

トピックス

放射光を利用した高温高压下の液体の構造研究

片山 芳則

日本原子力研究所放射光利用研究部*

Structure of Liquids under High-Pressure and High-Temperature Studied by Synchrotron Radiation

Yoshinori KATAYAMA

Department of Synchrotron Radiation Research, SPring-8/Japan Atomic Energy Research Institute

By combining large volume presses and synchrotron radiation, it is now possible to study structure of liquids under high-pressure and high-temperature. We have developed a new method for density measurements under high-pressure. In addition to the X-ray diffraction method, EXAFS is also now applicable to samples under high-pressure. These methods are used to study structural change in liquid selenium that is associated with a semiconductor-to-metal transition. X-ray diffraction study on liquid phosphorus reveals that there are two distinct liquid forms in phosphorus.

1. はじめに

最近、単一成分の液体に複数の構造が存在し、圧力によって液体-液体間で一次相転移が起こる、という意外な事実を示唆する研究が報告されている。

たとえば、水は最もありふれた液体だが、氷よりも水の密度の方が大きい、4°Cで密度が最大になる、など、通常の液体には見られない異常を示すことでも知られている。それに加え、水には、低密度アモルファス氷、高密度アモルファス氷、という2種類の密度の異なったアモルファス氷が存在する。この2つのアモルファス氷は、圧力あるいは温度によって、ある狭い温度圧力領域で移り変わる^{1,2)}。シミュレーションによる研究から、十分低い温度の過冷却状態の水にも、低密度水と高密度水の2種類があり、その存在が常温常圧付近の水の異常な性質の原因になっている、という仮説が提案された³⁾。このような温度まで液体の水を過冷却することは実験的には困難だが、準安定状態の結晶高压相の融解によってこの仮説の検証が試みられている²⁾。

また、液体炭素でも液体-液体相転移があることが示唆されている。融解曲線の精密測定から、グラファイトの融点、5.6 GPa (1 GPa は約 1 万気圧) 付近まで圧力とともに上昇し、極大でシャープに折れ曲がり、それ以上では

圧力とともに降下することが明らかになった⁴⁾。クラウジウス-クラペイロンの関係式から、融解曲線の傾き dT_m/dP は、融解に際してのエントロピー変化を ΔS 、体積変化を ΔV として、 $\Delta S/\Delta V$ に比例する。融解では ΔS は必ず正であり、5.6 GPa 付近で固体の体積異常はみつからないので、融点極大での融解曲線のシャープな折れ曲がり、液体の密度が、固体の密度より小さい状態から大きい状態へと、非連続的な変化をおこしていることを示している。すなわち液体中で一次の相転移が起きている可能性がある。また、この折れ曲がり前後で液体炭素の電気抵抗の圧力依存性が変化する。最近のシミュレーションによる研究によれば、この転移は、炭素原子が主として sp 混成軌道により結合している一次元鎖状の構造から sp³ 混成軌道になるネットワーク的な構造への転移であるという⁵⁾。

これら液体-液体相転移は、結晶-結晶間の相転移あるいは結晶-液体間の相転移(融解)とは異なり、ランダムな構造の間に起きる転移である。さらに、純粋な物質で起こるという点で、混合系でみられる組成の違った相の間の相分離とも異なる。ランダムな構造の間でなぜそのような急激な変化が起きるのか、他の物質でもこのような転移はあるのか、など、興味はつきない。しかし、水では過冷却の困難さ、炭素では融点の高さ(約5000 K)のため、構

* 日本原子力研究所 関西研究所 放射光利用研究部 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
TEL 0791-58-1843 FAX 0791-58-2740 e-mail katayama@spring8.or.jp

造研究による直接的な確認はなされていない。

水や炭素以外にもこのような転移があるかどうかを考えるために、より一般に、結晶固体を加圧するとどうなるか、常圧の液体の構造はどう理解されているか、液体でどのような構造の圧力変化が期待されるか、についてまとめてみよう。簡単のため、対象として我々が現在研究を行っている単元素液体に話を限る。

多くの金属元素は最密充填構造かそれに近い結晶構造を持つ。各原子の最近接原子の配位数は8や12などと大きい。しかし、周期律表の右側、ⅣからⅦ族にかけては、各原子は方向性を持った共有結合で結ばれており、最近接原子の配位数はずっと小さい。そのため、結晶構造も隙間の多い、疎な構造となる。このような疎な構造をもつ結晶に圧力を加えると、単に結晶格子が縮んでいくだけではなく、ある圧力で構造相転移が起き、異なった構造へ変化する。この構造相転移は、配位数の増加を伴うことが多い。また、このような構造相転移に伴い、物性も変化し、常圧では絶縁体や半導体であった物質が、高压下では金属になることもある。結晶固体の圧力誘起相転移の研究はここ数十年に活発に行われ、多くの元素について、どのような相転移が起こるか明かになってきた⁶⁾。たとえば Fig. 1 の左側は、セレン、テルルといったⅥ族元素の圧力誘起相転移を一般化して示した概念図である。圧力を加えていくと、はじめ、2配位共有結合で結ばれたリング状分子からなる分子性結晶であったものが、鎖状分子からなる結晶、さらには層状構造、単純立方構造、体心立方構造へと、配位数が2, 4, 6, 8と増えながら変化していく。これに伴い、はじめ絶縁体(半導体)であったものが金属化する。

常圧での液体の構造はどうなっているだろうか？ 金属元素を融解させ得られる液体は、やはり金属であり、その構造は、剛体球をある密度で詰めたモデル(Hard Sphere Model)ではほぼ近似できる⁷⁾。最近接原子の配位数は9から11程度である。一方、疎な構造を持つ結晶を融解させた場合は、一般に、小さな配位数で特徴づけられる疎な構造をとる。元素によっても異なるが、共有結合が液体中にも残存し、もとの結晶の局所構造を反映していることが多い。たとえば、Ⅵ族元素を融解させると、分子性結晶であったイオウは分子性液体(絶縁体)となり、鎖状分子が平行に並んだ結晶構造をもつセレンは鎖状分子が主成分となる(半導体)。どちらも最近接原子の配位数は約2で、結晶の場合と同じである。

