

液体ジャーマネートの圧力誘起配位数変化に対する化学組成の影響

Effect of Chemical Composition on the Pressure-induced Local Structural Change in Liquid Germanate

大高 理、有馬 寛¹⁾ 吉朝 朗²⁾ 片山芳則³⁾

Osamu OHTAKA, Hiroshi ARIMA, Akira YOSHIASA, Yoshinori KATAYAMA

¹⁾大阪大学 ²⁾熊本大学 ³⁾原子力機構

ジャーマネート液体の高温高压 XAFS 実験を行い、一気圧では 4 配位 (GeO₄ 四面体) を基本構造とする液体が、特定の狭い圧力範囲で 4 から 6 への配位数変化を起こし、この液体中での転移圧力が、結晶相に比べ、化学組成にあまり依存しないことを見出した。

キーワード : XAFS、高压液体、ジャーマネート、配位数変化

1. 目的 SrGeO₃ や CaGeO₃ などの化学組成が異なるジャーマネート液体の高压 EXAFS 実験を行い、圧力誘起の局所構造変化に化学組成の違いが与える影響を調べる。我々は、SPring-8 の BL14B1 において、地球内部の主要構成物であるシリケートのアナログ物質である、ジャーマネートについて、その融体の高压下での EXAFS 実験を行ってきた。現在までに、Li₂₀-4GeO₂ 組成の融体では約 3GPa で Ge-O 間の局所構造変化 (4 から 6 への配位数変化) が急激に起こることを明らかにしている^(1,2)。一般に結晶相では化学組成の違いにより、配位数変化を伴う構造相転移の転移圧力が大きく変わることが知られている。しかし、最近の研究により我々は、液体中では、化学組成の違いが局所構造変化 (配位数変化) に与える影響が少ないという実験結果を得ており⁽³⁾、本申請課題によってより詳しい議論を行う。

2. 方法 ガスフロー型イオンチェンバー 2 台を BL14B1 に既設のダイヤ型プレス (SMAP180) の前後に設置し、高温高压 XAFS 実験を行った。SrGeO₃ 組成のジャーマネート試料を 1 から 10GPa までの高压下で融解させ、XAFS 測定を行い、XANES および EXAFS 解析から局所構造変化が起こる圧力領域を決定した。また、回収試料の電顕観察並びに EPMA 分析により、高压液相の化学組成、化学反応の有無を調べた。

3. 研究成果 予定していた圧力領域でのジャーマネート液体の XAFS データを測定することができた。2 から 4GPa の圧力範囲で、ゲルマニウムに対する酸素の配位数が 4 から 6 に変化することが確認された。この実験の難しい点に、高温でのジャーマネートの還元反応がある。今回も、測定中に還元反応が進行し、高压下で急冷した試料ならびに脱圧回収後の試料に金属ゲルマニウムが認められた。回収試料の EPMA による組成分析では、この還元反応に伴って、SrGeO₃ からエンドメンバーの Ge まで認められたことから、高温高压液体中で組成のばらつきが起こっていたと考えられる。

4. 結論・考察 高温下での還元反応による化学組成のばらつきが起こっていたにも関わらず、2 から 4GPa の狭い圧力範囲で配位数変化が認められた今回の実験結果は、「液体中では化学組成の違いが局所構造変化 (配位数変化) に与える影響が少ない」との考えを支持するものである。今後の課題は、還元反応を抑えることで、化学組成を制御した上での測定を行いたい。また、圧力誘起配位数変化に伴う、粘性などの物性変化との関連も調べたい。

5. 引用(参照)文献等

- (1) O. Ohtaka, H. Arima, H. Fukui, W. Utsumi, Y. Katayama, and A. Yoshiasa, Phys. Rev. Lett. 92, 155506 (2004).
- (2) 大高理、日本結晶学会誌, 48, 86 (2006).
- (3) H. Arima, O. Ohtaka, T. Hattori, Y. Katayama, W. Utsumi, A. Yoshiasa, J. Phys. Condensed Matter, 19, 076104 (2007).