

地球惑星物質科学における計算手法と研究例

講演者：三宅 亮（理学研究科 地球惑星科学専攻）

報告者：兒玉 優（理学研究科 地球惑星科学専攻）

地球・惑星の構造や進化を理解するためにはその構成物質の化学組成や密度・構造・粘性・弾性といった物性を知ることが重要となってくる。化学組成や物性の情報を得る方法としては、実際に実験や測定をおこないサンプルから情報を得る方法と物性理論に基づいて計算（シミュレーション）をおこなう方法があり、今回は後者の計算機シミュレーションについて地球惑星物質科学の分野でよく用いられる分子動力学（molecular dynamics, MD）法とその研究例を中心に紹介する。これらの計算機によるシミュレーションは実際に物性を測定することが困難な場合や様々な条件下での物性の予測をおこなう場合には特に有効である。

1) 分子動力学法の原理，計算手法

分子動力学法は多粒子から構成される系について、与えられた粒子間相互作用を用いて、各粒子間に働く力を求め、その運動方程式に基づいて全粒子を一斉に運動させ、計算された時間に対する個々の粒子の位置や速度などの情報から、系の種々のマクロ量を求める方法である。この方法で実用的に計算できる粒子数は数万から数十万粒子（ \ll Avogadro 数）であるので、マクロ量を計算するためには周期境界条件（実際に計算をおこなう基本のセルが3次元的に繰り返されている状態）を設定して、バルクに近い状態で計算をおこなう。実際の計算は図のような流れでおこなわれる。

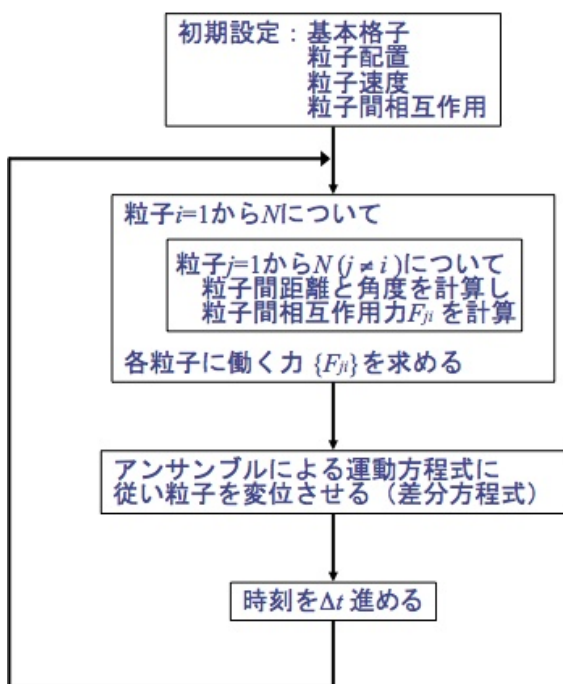


図. MD法の計算の流れ

※粒子の変位の記述に関しては、運動方程式を差分方程式に近似して解く Verlet の方法がよく用いられる。簡潔には t , $t + \Delta t$ における粒子の位置と t における粒子に働く力から $t + \Delta t$ における粒子の位置を求めることができる。このように求められる位置を繰り返し計算し、計算を進める。

※ Δt は fs (=femt second = 10^{-15} second) オーダーが一般的。

※温度は各粒子の速度を一律に増減させることで、圧力はセルの体積を変化させることで制御する方法がよく用いられる。

構造

結晶構造因子・回折強度

エンタルピー

分子の配向性

圧縮率・熱膨張係数・弾性定数

速度自己相関関数 → 分子振動スペクトル

自己拡散係数

粘性係数

誘電率

表. MD 法から計算できるマクロ量の例

・
・
・

2) 分子動力学法をもちいた研究例

分子動力学法の利点として, 1) 初期構造として様々な構造・組成・秩序度をつくることが可能である点 2) 相転移などの様々な現象が原子オーダーで議論可能である点 3) 室内実験では困難な条件下でも実行可能である点 などが挙げられる. 以下に分子動力学法 (以下 MD 法) によるシミュレーションをもちいた研究を紹介する.

