

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740376

研究課題名 (和文) 計算機シミュレーションを用いた造岩鉱物中拡散の素過程の解明

研究課題名 (英文) Diffusion process in mineral by computer simulation

研究代表者

三宅 亮 (MIYAKE AKIRA)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10324609

研究成果の概要 (和文)：

鉱物中の拡散現象に関して、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求めるために電子密度汎関数法を用い、さらに空孔移動の温度による振る舞いを明らかにするために分子動力学シミュレーションを行った。ペリクレーズ (MgO) についての計算の結果、空孔形成エネルギーは Mg 空孔と O 空孔が隣接する **coupled vacancy** が最も小さい一方、空孔濃度は **Schottky vacancy** が最も多くなることがわかった。また、空孔の移動に関しても温度によって振る舞いが違う結果を得た。

研究成果の概要 (英文)：

To elucidate the diffusion process in mineral, we estimated the vacancy formation energy and the activation energy for vacancy migration by Density Functional Theory (DFT) simulation and simulated the vacancy migration behavior by molecular dynamics (MD) simulation. The DFT results for periclase (MgO) indicate that although the coupled vacancy, which is coupled between Mg and O vacancies, had the smallest value of vacancy formation energy, Schottky vacancies had the most vacancy density. Furthermore, MD simulation showed that the vacancy migration behavior at high temperature was different from low temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：鉱物・拡散・計算機シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

近年のコンピューターの発達により、数万粒子系・長時間 (マイクロ秒オーダー) での分子動力学 (MD) シミュレーションやモンテカルロ (MC) シミュレーションも可能とな

り、さらに量子化学に基づいた (周期境界条件下での) 結晶の計算も以前より多粒子系で行えるようになった。そのため、拡散係数を知る上で必要となる、空孔形成エネルギー、空孔が移動するための活性化エネルギー、ま

た空孔の移動経路、をコンピューターシミュレーションにより明らかにすることが可能な状況になってきている。

例えば、惑星系論を論じる上でも、またマン托ルのレオロジーを論じる上でも重要な鉱物であり、例えば酸素の拡散は鉱物の変形を知る上でも重要であるフォルステライトについて、Lasaga (1980)は数値計算による空孔形成エネルギーの推定を行った。Miyamoto (1998)では、MD法を用いてMg原子の移動経路について明らかにした。最近Walker et al. (2003)は、格子力学シミュレーションにより空孔形成エネルギーおよび各空孔移動のための活性化エネルギーを求めている。しかし、これらの手法で求まるエネルギーは用いる原子間相互作用モデルに大きく依存するため、実験値と大きく異なる値を示している。一方、Brodholt (1997)は原子間相互作用モデルの依存度の小さい電子状態計算により、空孔を持つ構造のエネルギーを見積り、同じ元素でも空孔の席(サイト)によって空孔形成エネルギーが異なることを示唆している。しかし、空孔移動のための活性化エネルギーやその移動経路については何も議論されていない。最近、材料科学や触媒化学において、材料中の物質移動や表面での反応過程を電子状態計算により明らかにする研究が盛んになっている(例えば、Kishida et al. 2006)。こうした手法は鉱物中の拡散についても適用が可能であるが、まだ国内外では鉱物中の拡散係数についてこうしたアプローチはなされていない。この理由として、一般に対称性の低い鉱物においては、数多い空孔の移動経路を考慮する必要があるが、電子状態計算からだけでは移動経路を明らかにすることはできないためであると考えられる。

そのため本研究では、これらのMD、電子状態計算を組み合わせることにより鉱物中の拡散機構を原子レベルでの素過程から理解し、コンピューターシミュレーションから拡散係数を求めるための基礎を確立する。

## 2. 研究の目的

鉱物の内部組織の多くは原子の拡散によって律速されるため、鉱物中の原子の拡散機構が重要であり、古くから多くの拡散実験が行われ拡散係数が求められてきた。しかしながら、求められている拡散係数は、多くの造岩鉱物の場合には固体内拡散の遅さのため実験で得られる拡散距離は短く、実測する困難さがあるため、限られた鉱物のそれも特定方向しかないのが実情である。例えば、ガーネットではその累帯構造などを用いて温度・圧力変化が読み取られているが、ガーネット中の拡散係数が求まっている例は数が少ない。また、輝石は累帯構造や離溶組織を有するた

めそれらを用いた冷却史などの研究が数多く行われているにもかかわらず、例えば単斜輝石中の拡散係数はc軸に平行な方向のみが実験値としてあるのみであり、それ以外の方向については拡散係数が知られていない。そこで、実験では求めることが困難な拡散係数を他の手法により推定することが可能となったら、鉱物中からの得る情報量は格段に増えることが期待できる。一方、最近の計算機の発達により様々な分野でコンピューターシミュレーションが盛んに行われ、今までの実験結果を再現でき、予言できる状況になりつつある。そこで本研究では、電子密度汎関数法(DFT)およびMDシミュレーションを用いて、拡散の素過程を原子レベルで解明し、拡散係数を推定するための基礎を確立することを目的としている。

