

28. 固体ハロゲンの圧力誘起分子解離相転移

藤 久 裕 司

ヨウ素 I_2 と臭化ヨウ素 IBr は、それぞれ 21.39 GPa の圧力（室温）において分子解離を伴う分子性→単原子性構造相転移を起こすことが知られており、固体水素の金属化と相転移の機構を解く鍵を与えるものと期待されている。

本研究では、これらをさらに発展させ、次の2つの高圧下におけるシンクロトロン放射光X線回折実験を行うことを目的とした：(1)ヨウ素と同形の臭素の分子解離圧力を明らかにするとともに、転移に至る過程での分子配置の圧力変化と転移後の高圧相の構造を解析する。そしてハロゲン系(I_2 , IBr , Br_2)の相転移に共通性を見だし、それを統一的に整理すること、(2)ヨウ素の高圧メスバウアー実験(4.2 K)では、30 GPa まで分子解離が起こっていないと報告されているが、その真偽をX線回折実験により直接検証する。

実験はダイヤモンドアンビルセル、フォトンファクトリーにおける放射光、検出器としてイメージングプレート(IP)、および半導体検出器(SSD)を用いて行い、次の結果を得た：

(1)臭素の粉末回折パターンは、約80 GPaにおいて分子解離を示す新しい反射の出現を示した。そして約90 GPaにおいて転移は約90%進行し、新しい相はヨウ素と同じ体心斜方晶($D_{2h}^{25}-Immm$ ；低圧相 $D_{2h}^{18}-Cmca$)であることが明らかになった。さらに回折強度解析を行い原子位置の圧力変化を調べたところ、加圧によって最近接分子は回転し互いに直角配置に近づくが、分子内結合距離(r_s)はほとんど変化しないことが分かった。結晶構造の圧力変化は I_2 , IBr , Br_2 で相似的であり、それぞれの物質の分子内結合距離 r_s でスケールすると単位胞体積、格子定数、および原子配置を統一的に整理することができることが判明した。

(2)今回到達することのできた最低温度(33~46 K)で得られた回折パターンは、室温のものとはほとんど同様に24~26 GPaにおいて急激な変化を示し、ヨウ素の低温領域における分子解離を直接検証した。作成した相図から判断すると、メスバウアー実験の行われた最高圧力30 GPaでは、すでに分子解離が終了しているはずである。