

課題番号 :2015A-E18
利用課題名 (日本語) :ヨウ化錫流体相内での密度極大検出の試み
Program Title (English) :A trial for detecting the temperature of maximum density in fluid tin tetraiodide
利用者名(日本語) :瀧崎員弘¹⁾, 大村彩子²⁾, 鈴木昭夫³⁾, 西田圭佑⁴⁾, 五十嵐愛子³⁾, 齋藤寛之⁵⁾, 浜谷望⁶⁾
Username (English) :K. Fuchizaki¹⁾, A. Ohmura²⁾, A. Suzuki³⁾, K. Nishida⁴⁾, M. Igarashi³⁾, H. Saitoh⁵⁾, N. Hamaya⁶⁾
所属名(日本語) :1) 愛媛大学大学院理工学研究科, 2) 新潟大学研究推進機構超域学術院, 3) 東北大学大学院理学研究科, 4) 東京大学大学院理学研究科, 5) 日本原子力研究開発機構, 6) お茶の水女子大学大学院
Affiliation (English) :1) Department of Physics, Ehime University, 2) Center for Transdisciplinary Research, Niigata University, 3) Earth Science, Tohoku University, 4) Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo, 5) JAEA, 6) Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University

キーワード：ポリアモルフィズム、ヨウ化錫、密度異常

1. 概要 (Summary)

報告者の理論研究からヨウ化錫流体相において水系同様、密度極大の存在が期待できる。本実験は、これまでヨウ化錫液体の放射光 X 線その場観察で培った技術をもとに高圧下での X 線吸収実験を行い、吸収率の変化から密度極大の存在を検出しようとするものである。狙う領域は 1 GPa 未満での 1000 K より高温領域である。このような低圧領域での液体の安定封入は極めて難しい。今回の実験によって 0.5 GPa、1200 K 付近で密度極大の「しっぽ」をつかむことができた。確実な証拠を得るには、より安定に長時間液体を保持する技術確立が必要である。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

今世紀になって初めて実験的に示されたリンの液相間転移は液-液と気-液間の本質的な差は何かということを我々に突き付けた。前者が、後者同様、グローバルな対称性の破れを伴わない、密度という定量的な差による転移であるとする、その定量的な差がなくなる点、即ち、第二臨界点が存在するはずである。水をその対象とする多くの研究者によって第二臨界点ハントが試みられているが、納得できる成果は得られていない。申請者による 10 年余りによる実験・理論両面からの研究により、ヨウ化錫系が、そのゴール

に最も近い系であると断言できる。

密度揺らぎの増大などを直接検出することにより、第二臨界点の存在そのものを立証することは現在の実験装置・設備をもってしても依然困難である。ヨウ化錫に関しては既に液相間で不連続転移を起こすことを BL22XU の装置を用いて申請者は明らかにしている。理論的に予想される、臨界点より高温側での密度極大の存在を示すことができれば、第二臨界点の存在が、間接的ではあるが、初めて立証されることになる。

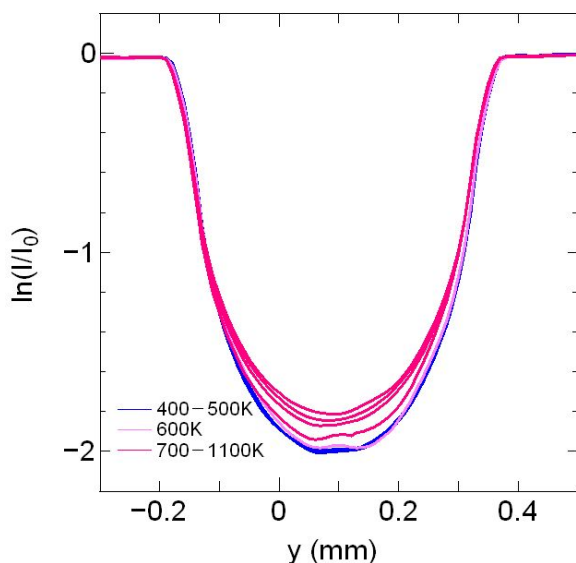
2010B 以降、高さ 1 mm、直径 ϕ 0.5 mm の試料室に可動ダイヤモンドピストンを置き、下部に試料を、上部に圧力マーカー(NaCl)を装填し、試料圧力を後者の格子定数測定から見積もる方法を採用して来た。この方法の最大の利点は試料圧力を正確に見積もれるという点である。しかし、その反面、試料量が半減する。融解による試料漏出は不可避であるため、試料量の半減により融解試料保持時間、即ち、測定可能時間も半減することになる。今回の測定は「吸収極大が存在する」という事実を示すことを優先したいため、圧力推定にはキャリブレーションを採用した。即ち、測定パスに沿った荷重-圧力関係を圧力マーカーのみの回折実験により、予め測定しておき、そのパスに沿って試料のみで X 線吸収測定を行う。このように、試料圧力のその場測定が犠牲とはなるが、試料容器に試料をフル充填するため、十分な吸収

