

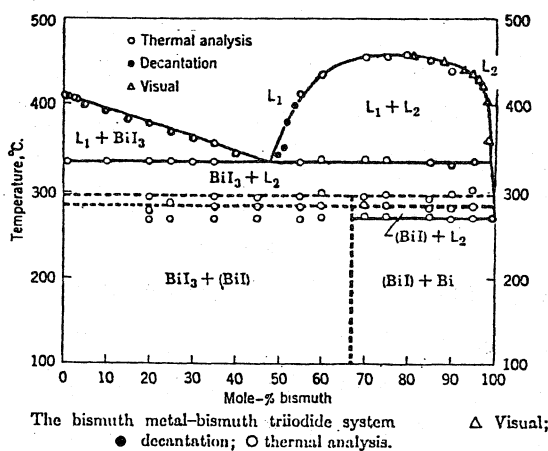
Kazuhiko Ichikawa and Takaaki Matsumoto^aDepartment of Chemistry and ^aDepartment of Nuclear Engineering, Hokkaido University

ABSTRACT

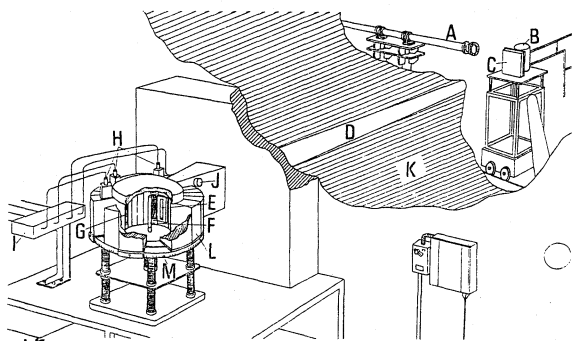
The differential cross-sections for neutron scattering on liquid Bi-I alloys with eight compositions have been measured by time-of-flight neutron diffractometry on the electron linac. The concentration dependences of the nearest neighbour distance of Bi-I or Bi-Bi and the second nearest neighbour distance of I-I or Bi-Bi reveal a tendency towards preference of like nearest neighbours Bi-Bi or formation of clusters consisting of Bi species above the liquidus temperature near the composition corresponding to BiI (i.e., 50 at% Bi). The metal-nonmetal transition, quite well documented for the system, may originate from concentration fluctuations with preferred Bi-Bi coordination.

I. 目的 溶融塩と金属との混合溶液は、イオン融体の性質を持つ液相と液体金属の性質を持つ液相との二相共存を示す。臨界温度以上で全組成にわたって2つの液相は相互に混ざりあい、均質な溶液ができあがる。比較的低い臨界温度458℃を持つBi-BiI₃混合系を取扱う。Bi-I系の状態図(第1図参照)を最初に概観してみる。化合物BiI₃と金属Biとからの溶融混合物が凝固しても、融体内での化学反応の為BiI₃とBiの各物質にもはや相分離しない。BiとIとの成分比が整数比で現される化学量論的化合物も存在しない。直流電気伝導度・熱電能・ケミカルシフトの組成依存性に興味深い挙動が認められるが、今回は中性子回折を行い、構造解析の立場から研究を行った。

II. 実験 中性子回折実験は、北大の45 MeV 電子線加速器(LINAC)を用いて飛行時間(TOF)法によって試料からの散乱中性子の時間に対する分布を多重時間分析装置で測定した(第2図参照)。測定手順は、(i)多結晶銅板(測定所要時間は10分)、(ii)棒状バナジウム(3時間)、(iii)測定温度に保持された電気炉中の空の真空封じたセル(3時間)、(iv)溶液Bi_xI_{1-x}(15時間余り)。系はx=25 at% Bi(BiI₃)、29.1、37.5、38.6、42.1、50.5、62.2、76.9及び100(Bi)で、測定温度は506℃±5であった。今回取扱ったビスマス、Bi、及び沃素、I核の各々の散乱長、干渉・非干渉・吸収の各散乱断面積を表1に示した。



第1図 Bi+BiI₃の状態図 (and Topol., Yosim, Ranson, Sallach)



