

トピックス

圧力により誘起された液体リンの 1次相転移のその場観察

片山 芳則

日本原子力研究所 放射光科学研究センター*

In-Situ Observation of a Pressure-Induced First-Order Phase Transition in Liquid Phosphorus

Yoshinori KATAYAMA

Japan Atomic Energy Research Institute, Synchrotron Radiation Research Center

In this article, a recent discovery of a liquid-liquid phase transition in phosphorus is reviewed. By an *in situ* X-ray diffraction method, we have observed an abrupt pressure-induced structural change between a low-pressure molecular liquid and a high-pressure polymeric liquid at about 1 GPa. Experimental results strongly support the view that it is a first-order transition between two thermodynamically stable liquid phases.

1. はじめに

液体の構造の圧力変化に関して、一昨年、本誌に「放射光を利用した高温高圧下の液体の構造研究」という解説を書く機会をいただいた¹⁾。その時、液体リンにおいて、その場観察としては初めて純粋な液体の急激な構造変化を確認していたのだが、論文を投稿中であつたため詳しいことを書くことができなかつた。今回、再び機会をいただいたので、この結果について補足したい。液体の構造変化の一般的な話や実験方法に関しては、前の解説に詳しく述べたので、ここでは簡単に触れるだけにする。なお、これまで他の学会誌などに発表した同様の解説と重複する点が多いことをご容赦願いたい^{2,3)}。

結晶固体では、複数の構造が存在し、温度や圧力によってその間で相転移が起きることは珍しくない。例えば、ここで取り上げたリンのうち、層状構造を持つ黒リンは、約5 GPaで別の層状構造(ヒ素型構造)へ転移し、10 GPaで単純立方構造に転移する⁴⁾。さらに加圧すると、137 GPaで単純六方になり、262 GPaでは体心立方へ転移するらしいことが、最近の研究で明らかになっている^{5,6)}。液体でも、その局所構造は多かれ少なかれ結晶の局所構造

と似ている場合が多いので、結晶でドラスティックな圧力誘起構造相転移をする物質であれば、液体の局所構造も圧力によって大きく変わることが期待される。しかし、これまで、液体の構造変化は結晶とは違って連続的に起きると考えられてきた。我々の興味は、液体の変化がどのように起きるかを実際に調べることにある。例えば、変化は圧力とともに単調に起きるのか、ある範囲で顕著に起きるのか、それとも1次相転移のように急激に起きるのかは自明ではない。最近の研究によれば、過冷却の水⁷⁾や液体炭素^{8,9)}では、液体-液体1次相転移が存在する可能性があるという。これらの転移を調べるには、その場観察の手法が威力を発揮する。辻らは放射光を用いた高圧下の液体のX線回折実験を世界に先駆けて行い、元素の液体について系統的な研究を行っている^{10,11)}。我々は、X線回折実験に加え、高温高圧下の密度測定やEXAFSなども使ってこの研究を続けている¹⁾。

今回研究を行ったリンはV族に属する元素で3個のp電子を持つ。固体のリンは多くの同素体を持つことで知られている¹²⁾。このうち白リンは正四面体型のP₄分子からなる分子性結晶である。各原子は分子内の他の原子3つ

* 日本原子力研究所 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
TEL: 0791-58-2632 FAX: 0791-58-2740 E-mail: katayama@spring8.or.jp

と共有結合している。従って、結合角は60度になる。これに対し、黒リンは原子が3配位の共有結合でつながった層が積み重なっている。このときの結合角は100度前後で、白リンの場合と大きく異なる。赤リンは一般にアモルファスで、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。この場合も結合角は約100度である。このうち常温常圧で最も安定なのは黒リンである。白リンは12 kbar, 200°Cで黒リンになる¹³⁾。白リンの密度が1.83 gcm⁻³, 黒リンの密度が2.69 gcm⁻³であるから、この変化には非常に大きな体積変化が伴う。赤リンは白リンを数百°Cで加熱して得られる。赤リンの密度は製法によって異なるが、2.2 gcm⁻³程度である。

