



Title	The anharmonic thermal properties under extreme conditions of VIII and Ib group transition metals
Author(s)	奥部, 真樹
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45097">https://hdl.handle.net/11094/45097</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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	奥 部 真 樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 8 4 2 4 号
学位授与年月日	平成 16 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	The anharmonic thermal properties under extreme conditions of VIII and Ib group transition metals (高温高圧下におけるVIII及びIb遷移金属元素の非調和熱振動特性)
論文審査委員	(主査) 教授 山中 高光 (副査) 岡山大学教授 伊藤 英司 教授 河原崎修三 教授 土山 明 助教授 吉朝 朗

#### 論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属VIII族に属する Ni, Pd, Pt と Ib 族の Cu, Ag, Au 元素は、その物理的・化学的性質から様々な用途に使われている。またこれらの物質は広範囲の温度圧力領域にわたって安定であることから、地球内部物質学における高圧力実験の圧力指標として用いられてきた。しかしこれらの金属元素は低温での物性については過去多くの研究がなされているが、高温下における格子振動特性、特に熱的特性に強く影響する非調和性に関する研究は殆どなされていない。また非調和性の直接表現である熱膨張の圧力変化に関する実験情報は殆ど無い。本研究では、X線吸収分光 (XAFS) 法を用いてVIII族 (Ni, Pd, Pt) と Ib 族 (Cu, Ag, Au) 遷移金属の高温高圧下に於ける原子の非調和熱振動特性の検討を行った。

実験は、放射光を用いて、0、6、9、14 GPa の圧力下、300~1000 K の温度圧力領域において XAFS 測定を行った。XAFS 法は 2 体間の局所構造情報を得るのに非常に有効な方法であり、非調和 2 体間有効ポテンシャルを得ることができる。圧力発生装置には Paris-Edinburgh Press と Cubic-Press (SMAP) を使用、温度モニターには熱電対、圧指標には NaCl を用いた。

実験・解析の結果、得られた EXAFS Debye-Waller 温度因子より、Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au の非調和有効 2 体間ポテンシャルを決定できた。ポテンシャルパラメータの比較より Ib 族はVIII族より大きな非調和性を持つことが分かった。また Pt と Au については高圧下に於ける非調和有効 2 体間ポテンシャルを決定し、圧力の上昇に従いポテンシャルが硬く (ポテンシャル幅が狭く) なっていく傾向が得られた。また得られた結果を用い、求めた熱膨張率を比較することで、非調和性の圧力変化の検討を行った。

本研究より得られた結果の応用として、実験より得られたパラメータを XAFS 理論によって展開することで、XAFS による高温高圧下での金スケールを提案した。広範囲の温度圧力領域に渡るスケール構築のための、過去様々な議論が繰り返されてきた手法とは異なる新しいアプローチを提案した。これにより、マントルダイナミクスを考える上で重要な物質の高温高圧下に於ける相転移境界位置の研究結果の食い違いが、高圧力スケールの見積り不確かさに起因する可能性を示した。また、XAFS 法による温度圧力同時決定法のアイディアの提案も行った。この方法は温度と圧力が同時に決定でき、非常に有効かつ画期的な方法である。

## 論文審査の結果の要旨

金属元素は低温での物性については多くの研究がなされているが、高温・高圧下における格子振動特性、特に非調和熱振動に関する研究は殆どなされていない。高温、高圧条件ではそれらは摂動として無視できない。本博士論文では、放射光を用いた X 線吸収分光 (XAFS) 法を用いてⅧ族 (Ni, Pd, Pt) と Ib 族 (Cu, Ag, Au) 遷移元素金属について、高温高圧下に於ける原子の非調和熱振動特性の検討を行った。高圧発生装置に電気抵抗加熱装置を挿入し高圧・高温条件下で原子変位を最高 14 GPa の圧力、1000 K までの温度と圧力領域で温度・圧力を変数にして XANES、EXAFS スペクトル解析を行った。XAFS 法は局所構造を直接観察できる利点を生かし、非調和項を加味した有効 2 体間ポテンシャル関数を用いて、EXAFS Debye-Waller 温度因子を決定した。ポテンシャルパラメータの比較より Ib 族はⅧ族より大きな非調和性を持つことを明らかにした。圧力の上昇に伴い振動ポテンシャルウェルが深くなり、原子変位が律速される状況を説明した。さらに同一元素族で周期間での熱膨張率や融点などの特性の違いを原子の非調和熱振動から明らかにした。

これらの XAFS 手法を用いた応用例として、高圧実験で圧力測定に一般に内部標準物質として使用される Au の圧力スケールの高温領域での精度について議論した。従来報告されているスケールの見直しと、実験温度、圧力決定の新しいアプローチを提案した。マントルダイナミクスを考える上で重要な物質の高温高圧下に於ける相転移境界から想定される境界層と地震波実験から想定される境界との矛盾に関して、圧力スケールの見積りへの不確かさに起因する可能性を示した。

以上のように本論文は放射光を利用した XAFS 法を用いてⅧ族 (Ni, Pd, Pt) と Ib 族 (Cu, Ag, Au) 遷移金属元素の高温高圧の極端条件下での原子の非調和熱振動を解明し熱特性を説明した。従来高圧実験で圧力測定に一般に使用される Au の圧力スケールの見直しを提唱し、さらに実験結果をマントル科学の解釈に応用した。最も基本的な物質の圧力・熱特性に具体的な描像を与えたものとして高く評価し得るものであり、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。