

熔融ケイ酸塩における流体力学的モード伝搬 およびその圧力依存性

An Approach to the Hydrodynamic Mode Propagation and Its Pressure-Dependence in Molten Silica and Silicates

竹内 靖 (東京大学 大学院 理学系研究科 地球惑星科学専攻)
Yasushi TAKEUCHI,

Department of Earth & Planetary Science,
Faculty of Science, University of Tokyo
E-mail; ytake@eps.s.u-tokyo.ac.jp

熔融ケイ酸 (シリカ; SiO_2) および熔融ケイ酸塩 (シリケート; e.g. Mg_2SiO_4) は、シリコン-酸素結合により連結されるランダム・ネットワーク構造を有する。ネットワーク構造は非常に大きな粘性係数を生じさせ、また、その連結度が組成により異なるため、粘性係数は組成に大きく依存する。さらに、実験の示すところによると、ネットワーク連結度の高い熔融ケイ酸塩では、粘性係数は圧力とともに減少し、逆に、ネットワーク連結度の低い熔融ケイ酸塩では、粘性係数は圧力とともに増加する [1]。

粘性係数は、一般に、集合モードとして定義される横方向速度場の輸送係数である [2, 3]。従って、横方向速度場の記憶関数は、流体力学的極限 (零波数および零周波数) において、動粘性係数 (粘性係数と質量密度の比) を与える。これを拡張し、有限波数および有限周波数における記憶関数は、波数および周波数依存の、一般化動粘性係数を与える。

モード伝搬のようなダイナミクスを、特に構造との関係において論ずる際に、分子動力学 (MD) シミュレーションは、強力な方法の一つである。しかし、熔融ケイ酸および熔融ケイ酸塩のように粘性係数の大きな液体において、典型的な流体力学的緩和時間は数十ナノ秒以上であり、従って、MD シミュレーションでは、そのような遅い緩和は再現出来ない。実際、熔融ケイ酸および熔融ケイ酸塩の MD シミュレーションにおいて、波数および周波数には依存しないグリーン・久保公式を用いると、算出される粘性係数は、実験値よりも桁で小さく、かつ、組成に対するその依存性は小さい [4]。また、有限波数および有限周波数において求めた一般化動粘性係数も、組成によらず、実験値よりも桁で小さい [3, 5]。特に後者の大きさは、むしろ、液体アルゴンのように粘性係数の小さい液体のそれに近い。

本研究では、MD シミュレーションから得られる有限周波数 (有限時間) における一般化動粘性係数 (速度場記憶関数) から、零周波数 (無限時間) における流体力学的動粘性係数、特にその圧力依存性を、論ずる [3]。シミュレーションは、熔融シリカ (SiO_2) および熔融マグネシウム・カンラン石 (Mg_2SiO_4) に対し、様々な圧力下において行なわれた。ネットワーク連結度は、前者では高く、後者では低い。この違いにより、速度場モード伝搬およびその圧力依存性における違いが生じることが、上述の輸送現象理論から推測される。

一般化動粘性係数の有限周波数における振舞いから零周波数における振舞いへの移行を論じる方法として、繰込み群理論からの類推により、周波数領域における粗視化を導入

する。ある有限長の時系列がシミュレーションにより与えられた場合、一般化動粘性係数は、その時間長に相当する周波数分解能で求められる。これを、有限半値幅 Γ のローレンツ型ウィンドウ

$$W_L(\omega, \omega'; \Gamma) \equiv \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega')^2 + \Gamma^2}$$

と畳込み、周波数 ω に関し粗視化すると、 Γ に相当する時間長で求められたものと解釈される。十分な長さの時系列から求めたのでなければ、粗視化された一般化動粘性係数の $\omega = 0$ における値は、 $\Gamma \rightarrow 0$ の極限において、真の零周波数における、流体力学的動粘性係数を与えない。しかしその場合でも、有限な Γ を系統的に減少させて求めた、粗視化された一般化動粘性係数の系列から、流体力学的動粘性係数への移行を推定しうる。

系統的粗視化により推定された、流体力学的極限への移行、特にその圧力依存性は、実験により示される、組成にもとづくネットワーク連結度と、粘性係数の圧力依存性、特にその正負号との関係と、整合的である。このような圧力依存性の違いが生じるのは、ネットワーク連結度の圧力依存性が、組成により違うためである。異なるサイズおよび電荷を有するイオンで構成されるランダム・ネットワーク構造は、その構成イオン比率が異なると、圧縮による構造変化も異なる。そのような構造変化の違いは、特に、酸素-酸素配位数変化の違いに反映される。これは、酸素原子が、体積的に主要な構成原子であることによる。

参考文献

- [1] G.H. Wolf and P.F. McMillan, in *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, Rev. Mineral., **32**, J.F. Stebbins, P.F. McMillan and D.B. Dingwell, Eds. (Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1995) pp.505-561
- [2] J.P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980)
- [3] Y. Takéuchi, *to be submitted*
- [4] H. Ogawa, Y. Shiraishi, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **119**, 151-158 (1990)
E.A. Wasserman, D.A. Yuen and J.R. Rustad, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **77**, 189-203 (1993)
——, —— and ——, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **114**, 373-384 (1993)
- [5] 竹内 靖, 物性研究, **79**, 255-256 (2002)