PF-AR NE5C/2012G015

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 SnI<sub>4</sub>-family compounds under pressure

浜谷望<sup>1,\*</sup>,渕崎員弘<sup>2</sup>

<sup>1</sup>お茶大院人間文化,〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1 <sup>2</sup>愛媛大院理,〒790-0826 愛媛県松山市文京町 2-5 Nozomu Hamaya<sup>1,\*</sup> and Kazuhiro Fuchizaki<sup>2</sup> <sup>1</sup>Ochanomizu Univ., 2-1-1 Otsuka, Bunkyo, Tokyo 112-8610, Japan <sup>2</sup>Ehime 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一液相臨界点の 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



図1 SnI<sub>4</sub>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]

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めて 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Gel<sub>4</sub>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)GeL4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 <u>実</u>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エッヂアンビルを用いた。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 はダイヤ容器下部においたNaCI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 0.1×0.3mm<sup>2</sup>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2 Gel<sub>4</sub>の高温高圧力下ので測定された回折パ ターンの例。結晶構造は立方晶、空間群Pa-3。文 献[7]

回折線の消滅によって判断した。

3 結果と考察

図2にGel<sub>4</sub>の高温高圧力下で測定された回折パタ ーンの典型を示す。融解後、ラン#4では試料容器の BNからの回折線がはっきりみられる。

最初に、結晶相で測定した高温高圧下の格子定数 を解析し状態方程式(EOS)を求めた。室温では、 Murnaghan(M), Birch-Murnaghan(BM), constrained Parsafar-Mason(cPM), Vinet EOSにあてはめ、表1の体 積弾性率とその一階微分値を得た。

表1 Gel<sub>4</sub>の室温で測定された(P,V)をそれぞれの EOSにフィットして求めた常圧の体積弾性率 $K_0$ と その一階微分 $K_0$ '。文献[7]

EOS	K <sub>0</sub> (GPa)	$K_0'$
Murnaghan	$6.6 \pm 0.5$	$5.4 \pm 0.4$
BM	$5.7 \pm 0.6$	$7.7 \pm 1.0$
cPM	6.0	$6.7 \pm 1.3$
Vinet et al.	$5.8\pm0.5$	$7.4 \pm 0.6$

高温のEOSとして、PM EOS

$$p(v,T) = A_0(T)v^{-2} + A_1(T)v^{-3} + A_2(T)v^{-4} (1)$$

およびBM EOSに体積弾性率の一階の温度微分は一 定、というAndersonによる制限を加えて導いたBMA EOSにあてはめ、詳細な評価を行った。その結果、 両EOSともに、2.3%以下の誤差で実験値を再現する ことが分かり、どちらも使用に耐えることが分かっ た。詳細は原論文[7]を参照されたい。

融点の測定結果を図3に示す。約3GPa、1150K付 近の急激な折れ曲がりがあきらかになり、SnI4の融 解曲線の形状ときわめて類似している。この折れ曲 がり点は液体相における密度の急変を示唆するもの で、実際、SnI4では低圧液体構造が高圧液体構造に 変化する境界に位置している。したがって、GeI4に おける液体-液体相転移の存在を示唆するものと考 えられる。



図3 Gel<sub>4</sub>の融解曲線。測定結果は〇印で示してある。文献[7]

融解曲線の形状を表す方程式 $p = f(T_m)$ として、 Simonの式およびKechinの式を評価した。図3にp < 2.6GPaで実線で示しているのはSimonの式へのあて はめの結果で、実験値を良く再現していることが分 かる。しかし、この式は'正常'な一相の液体を記 述できるにすぎない。一方、Kechinの式は'非正 常'の場合にも適用されており、これを用いて図3 の融解曲線全体を詳細に解析した。詳細は[7]を参照 されたい。

参考文献

- [1] N. Hamaya et al., Phys. Rev. Lett. 79, 4597 (1997).[20000481]
- [2] A. Ohmura *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 10553 (2002). A. Ohmura *et al*, Phys. Rev. B 80, 054201 (2009).
- [3] K. Fuchizaki et al., J. Chem. Phys. 120, 11196 (2004).
- [4] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem Phys. 130, 121101 (2009); N. Hamaya *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser., 215, 012079 (2010). [20100300]
- [5] K. Fuchizaki et al., J. Chem Phys. 135, 091101 (2011).
- [6] K. Fuchizaki, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 024003 (2011).
- [7] K. Fuchizaki and N. Hamaya, J. Phys. Soc. Jpn 83, 074603 (2014). [20140391]