

学 位 論 文 題 名

Structure and Properties of Liquid Alkali-Mercury Alloys

(アルカリ金属-水銀合金液体の構造および物性)

学位論文内容の要旨

水銀は、常温で唯一の単原子液体であり、その物性において様々な特異性を示すことから、研究対象として非常に興味深い。さらに水銀合金は、液体状態においても数多くの特異性を有することが報告されてきている。中でも、水銀-1族 (アルカリ金属) 合金液体は、さまざまな電子的性質および熱力学的性質において特異性を示すことが知られている。特に、電気抵抗、熱電能、密度、磁化率などについては、組成依存性および温度依存性において顕著な変化を示すことが報告されている。これらの物性の組成依存性について、理想的な混合系からの偏倚が特に著しい領域が、アルカリ濃度の数atomic % (以下at.%) の希薄濃度域および50~60 at.% の中間濃度域において集中している。したがって、希薄領域から中間濃度域にわたって液体の微視構造に変化が起っていることが示唆される。

一方、固体の構造において、アルカリ金属-水銀合金は様々な化学量論組成で金属間化合物を形成し、さらに水銀クラスターを形成することが報告されている。同様なクラスター形成を固相で示す系としてアルカリ金属-鉛合金があり、その液体状態においてポリアニオンと呼ばれるクラスターが存在することが知られている。このアルカリ金属-鉛合金系については、液体構造におけるポリアニオン形成が顕著な物性異常を引き起こしていることが明らかになりつつある。これに対して、アルカリ金属-水銀合金液体についての構造に関する情報は、十分に得られておらず、物性との関連についても未解明な点が非常に多い。

そこで、本研究では、アルカリ金属-水銀合金液体の構造に関する知見を定量的に得ることにより、液体構造と物性の特異性との関連を明らかにすることを目的とした。構造と密接に関連がある物理量である圧縮率による議論を可能とするため、Hg-Rb合金液体中における音速の測定を実施した。さらに、構造解析の手段としてX線吸収分光法を使用し、Hg-Rb合金液体を対象に局所構造解析を実施した。また、液体全領域の構造解析として、Hg-Rb合金液体の中性子回折実験を実施した。

本論文の構成は以下のようになっている。

第1章では、本研究の目的について述べ、水銀-アルカリ合金液体に関して従来得られている物性について概観した。また、それらの物性において示される特異性に関して、提唱されている構造モデルについて言及した。

第2章では、液体構造の議論に必要な動径分布関数および構造因子に関する理論について述べた。また、液体構造の特徴とモデルについて言及した。この構造因子および動径分布関数を実験的に得る手段として本研究で使用した中性子回折の原理および実験手法について説明した。さらに、局所構造解析としてのX線吸収分光法について、実験原理および解析手段を解説した。

第3章においては、液体構造解析と密接に関連し、またインプットパラメータとして重要な物理量について議論した。まず、純粋状態の原子容積の実験と理論解析について述べた。また、水銀-アルカリ合金液体の原子容積の実験値について、系統的な解析を実施し整理した。これにより、部分モル体積の組成依存性から大きな電荷移動効果が水銀-アルカリ系全体にわたり推定された。さらに、液体構造の長波長極限と密接に関連する圧縮率を評価するため、Hg-Rb合金液体中における超音波の音速測定を実施した。得られた圧縮率の組成依存性から、Rb濃度の希薄な領域(0~20at.%)、中間領域(20~80at.%)およびより高濃度な領域(80~100at.%)において特徴的な液体構造が存在する可能性を明らかにした。