これらの同素体で融点も異なる。白リンは、44°Cで融解するが、黒リンや赤リンの融点は600°C程度である¹⁴⁾。白リンの融体はP₄分子からなる分子性液体であることが知られている。白リン融体を加熱すると、350°C以上では急激に重合化が起こり、固体の赤リンに変化してしまう。つまり、この温度と赤リンの融点である600°Cの間には液体が存在しない。よって、赤リンや黒リンの融体が白リン融体と同じかどうか興味を持たれてきたが、これまで回折実験などによる構造研究はなかった。黒リンや赤リン融体の色、密度、固化の様子、蒸気圧などから、これらの融体は白リンの融体と同じだ、という議論がある一方、白リン融体と異なり、重合しているのではないか、という指摘も第一原理シミュレーションの研究からされている¹⁵⁾。

黒リンの融解の興味深い点に、融点極大の存在がある。黒リンの融点の圧力変化は高温高压X線回折実験によって調べられ、約1 GPa付近で融点極大があることが報告されている^{4,16)}。報告されている融解曲線を **Fig. 1a** に示す。通常の液体の融点は、圧力とともに単調に増加する。融解曲線が正の傾きを持つときは、クラウジウス-クラペイロンの関係式から、融解に際して体積が大きくなる（密度が減る）が、傾きが負の時は、融解に際して体積が小さくなる（密度が大きくなる）。よって、融点極大付近では、液体の密度が圧力とともに急激に増加しているはずであり、液体の大きな構造変化が期待される。融点極大を示す物質は限られているが、共通する点として、結晶固体に高压相の存在することが挙げられる。このことから、融点極大を説明するモデルとして、Two Species Modelが提案されている¹⁷⁾。このモデルでは、液体を固体の低压相的な構造と高压相的な構造を持った二つの成分からなると考え、その割合が融点極大付近で急激に変わると考える。我々は、実験的な検証が行われていなかった黒リン融体の構造を調べると同時に、融点極大付近で液体リンの構造の変化が見られるかどうかを確かめるため、高温高压X線回折実験を行った¹⁸⁾。

2. 実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の原研材料科学 I ビ

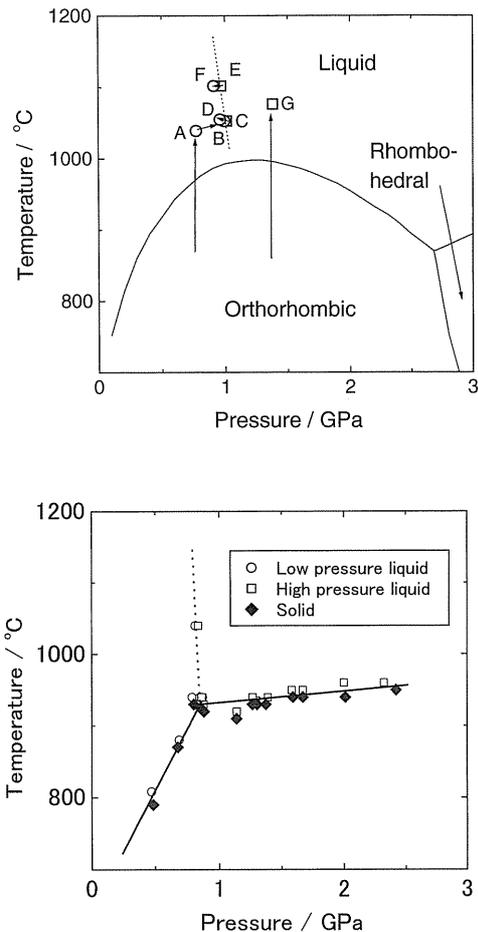


Figure 1a Phase diagram of black P reported in a previous paper¹⁶⁾ and experimental paths¹⁸⁾. Circles (squares) are points where low-pressure liquid form (high-pressure liquid form) was observed. 1b. Melting curve of black P determined by our group.

