The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	A first-principles theoretical study of hydrogen bond in hydrous minerals under high pressure
Author(s)	土屋, 旬
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44055
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　土屋　旬（つちや　じゅん）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　17570　号

学位授与年月日　平成15年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

理学研究科宇宙地球科学専攻

学位論文名　A first-principles theoretical study of hydrogen bond hydrous minerals under high pressure
（高圧下における含水鉱物中の水素結合に関する第一原理電子状態計算を用いた理論的研究）

論文審査委員　（主査）
教　授　山中　高光

（副査）
教　授　赤井　久純　　助教授　常行　真司　　助教授　吉朝　朗
教　授　川村　光

論文内容の要旨

近年、高圧下において新しい含水鉱物δ-AlOOH が報告された。この物質は沈み込む堆積岩スラブの中に存在し、下部マントルへ水を供給する重要な物質であると考えられている。地球科学において重要であると認識されているにもかかわらず、このδ相のような含水鉱物の詳細な構造や高圧下での圧縮挙動は十分には解明されていない。特に実験では求めにくい水素の位置、またその高圧下での圧縮挙動を第一原理電子状態計算を用いて理論的に解明するため、本研究を行った。

まず、水素位置に関しては3つの安定な配置が存在することが判明した。2つは非対称な水素結合を含むもの（HOC-Ⅰ、HOC-Ⅱとする）であり、残りの一つは対称なそれを含むもの（HC とする）であった。これらのうち、もっとも格子エネルギーが低いものは HOC-Ⅰ構造であり、高圧下では水素結合が対称化され2次の相転移により HC に変化するという結果が得られた。しかし、常圧においても3つの構造間の格子エネルギーの差は非常に小さく、水素の零点振動エネルギーを考慮に入れるとその差は有意なものではないことが判明した。またその量子効果は水素結合をより対称化させると考えられる。

圧縮挙動に関しては実験結果を説明するのは水素結合が対称化されている HC 構造であった。また体積弾性率の値に関しては水素結合が対称化されている構造とそうでないものの違いは20%以上あり、水素結合が体積弾性率の決定に重要な寄与をしていることがわかった。また HC 構造の体積弾性率が最も実測に近い値が得られた。以上より、このδ相の構造は水素結合が対称化されている（HC）と結論した。また本研究により含水鉱物中の水素結合が圧縮挙動、体積弾性率に非常に重要な影響を及ぼすことが判明した。

実際の地球内部においてはδ-AlOOH は Al が Mg や Si と置換し広い固溶領域を持つと考えられている。本研究においてもδ-$[Al_{1-2x}Mg_xSi_x]OOH$ 固溶体の計算を行った。この系においては置換の効果により常圧では水素結合は対称化されておらず、体積弾性率も固溶させていない系に比べて小さい値をとることが判明した。また高圧下では水素結合は対称化され、圧縮挙動の変化が確認された。

以上より本研究の結論は次の通りである。含水鉱物の高圧下での挙動を調べるには水素位置や水素結合の効果を無

視することはできない。高圧下では水素位置も変化し、その変化が水素結合の性質も変化させる。その変化は鉱物の圧縮挙動や体積弾性率に重要な影響をもたらすからである。また上記の内容を調べるためには第一原理に基づく電子状態計算を用いたアプローチは有効な手段である。

論文審査の結果の要旨

近年地球物理現象を理解するうえで地球内部の水について着目されている。含水鉱物の高温高圧状態での安定性や構造、物性の議論は沈み込むプレートやスラブの運動、マントルへ水の供給、またマグマの融解フラックスとして重要な課題と考えられている。しかし含水鉱物の詳細な構造や高圧下での圧縮挙動は十分には解明されていない。

本博士論文研究では特に実験では求めにくい水素の位置、またその高圧下での圧縮挙動を第一原理電子状態計算を用いて理論的に解明をおこなった。計算の都合上と、水素結合の効果を明確に理解するために単純な系の AlOOH の高圧多形である δ-AlOOH 相の構造について計算を行った。

格子エネルギーから水素位置に関しては３つの安定な配置が存在することを判明した。高圧下では２次の相転移により水素結合が対称化する結果を得た。水素の零点振動エネルギーを考慮に入れると、その量子効果は水素結合をより対称化させる。圧縮挙動は実験による格子定数変化を説明するものであった。体積弾性率の値から水素結合が対称化されることにより、水素結合が体積弾性率の決定に重要な寄与をしていることを明らかにした。

さらに現実的な地球内部物質に拡大し、AlOOH に Al を Mg や Si と置換した固溶体の計算を行った。置換の効果により常圧では水素結合は対称化されておらず、体積弾性率は小さい値をとることが判明した。また高圧下では水素結合は対称化され、圧縮挙動の変化を確認した。

以上により本研究の結果は、従来構造研究の実験的検証に困難な含水鉱物の高圧下での水素原子の挙動、水素位置や水素結合の効果を、第一原理に基づく電子状態計算を用いた研究は高く評価できる。よって博士の授与に値する。