

Title	Athermal Phase Transformations of Germanate Pyroxenes under High-Pressure Condition
Author(s)	服部, 高典
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169165
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	はつ どり たか のり 服 部 高 典
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 5 2 0 3 号
学位授与年月日	平成12年3月24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	Athermal Phase Transformations of Germanate Pyroxenes under High-Pressure Condition (ゲルマン酸塩輝石の高圧下における非熱活性相変態)
論文審査委員	(主査) 教授 山中 高光 (副査) 教授 河原崎修三 教授 武居 文彦 助教授 小野寺昭史 東北大学理工学研究科助教授 工藤 康弘

論 文 内 容 の 要 旨

原子の拡散が極度に抑制されるような低温、高圧下における鉱物の相変態機構と、そのきっかけを調べるために、 FeGeO_3 単射輝石 (空間群: $C2/c$) の相変態過程と変態前の前駆現象を、X線回折法を用い、結晶構造の立場から調べた。

FeGeO_3 単射輝石は、常温下約13GPaにおいて、可逆的に高圧相 FeGeO_3 (II) に相変態した。この過程は、今まで高温高圧下で見られた分解反応とは異なっており、常温下において原子拡散が極度に抑制されたために、異なる相変態パスを経て、生じたものと思われる。高圧相の構造解析を行った結果、その構造は初期構造と大変類似しており、歪んだ六方最密充填 (HCP) の酸素配列および輝石構造と同じ陽イオン配列をもつものであった。回収試料の電子顕微鏡観察において、原子拡散に伴う組織変化が見られないことから、相変態が無拡散機構で起こったことを示唆する。これらの結果と、常圧相と高圧相の結晶構造の比較から、常温高圧下で見られた、 FeGeO_3 単射輝石から FeGeO_3 (II) への相変態は、マルテンサイト機構によって起こったことが示された。このことから一般に、原子拡散が抑制されるような温度圧力条件下において、準安定的に加圧された相は、拡散を伴う変態より、むしろ剪断機構によって高圧相へ相変態することが分かった。

一方、常温下で準安定的に加圧された相の安定性は、熱力学的自由エネルギーの観点からは、理解不可能である。今回、結晶構造の幾何学的安定性に着目し、準安定的に加圧された相の相変態のきっかけを結晶構造の観点から調べた。前述の相変態において、相変態前の前駆的な結晶構造の変化を捕らえるため、 FeGeO_3 輝石の8.2GPaまでの高圧単結晶構造解析を行った。約4.5GPaまでの圧力範囲において、 FeGeO_3 輝石構造の四面体鎖中の Ge-O 結合距離に変化は見られず、Ge-O-Ge 角の顕著な減少が見られた。しかしながら、約4.5GPa から相変態点近傍の圧力範囲において、Ge-O-Ge 角の減少は、見られず、むしろ Ge-O 結合距離の顕著な減少が見られた。分子軌道計算により、Ge-O 結合距離、Ge-O-Ge 角変化にともなう GeO_4 四面体の歪みエネルギーを調べた結果、高圧下で見られた Ge-O 結合距離の顕著な減少が、四面体のエネルギー的不安定化に寄与することが分かった。このことから、高圧下における GeO_4 四面体の局所的な不安定化が、 FeGeO_3 輝石の高圧相への転移を引き起こすことが分かった。一般に、熱励起が不十分な温度条件下において、加圧に伴う結晶構造中の局所ユニットのエネルギー的不安定化が、準安定的に加圧された相の相変態を引き起こすことが示された。

論文審査の結果の要旨

X線や放射光を利用し、高圧回折実験から、鉍物の高圧相転移機構を調べた。熱的に不活性な状態では剪断機構が支配的で、拡散を伴わない積層移動により、高密度相へ転移することを明らかにし、常温高圧における鉍物の相転移の統一的理解を提案した。

以上の結果から博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。