

氏名	みやけ あきら 三宅 亮
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第1929号
学位授与の日付	平成10年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科地球惑星科学専攻
学位論文題目	Molecular Dynamics Simulations on Phase Transitions of Plagioclase Feldspar (斜長石の相転移に関する分子動力学法による研究)
論文調査委員	(主査) 教授 北村雅夫 教授 小畑正明 助教授 富田克敏

論文内容の要旨

主要な造岩鉱物である斜長石は、温度・圧力の変化によって相転移や相分離といった様々な現象を起こす。これらの現象について従来多くの研究が行われてきた。しかしながらその重要性にもかかわらず、斜長石の詳細な相平衡図は未だ確立されておらず、また相転移や相分離についても様々なモデルが存在している。その主要な原因は、Al/Siの秩序—無秩序化が非常に遅く、室内実験においてその秩序度を制御する事が不可能なためである。

一方、分子動力学法(MD法)は、粒子間の相互作用を用いコンピュータ上で粒子を運動させ、時間に対する粒子の位置と速度などの情報から様々なマクロな性質を調べる手法である。したがって、MD法では原子種や初期座標を変えることによって、様々なAl/Siの秩序度や化学組成を持った結晶について研究することが可能であり、また室内実験では不可能な条件下での実験を行う事が可能である。本研究では以下のようにアノーサイト、アルバイトおよび斜長石固溶体の相転移に関する様々な問題について、MD実験を行った。

アノーサイト： $P\bar{1}$ - $I\bar{1}$ 相転移が515K付近で起こる。この相転移について様々な実験が行われ相変態メカニズムに関する仮説が多く出されてきたが、現在では tricritical な相転移であり、また相転移の際のCaの動きとフレームワークの再構成との相関関係は弱いと考えられている。本研究ではこの相転移について完全に秩序化したアノーサイトと一部秩序化したアノーサイトを用いてMD計算を行った。その結果、完全に秩序化したアノーサイトでは体積やX線の構造因子に一次の相転移であることを示唆する不連続が観察でき、またその相転移においてCaの動きとフレームワークの再構成とは強い相関関係があった。一方、一部無秩序化したアノーサイトでは不連続は観察できず、天然のアノーサイトと同様に一次の相転移ではない事がわかった。また、天然のアノーサイトにおいて報告されているCaの'split'問題について、完全に秩序化したアノーサイトではCaの'split'は観察できなかったが、一方、一部無秩序化したアノーサイトでは、天然のアノーサイトと同様にCaの'split'を示唆するような結果を得た。

アルバイト：1250K付近で $C2/m$ - $C\bar{1}$ 相転移が、950K付近では $C\bar{1}$ のまま高温型—低温型アルバイトの相転移があると考えられている。本研究では、こうした相転移について様々な秩序度を持ったアルバイトのMD計算を行い、その結果をランダウ自由エネルギー多項式を用い解析を行った。その結果、高温型—低温型アルバイトの相転移は観察できず、 $C2/m$ - $C\bar{1}$ 相転移は格子変形とAl/Siの秩序化の両方の影響で2次の相転移であることが明らかとなった。

また、アルバイトにおける一つの重要な問題であるNa原子の低温での振る舞いについて、完全に秩序化したアルバイトと一部無秩序化したアルバイトとをMD計算を行った。その結果、完全に秩序化したアルバイトではNa原子は $C\bar{1}$ 構造を保っていたが、一部無秩序化したアルバイトでは $C\bar{1}$ 構造を破ったサイトを占めていることが明らかとなった。

斜長石固溶体：低温で無限時間保持されると、斜長石はアルバイトとアノーサイトに2相分離すると考えられている。本研究では、完全に秩序化した斜長石とアルバイトとアノーサイトとのラメラ構造を持ったMD計算を行った。その結果、完全に秩序化した斜長石の過剰のエンタルピーは上に凸を示し、また同じ組成ではラメラ構造のほうがエンタルピーが低い

結果を得た。この事はアルバイトとアノーサイトに2相分離する可能性を示唆している。

また、アルバイトに富む斜長石中に存在するペリステライト不混和領域について、e-斜長石のない系において秩序度の組成変化の異なるMD計算を行った。しかし、どの場合もペリステライト不混和領域を説明できなかった。この事はペリステライト不混和領域の理解にはe-斜長石の存在が重要である事を示している。