第4章では、X線吸収分光法によるHg-Rb合金液体の局所構造解析について述べた。X線吸収分光法とは、試料中の元素に特有の吸収エネルギーをもつX線を照射し、その吸収度から対象元素周囲の局所的な構造に関する情報を得る実験法である。本研究では、RbのK吸収端、Hgの L_1 および L_3 吸収端についてEXAFS解析を実施した。その結果、Rb濃度の比較的高い領域(35~70at.%Rb)では、Rb-HgおよびHg-Hgの平均原子間距離がそれぞれ、 $3.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ および $2.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であることが判明した。得られた原子間距離について、固体における構造情報と比較することにより、HgRb合金液体中の Hg_4 クラスターの存在が示唆された。また、濃度を変えても、平均原子間距離の値が変化しないことから、比較的安定な構造を形成していることが推測された。

第5章では、中性子回折実験によるHg-Rb合金液体の構造解析について述べた。中性子回折を用いることにより、EXAFSで得られる情報よりも長距離範囲の平均構造に関する情報を得ることができる。本研究では、Rb濃度の希薄な領域を含む全組成域において、Hg-Rb合金液体の中性子回折実験を実施した。得られた構造因子から、Rb濃度の中間領域(20~80at.%)においてポリアニオン形成合金に特有の“pre-peak”が弱くではあるが、存在することが判明した。より詳細な情報を得るため、Reverse Monte Carlo法により、中性子回折実験で得られた全構造因子から各原子種の相関をあらわす部分動径分布関数を抽出した。得られたHg-Hg、Hg-Rb、Rb-Rb間の部分動径分布関数のピーク位置から、最近接原子間距離を算出した。ピーク位置の組成変化から、Rb濃度の20at.%以下の領域では、Hg-Rb原子間距離が $3.1 \text{ \AA}$ と非常に近距離にピークがあらわれ、RbからHgへの電荷移動が生じている事を示唆する結果となった。また、この領域の原子配置を可視化することにより、アルカリ金属濃度の希薄な領域における溶媒和構造の存在が支持された。一方、Rb濃度が30at.%よりも濃い領域においては、Hg-Hg原子間距離が減少しHg-Rb原子間距離が増加することが判明した。これは、EXAFS構造解析によって得られた結果を支持する結果となっており、HgポリアニオンとRbカチオンが混在した構造の存在が示唆される。

最後に、第6章で本研究のまとめを行った。圧縮率の組成依存性の議論から、Hg-Rb合金液体の構造が3つの組成領域において異なっていることを示した。また、構造解析の結果により、Rb濃度の希薄領域においては、Rbの周囲にHgが溶媒和する構造の存在を明らかにした。さらに、Rb濃度の中間領域においてHgポリアニオンの存在を示唆した。これにより、アルカリ金属-水銀合金液体における特異な物性の組成依存性を説明する構造モデルを微視的な液体構造解析の立場から提案した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	武田	定
副査	教授	井川	駿一
副査	教授	日夏	幸雄
副査	助教授	伊丹	俊夫

学位論文題名

Structure and Properties of Liquid Alkali-Mercury Alloys

(アルカリ金属-水銀合金液体の構造および物性)

アルカリ金属-水銀合金液体は、さまざまな電子的性質および熱力学的性質において特異性を示すことが知られている。特に、電気抵抗、熱電能、密度、磁化率などについては、組成依存性および温度依存性において顕著な変化を示すことが報告されている。これらの物性の組成依存性について、理想的な混合系からの偏倚が特に著しい領域が、アルカリ濃度の数atomic % (以下at.%) の希薄濃度域および50~60 at.% の中間濃度域において集中している。このような挙動を示す要因として、液体構造との関連が示唆される。しかし、アルカリ金属-水銀合金液体についての構造に関する情報は、十分に得られておらず、物性との関連についても未解明な点が非常に多い。

そこで本研究では、アルカリ金属-水銀合金液体の構造に関する知見を定量的に得ることにより、液体構造と物性の特異性との関連を明らかにすることを目的とした。構造と密接に関連のある物理量である圧縮率による議論を可能とするため、Hg-Rb合金液体中における音速の測定を実施した。さらに、構造解析の手段としてX線吸収分光法を使用し、Hg-Rb合金液体を対象に局所構造解析を実施した。また、液体全領域の構造解析として、Hg-Rb合金液体の中性子回折実験を実施した。

