

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400398

研究課題名(和文)ヨウ化物による第二臨界現象発現の立証

研究課題名(英文)Evidence for the existence of the second critical point in tin tetraiodide

研究代表者

瀧崎 員弘 (FUCHIZAKI, KAZUHIRO)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：10243883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、水の有する数々の熱力学的異常性が低密度水相 - 高密度水相境界線の端点、第二臨界点、の存在に由来するという見方に急速に収束した。しかしながら、この「臨界点シナリオ」の大前提である臨界点はおろか、低密度水も高密度水も実際に観測できない。報告者は自身の理論予測に基づき、液体ヨウ化錫の高圧下での放射光X線その場吸収実験によって世界で初めて第二臨界点の存在を示した。また、その存在を間接的に示す、密度極大領域の存在も示した。

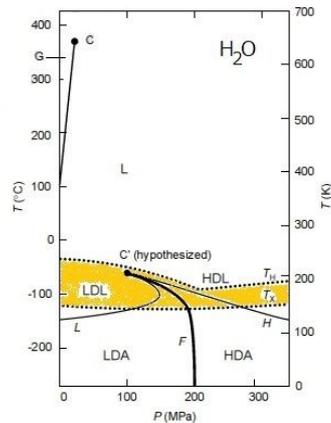
研究成果の概要(英文)：Various thermodynamic anomalies exhibited by water have recently been considered to be ascribable to the existence of the second critical point at which two waters with different densities are not distinguishable. However, not only the critical point but also the two waters have never been observed. This study, which revealed the existence of the second critical point of tin tetraiodide using in situ synchrotron x-ray absorption measurements, is the world's first identification. The existence of a region of density maximum in the liquid phase, which supports indirectly the existence of the critical point, was also disclosed.

研究分野：物性理論

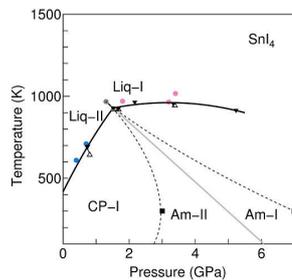
キーワード：ポリアモルフィズム ヨウ化錫 水 第二臨界点 相転移

1. 研究開始当初の背景

(1) 同一組成の不定形相転移現象、即ち、ポリアモルフィズムに関する研究は、物理・化学分野からだけでなく、生命・環境・地球(惑星)科学といった極めて幅広い分野からの関心を惹く物質である、「水」を対象に理論・実験の両分野で盛んに行われている[1]。この結果、密度極大などの様々な水の特異性は低密度液相 LDL と高密度液相 HDL 間の臨界現象であるという解釈にほぼ収束しつつある[2]。このシナリオの完全終結には第二(液相間) 臨界点 LLCP の存在を示す必要があるが、右相図上において凝固点  $T_H$  とガラス温度  $T_x$  にはさまれた影の部分には "no man's land" と呼ばれ[3]、その部分に含まれる LDL, HDL、および LLCP C' は現実には観測されない。



(2) ヨウ化錫  $\text{SnI}_4$  に関する報告者の一連の研究はその固体で発現した圧力誘起非晶質化現象の機構解明に端を発する。その起源をさ



ぐるべく、融解現象を理論[4]と実験[5]の両面から探っていたところ、固相(CP-I)の融解曲線が 1.5 GPa 付近で屈曲するという異常を見出した。即ち、密度の異なる二液相の存在が示唆されたわけである。その後、局所構造を異にする二液体(Liq-II と Liq-I)が放射光 X 線その場観察実験で確認された[6]。また、これらの液体の密度に僅かながら 0.5 g/cc の差があることを放射光 X 線吸収実験を利用して見出した[7]。即ち、これらの液体は正に LDL と HDL であったわけである。1.2 GPa では 1300 K まで Liq-II が存在することを既に明らかにしている[8]。最近、圧力誘起に伴う約 0.5 g/cc の密度の跳びの直接検出に成功した。これらのことから CP-I 融解曲線の屈曲点近傍に LLCP が存在する可能性が極めて高い。上図はこれまでの知見をまとめた  $\text{SnI}_4$  系のポリアモルフィズムに関する相図である。液相間の境界線とスピノーダル線(破線)は擬二溶体モデルに基づく計算結果[8]である。

[1] V. Holtzen et al., J. Chem. Phys. **136**,

094507 (2012).

[2] K. Stokely et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **107**, 1301 (2010).

