

Title	小角・広角散乱でみる液体の"パイエルス歪"とその解消
Sub Title	Small- and wide-angle scattering measurement of suppression of Peielrs distortion in liquids
Author	千葉, 文野(Chiba, Ayano)
Publisher	
Publication year	2011
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2010.)
Abstract	結晶に圧力を加えると、構造歪みが解消するような変化が起こることが知られ、圧力誘起パイエルス歪の解消と呼ばれる。近年、液体においても圧力を加えることで、これに対応する構造変化あるいは相転移が存在するのではないかと考えられるようになってきた。我々は本研究で、高温高圧下においてX線回折によって、従来よりも大きいスケールの揺らぎを測定できる装置を製作し、高分子液体や、液体GeTe系について、圧力誘起構造変化を測定した。高分子系については、圧力誘起2次相転移を発見し、GeTe系については、圧力誘起の歪み解消を調べ、液体領域における圧力-温度相図を明らかにした。
Notes	研究種目：若手研究(B) 研究期間：2009～2010 課題番号：21740265 研究分野：数物系科学 科研費の分科・細目：物理学・物性II
Genre	Research Paper
URL	http://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_21740265seika

機関番号：32612

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21740265

研究課題名（和文） 小角・広角散乱でみる液体の”パイエルス歪”とその解消

研究課題名（英文） Small- and wide-angle scattering measurement of suppression of Peierls distortion in liquids

研究代表者

千葉 文野 (CHIBA AYANO)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：20424195

研究成果の概要（和文）：

結晶に圧力を加えると、構造歪みが解消するような変化が起こることが知られ、圧力誘起パイエルス歪の解消と呼ばれる。近年、液体においても圧力を加えることで、これに対応する構造変化あるいは相転移が存在するのではないかと考えられるようになってきた。我々は本研究で、高温高圧下において X 線回折によって、従来よりも大きいスケールの揺らぎを測定できる装置を製作し、高分子液体や、液体 GeTe 系について、圧力誘起構造変化を測定した。高分子系については、圧力誘起 2 次相転移を発見し、GeTe 系については、圧力誘起の歪み解消を調べ、液体領域における圧力-温度相図を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

It is well-known that there are pressure-induced suppressions of distortions in crystalline systems. For liquids, same kinds of pressure-induced structural changes have been expected. To clarify the possibility of such structural changes and how pressure affect the structure in liquids, we performed x-ray diffraction measurements under high pressure and high temperature. We designed a new pressure cell to cover wide scale (i.e., low scattering angles) of fluctuations, and studied polymer melt and liquid GeTe mixtures. For the polymer melt, we found a pressure-induced second-order-like phase transition for the first time, and for the liquid GeTe, we clarified the phase diagram of this liquid system under pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：液体、金属

1. 研究開始当初の背景

(1) 結晶固体はしばしば、圧力を加えると急激に構造を変化させることがある。それは例えば、氷の温度を上昇させると、急激に構造を

変化させて水に変化するのと似ている。このような結晶固体の変化は、常圧では、疎な結晶構造を取っていたものが、圧力によって密な結晶構造に変化するというもので、圧力誘

起の相転移と呼ぶ。近年、結晶固体でなくとも、液体に圧力を加えると、疎な構造の液体から密な構造の液体へと、同じような圧力誘起の相転移が起きるということが実験的に示され、このような、液体における圧力誘起構造変化が、注目されるようになってきた。

(2)一方、結晶において、対称性の高い構造が、自発的に対称性の低い構造に歪む、「パイエルス歪」と呼ばれる現象が知られており、このような歪みのある結晶に圧力を加えると、歪みのない対称性の高い構造に戻ることが知られている。これは一種の圧力誘起の相転移であり、特に、圧力誘起パイエルス歪の解消と呼ばれる。結晶固体でなく液体においてもこの種の歪みが存在することが、実験・理論から提唱されている。

2. 研究の目的

上記のような背景を踏まえ我々は、「パイエルス歪」を有すると言われる液体に圧力を加えれば、圧力誘起の相転移が起きるかもしれないと考えた。このような現象が起きるのか、起きるとすればどのように起きるのかを研究することを目的とした。液体などの結晶でない物質中における、「パイエルス歪」という現象や、その歪みの解消は、近年DVD材料にも利用され、その理解は、基礎学問的のみならず材料においても重要と考えられる。

