

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月19日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540392

研究課題名（和文） ヨウ化錫液相－液相間転移のシナリオ

研究課題名（英文） A probable scenario of the liquid-liquid phase transition in tin tetraiodide

研究代表者

瀧崎 員弘 (FUCHIZAKI KAZUHIRO)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10243883

研究成果の概要（和文）：ヨウ化錫液体において観測された二液体を熱力学的に安定な二液相と見なし、これら二液相間転移のシナリオを記述するべく始まった本研究は、この研究期間において1)当該二液相が確かに熱力学的に安定な相であることを実験的に示したのみならず、2)これら二液相を含めたヨウ化錫系のポリアモルフィズムが水系、および水型の四面体型オープンネットワーク構造をもつ物質のポリアモルフィズムに同形であることを理論的に示した。後者により、水系では到達し得ない、液相－液相臨界点近傍の研究に新たな道を切り開いたことになる。

研究成果の概要（英文）：The present study has begun to primarily elucidate a probable transition scenario between the two liquid states discovered in tin tetraiodide. In the period of research, not only this purpose was achieved, but also the following two important findings were unvalued: i) our experimental study revealed that the liquid states are indeed thermodynamically stable phases characterized by different densities, and ii) the polyamorphism observed in tin tetraiodide was theoretically identified with the one found in water and its related systems characterized by the open tetrahedral network structure. Although the liquid-liquid critical point of water is considered to be located below the homogeneous nucleation temperature, and is therefore never reached, the critical point in liquid tin tetraiodide lies in an experimentally accessible region. The latter fact then opens up a new path toward a new type of critical phenomena.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 2012年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 ・ 数理物理・物性基礎

キーワード：ポリアモルフィズム・液体・非晶質・相転移・臨界点

1. 研究開始当初の背景

固相内に結晶多形 (polymorphs) が存在するのと同様、無定形多形 (polyamorphs)、即ち、同一組成から成る液体および非晶質の存在は間接的に示されていたが、その直接証明はなかった。ところが、今世紀に入りリンの液相間の構造相転移が見出される[1]に至り、ポリアモルフィズムに関する議論が再び活性化している[2]。

一方、報告者は圧力下で特異な性質を示すヨウ化錫系に着目して、その解明を理論的に進めていた[3]。これを検証するために高圧・高温下での放射光 X 線回折実験を行ったところ、低圧結晶相 (CP-I) の融解曲線に屈曲点を見出した[4]。即ち、この屈曲点を境に密度の異なる低圧液相 (Liq-II) と高圧液相 (Liq-I) が存在し得る。実際、局所構造の異なる二液体の存在が確認できた[5]。これらの二液体の存在は、先に見出されていた二非晶質状態[6]とあわせて擬正則二溶体理論を元に理解できた[5]。また、同時にこれらの液体状態が熱力学的に安定な相であれば、液相間転移の臨界点が 1.5GPa 付近融解曲線直上にあることが予想された[5]。

こうした一連の発見の過程で、実験と並行して行った分子動力学シミュレーションから、最近接分子間には代表的に正四面体状のヨウ化錫分子の底面どうしを隣接させるタイプ1と一方の底面に他方の頂点を隣接させるタイプ2があることを明らかにした。結晶相はタイプ1のみで構成される。特筆すべきは後者の方が分子間のヨウ素間距離が分子内のヨウ素間距離より短くなる点である[5]。加圧とともにタイプ2の割合が増加する[5]。このことから高圧液体はタイプ2による高密度化の結果、分子が重合した構造をとっていることが予想される。このように低圧液体から高圧液体への状態遷移の微視的なシナリオが徐々に見えて来始めたのである。なお、圧力印加に伴うタイプ2の割合増加は RISM 計算によっても示された[7]。

[1] Y. Katayama *et al.*, Nature **403**, 170 (2000).

[2] P. F. McMillan, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 415101 (2007).

[3] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **112**, 10379 (2000).

[4] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **120**, 11196 (2004).

[5] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **130**, 121101 (2009).

[6] N. Hamaya *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4597.

