

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740380

研究課題名（和文）第一原理電子状態計算法を用いた含水カンラン石高压相の構造と振動特性に関する研究

研究課題名（英文）First principles investigation on the structure and vibrational properties of high pressure phase of olivine

研究代表者

土屋 旬 (TSUCHIYA JUN)

愛媛大学・上級研究員センター・講師

研究者番号：00527608

研究成果の概要（和文）：地球のマントル遷移層（深さ約 410 km から 660 km）の主要構成鉱物であるカンラン石高压相はその結晶構造中に水素を多量に含み得ることが、これまでの高压実験により報告されている。地球内部の対流により地球表層の水がマントル遷移層まで運ばれ、カンラン石高压相に貯蔵されている可能性がある。本研究はこのカンラン石高压相が含む水素の位置や結合状態を結晶科学的見地より明らかにするため、第一原理電子状態計算と呼ばれるコンピューターシミュレーションを行い原子の振動特性を理論的に調べた。

研究成果の概要（英文）：From high pressure experiments, it has been reported that high pressure phases of olivine, which are main mineral component of mantle transition zone (from 410 to 660 km depth), can retain plenty of hydrogen in their crystal structures. Therefore, there is a possibility that significant amount of water is transported and stored in these phases in the mantle transition zone by mantle convection. In order to investigate and clarify the structure and bonding state of hydrogen in the high pressure phases of olivine, we conducted first principles electronic structure calculation and calculated vibrational properties of these phases using high performance computers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：高压鉱物物性

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：第一原理計算・振動特性・カンラン石高压相

1. 研究開始当初の背景

水素は宇宙で最も簡単で偏在する元素であり、また非常に反応性が高い元素でもある。なぜならその小さい原子半径のため立体障害なしに分子や固体中に取り込まれやすい、また電

気陰性度が中性 (Pauling: 2.2) であり様々な原子に結合しやすい、さらに質量が小さくその量子効果が水素の移動を促進するためである。この水素が固体中に入ることにより、物質の性質が大きく変わることが知られている。

地球内部においても含水鉱物や不純物として水素が入り込むことにより原子の拡散が促進され、マントル構成鉱物の融点・粘性・化学組成、電気伝導度、相平衡関係など実に様々な面でかかわっていると考えられている。しかし実際にこの水素が地球内部にどの程度存在するか、またそれがどのような形態で、どの程度地球構成鉱物の物性変化にかかわっているかはいまだに不明な点が多い。

申請者はまず地球深部への水の輸送にかかわる、またその水の保持相となりうる含水鉱物の研究を行ってきた。マントル遷移層圧力条件(約13-23 GPa)以上で安定な含水鉱物としては高压含水マグネシウムケイ酸塩のひとつであるphase D ($\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$)、また堆積岩組成ではダイアスポアやベーマイトの高压相であり近年発見された δ -Al₁₀₀Hが知られている。申請者はそれらの含水鉱物における結晶構造(Tsuchiya et al. 2002, 2005)・振動特性・分光学的性質(Tsuchiya et al. 2008a)・弾性(Tsuchiya et al. 2008a)を第一原理電子状態計算法を用いて報告を行ってきた。

2. 研究の目的

比較的低温な沈み込むプレート中に存在する含水鉱物が地球深部へ水を運搬する役割を担う一方で、マントル遷移層では含水 β 相(hydrous wadsleyite; β - Mg_2SiO_4)や含水 γ 相(hydrous ringwoodite; γ - Mg_2SiO_4)という不純物として水を含む鉱物(Nominally anhydrous minerals; NAMs)がそれを保持すると予想されている。 β 相、 γ 相はマントル遷移層主要構成鉱物であり、これらの相は地球深部における最も重要な水の保持相として注目されている。分光学的測定により、これらの相は水を保持すると確認されている一方で、その水素位置、またマントル遷移層条件下での物性に関してはまだよくわかっ

ていない。

申請者はマントル遷移層上部主要構成鉱物である β 相中の最も安定な水素欠陥位置を決定した。その結果、含水 β 相中に含まれる水素結合は比較的弱い、共有結合している酸素が静電的に不安定なものであり、水素が結合することにより安定化しているという従来の説を裏付けるものであった。一方で水素が入ることにより形成されるMg欠陥は従来唱えられてきた位置とは異なるサイトがエネルギー的に安定で、さらに欠陥が入ることによる結晶構造のひずみも実測と調和的であることが判明した。この構造モデルを用いてマントル遷移層圧力条件下での構造、弾性、地震波速度等を求め、マントル遷移層が含水化することによりどの程度地震波速度や異方性に影響を与えるかを見積もった(J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, *J. Geophys. Res.* 2009)。

最もエネルギー的に安定な含水 β 相中の欠陥位置が明らかになった一方で、実際にラマンや赤外分光測定によって得られるOH伸縮振動は主要な振動モード以外に多数の振動モードが確認されている。すなわち、得られた水素欠陥が実際に実験とどのように対応しているのかは不明である。よって、これまでの研究で得られた含水カンラン石高压相の安定・準安定水素欠陥が与える振動特性を第一原理格子動力学計算によって求め、現実に得られる振動特性がどのような水素欠陥に起因するものかを明らかにすること、また振動強度と含水量の関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

これまでの申請者の研究で含水 β 相については第一原理電子状態計算法を用いて安定・準安定水素欠陥構造が明らかになっている。本研究では含水 γ 相も同様に水素欠陥構造を調べ、 β 、 γ 相双方での水素欠陥と振動特性の関