[3] O. Mishima and H. E. Stanley, Nature **396**, 329 (1998).

[4] K. Fuchizaki et al., J. Chem. Phys. **112**, 10379 (2000).

[5] K. Fuchizaki et al., J. Chem. Phys. **120**, 11196 (2004).

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

[7] K. Fuchizaki et al. J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033003 (2013).

[8] K. Fuchizaki et al., J. Chem. Phys. **135**, 091191 (2011).

2. 研究の目的

(1) 上記理論予想[8]に従って、1.5 GPa、1000 K 付近のヨウ化錫液体を精査し、その付近での第二臨界点の存在を実験的に立証する。

(2) 第二臨界点の存在を間接的に示すものに液体(流体)密度の極大領域(通常は、極大となる温度 - 圧力点を結んで得られる曲線である密度極大温度線 TMD として知られている)の存在が知られている。水の場合は TMD の存在が臨界点存在を裏付ける証拠とされている。報告者の未発表の計算[9]によればヨウ化錫液体においても 1 GPa、1300 K 付近に TMD が現れることが期待される。そこで、放射光 X 線吸収実験により、この存在を示す。

(3) 第二臨界現象の発現と固相の融解曲線異常との間には関連があることを指摘した[10]。ここで、融解曲線異常とは常々議論されてきた融解曲線に極大が現れる場合に限らない。むしろ、局所的に融解曲線の傾きが変化することを指す。この議論を掘り下げ、一相アプローチからの融解理論を発展させる。融解は固相と液相の自由エネルギーバランスで起こるものであるが、ここでは固相の熱力学情報のみを使うため一相アプローチと呼ぶ。得られる融点は、従って、平衡融点ではなく、むしろ固相の安定限界温度であると考えられる。

[9] 淵崎真弘, 長谷貴樹, 浜谷望, 片山芳則, 日本物理学会第 65 回年次大会, 22pHY-5, 2010年3月22日, 岡山大学.

[10] K. Fuchizaki, J. Chem. Phys. **139**, 244503 (2013).

3. 研究の方法

目的達成のために採用した方法を上記目的番号毎に記す。

(1) 第二臨界点存在立証

当初の計画では臨界点付近で増長すると期待される密度揺らぎの相間を放射光 X 線小角散乱でとらえる計画であった。しかし、こ

のための装置改変が予想以上に時間を要することが分かり、マルチアンビル型高圧発生装置を用いて放射光 X 線のその場吸収測定を行うことに計画を変更した。実験には使用実績のある SPring-8 BL22XU を用いた。

X 線吸収測定は理屈は極めて単純明瞭である。曇りの日は水を多分に含んだ雲が日光を遮るがごとく、一般に物質の密度が高くなると電磁波である X 線は吸収されやすい。従って、物質密度の変化は試料透過前の X 線強度と透過後の強度の比の変化となって現れる。液体ヨウ化錫の温度を 1000 K 付近に保ったまま加圧し、X 線吸収率の変化を調べる。もし、吸収率に不連続な変化が見られれば、圧力印加に伴い、液相密度が不連続に変化したことを示しており、これは低密度液相から高密度液相への不連続(一次)相転移を検出したことになる。一方、圧力印加に伴い、吸収率が連続的に低下すれば、これは流体密度が連続的に上昇したことを示している。保つ温度を高温側に上昇させて吸収率変化の様子を見た場合、不連続から連続に変化した両温度が第二臨界点温度の下限と上限を与える。また、吸収の不連続変化が現れる圧力がおよそその臨界点圧力となる。

X 線吸収比測定には二台のイオンチェンバーを用いる。BL22XU ではイオンチェンバーを搭載しているステージをスライドさせ、代わりにイメージングプレート(IP)を設置できる。後者を利用して試料付近に置いた NaCl の格子定数を測り、NaCl の状態方程式に入力して圧力を求めた。実験には BL22XU での測定経験の豊富な鈴木氏(東北大)と西田氏(東大)、また IP 解析のエキスパートである大村氏(新潟大)に参加していただいた。原子力機構(現量研機構)からは齋藤氏にさまざまな技術支援をいただいた。

当該領域付近での液体構造変化の精査を行った。既に行った測定結果の再解析、また、必要に応じて結果の再現性の確認を行った。後者を行うために KEK AR NE5C に設置された高圧発生装置 MAX-80 を利用し、高温・高圧下での白色放射光 X 線その場測定を実施した。また、基準となる構造を正確に決めるために SPring-8 BL04B2 に設置された二軸回折計を用いて角度分散による液体ヨウ化錫とヨウ化ゲルマニウムの大気圧下での X 線回折強度を測定し、逆モンテカル口法を用いて、これらの液体の構造解析を行った。逆モンテカル口法に入力する初期分子初期配置は(3)で述べる分子動力学法を使って得た。