[7] K. Fuchizaki *et al.*, unpublished work.

2. 研究の目的

以上のことをもとに本研究の目的はヨウ化錫の二液体間の熱力学的状態遷移、即ち、これらの液体状態間の相転移のシナリオを完成させることである。そのためには

- ・二液体状態が熱力学的な相であることを実験的に明らかにする

- ・液相間の転移現象を微視的な理論に基づいて構築する

ことが必要である。

ポリアモルフィズムについては上記[2]で概観されている。特に環境・生命の中心物質である「水」に同様なポリアモルフィズムが見られる。水のもつ物理的・化学的異常性は環境・生命を考える上で避けて通れない問題であり、この異常の起源がポリアモルフィズムにあるとの見方の下で爆発的に研究が進められている。然るに、背景で述べたリン[1]の液相間転移の(第二)臨界点は負圧側にあるといわれている。また、水の液体多形間の転移温度は水の過冷却温度以下にあり、これらの物質ではポリアモルフィズムの全貌は見られない。ヨウ化錫が上述のタイプ1および2に代表される最近接分子間配向を基にしたオープンな四面体ネットワーク構造をとることを考えると、ヨウ化錫に対して現象論から予想された結果[5]が正しければ、ヨウ化錫系は、リン、水、あるいはBi、Si、Cなどのポリアモルフィズムの全貌を明らかにする上で正に理想的な系となるのである。

本研究は不定形多形間の状態変化、および相転移において非保存局所的秩序量の存在を実験的に示し、これと密度との結合様式を理論的に考察することでポリアモルフィズムのメソスコピックな熱力学的記述の足場を確立するものでもある。これはこれまで理論的にも実験的にも未開拓である不定形相間の転移のダイナミクスを考える礎となる。

3. 研究の方法

具体的な方法について述べる前に本研究は報告者が理論家でありながら、理論-数値計算(含シミュレーション)-実験の三位一体の研究組織を小規模ながら立ち上げ、それぞれの研究を密接に関連させながら進めてきたという点を強調しておきたい。それぞれの詳細な方法に関しては出版された論文に記載したので、ここではアウトラインについて記述したい。

(1) 理論

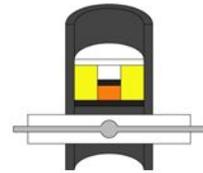
相転移は存在しないとしてポリアモルフィズムを理解しようとする試み[8]もあるが、リンの場合は両液相間で有意の密度差があること、またヨウ化錫系についても同様なことが期待できることから、これらの系を含んだポリアモルフィズムには適用できない。相転移を伴うメ

スケールの理論としては[9]と[10]が米国とロシアでそれぞれ独立に展開されている。水系を対象に[9]から発展したモデル[11]はヨウ化錫系に対しても有効であると考えられ、ここでは[11]を基にヨウ化錫のポリアモルフィズムを理論的に論じる。同時に[10]との関係も明らかにする。いずれのモデルからも液相間転移には臨界点を伴う、臨界点シナリオが得られることになる。

- (2) 数値計算 (計算機シミュレーション)
ヨウ化錫系など、分子、即ち、内部自由度をもつ単体が系の構成要素となる場合の作用点モデルの一般化は、既に提供している[12]。ヨウ化錫系の分子動力学法は、この一例であり、本研究における計算機シミュレーションでも採用した。また、水に代表される四面体型オープンネットワーク結合をもつ系の不定形状態間の遷移は、ヨウ化錫系の場合も含めて、不連続転移であると考えられる。即ち、二液相(状態)が原理的に共存可能である。こうした共存状態での飽和密度値や臨界点位置の見積もりへの最初のアプローチとしてGibbs アンサンブル法が適切である。この方法は両系をまとめて正準(定温・定積)集団として扱うものであるが、現実の状態変化は定温・定圧下で起こる。そこで、本研究期間内に既存のGibbs アンサンブル法を後者の状況に拡張した[13]。なお、実際の計算機シミュレーションはすべて東大物性研と京大基研に設置されたスーパーコンピュータを使用して遂行された。そのため事前に課題申請を行い、採択された。