## 3. 研究の方法

本研究では、tCASTEP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ス(MgO)の粒子数は64(セルサイズ:2×2×2)、216(セルサイズ:3×3×3)、360(セルサイズ:3×3×5)、512(セルサイズ:4×4×4)粒子である。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(uncoupled vacancy)、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。

さらに、MD計算を行った。計算プログラムにはMXDORTOおよびMXDORTOP(Kawamura, 1996-)、ポテンシャルモデルには部分イオン性2体ポテンシャルモデル、ポテンシャルパラメーターにはMiyake (1998)のポテンシャルパラメーターを用いた。時間間隔は1ステップあたり2fs、計算ステップ数は、6x6x6で100万ステップ、8x8x8と10x10x10で50万ステップである。

圧力はすべて常圧、温度は300Kから3000Kまでを計算した。圧力と温度は、強制スケールリング法により制御を行った。MDセル内の粒子数は6x6x6(1728粒子)、8x8x8(4096粒子)、10x10x10(8000粒子)の3種類を用意した。空孔はそれぞれのMDセル内でOとMgの空孔を1つずつ作成した。MDセル内の空孔の数を一定とし、MDセル内の粒子数により空孔濃度が異なるようにした。初期空孔の取り方による空孔の振る舞いの違いを観察したいため、(I)最近接にあるMg, Oを1分子(すなわちcoupled vacancy)抜いた(II)計算セルの中で最も遠くにあるMg, Oを1分子分抜いた(uncoupled vacancy)、2通りを計算し

た。

#### 4. 研究成果

Calcite, aragonite については電子状態計算によりポテンシャルパラメーターを導出し、このパラメーターを用い MD シミュレーションを行った。これにより分子振動など実験と再現できることを確認し、さらに種々の相転移についてその相転移機構について解明した。電子状態計算によりポテンシャルパラメーターを導出し、MD シミュレーションに用いるとの有効性を示した。

ペリクレーズ (MgO) 中の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 Schottky vacancy (計算(1), (2)より計算)、計算セル中で最も離れた状態で空孔をつくった uncoupled vacancy (計算(4)) と互いに隣接して空孔を作る coupled vacancy (計算(3)) が考えられる。この3種類の空孔形成エネルギーを DFT 計算により求めた結果、400 粒子をこえるあたりでほぼ一定値近くになることがわかった。この値は、ひとつの計算セル中で uncoupled vacancy を作り計算したところ、空孔距離が 6Å 以上である。さらに、セルサイズが小さいときには補正した Schottky vacancy の形成エンタルピーが最も小さいが、セルサイズが最も大きい系では coupled vacancy の形成エンタルピーが最も小さくなった。このことは、Mg, 0 空孔を 1 つ作る際には、couple vacancy として作るのが最もエネルギーが小さく済むことを意味している。一方、空孔濃度としては配置の場合の数が効き、Schottky vacancy の方が例えば、2000K で 6 桁以上大きい値を示す。

次に、空孔移動の活性化エンタルピーについて、coupled vacancy (計算(3)) と Schottky vacancy (計算(1)と(2)) について計算を行った。Mg, 0 とともに Schottky vacancy の空孔移動活性化エンタルピーのほうが小さいことがわかった。さらに、Schottky vacancy では、Mg のほうが 0 の活性化エンタルピーよりも小さく、一方 coupled vacancy の場合は 0 のほうがわずかながら Mg よりも小さいことがわかった。

これらの、空孔形成エンタルピーおよび空孔移動の活性化エンタルピーの計算結果より、例えば 2000K での拡散係数は Schottky vacancy のほうが coupled vacancy よりも 6 桁も大きいことがわかった。

空孔の移動の振る舞いを調べるために MD シミュレーションの解析を行った。以下では、空孔同士の距離を、その温度条件のそのステップにおける隣り合った Mg と 0 のカップルの距離、すなわち格子定数の半分の値を 1 としたときの値とし、表すこととする。

初期空孔を coupled vacancy とした場合について、空孔の移動が確認された 1600K 以上については、温度に関わらず、空孔同士が隣り合ったまま移動する他に、空孔の移動により空孔同士が離れることが確認できた。ただし、2300K 以下の比較的低温については、coupled vacancy の状態で推移する時間が長く、また一時的に空孔同士が離れてもすぐに coupled vacancy の状態になり、6x6x6 の 1800K を除いて空孔間の平均距離が 1.5 を超えることはなかった。6x6x6 の 1800K については、一度空孔同士が大きく離れたために平均距離が 1.5 を超えた。これについては、確率的に偶然起こったことだと思われる。2400K 以上の高温については、空孔同士が大きく離れて移動することもあり、6x6x6 の 2400K と 2500K、8x8x8 の 2600K、10x10x10 の 2400K と 2600K を除き、空孔間の平均距離が 2 を超えていた。