このような疎な構造をもつ液体に圧力を加えるとどうなるだろうか？ Fig. 1 の右側に予想される変化を示す。液体でも結晶固体と同じような変化が起こるだろう。すなわち、分子性の液体では、まず、分子の開裂がおき、高分子化が起きる可能性がある。さらに加圧すると、配位数が増加していき、分子間と分子内結合(共有結合)の区別がつかなくなりながら、次第に稠密な構造に近づいていくだろう。しかし、これはあくまで予測であり、実験的な検証

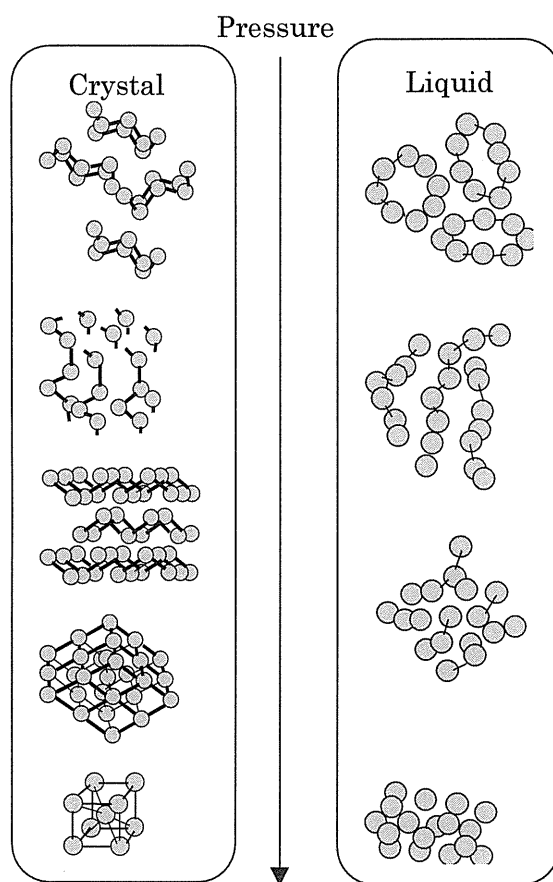


Figure 1. Left: Schematic diagrams for pressure-induced structural phase transitions in crystals of VI elements. Right: Expected structural change in liquid of VI elements.

は始まったばかりである。それぞれの圧力での結晶の構造と液体の構造の関係や、液体の構造と物性関係もよくわかっていない。さらに、このような変化が、過冷却水や炭素で提案されているように急激に起こるのか、あるいは全く連続的に起こるのか、その中間なのかもわかっていない。これまでの研究として、融点極大という現象を手がかりに、液体の高压下での構造変化を議論したものがある⁸⁾。また、試料体積の変化の異常を検出する thermobaric analysis (TBA) と電気抵抗測定による研究から、セレン、テルル、ビスマス、ヨウ素、スズなど、いくつかの元素の液体で構造変化が比較的急激に起こるのではないかと、という報告も行われている⁹⁾。しかし、直接的な構造研究は、放射光が利用されるまで、ほとんど不可能だった。我々は、数 GPa (数万気圧) の領域で、上記のような液体の構造変化を直接観察することを目的に、X線回折実験だけでなく、XAFS測定、密度測定法などを開発してきた。本解説では、2.で圧力発生技術と上記の測定方法の解説を行う。3.でこれらの方法を使って得られた最新の結果を紹介する。

2. 実験方法

2.1 高温高压発生装置

高温高压下の液体の研究には試料体積が比較的大きく、内熱式ヒーターが入られる大容量プレスが用いられる。1980年代後半、Photon Factory (PF) にキュービック型マルチアンビル高温高压発生装置 (MAX80) が設置され、世界に先駆け放射光を利用した高温高压 X 線回折実験が始まった¹⁰⁾。その初期の段階から辻らにより数万気圧領域での液体の X 線回折実験が開始された¹¹⁻¹⁴⁾。これらの装置を用いて、筆者らによって、X 線吸収を利用した密度測定実験¹⁵⁾や XAFS 実験¹⁶⁾が始められた。SPring-8 にも同様の装置 (SMAP180, SPring-8 Multi-Anvil Press 180 ton) が BL14B1 に設置されている¹⁷⁾。

キュービック型ではサイコロ型の固体の圧媒体を6つのアンビルで均等に押すことによって中心に圧力を発生させる。アンビルは4角錐の先端を切り取った形をしており、先端の面の大きさで最大発生圧力が決まる。たとえば、先端面が6 mm×6 mm のタングステンカーバイド製アンビルでは約6 GPa (1 GPa は約1万気圧)、3 mm×3 mm では10 GPa 程度の圧力を発生することができる。X 線はアンビルとアンビルの間の隙間から導入され、回折(吸収) X 線は反対側の隙間から取り出される。

Fig. 2 に X 線回折実験用の典型的な試料構成を示す。圧媒体としては、X 線の吸収が小さく硬いポロンをエポキシと混合して固めたものを使う。内部にはグラファイト製のヒーターが置かれており、これに電極を通して電流を流すことによって昇温する。温度は熱電対によって測定する。試料は窒化ホウ素 (BN) や NaCl 製の試料容器の中に入れ、ヒーターの内部に置く。試料下部には、圧力マーカーとして NaCl 粉末を BN に混ぜ押し固めたものを置く。圧力は、圧力マーカーの格子定数を X 線回折によ

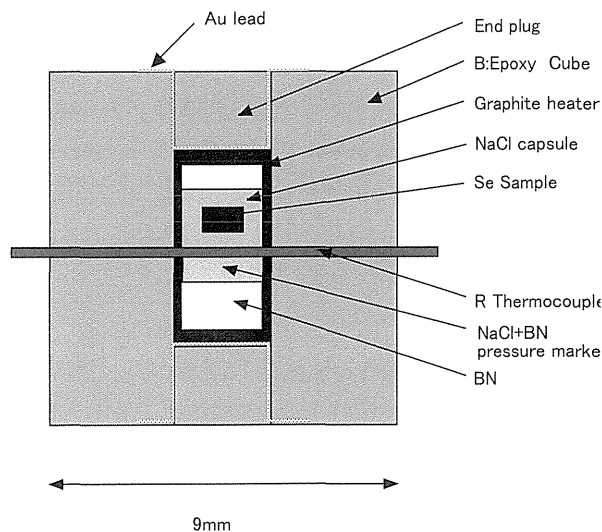


Figure 2. Sample assembly for high-pressure X-ray diffraction experiments.

