

課題番号 :2015B-E11
利用課題名（日本語） :ヨウ化錫流体相内での密度極大の存在検証
Program Title (English) :Verification of the existence of the state with maximum density in fluid SnI₄
利用者名(日本語) :瀧崎員弘¹⁾, 大村彩子²⁾, 西田圭佑³⁾, 鈴木昭夫⁴⁾, 坂上貴尋¹⁾,
西村光仙⁵⁾, 浜谷望⁶⁾
Username (English) :K. Fuchizaki¹⁾, A. Ohmura²⁾, K. Nishida³⁾, A. Suzuki⁴⁾, T. Sakagami¹⁾,
H. Nishimura⁵⁾, 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) 東京大学大学院理学研究科, 4) 東北大学大学院理学研究科,
5) 愛媛大学理学部物理学科, 6) お茶の水女子大学大学院
Affiliation (English) :1), 5) Department of Physics, Ehime University,
2) Center for Transdisciplinary Research, Niigata University,
3) Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo,
4) Earth Science, Tohoku University,
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)

1. 2 GPa で融解後、1200 K 付近で X 線透過率の減少を検出することができた。これは、この付近でヨウ化錫流体の密度が極大を有するという有力な証拠である。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

1 GPa 付近でのヨウ化錫液体状態に密度極大を見出す試みである。2015A の利用にて 1200 K 付近で温度上昇に伴う X 線吸収率低下に減少が現われるところまで押さえられた。即ち、この温度付近から密度が増加に転じるのではないかと考えられる。2015B では比較的低下下でも、より高温まで液体を安定保持できるように試料容器に改良を加え、目的の完全達成を目指した。

今回の測定においても「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、試料容器を二部屋に仕切らず(各々の部屋に圧力マーカーと試料を充填する方法を採用せず)、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、別途測定し、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 に溝

付き 8 mm WC アンビルを装着し、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。i) 0.4 GPa 付近で 1500 K まで昇温、ii) 1200 K まで昇温し、その後、温度を保ったまま 80 ton まで加圧するパスに沿って、29 keV に単色化した X 線の吸収測定を行った。また、キャリブレーションとして iii) 30 ton の荷重下で 1000 K まで昇温し、温度を保ったまま 100 ton まで加圧するパスと iv) 40 ton 荷重下で 1200 K まで昇温し、その温度で 120 ton まで加圧するパスに沿った MgO の格子定数測定を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

吸収測定についてはパス i) に沿った X 線吸収率の変化について報告する。今回の測定によって流体相内で密度極大が現れる、決定的な証拠が得られた。40 トン荷重下において昇温過程で得られた X 線吸収プロファイル中の極小値を図 1 に示す。ヨウ化錫の格子定数の値から常温での圧力は約 0.4 GPa と推定される。800 K 付近の透過率の突然の跳び(上昇)はヨウ化錫の融解によるものである。ヨウ化錫の融解曲線から、融点での圧力は約 1.2 GPa と見積もることができる。常温からの圧力上昇は試料容器蓋に用いている PBN の圧力伝達効果によるものである。融解後、液体が安定に保持されている限り、ほ

ば 1.2 GPa の圧力が保たれていると考えてよい。融解後、昇温にも関わらず X 線透過率は単調に増加するどころか、1000 K を越えた付近から低下し、1200 K 付近で極小となる。その後、透過率が増加に転じる。即ち、流体相内において 1200 K 付近で密度の極大が存在することを明確に示している。

