

Title	圧力誘起分子解離と金属化
Author(s)	藤井, 保彦
Citation	大阪大学低温センターだより. 1985, 52, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12438
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

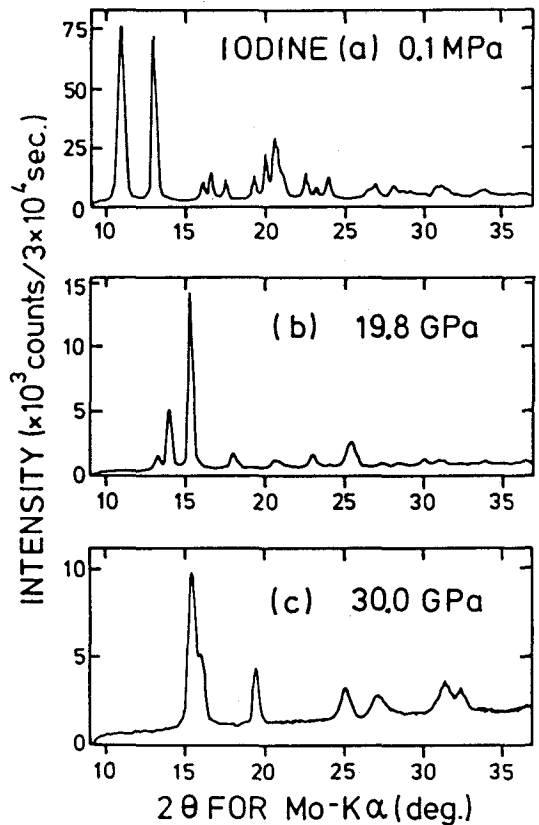
圧力誘起分子解離と金属化

基礎工学部 藤井保彦 (豊中4686)

木星・土星の内部構造を解く鍵であり、また常温超伝導体の可能性を秘めた物質でもある金属水素¹⁾は、多くの研究者の久しい夢である。この金属水素は、強制的な分子間距離の短縮によって分子解離した原子が、新たな単原子結晶格子を作った状態として存在すると思われる。しかし、金属水素は、未だ地球上で実現されていないばかりか、つい数年前までは分子解離→単原子格子形成の現象が実験的に認められた物質もなかった。