て測定し、既知の状態方程式 (体積と温度、圧力の関係) を参照することによって求める。

この他に、最近、パリーエディンバラプレスと呼ばれる小型の対向アンビル型のプレスも X 線実験に用いられるようになってきた¹⁸⁾。アンビルとして、先端にコーン型のくぼみをつけたものを2つ用い、そろばんの玉のような形をした圧媒体をはさんで加圧する。試料構成は、キュービック型とほとんど同じで、6 GPa 程度までの高温高压実験が可能である。この装置の最大の利点は小型軽量であることである。前述のキュービック型が数トンという大型装置であるのに対して、このパリーエディンバラプレスは重量数十 kg、大きさも一辺20 cm 程度と非常に軽く小さい。このため、特別なハッチを必要とせず、通常のビームラインと組み合わせて各種の実験ができる。筆者らは、この装置を用いて高温高压下における EXAFS 実験¹⁹⁾と密度測定実験²⁰⁾を LURE や ESRF で行った。

さらに高い圧力での放射光実験を目指して、2段圧縮型の装置が SPring-8 の BL04B1 に設置されている²¹⁾。

2.2 エネルギー分散型 X 線回折実験

このような圧力装置を用いての X 線回折実験には多くの困難がある。試料は、容器、ヒーター、圧媒体など様々なものに囲まれているため、液体のように弱くブロードな X 線回折パターンを測定するには、試料以外からの回折(バックグラウンド)を十分に減少させることが不可欠である。それに加え、高温高压下での試料は反応性が高く、長時間安定に保持するのが難しいので、測定時間を短くしなければならない。また、液体の回折から情報を得るためには、 10 \AA^{-1} 以上の広い波数範囲のデータを測定する必要がある。

これらの条件を満たすためには、放射光の白色 X 線を用いたエネルギー分散型 X 線回折法が最適である¹⁰⁻¹⁴⁾。試料以外からの回折を取り除くには、十分厚い試料を用い、入射 X 線を十分絞るとともに、試料からの回折 X 線だけを受けようような、シャープなスリットを検出器の前に置く必要がある。典型的なスリット幅は、入射が0.1 mm×0.3 mm 程度、受光側が0.05 mm×0.3 mm 程度である。通常の X 線源を用いた角度分散型実験をこのようなスリット系を用いて行くと、測定に非常に長い時間がかかり現実的でない。大強度で発散が少ない放射光源からの白色 X 線を使用し、検出器として半導体検出器 (SSD) を用いたエネルギー分散法ならば、角度一定で広い波数範囲のデータを一度に測定することができ、測定時間を大幅に短縮できる。さらに、SPring-8 など電子エネルギーの高いリングでは、100 keV 以上までの X 線が使用でき、試料や圧媒体等の吸収に邪魔をされず、広い範囲のデータを収集することが可能である。

測定データの一例として、Fig. 3 に SPring-8 の BL14B1 で測定された液体セレンのデータを示す。高温高

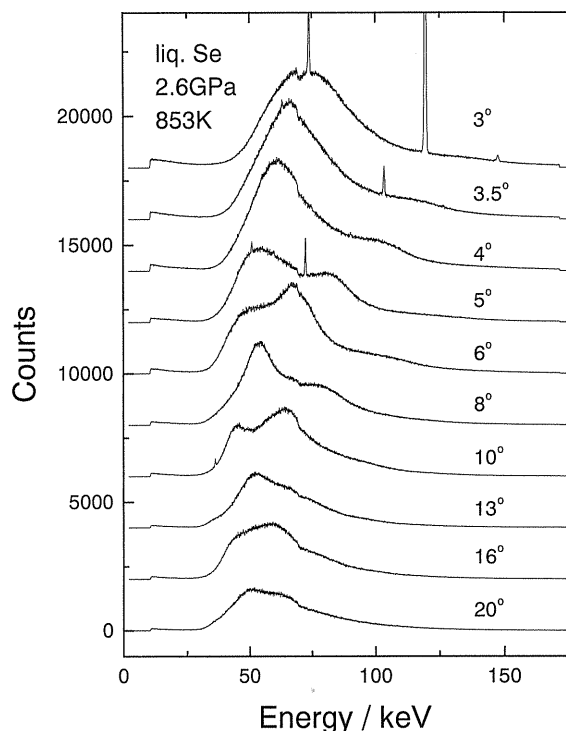


Figure 3. Energy dispersive X-ray diffraction data for liquid selenium at 2.6 Pa and 580°C.

圧発生には、キュービック型装置 SMAP180を用いた。低角側で試料容器からの回折ピークが観測されるほかは、液体のハローパターンがきれいに観測されている。測定時間も低角では数分程度、高角でも1時間程度で十分な強度が得られる。

液体の構造に関する情報を得るためには、X線回折から、波数 Q の関数として構造因子 $S(Q)$ という量を導き、それをフーリエ変換して動径分布関数 $g(r)$ と呼ばれる実空間での原子の分布を表す関数を求めなければならない。この関数から原子間距離や配位数が求められる。エネルギー分散型 X線回折で得られる強度 $I(E)$ は以下のように表される¹²⁾。

$$I(E) = AI_0(E)D(E)f^2(Q)S(Q) \exp\left(-\sum_i \mu_i(E)\rho_i t_i\right)$$

$$Q = 4\pi E \sin \theta / 12.398$$

ここで、 A は定数、 $f(Q)$ は原子散乱因子、 $I_0(E)$ は入射 X線の強度分布、 \exp 項は材料 i (厚さ t_i , 密度 ρ_i , 質量吸収係数 μ_i) による吸収の積、 $D(E)$ は検出器の感度のエネルギー依存性である。原子散乱因子については計算値があるが、それ以外の因子を独立かつ正確に求めることは、実験的にも理論的にも非常に難しい。そこで、辻らは、原子散乱因子と定数以外の因子をまとめて $C(E)$ とし、この関数が角度依存性を持たないものと仮定して、そ

