

課題番号 : 2014B-E15
 利用課題名 (日本語) : 液体ヨウ化ゲルマニウムの圧力誘起構造変化
 Program Title (English) : Pressure dependence of the local structure of liquid GeI₄
 利用者名(日本語) : 瀧崎員弘¹⁾, 齋藤寛之²⁾, 浜谷望³⁾
 Username (English) : K. Fuchizaki¹⁾, H. Saitoh²⁾, N. Hamaya³⁾
 所属名(日本語) : 1) 愛媛大学大学院理工学研究科, 2) 日本原子力研究開発機構,
 3) お茶の水女子大学大学院人間文化創生科学研究科
 Affiliation (English) : 1) Department of Physics, Ehime University, 2) JAEA,
 3) Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University

キーワード：ポリアモルフィズム, ヨウ化ゲルマニウム, 高圧

1. 概要 (Summary)

分子性結晶ヨウ化ゲルマニウムの融解曲線は 3 GPa 付近で著しく屈曲する。この屈曲点は低圧液相、高圧液相と結晶相の三重点であると予想した。BL14B1 に設置された高圧発生装置 SMAP-II を用いて屈曲点手前と、それより高圧側でのヨウ化ゲルマニウム液体のその場観察を行った。構造因子に圧力依存性は顕著に現れなかった。

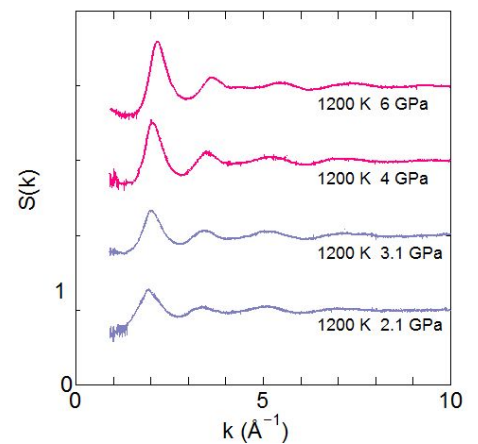
2. 実験(目的,方法) (Experimental)

報告者らは SPring-8 を利用した一連の研究により、ヨウ化錫が第二臨界点存在の立証に有望であることを見出した。この研究を通じ、固相の融解曲線の屈曲が液相多形の出現に深く関与することを指摘した[1]。ヨウ化ゲルマニウム結晶相もヨウ化錫と相似の融解曲線を有することを最近明らかにした[2]。前者においても後者と同様の液体構造変化が起こるのであれば、実験的にアクセス可能な領域に第二臨界点を有する物質としてシナリオ完結に有用であるだけでなく、これまで盲信されてきた融解曲線の「極大」ではなく、「傾きの不連続性」が液体多形発現の鍵を担うことを示せる。このため、これまで KEK-AR の NE5C に設置された MAX80 を用いた高圧下 X 線その場観察実験を行ってきたが、ヨウ化錫液体に見られたような構造因子の高波数側形状の明確な圧力依存性が見られなかった。そこで、高エネルギー側の X 線強度が高い SPring-8 放射光を用いて、この点に決着をつけることが本研究の目的である。

BL14B1 に設置された高圧プレス SMAP-II を用いてヨウ化ゲルマニウム液体のその場観察実験を行った。高圧・高温発生方法は当該ビームラインで通常使われている標準的な方法を用いた。X 線回折には白色光によるエネルギー分散法を用いた。高圧発生には TEL6 mm と 4 mm の WC アンビルを使用した。前者により融解曲線が屈曲する手前の 2 GPa 付近、後者により安全範囲で達成できる最高圧力、6 GPa、でのその場観察を行った。測定は結晶融解後、1200 K まで昇温して行った。ゲルマニウムの X 線散乱能が小さいためか、予想以上に測定に時間を要した。また、ビームタイム内にアンビル交換を行う必要があったため、圧力点としては 2 点でしか測定できなかった。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

ヨウ化錫の結果から低圧と高圧液体の境は融解曲線が屈曲する 3 GPa 付近と予想している。これまでの MAX80 を用いて測定では到達最高圧力が 4.4 GPa に留まったため、



高圧構造であるという確証に乏しかった。今回の実験では屈曲点から約 3 GPa 高圧側の 6 GPa まで到達することができた。得られた構造因子を融解曲線屈曲点付近でのそれらとともに図に示す。やはり、ヨウ化錫の高圧液体への構造変化の指標となった 8 Å⁻¹ 付近のピークの低波数側へのシフトは見られていない。これはヨウ化錫に見られた 8 Å⁻¹ 付近のピークが錫の配置相関に由来するものであること、分子中心元素の変位に起因したピークシフトは分子自体の変形・崩壊が誘起されていることを示唆している。この錫が軽いゲルマニウムに置換されたため、X 線での観測が困難になったと考えられる。一方、屈曲点より高圧側では第二ピークの高波数側へのシフトが著しい。主ピークの振る舞い以外に構造因子に現れる、高圧化に伴う特徴はこの点のみである。従って、低圧と高圧液体の局所構造の差は、これらの構造因子を実空間に変換した還元動径分布関数の変化の議論に委ねざるを得ない。

4. その他・特記事項 (Others)

- [1] K. Fuchizaki, J. Chem. Phys. **139**, 244503 (2013).
- [2] K. Fuchizaki and N. Hamaya, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 074603 (2014).