ームライン BL14B1 とキュービック型マルチアンビル高温高压発生装置 SMAP180 を用いて行われた。装置やビームラインに関しては、以前の解説に書いたのでここでは省略する^{1,2)}。温度の測定には熱電対を使用した。切れてしまった場合にはヒーターへの投入パワーから見積もった。温度の精度は±50°C程度と考えられる。ただし、後に紹介する融解曲線の精密決定においては、温度測定が最も重要であるので、熱電対が使用できたものだけをデータとしてプロットした。圧力決定用の内部圧力マーカーとしては、一般に NaCl がよく使用されるが、この圧力温度領域は NaCl の融点に近いため使用できない。よって、この実験では、試料容器として使った BN の回折線から、報告されている BN の状態方程式を用いて圧力を決定した¹⁹⁾。しかし、最近の研究によれば、BN の圧縮率は、試料依存性が高いことが報告されている。よって圧力の絶対値の精度は当初の見積りである±0.1 GPa より大きい可能性がある。X線回折実験は、偏向電磁石からの白色X線を用いたエネルギー分散法を用いて行った。エネルギー分散

法で得られるデータは、エネルギー依存性を持つ様々な項を含むため、回折強度を求めることが難しい。ここでは、複数のブラッグ角で測定したデータが、矛盾しないようにエネルギー依存項を決める経験的な方法を用いて、構造因子 $S(Q)$ を求めた^{10,20)}。

3. 実験結果

測定経路と測定点を Fig. 1a に示した。一つの経路では固体で約0.8 GPa まで加圧し、その後融解させ (A)、液体でさらに加圧、大きな変化が見られた点で測定 (C)、その後減圧して、再び元の構造に戻った点で測定した (D)。もう一つの経路では、約1 GPa で融解させた液体を測定 (E) し、減圧して、急激な変化が起きた点で再び測定を行った (F)。さらに、約1.4 GPa で融解させた液体も測定した (G)。得られた回折データから求めた構造因子 $S(Q)$ を Fig. 2 に示す。0.77 GPa および0.96 GPa での $S(Q)$ と、1.01 GPa と1.38 GPa での $S(Q)$ は全く違った形をしている。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。注目すべきは、0.05 GPa の圧力の違いでこのように全く異なった構造が観測されることである。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²¹⁾。以前の白リン融体の解析などから、顕著な第1ピークは、 P_4 分子間の相関を表すものと考えられる。一方、高圧での $S(Q)$ にはこの顕著な第1ピークがほとんど消失し、それより高 Q 側に新しいピークが出現している。この $S(Q)$ は赤リンや同族の液体ヒ素の $S(Q)$ と共通点がある^{22,23)}。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、分子性液体から圧力で重合を起

こし、ネットワーク構造へ変化していると考えられる。ここではこの二つの構造を低圧液体相および高圧液体相と呼ぶ。

以上に述べた分子性液体から重合液体相への変化は、 $S(Q)$ から導かれた動径分布関数 (RDF) から支持される。Figure 3 に、Fig. 2 のデータから求めた RDF を示す。高圧下の液体リンの密度が測定されていないため、とりあえず計算には、常圧の分子性液体の密度や、結晶相の圧力下での密度などを参考にした値を用いた。よって、絶対値には不確かさがあるが、相対強度やピークの位置から有用な情報が得られる。原論文では、計算にミスがあったので、ここには修正したものを掲げた。低圧での RDF には、2.22 Å に極大がある。これは、リンの共有結合長と一致する。しかし、それより遠距離ではブロードな極大があるだけである。すなわち、最近接原子以上の距離での相関は弱い。この結果はこの相が分子性液体であること、つまり、強い分子内結合と弱い分子間結合がある、ということを支している。白リン融体が比較的低温で赤リンに変化することを考えると、なぜ、このような高温で分子性液体が安定なのかは不思議である。一方、高圧液体相の RDF では、3.5 Å 付近に明瞭な第2ピークが出現している。5 Å 付近にも第3ピークが見られる。これは、最近接原子以外の原子の間にも強い相関があることを示す。すなわち、共有結合でつながったネットワークができ、第2、第3近接といった遠い距離の原子にも、共有結合をたどることによって到達できると考えられる。また、第1および第2近接原子間距離から結合角を推定すると、約100度となり、白リンとは明らかに異なり、黒リンや赤リンと同じである。このような動径分布関数の変化は、第一原理シミュレーションで分子性液体リンを加熱したときに起き