れを経験的に求める方法を提案した¹²⁾。舟越らは、この関数を求める過程にモンテカルロ法を応用し、計算機による自動化を行っている²²⁾。

2.3 EXAFS 測定

EXAFS は、X線を吸収した原子周辺の局所構造の情報を得る強力な手法である。すなわち、原子間距離や配位数、平均二乗変位 (デバイワーラー因子) などの量が求められる。また、合金系では、吸収端を選ぶことによって、部分構造 (ある特定の原子対の構造) に関する情報が得られる。さらに、液体やアモルファスなどのランダム系でも結晶と同じ解析を適用でき、結晶と直接比較可能な情報を得ることができる。

高圧下の液体の X線回折実験では、高い波数までの測定が難しいため、実空間での動径分布関数の分解能が悪くなる。EXAFS で高い波数までの測定ができれば、X線回折実験と相補的な情報を得ることが可能である。一般に液体の構造は固体に比べて乱雑さが増すため、小さな EXAFS 振動しか観測されない。これは、原子間の相対的な変位の大きさ、すなわち平均二乗変位 σ^2 が EXAFS 振動の大きさに $\exp(-2k^2\sigma^2)$ という項を通じて影響するからである。しかし、液体中でも共有結合がある場合は、結合している原子間で相対的な変位が小さくなり、大きな EXAFS 振動が観測されることがある。

EXAFS は X線開口が限られる高圧装置向きの実験手法とも言えるが、それほど研究が多くないのは、高圧発生装置として一般的なダイヤモンドアンビルセルとの相性が悪いからである。この装置では、試料を二つの単結晶ダイヤモンドの間に挿んで圧縮する。よって、ダイヤモンドが回折条件を満たすと、吸収が大きくなるようなスパイク状のグリッチが出現する。この困難を避けるために、我々は大容量プレスを透過法による X線吸収測定と組み合わせ、広いエネルギー範囲でグリッチのないスペクトルを測定することに成功した^{16,23)}。また、これにより、高温高圧での実験も行うことができる^{24,25)}。Fig. 4 に結晶および液体セレンの高温高圧下での EXAFS 関数 $\chi(k)$ の例を示す²⁵⁾。5.8 GPa, 973 K とした条件の下でもきれいなスペクトルが得られている。我々はパリーエディンバラプレスをを用いた高温高圧実験も行い、現在、ESRF と SPring-8 で実験が続けられている^{19,26,27)}。

2.4 密度測定

密度は液体の構造変化や相転移を研究する上でもっとも基本的な量であるにも関わらず、高温高圧で液体の密度を測定した例は、実験的な困難のためほとんどない。これまでアルキメデス法 (試料中の球の浮き沈みを調べる方法) が適用されているが、一回の実験につき一つの温度圧力点しか測れない、参照物質との密度の大小関係しか分からない、など問題がある。我々は大容量プレスと放射光を組み

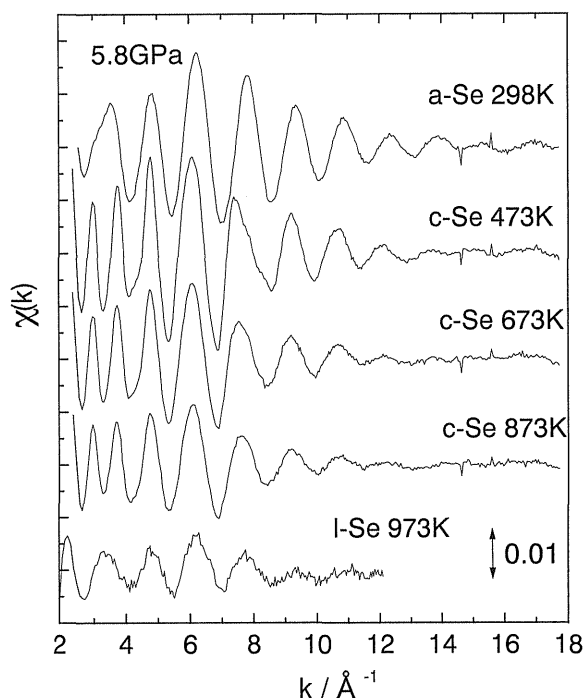


Figure 4. EXAFS function, $\chi(k)$, for amorphous, crystalline and liquid selenium at 5.8 GPa and various temperatures.

合わせた X 線吸収法を用いて、効率よく密度を測定する方法を開発した^{15,28)}。

強度 I_0 の X 線を試料に入射した場合、透過する X 線の強度 I は、試料の厚みを t 、試料の質量 X 線吸収係数を μ 、試料の密度を ρ とすると、 $I = I_0 \exp(-\mu \rho t)$ となる。よって、 μ と t が既知であれば、 I と I_0 を測定することによって密度 ρ を求めることができる。しかし、固体圧縮を利用した高圧実験では、試料の変形が大きく、試料厚みがわからなくなるため密度を求めることが困難である。

そこで我々は、厚みの基準となるものを試料中に入れることを考えた。原理を Fig. 5(a) に示す。たとえば、サファイアは X 線吸収が小さく、変形しにくい。これを試料中に入れ、細く絞った X 線を入射して、サファイアを通った場合と試料のみを通った場合の透過 X 線強度を測定する。この差から、試料の密度を求めることができる。第 2 の方法として、試料をサファイア (ルビー) の円筒に入れ、試料の形自体を一定に保つことも考えられる²⁰⁾。原理を Fig. 5(b) に示す。圧力はサファイア上下の圧媒体から加わる。試料の径が決まっているので、X 線吸収を位置の関数として測定することにより、密度を求めることができる。

