

氏名	神 嶋 修
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第1736号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	EXAFS Study on Local Structure in $\gamma$ -CuBr and $\gamma$ -CuI EXAFS 法による $\gamma$ -CuBr と $\gamma$ -CuI の局所構造の研究
論文審査委員	教授 前田 裕宣 教授 山寄比登志 教授 柏野 節夫 教授 佐藤 公行 教授 岩知道 正

### 学位論文内容の要旨

本研究の目的は、直接数値積分による EXAFS 解析法を開発し、熱膨張現象に深く関係する原子振動の非調和量を正確に見積もることによって、イオン導電体 CuBr 及び CuI の原子間距離が温度とともに減少する機構を明らかにすることである。

非調和熱振動を数値積分により解析することによって 2 体間非調和ポテンシャルを得た。得られたポテンシャル係数から導かれる Grüneisen パラメータおよびフォノンの分散関係を検討した結果、本解析法により求めた非調和ポテンシャルが妥当であるとの結論を得た。本研究の解析法では Cu-ハロゲン平均原子間距離  $\langle R \rangle$  は 2 体間ポテンシャル極小位置  $R_0$  と非調和熱振動による極小位置  $R_0$  からのずれ  $\langle u \rangle$  との線形和で表わされる。この平均原子間距離  $\langle R \rangle$  は格子の膨張と同じ温度依存性を示すが、 $R_0$  は CuBr と CuI とともに単調に減少することがわかった。

Ishii により提案された可動イオン対と静的及び動的局所歪みとの相互作用モデルを用いて系の自由エネルギーを計算した結果、 $\langle R \rangle$  及び  $R_0$  の温度依存性と  $\gamma$ - $\beta$  一次相転移温度、過剰比熱、イオン伝導度とが互いに矛盾なく説明でき、静的局所歪みがイオン導電体 CuBr と CuI の物性に深く関わっていることを明らかにした。

## 論文審査結果の要旨

本論文では、イオン導電体  $\gamma$ -CuBr および  $\gamma$ -CuI の原子間距離が温度の上昇とともに減少する機構を研究した。まず、原子振動の非調和量を正確に見積もるために、2 原子間距離の分布の直接数値積分による EXAFS 解析法を開発し、Cu-ハロゲンの 2 体間非調和ポテンシャルを求めた。このポテンシャル係数から導かれる Grüneisen パラメータおよびフォノンの分散関係を検討して、この方法により求められる非調和ポテンシャルが妥当であるとの結論を得た。次に、この EXAFS 解析法を室温から 631 K (CuBr) と 634 K (CuI) までの測定データに適用した結果、Cu-ハロゲン平均原子間距離  $\langle R \rangle$  は結晶格子の膨張と同じ温度依存性を示すのに対して、2 体間ポテンシャルの極小位置  $R_0$  が CuBr、CuI とともに温度の上昇とともに単調に減少することを見出した。さらに可動イオン対と動的及び静的局所歪みとの相互作用モデルを用いて系の自由エネルギーを計算した結果より、 $\langle R \rangle$  および  $R_0$  の温度依存性と  $\gamma$ - $\beta$  一次相転移温度、過剰比熱そしてイオン伝導度とが互いに矛盾なく説明できることを示した。これらの結果から、本研究では、EXAFS による非調和振動の解析が物性量の見積もりに有用であること、EXAFS により動的および静的局所歪みが解析できること、さらに、静的局所歪みがイオン導電体 CuBr と CuI の物性に深く関わっていることが明らかにされており、この分野の物性研究への寄与が期待される。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文が博士の学位に値するものと認定する。