

斜方輝石の IR スペクトルの第一原理計算：元素置換による変化の考察

○櫻井萌¹・佐久間博¹・辻野典秀²・高橋栄一¹・河村雄行³

¹東工大院地惑(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

²岡山大 ISEI(〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827)

³岡山大院環境科学(〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1)

【緒言】

水は OH 基として結晶中に取り込まれ、極微量でも鉱物物性に大きな影響を与えることから、盛んに研究が行われている。これまで、マントルの主要鉱物である斜方輝石 ($(\text{Mg, Fe})_{2-x}\text{Al}_{2x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$: orthopyroxene : 以下 Opx) は Al 濃度の増加に伴い飽和含水量が増加することが知られている[1]。しかし、Al を固溶することで飽和含水量が増加するメカニズムは明らかではない。

そこで本研究では、実験から得られた IR スペクトルと計算から得られた振動数を比較することで、Opx 中の水素原子がどのような置換反応により取り込まれるのかを決定し、Opx が Al を固溶することでその置換の反応性が高まるかについて考察した。

【方法】

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算により、様々な位置に水素を配置した Opx 中の OH 伸縮振動を求め、高温高压実験[2]で得られた IR 吸光スペクトルとの比較を行った。ユニットセルは $a = 18.4556 \text{ \AA}$, $b = 8.92120 \text{ \AA}$, $c = 5.24794 \text{ \AA}$ の直方体、K 点メッシュは $1 \times 2 \times 4$ 、価電子のみをあらわに扱う擬ポテンシャル法を採用し、平面波のカットオフエネルギーは 40 Ry とした。電子の交換相関項の近似は一般化された勾配近似 (GGA-PBE) を用いた。計算コードには Quantum-ESPRESSO[3]を用いた。

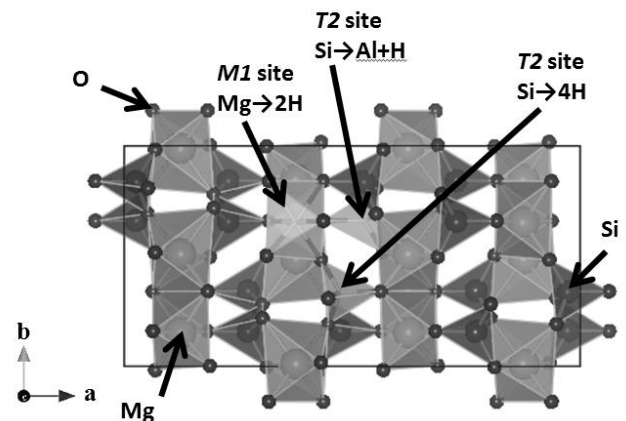


Fig. 1 Unit cell of orthopyroxene.

Fig. 1 は Opx の Mg 端成分であるエンスタタイト (MgSiO_3 : 以下 En) の結晶構造の図である。結晶構造の対称性によって、2 種の SiO_4 四面体に区別でき (それぞれ T1, T2 site と呼ばれる)、 SiO_4 四面体が単鎖構造をなしている。本研究では (1) T2 site の Si を 4 個の H で置換した構造 (Fig. 2 Conf.1-3)、(2) M1 site の Mg を 2 個の H で置換した構造 (Fig. 2 Conf.4)、(3) Si を Al と H で置換した構造 (Fig. 2 Conf.5)、および (4) Conf.1-3 のうち 1 種類と Conf.5 を同一セル中で同時に置換した構造、の全 8 種類を考え、それぞれの全エネルギーと OH 伸縮振動を計算した。また、Opx が Al を固溶した際の各 site の反応性を LUMO から見積もった。