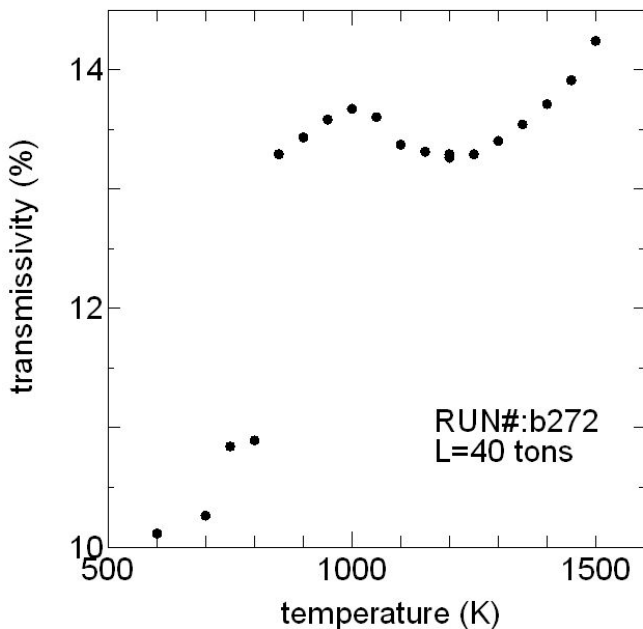


図 1 昇温時の X 線透過率の変化

次に圧力校正について述べる。パス iii)における 1000 K 上の荷重-発生圧力関係を図 2 に示す。1 GPa 付近の圧力校正には NaCl を圧力マーカーに用いることがベストな選択であるが、我々の興味がある温度範囲が NaCl の融点付近となり、マーカーとして用いることができない。そこで、1500 K 付近でも安定している MgO をマーカーとして用いた。MgO は、その体積弾性率の大きさから分かる通り、「縮みにくい」物質である。このため、MgO にとっては 1 GPa 付近は低圧となり、その指示圧力の誤差が極めて大きくなる。これは校正に用いた 3 種類の状態方程式の示す圧力の散らばり方からも明らかである。大まかには試料容器内での圧力は容器外での圧力のほぼ半分であるといえる。そこで、圧力見積もりの現実的な策としては、試料容器外に MgO を置き、この圧力をヨウ化錫の圧力特性(固相内では状態方程式、融解圧力)で校正することが考えられる。

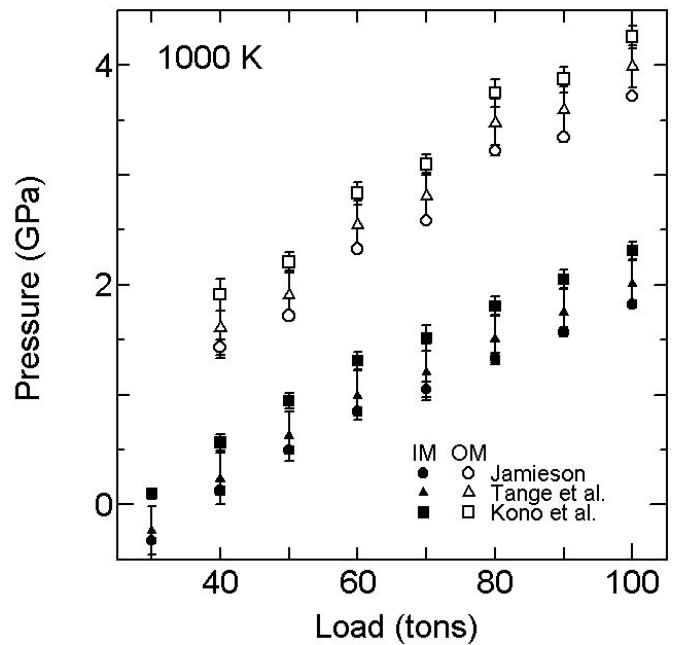


図 2 MgO 格子定数から推定した試料容器内圧力(IM)と試料容器外圧力(OM)。通常使用される Jamieson の、最近提出された丹下らと河野らの状態方程式による推定をそれぞれ丸印、三角印と四角印でプロットした。Jamieson の式は圧力を過小評価し、丹下らのは過大評価していると考えられる。河野らの式はこれらの中間値を与えるが、その式の構成上、誤差が大きいという欠点が見られる。

4. その他・特記事項 (Others)

本実験遂行にあたり原子力機構の齋藤寛之博士にご協力いただいた。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。