実験は ARNE5 および PF の BL14C で、第一の方法を用いて開始された。急激な体積変化および電気抵抗の変化が報告されているテルルを試料として用いた。X 線のエネルギーは 60 keV、サファイア球の直径は 0.5 mm、試料径は 1 mm、ビームサイズは 0.1 mm × 0.1 mm であった。

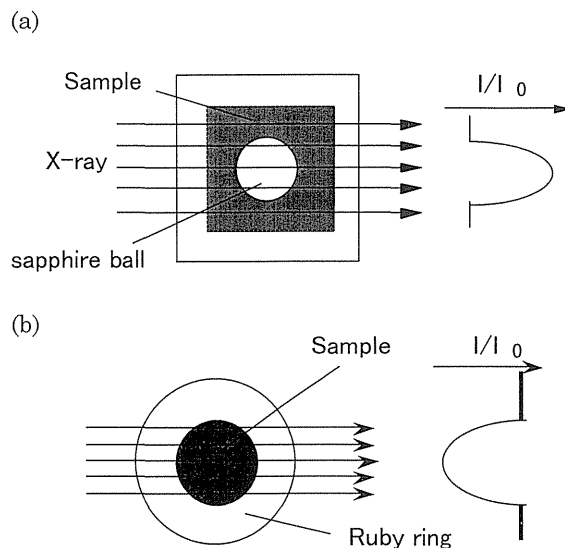


Figure 5. Principles of density measurement methods.

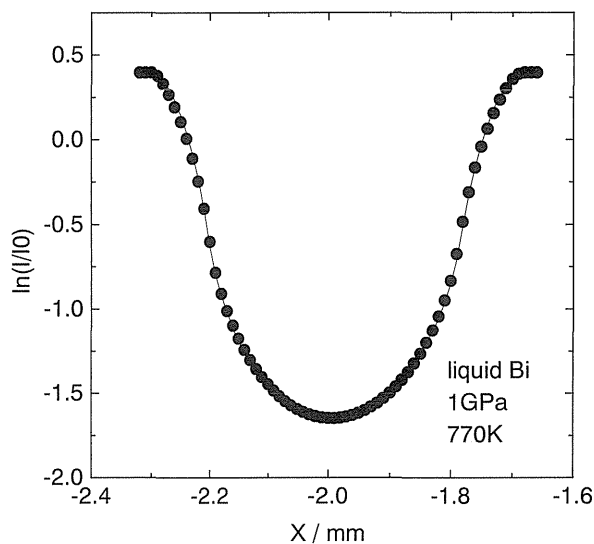


Figure 6. X-ray absorption profile of liquid bismuth in a sapphire container.

常温での結晶の実験からは、X 線回折から求められた密度の圧力変化と一致する値が得られた。また、相転移や融解に伴う密度のとりも検出され、この方法で密度を 1% 程度の精度で測定できることが確かめられた。残念ながら、この研究では、液体中での体積の急激な変化に関しては、データ点のばらつきもあって、確証が得られなかった^{15,28,29)}。

より精度の高い実験を行うことを目指して、ESRF のビームライン ID11 を使用し、ウィグラー光源からの X 線を 65 keV に単色化して測定を行った²⁰⁾。この光源はこのエネルギー領域で PF の BL14 に比べ約 100 倍強い。ビームの大きさは 0.1 mm × 0.1 mm であった。パリーエディン

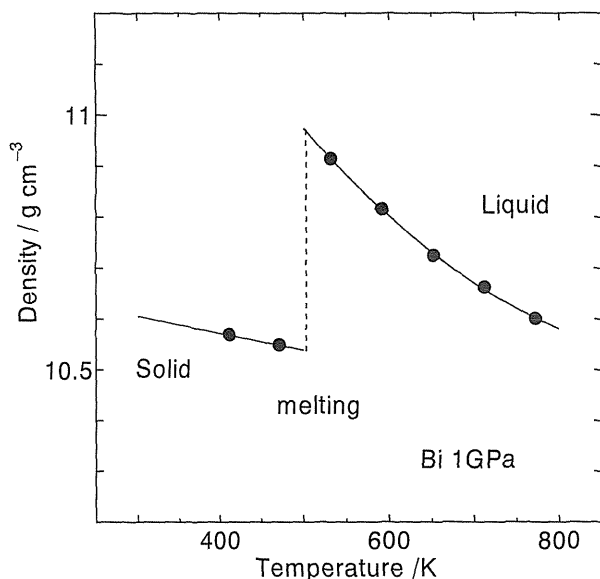


Figure 7. Temperature dependence of the density of crystalline and liquid bismuth at about 1 GPa.

バラプレスを用い、試料は外径1 mm、内径0.5 mm、高さ0.3 mmのルビー製の容器に入れられた。Fig. 6はX線吸収の測定例である。試料は液体ビスマス、圧力は1 GPa、温度は750 Kで、円筒容器を横切るように試料位置をスキャンしている。円柱状の試料の形が明瞭に見える。この実験データに対して、試料形状を表す式を用いてフィッティングを行った。その結果を実線で示す。実験値との一致は非常に良い。Fig. 7はビスマスの密度の温度変化である。点線で表した不連続な変化は融解に際する密度変化である。ビスマスは融解に際して収縮するので密度が増える。液体中ではデータ点が一つの曲線上にきれいにのっており、PFでのデータより精度が優れていると考えられる。ただし、この実験では正確なX線吸収係数が測定できなかったため、絶対値には誤差がある。ESRFでの実験の精度が良い理由としては、(1)ルビー容器を使ったため、プロファイルの形が単純になったとともに、試料外形の変化が等方的となる。(2)使用したX線ビームの強度がPFに比べ強く安定していたため、データの精度がよい。(3)プレスが小型であるため、精密なステージを使用したスムーズなスキャンが可能となり、位置の誤差(横軸の誤差)が小さい。などが考えられる。一方、小型プレスの欠点として、温度、圧力の同時測定が困難である、という問題がある。現在は、Spring-8のアンジュレーターラインBL10XUにパリーエディンバラプレスを持ち込み実験が行われている。今秋からはアンジュレーターラインBL11XUにキュービック型プレスSMAP180を移動しての実験が開始される。キュービック型を用いると、温度、圧力の同時測定が容易になり、液体の状態方程式の精密測定が可能になると考えられる。