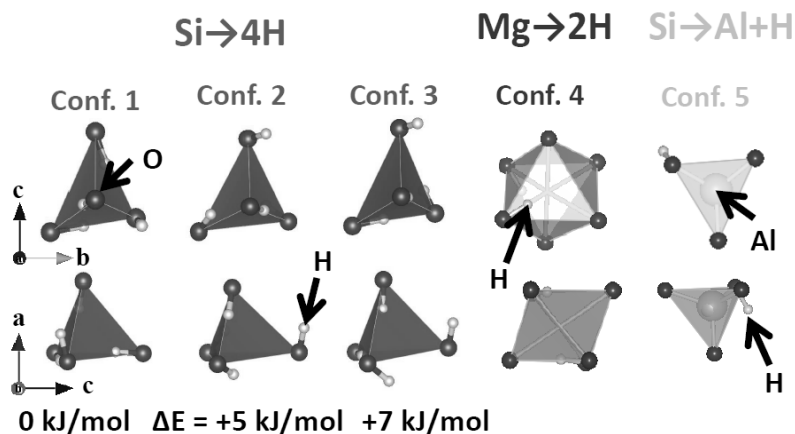


Fig. 2 Five hydrogen configurations

【結果】

(a)Opx が Al を固溶していないときの水素位置

実験結果と計算結果の比較により、実験で強度比の強く得られる高波数のピーク (>3450 cm⁻¹)は主に(1)の hydrogarnet 型置換と呼ばれる Si→4H の置換反応によって得られることがわかった。また、(2)、(3)の置換からは 3400 cm⁻¹ より小さい波数しか得られないことが分かった。高温高压実験より得られた結果では高波数側の強度が強く得られており、実験結果を再現するためには T2 site において Si→4H の置換が必要であることが分かった。

(b)Opx が Al を固溶したときの水素位置

Fig. 3 に示したように、Opx は Al を固溶した時、新たに 3273 cm⁻¹ の位置にピークが現れる。このピークは(1)のみの置換では再現できず、(1)および (4) の置換反応を同時に生じたときにのみ再現でき、Al を固溶した時に新たに得られたピークであることが計算によりよく再現されていることがわかる。また、波数と OH 距離には相関性があり、この関係は置換の種類によらなかった。

(c)Al の固溶により含水量が増加するメカニズムの考察

斜方輝石が Al を固溶する際に、一般的によく提唱されている Si+Mg→2Al のチェルマック置換だけではなく、Si→Al+H の置換が生じることで、置換の起こった隣の T2 site の SiO₄ 四面体 Si の反応性が高くなるのが LUMO の変化からわかった。Si→Al+H の置換が生じることで、Si→4H の置換反応が生じるという、Al による斜方輝石の含水量の増加がおこるメカニズムを初めて提唱した。

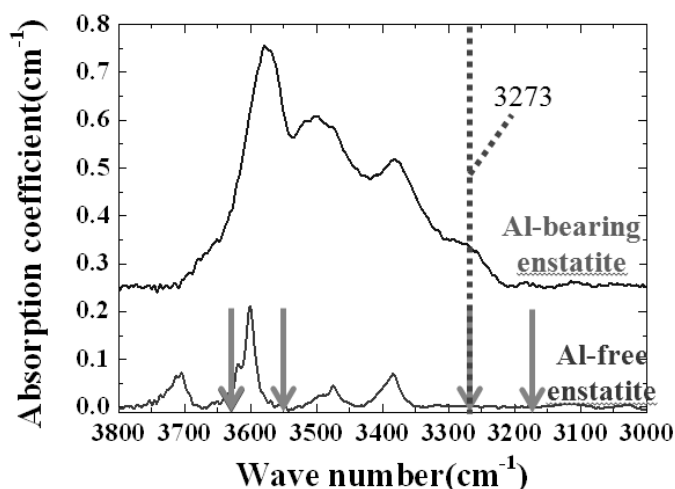


Fig. 3 A comparison of experimental (1.5 GPa and 1300°C; solid lines) and calculated (arrows) IR spectra. The arrows indicate the IR frequencies for configurations 1 and 5. Dotted line denotes new appeared peak at Al-bearing condition.

【参考文献】

- [1] M. Rauch, H. Keppler, (2002) Contrib. Mineral. Petrol., 143, 525-536
- [2] 櫻井 他 (2011) 鉱物科学会 2011 年年会 : P13
- [3] P. Giannozzi et al. (2009) Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 395502