3. 研究の方法

液体中の原子の配置を、高圧下で観察するため、図1のような高温高圧を発生できる装置を開発し、放射光施設 SPring-8 のX線を用いて、X線回折実験を行った。通常のX線回折実験では、Åスケールの構造を知ることができるが、本研究では、原子間距離などのÅスケールの構成要素よりもスケールの大きい揺らぎにも注目するため、10Å程度までの密度(および濃度)揺らぎ測定できる装置を製作した。

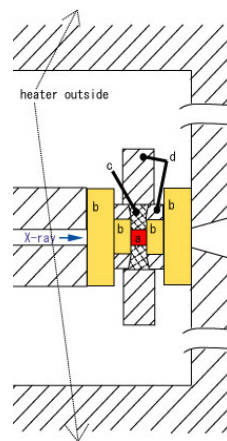


図1：新しく製作した、低角領域が測定可能なX線回折用高圧セル。a:サンプル, b:単結晶ダイヤモンド, c:圧媒体(グラファイト、BN等), d:耐熱タングステンカーバイド。

また、高温下において、1GPa以下の低圧の圧力測定には、ルビー蛍光の圧力シフトを用いてしまうと温度によるピーク幅の増大によって、微小な圧力変化がうまく測定できなかったため、図2のようなSrB4O7:Sm²⁺の蛍光を用いることが有効であった。

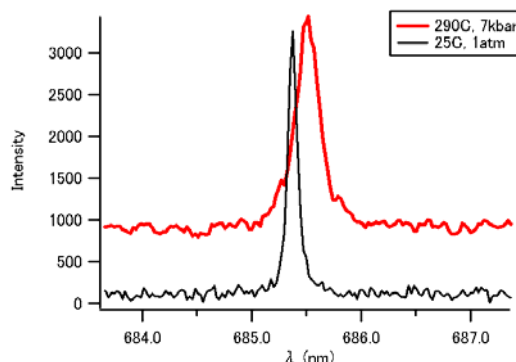


図2：SrB4O7:Sm²⁺の蛍光スペクトルの例。

4. 研究成果

(1) 中距離と呼ばれる10Å程度の密度揺らぎを高温高圧下で測定できる装置を開発したので、まずは、比較的低温・低圧において構造変化が期待される、高分子系の液体の圧力誘起の構造変化について、研究を行った。その結果、このような(10Å程度までの)中距離構造や密度が圧力に対して2次的転移を示すような高分子が存在することを見出した(投稿中)。

(2) 比較的低温・低圧において構造変化が期待できる、GeTe系の液体の圧力誘起の構造変化についても、研究を行い、これまで知られていた温度誘起の構造変化のみならず、圧力誘起の構造変化が顕著であること、また、この系の液体領域における相図(どの圧力・温度域でどのような構造の液体であるか、疎な

液体と密な液体との境界線)を、図3のように明らかにすることができた。この液体 GeTe 系は、近年DVD材料に利用されていることもあり、得られた知見が材料科学に役立つことも期待される。

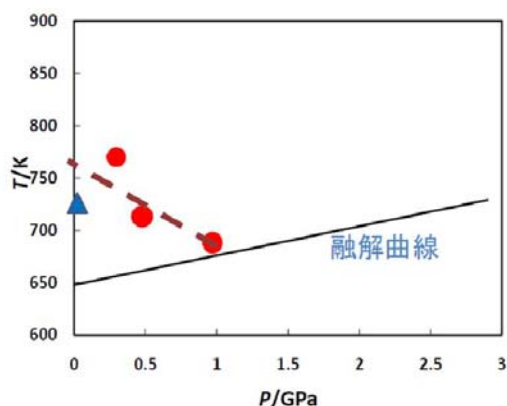


図3：液体 Ge₁₅Te₈₅ の圧力-温度相図。三角(青)が、これまでに提唱されてきた常圧における構造変化温度。丸(赤)が、我々の測定によって示された、低圧(疎な)構造の液体と高圧(密な)構造の液体の境界。破線が、我々が提唱する境界領域。

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5件)

