

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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	あり 有	ま 馬	ひろし 寛
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。Li₂Ge₄O₉ 組成と SrGeO₃ 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。Li₂Ge₄O₉ 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。SrGeO₃ 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 B₂O₃ を加えた系の結果であり、B₂O₃ 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、Li₂Ge₄O₉ 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。Li₂Ge₄O₉ 組成と SrGeO₃ 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。Li₂Ge₄O₉ 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。SrGeO₃ 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 B₂O₃ を加えた系の結果であり、B₂O₃ 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、Li₂Ge₄O₉ 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。