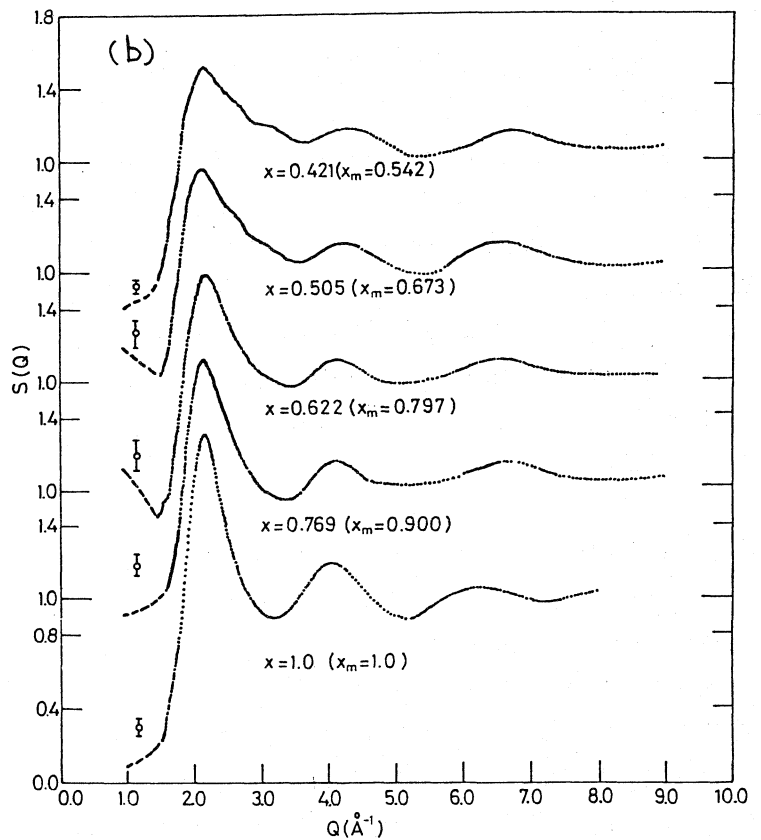
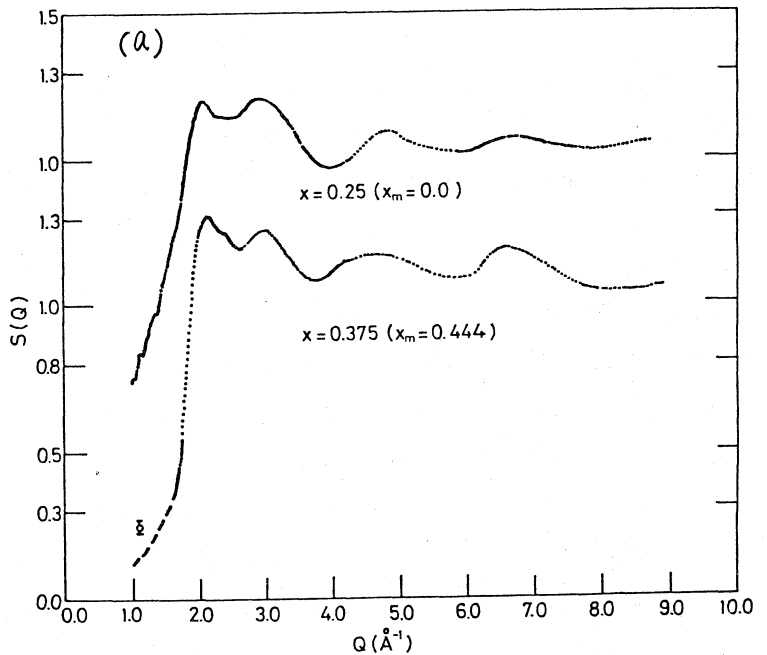
実験装置全体の鳥瞰図 A: LINAC, B: ターゲット (Pb), C: 減速体系 (H₂O), D: 飛行管, E: コリメータ, F: 試料, G: Soller コリメータ, H: 検出器 (He), I: 前置増巾器, J: モーター用検出器 (BF₃), K: 遮蔽壁
(杉本, 大友, 千田)

	b	σ_{coh}	σ_{inc}	σ_{abs}
Bi	8.5256	9.134	0.009	0.034
I	5.28	3.50	~0.0	7.0
V	-0.408	0.021	4.78	4.98

1 barns = 10^{-24} cm², 1 fm = 10^{-13} cm

表1. 散乱長(b, 単位fm), 干渉(σ_{coh})・非干渉(σ_{inc})及び吸収(σ_{abs})散乱断面積(単位 barns).

Ⅲ. 結果 TOFスペクトルに対し, 各種の補正, 散乱角, 放出時間, 吸収, 多重散乱, バックグラウンドを行って全体の構造因子, $S(Q)$, を得た。第3図(a)と(b)に構造因子, $S(Q)$, の組成依存性を示す。特徴的事柄は (i) Bi 濃度の低い約40at.% Biまでの濃度領域で $S(Q)$ が顕著な濃度依存性を示している。 (ii) 第1ピークの高角側でショルダを示す以外は50at.% Biで純液体ビスマスの $S(Q)$ と類似の形を示すで示している。 (iii) 50~65 at.% 組成領域の $S(Q)$ の低角で典型的な小角散乱の傾向を示している。尚Bi-I系の臨界点は62.5 at.% 458°Cである。更に動径分布関数 $G(r)$ を次式