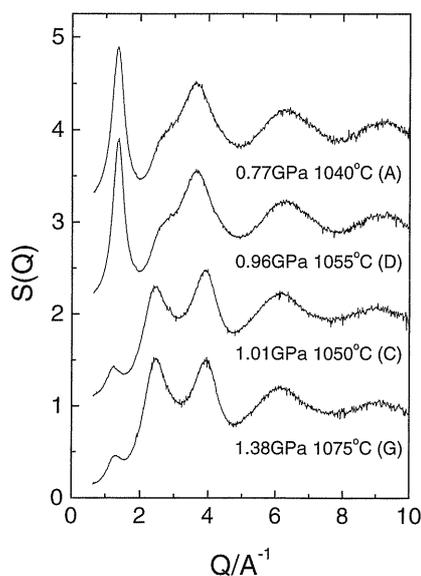


Figure 2. Structure factors $S(Q)$ of liquid P as a function of wave number Q at various pressures¹⁸⁾.

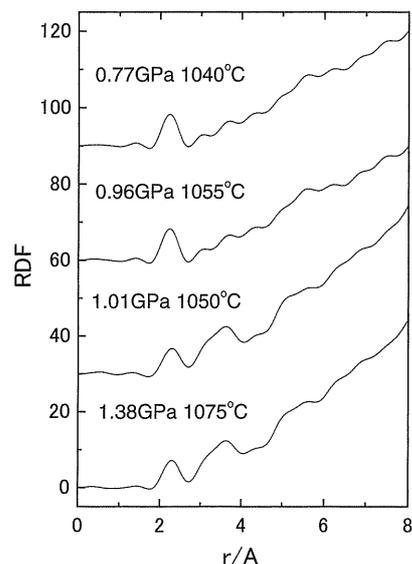


Figure 3. Radial distribution function for liquid P.

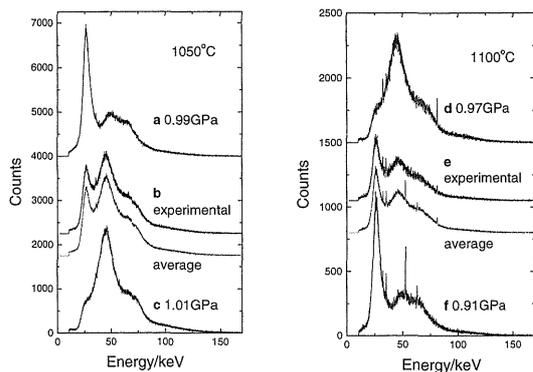


Figure 4. X-ray diffraction patterns that show transformation from the low-pressure liquid form to the high-pressure liquid form (a-c) and from the high-pressure liquid form to low-pressure liquid form (d-f)¹⁸⁾.