(2) 基本的には(1)と同様の X 線吸収測定を行えば密度極大領域の検出が可能である。探索領域を 1 GPa 付近とした。また、この測定を行えるよう、KEK-AR NE7A の高圧発生装置 MAX-III に必要な変更を施した。ハードウェアの変更は主に鈴木氏(東北大)、また制御ソフトは森氏(岡山理科大)によって整備さ

れた。SPring-8 放射光と異なり、放射光 X 線の横発散が大きい KEK では定量的な密度解析には至らないまでも吸収率の定性的変化が検出できることを確認した(項目 5 の学会発表)。これは高圧実験環境面で格段の進展を与えた。

(3) [10] で得られた結果によると単相の融解曲線は至るところ滑らかになる。そこで、分子変形を伴わない、従って、加圧に対しても常に単一の固相となるモデル物質と現実の融解曲線を比較して、モデルの適用限界圧力を見積もった。考察の対象にはヨウ化ゲルマニウムを選んだ。ヨウ化錫モデルの特徴エネルギーと特長長さのパラメータをヨウ化ゲルマニウムの一気圧下の融点と格子定数を再現するように選び直した。熱力学量の計算には分子動力学法を用いた。

#### 4. 研究成果

上記の番号に対応した結果を簡潔に記載する。項目 5 の論文、または発表を適宜数字で引用する。本課題に関する 2015 年までのステータスをまとめたものが論文 である。

(1) 液体ヨウ化錫を 950 K に保って圧力印加した場合、1.5 GPa 付近で X 線吸収率の激減が見られたのに対し、1000 K での圧力印加では吸収率の急激な変化が認められなかった。さらに 1200 K での圧力印加では連続的な吸収率低下が見られた。これらは KEK-AR NE7A での測定結果である。SPring-8 BL22XU で行った 975 K での圧力印加実験では、やはり、1.5 GPa 付近での吸収率の「跳び」が現れ、これらの X 線吸収プロファイルの解析結果、この「跳び」が約 0.5 g/cc の密度差に相当することが分かった。この密度差は先に求めていた低密度液相と高密度液相の密度差に他ならない[7]。これらの一連の結果は ヨウ化錫の第二臨界点が 1000 K、1.5 GPa 付近に存在することを示す決定的な証拠を与える[発表]。こうして、本研究の目的(1)は完全に達成された。これらの結果は Science 誌に投稿される予定である。

(1) 1000 K、1.5 GPa 付近のヨウ化錫液体の構造因子を再解析し、局所構造の変化を精査したところ、低密度液相と高密度液相が混在した領域が当該領域付近に存在することが認められた[発表]。これは不連続転移に伴う両相の共存と考えられる。

正四面体対称性をもつ分子から成る分子性液体構造については盛んに議論されて来た。ヨウ化錫もヨウ化ゲルマニウムも固体状態では最近接分子対は四面体底面を向い合せた配向(type-1)をとる。融解後、分子は自由に回転できるため、さまざまな配向をとることができる。これらのうち、充填率を高められる配向として一方の底面に他方が頂点を向ける type-2 配向が以前から着目されて

いた。報告者も以下に述べる理由で type-2 配向の重要性を認識していた。また、自身のシミュレーションにより、大気圧下では type-1 と type-2 がほぼ同確率で存在することを確認していた[論文 ]。ところが、最近、Rey は分子動力学シミュレーションを使って type-1 や type-2 配向の存在確率は取るに足らないという結果を報告した[11]。こうした矛盾が実は確率測度のとり方の曖昧さに由来する点を明らかにした[論文 ]。また、Rey による 6 種類の配向の距離依存性をシミュレーションから明らかにし、この依存性を分子間相互作用から理論づけられた[論文 ]。6 種類配向のうち type-2 配向が最短分子間ヨウ素距離を与える。先の分子間相互作用はさらに type-2 分子対が分子重心を結ぶ直線に対して相対的に約 20 度傾いた配向がよりエネルギー的に安定であることを示唆した。これは大気圧下での計算機シミュレーションと現実のヨウ化錫、およびヨウ化ゲルマニウム液体の逆モンテカルロ解析で確認できた[論文 ]。

