

ヨウ化錫液体の臨界状態

Critical state near liquid-to-liquid phase transition region
of SnI_4 淵崎 員弘¹⁾ 坂上 貴尋¹⁾ 宮内 新¹⁾浜谷 望²⁾服部 高典³⁾ 片山 芳則³⁾

Kazuhiro FUCHIZAKI Takahiro SAKAGAMI Arata MIYAUCHI

Nozomu HAMAYA

Takanori HATTORI Yoshinori KATAYAMA

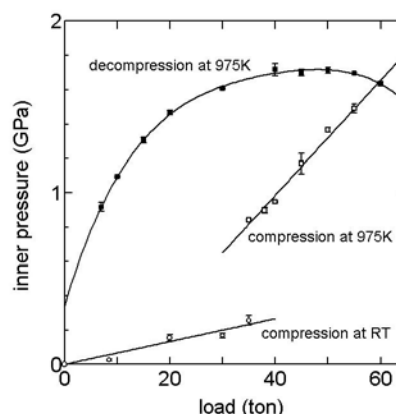
¹⁾愛媛大学 ²⁾お茶の水女子大学 ³⁾原子力機構

局所構造の変化を見る限り連続的な様相を見せていたヨウ化錫の液相-液相転移において密度変化にわずかな不連続性が認められた。結論を下すにはより精度の高い測定が必要である。

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

1. 目的 液体ヨウ化錫に関するこれまでの利用によって (i) 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) 単体以外の物質の液体状態では初めて熱力学的に安定な液体多形が存在すること [2], を明らかにした。さらに 2007Aにおいては圧力誘起による低圧液相から高圧液相への相転移を直接観察することができた。2008Bでは、局所秩序を特徴付けるパラメータを見出し、圧力誘起による相転移の際にこのパラメータが連続的に変化することを示した。そこで、今年度からは相転移の本性について迫る。2008Aではヨウ化錫の液相間転移の際の密度変化を定量化する。構造の変化は連続的に起るが、密度変化は果たして連続的なのであろうか？

2. 方法 BL22XUに設置された高圧発生装置SMAP-Iを使用した。試料容器に関してはこれまでの実験で培ったノウハウを活かし、2007Bで用いたものと同じ材質と形状のものを使用した。これによって液体の長時間安定保持が可能である。しかし、測定装置の制約上、試料密度測定と試料付近の圧力測定を同時に行えない。そこで、最初の実験で付加荷重に対する発生圧力特性を出し、次に同じサンプルアセンブリで試料のみをヨウ化錫に交換したものをを用いて荷重制御による加圧および減圧実験を行う。低圧結晶相の融解曲線上の異常点(1.5GPa, 950K)直上を通過する熱力学的パスを選ぶ。今回の実験では、温度を 975Kに保持したまま荷重を 35tonから 60tonまで付加した後、7tonまで減じた。密度測定には単色X線の吸収を利用した。

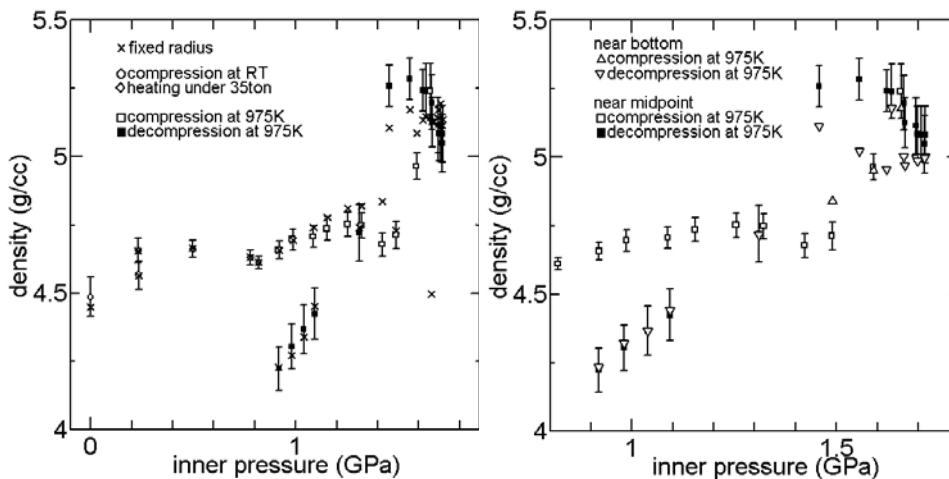


3. 研究成果 付加荷重-発生圧力の関係を右上に示す。加圧時、減圧時の関係をそれぞれ荷重の一次式と四次式で表現し(各実線)、これから荷重に対する圧力を推定した。

これをもとに密度を圧力の関数としてプロットしたのが下図である。×印は吸収プロファイルの回帰分析の際に試料容器内径を固定したもので、この操作が明らかに不相当であると考えられる点が数点ある。0.24GPaでの密度の跳びはヨウ化錫の融解を示す。

液体ヨウ化錫を 975K で保持して加圧・減圧している部分だけを取り出して描いたのが右図である。異なる測定位置での密度の変化の様子も同図上にプロットしている。1.5GPa以上の圧力では試料容器底付近の液体密度が若干小さいが、1GPa付近では測定位置によらずほぼ同

じ密度値に
なっている。
加圧時に
1.5GPa 付近、
即ち、融解曲
線上の異常
点付近で約
0.3g/cc の密
度の跳びが
ありそうで
ある。



4. 結論

1.5GPa付近、即ち、融解曲線上の異常点付近に、わずかではあるが圧力による密度の不連続な変化がありそうである。2008Bの実験で1.5GPa付近の密度変化の精査を行いたい。

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.