

石英中のOH結合種の状態．赤外分光法 分子動力学法のカップリングによる新たな試み

Molecular dynamics simulations of structurally incorporated hydroxyls in quartz, coupled with IR spectroscopy

鈴木 覚 [1], 河村 雄行 [2]

Satoru Suzuki [1], Katsuyuki Kawamura [2]

[1] 北大・理・地球惑星, [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ., [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

石英結晶内部に微量に含まれる水について分子動力学計算を行い、従来の欠陥モデルや赤外分光測定結果との比較を試みた。英中のOH (Al) 欠陥の計算を行ったところ、石英のc軸に垂直な方向へのOH伸縮振動の様子が再現できた。OHの伸縮振動スペクトルを計算したところ、最も状態密度が大きかったのは 3400cm^{-1} 付近で、このバンドはc軸に垂直な振動モードに対応しており、赤外スペクトルの最も主要な吸収帯 (3377cm^{-1}) に対応していると考えられる。石英中の SiO_4H 欠陥についても同様の計算を行った結果、 3100cm^{-1} にピークを持ち、低波数側に尾を引いた非対称型のスペクトルが得られた。

地殻を構成する岩石の鉱物結晶内部や結晶粒界には微量の水および水素(以下 "水")が存在し、岩石の変形挙動や物質移動に重大な影響を与えている。特に、結晶中に存在する"水"は塑性変形の際に、その流動応力を著しく低下させることが知られている。このような、変成変形作用における水の役割を理解するためには、岩石中における水の分布とその状態、および高温高压条件下での水の挙動について詳しく知る必要がある。しかし、その詳細については、OHの量が微量(数百ppm程度)なため、研究を進めることは困難である。そこで、この研究では、石英結晶内部に微量に含まれる水について分子動力学計算を行い、結晶中のOHの振動状態や結晶構造との相互作用等について調べ、従来の欠陥モデルや赤外分光測定結果との比較を試みた。

石英中のOH欠陥に関していくつかのモデルが提示されているが、この研究では、(1) 石英の SiO_4Al 置換による電荷不足を補償するOH欠陥 (OH (Al)), および(2) SiO_4H 欠陥について分子動力学計算を行った。分子動力学計算には、MXDORTO (河村) を使用して、NTPアンサンブルで行った。まず、石英のポテンシャルパラメータを、常温常圧下の石英の格子定数、結晶構造を再現するように決定した。そのポテンシャルモデルを用いて、温度圧力を $100\sim 2000\text{K}$ 、 6GPa の範囲で制御して、格子定数や、密度、モル体積、エンタルピー、モル熱容量の変化を調べた。その結果、低温 高温型の石英の相転移による、格子定数の変化や熱容量の異常な増加を再現することができた。しかし、相転移温度は、実測のそれよりも 100K ほど高く、また高温型石英の格子定数 (a,c) も実測より 0.05 ほど大きい。次に、Alのポテンシャルモデルはアルミノ珪酸塩を再現するように、またHのポテンシャルモデルについても、OH結合距離、伸縮振動数を再現するように決定した。これらのポテンシャルモデルを使用して、石英中のOH (Al) 欠陥の計算を行ったところ、石英のc軸に垂直な方向へのOH伸縮振動の様子が再現できた。このことは、従来の赤外分光法により得られた構造モデルと一致している。結合距離の自己相関関数よりOHの伸縮振動スペクトルを計算し、実測の赤外スペクトルと比較した。 300K 、 0.1MPa の条件で制御した場合、最も状態密度が大きかったのは 3400cm^{-1} 付近で、このバンドはc軸に垂直な振動モードに対応しており、赤外スペクトルの最も主要な吸収帯 (3377cm^{-1}) に対応していると考えられる。また、より低波数側でいくつかの振動モードが観測され、c軸にほぼ平行な方向での伸縮振動に対応していることが分かった。次に石英中の SiO_4H 欠陥についても同様の計算を行い、OHの振動スペクトルを計算することを試みた。その結果、 3100cm^{-1} にピークを持ち、低波数側に尾を引いた非対称型のスペクトルが得られた。しかし、その振動数はハイドログロシユラーの $\text{Si}\leftrightarrow\text{H}$ 欠陥の赤外スペクトル (3600cm^{-1} 付近) とは大きく異なる。このことは、石英中の SiO_4H 欠陥における水素結合構造が、ハイドログロシユラーのそれとは異なることを示していると考えられる。