

# 圧力誘起分子解離近傍にあらわれる固体ヨウ素の非整合変調構造

竹村謙一 物質・材料研究機構 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1  
 佐藤恭子 物質・材料研究機構 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1  
 日本学術振興会 〒102-8471 東京都千代田区一番町 8  
 藤久裕司 産業技術総合研究所 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1  
 小野田みつ子 物質・材料研究機構 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

## 要旨

ヘリウム圧力媒体を使った準静水圧環境下で、室温の固体ヨウ素の高圧粉末 X 線回折実験を行った。その結果、圧力誘起分子解離近傍の24-28 GPa に新しい中間相である V 相を発見した。結晶構造は元素としては非常に珍しい非整合変調構造である。最近接原子間距離は2.86-3.11 Å の範囲に連続的に分布しており、V 相は分子性から原子性への過渡的狀態にあると考えられる。ヨウ素のこれまでの高圧研究の歴史を概観し、ヨウ素の高圧下での構造変化から分子解離と分子形成の仕組みを考えてみたい。

## 1. 歴史的背景

ヨウ素は黒紫色をした固体であり、常温常圧ではバンドギャップ1.35 eV の半導体である。結晶構造は I<sub>2</sub> 分子を構成単位とした斜方晶で、典型的な分子性結晶に属する。ヨウ素は分子性結晶に圧力を加えた場合のモデルケースとして古くから高圧研究が行われてきた。Drickamer らのグループはヨウ素の電気抵抗を高圧下で測定し、電気抵抗が圧力とともに連続的に減少することを見いだした<sup>1)</sup>。比抵抗の値は約16 GPa で金属領域にはいる。彼らは高圧下で電気抵抗の温度依存性が負から正へ連続的に変化することを確認し<sup>2)</sup>、さらに光吸収実験から光学ギャップの圧力依存性を調べて<sup>3,4)</sup>、ヨウ素が約16 GPa で金属化すると結論している。

金属状態のヨウ素はどのような結晶構造をとるのだろうか？ Drickamer らは次の二つの可能性を提唱した<sup>5)</sup>。

- (1) 分子性を残したまま金属状態となる(分子性金属)。この場合、金属伝導は分子間の電子軌道の重なりによって生じる。
- (2) I<sub>2</sub> 分子が解離(分解)し、ヨウ素原子からなる結晶となる(単原子金属)。ヨウ素の価電子は(5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>5</sup>、すなわち1原子あたり1個のホールを持ち、これが金属伝導を示す。

金属ヨウ素の結晶構造を粉末 X 線回折実験によって明らかにする仕事が1978年に下村らによって行われた<sup>6)</sup>。その結果、金属状態にあると考えられる206 kbar (= 20.6 GPa) においてもその結晶構造は常圧のものと同じであり、ヨウ素は分子性を保ったまま金属化することが明らかになった。しかし続いて行われた竹村らによる実験で、この少し上の圧力、約21 GPa で X 線回折パターンに大きな変化が現れ、ヨウ素が構造相転移を起こすことがわかっ

た<sup>7)</sup>。構造相転移は21-30 GPa という広い圧力範囲にわたって進行し(と、当時は思われた)、約30 GPa で高圧相単相のパターンとなる。このパターンを解析して高圧相(II相)は体心斜方晶の構造(*Immm*, Z=2)であることが明らかになった<sup>8)</sup>。この構造は単原子が組む単純なものであり、もはや I<sub>2</sub> 分子は存在しない。つまりヨウ素は21 GPa 以上で単原子金属となることが明らかになった。圧力下で分子が解離する現象は圧力誘起分子解離と呼ばれるが、ヨウ素はそれが実験的に証明されたはじめての物質といえる。分子解離に向かう I 相の中での構造変化と II 相の構造との関係は文献<sup>9)</sup>に詳しい。

さて分子解離後の構造は斜方晶なので、構造に異方性がある。これをさらに加圧するとどうなるか？ このような興味のもとに高圧 X 線回折実験が行われた。その結果、45 GPa で体心斜方晶は体心正方晶(III相)へ<sup>10)</sup>、55 GPa でさらに面心立方晶(IV相)へ転移することが明らかにされた<sup>11)</sup>。また面心立方晶は276 GPa まで安定であることも明らかになった<sup>12)</sup>。以上をまとめると、ヨウ素は I 相(*Cmca*)、II 相(*Immm*)、III 相(*I4/mmm*)、IV 相(*Fm3m*) と高圧下で系統的に構造相転移を起こすことになる。X 線回折実験はヨウ素の構造相転移を見事に解明し、高圧下のヨウ素のふるまいはあらかじめ理解されたと思われた<sup>13)</sup>。下村らは I 相のラマン散乱実験を行って、分子解離に近づく15 GPa から Ag モードがソフト化することを見いだしている<sup>14)</sup>。酒井らは25 GPa までの電気抵抗測定を行って22.5 GPa に分子解離に対応すると思われる小さな変化を見いだした<sup>15)</sup>。Syassen らはヨウ素の光反射スペクトルを測定し、21 GPa 以上で赤外反射率が增大して自由電子金属的になることを確認した<sup>16)</sup>。また低温での電気抵抗測定から II 相、III 相、IV 相で超伝導転移が

確認された<sup>17)</sup>。なおI相では30 mKまでに超伝導転移は見つかっていない。またホール効果の測定から、金属ヨウ素の電気伝導はホールによることが示された<sup>18)</sup>。ヨウ素の金属化と分子解離、構造相転移を対象に多くの理論計算も行われている<sup>19-25)</sup>。

一方、1987年に報告された Pasternak らによる高圧下のヨウ素のメスバウアースペクトル実験は、これまでに述べたヨウ素の構造変化と異なる結果を与えている<sup>26)</sup>。彼らは4 Kで実験を行い、単原子相があらわれる前の15-30 GPaの圧力範囲に二つの中間的分子相があると提唱した。すなわちI<sub>2</sub>分子が鎖状につながった状態、さらに面内で2次元的につながった状態を経て最終的に分子解離が起きることを提唱した。これはX線回折実験の結果と明らかに矛盾する。メスバウアー実験は低温で行われているので(X線回折実験は室温)、もしかすると低温では中間相が存在するのかもしれない<sup>27)</sup>。しかし40 Kで行われた粉末X線回折実験は室温実験とほぼ同じ結果を与え、中間相の存在は確認されなかった<sup>28)</sup>。室温の粉末X線回折パターンをもとにしたマキシマムエントロピー法による解析は、分子金属状態が2次元的につながった電子密度分布を持っていることを明らかにしたが、結晶構造そのものはI相で説明されている<sup>29)</sup>。バンド・ヤン・テラー効果を考慮して、メスバウアー分光とX線回折の矛盾を説明する試みもなされた<sup>30)</sup>。一方1994年に報告された室温でのラマン散乱実験は、弱いながら10 GPaで新しいラマンバンドがあらわれることを示し、何らかの構造変化がI相に起きていることを示唆している<sup>31)</sup>。

## 2. 静水圧実験へ

このように分子解離にともなうヨウ素の構造変化は、30 GPa以上の圧力では比較的良好に理解されているものの、分子解離近傍、特に15-30 GPaの範囲にはいまだに不明な部分が残されている。I相、II相以外の中間相は存在するのか？ 分子性金属状態の構造は本当にI相と同じなのか？ これらの疑問に対してわれわれもX線回折データにいくつか気になる点を抱えていた。たとえば、分子解離の開始圧力は、X線回折パターンにII相のピークが出現する21 GPaとしているが、I相のピークは30 GPa付近までII相と共存している。1次相転移ではあるにせよ、10 GPa近い圧力範囲に二相が共存するものだろうか？ また、25 GPa付近のX線回折パターンをI相とII相の共存と仮定してシミュレートして見ても強度比がきれいに再現しない。相転移の途中では粒成長によって結晶配向が起これ、強度比が変わることもあるのでなんとも言えないが、すっきりしないものを感じていたのは事実であった。

こうした状況のもとで、ヘリウムを圧力媒体とした静水圧実験が可能となってきた<sup>32)</sup>。ヘリウムは室温12 GPaで固化するので、それ以上の圧力では真の意味での静水圧を

提供するものではない。しかし固体ヘリウムはひじょうにやわらかい物質なので、30 GPa付近ではまだ十分静水圧と見なしてよい環境(準静水圧状態)を実現する<sup>33)</sup>。これを使ってヨウ素の高圧X線回折実験をやり直す価値は十分にあるだろう。

きれいな粉末パターンをとって正確な強度データを求めるためには、いかに細かい試料を準備できるかが成功の鍵となる。ヨウ素は昇華性が高い。微粉末はすぐに昇華してなくなってしまう。また温度が上がると再結晶化して大きな粒子になる。われわれは、めのう乳鉢を冷やしながらかき混ぜたヨウ素試料を細かくすりつぶした。こうして準備した試料を、あらかじめ冷やしたダイヤモンドセルのガスケット中に軽く詰め、次いで高圧ガス充填装置<sup>34)</sup>にセットしてヘリウムを充填した。充填作業には最低30分かかるので、この間にセルの温度が上がっては困る。実験は試料温度の上がりやすい夏場は控え、冬の時期を選んだ。圧力はルビー蛍光法で決定し、ヘリウム媒体を使った圧力スケールを用いた<sup>35)</sup>。

## 3. 実験結果

ヘリウム圧力媒体は回折パターンの劇的な改善をもたらした。**Fig. 1**に異なる手法で得られたヨウ素の30 GPaでの回折パターンを比較する。(a)は圧力媒体なしで封入X線管球と位置敏感型検出器の組み合わせで得られたもの<sup>8)</sup>、(b)は圧力媒体なしで放射光(PF, BL-6B)とイメージングプレートの組み合わせで得られたもの<sup>36)</sup>、そして(c)は今回ヘリウム媒体を使用して放射光(PF, BL-13A)とイメージングプレートの組み合わせで得られたものである<sup>37)</sup>。(b)に見るように放射光とイメージングプレートの使用により、回折パターンのS/N比は実験室系にくらべ格段に改善された。しかしピークの分解能には大きな差がない。これは、圧力媒体なしでヨウ素を押しした場合、30 GPaの圧力では試料中に大きな圧力分布が生じて場所により結晶の面間隔が異なり、ピークがブロードになってしまうためである。また非静水圧下では結晶格子は不均一にひずんでいる。平行性のよい放射光と高分解能検出器であるイメージングプレートを使っても、試料がひずんでいる時には回折計の利点を生かしたよい回折データを得ることができない。一方、ヘリウム媒体を使ったデータではひずみが最小限におさえられるために、高分解能で信頼性の高いパターンが得られている。静水圧性の利点は二つある。ひとつは、試料中の圧力分布が減るので、相の共存を極力おさえることができ、狭い圧力範囲を詳しく調べることが可能となること。ある結晶相が狭い圧力範囲にしか存在しない場合にはこれは有効である。そしてもうひとつは、格子の異方的なひずみをなくして正確な結晶構造データを得ることができること。この二つの利点が今回のヨウ素中間相の発見と構造決定の成功をもたらした<sup>37)</sup>。

**Fig. 2**に24.6 GPaで得た回折パターンを示す。このパ

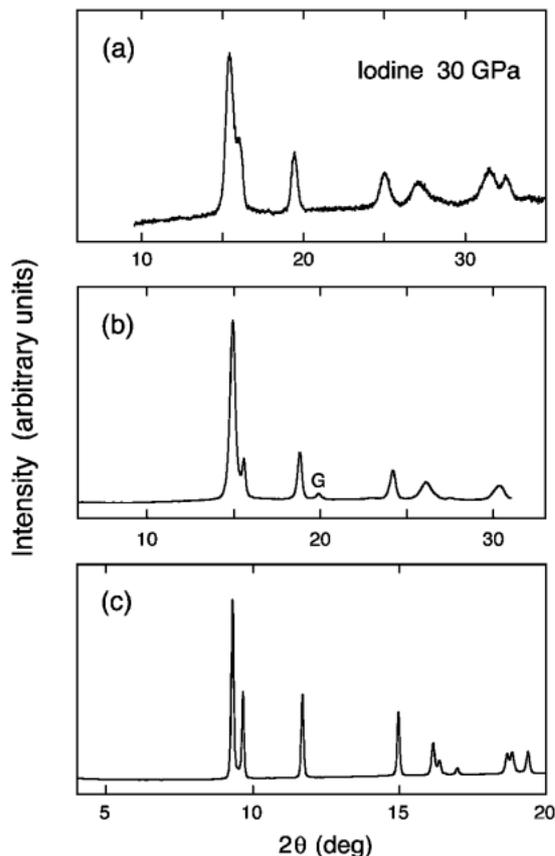


Figure 1. Comparison of the powder x-ray diffraction patterns of phase II of iodine at 30 GPa taken under different experimental conditions: (a) no pressure medium, sealed-off x-ray tube ( $\lambda=0.7107$  Å), position-sensitive detector (ref. 8), (b) no pressure medium, synchrotron radiation (PF, BL-6B,  $\lambda=0.6888$  Å), imaging plate (ref. 36), (c) helium pressure medium, synchrotron radiation (PF, BL-13A,  $\lambda=0.4264$  Å), imaging plate (ref. 37). G denotes the diffraction peak by the gasket.

ターンはI相, II相, ないしその混合相, いずれによっても説明されない。つまりヨウ素の新しい相の存在を示すものである。ピークの指数付けを試みたところ, 強度の強いピークは面心斜方晶によってうまく説明できることがわかった。しかし弱いピークは説明できない。超格子反射を仮定して面心斜方格子をさまざまに大きくしてみてもうまく指数はつかない。ここで弱いピークが圧力によってどう動くかを見てみる (Fig. 2 挿入図)。すると奇妙なことにこれらの中には圧力とともに低角側に動くものがある。高圧下では格子は縮むので, 回折ピークは  $d$  値の小さい側に, すなわち高角側に動くのがふつうである。中には構造の異方性が強く, ある面間隔が圧力とともに伸びる場合もあるが, これはまれである。もうひとつの可能性は, 弱いピークが変調構造の衛星反射であることだ。衛星反射は主反射のまわりに対称的にあらわれる。Fig. 2 挿入図の弱いピークの動きはまさしく衛星反射の特徴をそなえている。結果的にヨウ素中間相 (V相と名付ける) の回折パターンは面心斜方格子の変調構造としてきれいに解析でき

た<sup>37)</sup>。最終的な構造の精密化はプログラム PREMOS<sup>38)</sup>を用いて行われた。フィッティングは満足できるものであり, 信頼度因子は  $R_{WP}=2.3\%$  であった。Fig. 3 に 24.6 GPa における中間相の結晶構造を示す。この構造は非整合変調構造<sup>39)</sup>であり, 4次元超空間群<sup>40)</sup>を用いて  $Fmmm$  ( $\alpha 00$ ) $0s0$  と記述される<sup>41)</sup>。基本格子の格子定数は  $a=4.2280(6)$ ,  $b=4.2039(6)$ ,  $c=5.4868(8)$  Å で, ヨウ素原子は  $4a$  サイト (0, 0, 0) を占める。変調波は  $a$  軸方向に進む正弦波であらわされ<sup>42)</sup>, 24.6 GPa における波数ベクトルは  $\mathbf{k}=(0.257(1), 0, 0)$ ,  $b$  軸方向の振幅成分は  $B_1(y)=0.053(2)$  であった。

Fig. 4 に波数ベクトルと振幅の圧力変化を示す。波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は圧力とともに減少し, 約 25 GPa で 0.25 を通過する。この時, 構造は仮想的には基本格子の  $a$  軸が 4 倍になった長周期構造 (整合構造) と見なされる。しかし  $\mathbf{k}$  はこの点にとどまることなく圧力とともに連続的に減少していくので, 室温では整合相が存在する可能性は低い。 $\mathbf{k}$  が約 0.17 になったところで V 相は II 相へ転移する。また変調波の振幅は特に目立った圧力変化を示していない。Fig. 5 に圧力-体積関係を示す。I 相から V 相, V 相から II 相への転移は, それぞれ 2.0(3), 0.5(3)% の体積変化をともなった 1 次相転移と考えられる。これは I 相と V 相, V 相と II 相が共存することからも支持される。I-V-II の相転移は減圧過程でも圧力ヒステリシスをほとんど伴わずに可逆的に進行した。

#### 4. 変調構造の意味するもの

Fig. 3 を眺めると変調波に乗って原子位置が  $b$  軸方向に波打つように変位しているようすがわかる。非整合変調構造では, 変調波の波長は基本格子の格子定数の簡単な整数比にはならない。そのため変調波の進行方向である  $a$  軸に沿って見た場合, 最近接原子間距離は場所ごとに変化する。その様子を変調波の位相の関数として示したのが Fig. 6 である。4 つの最近接原子間距離は, 2 つが接近し他の 2 つが遠ざかる場合と 4 つがほぼ同じ距離にくる場合との間を周期的に変化する。その結果 V 相の最近接原子間距離は 2.86–3.11 Å の間に連続的に分布する。I 相の最近接原子間距離が 2.75 Å, II 相の最近接原子間距離が 2.89 および 3.02 Å であることを考えると V 相の最近接原子間距離の分布は I 相と II 相の中間に位置している。すなわち V 相は分子と原子の中間状態, あるいは分子解離の過渡的状态とすることができるだろう。Fig. 7 に I 相, V 相, II 相の結晶構造を比較した。I 相には明確に  $I_2$  分子が認められる。しかし 19.1 GPa では分子間距離 1-2' と 1-7 は分子内距離 1-2 にかかなり近づいている。V 相ではすでに述べたように原子間距離は場所により異なる。明確な  $I_2$  分子は存在しないが, まだ一部に分子内距離に近い部分が残っている。II 相では原子間距離は一様になり, わずかに  $a$  軸方向と  $b$  軸方向に違いが残る程度となる。

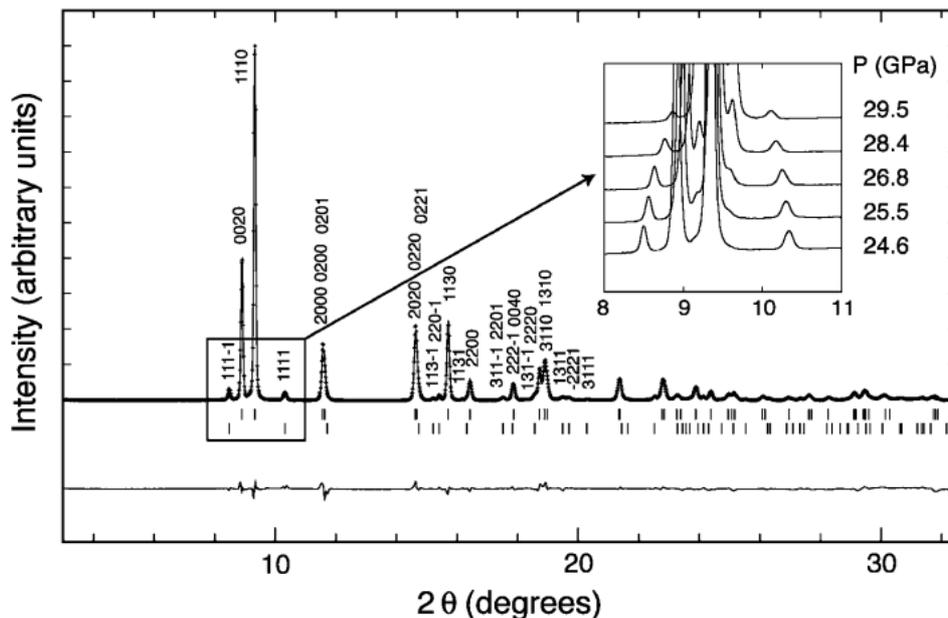


Figure 2. Powder x-ray diffraction pattern of the high-pressure phase V of iodine at 24.6 GPa. The x-ray wavelength was 0.4264 Å. The upper tick marks below the pattern indicate the main reflections for the basic face-centered orthorhombic cell, and the lower tick marks the satellite reflections. The  $hklm$  indices are given for the reflections at low scattering angles. The inset shows the enlarged view of the satellite reflections and their change with pressure. Notice that the peaks of the high-pressure phase II already appear at 25.5 GPa near  $2\theta = 9.3$  and  $9.7$  deg.

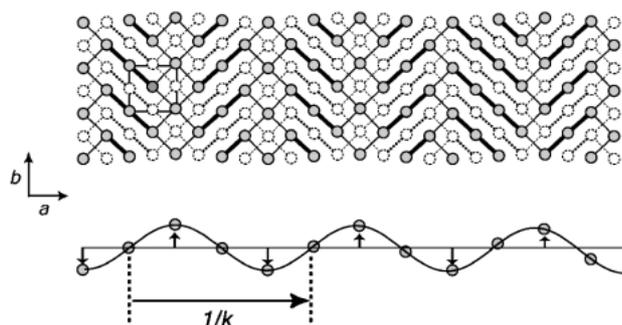


Figure 3. Crystal structure of the incommensurate phase V of iodine at 24.6 GPa. The figure shows the projection of two atomic layers onto the  $ab$  plane. The atoms shown by dotted lines are located on the plane at  $z = 1/2$ . The thick bonds indicate the interatomic distances shorter than 2.92 Å, and the thin bonds those at 2.92–3.05 Å. The square shows the basic face-centered orthorhombic unit cell. The modulation wave propagates along the  $a$ -axis and is schematically shown below the crystal structure. Notice that the amplitude is exaggerated so as to clarify the modulation.

ヨウ素各相の原子間距離の圧力変化を Fig. 8 に示す。この図は高圧から低圧へ圧力軸を逆に進むとわかりやすい。IV 相の fcc 構造は、最近接の12個の原子がすべて等距離にあって等方的な構造である。正方晶の III 相になるとこれが4個の第一近接と8個の第二近接に分かれる。異方的な構造への変化のはじまりである。斜方晶の II 相ではさらに第一近接が1-2 と1-2'の2種類に分れる。注意したいのは最近接距離1-2が圧力の減少にともなって

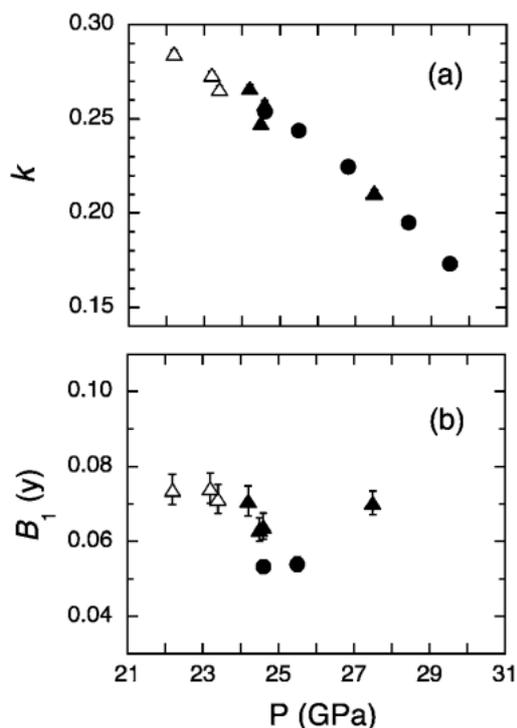


Figure 4. Change with pressure of (a) the length of modulation wave vector  $k$  and (b) the amplitude  $B_1(y)$ . Circles and triangles indicate the data in two different experimental runs. The open triangles indicate the data taken on decreasing pressure.

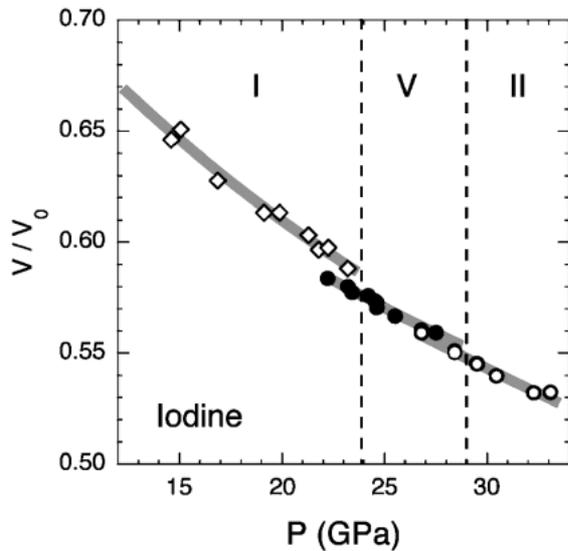


Figure 5. Pressure-volume relationship for iodine near the stability region of phase V. Different symbols are used for each phase indicated above. The grey lines are the guides to the eye.