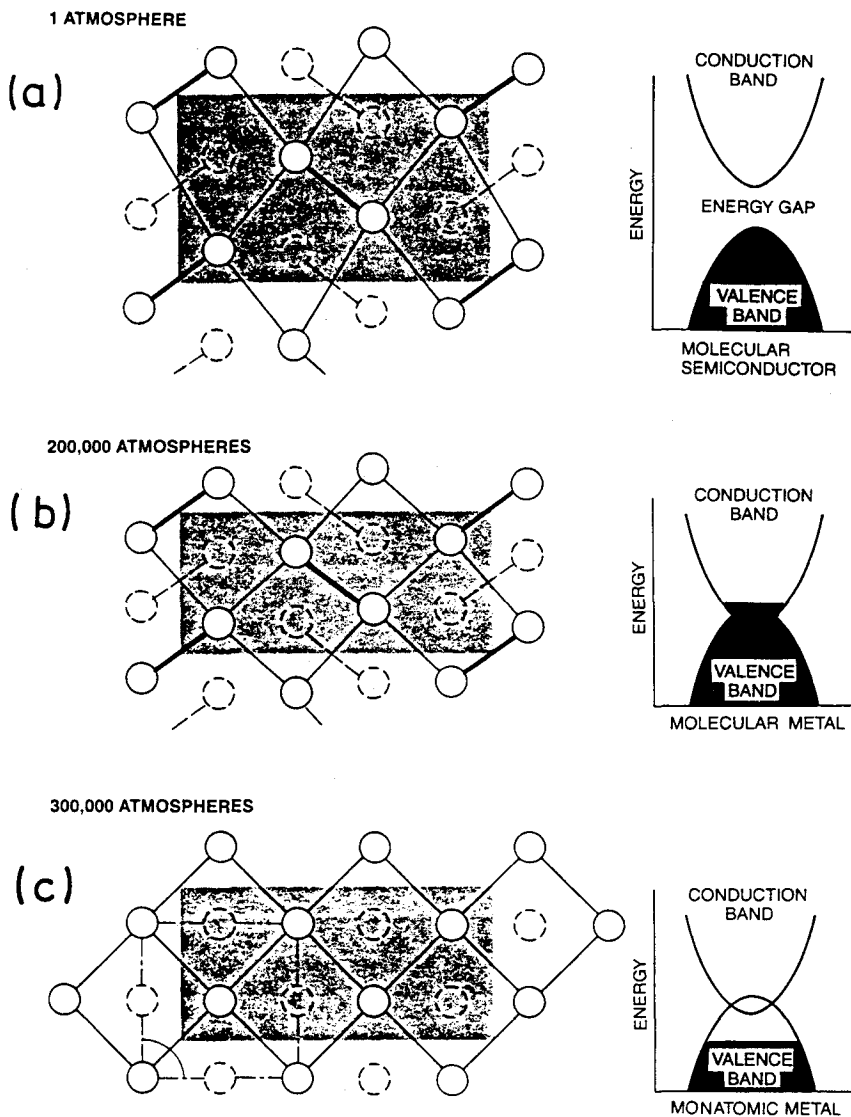
二原子分子結晶である固体ヨウ素は、固体水素類似物質の一つとして知られている。²⁾ 1960年代に、高圧物理学者である Drickamer 一派が、³⁾ 精力的な電気的性質の圧力変化を測定し、固体ヨウ素の抵抗が約15 GPa^{*}において、常圧の値より8桁も減少して金属的振舞いをするを見出した。その後、1977年になって、理論家のMcMahan等が、⁴⁾ この物質が加圧とともに低圧分子性斜方格子から連続的に高圧単原子面立方格子に変態することを予言するに至った。しかしながら、当時10 FGaを越える高圧領域で、原子の変位を精度よく決定することはできなかった。主な理由は、高圧発生技術はダイヤモンドアンビル型高圧セル(DAC)⁵⁾の発明以来急速に発達したにもかかわらず、微小な加圧体積の試料(約 10^{-5} cm³)からの微弱なシグナルを検出するX線回折技術が伴わなかったためである。我々(当時東大物性研)は、当時阪大教養部山田研(現基礎工)を中心にして開発中であった位置敏感型X線検出器(PSD)に注目し、これとDACの組み合わせによって高圧下での回折実験が可能であると考え阪大でのテスト実験の後、⁶⁾ 本格的な専用X線回折計を製作した。⁷⁾

第1図は、この装置で測定した粉末ヨウ素のMo-K α 線に対する回折パターン(強度対回折角)の圧力変化(室温)であるが、通常の回折図形と何ら遜色ないS/N比が得られた。⁸⁾ 特徴的なことは、図1(a)



第1図 固体ヨウ素の粉末X線回折パターン(強度対回折角)の圧力変化(室温)。(a)常圧、(b) $P_t = 21$ GPaで起こる分子解離直前の低圧相、(c)分子解離後の高圧相。