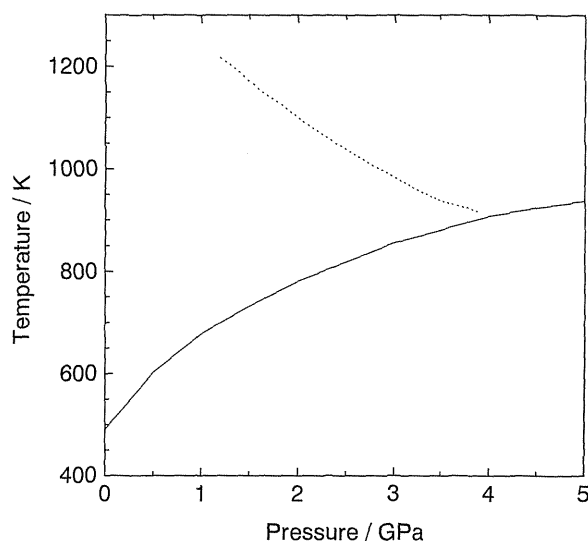


Figure 8. Pressure-temperature phase diagram of selenium. The solid line indicates melting curve and the dashed line indicates a boundary for semiconductor-to-metal transition reported by ref. 39.

3. 最近の研究から

3.1 液体セレン

結晶セレンは、原子が2配位共有結合でつながった一次元鎖が平行に並んだ構造を持ち、エネルギーギャップが1.8 eV程度の半導体である。常圧で融解させた場合、液体中でも非常に長い鎖構造が残る。そのため、液体セレンは典型的な液体半導体となる。辻らによって、10 GPaまでの液体のX線回折実験が行われ、加圧によって、構造因子 $S(Q)$ が大きく変化することが見出された^{11,14}。低圧での動径分布関数には、共有結合で結ばれた鎖内の原子の相関を表すよく分離された第一ピークがあり、鎖間の原子の相関を表す第二ピークとの間に明瞭な落ち込みがあるのに対して、高圧での $S(Q)$ から求められた動径分布関数では、この落ち込みが不明瞭になり、鎖内の原子と鎖間の原子の区別がつけにくくなる。興味深いことに、高圧での $S(Q)$ は同族の元素であるテルルの常圧での $S(Q)$ に非常に良く似ている。液体テルルは金属的な性質を示すため、高圧下の液体セレンも金属的であることが予想される。事実、Brazhkinらは、高圧下で電気伝導度の測定を行い、ある境界線上で電気伝導度が急激に上昇することを見出した³⁰。すなわち、液体中で半導体-金属転移が起きていると考えられる。Fig. 8はセレンの温度圧力相図中に彼らが報告している境界線を示したものである。彼らはTBA測定によって、この電気抵抗の変化にともない急激な体積変化も起こると報告している。この変化と、上記のX線回折実験で見られた変化の関係を調べるために、我々は、EXAFS実験、密度測定、そしてX線回折実験を行った。

一般に、EXAFS振動は融解とともに減少する。これ

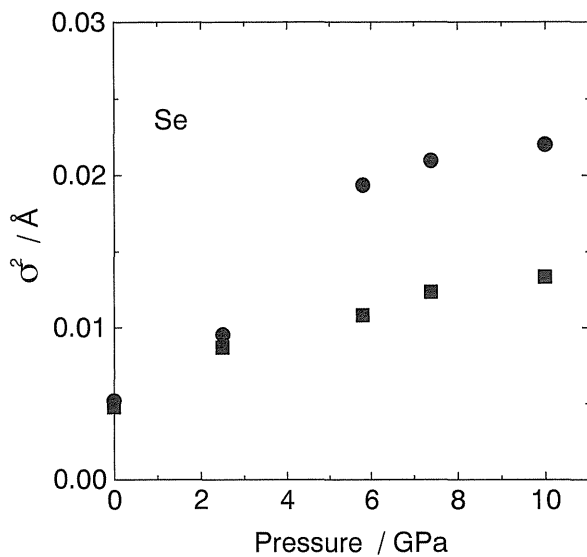


Figure 9. Pressure dependence of mean-square displacement for 1st shell of selenium below (■) and above (●) the melting temperature.

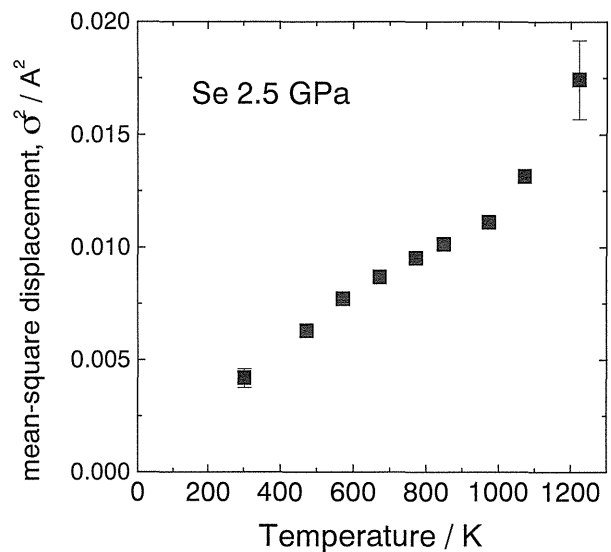


Figure 10. Temperature dependence of mean-square displacement for 1st shell of selenium at about 2.5 GPa.

