

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 15 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550008

研究課題名(和文) 分子性結晶三ヨウ化ホウ素と四ヨウ化スズの高圧力下の構造物性研究

研究課題名(英文) Structural Physics of Molecular Crystals Boron Triiodide and Tin Tetraiodide at High Pressure

研究代表者

浜谷 望 (HAMAYA, Nozomu)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：70156420

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：分子性結晶が高圧力下で示す様々な現象の普遍性の検証は、物質科学の基礎・応用に有意義である。本研究では、三ヨウ化ホウ素分子がつくる単分子結晶構造が、相転移を機に高圧力下で二量体構造に変化することを実験的に示した。四ヨウ化スズの超高圧力下の結晶構造を密度汎関数計算理論に基づく第一原理計算で推定した。四ヨウ化ゲルマニウムの高温高圧下の融解曲線を測定し、キックをもつその特異な形状は液体相に二つの異なる構造が存在する可能性を強く示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：To verify universality of various high-pressure phenomena found in molecular crystals is of great importance in developing fundamental and applied material sciences. In this study, we demonstrated experimentally that in boron triiodide the dimerization of the molecule took place upon the pressure-induced structural change. A crystal structure of an ultra-high pressure phase of tin tetraiodide was successfully estimated from a first-principles calculation based on a density-functional theory. We measured a melting curve of germanium tetraiodide at high pressures and high temperatures. Unique shape of the curve with kink strongly implied the possibility that two distinct structures could be existent in the liquid phase.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：三ヨウ化ホウ素の二量体化 四ヨウ化スズの高圧結晶構造 四ヨウ化ゲルマニウムの融解曲線 高温高圧液体構造 ラマン散乱実験 放射光X線回折実験 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

(1) 高压下におけるヨウ素 I_2 の精力的な研究によって、(a) 結晶構造の逐次相転移と高対称化、(b) 金属化、(c) 分子解離、(d) 超伝導相転移、(e) 不規則構造への変化、などが明らかになった。これらは、分子性を有する物質の普遍的な高压現象と考えられ、他の分子性結晶系においても検証されるべき物質科学の主要な問題である。

(2) 2原子分子のヨウ素 I_2 を一次元分子とすると、三ヨウ化ホウ素 BI_3 は平面正三角形の2次元分子、四ヨウ化スズ SnI_4 は正四面体の3次元分子である。圧縮は分子の電子構造の異方性をエンハンスする効果があり、原子配列や分子構造そのものに、また物理化学的性質に大きな違いをもたらすものと予想される。

(3) BI_3 は室温で六方晶系から未知構造への圧力相転移が知られている。過去の理論研究から、低压相内で単分子だった分子が高压相内では二つの分子が結合して二量体化しており、それが高压相の結晶構造のユニットになっている、という予想がなされているが、その実験的な検証はまだなされていない。

(4) SnI_4 では複数の高压相の結晶構造が確定していない。そのファミリー AX_4 ($A=Ge, Sn, X=Br, I$) では6番目の普遍現象といえる圧力誘起非晶質化が見出されている。準安定な非晶質構造の出現は、その低・高压力側にある結晶構造と何らかの関連があると疑われる。また、非晶質相内でポリアモルフィズムと呼ばれる、異なる無秩序構造間の相転移が見いだされている。さらに興味深いのは、固体のポリアモルフィズムの存在に呼応して、高温高压下での液体 - 液体相転移の存在も予想されていることである。 AX_4 系分子性結晶は、きわめて多彩で新奇な高压現象を示す稀有な物質と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、 BI_3 および AX_4 系の分子性結晶について、上に述べた普遍的な圧力誘起構造物性の発現機構解明を目的とした。

(1) BI_3 については、相転移前後の高压下の分子構造、結晶構造の決定、決定された構造にもとづいて電子物性の検討、を行った。

(2) AX_4 系では、実験的に知られている相図の理論的な評価、60GPa以上の高压下の結晶構造決定、 SnI_4 に相似の GeI_4 における液体 - 液体相転移の探索、を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 結晶構造決定のための高压発生装置に

はダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。分子構造を調べるためにラマン散乱実験を岐阜大学との共同研究で行った。ノイズ低減のために「準後方散乱配置」を採用した。この配置はダイヤモンドキュレット面法線から約30度の斜め上方からレーザービームを試料に照射し、検出器を後方散乱位置において測定する。入射レーザー波長は緑色532.16 nm、試料上のレーザー照射域は10~20 μm 。散乱光は20倍の対物レンズで集光され、CCD検出器を備えたJASCO NRS2100Gトリプルポリクロメーターで分光した。スペクトルの分解能は5.7 cm^{-1} 。「準」後方散乱配置は「真」後方散乱配置に比べてレイリー線の強度を大幅に減少できるので、高压力下でも10 cm^{-1} までのラマンシフトの測定が可能になった。

(2) 結晶構造決定のための放射光 X線回折実験は、KEK PF BL18C および PF-AR NE1 において行った。20KeV ないし 30keV に単色化した放射光 X線を直径100 μm にコリメーションしてDAC内の試料に照射する。回折線はDAC後方約20cmに置いたイメージングプレート2次元検出器に記録し、PCで読み取りデータ処理したのち解析した。

(3) 放射光 X線回折実験による解析精度の向上はより詳細な原子配列の解析を可能にしたが、必ずしも唯一の結晶構造解に収束することを保証するものではない。また、 BI_3 に含まれるホウ素の X線散乱能は著しく小さく、実験データのみからその原子位置を解析することは大変困難である。このような問題を解決するために密度汎関数計算理論(DFT)に基づく第一原理計算を利用した。自由エネルギーに基づく結晶構造の安定性を判断する目的に DFT が極めて有効なことはすでに広く認識されている。構造決定には相転移をシミュレートする量子分子動力学(MD)計算も援用した。さらに、分子振動計算、電子エネルギーバンド計算を行い、ラマン分光実験、電気伝導度測定実験の結果と対比して物理化学的性質を考察した。

(4) 高温高压下の融解曲線と液体構造を調べる X線回折実験は、KEK PF-AR NE5C において、大型プレス(MAX80)と放射光 X線を組み合わせて行った。30-120keVの連続 X線を用いたエネルギー分散回折法を採用した。これは試料周囲に配した部品による X線の吸収効果を軽減するためである。0.1 x 0.2mmに整形したビームを試料に当て、適当な回折核に固定した SSD 半導体検出器でエネルギー分析した。

4. 研究成果

(1) 高压下の BI_3 の分子構造・結晶構造

カナダの理論家グループが予測した、ダイマー形成、高圧相の結晶構造、について実験的な証拠を得ることを第一の目的とした。大阪大学との共同研究で試料をDACに詰め（水分ppm以下の条件を実現する特殊グローブボックスを有する）、岐阜大学との共同研究で高圧力下のラマン散乱実験と放射光X線回折実験を行い、第一原理計算による低圧相のラマンスペクトルの計算および高圧相に予想される複数の結晶構造のラマンスペクトルの計算を行った。その結果、以下の重要な知見が得られた。相転移前に BI_3 平面分子の屈曲振動の振動数が圧力とともに減少するソフト化現象が見つかった。図1に各分子振動モードの圧力変化を示す。実験データは○で、DFT計算の結果は実線でつないだ△で示してある。ほとんどのモードの振動数が圧力増加とともに上昇する一方、 $2\nu_2$ と表したモードの振動数は連続的に減少し、相転移圧力に向か