た重合化で見られたものと非常によく一致する¹⁵⁾。

この二つの相は、約1 GPa以下および以上で黒リンを融かすことだけでなく、低圧液体相を加圧、または高圧液体相を減圧することによっても得られる。この変化の様子を示したのが**Fig. 4**である。これらは回折角 6° でのエネルギー分散型X線回折パターンの生データである。(a)は低圧液体相のパターンで、約25 keVのピークは低圧液体相の $S(Q)$ の第一ピークに対応している。ここから次第に圧力を上げていくと、突然このピークの強度が減少し始める(b)。数分後には、全く違った形のパターンに落ち着く(c)。わずか0.02 GPaの圧力差で、このような大きなパターンの変化が起こっている。減圧では逆方向の変化がほとんど同じ圧力で観測できる。(d)から(f)は減圧での変化の様子である。減圧では逆方向の変化がほとんど同じ圧力で観測できる。さらに、興味深いのは、変化が起きている間に観測されたパターンが、変化の前のパターンと後のパターンの加重平均によって非常に良く再現されるということである。**Figure 4**のaverageと示されたパターンは変化前後のパターンを、変化途中の測定データを再現するように足しあわせたものであり、測定データとの間に差はほとんどない。これは、変化の途中でX線回折で検出できる中間相が存在しないこと、すなわち、低圧液体相と高圧液体相が共存していることを示している。

以上に示された、液体リンにおける二つの特徴的な液体構造の存在、その間の可逆的かつシャープな変化、中間相の不在、という結果は、この変化が熱力学的に安定な液体の1次の相転移であることを強く支持する。その場観察によって、純粋な液体の急激な構造変化を観察した例はこれが初めてである。

1次相転移であるならば、転移に際して密度の飛びがあるはずである。融解曲線の傾きは、融解に伴う密度のとびに比例するので、液体の密度が転移で変わるならば、融解曲線の傾きが転移の起こる点で不連続に変化することが期

待される。しかし、以前報告された融解曲線は、数点のデータ点をなめらかな曲線で結んだものなので、このような細かい議論ができない。そこで、我々は、X線回折法を用いて再度融解点の測定を細かく行った²⁴⁾。参考文献24の報告後に得られた結果を含めたものを**Fig. 1b**に示す。転移が起こる圧力までは融解点は圧力とともにほぼ直線的に上がるのに、転移が起こってからはほとんど圧力変化をしない。融解曲線の傾きが不連続に変わることは、低圧液体相と高圧液体相で密度が異なることを示しており、この転移が1次転移であることを強く支持している。高圧液体相の下の融解曲線もわずかながら正の傾きを持っているようなので、実は、融解極大はないようである。転移圧力が回折実験の場合と少し異なるのは、実験の項で説明した、状態方程式のBN試料依存性や、回折実験で熱電対が切れたときの温度決定の誤差などが原因として考えられる。転移に幅がないことを実験的に示すことは、特に高温高圧実験では困難であるため、この転移が真の1次相転移であると断言することはできないが、それに近いことはこれらの実験結果から明らかだろう。

なぜ、リンでこのような転移が起きるのだろうか。シミュレーションによる研究では、この重合が、 P_4 分子の結合が切れてできる欠陥が仲介する連鎖反応である、とされている¹⁵⁾。この連鎖反応を起こす決まった温度・圧力条件が存在するのは間違いない。また、前に紹介したTwo Species Modelでは、二つの相が混ざりにくいほど転移が急激に起こるとされる¹⁷⁾。固体から類推すると、二つの相には大きな密度や物性の差があると思われるが、それが原因かもしれない。これを実際に確かめるために、高温高圧下の密度の直接測定や粘性などの物性の測定を行うことも放射光を用いることにより可能である。また、液体の変化を一般的に議論する枠組みも提案されはじめた²⁵⁾。今後、実験、理論、シミュレーション、両面からの研究によって、その謎が解き明かされることを期待したい。

4. まとめ

純粋な物質の液体-液体1次相転移と考えられる急激な構造の変化が、高温高圧X線回折実験によって、液体リンではじめてとらえられた。液体だけでなく、ガラスやアモルファスを含めた構造不規則系の圧力誘起構造変化の研究は結晶にくらべると遅れている。今後の研究により意外な相転移や構造変化が見つかるかもしれない。これからの実験、理論両面からの研究が望まれる。