以上のMD計算の結果は、長距離の秩序—無秩序化とともに現実の斜長石に存在すると考えられる局所的な秩序—無秩序化が、相変態機構や原子の挙動に大きな影響を与えている事を示唆しており、従来の多くのモデルを統一的に解釈する基礎を与えるものである。

論文審査の結果の要旨

地殻の最も主要な構成鉱物である斜長石は、温度・圧力の変化により相転移や相分離を引き起こす。これらの相転移・相分離過程に形成される微細組織を用い、火成岩や変成岩の温度・圧力履歴が研究されており、さらにそれらの研究成果は、隕石や惑星の形成・進化過程の推定にまで幅広く利用されている。そのため古くから現在に至るまで世界中の数多くの研究室で様々な研究が盛んに行われている。しかしながら、斜長石の場合 Al/Si の秩序—無秩序化や相変化が非常に遅いため、室内実験によって Al/Si の秩序度を制御し相変化を行うことは事実上不可能であり、相関係や相転移・相分離の機構などの多くの基本的な事柄が微視的な立場では十分に理解されないまま残されている。

一方、分子動力学法(MD法)は、粒子間の相互作用を用いコンピューター上で粒子を運動させて、時間に対する粒子の位置と速度などの情報から様々なマクロな性質を調べる手法である。申請者は、この分子動力学法を用いることで、従来困難であった様々な Al/Si の秩序度を持つ端成分のアノーサイトとアルバイトについて、また斜長石固溶体について相変態の研究を行っている。この研究の着想は斬新なものであり十分に評価できるものである。

申請者は、まず、シミュレーション実験で必要となるパラメーターの決定を行っている。この新たに決定したパラメーターを用いることにより、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の斜長石を含む21個の結晶の結晶構造を再現でき、これらの結晶の相変化について分子動力学法による研究が可能となっている。これらのパラメーターの決定は、鉱物の相変態に関するMD法による今後の研究に大きな貢献をするものと考えられる。

申請者は、さらに、決定したパラメーターを用いて、アノーサイト、アルバイト、斜長石の相変態や原子の挙動に関するMD法による研究を行った。

アノーサイトの相変態については以下のような結果を得た。(1)天然のアノーサイトでは1次の相転移ではないと考えられてきた $\text{P}\bar{1}-\text{I}\bar{1}$ 相転移は、完全に秩序化したアノーサイトでは1次の相転移であり、一部無秩序化したアノーサイトでは1次の相転移ではない。(2)相転移の際 Ca 原子の位置とフレームワークの対称性の変化が同時に起きることから、両者が相転移の駆動力である。(3)天然のアノーサイト中に観察されている Ca サイトの 'split' は、完全に秩序化したアノーサイトでは観察されなかったが、一部無秩序化したアノーサイトでは存在する可能性がある。

また、アルバイトの相変態についても以下のような結果を得ている。(1) $\text{C}2/\text{m}-\text{C}\bar{1}$ 相転は格子変形と Al/Si の秩序化の両者が駆動力となる2次の相転移である。(2)従来報告されている高温型—低温型アルバイトの相転移は、申請者のMD結果からは観察されない。(3)極低温での Na 原子について、完全に秩序化したアルバイトでは Na 原子は $\text{C}\bar{1}$ 構造を保持しているが、一部無秩序化したアルバイトでは $\text{C}\bar{1}$ 構造を破ったサイトを占めている。

さらに、斜長石個溶体に関して、(1)アルバイトとアノーサイトの2相分離は低温下で起こる可能性がある、(2)アルバイトに富む斜長石中に存在するペリステライト不混和領域を解明する上でe-斜長石と呼ばれる超構造が重要である、を明らかにしている。

このような研究結果は、従来 Al/Si の秩序—無秩序化が遅いため研究の進展してこなかった斜長石の相変態の研究に新しい研究手法を提示したものとして、また斜長石の相変態に関する重要な知見を与えたものとして評価できる。

以上、本申請論文は、主要な造岩鉱物である斜長石の相変態機構や原子の挙動について、MD法により新しい重要な知見を与えたものとして博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認められる。

なお本論文および参考論文に示されている研究業績の他、関連する諸分野について平成10年1月16日に試問を行った結果、

合格と認めた。