これからヨウ化錫の液 - 液転移の微視的シナリオが次のように予想される。融解後、分子が反転して形成される type-2 分子対間の距離が加圧とともに短くなり、分子間ヨウ素間に化学(金属)結合が誘起される。これにより圧力誘起による高分子化が促進される。即ち、ヨウ化錫の液 - 液転移は、こうした金属結合ネットワークのパーコレーション転移と見なすことができる。このシナリオの検証のため、現在、「液 - 液転移理論へのフィードバックを目指した微視的メカニズムの解明」なる課題の下で科研費基盤研究(C)を遂行している。

(2) (1) ではヨウ化錫液体を定温に保ったまま加圧し、その途上での X 線吸収率の変化を測定した。計算予想[9]ではヨウ化錫の TMD はほぼ 1 GPa の領域に横たわるため、圧力を保ったまま昇温による吸収率の変化を見ることにした。実験は SPring-8 BL22XU と KEK-AR NE7A を使って行った。結果はほぼ理論予想通り、1 GPa、1200 K 付近で吸収のゆるやかな増加、即ち、密度の極大を検出することができた。第二臨界点の存在を間接的に裏付けるものである。これにより、ヨウ化錫はポリアモルフィズムの観点からは水と相似であると結論できる。これらの結果をまとめた論文を執筆中である。

(3) 報告者らの実験により、ヨウ化ゲルマニウムの融解曲線はヨウ化錫のそれと相似ではあるが、屈曲点がヨウ化錫のその約倍の 3 GPa 付近に現れることが分かった[論文 ]。この屈曲点が固相、低密度液相と高密度液相の三重点であるというのが報告者の解釈の仕方である。この見方に従えばヨウ化ゲルマニウムにもヨウ化錫と同様なポリアモルフィズムが期待できる。現在、高圧下でのヨウ

化ゲルマニウム液体の構造変化の測定を進めている。

ヨウ化ゲルマニウムの作用点モデルを整備した[論文 ]。このモデルを用いて分子動力学法シミュレーションを行った結果、分子変形がなく、理想的な分子液体としてヨウ化ゲルマニウムが振る舞う領域は 1 GPa 未満であると結論した[論文 ]。

[11] R. Rey, J. Chem. Phys. **131**, 064502 (2009).

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

K. Okamoto and K. Fuchizaki, "A One Phase Approach for Predicting the Melting Curve of MgO", J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 064602 (5 pages), 2017, DOI:10.7566/JPSJ.86.064602, 査読有  
K. Okamoto and K. Fuchizaki, "Accurate Critical Parameters for the Modified Lennard-Jones Model", J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 034003 (3 pages), 2017, DOI:10.7566/JPSJ.86.034003, 査読有

Y. Asano and K. Fuchizaki, "Determination of the Melting Curve of the Modified Lennard-Jones System Using the Nonequilibrium Relaxation Method", J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 025001 (2 pages), 2017, DOI:10.7566/JPSJ.86.025001, 査読有  
T. Sakagami and K. Fuchizaki, "Does a network structure exist in molecular liquid SnI<sub>4</sub> and GeI<sub>4</sub>?", J. Phys.: Condens. Matter **29**, 145102 (9 pages), 2017, DOI:10.1088/1361-648X/aa5f09, 査読有

K. Fuchizaki, T. Sakagami, S. Kohara, A. Mizuno, Y. Asano, and N. Hamaya, "Structure of a molecular liquid GeI<sub>4</sub>", J. Phys.: Condens. Matter **28**, 445101 (11 pages), 2016, DOI:10.1088/0953-8984/28/44/445101, 査読有

T. Sakagami, K. Fuchizaki, and K. Ohara, "A new approach for estimating the density of liquids", J. Phys.: Condens. Matter **28**, 395101 (6 pages), 2016, DOI:10.1088/0953-8984/28/39/395101, 査読有

淵崎員弘, 「ヨウ化錫系に期待される第二臨界現象」, 日本結晶学会誌, 58 巻, 42-47, 2016, DOI:10.5940/jcrsj.58.42, 査読有

K. Fuchizaki and K. Okamoto,

“Determination of a melting curve using the one-phase approach”, Phys. Lett. A **380**, 293–298, 2016, DOI:10.1016/j.physleta.2015.10.009, 査読有

