

氏 名	かわ の 野 潤
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2625 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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 Simulation on the Polymorphism of Calcium Carbonate (炭酸カルシウム多形の分子動力学シミュレーション)
論文調査委員	(主 査) 助教授 下 林 典 正 教 授 北 村 雅 夫 教 授 嶋 本 利 彦

論 文 内 容 の 要 旨

はじめに

炭酸カルシウム CaCO_3 は、主に常温常圧で安定な calcite や高圧相である aragonite として天然に産するが、それ以外にも高温型 calcite や CaCO_3 -II など数多くの多形をもつ。これらの多形間の安定関係や生成条件を明らかにすることは、地球科学のみならず生命科学や無機物質科学の分野においても重要な課題であるが、いまだ統一的な解釈を得ていない。これらの問題解決への新たなアプローチとして、分子動力学 (MD) シミュレーションにより、多形の熱力学的性質をミクロな視点から捉えなおすという方法が非常に有効であると考えられる。

MD 計算を行うにあたっては、原子間の相互作用を記述するための原子間相互作用モデルが重要となる。過去の研究において、半経験的に得られたものや CO_3^{2-} イオンに分子軌道計算を適用して得られたものなど、いくつかのモデルが提案されているが、多形間の安定関係を考察するにはより高精度なモデルが必要である。本研究では結晶についての非経験的電子状態計算に基づいて新たな原子間相互作用パラメーターを導出した。

得られたパラメーターモデルを用いて、炭酸カルシウム多形を考える上で重要な 3 種の相転移(1) calcite の高温における CO_3 の回転をとまなう相転移、(2)高圧において準安定的におこる calcite- CaCO_3 -II 間の相転移、および(3) aragonite に関連する相転移に関して分子動力学シミュレーションを行い、それぞれの相関係や転移機構に関して考察した。

原子間相互作用パラメーター

本研究においては、calcite 結晶構造の電子状態計算によっていくつかの構造パラメーターに対するエネルギー面を求め、得られたエネルギー面に 2 体原子間ポテンシャル関数をフィッティングすることで、各パラメーターを最適化した。2 種類の近似法を適用して電子状態計算を行い、イオンの部分電荷を変化させてフィッティングすることにより、それぞれ高温および高圧条件下 (aragonite を含む) でのシミュレーションに適した 2 種のパラメーターセットを得た。このようにして得られたパラメーターを用い、calcite および aragonite の MD 計算を行った。

結果と考察

(1)高温における CO_3 の回転をとまなう相転移

1atm, 1GPa および 2GPa までの各圧力において、300K から 1500K の温度範囲で calcite の MD 計算を行った結果、高温において以下のようなメカニズムにしたがって $R\bar{3}c$ から $R\bar{3}m$ への相転移が進行することが判明した。

1atm: 温度が上昇するにしたがって CO_3 の振動が大きくなり、1250K 以上では“バリア”を乗り越えて $\pm 60^\circ$ 回転できるようになる。これにより対称性が $R\bar{3}m$ となるとともに、構造パラメーターの熱膨張率が不連続的に変化する。

高圧下: CO_3 の振動が温度上昇とともに大きくなり、1GPa では 1350K, 2GPa では 1450K で $\pm 120^\circ$ の回転をするようになる。これによって体積が不連続的に変化して 1 次の相転移がおこるが、 CO_3 の方向は変化しないためこの段階では対称性は変わらない。さらに温度が上昇すると CO_3 はもとの位置から $\pm 60^\circ$ 回転した位置にも局在するようになる。

り、2次の相転移により対称性が $R\bar{3}m$ となる。このとき CO_3 の向きは時間とともに変化する。

すなわち、この相転移は1atmのときは1次であるが、高圧下においては空間群 $R\bar{3}c$ を変えずにおこる1次の相転移と、 $R\bar{3}c$ - $R\bar{3}m$ 間でおこる2次の相転移の2段階からなるという結果になった。

(2)高圧における calcite- CaCO_3 -II 間の相転移

300K から 800K の各温度に対して、1atm から 9GPa の圧力において MD 計算を行った結果、約 8GPa 付近で calcite- CaCO_3 -II 間の相転移が再現できた。300K においては、この転移は明確な体積の圧縮をともなう1次の相転移であり、このとき両相の相境界 dP/dT は負の傾きをもつ。温度が上昇するに従ってその傾きはなだらかになり、700K 付近ではほぼ0から正の傾きに転じる結果となった。この相転移は三方晶系から単斜晶系への対称性の低下を伴うため、calcite の等価な3つの結晶学的方位のうち1方向が非等価になる。相転移圧のすぐ下の圧力においては、非等価になる方位の時間的な入れ替わりがみられ、この傾向は温度が高くなるほど顕著になる。相境界の傾きが温度によって変化するの、このような方位の入れ替わりが原因となっている可能性がある。

