

MgSiO₃ペロブスカイト
自己拡散の分子動力学
シミュレーション

伊藤洋介・鳥海光弘

東大理学系研究科・新領域研究科

JAMSTEC

下部マントルの拡散クリープ

- 下部マントルの塑性変形メカニズムは拡散クリープである (Karato 1995)

拡散クリープの場合、粘性率は一番遅い拡散種の拡散係数に逆比例する (Nabarro-Herringモデル)

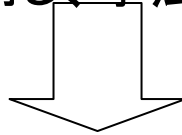
$$\eta = A \frac{RT}{V} \frac{G^2}{D} \rightarrow$$

下部マントル構成物質の拡散係数から粘性率を推定する

今回の研究

- 目的・・・ MgSiO_3 ペロブスカイト(下部マントル主要構成物質)の自己拡散の計算
- 手法・・・計算(分子動力学法、Ito & Toriumi JGR, 2006
- Ito & Toriumi[2006]は MgO (下部マントル構成物質)の自己拡散係数の推定

- 今回の目的・・・研究の第一歩として、Ito & Toriumi[2006]の手法を MgSiO_3 ペロブスカイトに適用し、手法の有効性を見極める



自己拡散のMD計算

$$D = \frac{d}{dt} \frac{1}{6} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$$

↑
拡散係数

↑
原子の位置

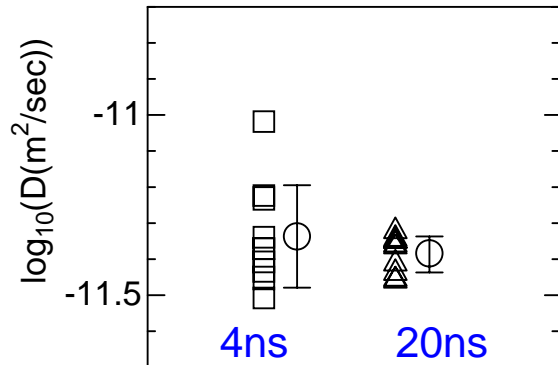
自己拡散係数は原子の軌跡から左
のEinsteinの式で計算できることが
知られている



したがって、MD法で自己拡散係数を
計算することは原理的に可能

Ito & Toriumi [2006]

