圧力下でのヨウ化錫液体の密度異常の検証

Anomalous Density Behavior of Liquid SnI_4

渕崎　員弘[1)]　浜谷　望[2)]　奥出　悠花[2)]　片山　芳則[3)]

Kazuhiro FUCHIZAKI　Nozomu HAMAYA　Yuka OKUDE　Yoshinori KATAYAMA

[1)]愛媛大学　[2)]お茶の水女子大学　[3)]原子力機構

ヨウ化錫のポリアモルフィズムに関して，これまでに我々が見出した実験結果は(第二)臨界点シナリオにより半定量的に説明できることが分かった．このシナリオを支持する模型の一つである，Franzese-Stanley 模型を平均場近似で解くと臨界点より高温側に密度極大(TMD)線が現れる．本申請は，当初、この線の存在を検証するために企画された．一方で，その前提である，臨界点を端点とする不連続転移線の存在に関する信憑性が問われている．そこで，今回の実験では低圧液相と高圧液相の密度絶対値の測定を目指した．この報告は，その密度差である~0.3 g/cc が有意に測定できていることを低圧結晶相の融解前後の密度差の測定によって示し，両液体が不連続転移で隔たった熱力学相であることを主張するものである．

キーワード：ヨウ化錫，ポリアモルフィズム，密度異常，X線吸収

１．目的　ヨウ化錫液体には熱力学的に安定な二状態が存在することをこれまでの利用による放射光X線その場観察によって明らかにした[1]．この二液体状態と 1997 年に見出されていた二つのアモルファス状態とをあわせた全体のポリアモルフィズムが，水系のポリアモルフィズムの説明に用いられる第二臨界点シナリオによって半定量的に説明できることを示した[2]．水系においてはNO MAN’S LANDといわれる、過冷却限界より低温領域に存在されるとする第二臨界点がヨウ化錫系には容易に到達できる熱力学条件下にあることになる！

この臨界点シナリオの完成には二液相状態間に不連続な転移が存在することを示す必要がある．BL22XU を使った 2008A の実験にて 1.5 GPa，980 K 付近にて僅かな(0.3～0.4 g/cc)の密度の跳びを見出した．この差の優位性を確かめるべく，2008B から再現実験を繰り返してきたが決定的な証拠をつかむには至らなかった．この理由として温度を固定し，圧力スキャンによる密度変化を捉えようとしたことが考えられる．荷重変化による細かい圧力制御は困難で，このため，もし密度の跳びがあったとしてもその変化が sluggish になってしまう．そこで，今回は 1.5 GPa 領域で単に試料を融解させて，融解前後の試料密度を推定することにした．融解するまでは試料回折線から結晶単位胞の体積が分かり，従って，密度を求めることができる．これを X 線吸収測定から得られる密度と比較することによって試料密度の絶対値を得ることができるのである．

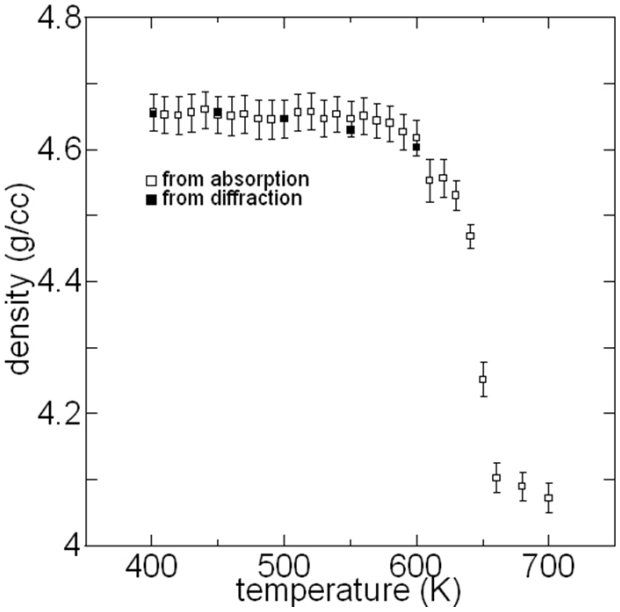
２．方法　四ヨウ化錫粉末を試料として用いた．BL22XUに設置されたマルチアンビルプレスSMAP-Iに 6 mm WCアンビルを使用して約 1.8 GPa までの圧力を発生させた．ダイヤモンドスリーブを試料容器に用いる試料保持法は我々独自による方式のもの[3]で，ヨウ化錫液体を安定に一日間保持することが可能である．加熱には試料容器を被覆している黒鉛ヒーターを使用し，1000 Kまでの昇温を行った．今回は 3 個の試料アセンブリを準備し，実験に供した．これらのサンプリングは実験開始日の数日前にお茶の水女子大学にて行った．3 個の試料は，それぞれ，1.5 GPa より低圧，付近，より高圧で試料が融解するように常温で負荷荷重を調整した．

３．研究成果　波長 0.4284Åの単色 X 線吸収測定を行った．同時に IP を用いて固体試料からの回折パターンをとり，ヨウ化錫低圧結晶相の格子定数を求めた．前者での密度見積りには質量吸収係数が既知であることが条件であるが，この見積もりには良く知られた Victoreen の関係式を用いた．後者の測定から得られる「絶対」密度と比較することにより，この見積りの良し悪し，従って，液体状態密度の推定値の信頼性を判断することが可能である．

ここでは、現時点までに終了している低圧側の結果について述べる．X 線吸収プロファイルの非線形カーブフィットから密度を推定することができる．X 線進行方向に沿っての試料厚みと密

度がパラメータとなる．前者は具体的には試料容器径と容器中心位置である．一連のデータの解析を行ったところ，0.50 GPa にて 640 ～ 660 K にて融解が起こり，この間の密度差が 0.4～0.5 g/cc であった(右図)．この値は低圧結晶相の融解曲線の低圧部での傾き[4]と矛盾しない．

また，融解直前までの回折パターンから得られる格子定数をもとにして求めた密度と Victoreen 式から求めた密度はほぼ一致することが分かる．従って，後者から得られる密度値は絶対密度として信頼できるといえる．



４．結論・考察　今回の測定で 0.4 g/cc の密度差を有意に検出できることがわかった．従って，2008A 実験で見出した二液相間の密度差 ~0.3 g/cc は誤差の範囲を逸脱して有意であると主張したい．即ち，二液相間には不連続な相転移が存在する．

なお，この報告の内容は日本物理学会第 67 回年次大会にて発表された．

５．引用(参照)文献等

[1] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **130**, 121101 (2009).
[2] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **135**, 091101 (2011).
[3] K. Fuchizaki and N. Hamaya, Phys. Rev. B **84**, 144105 (2011).
[4] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **120**, 11196 (2004).