

高圧力下のヨウ化錫系物質液体相の第二臨界点の探索と密度の臨界異常

Search for the second critical point and density anomaly in the liquid state of the SnI₄-family compounds under pressure

浜谷望^{1,*}, 淵崎員弘²

¹お茶大院人間文化, 〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1

²愛媛大院理, 〒790-0826 愛媛県松山市文京町 2-5

Nozomu Hamaya^{1,*} and Kazuhiro Fuchizaki²

¹Ochanomizu Univ., 2-1-1 Otsuka, Bunkyo, Tokyo 112-8610, Japan

²Ehime Univ., 2-5 Bunkyo, Matuyama Ehime 790-0826, Japan

1 はじめに

不定形多形間での状態変化, とりわけ液相間転移の存在は液相そのものの熱力学的状態記述のあり方の再考を我々に迫るものである。極めて身近な物質である水には複数の不定形多形が存在する。水のもつ密度極大などの異常な性質が液相-液相臨界点の存在に起因していることが微視的モデルに基づく理論計算および計算機シミュレーションから議論されてきた。また、低温・低圧での密度増大は水素結合によるオープンネットワーク構造の普遍的な特徴であると考えられている。しかしその検証はなかなか難しい。この第二臨界点は氷の核生成温度以下にあり、我々がその領域に立ち入ることを許さない。我々はヨウ化錫の圧力誘起非晶質化という奇妙な現象に着目し、その発現機構の解明途上にて密度の異なる二つの非晶質状態が存在することを見出した[1,2]。また、それぞれの状態に対応する熱力学的に安定な液相が、結晶相の融解曲線極大点[3]の低圧側

と高圧側に存在することを放射光X線その場観察により明らかにした[4]。また、こうしたヨウ化錫のポリアモルフィズムが水に対する上述の微視的モデルによって記述できることを示しただけでなく、ヨウ化錫の液相間臨界点の存在範囲として結晶相融解曲線の極大点近傍であるというところまで絞り込んでいる(図1)[5]。水の場合と異なり、実験で精査できる領域である。

ヨウ化錫系の物質を用いてオープンネットワーク構造を有する不定形間の相転移(状態遷移)にrelevantな秩序変数を明らかにする。また、SnをGeで置換したGeI₄がこうした臨界領域を拡大することが期待される。この点を確認する意義は十分にある。そこで以下の具体的な目的を掲げた。

- (1)ヨウ化錫結晶相融解曲線の極大点近傍の構造と密度の精査による第二臨界点存在の実証
- (2)理論計算[6]で予想される臨界点より高温部での液体密度極大線の存在の検証
- (3)GeI₄結晶の融解曲線の形状と低圧・高圧液相存在の確認

目的(1)、(2)のための実験はPF-AR NE7Aで行った。これについては別に報告する。ここでは(3)について報告する[7]。

2 実験

PF-AR NE5Cで高圧装置MAX80と白色X線を組み合わせ、一連のエネルギー分散型のX線回折実験を行った。温度、圧力範囲はそれぞれ1200K、7GPa。6-6方式による6mmエッジアンビルを用いた。試料は、外径2mm、内径1mm、高さ1mmのBN、または外径2.0mm、内径0.5mm、高さ1mmの単結晶ダイヤモンド容器に封入した。ダイヤモンド容器は高温高圧で試料と周辺物質との反応を防ぐと同時に、ノイズのない回折X線の窓としての役割も果たしている。圧力はダイヤモンド容器下部においたNaClの格子定数からDeckerの状態方程式を用いて算出した。入射X線は0.1×0.3mm²にスリットで整形し、試料からの回折線は回折角4°と8°でSSDにより検出した。融点は

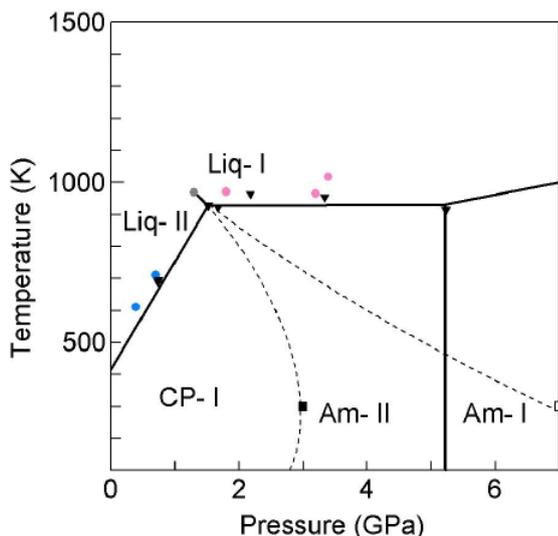


図1 SnI₄で実測された高圧下の融点(シンボル)から得た融解曲線と固相-固相相境界(実線)。Patashinski-Sonモデルから計算した第二臨界点を示す。点線は予想される液相-液相スピノーダル線。文献[6]