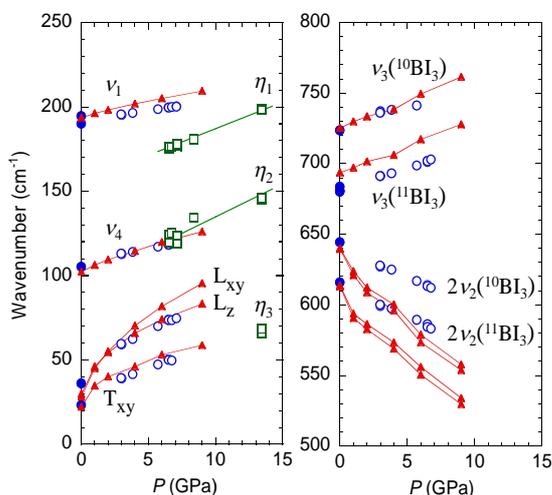


図1 ラマン活性分子振動モードの圧力変化。圧力上昇とともに振動数が減少する $2\nu_2$ モードを除いて、他のモードの振動数は増加している。

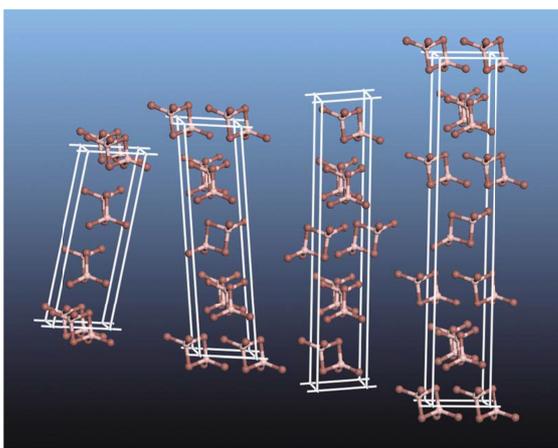


図2 ほぼ同じ自由エネルギー値をもつ BI_3 高圧相の結晶構造。すべて、2量体分子でできた3種類の等価なレイヤーが積層したもので、左からABB、ABCB、ABCBA、ABACAB積層発表論文より。

ってソフト化していることが分かる。DFT計算もソフト化を支持している。この平面分子の屈強モードの原子の振動様式は、ダイマー化のための化学結合をつくる方向に向かうものであり、その振動数低下はダイマー形成の前兆であることを強く示唆している。このソフト化は相転移の前駆現象と判断された。これまで報告されたことのなかった高圧相のラマンスペクトルを測定した。DFT計算によるスペクトルと比較した結果は、同じ三斜晶系に属するものの、ダイマー2個を単位胞に含む結晶構造ではなく、ダイマー4個を含む構造（図2）がより適切であると結論できた。以上を、現在、論文にまとめている。このうち、DFT計算を適用して様々な物質の結晶構造を決定した結果をまとめた解説は発表論文に報告した。

(2) MD シミュレーションと DFT 計算を用いて、 SnI_4 の 61GPa 以上の圧力で安定な結晶構造を予測した。過去の実験からは、Sn と I 原子が無秩序に面心立方格子の格子点を占有することが示されていた。今回の計算結果は実験から得られた結晶構造を支持する者であった。この結果は平成 25 年 11 月第 54 回高圧討論会で発表した。

(3) GeI_4 の高温高圧力下における融解曲線を決定した。その結果、 SnI_4 と同じように、融解曲線に折れ曲がりがあることが分かり、それは液体相内での二つの異なる相の存在を強く示唆するものである（図3）。また、いくつかの温度圧力点で液体の回折パターンを測定し、予備的な構造解析を行った結果、やはり二つの相の存在を示唆する結果を得た。これらは発表論文として出版が確定している。

