Osaka University Knowledge Archive

Title	Structural changes in fourfold coordinated liquids at high pressure
Author(s)	有馬, 寛
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47673
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【85】

氏　　名	有馬　寛（ありま　ひろし）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２０８９４　号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年３月 23 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	Structural changes in fourfold coordinated liquids at high pressure （四配位結合液体における高圧下での構造変化）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　土山　　明 （副査） 教　授　近藤　　忠　　教　授　川村　　光　　助教授　大高　　理 教　授　吉朝　　朗

論 文 内 容 の 要 旨

四配位結合液体における圧力誘起局所構造変化についての知見をえるために液体ゲルマン酸塩と液体ヨウ化銀の短距離構造を放射光を用いた高温高圧下でのＸ線吸収法およびＸ線回折法によって調べた。

ゲルマン酸塩についてはＸ線吸収法により 10 GPa、1500 K までの温度圧力領域における第一近接 Ge-O 結合距離の圧力変化を調べた。$Li_2Ge_4O_9$ 組成と $SrGeO_3$ 組成のどちらの液体においても 4 GPa 以上で６配位構造が安定となった。$Li_2Ge_4O_9$組成液体では 3 GPa 前後での約 1 GPa の狭い圧力範囲で４配位から６配位構造への急激な構造変化が起こった。また、６配位構造中の Ge-O 原子間距離の圧縮率は結晶相中での値よりも大きな値であった。$SrGeO_3$ 組成液体においても 3 GPa あたりで急激な原子間距離の変化が観察された。これらの液体ゲルマン酸塩のネットワーク構造は常圧下で異なる重合度をもつが、６配位構造が安定となる圧力領域はどちらの液体でも同じ 4 GPa であったことから Ge 原子周りの圧力誘起局所構造変化に共存する陽イオンが及ぼす影響は小さい可能性が考えられる。

液体ヨウ化銀についてはＸ線吸収法とＸ線回折法を用いて 6 GPa、1000 K までの温度圧力領域において局所構造の変化を調べた。Ｘ線構造因子と XANES パターンの圧力変化より、液体ヨウ化銀の局所構造は常圧での zincblende 的な短距離秩序から高圧で rocksalt 的な短距離秩序へと変化することがわかった。第一近接 I-Ag 結合距離は 2 GPa までは加圧とともに増加し、2 GPa 以上では加圧により単調に減少した。2 GPa 以上では rocksalt 的な短距離秩序が安定な構造であると考えられる。また、液相と固相での I-Ag 結合距離を比較した結果、液体 AgI の高圧での局所構造は rocksalt 的ではあるが配位数は６よりも小さいことがわかった。

本研究の結果は四配位結合液体が液相における多形を示す有力な候補物質であるとする近年の理論的背景に矛盾しない結果である。本研究における液体ゲルマン酸塩の構造変化は酸化剤として B_2O_3 を加えた系の結果であり、B_2O_3 が局所構造変化に及ぼす影響は未だ不明である。しかし、ゲルマン酸塩、ヨウ化銀のどちらにおいても液相中における異なる局所構造の存在が実験的に明らかになったことから、液相中での構造変化は緩やかに（連続的に）起こるとする従来の認識は再考する必要がある。特に、$Li_2Ge_4O_9$ 組成液体では約 1 GPa 以内で構造変化が完了していることから実験における温度分布、圧力分布を考慮すると一次の構造相転移の可能性も考えられる。

論文審査の結果の要旨

有馬寛氏は、四配位結合液体における圧力誘起局所構造変化についての知見をえるために液体ゲルマン酸塩と液体ヨウ化銀の短距離構造を放射光を用いた高温高圧下でのX線吸収法およびX線回折法によって調べた。

ゲルマン酸塩についてはX線吸収法により 10 GPa、1500 K までの温度圧力領域における第一近接 Ge-O 結合距離の圧力変化を調べた。$Li_2Ge_4O_9$ 組成と $SrGeO_3$ 組成のどちらの液体においても 4 GPa 以上で6配位構造が安定となった。$Li_2Ge_4O_9$ 組成液体では 3 GPa 前後での約 1 GPa の狭い圧内範囲で4配位から6配位構造への急激な構造変化が起こった。また、6配位構造中の Ge-O 原子間距離の圧縮率は結晶相中での値よりも大きな値であった。$SrGeO_3$ 組成液体においても 3 GPa あたりで急激な原子間距離の変化が観察された。これらの液体ゲルマン酸塩のネットワーク構造は常圧下で異なる重合度をもつが、6配位構造が安定となる圧力領域はどちらの液体でも同じ 4 GPa であったことから Ge 原子周りの圧力誘起局所構造変化に共存する陽イオンが及ぼす影響は小さい可能性が考えられる。

液体ヨウ化銀についてはX線吸収法とX線回折法を用いて 6 GPa、1000 K までの温度圧力領域において局所構造の変化を調べた。X線構造因子と XANES パターンの圧力変化より、液体ヨウ化銀の局所構造は常圧での zincblende 的な短距離秩序から高圧で rocksalt 的な短距離秩序へと変化することがわかった。第一近接 I-Ag 結合距離は 2 GPa までは加圧とともに増加し、2 GPa 以上では加圧により単調に減少した。2 GPa 以上では rocksalt 的な短距離秩序が安定な構造であると考えられる。また、液相と固相での I-Ag 結合距離を比較した結果、液体 AgI の高圧での局所構造は rocksalt 的ではあるが配位数は6よりも小さいことがわかった。

本研究の結果は四配位結合液体が液相における多形を示す有力な候補物質であるとする近年の理論的背景に矛盾しない結果である。本研究における液体ゲルマン酸塩の構造変化は酸化剤として B_2O_3 を加えた系の結果であり、B_2O_3 が局所構造変化に及ぼす影響は未だ不明である。しかし、ゲルマン酸塩、ヨウ化銀のどちらにおいても液相中における異なる局所構造の存在が実験的に明らかになったことから、液相中での構造変化は緩やかに（連続的に）起こるとする従来の認識は再考する必要がある。特に、$Li_2Ge_4O_9$ 組成液体では約 1 GPa 以内で構造変化が完了していることから実験における温度分布、圧力分布を考慮すると一次の構造相転移の可能性も考えられる。

上記のように、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。