

## 分子動力学法による MgO の内因的自己拡散

## Intrinsic self-diffusion of MgO by molecular dynamics simulation

# 伊藤 洋介[1], 鳥海 光弘[2]

# Yosuke Ito[1], Mitsuhiro Toriumi[2]

[1] 東大・理・地惑, [2] 東大、新領域

[1] Earth and Planetary Sci, Univ of Tokyo, [2] Complexity S and E., Univ. Tokyo

MgO の内因的自己拡散現象を分子動力学法(MD 法)によってシミュレーションし、さまざまな温度圧力の下での拡散係数を推定した。MgO の内因的自己拡散において空孔対の移動メカニズムが支配的であると仮定し、空孔対を導入した MgO 結晶に対して MD 計算を行った。空孔対の移動が観察され、計算された拡散係数とその活性化エネルギーは、常圧では 2,000 K 以上で 0 の実験値と調和的であった。

(はじめに)

MgO の自己拡散現象は、下部マントルの低応力域での粘性を決定する変形メカニズムとしての重要性がある。しかしこれを定量的に議論するには下部マントル条件での MgO の自己拡散係数を決定する必要がある。下部マントルの高温高压領域においての拡散実験は行われているが、(Yamazaki 2000)、非常に困難である。そこで、MD 法による計算機シミュレーションで、拡散係数を推定することを試みた。

(シミュレーション)

シミュレーションは分子動力学計算プログラム mxdorto (Kawamura 1996) を使って行なった。計算する系として、MgO の単位格子  $5 \times 5 \times 5$  で構成される立方体の基本セルの中に空孔対を一对導入した系を作成した。原子間相互作用は、共有結合を無視した、クーロン力、ファンデルワールス力、近接反発力を考慮した Born-Mayer-Huggins(BMH) 2 体力モデルを使用した。パラメータは常温高压と、高温常圧の状態方程式に最適化したもの(Kawamura 1996) を用いた。クーロン力の計算にはエワルド法で、三次元周期境界条件を課して運動方程式を解いた。拡散係数はアインシュタインの式で計算した。系に自発的な空孔生成は起こらないので、この方法で計算された拡散係数の活性化エネルギーは空孔移動過程のみを含む。シミュレーションの空孔濃度は一定( $2 \times 10^{-3}$ )である。これが現実的ではないので、空孔濃度の活性化エネルギーが空孔形成の活性化エネルギーと同じ(302KJ/mol)、融点直下における空孔濃度が一定であり、かつ拡散係数が空孔濃度に比例すると仮定して空孔濃度を推定して、計算した拡散係数を補正すると、空孔移動過程と形成過程を含んだ拡散係数の絶対値が得られる。

(結果)

常圧において計算された 2000K-3250K の範囲の活性化エネルギーは Mg と O はほぼ等しく、207KJ/mol であった。MgO の空孔対の形成エネルギーを 302KJ/mol とすると、拡散過程の活性化エネルギーは 509KJ/mol となった。さらに、上記の方法で計算した拡散係数の絶対値は 3000 K で  $10^{-11}(\text{m}^2/\text{s})$ 、2500K で  $10^{-13}(\text{m}^2/\text{s})$  となった。常圧の MgO の拡散実験の実測値を高温に外挿した MgO の拡散係数は、O が 3000K で  $10^{-12}(\text{m}^2/\text{s})$ 、2500K で  $10^{-14}(\text{m}^2/\text{s})$ 。活性化エネルギーが 536KJ/mol。Mg が 300K で  $10^{-8}(\text{m}^2/\text{s})$ 、2500K で  $10^{-13}(\text{m}^2/\text{s})$ 。活性化エネルギーが 220KJ/mol である。実験値の外挿と今回の結果を比較して、今回の結果は O とは拡散係数の絶対値、活性化エネルギー共に一致し、Mg よりも拡散係数の絶対値、活性化エネルギー共に大きい値が得られた。MgO の自己拡散は O が空孔対メカニズムが、Mg が不純物陽イオンメカニズムが支配的とされている。今回の結果は空孔対メカニズムによる常圧の O の拡散を非常によく再現できたといえる。