

点欠陥と転位による MgO 結晶の拡散

○辻野典秀¹、河村雄行²¹東京工業大学(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)²岡山大学(〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3 丁目 1 番 1 号)

【緒言】

レオロジー（流動特性）はマンツルの対流を支配する最も重要な物性の一つである。フェロペリクレーズ(Mg,Fe)O は、地球の下部マンツルでは Mg-ペロブスカイトに次いで 2 番目に多い鉱物であり (Irifune, 1994)、下部マンツルのレオロジーを支配し得る鉱物であると考えられている。

地球マンツル鉱物の変形には格子および粒界拡散によって律速される拡散クリープと転位芯拡散によって律速される転位クリープとの二つの変形機構が重要である。それゆえに、フェロペリクレーズの端成分である MgO 結晶の自己拡散係数を調べることは非常に重要となる。しかしながら、現在高压下での拡散実験には限界があり、Mg-Fe 相互拡散について最高 35GPa までの実験しか報告されていない。下部マンツル条件压力領域は 24~136GPa であるので、高压実験で下部マンツル領域全体の拡散係数を求めることは不可能である。そこで、本研究では分子動力学法を用いて下部マンツル領域での点欠陥および転位芯での拡散係数を調べた。

【方法】

原子間ポテンシャルには(1)式に示す二体間ポテンシャル関数を適用した。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

分子動力学計算には点欠陥の拡散には MXDORTO を、転位芯周りでの拡散には MXDTRICL(4?四十幾つ)をそれぞれ使用した。原子間相互作用パラメータには Akamatsu and Kawamura (1999)によって報告されている値を使用した。原子数はそれぞれ 4054 原子と 10080 原子で、温度压力条件は 1873-4000K・0.1MPa-200GPa と 2573-2773K・0.1MPa-5GPa とした。一ステップを 2fs とし、点欠陥の拡散には 10ns まで、転位芯での拡散に 2ns まで計算を行った。得られた結果から、自己拡散係数の解析および点欠陥の挙動を解析した。点欠陥の位置は各ステップでの原子の移動距離から決定した。

【結果】

拡散係数の温度压力依存性は以下の式で示されることが知られている。

$$D = k_0 \exp\left(\frac{E^* + PV^*}{RT}\right) t \quad (2)$$

0.1MPa-25GPa, 1873K-2773K までの結果をフィッティングすることで、Mg・O それぞれの活性化エネルギー・活性化体積は $E_{Mg}^* = 218 \pm 13$ kJ/mol、 $E_{O}^* = 226 \pm 13$ kJ/mol、 $V_{Mg}^* = 3.5 \pm 0.2$ cm³/mol、 $V_{O}^* = 3.5 \pm 0.2$ cm³/mol という

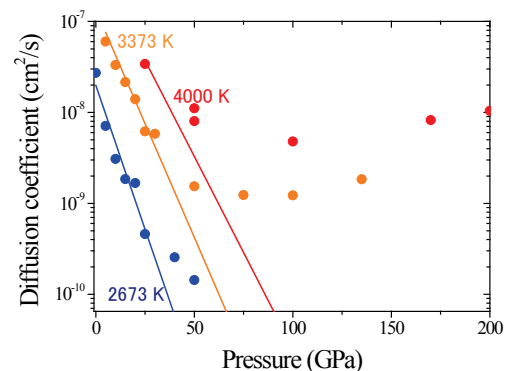


図1 点欠陥を介した自己拡散係数の压力依存性

結果が得られた。また、自己拡散の実験が行われている圧力範囲内 (>25GPa) において、自己拡散係数の温度圧力依存性は $E_{Mg}^* = 266$ kJ/mol (Wuensch et al., 1973)、 $E_O^* = 261$ kJ/mol (Oishi and Kinger, 1960)、 $V_{Mg}^* = 3.0 \pm 0.4$ cm³/mol、 $V_O^* = 3.3 \pm 2.4$ cm³/mol (Van Orman et al., 2003) と報告されており、よい一致が見られた。しかしながら、25GPa 以上の圧力領域において、自己拡散係数の圧力依存性が小さくなり (図 1 参照)、拡散機構が変わった可能性がある。

