

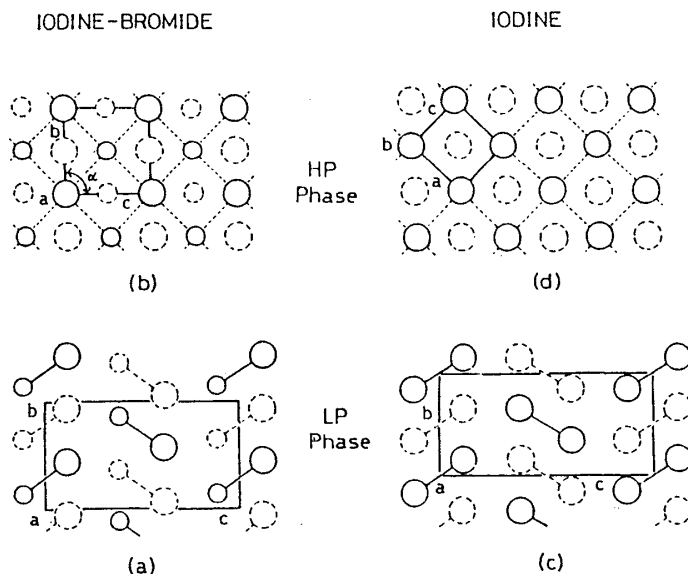
6. 固体 IBr の圧力誘起分子解離と構造相転移

大 石 泰 生

固体における圧力誘起分子解離と金属化は、高圧物性物理学の主要なテーマの一つであり、固体水素、窒素、ヨウ素等の分子性結晶に対する理論的研究が特に進んでいる。しかしながら実験的に分子解離が実証されたものは、わずかにヨウ素のみであり、系統的な研究が強く望まれている。

我々は、ヨウ化物の圧力誘起金属化と結晶構造相転移の研究を系統的に進めているが、本研究では、固体 IBr を対象とした、高圧 X 線回折実験を行なった。この物質の常圧における結晶構造は、図 (a) に示す分子性斜方晶 (C_{2v}^{12}) であり、固体ヨウ素 (図 c) における I_2 分子の一方を Br で置換した構造である。我々は、固体ヨウ素の示す 21 GPa での圧力誘起分子解離に伴う構造相転移 (図 c $\rightarrow$ d) との類推から、固体 IBr においても同様の現象を予想して研究を行なった。

高純度 I_2 と Br_2 から作成した IBr 結晶を、ダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧し、一次元位置敏感型検出器を備えた X 線回折装置により、その粉末回折パターンの圧力変化を測定した。そして、 40 ± 2 GPa において、回折パターンの急激な変化を検出し、この圧力において構造相転移が行っていることを見い出した。ヨウ素の場合との類推から求めた高压相の結晶構造を図 b に示すが、このモデル (単斜晶系 C_{2u}^3) による計算値は、観測された高压相 (50



GPa) の回折パターンとよく一致する。また、低圧相において、加圧とともに IBr の分子内距離 (結合距離) と分子間距離が接近してゆく過程も観測された。そして、体積が 55 % に圧縮された点において、図 a→b に見られるように、高压相に転移して分子内、分子間の距離が等しくなり、分子性を失なうことがわかる。

この転移は、約 3 % の体積減少を伴う一次相転移であり、このように、本研究により、固体 IBr は、ヨウ素に次いで、圧力誘起分子解離を引き起こすことが明らかになった。

7. $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ における電子 - 格子相互作用と超伝導

白 井 正 文

Perovskite 型構造をもつ酸化物混晶系 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は、その組成 (つまり Bi 濃度 x) や温度の変化に伴って、結晶構造や電気伝導性に関する多彩な相転移を示すことが知られている。

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は、 $x < 0.35$ では金属であり、また $x > 0.35$ では半導体になる。そして、この金属相に属する物質は低温で超伝導状態になる。その超伝導転移温度 T_c は、組成の変化と共に著しく変化し、 $x = 0.25$ 付近で最大値 $T_c = 13 \text{ K}$ という高い値を示す。にもかかわらず、この系の Fermi 準位での電子状態密度 $N(E_F)$ の値は、従来の高温超伝導体の $N(E_F)$ より約一桁も小さい。

このような $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の超伝導現象を微視的な観点から理解するために、Mattheiss and Hamann が LAPW 法を用いて計算した電子帯構造をもとにして、この系の電子 - 格子相互作用を直交化強束縛 (OTB) 法に基づいて評価した。Bi 濃度 x の増加に伴う影響を伝導帯への電子の供給という形で考慮すると、Fermi 面の移動に伴う $N(E_F)$ の増加に加えて、Fermi 面上の電子状態間に働く電子 - 格子相互作用の平均値 $\langle g^2 \rangle$ の増大の効果が相乗的に働いて、この系の T_c の組成変化をもたらしていることが確かめられた。また、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の高温超伝導に関しては、この物質を構成している他の原子よりもずっと質量の軽い酸素原子の (Pb, Bi)-O 結合方向への振動が、重要な役割を担っているものと結論される。