* 1 GPa = 10 kbar \approx 1 万気圧



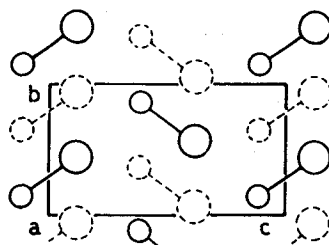
STRUCTURE OF IODINE is shown at three different pressures. The configuration of the iodine atoms in the crystalline solid is shown at the left and the corresponding electronic energy structure is shown at the right. At atmospheric pressure the basic unit of the crystal is the diatomic molecule (I_2); the solid is a semiconductor because there is a gap between the valence band, which is filled with electrons (color), and the conduction band, which is empty. As the pressure is increased to 200,000 atmospheres the molecules assume a more orderly, tightly packed configuration and the gap between the bands narrows until the bands overlap. The molecular crystal becomes an electrically conducting metal. At about 210,000 atmospheres there is an abrupt transition to an atomic, metallic phase; at 300,000 atmospheres the atoms in this phase form a highly regular crystal and the valence band becomes partially filled, like the most energetic energy band in an ordinary metal. Atoms and bonds in the plane of the paper are shown as solid circles and lines; atoms and bonds not in the plane of the paper are shown as broken circles and lines. Intramolecular bonds are shown in color and other bonds between atoms are shown in black. The high-pressure structures of iodine were determined by K. S. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura and Y. Fujii of the Institute for Solid State Physics in Tokyo.

第2図 第1図の回折パターンを解析して得られた各圧力でのヨウ素の結晶構造と、対応するエネルギーバンドの模式図。(a)、(b)分子性格子の低圧相(底心斜方晶 D_{2h}^{18} 単位胞は灰色の直方体)、(c)単原子ブラベ格子の高圧相(体心斜方晶 D_{2h}^{25} 単位胞は太線で囲まれた立方体に近い直方体)。

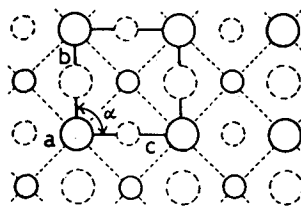
なお、図は文献9)より転載。

から(b)までは加圧とともにパターンは連続的に変化するが、21 GPaにおいて突然急激な変化を示す。そして再び高圧側で連続的な変化を示し(c)に至る。すなわち、 $P_t=21$ GPa において過去に報告のない構造変化が観測されたわけである。各圧力での結晶構造は、これら高い S/N 比のデータによりはじめて解析可能であったが、第1図に対する我々の解析結果を、Scientific American に紹介された記事から借用し第2図に示す。⁹⁾ 図中の太線が $P < P_t$ の低圧相で堅固に存在する I_2 分子を示す。一方、 $P > P_t$ の高圧相で実現している構造は、分子内結合距離と最近接分子間距離が等しくなって新たに形成された体心斜方晶(正方晶に近い)のブラベ格子である。すなわち、 P_t において I_2 の分子解離が起り、単原子格子が安定化されたわけであり、これが圧力誘起分子解離の初めての例となった。詳細は文献(8)を見ていただくことにするが、この一次転移に際して、体積は約4%減少し、分子内結合距離は 2.71 \AA から 2.90 \AA に伸びるのが特徴的であり、McMahan等の理論的予言とはかなり食い違う実験事実が得られたことになる。この我々のX線回折実験の後、赤外反射率の測定が行なわれ、 P_t において急激な増大が見事に捉えられた。¹⁰⁾ 第2図の右列は、構造変態に伴う電子のバンド構造を定性的に示した模式図である。

IODINE-BROMIDE



(a)



(b)

I_2 と同様に Br_2 があるが、最近のラマン散乱の実験によると45 GPaまでは、 I_2 のような分子解離は起らないことが報告されている。¹¹⁾ 一方、 I_2 と Br_2 は全域固溶体を作ることが古くから知られており、特に1:1では第3図(a)に示すようにIBr分子が規則正しく並んで、 I_2 と同様のジグザグ鎖を形成している。¹²⁾ 最近、この物質が30~40 GPaの圧力域で、ゆるやかな赤外反射率の増大を示すことが報告され、我々はこれに刺激されて高圧X線回折実験を行なった。この物質は昇華性が高く、有毒であり、かつ容易に分解するため実験は困難を極めたが、大石泰生君(基礎工学研究科物性修士2年)の優れたアイデアで、試料作製からDACへの装填までの手法を確立した。¹⁴⁾