i) 高温型斜方エンスタタイトの発見

斜方エンスタタイト ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) は重要な造岩鉱物である輝石のひとつで, 1980 年代後半に高温で低温相とは異なる斜方輝石相の存在が示唆されていたが, 当時その存在は実証できなかった. しかし, 最近おこなわれた MD 法を用いた斜方エンスタタイトのシミュレーションでは, 高温で格子定数のジャンプ (一次の相転移) が起こることが見いだされ, 実際に低温相⇔高温相の相転移はおこりうるということがわかった. 現在このことは, 合成実験や近年可能になった高温その場観察で研究が進められ, 構造解析から得られた格子定数の値は, 先に得られた MD 法によるものとはほぼ一致している.

ii) カルサイトの高温での相転移

カルサイトは化学組成 CaCO_3 の鉱物で, Mirwald(1976)により高温下で CalciteIV や CalciteV などの複数の相の存在が指摘されているが, 再現実験が困難であるためにその存在は実証されていない. MD 法によるシミュレーションをおこなったところ, 1atm 下では高温 (1200-1250°C) で空間群 $R\bar{3}c \rightarrow R3c$ の一次の相転移が, 1GPa や 2GPa の高压条件下では高温 (1200-1500°C) で空間群 $R\bar{3}c \rightarrow R3c$ (CalciteIV?) $\rightarrow R3m$ の二次の相転移が確認され, CaCO_3 には高温下で複数の相が存在しうるということが証明された.

iii) 地震波速度分布 (地震波速度の不連続の原因)

地震波が伝わる速度は地下を構成している物質の物性により異なり, 例えば地下 \sim 410kmの地震波速度の不連続はカンラン石 α 相 \rightarrow β 相, 地下 \sim 660kmの不連続はカンラン石 γ 相 \rightarrow Mg-ペロブスカイト+マグネシオウスタイト (ポストスピネル相) の相転移によるものであることが知られている. そこで, \sim 300kmまでの不連続面も鉱物の相転移ではないか, という考えに基づいて地下を構成する主要な物質であるエンスタタイトに MD 法をもちいて地震波 (V_p および V_s) の速度計算をおこなった. 1700K でおこなったシミュレーションでは 9GPa (=約 300km) 付近で V_p 2.3%, V_s 7.1%の値のジャンプがみられ, エンスタタイトの相転移が \sim 300kmの不連続面の存在の原因であることが示唆された.

iv) 含水鉱物の物性に関する研究

humite グループ (chondrodite, clinohumite, $Mg(OH)_2 \cdot nMg_2SiO_4$), serpentine グループ (lizardite など, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) はカンラン石 (Mg_2SiO_4) に H_2O が加わった含水鉱物であり, 結晶中に O-H 基として水を保持している. 加水による物性の変化や高温高压下での物性を推定するため, forsterite, humite (clinohumite, chondrodite) および serpentine (lizardite)の単成分・完全結晶の MD シミュレーションをおこなって多結晶としての弾性特性を計算し, その結果, forsterite-humite の系においては, 水が多く入るほど体積弾性率・剛性率は小さく地震波速度は遅くなりポアソン比は大きくなること, lizardite は forsterite や humite に比べ, 圧力が高くなるほどポアソン比が大きくなる傾向が強いことが明らかとなった.

以上, 簡単に分子動力学法によるシミュレーションから構造・物性を知ることや予測することができるところを紹介した. 現在は数万粒子で数 μs ($=10^{-6}s$, $\Delta t=1fs$ なら 10^9 ステップ分) 規模の MD 法もコンピュータの発達や並列化でより大規模な系でのシミュレーションが可能になると期待できる. 今後はさらにアイデア次第で様々なことが出来る可能性が広がりそうである.