は、固体では規則正しい原子の配列が、液体になると乱雑になり、原子間距離の揺らぎが大きくなるからである。ところが、常圧のセレンでは、融解に際しても EXAFS 振動はほとんど変化しない。これは最近接の原子同士が強い共有結合で結ばれたままだからである。最近接原子以外の寄与は、結晶の場合でも高温では熱振動によってすでに非常に小さくなっている。我々は、PF の BL13B2 で MAX90 を用いて、高圧下でのセレンの EXAFS 測定を行い、4 GPa 以上の高圧では、常圧とは異なり、融解に際して EXAFS 振動が減少することを見出した^{24,25}。Fig. 9 に、EXAFS の解析から求められた、融点直下の結晶と融点直上の液体の最近接原子に対する平均二乗変位を示す^{25,26}。解析には、原子の分布として最も単純な単一のガウシアンからなる分布を仮定し、配位数も結晶の値である 2 と固定した。4 GPa までは融解に際してこの σ^2 はほとんど変化せず、2 配位共有結合が保たれていることを示している。ところが、それ以上の圧力では、融解に際して、 σ^2 が急に大きくなる。これは、高圧下で、共有結合が弱まっている、あるいは切れている、ということを示している。この変化が起こる 4 GPa は、Brazhkin らが電気伝導度の急激な変化を見出している領域と一致しており、これが半導体-金属転移に伴い、構造変化が起きていることが明らかになった。さらに我々は SPring-8 の BL01B1 で、約 2.5 GPa の圧力で、EXAFS の温度変化を測定した²⁶。同様な解析を行った結果を Fig. 10 に示す。673 K と 773 K の間の融解では大きな変化はないが、液体中の約 1000 K 付近から、直線関係からずれ、原子の分布が熱振動で説明される以上に急激に大きくなっていることが解る。この温度も、Brazhkin らが報告している境界に

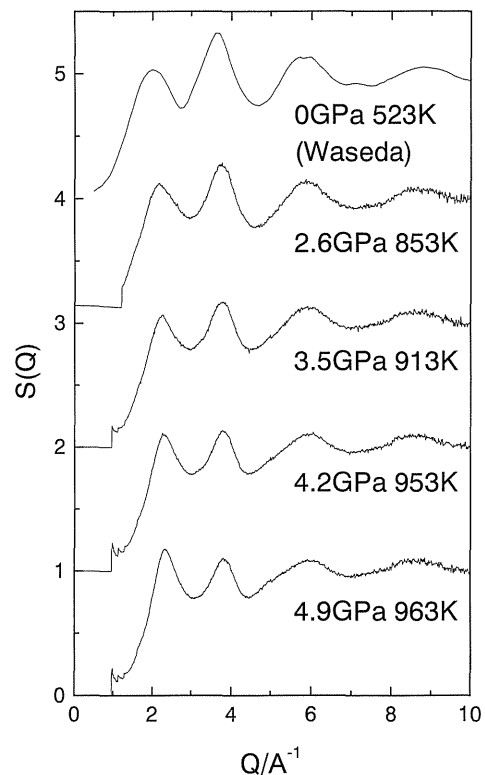


Figure 11. Structure factor of liquid selenium at various pressures. The data at 1 bar was taken from ref. 7.

近い。

この結果は、X 線回折実験によっても支持される。Fig. 11 に融点直上での構造因子 $S(Q)$ の圧力変化を示す³¹。全体の形、特に第一極大と第二極大の高さの変化に着目すると、3.5 GPa までは、ほとんど変化がない。と

ころが、4.2 GPa 付近で急にこの相対強度が変化し、4.9 GPa では明らかに第一極大の方が、第二極大より大きくなる。4 GPa 付近で行われた温度変化の実験でも、第一曲第と第二極大の強度の変化が観測されている。

また、密度の測定も SPring-8 の BL10XU ビームラインで行われた。予備的な解析によると、約 3 GPa での密度は融解で減少したのち、200 K 程度の範囲で、温度の上昇とともに、大きくなることを見出された。これは負の熱膨張を意味しており、この構造変化が体積の収縮を伴うことを示している。

以上の結果から、セレンで報告された半導体—金属転移は、密度の増加を伴う構造変化と同時に起きていると考えられる。しかし、これはある構造から他の構造への急激な変化ではなく、温度、圧力ともある程度の幅を持った連続的な変化であることがわかった。

3.2 液体リン

結晶リンは多くの同素体をもつ。白リンは P_4 分子からなる分子性結晶であるのに対し、黒リンは層状構造を持つ。赤リンは一般にアモルファスで、リン原子が共有結合でつながったネットワーク構造を持つと考えられている。これらの同素体では、融点も異なる。白リンは、317 K で融解するが、黒リンや赤リンの融点は 873 K 程度である。白リンの融体は P_4 分子からなる分子性液体であることが知られているが、323 K 以上での液体の構造研究は行われていない。また、黒リンには 1 GPa 付近で融点極大があることが知られている。液体炭素の項で説明したように、融点極大付近では、液体の密度は圧力とともに急激に増加しているはずであり、この領域で液体の大きな構造変化が期待される。

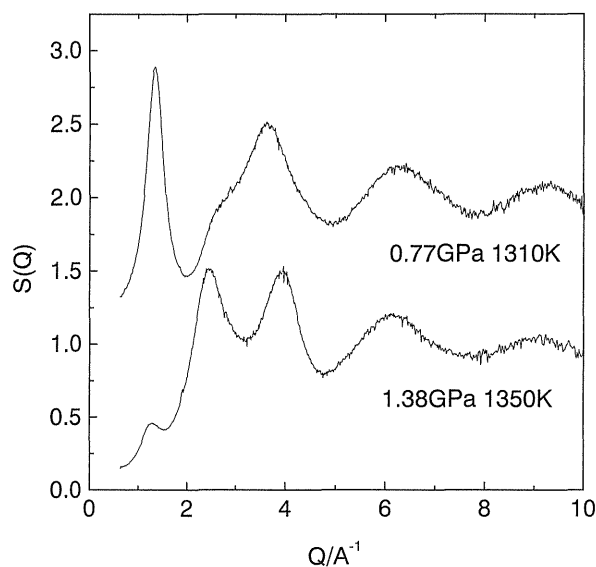


Figure 12. Structure factor of liquid phosphorus under high-pressure.