- (3) 実験
ヨウ化錫はヨウ素、錫ともに重い物質であり、通常のX線ソースでの測定には向かない。高輝度の放射光X線が必要となる。報告者のこれまでの実験成果はすべて放射光X線によるその場観察から得られたものである。本研究期間内においてもSPring-8とKEKに課題申請を行い、これらの課題が採択されたため、実験を行うことができた。高圧発生にはそれぞれの施設に設置されたSMAP-I, およびII (SPring-8)とMAX-80(KEK-AR)を使用した。ヨウ化錫は劇物であり、その取扱いが難しいだけでなく、化学的に活性なため、試料容器の選定にはかなりの試行錯誤を要した。ヨウ化錫と化学反応しないことも必要であるが、X線に対して十分透明であることも要求される。こうして到達したのがダイヤモンド容器であった。また、この研究期間内には、この容器を可動なダイヤモンドディスクで仕切り(断面図。外周は黒鉛ヒータで温度

計測のための熱電対が貫通されている。黄色断面で示したものがダイヤモンド容器。)、ヨウ化錫(橙色)と圧



力測定用のNaClを充填するという方法を確立した。ヨウ化錫が溶けた状態では仕切り(黒)を挟んだ両側の圧力が等しくなり、ヨウ化錫液体の圧力を高精度で決定できる。即ち、(2)で述べたGibbs アンサンブルを実現したものに他ならない。この方法は汎用性があり、高圧・高温下での流体のその場観察に適用可能である[14]。

- [8] S. Sastry *et al.*, Phys. Rev. E **53**, 6144 (1996).
[9] G. Franzese and H. E. Stanley, J. Phys.: Cond. Matter **19**, 205126 (2007).
[10] L. Son and G. Rusakov, J. Phys.: Cond. Matter **20**, 114108 (2008).
[11] K. Stokely *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.) **107**, 1301 (2010).
[12] K. Fuchizaki, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 024004 (2010).
[13] K. Fuchizaki, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 024003 (2011).
[14] K. Fuchizaki and N. Hamaya, Phys. Rev. B **84**, 144105 (2011).

4. 研究成果

研究期間内に得られた成果を発表論文に沿って概観した後、総括する。

- (1) 定圧 Gibbs アンサンブル手法の確立 ([13], 以下5の⑥)

平衡する二相から成る、通常为正準Gibbs アンサンブルを微視的自由度から再構築した。このアンサンブル中の各相の圧力を見積もるために、これまではビリアル定理が盲目的に用いられて来たが、それは近似的にしか成立しないことを示した。また、正しい圧力公式を示した。後者を基に、臨界点、あるいは三重点から離れた熱力学条件下では、これまでのビリアル定理での圧力見積もりが使用可能であることを示した。変形Lennard-Jones (LJ) 系(後述)を用いて定圧 Gibbs アンサンブル法による計算機シミュレーションを行い、この主張を確認した。

- (2) ヨウ化錫低圧結晶相 CP-I の状態方程式 ([14], 5の⑤)

圧力誘起非晶質化や背景で述べた融解曲線異常をもつCP-Iであるが、その熱力学性質については全く分かっていない。そこで、放射光X線による液体測定の途上で得られたCP-Iの構造データを基に Parsafar-Mason 状態方程式と

Birch-Murnaghan-Anderson の状態方程式を構成し、これらから CP-I の熱力学的性質を推論した。得られた二状態方程式は比体積と温度に対してほぼ同一の圧力を与える。また、こうして得られた圧力が妥当であることを別の実験によって確認した。さて、CP-I の熱力学的性質は予想に反して極めて「普通」であった。Gruneisen パラメータ等から推察する限り、強い非線形も示さない。このことから、非晶質化や二液体状態という特異な性質は低圧結晶相に由来するものではないと結論できる。この論文にて 3 で述べたユニークな試料容器構成法を提案した。