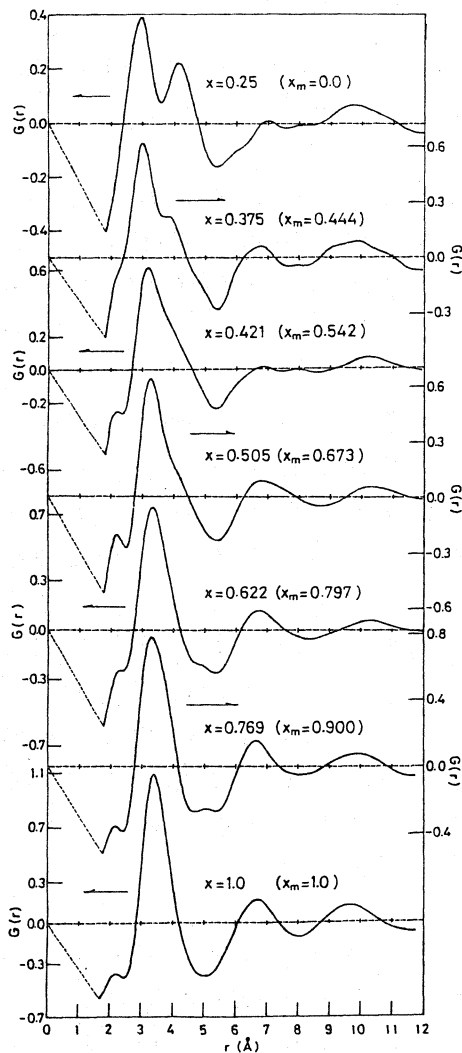
第3図 構造因子 $S(Q)$, の組成依存性

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q i(Q) \sin(Qr) dQ$$

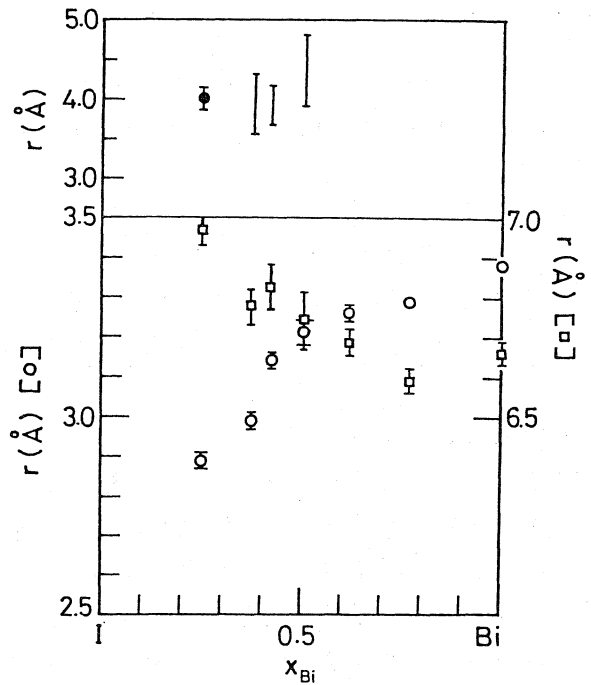
$$= 4\pi\rho r [g(r) - 1],$$

$$i(Q) = \frac{(\sum_{\alpha} x_{\alpha} b_{\alpha})^2}{\sum_{\alpha} x_{\alpha} b_{\alpha}^2} S(Q) - 1,$$

に従って $S(Q)$ のフーリエ変換から求めた。温度 $506 \pm 5^{\circ}\text{C}$ にあける溶融 $\text{Bi}_x\text{I}_{1-x}$ の $G(r)$ の組成依存性を第4図に示す。各組成の $G(r)$ から Bi-I 間又は Bi-Bi 間の最近接距離、 $r_1(0)$ 、及び I-I 間又は Bi-Bi 間の第2最近接距離(●又は□)の組成依存性を求めた(第5図参照)。



第4図 動径分布関数 $G(r)$ の組成依存性



第5図 原子間距離の組成依存性。
用いた記号の説明は本文中にある。

第5図から明らかのように $r_1(0)$ は、 $x=0.5$ まで Bi 濃度増加と共に急激に増加している。25 at.% Bi にあける r_1 は明らかに Bi-I 間の最近接距離に対応している ($r_1 = 2.89 \pm 0.02 \text{ \AA}$)。ラマンスペクトルのデータを考慮すると錯イオン Bi(III)I_m^{3-m} ($m=2, 4, 5, 6$) 内の Bi-I 間の距離であり、これは顕著な組成依存性を示さないと考える。 r_1 の著しい組成依存性は金属ビスマスの添加に伴い新しい構成粒子が生成する為と考えられる。50 at.% Bi 近傍で $G(r)$ の第1ピーク、第2ピークが各々 $3.21 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 及び $6.74 \pm 0.07 \text{ \AA}$ に位置し、これは液体金属ビスマスのそれ等 ($r_1 = 3.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 及び $6.66 \pm 0.03 \text{ \AA}$) にすでに類似している。50 at.% 近傍では Bi-Bi の同種最近接配置即ち Bi から成るクラスターの存在が出現していると考えられ、しかも共有結合的よりむしろ液体金属的相を示すであろう。この事が物性例えば電導度、熱電能、ナイトシフト、スピン-格子緩和速度の組成依存性に認められる興味深い挙動の原因となっている。