



Mr. Saito Nakagawa
Master Student (M2)
Geodynamics Research Center

2021.10.14 (Fri.) 16:30 ~

Venue: Zoom

A link will be sent @grc-all within 30 minutes before the beginning of the seminar.

Keywords: 1. Li_2ZrF_6 -type SiO_2
2. Solid Solution
3. Density Functional Perturbation Theory

First-principles study of solid solution formation between dense hydrous magnesium silicate Phase D bearing aluminum and Li_2ZrF_6 -type SiO_2

アルミニウムを含む高密度含水マグネシウムケイ酸塩Phase Dと Li_2ZrF_6 型 SiO_2 との固溶体形成に関する第一原理的研究

Li_2ZrF_6 型 SiO_2 とは、常温常圧安定相 α -Quartzがc軸方向の急激な圧縮により、超高压安定相 Fe_2P 型 SiO_2 へ直接的に構造変化する、中間過程で現れる準安定構造である。この Li_2ZrF_6 型 SiO_2 は高密度含水マグネシウム珪酸塩Phase D ($\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$)と同じ結晶構造(P-31m)であり、格子内に大小2種類の陽イオン席を持つ。この両構造の相違は大小2種類の陽イオン席に大きさが異なるイオン(Phase D の場合は Mg^{2+} と Si^{4+})が配位して安定化するか、同種のイオン(Li_2ZrF_6 型 SiO_2 の場合は Si^{4+})が配位して安定化しないかにある。そのため、Phase D の Mg^{2+} イオンを $\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$ 置換することで、 Li_2ZrF_6 型 SiO_2 と固溶体を形成する可能性が考えられる(Tsuchiya and Nakagawa, 2022)。高压実験合成では、Phase DにAl及びFeが固溶することが知られており(Litasov et al., 2007)、チェルマク置換($\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$)により超アルミナスD相($\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$)が形成されることも明らかとなっている(Pamato et al., 2015)。そして理論計算では、Phase D—超アルミナス相間の熱力学的安定性から、固溶体が形成されることが示されている(Panero et al., 2020)。ここに SiO_2 成分を加えた三成分(Phase D—超アルミナスD相— SiO_2)の固溶体の安定領域が明らかになることで、Phase D固溶体が地球マントルへどのように水を供給するか、その挙動への理解を深めることができる。

そこで、本研究ではAlを含む Li_2ZrF_6 型 SiO_2 —Phase D間の固溶体の存在の有無を明らかにすることを目的として、密度汎関数理論に基づく電子状態計算と密度汎関数摂動理論に基づく格子動力学計算により、固溶体構造モデルを計算し、準調和近似内で過剰ギブス自由エネルギーを求めることで、熱力学的安定性を評価する。

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$ 置換による Li_2ZrF_6 型 SiO_2 —Phase D固溶体にAlを含ませるにあたり、チェルマク置換に加えて $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ と $\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ の置換反応を考慮している。現在はAlを含まない固溶体構造モデルと $\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換によるAlを含む固溶体構造モデルの計算が完了し、チェルマク置換と $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ 置換による、Alを含んだ固溶体構造モデルの作成及び計算を進めている。本発表では、計算の完了しているAlを含まない場合の固溶体と $\text{Mg}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換によるAlを含む固溶体の計算結果を報告する。