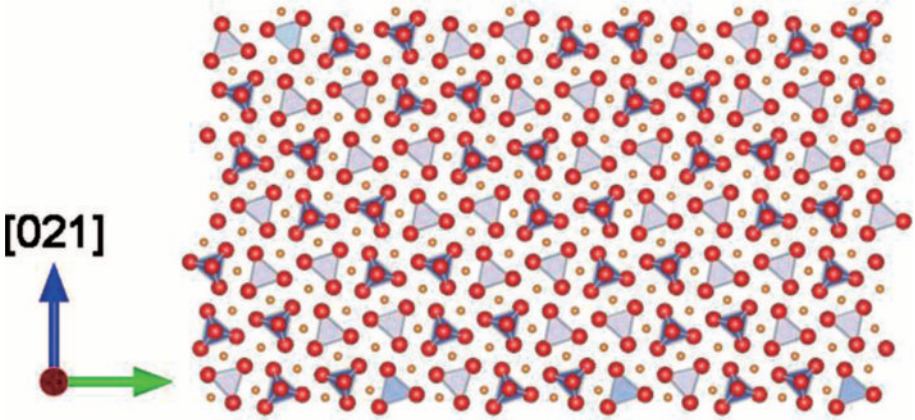

図 S10：［100］方向から見た（021）面

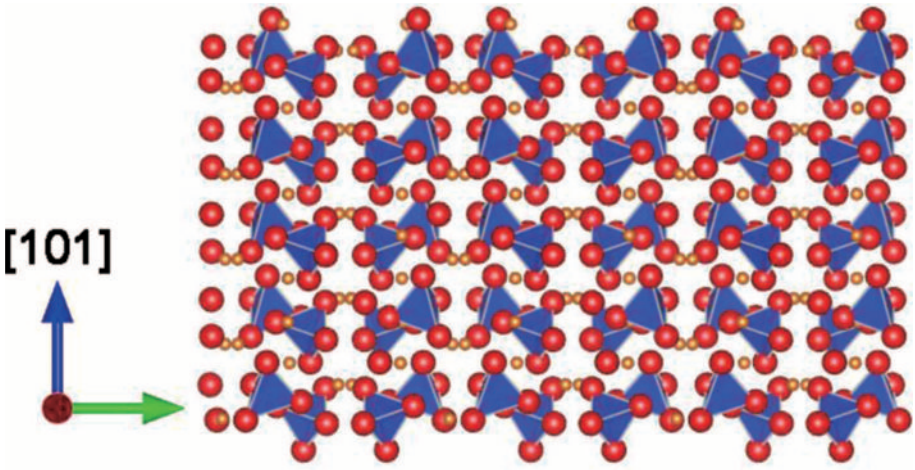

図 S11：［010］方向から見た（101）面

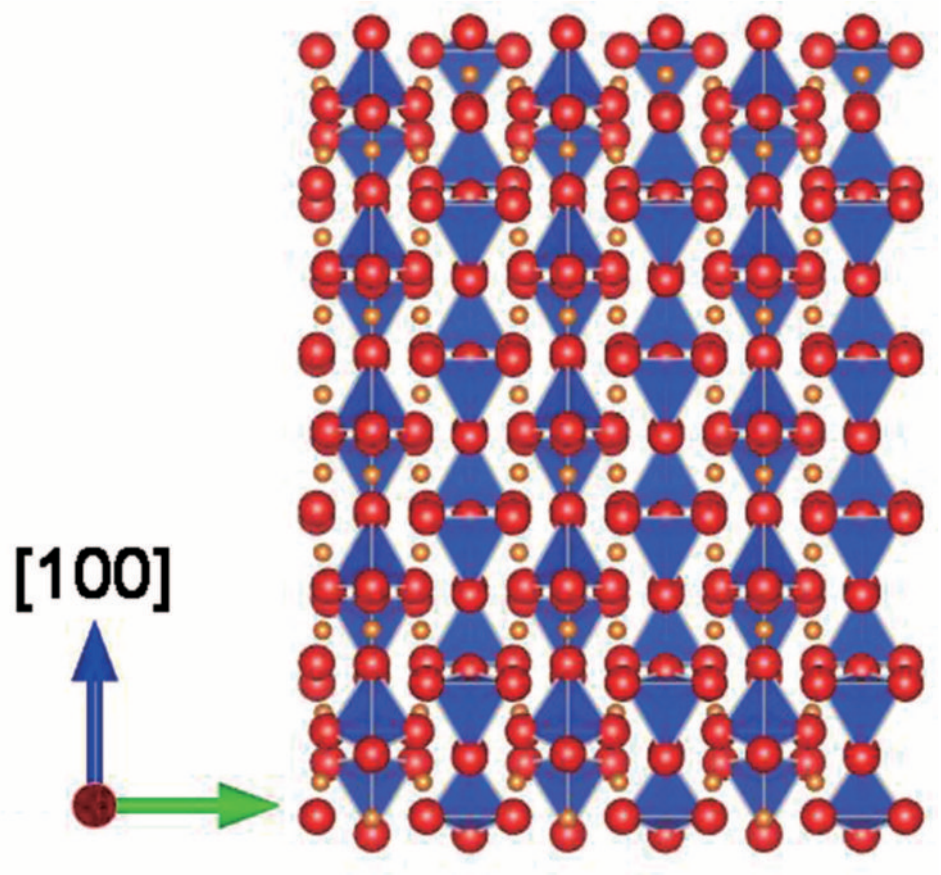

図 S12：[010] 方向から見た（100）面