第3図 IBrの(a)分子性格子の常圧相(底心斜方晶 C_{2v}^{12} , 文献12), (b) $P_t=39$ GPaでの分子解離後形成された高圧相(底心単斜晶 C_{2h}^3)。

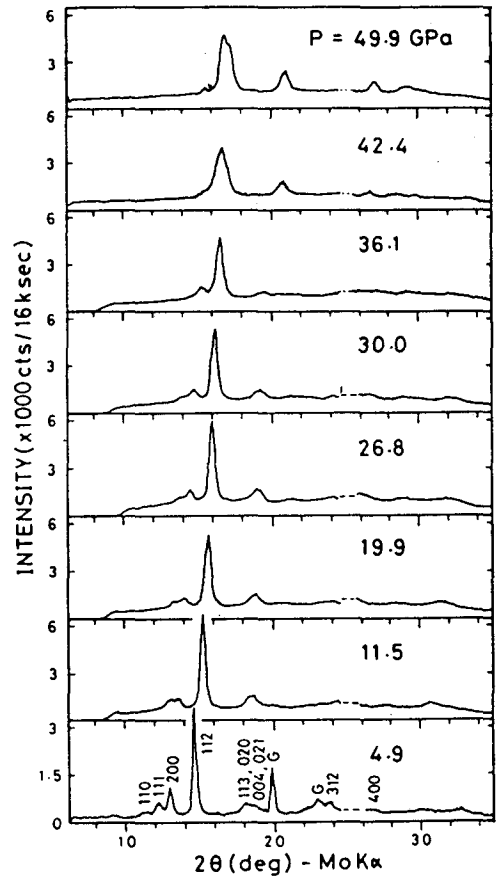
第4図は困難の末測定に成功したIBrの粉末回折パターンの圧力変化を示したもので、36.1と42.4 GPaの間で($P_t=39 \pm 2$ GPa) 顕著な変化が見られる。最高到達圧49.9 GPaでの高圧相の結晶構造は、第3図(b)に示したIBr分子が解離して新たに形成する底心単斜格子であることがわかった。第5図は、この構造を基にした回折パターンの計算と実験を比較したものであり、両者の一致はよい。これらのデータから、転移に際して約3%の体積の減少と、I-Brの結合距離が 2.52 \AA から 2.76 \AA に増大することを結論できる。このようにIBrは、 I_2 に続いて圧力誘起分子解離の第2号の位置を占めるに至ったが、低圧相ではIBr分子は電気双極子モーメントを持って長距離秩序を形成しており、強誘電性の可能性をも秘めた興味ある結晶である。なお、第3図(a)の構造は、固体HClの強誘電相¹⁵⁾ と全く同じ空間群であることを指摘しておきたい。

以上、新しく開発した高圧X線回折計によって発見された I_2 、IBr 分子性結晶の圧力誘起分子解離

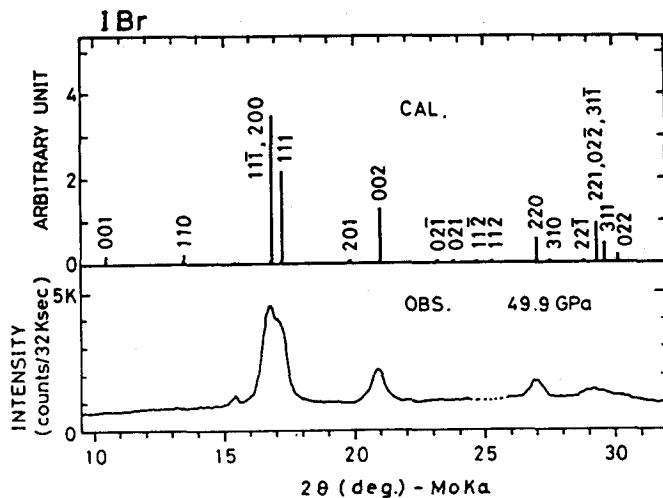
の直接的証拠である結晶構造の変化を、駆足で紹介した。このように超高圧下において、^{*}転移点に向かう分子の回転や分子相互の接近の様子が手に取るようにわかる程高い精度のX線回折実験が可能になった。そして、これらの結晶構造データは、圧力によって誘起される電荷移動、分子解離そして高圧でのより単純な結晶格子形成と金属化という一連の現象を、微視的立場から解明する上で、重要な情報を提供すると思われる。

