

## ヨウ化錫液相間転移の本性

Nature of the liquid-to-liquid phase transition in  $\text{SnI}_4$ 淵崎 員弘<sup>1)</sup> 坂上 貴尋<sup>1)</sup> 宮内 新<sup>1)</sup>浜谷 望<sup>2)</sup> 片山 芳則<sup>3)</sup>

Kazuhiro FUCHIZAKI Takahiro SAKAGAMI Arata MIYAUCHI

Nozomu HAMAYA Yoshinori KATAYAMA

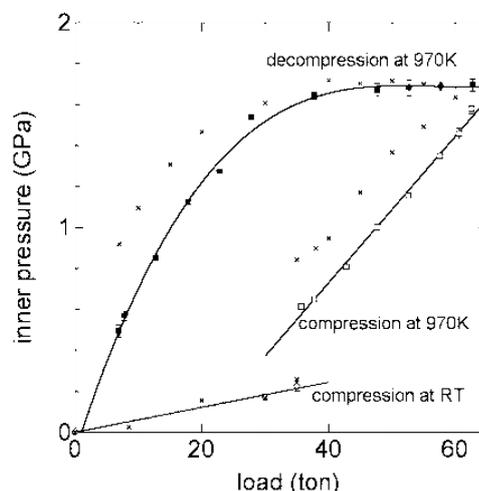
<sup>1)</sup>愛媛大学 <sup>2)</sup>お茶ノ水女子大学 <sup>3)</sup>原子力機構

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2008A実験の精査を試みたが、試料の封じ込めが十分でなかったこと、ビームタイム期間中に発生したトラブル等により目的を果たせなかった。再挑戦を試みたい。

キーワード : ヨウ化錫, ポリアモルフィズム, 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 (CP-I) の融解曲線の傾きが約 1.5 GPa 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。2007B 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。2008A では 975K における加圧過程で 1.5 GPa 付近、即ち、CP-I の融解曲線の傾きが大きく変化する圧力付近にて僅かながらの密度の跳びを観測した。今回の実験の目的は 2008A の結果の再現性を確認し、より精度の高い密度値を得ることである。

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 (1.5 GPa, 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 970K 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。X 線吸収プロファイルを得る際には 30  $\mu\text{m}$  のスリットを使用し、測定点数を増やすことで、回帰分析の際の精度の向上を目指した。

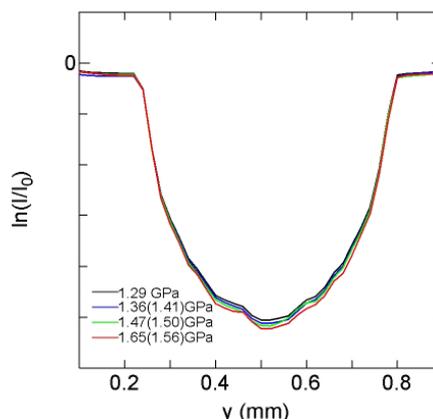
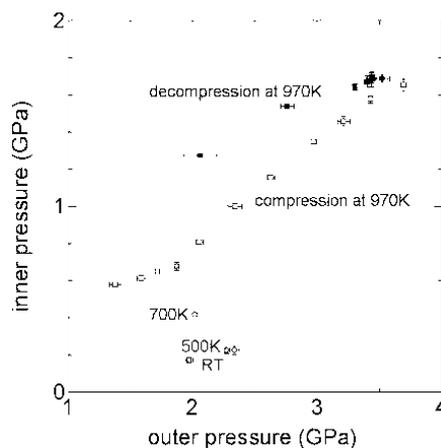
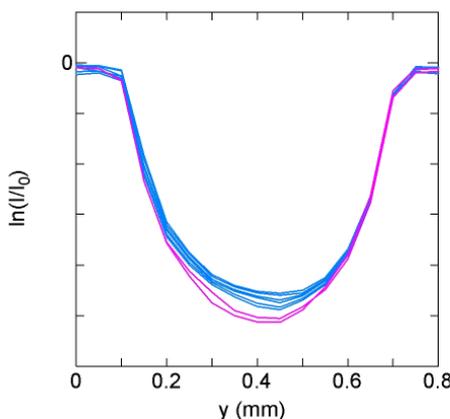


3. 研究成果 付加荷重-発生圧力の関係を右上に示す。加圧時、減圧時の関係をそれぞれ荷重の一次式と四次式で表現し (各実線), これから荷重に対する圧力を推定した。図中の×印は前回の (加圧, 減圧は 975K で行った) 結果である。同荷重に対し, 約 0.1 GPa の差が認められる。従って, 圧力測定をその場で行えずに荷重から推定する場合は約 0.1 GPa の圧力誤差があることは否めない。次図は同一荷重に対する試料容器の外部と内部の圧力の関係を示したものである。970K での加圧過程の内圧  $p_{in}$  (GPa) は外圧  $p_{out}$  (GPa) の関数として

$p_{in}=1.31-1.44p_{out}+0.796p_{out}^2-0.103p_{out}^3$ で与えられる。試料容器外部の圧力は常にモニター可能であるので、次回以降はこの関係から試料容器内部の圧力を見積もることが可能である。

今回の実験では、試料の封じ込めが十分ではなく、試料融解後に試料容器蓋であるPBNの融解試料内部への拡散が認められた。このため、高品質のX線吸収プロファイルを得ることができなかった(下右図)。さらに、ビームタイム期間中にアンビル損傷によるアンビル交換を余儀なくされたこと、シャッター開閉のための圧搾空気を流すパイプの劣化により、パイプジャンクションの破損があり、この修理にかなりの時間を要すなどの不運に見舞われた。

東北大の鈴木氏によれば、連続的な加圧中にX線吸収プロファイルを定期的に走査すれば、系内に圧力誘起による密度変化を生じた場合、吸収の様子が不連続に変化することが見



て取れるという[3]。即ち、プロファイルの非線形回帰解析を行うまでもなく、密度の跳びが検出できるというのである。このことを確認するために、前回(2008A)975Kにて加圧中に得られたX線吸収プロファイルを同一図中にプロットしたものが上左図である。1.1~1.7 GPaで走査したプロファイルが描かれている。これらの解析から1.5 GPaと1.6 GPaの間で有意の密度差(0.3g/cc)があることが確認されたが、この間で確かに吸収の様子が変化していることが見て取れる。一方、今回の実験で同様なプロットを試みた(右図)が不連続な変化は現れていない。PBNの混合により純粋な試料の吸収が得られなかったことが原因であると考えられる。

**4. 結論** 密度の変化は吸収の様子の定性的な変化の仕方で検出できる。従って、定量的な解析を行う以前に、こうした定性的な変化をおさえることは意味があることである。2008Bの試料封じ込め失敗の経験をもとに、同一試料容器内に圧力マーカーと試料を安定封入する方法が共同研究者によって開発された。この方式を採用すれば別に荷重-発生応力の関係を求める必要がなく、試料容器内の圧力をその場で測ることが可能である。この方式を用いて密度測定に再挑戦してみたい。

**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, J. Chem. Phys. **130**, 121101 (2009).  
 [3] 鈴木昭夫, 私信.