

ヨウ化錫液体の高圧多形の探索

A transition scenario between the two liquid phases in SnI₄淵崎 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・高温ヨウ化錫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。2009A 実験にて、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。今回は新設計の高圧セルで再挑戦を試みた。

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 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。そこで、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 4 mm の WC アンビルを用いる必要がある。圧媒体は一辺 7 mm のエポキシ樹脂で固めたホウ素を使用した。電極は、これまでと異なり、Au 箔を使用した。高圧セルを簡素化するために、熱電対は使用していない。このため、同高圧セルの電力-温度校正関係をオフライン時を利用して事前に決定しておいた。

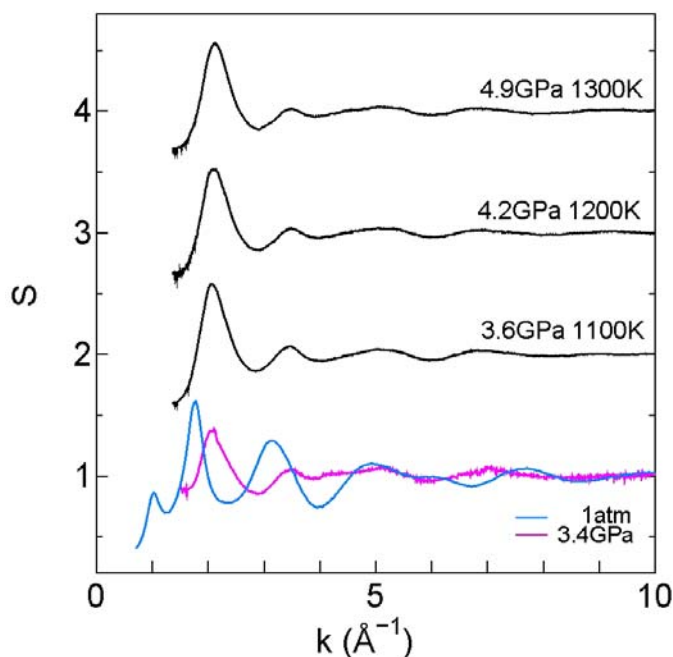
今回の実験期間中はビームダンプが頻繁に生じ、記録しているだけでも 6 hrs ほどビームタイムを失った。これらダンプが最初の実験サイクル中の、測定のために高温にて液体を保持している時間帯に集中したため、実験はうまく進行しているにもかかわらず、この実験を中止せざるを得なかった。高温での試料の品質低下を恐れたためである。残り時間から二度目の実験サイクルを行うことは難しかったが、これを試みた。しかし、急速な加圧と昇温を行ったことで、途中でブローアウトを生じ、二度目のサイクルは失敗に終わった。

ここでは、最初のサイクルでかろうじて測定できた液体構造について報告する。

3. 研究成果 図中の黒線は測定で得られた X 線散乱強度を使って求めた構造因子である。それぞれの曲線直上に測定条件を示しているが、上述した通り、測定温度はグラファイトヒーターに通電した電力値を校正データをもとに温度に換算したものである。また、圧力は試料直上に置いた NaCl の格子定数を Decker の状態方程式に代入して推定したものである。その際、換算した温度を入力しているため、温度の不確かさは圧力のそれに伝播している。この意味で、これら温度・圧力値は目安でしかない。また、同図中には、参考のために、低圧液体と今回の実験以前に到達し得た最高圧での高圧液体の構造因子をそれぞれ青線と赤線で描いている。明らかに今回の測定で得られた液体

構造は高压液体の特徴を有する。圧力の増加とともに、主ピークは高波数側に少しシフトする。即ち、平均構造の縮みが見て取れる。ここまでの圧力でも、これら高压液体の構造因子は、大村らによってDACで得られた数十 GPa での高压非晶質構造の構造因子に漸近している印象を与える。即ち、高压非晶質構造においても約 6.5 \AA^{-1} 付近の弱い盛り上がりより高波数はフラットになっている。この意味で、より原子性液体に近い構造になっていることが予想される。実空間での構造の特徴については、来る物理学会にて報告する予定である。

4. 結論・考察 約 5 GPa 付近でのヨウ化錫液体の X 線その場観察に成功した。この圧力はヨウ化錫液体の観察に関しては、これまで到達し得た最高圧力である。構造因子は圧力とともにますます原子性液体の特徴を呈している。次回は、より高压の 6 GPa 付近での観測に挑みたい。



5. 引用(参照)文献等

- [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).