

高压液体 SnI₄ のポリアモルフィズム (2006G035)

浜谷望、松浦文恵、山縣友紀 (お茶大院人間文化創成科学研究科)

渊崎員弘、坂上貴尋、宮内新 (愛媛大理工学研究科)

液体は乱雑性・一様性に関しては気体と同様で密度のみが異なるという考え方が常識であった。液体ヘリウム ⁴He がその量子性により極低温で超流動性と常流動性の異なる液体状態を示すことはよく知られている。しかし、古典系の単成分系では報告例がなかった。近年、片山らによって、高温高压下の液体黒リンが分子性液体相とネットワーク構造相間の一次相転移を示すことが発見され、液体に複数の局所的秩序が存在するという新しい概念を生み出された。

本研究で扱う SnI₄ は、常温常圧で正四面体型分子からなる分子性結晶を形成する。その融解曲線の傾きは、黒リンに類似した折れ曲がりを示すことから、SnI₄ の液体相にも 1.7 GPa 付近を境に 2 種類の異なる構造が存在する可能性が予想され本研究を開始した。

放射光 X 線回折実験は KEK の PF-AR NE5C MAX80 においてエネルギー分散法で行った。先端幅 6mm の WC アンビルを使用し、高压液体の回折パターンを回折角 3° ~20° の範囲で測定した。液体 SnI₄ と試料容器の反応を抑えるために、容器の試料に接触する部分にはすべてダイヤモンドを用いた。この試料容器を使用して最長約 13 時間、液体状態を保持して回折パターンを測定することができた。

図 1、2 はそれぞれ、1.1 GPa、1050 K と 2.7 GPa、1026 K で測定した回折パターンから求めた構造因子 $S(Q)$ と還元動径分布関数 $G(r)$ 比較している。この 2 条件では液体構造が異なる結論した。 $S(Q)$ を比較すると、第 1、第 2 ピークは高压液体のほうが高波数側にシフトしていて、圧縮効果と理解される。それに対し、7.5 Å⁻¹ 付近の第 4 ピークは圧縮によって逆にシフトしていることがわかる。これは、高压液体は低压液体の系がただ一様に縮んだものではなく、短距離における構造が変化していることを示している。

低压液体の $G(r)$ の第 1、第 2 ピークの位置は、SnI₄ 分子内の Sn-I 間距離と I-I 間距離に一致する。さらに、その比は正四面体の値 $r_{I-I}/r_{Sn-I} = \sqrt{8/3} = 1.63$ とほぼ同じになることから、低压液体は SnI₄ 分子を構造ユニットにもつ分子性液体であると結論される。一方、高压液体の $G(r)$ の第 1、第 2 ピークの位置の比は $\sqrt{8/3}$ と大きく異なっており、正四面体型分子が大きく変形している、あるいは分子解離して壊れているものと判断される。

この 2 つの液体状態間の構造変化が、黒リンのように不連続な一次相転移であるか、あるいは狭い圧力範囲ながら連続的に変化しているものかを 2008G078 で検証する。

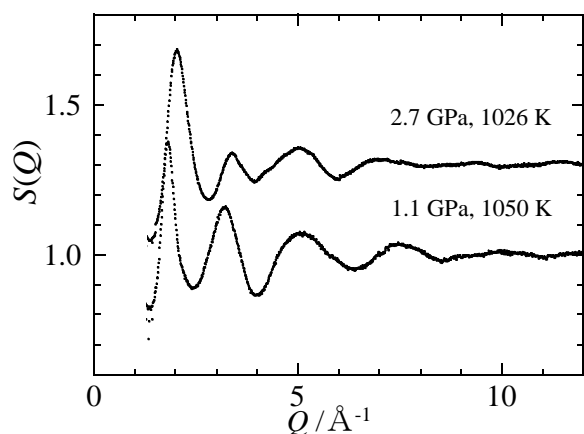


図 1. 低压液体と高压液体の $S(Q)$ の比較。

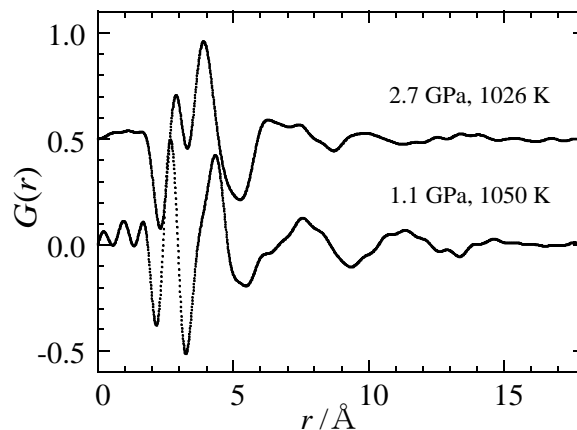


図 2. 低压液体と高压液体の $G(r)$ の比較。