係性、またそれらの圧力依存性を明らかにする。さらにラマン・赤外活性モードの帰属とそれらの強度、またピーク強度と結晶方位依存性を求め、含水量とOH伸縮振動強度の関係についても調べる。最終的にはPaterson (1982)やBell et al. (2003)などで提案されている赤外分光測定によるOH伸縮振動のピーク強度と含水量の関係についても調べる。研究手法としては、まず、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算法を用いて安定構造を探る。中でもこの問題にアプローチするには、擬ポテンシャル法を用い、波動関数を記述するために平面波展開を行う手法を用いることを予定している。使用予定の第一原理電子状態計算プログラムはPWSCF (<http://www.pwscf.org>)である。結晶格子と原子座標の構造最適化には variable cell shape molecular dynamics 法 (Wentzcovitch 1991)を用いる。これらの手法は申請者による無水・含水鉱物の研究でも用いられて、有効な手段であることが分かっている。さらに密度汎関数摂動論 (Density functional perturbation theory; DFPT, Baroni et al. 2001)に基づく第一原理格子振動計算を行うことによって、含水 β ・ γ 相の振動状態をしらべる。また実験で得られた振動スペクトルの振動モード対称性の帰属をおこなう。さらにラマン活性・赤外活性モードに分け、それぞれのピーク強度を見積もる。さらにそれぞれの水素欠陥のエネルギー安定性に応じてピーク強度のアンサンブル平均をとる方法 (Tsuchiya et al. 2008a)を用いて理論的にラマン散乱スペクトル・赤外吸収スペクトルを生成し、実測との比較を行う。さらに含水量と散乱強度との関係性を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、Tsuchiya et al. 2009で報告

を行った含水 β 相中の最安定構造と準安定構造での振動特性を第一原理格子動力学法を用いて調べた。

含水 β 相の格子モード (水素の関係しない振動) の振動数は加圧に従って増加し、実験で報告された含水 β 相の格子モード振動数の圧力依存性 (例えばKleppe et al. 2001) と非常によく一致した。ラマン活性振動のピーク強度についても格子モードに関しては実験で報告されているものと非常によく対応することがわかった。これまでに複数の研究者により上記手法に基づく無水・含水鉱物の振動解析が有効であるとの報告がなされており、本結果も、第一原理格子動力学法の有効性を示している。

含水 β 相中の不純物水素が関係する振動については、Tsuchiya et al. 2009における最安定構造が常圧において 3250cm^{-1} 付近、準安定構造が 3500cm^{-1} 付近においてそれぞれ2つのOH伸縮振動を示すことが判明した。また、高圧下では水素結合の強化にともないそれらの振動数が減少傾向にあることが示された。振動数の圧力依存性等も過去のRamanやIR測定結果と調和的であるが第一原理計算では振動数を過小評価 (約4-9%程度) する傾向が見られた。またOH基が関係するピーク強度については、実験で報告されている最も大きなピークが位置する振動数と、第一原理計算で求めた最も安定な水素位置が与える振動数がよく対応しており、準安定構造が実験で報告されている2番目に主要なピークの振動数を説明できることが判明した。これは水素欠陥の安定度に対応して含水 β 相中に水素が分配されていることが示唆される。過去に報告された実験での高圧Raman/IR測定ではノイズが多く、OH伸縮振動ピークの形状が理論計算と一致しているか判断が難しい現状である。しかし、本研究ではこのTsuchiya et al. 2009におい

て第一原理電子状態計算によってもとめた水素安定位置が、実験で得られている主要なOH伸縮振動数を与えると示されたことは重要な進展である。本研究により、第一原理格子動力学法とラマン・IR等の分光学的測定結果を組み合わせ、鉱物中の不純物の位置や結合状態を調べるという研究手法の有効性が示された。

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3件)

1. T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, Prediction of a hexagonal SiO_2 phase affecting stabilities of MgSiO_3 and CaSiO_3 at multimegabar pressures, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 査読有, 108, (2011), 1252-1255.
2. J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, First-principles prediction of a high-pressure hydrous phase of AlOOH , Physical Review B, 査読有, 83, (2011), 054115.
3. Y. Usui, J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, Elastic, vibrational and thermodynamic properties of MgGeO_3 post-perovskite investigated by first principles simulation, Journal of Geophysical Research, 査読有, 115, (2010), B03201.

[学会発表] (計6件)

1. J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, Y. Usui, I. Katayama, Elasticity of serpentine: first principles investigation, The 20th general meeting of the international mineralogical association (IMA2010), 2010年8月25-27日, Budapest, HUNGARY.
2. J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, I. Katayama, Y. Usui, Elasticity of serpentine: first principles investigation, American Geophysical Union fall meeting, 2009年12月15日, San Francisco, USA.
3. J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, First

principles exploration for hydrogen in the deep Earth's mantle, Hydrogen and water in condensed matter physics (HORIBA-ISSP11), 2009年10月13日, Chiba, JAPAN

4. J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, First-principles investigations on the elastic properties of hydrous minerals under pressure, AIRAPT-22&HPCJ-50, 2009年7月28日, Tokyo, JAPAN.
5. J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, First-principles investigations on the elastic and vibrational properties of hydrous wadsleyite under pressure, Goldschmidt 2009, 2009年6月24日, Davos, SWITZERLAND.
6. 土屋 旬, 土屋卓久, First principles investigation on hydrogen diffusivity in hydrous wadsleyite under high pressure, 日本地球惑星科学連合大会, 2009年5月18日, 千葉.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋 旬 (TSUCHIYA JUN)

愛媛大学・上級研究員センター・講師

研究者番号: 00527608

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者