- (3) ヨウ化錫液相間転移のシナリオ(5の④) 実験、理論、シミュレーションを総括した、本課題の表題ともなる核心的な研究成果である。まず、放射光 X 線その場観察実験により、1.3 GPa 付近では 1300 K まで低圧液体構造をとっていることを明らかにした。2 GPa、950 K では高圧液体を観測している事実とあわせると臨界点が存在すれば 1.3 GPa から 2 GPa の間にあることになる。仮に 1.3 GPa に臨界点があるとし、3 で述べた [10] のモデルを用いて平均場近似の下で臨界温度を計算すると驚くべきことに、以前現象論で得られた臨界点温度 970 K [5] が得られるのである。これは単なる偶然であるとは考えられない。二液体と二非晶質状態の状態図上での配置から必然的に得られる帰結だと考えられる。また、液体構造因子から得られる実空間での構造を分子動力学シミュレーションから得られるそれと比較することにより、低圧液体は確実に分子性液体であると結論することができた。また、高密度化の過程でタイプ 2 の分子配置をとることを実験から実証できた。以上、まとめると、ヨウ化錫の二液体状態の状態遷移は臨界点を伴う臨界点シナリオで矛盾なく半定量的に説明することができ、低圧液体から高圧液体への変化は分子の高密度化パッキングによる分子の重合化を引き起こす。しかし、この時点ではまだ二液体状態が熱力学的な相であることは言えていない。これには以下の (6) で述べる研究を待たなければならなかった。

- (4) 変形 LJ 系の相図(5の③) 液体間の転移に現れる臨界点は通常の気液間に現れる臨界点と何が違うのであろうか。これは今後取り扱うべき問題であるが、本課題研究期間内にその準備にとりかかった。よく知られている通り、剛体球系には気液の区別がなく、熱力学的な安定相は固相と流体相である。従って、気液の区別には微視的に構成粒子間の引

力相互作用が必須であると考えられる。後者の系の代表としては LJ 相互作用が凝縮系計算には好んで用いられる。これは、特徴的長さエネルギーの 2 種類のパラメータを持つ相互作用であるが、これを基に巨視系を議論する場合、もう一つ「隠れた」パラメータが存在する。引力は無限遠まで働くが、実際の数値計算には、これを有限長さで切断せざるを得ない。その場合の切断長によって得られる巨視系の性質が変わってくるのである。このため定量的な理論値の比較が困難になる。そこで、報告者は初めから有限長の引力テールしかもたない LJ 相互作用に類する相互作用(変形 LJ 相互作用)をもつモデルを標準モデルとして採用することを提唱している。この系の平衡特性として相図を高い精度で求めた。

- (5) 変形 LJ 系の昇華と三重点(5の②) 一般に低圧でのシミュレーションは困難である。(4) では昇華点が一点しか得られず、従って三重点位置の見積りに確認が得られていなかった。そこで、定積アンサンブルを用いたアンサンブルに切り替え、昇華点を複数求めることができた。また、これにより (4) で Clapeyron-Clausius 関係式を基に推定した固気境界線位置の妥当性だけでなく、三重点位置の見積もりも妥当であることが結論できた。
- (6) 異なる相としてのヨウ化錫二液体状態(5の①) 3 年越しで取り組んだ実験研究が実を結んだ。単色放射光 X 線の吸収実験から二液体状態の間にわずかであるが有意の ($\sim 0.3-0.4$ g/cc) 密度差を見出すことに成功した。吸収の測定から回折による構造解析では見出せなかった結晶相 CP-I の融解曲線屈曲点直上の液体状態が精査できた。液相間の臨界点は、これまでの予想よりは高圧側の 1.7 GPa 付近に位置するはずである。

このように本課題の目的を達成することのみならず、液相間転移と気液間転移の臨界点の差を見据える研究の準備に至ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① K. Fuchizaki, N. Hamaya, Y. Katayama, Characteristic Densities of Low- and High-Pressure Liquid SnI₄, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 82 巻, 2013, 033003 (4 pages)

