

造岩鉱物の拡散の異方性について
Anisotropy of diffusion process in rock-forming minerals

京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学分野 三宅亮

背景と目的

地球惑星科学において拡散現象は非常に重要な意味を持っており、それを用いて、惑星の進化や火成岩・変成岩などの形成史が論じられている。しかし、地殻・マントルを構成する鉱物は対称性が低く、各軸方向によって拡散定数が違うことが実験的に分かりつつある。この原因の一つは、結晶構造の違いにより拡散に必要な活性化エネルギーが異なる為だと考えられているが、まだ不明な点が多い。そのため、CASTEP (Materials Studio)を用いた電子状態計算により、造岩鉱物の各軸方向における活性化エネルギーを見積もることが、本研究課題の目的である。

ペリクレーズ(MgO)中の陽イオン、陰イオンの空孔(vacancy)については理論的、実験的アプローチにより数多くの研究が行われている。しかし、陽イオンと陰イオンの空孔の取り方について、陽イオン、陰イオン空孔がそれぞれ独立に存在する uncoupled vacancy (いわゆる Schottky vacancy) と互いに隣接して空孔を作る coupled vacancy が考えられ、それぞれ別々に用いられることがあるが、それぞれの空孔形成エネルギーについて議論はされてこなかった。そこで、本研究では、この2種類の空孔形成エネルギーおよび空孔移動の活性化エネルギーを電子密度関数(DFT)計算により求めた。

シミュレーション手法

本研究では CASTEP を用いて DFT 計算を行った。計算は GGA-PBE で行った。計算で用いたペリクレーズの粒子数は 512 粒子(セルサイズ: $4 \times 4 \times 4$)である。各計算セル中に4種類の空孔、すなわち (1) Mg を1原子抜いた (2) O を1原子抜いた (3) 最近接にある Mg, O を1分子 (すなわち coupled vacancy) 抜いた (4) 計算セルの中で最も遠くにある Mg, O を1分子分抜いた、異なる4種類の状態を作り計算を行った。Schottky vacancy の計算は(1)と(2)の計算結果を用いて、電荷の補正計算を行った上で求めた。空孔移動の活性化エンタルピーは、Vacancy が独立に移動することを仮定した、Schottky vacancy の空孔移動の場合 (図1) と、Coupled vacancy を保つように移動することを仮定した Coupled vacancy の空孔移動 (図2) を求めた。

結果と考察

計算の結果、coupled vacancy および電荷補正をした Schottky vacancy の空孔形成エンタルピーは、それぞれ、3.64, 3.85 eV であった。この結果から、Mg, O の空孔形成エンタルピーは coupled vacancy のほうが、わずかに小さいことがわかった。ただしエンタルピーは、Schottky vacancy が非常に大きく、形成自由エネルギーという意味では、Schottky vacancy のほうが大きいと思われる。

次に空孔移動の活性化エンタルピーを求めた結果、Schottky vacancy の空孔移動の場合、Mg 空孔

で 1.78 eV、酸素空孔で 1.91 eV、Coupled vacancy の空孔移動の活性化エンタルピーは、Mg 空孔で 2.64 eV、酸素空孔で 2.60 eV であった。Mg、酸素いずれの空孔でも、Schottky vacancy の空孔移動の空孔形成エンタルピーのほうが、Coupled vacancy の空孔移動にくらべて小さいことがわかり、非常に動きやすいということがわかった。さらに、Coupled vacancy の空孔移動では、Mg、酸素空孔共にほぼ同じであるにもかかわらず、Schottky vacancy では、Mg 空孔のほうが酸素空孔に比べて、活性化エンタルピーが小さく、動きやすいことがわかった。こうした結果は、過去の研究と矛盾していない。

今、拡散係数のうち、試行頻度や幾何学的定数、各エントロピー項は無視し、空孔形成エンタルピーと移動の活性化エンタルピーだけを考える。その結果を、図 3 に示す。Schottky vacancy のほうが非常に大きい値を示すことがわかる。また、2000K では、Schottky vacancy の Mg、O 空孔の拡散係数はそれぞれ、 4.75×10^{-10} eV、 2.23×10^{-10} eV であった。これらの結果から、Schottky vacancy の Mg 空孔の拡散係数が一番大きくなり、最も起こりやすいことが言える。

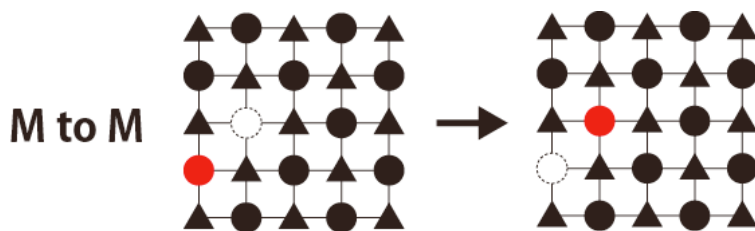


図 1. Schottky vacancy の空孔移動の模式図。Vacancy が独立に移動することを仮定している。

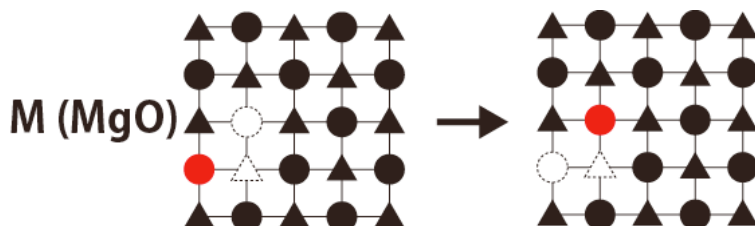


図 2. Coupled vacancy の空孔移動の模式図。Coupled vacancy を保つように移動することを仮定している。

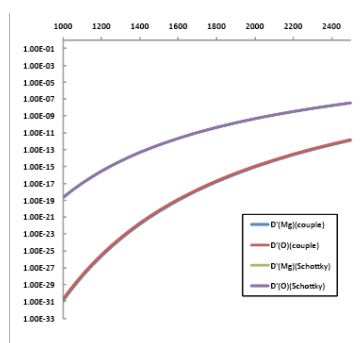


図 3. 試行頻度や幾何学的定数、各エントロピー項は無視し、空孔形成エンタルピーと移動の活性化エンタルピーだけから計算した拡散係数の温度変化。