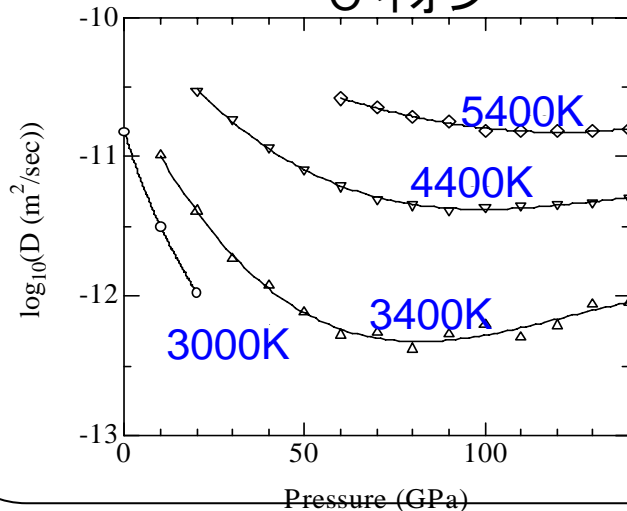
拡散
係数



地球シミュレータを使って、 10^7
ステップ(20nsに相当)の長規
模シミュレーションを実行

↓
精度を保って自己拡散係数を
計算できることが分かった

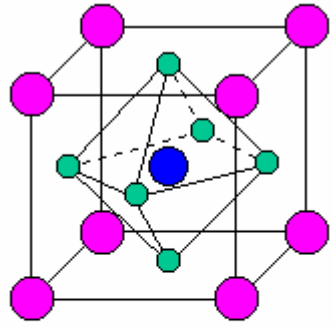
○ イオン



MgOの自己拡散係数を下部マン
トルの温度圧力条件で計算した

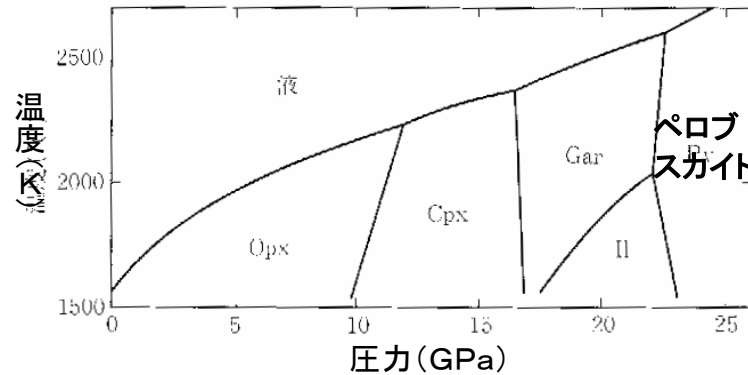
↓
MgOの自己拡散係数が圧力の
増加につれて増加する(負の活
性化体積をもつ)ことを示唆した

MgSiO₃ペロブスカイト 物質概要



ペロブスカイト構造

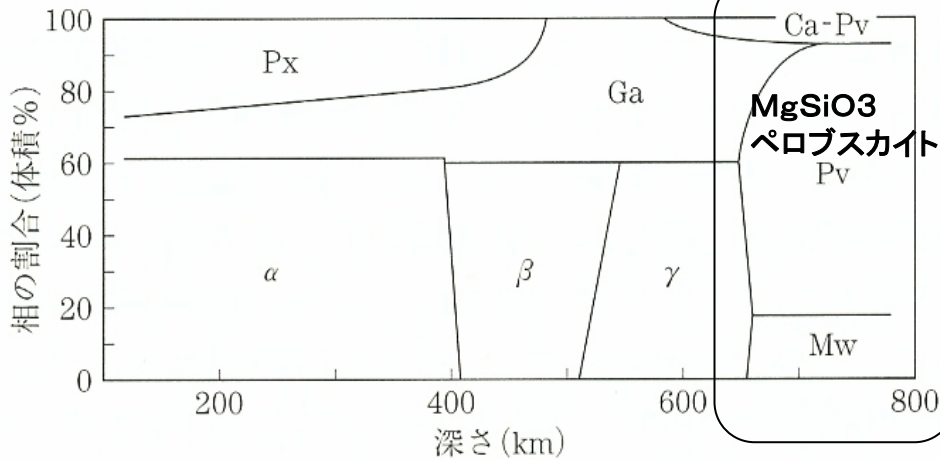
- : Si
- : O
- : Mg



MgSiO₃の相平衡図

ペロブスカイト構造を持つシリケート
 高压(>25GPa以上)でのみ安定であり、
 低压では別の多形になる

下部マントル



パイロライトの相平衡図

体積比で下部マントルの70%以上を占める主要構成物質と考えられている

MgSiO₃ ペロブスカイト MDシミュレーション

・原子間相互作用モデル

Backinghamモデル + Oganov et al. [2000]のパラメータを使用する

他のモデルと今後比較する必要がある

{ Matsui [1989]
Straut & Price [1996]
Matsui [1996]のGeneric Model

・空孔導入

Siの拡散に着目するので、Si空孔
を入れる

入れ方

V_{Si} (電荷: 4⁻)

$V_{Si}V_O$ (電荷: 2⁻)

$V_{Si}2V_O$ (電荷: 0)

$V_{Si}3V_O$ (電荷: 2⁺)

$V_{Si}4V_O$ (電荷: 4⁺)

今回は $V_{Si}2V_O$ とする

・理由

- 電荷が空孔だけで中和されているのでエネルギー的に低く、もっともらしい
- 他の空孔では系全体の電荷を中和するために別の空孔を遠いところにおく必要があり、大きい系を要する

