

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	坂上貴尋
審査委員	主査 瀧崎 員弘 副査 武部 博倫 副査 尾崎 良太郎 副査 尾原 幸治

論文名 常圧下における ZI_4 ($Z=Sn, Ge$) 液体構造

審査結果の要旨

圧力誘起による ZI_4 ($Z = Sn, Ge$) 液相間の転移 (液-液転移) 現象に関する研究が行われている。液体 SnI_4 系では液-液転移臨界点の存在が初めて実験的に示唆された。 GeI_4 系でも液-液転移が発現することが期待されている。 SnI_4 の液相間転移現象のメカニズムには四面体分子特有の分子配向が関連していると考えられている。結晶中では最近接分子対は四面体底面を向かい合わせた type-1 配向をとるが、結晶が融解すると、一方の四面体分子の頂点が他方の分子の底面に向く、type-2 配向をとることができる。type-2 配向では、異なる分子に属するヨウ素間の距離が type-1 配向の場合にとれる距離より短い。加圧によって、この距離はさらに短くなり、ある距離以下に達すると分子重合が誘起されるであろう。この type-2 配向をもとにした分子重合こそが液-液転移を起こすためのトリガーであると考えるのは自然である。

加圧による液体の構造変化を議論するためには常圧液体の構造を明確にしておく必要がある。液体構造解析には、この分野で多用される逆モンテカルロ法を採用した。これは回折実験で得られる散乱強度分布、すなわち、構造因子を再現するような分子配置を探すものである。散乱強度は物質の密度に依存する。従って、構造解析に先立って密度を知る必要がある。しかし、単位構造をもたない液体の密度推定は一般に容易ではない。そこで、液体の構造因子の最も低波数側に現れるピーク (第一ピーク) 位置から密度を推定する方法を構築した。作業仮説として「熱力学的に近い条件にある二つの液体系は、構造因子の第一ピークに相当する長さスケールで粗視化すると両者は互いに相似構造となる」を導入した。この仮説の妥当性を単純液体と ZI_4 液体系に対して検証し、数%の誤差範囲で密度推定可能であることを示した。

構造因子の第一ピークは、液体構造中の最も長距離の秩序を反映する。この距離が、二つの ZI_4 分子間に働く van der Waals 相互作用エネルギーを極小にする分子間距離と分子配向から分子間「結合」 (一般的な化学結合と区別するため括弧付で表記) の長さに相当することを見出した。この「結合」を与える相互作用エネルギー極小は非常に浅く、「結合」秩序は四面体分子間の立体障害によって決まる。しかるに、この「結合」によって系内のほとんどの分子は結ばれ、ダイナミックなネットワーク構造を形成する。

平成 29 年 2 月 23 日に行われた公聴会では的確な発表がなされ、質問への対応も満足のいくものであった。審査委員全員一致で博士 (理学) の学位授与の内容にふさわしいと判断した。