謝辞

共同研究者である、水谷剛(原研、現スプリングエイトサービス)、内海渉、下村理(原研)、山片正明、舟越賢一(高輝度光科学研究センター)の諸氏に深く感謝する。特にここで紹介した融解曲線の測定は水谷によるものである。また、液体の構造変化の研究に筆者を導いてくれた辻

和彦氏 (慶大理工), リンについてご教示いただいた赤浜裕一氏 (姫工大), 亀卦川卓美氏 (物構研) に感謝する。

参考文献

- 1) 片山芳則: 放射光 **12**, 375 (1999).
- 2) 内海 渉, 片山芳則, 水谷 剛, 下村 理, 山片正明, 東正樹, 斉藤高志: 日本結晶学会誌 **42**, 59 (2000).
- 3) 片山芳則: 高圧力の科学と技術 **10**, 221 (2000).
- 4) T. Kikegawa, H. Iwasaki, T. Fujimura, S. Endo, Y. Akahama, T. Akai, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto and I. Shirofani: J. Appl. Cryst. **20**, 406 (1987).
- 5) Y. Akahama, M. Kobayashi and H. Kawamura: Phys. Rev. **B 59**, 8520 (1999).
- 6) Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan and D. Hausermann: Phys. Rev. **B 61**, 3139 (2000).
- 7) O. Mishima and H. E. Stanley: Nature **396**, 329 (1998).
- 8) M. Togaya: Phys. Rev. Lett. **79**, 2474 (1997).
- 9) J. N. Glosli and F. H. Ree: Phys. Rev. Lett. **82**, 4659 (1999).
- 10) K. Tsuji, K. Yoaita, M. Imai, O. Shimomura and T. Kikegawa: Rev. Sci. Instrum **60**, 2425 (1989).
- 11) K. Tsuji: J. Non-Cryst. Solids **117/118**, 27 (1990).
- 12) J. Donohue: *The Structure of the Elements* (Wiley & Sons, New York, 1974).
- 13) P. W. Bridgeman: J. Am. Chem. Soc. **36**, 1344 (1914).
- 14) D. R. Peck: in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* Vol. VIII, Supp. III, Phosphorus (Longman, London, 1971) p. 149.
- 15) D. Hohl and R. O. Jones: Phys. Rev. **B 50**, 17047 (1994).
- 16) Y. Akahama, W. Utsumi, S. Endo, T. Kikegawa, H. Iwasaki, O. Shimomura, T. Yagi and S. Akimoto: Phys. Lett. **A 122**, 129 (1987).
- 17) E. Rapoport: J. Chem. Phys. **46**, 2891 (1967).
- 18) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, Y. Yamakata and K. Funakoshi: Nature **403**, 170 (2000).
- 19) Y. Zhao, R. B. von Dreele, D. J. Weidner and D. Schiferl: High Press. Res. **15**, 369 (1997).
- 20) K. Funakoshi: Docor thesis, Tokyo Institute of Technology, 1997.
- 21) J. H. Clarke, J. C. Dore, J. R. Granada, J. Reed and G. Walford: Mol. Phys. **42**, 861-874 (1981).
- 22) S. R. Elliot, J. C. Dore and E. Marseglia: J. de Physique, **C8**, 349 (1985).
- 23) R. Bellissent, C. Bergman, R. Ceolin and J. P. Gaspard: Phys. Rev. Lett. **59**, 661 (1987).
- 24) T. Mizutani, Y. Katayama, W. Utsumi, K. Funakoshi, M. Yamakata and O. Shimomura: Science and Technology of High Pressure, ed. M. H. Manghnani, W. J. Nellis, M. F. Nicol (Universities Press, India, 2000) p. 525.
- 25) H. Tanaka: Phys. Rev. **B 62**, 6968 (2000).