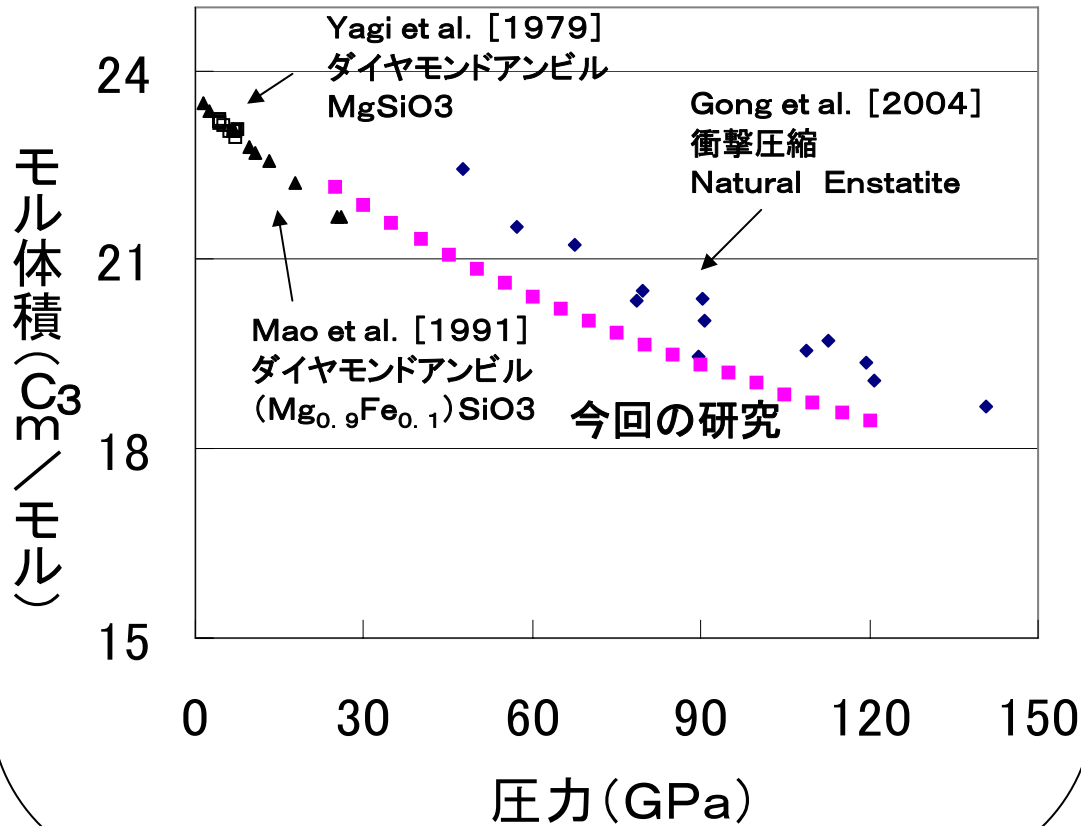
・系の大きさ

単位格子 5x5x4
... 2000原子

MgSiO₃ペロブスカイトは斜方晶であるため、基本セルを立方体に近くするため最長格子稜の方向の単位格子数を小さくした

MgSiO₃ 2 状態方程式

等温圧縮(300K)