初期空孔を uncoupled vacancy とした場合について、1800K 以上については、ある計算ステップを重ねると空孔の移動によって coupled vacancy の状態になり、その後は初期空孔を coupled vacancy とした場合と同じような挙動を示すようになった。すなわち、温度に関わらず、空孔同士が隣り合ったまま移動する他に、空孔の移動により空孔同士が離れることが確認できた。ただし、2300K 以下の比較的低温については、coupled vacancy の状態で推移する時間が長く、また一時的に空孔同士が離れてもすぐに coupled vacancy の状態になり、空孔間の平均距離が 1.5 を超えることはなかった。2400K 以上の高温については、空孔同士が大きく離れて移動することもあり、空孔間の平均距離が 2 を超えていた。その計算ステップ数については、温度の低下、粒子数の増加により増加する傾向にあった。1700K 以下の低温については、空孔の移動頻度が低く、今回の計算ステップ数では coupled vacancy の状態にはならなかったが、6x6x6 の 1700K の longest について 100 万ステップを超えて計算したところ、およそ 119 万ステップ目に空孔同士が隣り合う状態になった。

6x6x6 の coupled vacancy についての移動回数は、1500K 以下では、0 の空孔、Mg の空孔ともに 0 回、1600K では、0 の空孔は 2 回、Mg の空孔は 6 回、2400K では、0 の空孔は 78 回、Mg の空孔は 356 回、3000K では、0 の空孔は 1188 回、Mg の空孔は 3188 回であった。また、空孔同士が隣り合っているときに比べて、空孔同士が離れているときの移動頻度は高くなる傾向にあった。今回の計算ステップ数では移動回数が少ないために誤差は大きいですが、空孔同士が離れているときの空孔の移動頻度は、空孔同士が隣り合っているときのそれに比べておよそ 2 倍であった。この結果

から空孔の移動頻度は、温度の増加により高くなる傾向にあった。さらに、0に比べてMgの空孔移動は約3-5倍多く、Mg空孔は移動しやすいことがわかった。Uncoupled vacancyに関してはDFT計算のSchottky vacancyの結果と一致しているが、coupled vacancyの結果はDFT計算とは異なる結果となった。ただし、2400K以上の高温の場合は、前述のようにuncoupled vacancyとして振舞うことから、uncoupled vacancyとして考えれば、DFT計算と矛盾のない結果であると考えられる。一方、今回計算した粒子数では、MDセル内の粒子数すなわち空孔濃度による空孔の移動頻度に大きな差は見られなかった。

2300K以下のMDの計算結果から得られたuncoupled vacancyから初めてもcoupled vacancyになる結果は、ひとつの計算セル中にMg, 0の空孔作る場合はcoupled vacancyになるという、DFT計算で得られたMg, 0 coupled vacancyが最も空孔形成エンタルピーが小さい結果と調和的である。2400K以上になると、振動の効果が大きくなり、離れるケースが増えていくと考えられる。実際の結晶の場合、本研究から推定される空孔濃度はSchottky vacancyの場合2500Kで0.01%であるため、もう1桁以上大きな計算セルで計算を行う必要があると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1. Akira Miyake and Jun Kawano. High-temperature molecular dynamics simulation of aragonite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22, 225402, (2010)
2. Shugo Ohi, Akira Miyake, and Masatomo Yashima. Stability field of the high-temperature orthorhombic phase in the enstatite-diopside system. *American Mineralogist*, 95, 1267-1275, (2010)
3. Jun Kawano, Norimasa Shimobayashi, Akira Miyake and Masao Kitamura. Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: its construction and significance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 425102, (2009), 査読有.
4. Jun Kawano, Akira Miyake, Norimasa Shimobayashi and Masao Kitamura. Molecular dynamics simulation of the phase transition between calcite and CaCO<sub>3</sub>-II. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 275403, (2009), 査読有.
5. Jun Kawano, Akira Miyake, Norimasa Shimobayashi and Masao Kitamura.

Molecular dynamics simulation of the rotational order - disorder phase transition in calcite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 095406, (2009), 査読有.

[学会発表] (計6件)

発表 (筆頭のみ)

1. 三宅亮; ペリクレーズ(MgO)中の空孔の電子状態計算・第24回分子シミュレーション討論会・福井県民ホール(福井)・2010年11月24-26日
2. 三宅亮・高谷真樹・兒玉優・大井修吾; フォルステライト・コランダム・白金の熱膨張率・日本鉱物科学会2010年会・島根大学(松江)・2010年9月23-25日
3. 三宅亮; ペリクレーズ(MgO)中の空孔の電子状態計算・日本鉱物科学会2010年会・島根大学(松江)・2010年9月23-25日
4. 三宅亮・川野潤; アラゴナイトの高温分子動力学シミュレーション・分子シミュレーション討論会・名古屋市中企業振興会館(名古屋)・2009年11月30-12月2日
5. 三宅亮・川野潤; アラゴナイトの高温分子動力学シミュレーション・日本鉱物科学会2009年会・北海道大学(札幌)・2009年9月8-10日
6. 三宅亮; アラゴナイト(CaCO<sub>3</sub>)のMD計算・物質・材料研究機構 ナノ構造制御グループ研究会・物質・材料研究機構(つくば)・2009年7月16日

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

三宅 亮 (MIYAKE AKIRA)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 10324609

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: