

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550029

研究課題名（和文） 高圧下における臭素とヨウ素の分子相内構造相転移の探索

研究課題名（英文） Search for structural phase transitions in the molecular phases of bromine and iodine under high pressure

研究代表者

竹村 謙一（TAKEMURA KENICHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席研究員

研究者番号：20171671

研究成果の概要（和文）：ヘリウム圧力媒体を用いた臭素の高圧粉末 X 線回折実験にはじめて成功した。回折パターンを見る限り、25 GPa と 65 GPa に構造相転移を示すような変化は見られなかった。しかし臭素粉末の粒子サイズは、均一な回折強度を与えるにはまだ不十分で、強度データの誤差が大きく、原子座標パラメータは大きくばらついた。そのため、今回のデータから分子相内構造相転移が起きていないと積極的に結論づけることは難しい。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in taking powder x-ray diffraction patterns of solid bromine under high pressure with a He-pressure medium. The obtained patterns showed no evidence of structural phase transitions around 25 and 65 GPa, which have been proposed in previous high-pressure experiments. Our data, however, still contain sizable errors in atomic positional coordinates. This comes from the uncertainty in diffraction intensity scattered by large powder crystallites. Accordingly, we cannot conclude the absence of structural phase transitions in the molecular phase of bromine from the present experimental data.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010 年度	400,000	120,000	520,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶構造

## 1. 研究開始当初の背景

臭素やヨウ素など二原子分子で構成される分子性結晶は、高い圧力を加えると分子同士が接近し、分子間の電荷移動が増加して金属化する。さらに隣りあう分子との距離が分子内の結合距離とほぼ等しくなるくらいまで圧縮されると、分子は解離して単原子で構

成される原子性結晶へと変化する。この現象は圧力誘起分子解離と呼ばれる（図 1）。

分子性結晶の圧力誘起金属化と分子解離は、電子的・構造的側面から研究者の興味をひき、特にヨウ素については多くの高圧研究が行われてきた。中でも竹村らが 1980 年に報告したヨウ素の高圧粉末 X 線回折実験は、初めて分子解離を確認した研究として注目

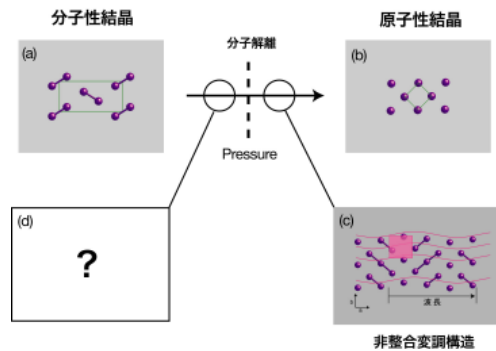


図1 圧力誘起分子解離.

を集めた[1,2]。その後竹村らはヨウ素の分子解離の途中に中間相として非整合変調構造を発見し、圧力誘起分子解離への新たな関心と呼び起こした(図1(c)) [3,4]。それでは圧力誘起分子解離は本当に図1の(a)→(c)→(b)のような順番で起こっているのだろうか?それとも(a)→(c)と進む前に分子相の中でさらに別の構造(d)を経由して起こるのだろうか?実はこの答えはまだ得られていない。

最近、臭素について行われた高压X線吸収スペクトル測定により、固体臭素では分子解離圧力(~80 GPa)よりもっと低圧(25 GPa および 65 GPa)で構造相転移が起きている可能性が報告された [5,6]。臭素のラマン散乱にも、この圧力付近で既存のピークの分裂や新しいピークの出現が報告されている [7]。さらにヨウ素でも分子解離以前の15 GPa付近から新しいラマンピークが観測されている[7,8]。圧力値は少し異なるが、1987年に行われたヨウ素の高压メスバウアー実験も、分子解離以前に分子相内で相転移が起きている可能性を指摘している [9]。これらの実験事実は、臭素やヨウ素では分子解離以前に(つまり分子相の中で)何らかの構造相転移が起きている可能性を強く示唆している。

一方、これまでのヨウ素と臭素の高压粉末X線回折実験では、分子相内に構造相転移を示す証拠は何も得られていない [1-4,10,11]。しかし臭素のX線回折パターンは質の高いものではなく、分子相内のわずかな構造相転移を見落としていた可能性は十分にある。分子性結晶の圧力誘起分子解離を統一的に理解するためには、分子解離以前に分子相内で構造相転移が起きているのかどうかにかんして決着をつけることがどうしても必要である。ハロゲンの分子解離は、二原子分子固体全般(水素・酸素・窒素など)のモデルとしても重要であり、とりわけ水素の超高压力下の分子解離を予測する上で不可欠な情報を与える。

〔(注) 文献は7. (8) 参照。〕

## 2. 研究の目的

本研究は、高压下の分子性結晶に普遍的に見られる圧力誘起分子解離をより深く理解するために、臭素およびヨウ素を対象として精度の高い高压粉末X線回折実験を行い、分子相内での構造相転移の有無を調べることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 臭素とヨウ素を比較すると、分子解離圧力は、臭素が約80 GPa、ヨウ素が約25 GPaと臭素の方が高い。したがって分子相内を細かく調べるためには、広い圧力領域に分子相が存在する臭素が適している。さらに固体臭素については、X線吸収スペクトルやラマン散乱実験から、25 GPa および 65 GPaで構造相転移が起きている可能性が指摘されており、これらの実験と比較する上でも臭素はわかりやすい。そこで本研究でわれわれは臭素の実験に集中することにした。

(2) すでに述べたように、過去に行なわれた臭素の高压粉末X線回折データには、分子相内での構造相転移を暗示させる積極的な証拠は得られていない。したがって、分子相内構造相転移があるにせよ、それにとまらぬX線回折パターンの変化はごくわずかであることが予想される。研究の成否は、融点が低くて(-7°C)昇華しやすい臭素をどのようにして微粉末化し、高分解能で信頼性の高い粉末X線回折パターンを得られるかにかかっている。われわれは、臭素を低温で固化させて微粉末とし、ヘリウムとともにダイヤモンドアンビルセル(DAC)のガスケットに封入・加圧する方法をとった。ヘリウムは、もっとも高い圧力まで静水圧性を維持する圧力媒体である。作業はグローブボックス中で行った(図2)。グローブボックス内をアルゴン雰囲気とすることで低温の試料やDACに霜がつくのを防ぐことができる。サンプリング手順は以下の通りである。

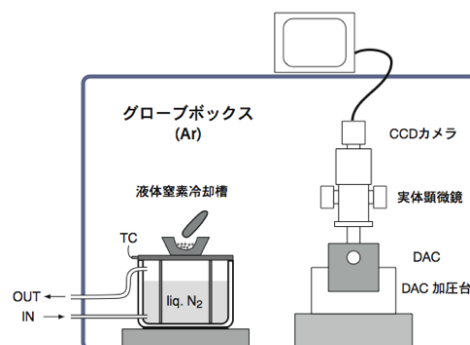


図2 臭素のサンプリング方法.

- ①液体窒素冷却槽の上に乳鉢を置いて十分冷却し、臭素（液体）を入れて固化させる。低温で固体臭素をすりつぶして粉末試料とする。
- ②あらかじめ冷却し、加圧台にセットした DAC のガスケット内に適量の臭素粉末を入れる。
- ③DAC を軽く封じてグローブボックスから取り出し、液体窒素の中に移して冷却する。
- ④冷えた DAC を高圧ガス充填装置にセットし、180 MPa まで加圧したヘリウムガス圧力媒体を充填する。

(3) 高圧粉末 X 線回折実験は、KEK 物質構造科学研究所フotonファクトリーの高圧ビームライン (AR-NE1A) で行った。30 keV の単色 X 線を用い、イメージングプレートを検出器として用いた。ビームサイズは、ガスケットのサイズに合わせて 50, 30, ないし 15 ミクロンを使用した。得られた 2 次元回折データをプログラム pip によって 1 次元化し、リートベルト法を用いて構造パラメータを求めた。

#### 4. 研究成果

(1) 臭素のサンプリングは予想以上に困難を極めた。グローブボックス中で臭素を冷やして固める際、温度が低すぎると臭素は乳鉢に固くこびりつき、きれいにすりつぶすことができない。温度が高すぎると、すりつぶしている間に臭素が昇華してなくなってしまう。試行錯誤の結果、乳鉢の温度を -30 ~ -20°C に保ちながらすりつぶした時にきれいな微粉末にできることがわかった。すりつぶした後は、臭素が昇華しないようにさらに温度を下げる必要があった。

また、ガスケット中に十分な量のヘリウム圧力媒体を充填するためには、臭素が占める体積を減らす必要がある。しかし量を減らすと臭素は簡単に昇華してなくなってしまう。昇華をおさえるためにも試料の温度をさらに下げる必要があった。

(2) DAC にヘリウムガスを充填するには、作業中に臭素が昇華しないよう DAC の温度を低く保つことが必要で、作業は冬場に外気温が 10°C 以下となる日を選んで行った。サンプリングは合計 8 回行い、このうち 6 個のサンプルについて、2010 年 11 月、2011 年 2 月、2011 年 11 月、2012 年 2 月の計 4 回、高圧粉末 X 線回折実験を行った。3 個の試料はサンプリング中に臭素が反応していたが、残り 3 個の試料 (以下 br200, br300, br700 シリーズと呼ぶ) については臭素の X 線回折データを得ることができた。

(3) 図 3 に br300 シリーズの高圧 X 線回折パターン (抜粋) を示す。これからわかるように、相転移が示唆されている 25 GPa, および 65 GPa の前後で回折パターンに大きな変化は現れない。しかし、このシリーズではヘリウム圧力媒体の量が少なく、臭素は直押しに近い状態になっていた。このため粒子が押しつぶされて細くなり、一見すると回折リングの強度は均一だが (図 4)、ピーク幅が広い。このデータは、わずかな構造変化を議論するには不足と考えられた。

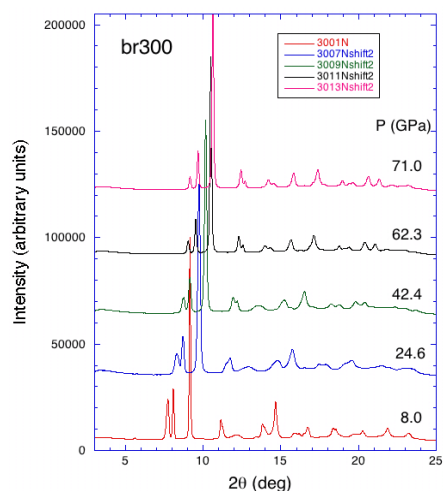


図 3 臭素 (br300) の X 線回折パターン。

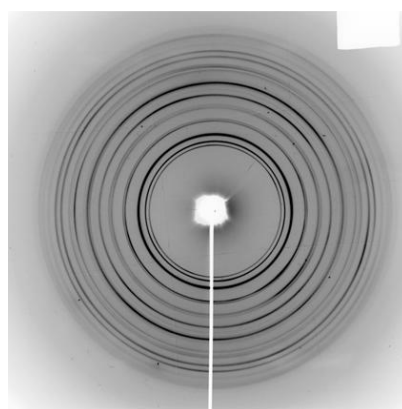


図 4 br300 シリーズ、71 GPa における臭素の X 線回折パターン (生イメージ)。

(4) br700 シリーズでは十分な量のヘリウム圧力媒体を入れることができた。図 5 に 74 GPa での回折イメージを示す。br300 シリーズにくらべ、明らかにピークはシャープになっている。その一方、粒子が直押しされない

ために、パターンはスポッティである。また臭素量が少なく、ヘリウム量が相対的に多かったため、ガasketが大きく縮んだ。このためガasketからの回折線（最強線の外側、均一な強度をもつ2本）が重なっている。図6にこのX線回折パターンをbr300と比較した。br700はbr300にくらべるとピークがシャープで、回折パターンのより細かい構造が見えていることがわかる。

(5) br200, br300, br700 シリーズを解析して求めた近接原子間距離の圧力変化を図7に示す。結晶構造は常圧分子相と同じCmcaを仮定した。25 GPaと65 GPaに構造相転移を示すような変化は見当たらない。しかしながら、静水圧性が確保できたと思われるbr700シリーズのデータは、臭素のピークがスポッティなために回折強度の誤差が大きく、他のデータと大きなずれが生じている。

(6) 今回の研究結果は、以下のようにまとめられる。

①ヘリウム圧力媒体を用いた臭素の高圧粉末X線回折実験にはじめて成功した。

②回折パターンを見る限り、25 GPaと65 GPaに構造相転移を示すような変化は見られなかった。

③しかしながら臭素粉末の粒子サイズは、均一な回折強度を与えるにはまだ不十分で、得られた強度データの誤差が大きく、原子座標パラメータは大きくばらついた。そのため、今回のデータから分子相内構造相転移が起きていないと積極的に結論づけることは難しい。

(7) 本研究で用いた方法で、きれいな臭素粉末をヘリウム圧力媒体とともにガasketに封入するには、DACの温度コントロールと雰囲気制御をさらに厳密にすることが必要となり、現在われわれはその方法を持ち合わせていない。この点が解決されない限り、高精度のデータを得ることは難しいと思われる。

(8) 参考文献

- [1] "Observation of molecular dissociation of iodine at high pressure by x-ray diffraction", K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, and Y. Fujii, Phys. Rev. Lett. **45**, 1881 (1980).
- [2] "Structural aspects of solid iodine associated with metallization and molecular dissociation under high