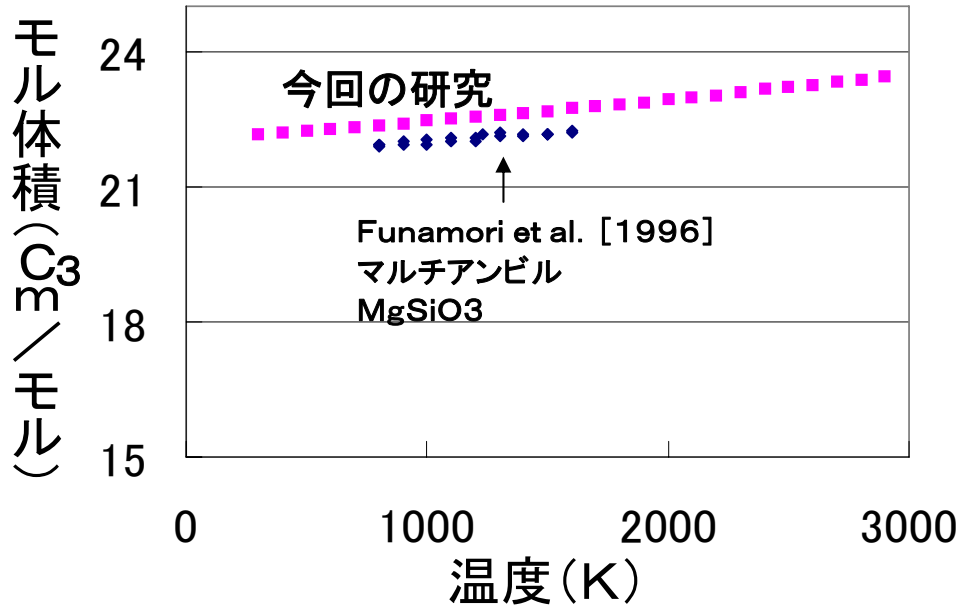


実験手法による実験値のばらつきがみられる

ばらつきの範囲内で実験の等温圧縮をよく再現している

MgSiO₃ 2 状態方程式

- 等圧熱膨張(25GPa)



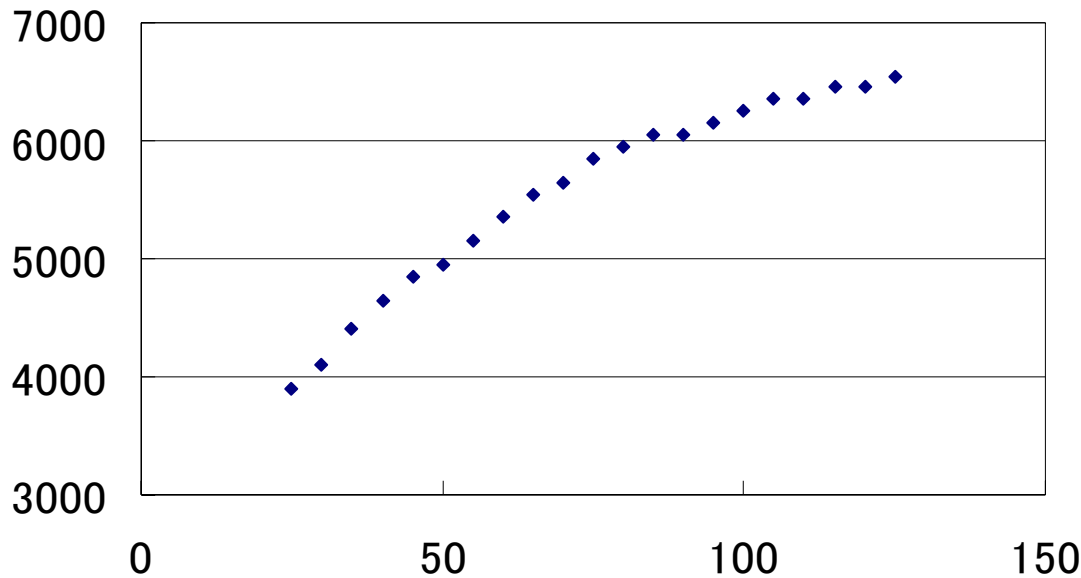
実験手法による実験値のばらつきがみられる

計算が実験値より2%程度モル体積を多く見積もっているが、まずまずよく実験値と合っていると見える

Funamori et al. [1996]のデータは、3つの圧カスケールの平均の圧力値が24–26GPaの範囲にあるデータを抽出した。

MgSiO₃ 3 融点

温度 (K)



圧力 (GPa)