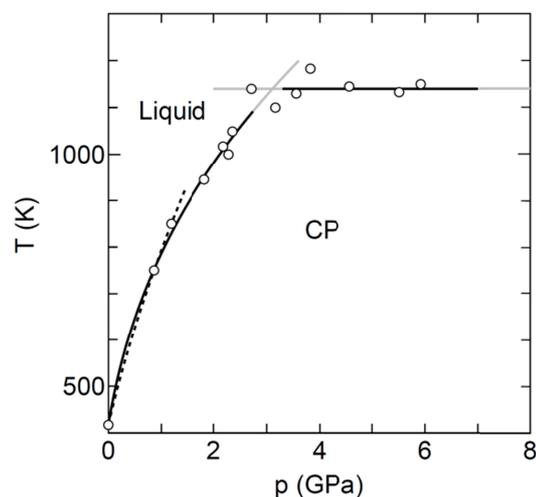


図3 放射光X線回折実験で求められた GeI_4 の融解曲線。1150、3GPa付近にある急な折れ曲がりを境に二つの異なる液体構造が存在すると考えられる。発表論文より。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

K.Fuchizaki, N. Hamaya, Melting curve of molecular crystal GeI_4 , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, to be published

藤久 裕司, 浜谷 望, 山脇 浩、竹谷 敏、後藤 義人、密度汎関数理論計算を用いた粉末 X 線構造解析、高圧力の科学と技術、査読有、23、133-140 (2013).

DOI:<http://dx.doi.org/10.4131/jshpreview.23.133>

〔学会発表〕(計 12 件)

淵崎員弘、長谷貴樹、浜谷望、圧力下での液体 GeI_4 構造II、日本物理学会、2014年3月28日、東海大学

藤久裕司、浜谷望、山脇浩、竹谷敏、後藤義人、 SnI_4 の高温高圧下における相転移シミュレーション、第54回高圧討論会、2013年11月15日、新潟市朱鷺メッセ

浜谷望、コヒーレントX線をあらためて考えてみる、第54回高圧討論会、2013年11月14日、新潟市朱鷺メッセ

淵崎員弘、長谷貴樹、浜谷望、圧力下での液体 GeI_4 構造I、日本物理学会、2013年9月26日、徳島大学

淵崎員弘、浜谷望、 GeI_4 の融解曲線II、日本物理学会、2013年9月26日、徳島大学

淵崎員弘、浜谷望、 GeI_4 の融解曲線、日本物理学会、2013年3月27日、広島大学

藤久裕司、浜谷望、奥出悠花、山脇浩、後藤義人、分子性結晶 BI_3 の圧力誘起ダイマー化IV . 結晶構造予測、第53回高圧討論会、2012年11月8日、大阪大学

浜谷望、奥出悠花、久米徹二、船橋健太、佐々木重雄、藤久裕司、山脇浩、後藤義人、松岡岳洋、清水克哉、分子性結晶 BI_3 の圧力誘起ダイマー化 III . 振動モード解析、第53回高圧討論会、2012年11月8日、大阪大学

浜谷望、奥出悠花、久米徹二、船橋健太、佐々木重雄、藤久裕司、山脇浩、後藤義人、松岡岳洋、清水克哉、三ヨウ化ホウ素の圧力誘起ダイマー化の前駆現象、日本物理学会、2012年9月21日、横浜国立大学

淵崎員弘、浜谷望、奥出悠花、片山芳則、ヨウ化錫のポリアモルフィズムVII、日本物理学会、2012年9月19日、横浜国立大学

藤久裕司、浜谷望、奥出悠花、河原玲奈、山脇浩、後藤義人、八木健彦、分子性結晶 BI_3 の圧力誘起ダイマー化 II、第52回高圧討論会、2011年11月11日、那覇市

浜谷望、奥出悠花、河原玲奈、藤久裕司、山脇浩、後藤義人、八木健彦、分子性結晶 BI_3 の圧力誘起ダイマー化 I、第52回高圧討論会、2011年11月11日、那覇市

〔その他〕

ホームページ等

超高圧力下の分子性物質の研究

https://www.ics-com.biz/ocha_research/researches/detail/researcher/33

6. 研究組織

(1)研究代表者

浜谷 望 (HAMAYA, Nozomu)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：70156420

(2)研究分担者

藤久 裕司 (FUJIHISA, hiroshi)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：90357913