K. Fuchizaki, “Nonequilibrium Effects on Macromolecules Immersed in a Solvent”, JPSJ News Comments, **12** 13 (2 pages), 2015, DOI:10.7566/JPSJNC.12.13, 査読無  
淵崎員弘, 「不定形という『形』に魅せられて」, 月刊愛媛ジャーナル, 28 巻, 76–79, 2015, 査読無

K. Fuchizaki, K. Okamoto, and S. Doi, “Accurate Equation for the Modified Lennard-Jones Solid”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 085002 (2 pages), 2015, DOI:10.7566/JPSJ.84.085002, 査読有

K. Fuchizaki and Y. Asano, “Melting Behavior of a Model Molecular Crystalline  $\text{Ge}_4$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 064601 (8 pages), 2015, DOI:10.7566/JPSJ.84.064601, 査読有

K. Fuchizaki and N. Hamaya, “Melting Curve of Molecular Crystal  $\text{Ge}_4$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 074603 (16 pages), 2014, DOI:10.7566/JPSJ.83.074603, 査読有

[学会発表](計 28 件)

K. Fuchizaki, An effective way to determine a phase boundary, 42<sup>nd</sup> Conference of the Middle-European Cooperation on Statistical Physics, 2017 年 2 月 9 日, (フランス・リヨン)

淵崎員弘, 大村彩子, 鈴木昭夫, 西田圭佑, 浜谷望, 齋藤寛之, ヨウ化錫系における第二臨界点存在の立証, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 16 日, 金沢大学(石川県・金沢市)

淵崎員弘, 大村彩子, 鈴木昭夫, 西田圭佑, 浜谷望, 齋藤寛之, ヨウ化錫流体相での密度極大の検出, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学(石川県・金沢市)

淵崎員弘, 長谷貴樹, 浜谷望, 1.5GPa 付近でのヨウ化錫液体の精査, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学(石川県・金沢市)

坂上貴尋, 淵崎員弘,  $\text{Zl}_4$  (Z=Ge, Sn) 液体のネットワーク構造, 日本物理学会秋季大会, 2016 年 9 月 14 日, 金沢大学(石川県・金沢市)

K. Fuchizaki, A. Ohmura, A. Suzuki, K. Nishida, H. Saitoh, and N. Hamaya, The existence of a density maximum in fluid tin tetraiodide, The 54<sup>th</sup> European High Pressure Research Group International Meeting on High Pressure Science and Technology, 2016 年 9 月 6 日, (ドイツ・

バイロイト)

K. Fuchizaki, N. Hamaya, A. Ohmura, A. Suzuki, K. Nishida, and H. Saitoh, Evidence for the existence of the liquid-liquid critical point in tin tetraiodide, 26<sup>th</sup> IUPAP International Conference on Statistical Physics, 2016 年 7 月 21 日, (フランス・リヨン)  
坂上貴尋, 淵崎員弘, 非晶質構造因子からの密度推定法, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 22 日, 東北学院大学(宮城県・仙台市)

淵崎員弘, ヨウ化錫液体の密度異常, 量子ビームサイエンスフェスタ, 2016 年 3 月 15 日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

淵崎員弘, 長谷貴樹, 西村光仙, 齋藤寛之, 浜谷望, 圧力下での液体  $\text{Ge}_4$  構造 IV, 日本物理学会秋季大会, 2015 年 9 月 17 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

坂上貴尋, 浅野優太, 淵崎員弘,  $\text{Ge}_4$  液体の RMC 解析, 日本物理学会秋季大会, 2015 年 9 月 17 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

淵崎員弘, 浅野優太, モデル  $\text{Ge}_4$  結晶の融解, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 23 日, 早稲田大学(東京都・新宿区)

淵崎員弘, 宮崎早苗, 浜谷望, 鈴木昭夫, 森嘉久, 亀卦川卓美, KEK-AR NE7A での X 線吸収による液体密度測定を試み, 第 55 回高圧討論会, 2014 年 11 月 23 日, 徳島大学(徳島県・徳島市)

淵崎員弘, 変形 Lennard-Jones 系の基準化に向けて, 物性研究所計算物質科学研究センター第 4 回シンポジウム(招待講演), 2014 年 11 月 14 日, 東京大学物性研究所(千葉県・柏市)

K. Fuchizaki, Melting anomaly and occurrence of a liquid-liquid phase transition, 23<sup>rd</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (招待講演), 2014 年 8 月 11 日, (カナダ・ケベック)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

淵崎 員弘 (FUCHIZAKI, Kazuhiro)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 1 0 2 4 3 8 8 3