本論文の構成は以下のようになっている。

第1章では、本研究の目的について述べ、水銀-アルカリ合金液体に関して従来得られている物性について概観した。また、それらの物性において示される特異性に関して、提唱されている構造モデルについて言及した。

第2章では、液体構造の議論に必要な動径分布関数および構造因子に関する理論について述べた。また、液体構造の特徴とモデルについて言及した。この構造因子および動径分布関数を実験的に得る手段として本研究で使用した中性子回折の原理および実験手法について説明した。さらに、局所構造解析としてのX線吸収分光法について、実験原理および解析方法を解説した。

第3章においては、液体構造解析と密接に関連し、また構造解析のパラメータとして重

要な物理量について議論した。まず、純粋状態の原子容積の実験と理論解析について述べた。また、水銀-アルカリ合金液体の原子容積の実験値について、系統的な解析を実施し整理した。これにより、部分モル体積の組成依存性から大きな電荷移動効果が水銀-アルカリ系全体にわたり推定された。さらに、液体構造因子の長波長極限と関連付けられる圧縮率を評価するため、Hg-Rb合金液体中における超音波の音速測定を実施した。得られた圧縮率の組成依存性から、Rb濃度の希薄な領域（0～20at.%）、中間領域（20～80at.%）およびより高濃度な領域（80～100at.%）においてそれぞれ特徴的な液体構造が存在する可能性を明らかにした。

第4章では、X線吸収分光法によるHg-Rb合金液体の局所構造解析について述べた。組成の異なる試料について、RbのK吸収端、Hgの L_1 および L_3 吸収端についてEXAFS解析を実施した。その結果、Rb濃度の比較的高い領域（35～70at.%Rb）では、Rb-HgおよびHg-Hgの平均原子間距離がそれぞれ、 $3.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ および $2.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であることが判明した。得られた原子間距離について、固体における構造情報と比較することにより、Hg-Rb合金液体中の Hg_4 クラスターの存在が示唆された。

第5章では、中性子回折実験によるHg-Rb合金液体の構造解析について述べた。実験により得られた構造因子から、Rb濃度の中間領域（20～80at.%）においてポリアニオン形成合金に特有の“pre-peak”が存在することが判明した。より詳細な情報を得るため、Reverse Monte Carlo法により、実験で得られた全構造因子から、各原子種の相関をあらわす部分動径分布関数を抽出した。得られた部分動径分布関数のピーク位置の組成変化から、Rb濃度が20at.%以下の領域では、Hg-Rb原子間距離が非常に接近した値となり、RbからHgへの電荷移動が生じている事を示唆する結果となった。また、この領域の原子配置を可視化することにより、アルカリ金属濃度の希薄な領域における溶媒和構造の存在が支持された。一方、Rb濃度が30at.%よりも濃い領域においては、Rb濃度希薄領域よりもHg-Hg原子間距離は減少し、Hg-Rb原子間距離は増加することが判明した。得られた原子間距離は、EXAFS構造解析によって得られた結果を支持する結果となっており、HgポリアニオンとRbカチオンが混在した構造の存在が示唆された。

最後に、第6章で本研究のまとめを行った。

このように、著者は、その構造に関する知見がほとんど得られていないアルカリ金属-水銀合金液体の中で、特にHg-Rb合金液体を取り上げ、この合金液体が示す特異な物性の組成依存性を説明する構造変化を、X線吸収分光法や中性子散乱法を用いた微視的構造解析などにより解明した。この成果は、アルカリ金属-水銀合金液体の特異な物性の組成依存性の要因となる微視的構造の研究分野に大いに貢献するものとして高く評価される。本論文の一部は、国際的に権威のある学術雑誌に4報の論文として公表されている。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。