

ヨウ化錫液体の臨界状態

Critical state near liquid-to-liquid phase transition region
of SnI_4 瀧崎 員弘¹⁾山田明寛¹⁾片山 芳則²⁾

Kazuhiro FUCHIZAKI

Akihiro YAMADA

Yoshinori KATAYAMA

¹⁾愛媛大学²⁾原子力機構

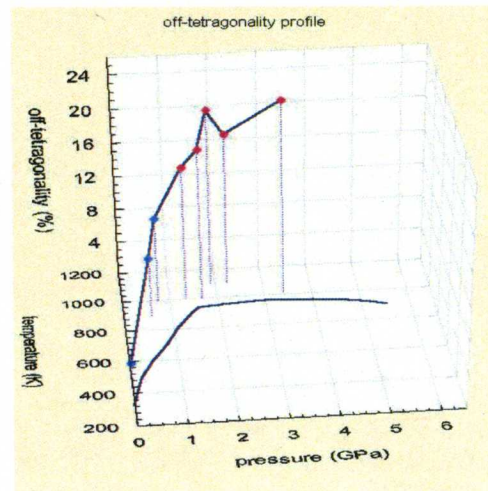
1000K に温度を保ったまま加圧することにより圧力誘起による高压液相から低压液相への構造相転移を直接観察した。分子の正四面体対称性からのずれで定義される局所的な秩序変数は転移の前後で連続的に変化した。また両相の共存状態は観測されなかった。

キーワード：ヨウ化錫, polyamorphism, 高压, 臨界点

1. 目的 これまでの利用によって (i) ヨウ化錫の低压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) 低压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。さらに 2007A においては圧力誘起による低压液相から高压液相への相転移を直接観察することができた。そこで、2008B では転移点付近での構造の変化をさらに詳細に調べることで、二液体の局所構造の差を特徴づける「秩序変数」を明らかにすることを目的とする。

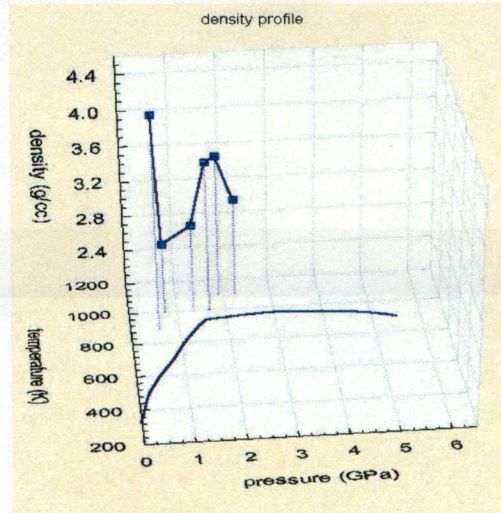
2. 方法 BL14B1 に設置された高压・高温発生装置 SMAP11 を用いて圧力誘起による液体ヨウ化錫の液相間相転移のその場観察実験を行った。測定には白色 X 線によるエネルギー分散法を用いた。試料容器としてダイヤモンドスリーブを使用した。容器の蓋として 2007A でその有用性を立証したパイロリティック窒化ホウ素 (PBN) を採用した。一方、容器底にはダイヤモンドディスクを使用した。この方式によりヨウ化錫液体を 24hrs 以上安定に保持することが立証済みである。熱電対をはさんで対称的な位置に同じ構成の試料容器を置き、後者の容器内の NaCl の格子定数から試料容器内部の圧力を推定した (MegaMac[®]方式)。また、960K ~ 980K に保ったまま減圧し、低压液体相が再び現れるかどうかを調べた。

3. 研究成果 まず一連の測定でエネルギー分散法によって得られた X 線強度パターンを構造因子に変換した。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。次に構造因子を還元動径分布関数に変換し、実空間での構造の特徴を抽出した。この変換には最大エントロピー法を応用した新しいアルゴリズム [3, 4] を用いた。還元動径分布関数の第一ピークおよび第二ピーク位置はそれぞれ分子内の錫-ヨウ素, ヨウ素-ヨウ素間の距離に相当する。従って、これらの位置から分子の正四面体対称性からのずれが定義でき、これを局所的な秩序を表す変数として温度・圧力の関数としてプロットしたのが右図 (底面の曲線は低压結晶相の融解曲線) である。青点, 赤点はそれぞれ低压, 高压液体状態を表す。相転移の前後で正四面体対称性を徐々に失うことが分かる。一方、熱力学的な秩序変数として密度の推定を試みた。最も高压の青点の状態, 或いは最も低压の赤点の状態では二液相の共存は観測されなかった。



上で紹介した新方法[3,4]の特筆すべき点は密度推定が可能であることである。右に見積もられた密度の変化の様子を示す。密度は3~4g/ccの間にあり、特に圧力との相関が見られない。

一方、高压液体状態からの減圧実験では1.1GPaで再び低压液体が現れた。



4. 結論・考察 実験結果をまとめると

- ・ 局所的な秩序は低压液相から高压液相に連続的に変化する
- ・ 低压液相と高压液相の共存状態は観察されなかった
- ・ 減圧によって再び低压液相が現れる

ことが明らかになった。

これらから、ヨウ化錫の液相間転移は連続的な相転移であることが期待される。2008A 実験においてはこれらの点をより定量的に明らかにしたい。

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.
 [3] K. Fuchizaki, S. Kohara, Y. Ohishi, and N. Hamaya, J. Chem. Phys. 127, 064504-1 (2007).
 [4] K. Fuchizaki, SPring-8 Research Frontiers, in press.