

ヨウ化錫液体密度の精密測定

Precise Measurement of Density of Liquid SnI₄

瀧崎 員弘¹⁾ 浜谷 望²⁾ 片山 芳則³⁾

Kazuhiro FUCHIZAKI Nozomu HAMAYA Yoshinori KATAYAMA

¹⁾愛媛大学 ²⁾お茶ノ水女子大学 ²⁾原子力機構

基本的に 2009B 実験の目的と同じであるが、二液相間の構造変化が見られた温度・圧力点付近に到達できるように準備した。また、液体状態をより確実に保持できるように工夫した。この結果、目的地点付近での密度測定用の X 線吸収プロファイルを得ることができた。しかし、突然の圧力低下により想定している境界線をまたぐことはできなかった。この圧力低下は相転移に起因していると考えられる。あわせて、ヨウ化錫低圧結晶相の状態方程式の検証を行った。

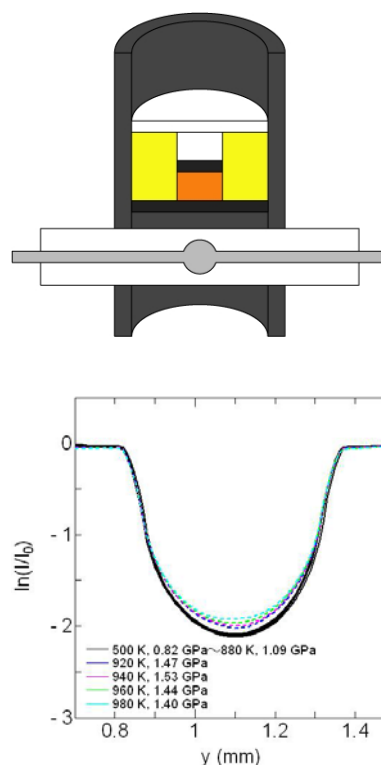
キーワード：ヨウ化錫，ポリアモルフィズム，高圧，臨界点，密度

1. 目的 2008A~2009BでのBL22XUを利用した密度測定でヨウ化錫の低圧液体と高圧液体の間には有意の密度差があることを明らかにした。970 Kでは 1.5 GPaで、僅かであるが、圧力に対する密度が不連続に変化することを見出した。並行して行ってきたBL14B1での構造精査の結果、ほぼ同じ温度・圧力付近で、構造因子の第4ピーク(約 7.5 Å⁻¹)が不連続に低波数側にシフトしていることが分かった。これらのことから両液相間に弱い一次転移があると結論できる[1]。密度測定においては高精度に整形された試料容器が求められるが、十分高精度の寸法に加工されたダイヤモンドスリーブが入手できたので、これを用いて、両液相の密度の絶対値を高精度で求めることが今回の目的である。

2. 方法 2009Bの方法と基本的に同じである。ただし、今回は二液相間の構造に急激な変化が見られている 970 K, 1.5 GPaの付近で吸収の測定が行えるように、本実験に用いた高圧セルと同じセルを用いて、この地点に到ることのできるパスを予備実験で見出していた。サンプル容器も 2009B で用いたものと同デザインであるが、高精度に加工されたものを用いた。即ち、直径 0.5 mm のスリーブ内に厚さ 0.1 mm のダイヤモンドディスク(高精度整形)をおき、この下部にヨウ化錫粉末を上部に圧力マーカーとなる NaCl を充填した。容器底には 0.2 mm 厚のダイヤモンドディスクを用い、圧力伝達媒体となる容器蓋に 0.3 mm 厚の PBN を用いた。即ち、試料容器全体でちょうど Gibbs アンサンブルを構成している。これをヒーターとなるグラファイトチューブの中心に置いた(右図)。この方式では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が、圧力マーカーとしては純粋な NaCl 粉末を使用せざるを得ないため高温・高圧下で結晶粒成長が促進され圧力マーカーとして機能しなくなるというリスクがある。

ビームタイム期間中に二度の加圧-脱圧サイクルを行った。最初のサイクルでは加圧途上で熱電対が断線したため継続を断念した。従って、二回目のサイクルでの X 線吸収プロファイルについての報告に留める。

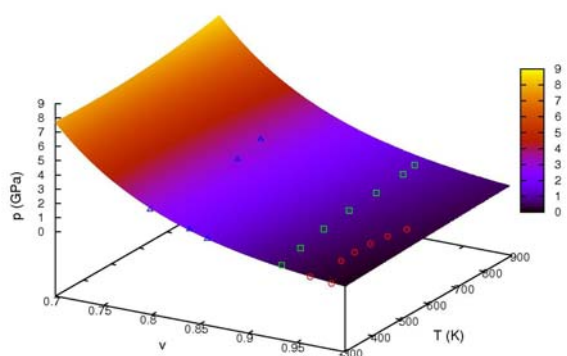
3. 研究成果 室温でまず 31 ton まで加圧した。このときの試料容器内上部の圧力は 0.73 GPa, 下部は 0.57 GPa(後述のヨウ化錫の状態方程式からの見積もり)、試料容器直下では 1.94 GPa であった。この状態から加熱を行い、X 線吸収プロファイルを測定した。吸収の様子を図にまとめている(上右図)。これまでの実験で約 500 K 以上で



PBNの圧力伝達機構が活性化することが分かっている。このため昇温とともに試料容器内部が外部圧力に漸近していく。吸収プロファイルの温度依存性から500 Kから融解が完了する880 Kまで、あたかも等密度線に沿って圧力が上昇しているように見える。融解後は、偶然にも、構造に不連続な変化が見られている970 K、1.5 GPa付近にたどり着いた直後、加熱したにもかかわらず圧力が上昇せず、むしろ減圧している。吸収も弱くなっている。これは、この点に到達したときに「何かしらの変化」があったためだと考えられる。

4. 結論・考察 3で述べた「何かしらの変化」は低圧液相から高圧液相への不連続な相転移に起因する突然の減圧と考えると自然である。

ところで、これまでのBL14B1を利用した回折実験でヨウ化錫を融解に至らしめるまでの温度、圧力と格子定数の値の組が蓄積された。そこで、これらの実験による副産物としてヨウ化錫低圧結晶相の状態方程式が得られないか検討することは有意義であろう。しかしながら、これらの実験はあくまでも液体構造のその場観察が目的であったため、得られている値の組をこの目的のために使用するには必ずしも十分であるとはいえない。そこで、必要な熱力学情報を「補間」するために[2]の方法を採用してみたところ、十分実用に耐える精度の状態方程式が得られた[3]。右に $p = p(v, T)$ 面を示す。ここで、 v は比体積である。今回の実験パスの温度・圧力とそのときのヨウ化錫の比体積を□で、2009Bでのそれを○(BL22XU)と△(BL14B1)で示している。いずれも、ほぼ面上にあり、得られた状態方程式の正当性を示している。



5. 引用(参照)文献等

- [1] K. Fuchizaki, N. Hamaya, Y. Katayama, and T. Kikegawa, “Is there a phase transition between the two liquid states in tin tetraiodide?”, in preparation; to be presented at IUCr 2011, Spain.
- [2] K. Fuchizaki, T. Nakamichi, H. Saitoh, and Y. Katayama, Solid State Commun. 148 (2008) 390.
- [3] K. Fuchizaki and N. Hamaya, “Equation of state of the low-pressure crystalline phase of tin tetraiodide”, in preparation.