

## ヨウ化錫の液相-液相転移境界の精査

Close examination of location of liquid-to-liquid phase boundary in  $\text{SnI}_4$ 淵崎 員弘<sup>1)</sup>片山 芳則<sup>2)</sup>

Kazuhiro FUCHIZAKI

Yoshinori KATAYAMA

<sup>1)</sup>愛媛大学<sup>2)</sup>原子力機構

低圧結晶相の融解曲線の屈曲点近傍でヨウ化錫液体の放射光 X 線その場観察を行った結果、1000K では 0.74GPa と 1.33GPa の間で低圧液相から高圧液相への転移が起ることが分かった。黒リンと異なり、この構造変化は連続的である。

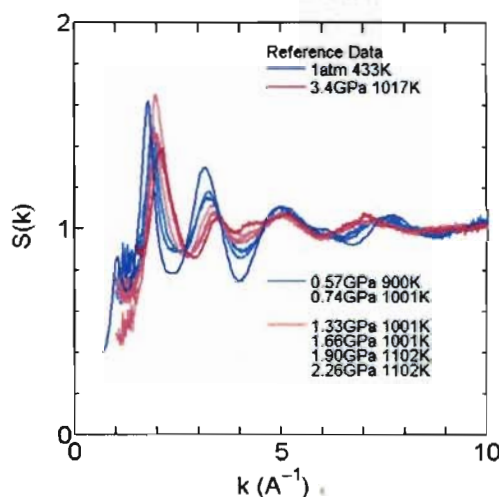
**キーワード** : ヨウ化錫, polyamorphism, 高圧, 臨界点

**1. 目的** これまでの利用によって (i) ヨウ化錫の低圧結晶相の融解曲線の傾きが約 1.5GPa 付近で不連続に変化すること [1], (ii) 低圧結晶融解後の液体状態には圧力に依存して構造の異なる 2 種類の液体が存在すること [2], を明らかにした。単体以外の物質の液体状態での熱力学的に安定な多形の発見は、これが初めてであり、ヨウ化錫には密度の異なる 2 種類の準安定非晶質状態が存在するという既知の事実とあわせると、非晶質状態を含めた一般の polyamorphism を理解する上でのモデル物質になり得ることを示唆するものである。

2006B での実験によりヨウ化錫液相間の臨界点が 1.5GPa 付近にあることが予想される。そこで、この圧力付近の液体構造を放射光 X 線その場観察によって調べ、相境界線の位置を明らかにすることが今回の利用目的である。

**2. 方法** BL14B1 に設置された高圧・高温発生装置 SMAP II を用いて 1.5GPa 付近の液体のその場観察実験を行った。測定には白色 X 線によるエネルギー分散法を用いた。試料容器としてダイヤモンドスリーブを使用した。今回は容器の蓋としてパイロリティック窒化ホウ素 (PBN) を採用した。またダイヤモンドディスクを容器底として使用した。これによりヨウ化錫液体を 24hrs 以上安定に保持することが可能になった。しかし、試料自体は硬度の高い物質で囲まれることになり、容器内部の圧力の推定が困難になる。そこで、熱電対をはさんで対称的な位置に同じ構成の試料容器を置き、圧力マーカとなる NaCl を後者の容器内に入れた。PBN の特性として 500K 以上で軟化が起り、圧力伝達が促進されることが分かった。今回の測定では 2 回の加圧-昇温-降温-脱圧サイクルを行い、各々のサイクルで 6 点および 3 点の温度・圧力点でのその場観察を行った。2 回目のサイクルにおいてはリングのトラブルにより数時間のビームシャットダウンがあり、その後の運転がトップアップにならなかったこともあり、解析に十分な散乱強度の蓄積が行えなかった。

**3. 研究成果** 今回の実験で相境界に関して決定的な結果を得ることができた。最初のサイクルの 6 測定点にてエネルギー分散法によって得られた X 線強度パターンから求めた構造因子を右に示す。この変換には JASRI の舟越によって作成されたコードをヨウ化錫のような重い元素に適用できるように拡張したコードを使用した。参考のために 1atm 下で角度分散法によって得た構造因子 [3] と以前の測定で 3.4GPa において得られた高圧液体の構造因子 [2] もそれぞれ青線と赤線で同じ図中にプロットしている。高圧液体の構造因子の特徴は (錫の空間相関に由来する [4])  $1\text{\AA}^{-1}$  付近の第一



ピークが現れないこと、第 5 ピークが低波数(高波長)側にシフトすること[2]である。得られた構造因子はこれらの特徴によって明確に分類でき、その結果、0.74GPaまでの圧力では低圧液体、1.33GPa以上の圧力では高圧液体になっていることが判った。即ち、1000Kでの相境界が 0.74GPaと 1.33GPaの間にあることが明らかになった。

4. 結論・考察 上で示した一連の構造因子からも明らかのように、黒リンの場合とは異なり、ヨウ化錫液体の低圧液体と高圧液体の構造因子上の差は顕著ではない。従って、構造上の差を議論するにはこれらの構造因子から実空間での情報を抽出する必要がある。報告者はこの変換に最大エントロピーを応用した新しい方法を案出した[3]。この方法によれば、局所的な構造情報は勿論のこと、平均情報である密度の推定が可能になる。実際、この方法を適用して密度推定を行ったところ、明確な温度・圧力依存性は認められず 3~4g/cc の値をとる。一方、分子の四面体対称性逸脱度は圧力とともに徐々に上昇することが明らかになった。これらのことから、ヨウ化錫の低圧液体-高圧液体相転移は顕著な密度変化を伴わない連続変化であると結論できる。即ち、この相転移を特徴付ける上で密度をプライマリな秩序変数と考えるのは正しくなく、相転移の記述には局所的な構造秩序を表す新たな秩序変数の導入が不可欠である。また、臨界点は融解曲線に極めて近い場所(あるいは場合によっては融解曲線上、または準安定となって低圧結晶相内)に位置すると予想できる。

#### 5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Fuchizaki, Y. Fujii, Y. Ohishi, A. Ohmura, N. Hamaya, Y. Katayama, and T. Okada, J. Chem. Phys. 120, 11196 (2004).
- [2] K. Fuchizaki, T. Hase, A. Yamada, N. Hamaya, Y. Katayama, and K. Funakoshi, to be published.
- [3] K. Fuchizaki, S. Kohara, Y. Ohishi, and N. Hamaya, J. Chem. Phys. 127, 064504-1 (2007).
- [4] K. Fuchizaki, I. Nezheda, and Y. V. Kalyuzhnyi, submitted to J. Chem. Phys.