実験が行えることを期待した。

BL22XU に設置された高圧発生装置 SMAP-I に 6 mm WC アンビルを装填し、高圧・高温下での X 線回折と吸収実験を行った。キャリブレーション用の圧力マーカーには MgO を用いた。0.4 GPa 付近で 1500 K まで昇温し、その後、温度を保ったまま 1.9 GPa まで加圧するパスに沿って、2 回のキャリブレーションを行った後、このパスに沿ったヨウ化錫試料の吸収測定を 3 回試みた。

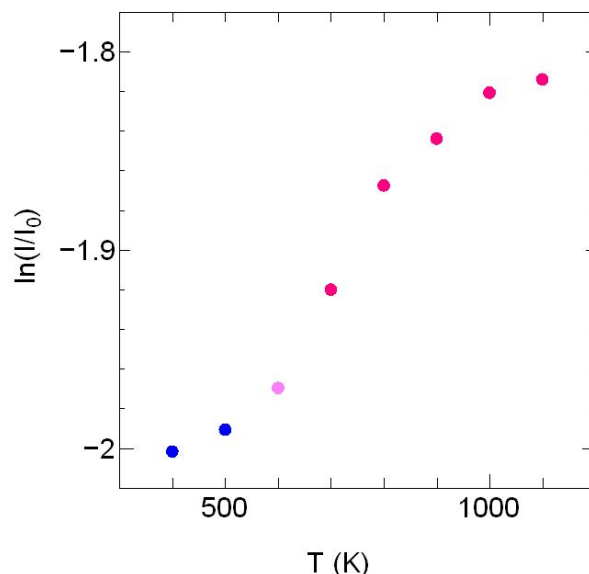
3. 結果と考察 (Results and Discussion)

実験を始めるにあたり、標準試料 CeO_2 を用いてエネルギー校正を行ったところ、29.24 keV となった。Sn の吸収端より高エネルギーになった場合、吸収実験に差支えるので、28.8 keV で単色化し直した(実験終了後に Sn 箔で確認したところ、最初の設定 29 keV は正しいことが判明した。CeO₂での校正に問題があったようである。)



3 回の試料による X 線吸収実験のうちの一つの結果を上にも示す。縦軸は X 線吸収率 I/I_0 (I_0 :線源強度、 I :透過強度)の対数を表す。横軸は X 線ビームに対して直交するスキャン軸を表す。 $y=0$ が必ずしも試料中心ではない。固体中の吸収を青線で、融解時の吸収を薄赤線で、融解後の液体による吸収を赤線で描いている。試料融解は回折ピークの消失でも確認した。試料圧は 0.4 GPa と推定される。融解直後の吸収プロファイルの温度変化が不連続であることが見て取れる。プロファイルの極小点を温度の関数としてプロットしたも

のがし下図である。吸収の特徴の不連続性は融解が不連続転移であることを表している。融解後、温度上昇に伴い、吸収が弱まっていることが分かる。この変化から 1200 K 付近を境に吸収が再び強まることも期待される。極めて残念ながら、1200 K への昇温中に液体試料が流出してしまい、実験を継続できなかった。他の 2 回の実験も同様である。今回の実験では液体試料の保持が不十分で目的を達成できなかったが、0.4 GPa、1200 K 付近に吸収の極小、即ち、液体密度の極大が存在しそうであるという感触を得ることができた。



今回の実験終了後、液体試料を安定に保持できるように試料蓋である PBN への加工を試みた。これを用いて 8 月にオフラインでの実験を行い、液体の安定保持が可能であることを確認した。次回、同様な実験の機会が与えられれば、確実に目的を達成できるであろう。なお、今回の実験では液体保持中において吸収の変化が不連続に起こる点を確認されている。定量的な解析を進めているところである。この点の圧力の推定も併せて行っている。これが 1.5 GPa 付近であるとする液相間相境界を跨いだ可能性が高くなる。既に一度、相境界を横切った吸収実験を行っているので、この再現性を確認したことになる。液相間の相境界を直接横切れた物質は今までのところリンのみである。早急に解析を進めたい。

4. その他・特記事項 (Others)

本実験は日本学術振興会の科学研究費補助金(基盤研究(C)26400398)の支援により実施された。