(3)aragonite の MD シミュレーション

aragonite を初期構造として MD 計算を行った結果、300K, 1atm で空間群 $P6_322$ をもつ天然では報告例のない六方晶系の構造が出現した。この構造においては、 CO_3 が aragonite 構造から 30° 回転し、Ca イオンは calcite と同じく酸素の6配位となる。ただし CaO_6 八面体は calcite のものに比べて大きくひずんでおり、この構造が天然で出現しにくいのはそれによるエネルギー増加のためであると思われる。この構造と aragonite の構造を比べると、 CO_3 の向きが異なるがイオンのパッキングは同じである。そのため、この構造は aragonite の準安定領域における形成や三連双晶の形成に際して前駆物質となっている可能性がある。

以上のように、非経験的電子状態計算に基づく原子間相互作用モデルを用いて分子動力学シミュレーションを行うことにより、2種類の炭酸カルシウムの相転移を再現してそのメカニズムについて新たな解釈を加えた。さらに新たな六方晶系の構造が存在する可能性を見出し、この構造が aragonite の準安定領域での形成において重要であることを示した。

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文は、炭酸カルシウム (CaCO_3) の構造や多形間の相転移を計算機シミュレーションによって再現し、その相関係を検討したものである。炭酸カルシウムは、calcite や aragonite として広く天然に産する以外にも CaCO_3 -II ~ V などの数多くの多形をもち、その多形関係 (polymorphism) は複雑である。また aragonite は、高圧で安定な多形でありながら、常圧でも低温の地表近くの堆積物に普通に見られたり、貝殻・真珠・珊瑚といった生物起源物質の主要構成鉱物でもある。すなわち、これら CaCO_3 多形間の安定関係や生成条件を明らかにすることは、地球科学や無機物質科学のみならず生命科学の分野においても重要な課題である。本論文では、このような CaCO_3 多形間の相関係に関して、分子動力学 (MD) 法により多形の熱力学的性質をミクロな視点から捉えなおすという、新たなアプローチを用いている。

MD 計算では原子間の相互作用を記述するための原子間相互作用モデルが重要である。過去の研究においては、半経験的に得られたモデルや CO_3^{2-} イオンに分子軌道計算を適用して得られたモデルが採用されていた。それに対して、 CaCO_3 多形間の安定関係を考察するためのより高精度なモデルを得るために、本論文では、結晶についての非経験的電子状態計算に基づいて新たな原子間相互作用パラメーターを導出した。すなわち、calcite 結晶構造の電子状態計算によっていくつかの構造パラメーターに対するエネルギー面を求め、得られたエネルギー面に2体原子間ポテンシャル関数をフィッティングすることで、各パラメーターを最適化した。

こうして得られたパラメーターモデルを用いて、炭酸カルシウム多形を考える上で重要な3種の相転移、① calcite の高温における CO_3 の回転をともなう相転移、② 高圧において準安定的におこる calcite- CaCO_3 -II 間の相転移、および③ aragonite に関連する相転移に関して分子動力学シミュレーションを行い、それぞれの相関係や転移機構に関して考察した。その結果、①では、この相変化が常圧では1次の相転移であるが、高圧下においては空間群を変えずに起こる1次の相転移を経て、その後で高温型に2次の相転移を起こす、2段階の相転移からなるということがわかった。②では、この相転移が明確な体積の圧縮をともなう1次の相転移であることがわかり、両相の相境界 dP/dT が常温においては負の傾きをもつが

温度が上昇するに従ってその傾きはなだらかになり、700K 付近で正の傾きに転じることがわかった。さらに③では、新たな六方晶系の構造が存在する可能性を見出し、この構造が aragonite の準安定領域での形成において重要であることを示した。

以上のように、本学位申請論文は、非経験的電子状態計算に基づく原子間相互作用モデルを用いて分子動力学シミュレーションを行うことにより、炭酸カルシウム多形の相関係を考える上で新しい重要な知見を与えたものとして評価できる。よって、本論文は、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。なお、主論文および参考論文に報告されている研究実績を中心とし、これに関連した研究分野について諮問した結果、合格と認めた。