- ① Jumpei Nakamura, Ayano Chiba, Kazuhiko Tsuji, Pressure-Induced Structural Changes in Liquid Ge₃₃Te₆₇ and Liquid Ge₁₅Te₈₅, Journal of Physical Society of Japan, 79, 064604, (2010) 査読有.
- ② T. Tsukatani, A. Chiba, K. Tsuji, Pressure-induced structural change in liquid Ge_{0.15}Te_{0.85} alloy, Journal of Physics: Conference Series, 215, 012076 (2010) 査読有.
- ③ Mariko Sugisaki, Ayano Chiba, Kazuhiko Tsuji, Pressure dependence of hopping conduction in amorphous Ge alloys, Journal of Physics: Conference Series, 215, 012082 (2010) 査読有.
- ④ A. Chiba, M. Tomomasa, T. Hayakawa, A. Hinzmann, R. Takahashi, J. Nakamura, T. Tsukatani, T. Kumazawa, K. Tsuji, Relationship between Peierls Distortion and Medium-Range Order in Liquid Group-V elements and Liquid Group-IV-VI Compounds, Journal of Physics: Conference Series, 215, 012077 (2010) 査読有.
- ⑤ Ayano Chiba, Masatoshi Tomomasa, Takazumi Hayakawa, Stephen M. Bennington, Alex C. Hannon, and Kazuhiko Tsuji, Pressure-induced suppression of the

Peierls distortion of liquid As and GeX (X=S, Se, Te), Physical Review B, 80, 060201(R) (2009) 査読有.

[学会発表] (計13件)

- ① 塚谷 知也、千葉 文野、辻 和彦、液体 Te-Ge 合金の圧力・温度誘起相転移、日本物理学会第66回年次大会、新潟大学五十嵐キャンパス、2011/03/26.
- ② 千葉 文野、船守 展正、中山 和也、大石 泰生、辻 和彦、竹中 幹人、溶融高分子の中距離秩序、日本物理学会第66回年次大会、新潟大学、2011/03/26.
- ③ 千葉 文野、中性子非弾性散乱実験による液体研究の可能性：単体、二元系を中心に(招待)、J-PARC・MLFにおける中性子強磁場実験環境、高圧実験環境についての検討会、いばらき量子ビーム研究センター(茨城県東海村)、2011/03/09.
- ④ 千葉 文野、液体 V 族の圧力誘起液液転移(招待)、地球惑星科学研究会・高圧物質科学研究会 2010 年度合同研究会合、SPring-8 放射光普及棟 大講堂、2011/01/05.
- ⑤ 千葉 文野、塚谷 知也、辻 和彦、液体 V 族の圧力誘起構造変化、日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス、2010/09/25.
- ⑥ Ayano Chiba, Tomoya Tsukatani, Kazuhiko Tsuji, Pressure-induced structural changes of liquid group-V elements, 14th LIiquid and Amorphous Metals conference, University of Rome, 2010/07/12.
- ⑦ Tomoya Tsukatani, Ayano Chiba, Kazuhiko Tsuji, Pressure- and temperature-induced structural changes of liquid Ge_{0.15}Te_{0.85} alloy, 14th LIiquid and Amorphous Metals conference, University of Rome, Italy, 2010/07/12.
- ⑧ 千葉 文野、塚谷 知也、辻 和彦、液体 Bi の圧力誘起構造変化、日本物理学会 第65回年次大会、岡山大学、2010/03/22.
- ⑨ 千葉 文野、塚谷知也、中山和也、西田麻耶、辻和彦、液体 Sb、液体 Bi の圧力誘起構造変化、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学黒髪キャンパス、2009/09/27.
- ⑩ 千葉 文野、はじめに(領域6・12合同シンポジウム企画立案の説明)、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学黒髪キャンパス、2009/09/26.
- ⑪ A. Chiba, M. Tomomasa, T. Hayakawa, A. Hinzmann, R. Takahashi, J. Nakamura, T. Tsukatani, T. Kumazawa, K. Tsuji, Pressure-Induced Structural Change of Liquid Group-V Elements and Liquid Group-IV-VI Compounds, AIRAPT-22, Tokyo International Exchange Center, Odaiba, Tokyo, Japan, 2009/07/31.

⑫Tomoya Tsukatani, Ayano Chiba, Kazuhiko Tsuji, Pressure-Induced Structural Change in Liquid Ge_{0.15}Te_{0.85} alloy, AIRAPT-22, Tokyo International Exchange Center, Odaiba, Tokyo, Japan, 2009/07/30.

⑬Mariko Sugisaki, Ayano Chiba, Kazuhiko Tsuji, Pressure Dependence of Hopping Conduction in Amorphous Ge alloys, AIRAPT-22, Tokyo International Exchange Center, Odaiba, Tokyo, Japan, 2009/07/30.

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.keio.ac.jp/guidance/labs/tsuji/member/ayano/top.html>

研究解説等

<http://www.youtube.com/watch?v=rTpBzCQVZ1U>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

千葉 文野 (CHIBA AYANO)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：20424195

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし