

## ヨウ化錫液相間転移のシナリオ

A transition scenario between the two liquid phases in SnI<sub>4</sub>

淵崎 員弘<sup>1)</sup> 坂上 貴尋<sup>1)</sup> 浜谷 望<sup>2)</sup> 片山 芳則<sup>3)</sup>

Kazuhiro FUCHIZAKI Takahiro SAKAGAMI 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

2009B 実験にてヨウ化錫の液相間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等により目的を果たせなかった。今回は再挑戦である。あわせて、二液相間転移のシナリオについて考察した。

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 1.5GPa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変化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 1.5GPa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。これは、二液相間の変化が不連続相転移であることを示唆するものであり、再現性の確認が必至である。今回の実験の目的は、この確認とともに、これまでの結果から相転移のシナリオを考察することである。

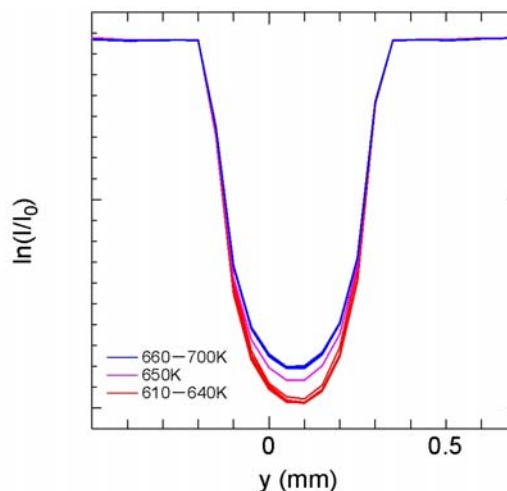
2. 方法 方法は基本的に2008Aのそれと同様である。2008Bでは用いて吸収プロファイルスキャン時のy方向の測定点数を増やしたが、今回は2008Aと同じ50μのスリットを使用した。サンプル周り容器は2008年とは全く異なるデザインを採用した。2008年は試料容器であるダイヤモンドスリーブ内の圧力推定をヨウ化錫の代わりにNaClを封入した別の校正用実験をもとに行った。今回はスリーブ内に0.2mm厚のダイヤモンドピストンを入れ、これを仕切りにして上方に圧力マーカーであるNaClを、下方にヨウ化錫を封入した。試料融解後は、ピストン上下の圧力は均一になるはずである。この方式は共同研究者であるお茶大浜谷氏によって確立されたもので、圧力下でのヨウ化錫液体のその場観察の実績がある。上記のようなダミー実験が不要であり、何よりも液体試料付近の圧力を正確に推定できることが最大の利点である。また、今回は内径精度の高いスリーブを使用した。

ビームタイム期間中に、この新試料封入方式を用いて二度の加圧-脱圧サイクルを行った。最初のサイクルでは試料融解後、NaClの結晶粒成長が誘発され、回折線を得ることができなくなった。即ち、試料融解後、試料付近の圧力推定が不可能になった。こうした、NaCl粒成長は、この方式を使う限り、1GPa未満の低圧ではほぼ恒常的に現れる現象であり、改善策を検討しなければならない。二回目のサイクルでは加圧途上で熱伝対の断線があり、温度測定が不可能になった。従って、今回は最初のサイクルでの試料融解時の吸収プロファイルについての報告に留める。

3. 研究成果 図は0.50GPaの圧力下で610Kから700Kまで昇温した際のX線吸収プロファイルの変化の様子を示す。2008Bで報告した通り、温度、或いは圧力の連続的な変化の間に相転移に伴う密度変化を生じた場合、吸収の様子が不連続に変化する。図から分かる通り、640Kから660Kにかけて吸収の様子が不連続な変化が現れている。試料のその場観察から、650Kでの試料からの回折線の消失を確認している。即ち、この不連続な変化は融解に付随するものである。600Kで試料からの回折線を使って求めた格子定数をもとに密度を見積もったところ4.61g/ccとなった。吸収プロファイルからの密度の絶対値の見積もりは通常難しいが、この密度値を使えば融解後の試料密度の絶対値が得られそうである。

2008Aの実験で970Kで加圧中に1.5GPaで密度の値に僅かな跳びが認められていた。その跳びの大

きさは融解時の密度の跳びの大きさくらいではあったが、前者の密度値には大きな誤差が伴い、密度が確実に不連続に変化したとは断言できなかった。然るに、2008Bで報告したように、このときの吸収プロファイルの変化には下図と同様な不連続な変化を示している。これらのことから、970 K, 1.5 GPaで圧力誘起によって液相間の一次の転移を確認したと結論できる。2008Aと2009Bの実験によって得られた結果と結論は論文にまとめて報告する。



#### 4. 結論・考察

2008Aで観測した液体ヨウ化錫の圧力誘起による1.5GPa, 970 Kで生じた密度の不連続な変化は確実に起こっており、これは液相間相転移に伴う密度変化である。

これをふまえて[2]で予想した状態図について再考した。Patashinski-Son 模型と Franzese-Stanley 模型を平均場で扱って状態図を計算した。即ち、ヨウ化錫液相間転移は(第二)臨界点を伴う臨界点シナリオで記述できると考えた。実際、このシナリオによって我々のこれまでの観測事実は矛盾することなく説明できる。Franzese-Stanleyによって、低圧(低密度)液体を構成する構成要素の内部秩序の相関が強ければ臨界点が正圧側に現れることが明らかにされている。ヨウ化錫の場合、これはヨウ化錫分子であり、分子という結合形態をとっていることから当然分子内の秩序相関は強い。この点からも臨界点シナリオはサポートされる。計算では、臨界点圧力を1.3 GPaと仮定した。驚くべきことに、臨界点温度は両模型からともに970 Kが得られた。また、両液相間のエントロピー差は $4.23 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と水のそれよりも大きい、モル体積差は $-3.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ と水のそれに匹敵する値が得られた。後者は四面体型オープン構造をもつ液体が高分子化する際の特徴的な値であると考えられる。

#### 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).