- 多種の物質で融点と自己拡散係数の経験式

$$D = D^* \exp(-g T_m / T)$$

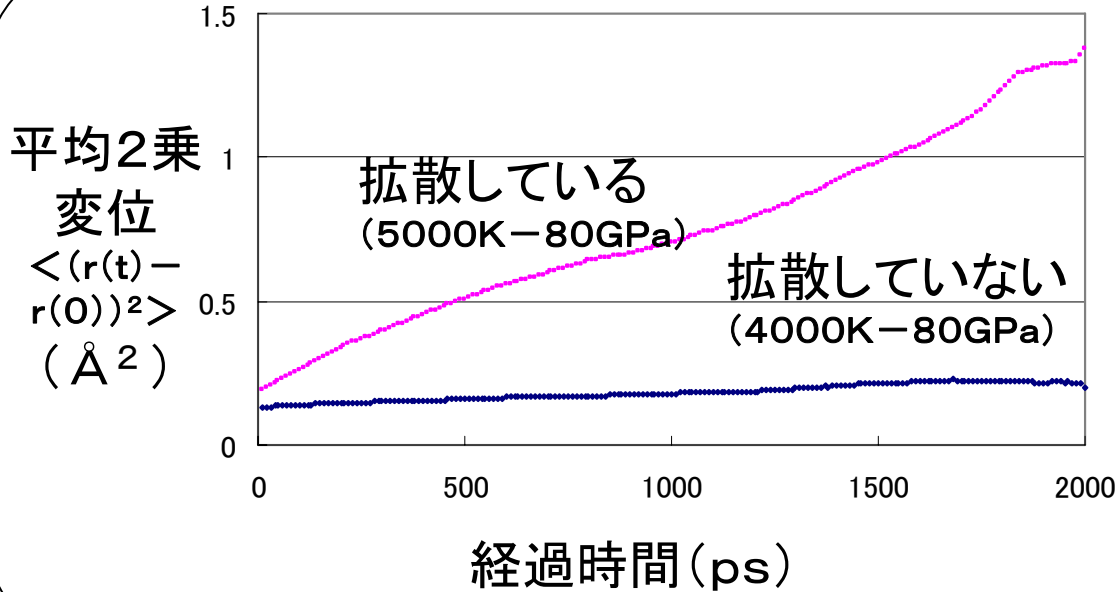
D: 拡散係数、T_m: 融点

圧力の増加につれて融点上昇の割合は減少したがMgOの拡散のような活性化体積が負になるほどの減少はみられない

自己拡散係数の計算

自己拡散係数の計算例

一回の総計算時間は2ns(10⁶step)
(実際には精度を保つために
10回拡散係数を計算して平均する)



系で拡散が起きると経過時間の増加につれて平均2乗変位が増加する



増加の平均の傾きからインシュタインの式を使って拡散係数を計算する

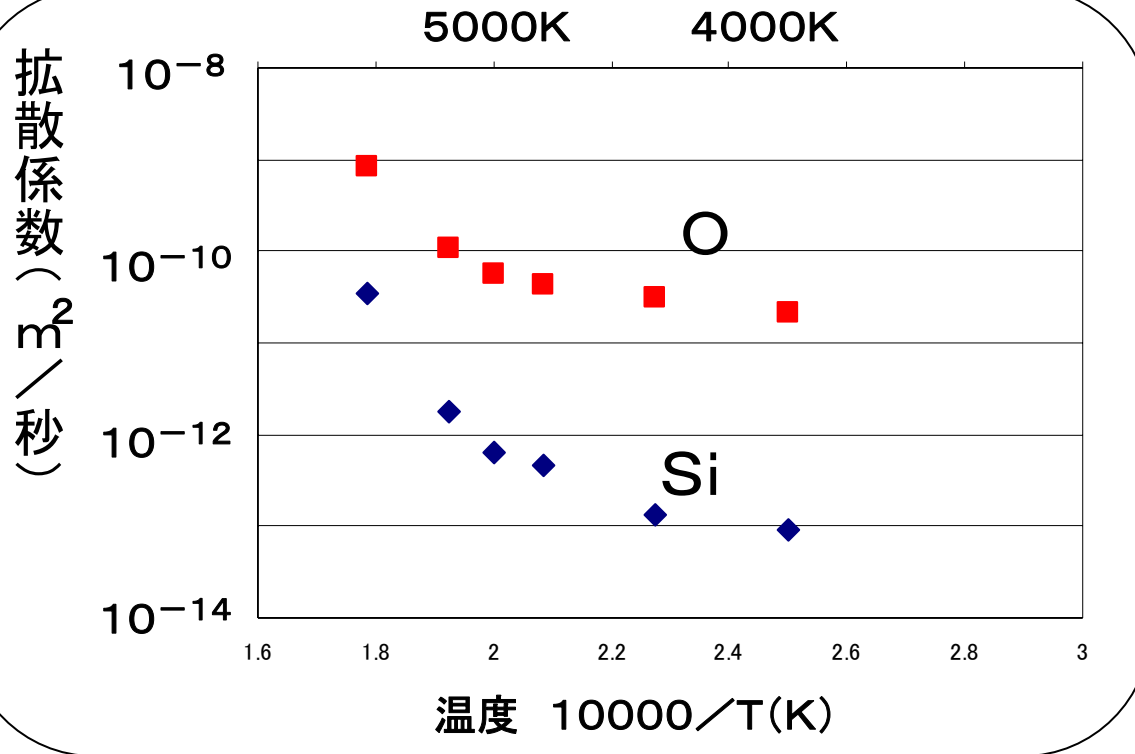
$$D = \frac{d}{dt} \frac{1}{6} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$$