- DOI: 10.7566/JPSJ.82.033003
- ② K. Fuchizaki, Y. Asano,
Sublimation of the Modified
Lennard-Jones System,
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 82 巻, 2013,
033001(4 pages)
DOI: 10.1143/JPSJ.82.033001
- ③ Y. Asano, K. Fuchizaki,
Phase diagram of the modified
Lennard-Jones system,
J. Chem. Phys., 査読有, 137 巻, 2012,
174502(9pages)
DOI: 10.1063/1.4764855
- ④ K. Fuchizaki, N. Hamaya, T. Hase, Y.
Katayama,
Probable scenario of the liquid-liquid
phase transition of SnI₄,
J. Chem. Phys., 査読有, 137 巻, 2011,
091101 (4 pages)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3637038>
- ⑤ K. Fuchizaki, N. Hamaya,
Equation of state for the low-pressure
crystalline phase of SnI₄,
Phys. Rev. B, 査読有, 84 巻, 2011,
144105 (9 pages)
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144105
- ⑥ K. Fuchizaki,
Note on Calculation of the Pressure in
a Gibbs Ensemble,
J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80 巻, 2011,
024003 (3 pages)
DOI: 10.1143/JPSJ.80.024003

[学会発表] (計 21 件)

- ① 浅野優太, 涸崎員弘,
変形 Lennard-Jones 系の相図,
日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3
月 29 日, 広島大学
- ② 三谷尚, 涸崎員弘,
ねじれ角で接合した結晶界面における幾
何学とエネルギー, および 2 層グラフェ
ンへの応用,
日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3
月 28 日, 広島大学
- ③ 涸崎員弘, 浜谷望,
GeI₄ の融解曲線,
日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3
月 27 日, 広島大学
- ④ 涸崎員弘, 浜谷望,
GeI₄ の融解曲線,
第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 8 日,
大阪大学
- ⑤ K. Fuchizaki,
SnI₄-A Substitute for Examining the
Water-Type Polyamorphism,
IUCrHP 2012, 2012 年 9 月 25 日, HOTEL
LAKE VIEW MITO, Mito, Japan

- ⑥ 涸崎員弘, 奥出悠花, 浜谷望,
ヨウ化錫のポリアモルフィズム VII,
日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 19
日, 横浜国大
- ⑦ K. Fuchizaki,
Application of the Generalized Ewald
Method to Evaluation of Intermolecular
Interactions in
Molecular Systems,
MOLMAT 2012, 2012 年 7 月 4 日, Auditorio
Axa, Barcelona, Spain
- ⑧ 涸崎員弘, 浜谷望, 片山芳則,
ヨウ化錫のポリアモルフィズム VI,
日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3
月 24 日, 関西学院大学(兵庫県)
- ⑨ 涸崎員弘, 浜谷望,
高温・高圧下でのヨウ化錫液体の放射光
X 線その場観察法とヨウ化錫低圧結晶相
の状態方程式,
日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 23
日, 富山大学(富山県)
- ⑩ K. Fuchizaki, N. Hamaya, Y. Katayama,
T. Kikegawa,
Is There a Phase Transition between the
Two Liquid States in Tin
Tetraiodide?
IUCr2011, 2011 年 8 月 27 日, Madrid,
Spain
- ⑪ 涸崎員弘, 長谷貴樹, 浜谷望, 片山芳則,
亀卦川卓美,
ヨウ化錫のポリアモルフィズム V,
日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3
月 26 日, 新潟大学(新潟県)
- ⑫ 涸崎員弘,
ヨウ化錫のポリアモルフィズム IV,
日本物理学会秋季大会, 2010 年 9 月 25
日, 大阪府立大学(大阪府)
- ⑬ K. Fuchizaki,
Possible polyamorphic relationship
between liquid and crystalline phase
in SnI₄,
26th European Crystallographic Meeting,
2010 年 9 月 2 日, Darmstadt, Germany
- ⑭ K. Fuchizaki,
A possible transition scenario between
the two liquid phases in SnI₄,
STATPHYS 24, 2010 年 7 月 19 日, Cairns
Australia

6. 研究組織

(1) 研究代表者

涸崎 員弘 (FUCHIZAKI KAZUHIRO)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 10243883