我々は、黒リンを融かした液体の X 線回折実験を、SPring-8 の BL14B1 ビームラインでキュービック型プレス SMAP180 を用いて行った。その結果得られた構造因子 $S(Q)$ を Fig. 12 に示す。融解極大より低い 0.77 GPa での $S(Q)$ と、極大より高い 1.38 GPa での $S(Q)$ は全く違った形をしている。低圧での $S(Q)$ は、白リンを融かして得られる分子性液体のものとよく似ている。一方、高圧での $S(Q)$ は赤リンや同族の液体ヒ素の $S(Q)$ と共通点がある。つまり、液体リンには特徴的な二つの構造があることになる。赤リンや液体ヒ素には共有結合でつながったネットワーク構造があると考えられているので、液体リンは、分子性液体から高分子液体へと、圧力で重合を起こしていると考えられる。この変化は、 $S(Q)$ から導かれた動径分布関数からも支持される。この二つの構造間の変化が、最初に説明したような急激な液体—液体相転移なのかどうかについて研究が進んでいる。詳細については、現在投稿中の論文を参照していただきたい³²⁾。

4. まとめ

放射光と大容量プレスの組み合わせにより、高温高圧下の X 線回折実験、EXAFS 実験、密度測定が可能になり、結晶に比べて研究の遅れていた液体の構造の圧力変化が、実験的に研究できるようになった。今後、大きな構造変化が期待される液体の研究を進めることにより、液体—液体相転移のように、意外な事実が明らかになっていくことが期待される。

謝辞

これらの研究は多くの方々との共同研究である。筆者を高温高圧下の液体構造の研究に導いてくれた辻和彦教授 (慶大)、矢尾板憲一氏 (現リガク) をはじめとする辻研究室の大学院生諸氏、PF での実験の共同研究者である亀掛川卓美氏 (PF)、大柳宏之氏 (電総研)、現在の共同研究者である下村 理、内海 渉、水谷 剛 (原研)、山片正明、舟越賢一 (JASRI)、吉野洋子 (岡山理大) の諸氏、パリーエディンバラプレスを用いた実験を行った J. M. Besson (パリ大)、M. Mezour (現 ESRF)、D. Hausermann (現 APS) の諸氏をはじめとする多くの方々に感謝する。

参考文献

- 1) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley: *Nature* **314**, 76 (1985).
- 2) O. Mishima and H. E. Stanley: *Nature* **396**, 329 (1998).
- 3) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann and H. E. Stanley: *Nature* **360**, 324 (1992).
- 4) M. Togaya: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2474 (1997).
- 5) J. N. Glosli and F. H. Ree: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4659 (1999).
- 6) D. A. Young: *Phase Diagram of the Elements* (University of California Press, 1991).
- 7) Y. Waseda: *The Structure of Non-Crystalline Materials*,

- (McGraw-Hill, 1980).
- 8) E. Rapoport: *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967).
 - 9) V. V. Brazhkin, S. N. Popova and R. N. Voloshin: *High Pressure Res.* **15**, 267 (1997).
 - 10) 八木健彦: *放射光* **5**, 369 (1992).
 - 11) K. Tsuji, O. Shimomura, K. Tamura and H. Endo: *Z. Phys. Chem* **156**, 495 (1988).
 - 12) K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura and T. Kikegawa: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2425 (1989).
 - 13) 辻 和彦, 矢尾板憲一: *固体物理* **24**, 1 (1989).
 - 14) K. Tsuji: *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 27 (1990).
 - 15) 片山芳則: *高圧力の科学と技術* **6**, 216 (1997).
 - 16) 片山芳則: *高圧力の科学と技術* **4**, 42 (1995).
 - 17) M. Yamakata, T. Mizutani, W. Utsumi, Y. Katayama and O. Shimomura: presented at AIRAPT-17 (1999, Hawaii).
 - 18) J. M. Besson and R. J. Nelmes: *Physica B* **213/214**, 31 (1995).
 - 19) Y. Katayama, M. Mezouar, J. P. Itie, J. M. Besson, G. Syfosse, P. Le Fevre and A. Di Cicco: *Journal de Physique IV Colloque* **C2**, 1011 (1997).
 - 20) Y. Katayama, K. Tsuji, O. Shimomura, T. Kikegawa, M. Mezouar, D. Martinez-Garcia, J. M. Besson, D. Hausermann and M. Hanfland: *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 1023 (1998).
 - 21) 内海 渉, 舟越賢一, 浦川 啓, 入船徹男, 田村剛三郎, 乾 雅祝, 辻 和彦, 下村理: *放射光* **12**, 17 (1999).
 - 22) K. Funakoshi and K. Kawamura: submitted to *Acta Cryst. A*.
 - 23) Y. Katayama, H. Kanda, K. Tsuji, O. Shimomura and H. Oyanagi: *Physica B*, **208 & 209**, 265 (1995).
 - 24) Y. Katayama, K. Tsuji, H. Oyanagi and O. Shimomura: *Journal of Non-Crystalline Solids* **205-207**, 199 (1996).
 - 25) Y. Katayama, K. Tsuji, H. Oyanagi and O. Shimomura: *Journal of Non-Crystalline Solids* **234**, 93 (1998).
 - 26) Y. Katayama, O. Shimomura and K. Tsuji: *Journal of Non-Crystalline Solids*, in press.
 - 27) U. Buentempo, A. Filipponi, D. Martinez-Garcia, P. Postorino, M. Mezouar and J. P. Itie: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1913 (1998).
 - 28) Y. Katayama: *High Pressure Research* **14**, 383 (1996).
 - 29) Y. Katayama, K. Tsuji, H. Kanda, H. Nosaka, K. Yaoita, T. Kikegawa and O. Shimomura: *J. Non-Cryst. Solids* **205-207**, 451 (1996).
 - 30) V. V. Brazhkin, S. V. Popova and R. N. Voloshin: *Phys. Lett. A*, **166**, 383 (1992).
 - 31) Y. Katayama: 未発表.
 - 32) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, Y. Yamakata and K. Funakoshi: submitted to *Nature*.