

X線回折による固体ハロゲンの圧力誘起相転移の研究

長谷喜代司

固体ヨウ素において初めて見いだされた圧力誘起分子解離は、予想される固体水素の金属化・相転移の機構にヒントを与える現象として注目されている。

本研究は高圧下におけるX線回折手段により、(1)ヨウ素の21 GPa(室温)以上で安定化する単原子相での相転移の探索、および(2)ヨウ素と同形の臭素における分子解離の観測を目的とした。実験には、阪大での通常X線源+位置敏感型検出器、及びフォトンファクトリーにおける放射光光源+イメージングプレートを用いた。その特徴は、ダイヤモンドアンビル型高圧セルで加圧した微小粉末試料からの微弱なシグナルを高い精度で検出した点にある。

その結果、(1)単原子性ヨウ素は、 43 ± 2 GPaにおいて、体心斜方晶($D_{2h}^{16}-Immm$) $\rightarrow$ 体心正方晶($D_{4h}^{14}-I4/mmm$)の2次相転移を起こし、さらに 55 ± 3 GPaにおいて面心立方晶fcc(O_h-Fm3m)に1次相転移することを見いだした。これは、2原子分子性固体において初めてfccが実現した例である。(2)臭素は 120 ± 10 GPa(室温)においてヨウ素と同様の分子解離を伴う相転移を起こし、体心斜方晶が安定化する。また、分子相($D_{2h}^{16}-Cmca$)における構造解析を行い、分子解離に至る過程において Br_2 分子は圧力とともに直角配置をとるべく互いに回転しながら接近する結果を得た。

このように固体ハロゲンでは、分子解離後、段階的な圧力誘起構造相転移を経て等方的構造(fcc)が実現することが明らかになった。