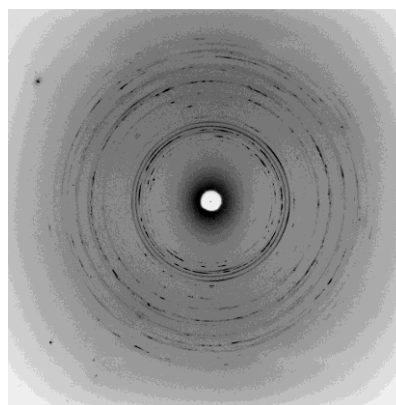


図5 br700シリーズ、74 GPaにおける臭素のX線回折パターン（生イメージ）。

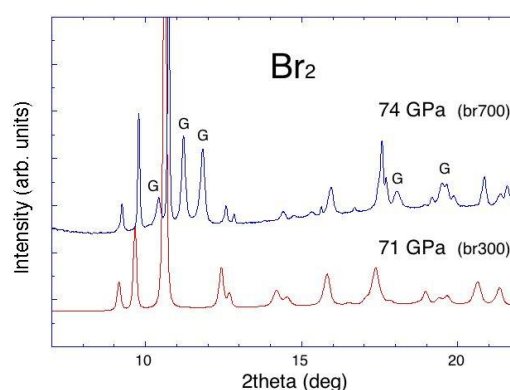


図6 臭素（上：br700、下：br300）のX線回折パターン。Gはガasket。

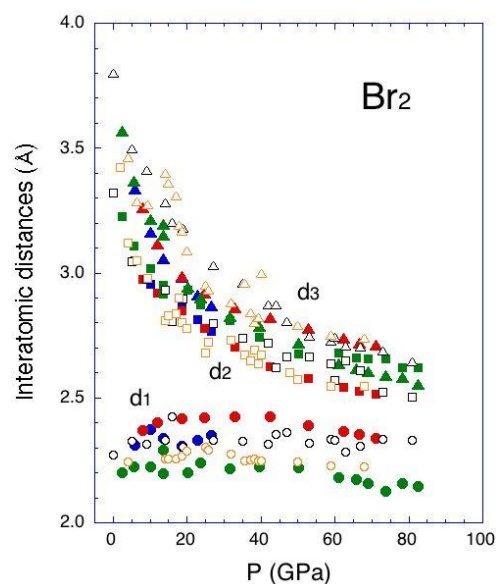


図7 臭素の近接原子間距離の圧力変化（青：br200、赤：br300、緑：br700）。白抜きのシンボルはRef. 6および11のデータ。

- pressure", K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, and J.D. Axe, Phys. Rev. B **26**, 998 (1982).
- [3] "Modulated structure of solid iodine during its molecular dissociation under high pressure", K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, and M. Onoda, Nature (London) **423**, 971 (2003).
- [4] "Structural phase transitions in iodine under high pressure", K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, and M. Onoda, Z. Kristallogr. **219**, 749 (2004).
- [5] "Bromine metallization studied by x-ray absorption spectroscopy", A. San-Miguel, H. Libotte, J.-P. Gaspard, M. Gauthier, J. P. Itie, and A. Polian, Eur. Phys. J. B **17**, 227 (2000).
- [6] "New phase transition of solid bromine under high pressure", A. San-Miguel, H. Libotte, M. Gauthier, G. Aquilanti, S. Pascarelli, and J.-P. Gaspard, Phys. Rev. Lett. **99**, 015501 (2007).
- [7] "High pressure Raman study of bromine and iodine: soft phonon in the incommensurate phase", T. Kume, T. Hiraoka, Y. Ohya, S. Sasaki, and H. Shimizu, Phys. Rev. Lett. **94**, 065506 (2005).
- [8] "High-pressure studies of solid iodine by Raman spectroscopy", H. Olijnyk, W. Li, and A. Wokaun, Phys. Rev. B **50**, 712 (1994).
- [9] "Metallization and structural transformation of iodine under pressure: A microscopic view", M. Pasternak, J. N. Farrell, and R. D. Taylor, Phys. Rev. Lett. **58**, 575 (1987).
- [10] "Evidence for molecular dissociation in bromine near 80 GPa", Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, H. Fujihisa, N. Hamaya, K. Takemura, and O. Shimomura, Phys. Rev. Lett. **63**, 536 (1989).
- [11] "Structural aspects of dense solid halogens under high pressure studied by x-ray diffraction -- molecular dissociation and metallization", H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, and O. Shimomura, J. Phys. Chem. Solids **56**, 1439 (1995).

## 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)

[学会発表] (計1件)

竹村謙一、複雑さを極める元素高压相、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹村 謙一 (TAKEMURA KENICHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席研究員  
研究者番号：20171671

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

藤久 裕司 (FUJIHISA HIROSHI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員  
研究者番号：90357913