

分子動力学法による $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系メルトの圧密過程の考察○則竹 史哉¹、河村 雄行¹¹岡山大学環境生命科学研究所 (岡山市北区津島中 3-1-1)

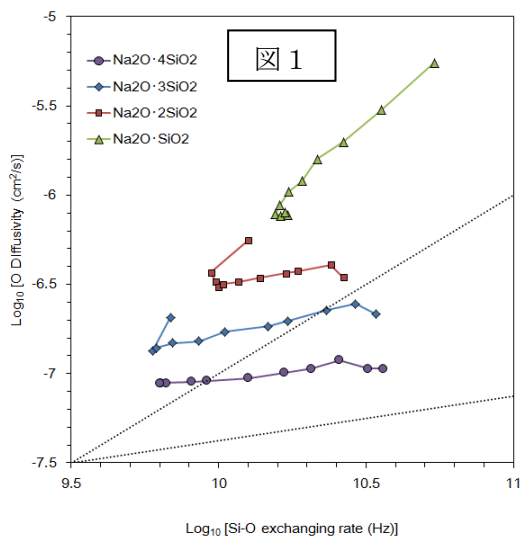
【緒言】

珪酸塩メルトの高圧力下における特異な挙動は地球科学および物質科学において長年続く問題の一つである。例えば、塩基度の低い珪酸塩メルトのせん断粘性率が圧力と共に低下することは良く知られている[1, 2]。また近年、 SiO_2 ガラスの圧密過程において体積弾性率の圧力による異常が確認されている[3]。私たちは原子レベルの構造と物性の関係を研究するために、分子動力学法を用いて高圧力下における単純な二成分系の $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ のメルトのシミュレーションを行った。

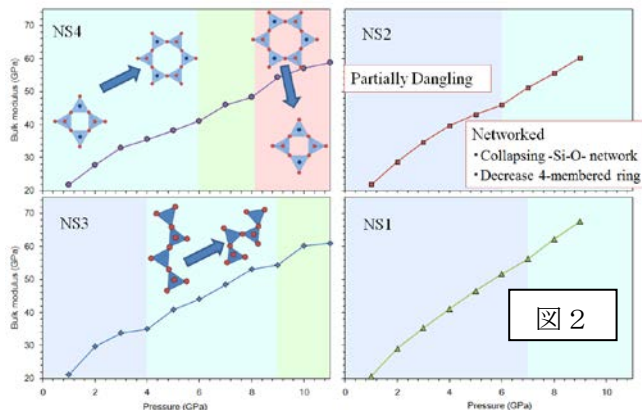
【方法】

分子動力学シミュレーションには MXDORTO[4]を用い、原子間ポテンシャルモデルは分子軌道法を用いて作られた[4]のものを用いた。シミュレーションを行った組成は $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (NS1)、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (NS2)、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ (NS3)および $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ (NS4)で、温度は 1873 K、圧力は常圧から 10 GPa まで 1 GPa 刻みで計算を行った。アンサンブルは NPT を用いて、ユニットセル内の原子数は約 8000 原子でシミュレーションを行っている。Verlet 法のタイムステップは 0.5 fs に設定し、4,000,000 ステップ(2 ns)の緩和計算の後、400,000 ステップ(200 ps)の計算を行い、得られた各原子の軌跡データから様々な解析を行った。

【結果】



シミュレーションの結果、圧力による粘性の低下は以下の構造変化によるものである可能性があると考えられる。一つはネットワーク構造の歪みによる Si-O 結合の不安定化である。それに加えリングサイズ分布において、変形の自由度が低く力学的に固いとされる 4 員環の減少および、6 員環、8 員環のように変形の自由度の高い環の増加による力学的な軟化が影響を与えている可能性が示唆される。また Si-O 結合の交換速度、 R_{exc} と O および Si 原子の自己拡散係数 D_{NWF} との間のべき乗則が確認された。 SiO_2 量が少ない場合、及び圧力が低い場合においては $D_{\text{NWF}} \propto R_{\text{exc}}$ の関係である単純な液体で見られる関係である。しかしながら SiO_2 の量が多い場合、及び圧力が高い場合においては $D_{\text{NWF}} \propto R_{\text{exc}}^{0.25}$ の関係が確認され、ネットワーク性液体である珪酸塩液体を特徴づけるべき乗則であると言える (図 1)。また、[3]の実験と同様に、珪酸塩メルトは高配位 Si が出現する以前の圧力でも 3 段階の圧密メカニズムが存在することが確認された。(図 2)



【参考文献】

- [1] Kushiro (1976), J. Geophys. Res., **81**, 6347-6350. [2] Scarfe et al., (1979), Y. B. Carnegie Inst. Wash., **78**, 547-551. [3] Wakabayashi and Funamori, (2013), Phys. Chem. Min., **40**, 299-307. [4] Noritake et al. (2012), J. Non-Cryst. Sol., **358**, 3109-3118.