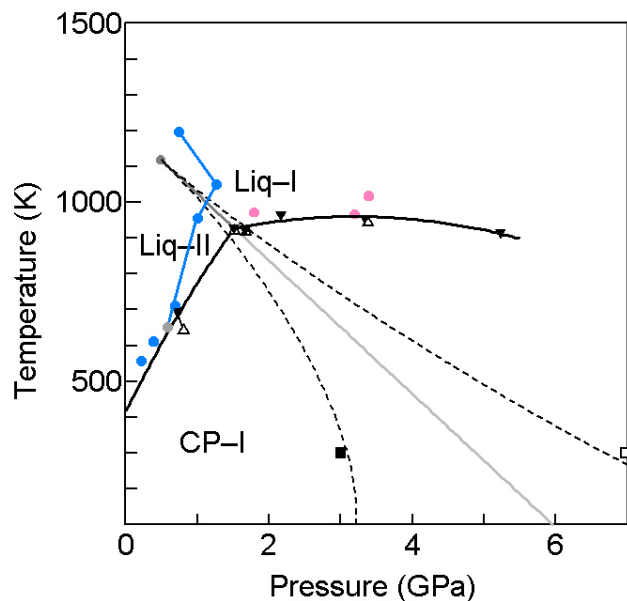


ヨウ化錫系の液体間相転移のシナリオ

瀧崎員弘, 坂上貴尋(愛媛大理), 長谷貴樹(アルテクナ),
 浜谷望, 山縣友紀, 木村佳奈子(お茶大院), 蜂谷由佳子(お茶大理),
 亀卦川卓美(KEK-PF)

放射光 X 線を用いた高圧・高温下でのヨウ化錫液体のその場観察実験により, ヨウ化錫低圧結晶相(CP-I)の融解曲線(図中太実線)の屈曲点を境に異なる構造を有する熱力学的に安定な液相が存在することを明らかにした[1]. 低圧液相(Liq-II)と高圧液相(Liq-I)の構造は, それぞれ, 以前に見出されていた二つの非晶質状態 Am-II と Am-I[2]に酷似している. これらのことをもとに, Liq-II と Liq-I 間の状態変化は臨界点を伴う相転移であることを大前提として, 擬正則溶体模型を用いて相(状態)図の構築を試みた[1]. これらの相(状態)についての比熱等の熱力学量の測定はなされていない. そこで, i) 臨界点圧力が 0.5 GPa であること, ii) CP-I 融解曲線屈曲点は三重点でもあること, の二点を仮定した. 得られた相境界線が図中の直線(灰色)である. CP-I 相内では Am-II と Am-I の準安定状態の境界を表す. 相境界の傾きと臨界点温度はスピノダル線(破線)が, それぞれ Am-II(□)と Am-I(■)の存在限界を通るように決定した.



さて, 仮定 i) については何ら物理的根拠を伴わない. そこで, 図中の水色線に沿って, 低圧領域での液体構造のその場観察を行ったところ, この領域では Liq-II が観測された. 臨界点の存在が危ぶまれるが, 四面体型のオープンな局所構造を強く好む場合には臨界点を伴う相転移が実現するため[3], ヨウ化錫分子からなる Liq-II の相転移についても臨界点の存在を有するシナリオが依然として期待される. そこで, 臨界点圧力を 1.3 GPa に設定し直し, 相図の再考を行ったところ, 臨界点温度 970 K, 両液相エントロピー差 $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ が得られた.

得られた相境界線が図中の直線(灰色)である. CP-I 相内では Am-II と Am-I の準安定状態の境界を表す. 相境界の傾きと臨界点温度はスピノダル線(破線)が, それぞれ Am-II(□)と Am-I(■)の存在限界を通るように決定した.

[1] K. Fuchizaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **130**, 121101 (2009).

[2] N. Hamaya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4597 (1997).

[3] G. Franzese and H. E. Stanley, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205126 (2007).