最後に、これらの研究は文献 6~8, 14) の共著者との共同研究であるが、特にI₂は竹村謙一氏(現名古屋市立大)の博士論文(東大)として同氏を中心に行なったものであり、IBrは大石泰生君の修士論文研究テーマとして継続中のものであることを明記しておきたい。

なお、この小文に対するコメントや興味を示してくださる方がおられれば大へん幸いである。



第4図 固体 IBr の粉末回折パターン の圧力変化 (室温)。4.9 GPa における反射指数は、第3図(a)の構造にもとづくもので、G は DAC のガスケットによる反射である。



第5図 49.9 GPa における IBr の粉末回折パターン の実験 (下) と第3図(b)の構造による計算 (上) の比較。

* 現在の我々のグループの最高到達圧力 55GPa

〔参考文献〕

- 1) 例えば A.K. McMahan: *High-Pressure and Low-Temperature Physics* (Plenum Press, New York, 1978) p.21; 中村 伝, 宮城 宏: 日本物理学会誌 35 (1980) 684.
- 2) F.van Bolhuis, P.B.Koster and T.Migechelsen: *Acta Cryst.* 23 (1967) 90.
- 3) A.S.Balchan and H.G.Drickamer: *J.Chem. Phys.* 34 (1961) 1948; B.M. B.M.Riggleman and H.G.Drickamer: *ibid.* 37 (1962) 446; *ibid* 38 (1963) 2721.
- 4) A.K.McMahan, B.L.Hord and M.Ross: *Phys. Rev.* B15 (1977) 726.
- 5) 優れた解説として A.Jayaraman: *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 65.
- 6) O.Shimomura, K.Takemura, Y.Fujii, S.Minomura, M.Mori, Y.Noda and Y. Yamada: *Phys. Rev.* B18 (1978) 715.
- 7) Y.Fujii, O.Shimomura, K.Takemura, S.Hoshino and S.Minomura: *J.Appl. Cryst.* 13 (1980) 284.
- 8) K.Takemura, Y.Fujii, S.Minomura and O.Shimomura: *Solid State Commun.* 30 (1979) 137; K.Takemura, S.Minomura, O.Shimomura and Y. Fujii: *Phys. Rev. Lett.* 45(1980) 1881; K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii and J. D. Axe: *Phys. Rev.* B26(1982) 998.
- 9) A.Jayaraman: *Sci. Amer.* 250 (1984) 42.
- 10) K.Syassen, K.Takemura, H.Tups and A.Otto: *Physics of Solids under High Pressure* (North Holland, 1981) p.125.
- 11) E. -Fr. Düsing, W.A.Grosshaus and W.B. Holzaphel: *J.de Phys.* C8(1984) 203.
- 12) L.N.Swink and G.B.Carpenter: *Acta Cryst.* B24 (1968) 429.
- 13) R.L.Reichlin and K.Syassen: private communications.
- 14) Y.Fujii, Y.Ohishi, A.Onodera, K.Takemura and R.L.Reichlin: presented at the 6th International Meeting on Ferroelectricity(Kobe, Aug. 1985); to be published in the special issue of *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 15) S.Hoshino, K.Shimaoka and N.Nimura: *Phys. Rev. Lett.* 27 (1967) 1286; E.Sándor and R.F.C.Farrow: *Nature* 213 (1967) 171.