

四配位共有結合性物質の液体の圧力誘起構造変化

服部高典 慶大理工

これまで、圧力による構造・物性の変化を調べるために多くの実験が行われ、数々の興味深い圧力誘起変化が明らかとなってきた。しかしながら、その対象は主に結晶相に限られており、もうひとつの代表的な物質凝集形態である液体相の研究は、実験的問題や実験データの解釈の難しさから、あまりなされてこなかった。液体は結晶とは異なり大きな構造揺らぎを持っているため、結晶相とは異なる高圧挙動を示すことが予測され大変興味深い。近年の放射光光源の発達、高圧実験手法の進展により、これまでベールに包まれてきた液体の構造および圧力変化が明らかとなってきた。本講演では、最近我々の行ってきた四配位共有結合性物質の液体の圧力誘起構造変化の研究を紹介する。

14 族元素及び III-V 化合物の四配位共有結合性物質は、融解に伴い金属化する。しかしながら、液体の局所構造が微視的に異方的であることから、金属化した後も部分的に共有結合が残存していると考えられている。さらに、III-V 化合物、II-VI 化合物においては、共有結合とともにイオン結合性も残存している。これら共有結合やイオン結合を持った液体が高圧下においてどのような構造変化をするのか、またイオン性が構造変化にどのような影響を与えるのか調べるために、イオン性の異なる 5 つの物質(液体 GaSb, 液体 InSb, 液体 InAs, 液体 CdTe, 液体 AgI)に対して、約 20 万気圧までの高温高圧 X 線回折実験を行った。

今回調べた全ての液体において、顕著な圧力誘起構造変化が見られた。その変化の様子は物質の持つイオン性によって異なり、2 つのグループに大別できることがわかった。すなわち、Phillips のイオン性 f_i が 0.36 より小さい物質(GaSb, InSb, InAs)は、約 20 万気圧までの広い圧力領域にわたってただらと構造変化をする[1,2]。またその局所構造は、錫に似た局所構造からより配位数の大きな局所構造(錫と bcc の 1 対 1 の混ぜ物で表すことができる単一構造)へ変化する。これらの変化は、結晶相におけるものと比べ、転移の圧力幅、局所構造の点で大きく異なっている。他方、イオン性が 0.71 より大きな物質(CdTe, AgI)は、数万気圧という比較的狭い圧力幅で、急激な構造変化をする[3]。またその局所構造は、zincblende に似たものから NaCl に似たものへの変化として解釈でき、これらの変化は結晶相におけるものと類似している。上記の 2 種類のグループに見られる構造変化は、“構造変化の急激さ”の点で大きく異なっており、イオン性の影響であると考えられる。イオン性が及ぼす圧力誘起構造変化への影響を、液体中の 2 種類の元素の化学的短距離秩序および低圧・高圧局所構造間の体積差の観点から議論する。

参考文献

- [1] Hattori *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 224106 (2003)
- [2] Hattori *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S997-S1006 (2004)
- [3] Kinoshita *et al.*, (submitted)