ヨウ化錫の新しい高圧液相の探索

Search for a new high-pressure liquid phase in SnI4

| 渕崎 員弘¹⁾ 坂上 貴尋¹⁾ 片山 芳則²⁾

Kazuhiro FUCHIZAKI Takahiro SAKAGAMI Yoshinori KATAYAMA

¹⁾愛媛大学 ²⁾原子力機構

約 5.5 GPa, 750 K 以上に存在する高圧・高温結晶相の融解曲線の傾きが常圧相のそれから 符号を変えることから、この圧力付近で新たな高圧液体構造の出現が期待される. そこで、 この圧力付近への到達を試みたが、高圧セルの工作精度の甘さ等により、高圧液体の直接観 察を行うことができなかった. 原因の徹底的な調査と検討を行い、高圧セルを再設計した. 2009B にて再挑戦を試みるべく、新高圧セルの温度校正を行った. ここではこの結果を中心 に報告する.

<u>キーワード:ヨウ化錫、ポリアモルフィズム、液体多形、高圧</u>

1. 目的 ヨウ化錫には約5.5 GPa, 750 K以上の圧力・温度領域で常圧結晶相Iとは異なる 結晶相IVが存在することが明らかにされている[1]. 結晶相Iの融解曲線は約1.5 GPaで傾き を突然変え,圧力に対して僅かに負の傾きをもつ[2].約5.5 GPa付近で極小値950 Kを迎え, それより高圧では正の傾きをもつ結晶相Vの融解曲線に接続する[1]. これまでの研究で約 1.5 GPaを境に,二種類の熱力学的に安定な液相が存在することを明らかにした[3].約5.5 付近での融解曲線の振る舞いの定性的な変化は,新たな高圧液相の存在を期待させる.

1.5 GPa 未満の低圧液相 Liq-II は分子性液体であり、圧力印加とともに分子の polymerization が起こり、高圧液相 Liq-I に転移すると考えられる[3]. さらに高圧では原 子化が起こると予想され、もし結晶相 V に関連した液相が後者であれば、分子性液体→分子 クラスター液体→原子性液体という、液体多形に関するポリアモルフィズムの全貌を明らか にすることが可能になる. こうした期待の下に、これまで未踏の4 GPa 以上の圧力領域での 液体構造の直接観察に挑んだ.

2. 方法 BL14B1 に設置された高圧発生装置SMAP-II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から使用している単結晶ダイヤモンドスリー ブを使用する. 長時間安定に液体を保持できるように試料容器底にはダイヤモンドディスク を用いる. 試料容器蓋には、これまで使用実績のあるPBNを採用する. こうした試料容器内 に 4 GPa以上の圧力を発生させるためには、最低でもトランケーション 4mmのWCアンビルを 用いる必要がある. 従って, 一辺 7mmの圧媒体からなる高圧セルを使用しなければならない. そこで, 2007B以降使用して来た高圧セルの試料容器周辺をダウンサイジングし, 外径 2.0 mm, 高さ 1.0 mmのダイヤモンド試料容器を採用することにした. 同時に高圧セル構造の簡素化を 行った. 電極にはこれまで実績のあったMoロッド電極を採用せず、オーソドックスなAu箔を 使用した. しかし、こうした変更点が裏目に出て、4 回の加減圧サイクルにおいて高圧セル に電流が流れない事態に2 回陥った. また、接点-ヒーター系の不安定性が高圧下での加熱 時にブローアウトを誘発してしまった. さらに、加圧系のトラブルにより、ビームタイム期 間内に目標荷重に到達しないということも起こり、結局、高圧下でのヨウ化錫液体の直接観 察を行うことができなかった.

そこでこうした失敗の原因を検討し、高圧セルのさらなる簡素化を試みることにした. ヒ ーターを安定化させるために、ヒーターとなる Gr チューブ長を短くする. これに伴い、熱 電対を装着しないことにする. 従って、事前に温度校正を行う必要が生じる. 日本原子力研 究開発機構のご好意により、オフライン期間を利用しての新しい高圧セルの温度校正を得る 機会を頂いた. ただし、加圧系のトラブルには依然として見舞われ、予定していた測定の約 2/3 しか行えなかった. 以下に得られた校正結果を示す. 夏季休暇中に加圧系のオーバーホ ールを行うとのことなので、その後にもう一度校正実験の機会が与えられれば、より信頼の おける温度校正が得られるであろう。

3.研究成果 二回の加減圧サイクルを行な い、その途上で高圧セルを加熱し、電力一発 生温度の関係を求めた.最初の加圧実験では 60 ton,80 ton,100 tonの荷重下で、二度目 の加圧実験では80 tonにて2回の加熱を行っ た.最初の加圧実験の後、ついに荷重を印加 できない状況に陥った.原研スタッフの指導 の下でポンプ出力を最大に上げるなどにより 80 tonまでの荷重を印加できたが、これ以上 の荷重印加は危険と判断し行わなかった.

荷重下においてのべ5回の加熱によって得 られた電力と葉発生温度の関係を右上図に示 した.これから次のことがいえる.

- 特性は初期加熱時に印加されている荷重 でほぼ決まる
- 印加荷重が大きいほど発生効率が上がる
- 2回目以降の加熱時には効率低下が起こる、効率低下はさらなる荷重印加で加速される。

発生温度は印加電力のみではなく,印加荷重にも 依存することが明らかである.そこで発生温度を電 力と荷重の関数として求めたのが右下図である.最 初の加熱のデータのみを用いた.荷重に関しては2 条件しかないため,2変数で決まる温度平面を求め ることしかできない.フィットの結果から

発生温度(K) = 235 + 6.86x(電力 W) + 0.87 (荷 重 ton) が得られた.

<u>4. 結論</u> 発生温度の印加荷重に対する依存性があるため,最低でももう一点,別の荷重条件下で電力-発生温度を求めることが望ましい.これを行った上で,電力と荷重を変数にも つ発生温度曲面が得られれば,任意の電力と荷重下において発生温度をより高い精度で推定 することが可能になる.これをおさえた上で,4 GPa以上の高圧下でのヨウ化錫液体の直接 観察に再挑戦したい.

<u>5. 引用(参照)文献等</u>

[1] N. Hamaya, K. Fuchizaki, et al., unpublished work.

[2] K. Fuchizaki, Y. Fujii, Y. Ohishi, A. Ohmura, N. Hamaya, Y. Katayama, and T. Okada, J. Chem. Phys. **120**, 11196 (2004).

[3] K. Fuchizaki, T. Hase, A. Yamada, N. Hamaya, Y. Katayama, and K. Funakoshi, J. Chem. Phys. **130**, 121101 (2009).