↑
拡散係数

↑
原子の位置

自己拡散係数(温度依存性)

温度依存性(圧力80GPa)

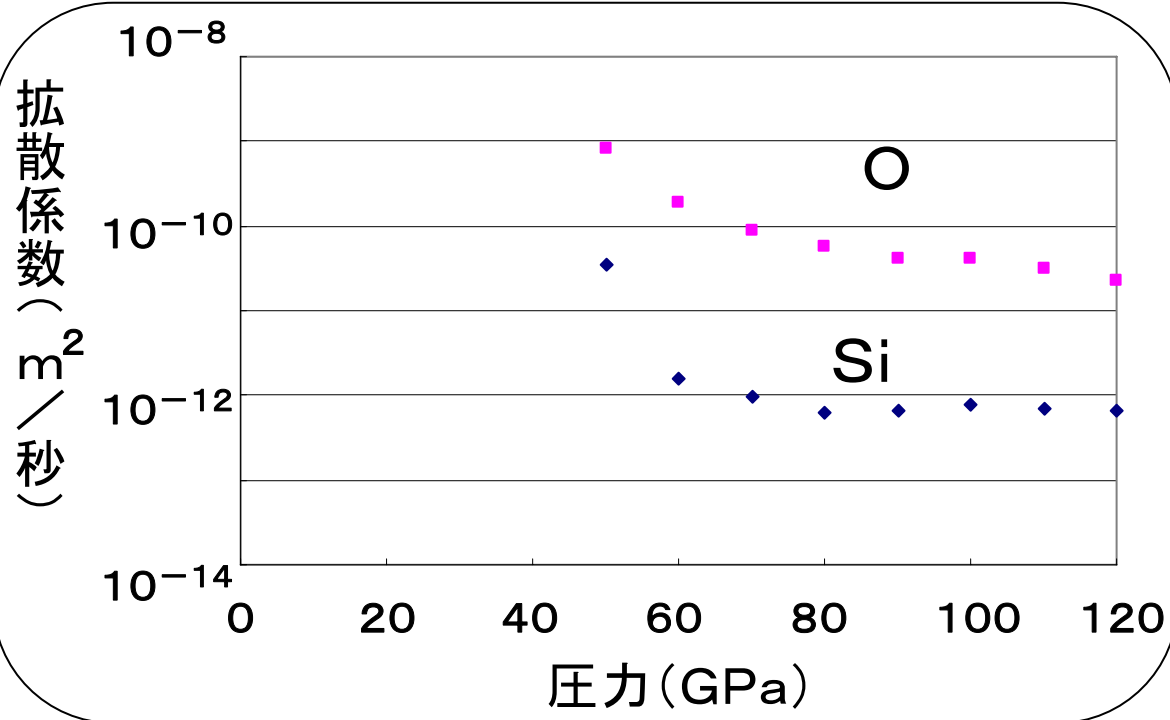


・すべての領域でSiはOのより拡散が2桁程度遅く、4配位のシリケートで知られている傾向と一致する
(例: San Carlos Olivine, Gerald & Jaul, 1989, JGR)

・

自己拡散係数(圧力依存性)

圧力依存性(温度5000K GPa)



50GPa以下で融解

・このときもし高圧側が正しければ活性化体積が0に近いことになり、Bejina et al. [1999] (サンカルロスオリビンのSi拡散)と調和的

結論

- ✓ Oganov et al. [2000]の MgSiO_3 ペロブスカイトの原子間相互作用モデルの、実験の状態方程式、および構造ひずみの調べて、よく再現
- ✓ Ito & Toriumi [2006]の手法で MgSiO_3 ペロブスカイトの自己拡散をシミュレーションして、自己拡散係数の温度依存性、圧力依存性
- ・ 下部マントルでは MgO のレオロジイが支配的？（軟らかい）