図 2 は各ステップでの原子の移動距離の頻度分布を示しており、すべての条件においてバイモーダルであることが分かる。これは、結晶内での原子の振動と格子点からの移動を示している。原子の格子点の移動を特定できることから点欠陥の位置を予測することができる。この予測より Mg・O それぞれの点欠陥の位置の特定が可能となり、点欠陥間の距離の頻度分布を得ることができた (図 3)。図 3 より、低圧ではそれぞれの点欠陥は独立しているように見えるのに対し、高圧側では二つの点欠陥が互いに近くに存在していることが分かる。拡散係数の圧力依存性の変化は点欠陥の互いの位置がランダムだったのが近くにいるほうが安定化したためであると示唆された。

転位芯での拡散係数は図 4 に示すとおりである。図 4 では、2673K・0.1MPa の条件での自己拡散係数に約 1 桁のばらつきがあることが分かった。これは、分子動力学計算のステップ数が少なく十分に平均が取れていないことが考えられる。しかしながら、転位芯での自己拡散係数は点欠陥による自己拡散係数と比べ大きな圧力依存性を持っていることが示唆された。

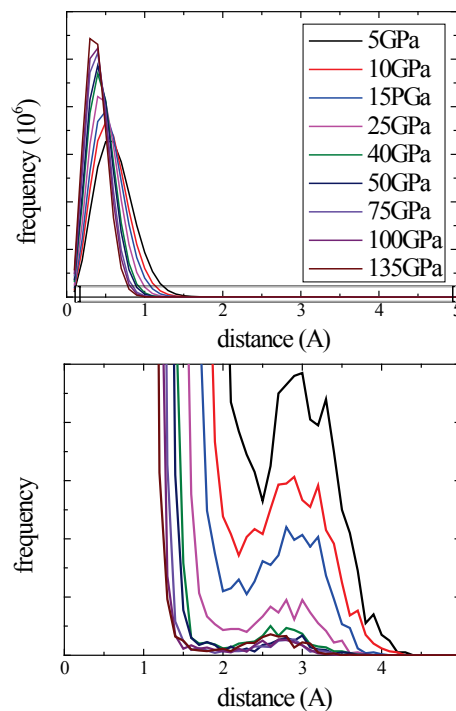


図 2 0.2ps 間の原子の移動距離の頻度分布 : (a)原子振動 (b)格子点間の移動

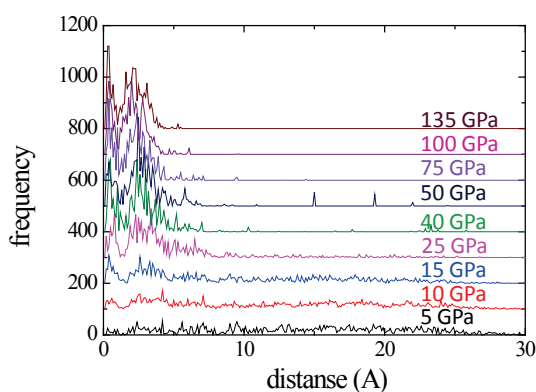


図 3 点欠陥間の距離の頻度分布

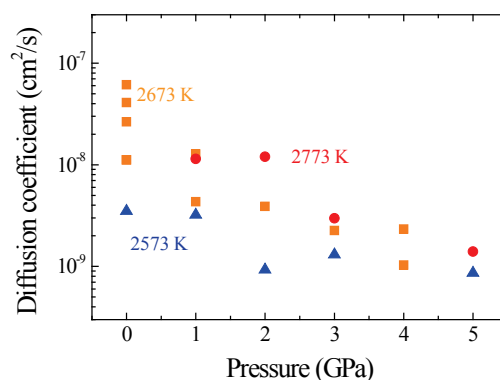


図 4 転位を介した自己拡散係数の圧力依存性

【参考文献】

Irifune, Nature, 370, 131-133 (1994)・Akamatsu and Kawamura Molecular Simulation., 21, 387-399 (1999).・K. Karamura, MXDORTO, JCPE, #29・K. Kawamura, MXDTRICL, JCPE, #77・Wuensch et al., J. Chem. Phys. 58, 5258-5266 (1973) Oishi and Kinger, J. Chem. Phys. 33, 905-906 (1960)・Van Orman et al., Geophys. Res. Lett., 30 (2003)