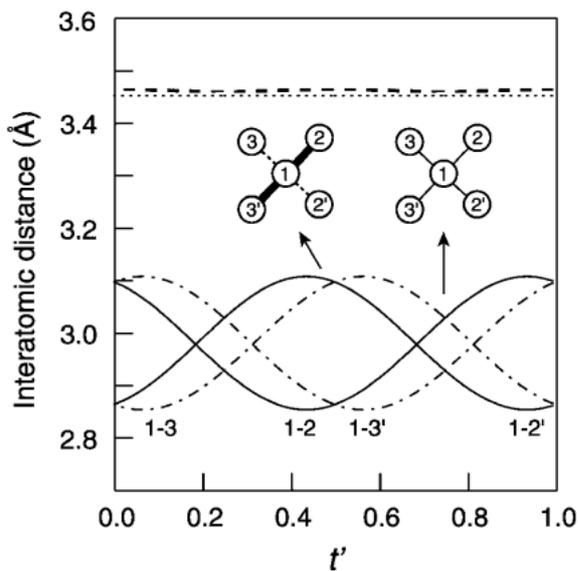


Figure 6. Variation of the interatomic distances of phase V at 24.6 GPa as a function of supplementary coordinate  $t' (= t - k \cdot x)$ , where  $t$  is the phase of the modulation wave, and  $k$  and  $x$  are the modulation wave vector and the atom position, respectively. Two representative atomic arrangements are illustrated. The distances near 3.46 Å are those between atoms belonging to two adjacent planes.

わずかに減少することである。低圧になると原子間距離は増加するのがふつうなので、これは一見奇妙に思われるが、他の原子間距離は伸びるので全体として体積は増加し、不都合はない。原子間距離 1-2 はヨウ素の分子内結合距離につながるものなので、II 相の中に分子形成の前触れが起きていると考えることもできる。II 相では圧力の減少にともなって結晶構造がどんどん異方的になっていく。そして V 相。ここでは面内の最近接原子間距離が縦

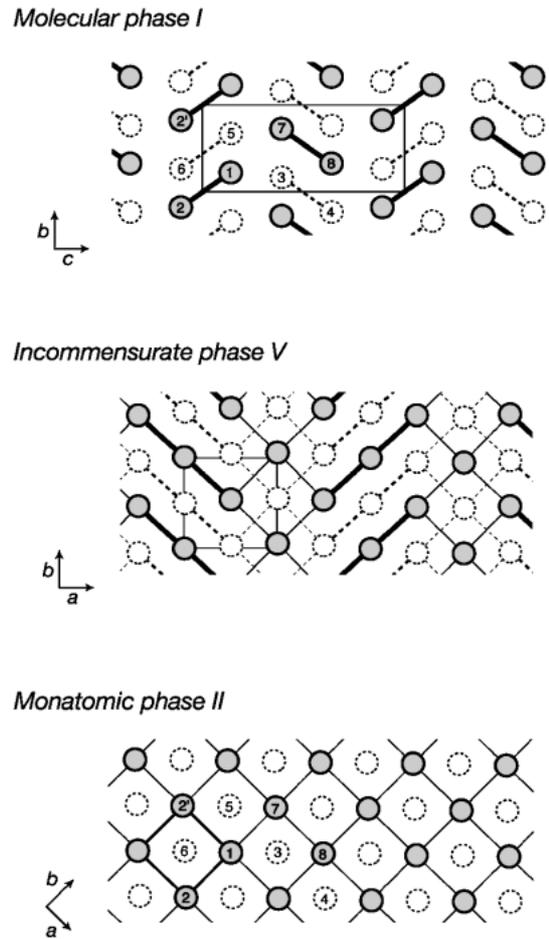


Figure 7. Comparison of the crystal structure of molecular phase I (19.1 GPa), incommensurate phase V (24.6 GPa), and monatomic phase II (30.4 GPa) of iodine. The atoms shown by dotted lines are located on the plane half-way below the respective plane. Corresponding atoms in phases I and II are numbered. In phase V, the atomic positions and the near-neighbor distances vary with the phase of the modulation wave, and hence the atoms are not numbered.

棒で示した範囲に連続的に分布する。分子形成の最終段階で原子間距離は原子性と分子性の間を揺れ動いている。分子が形成されてはまた離れるということが場所ごとに起きているのだろうか。構造の乱れがランダムに起きるのではなく、変調波という規則性のもとに起きることが興味深い。最後に分子相の I 相では、はっきりした分子ができあがる。このように圧力誘起分子解離は、圧力軸を逆にたどることで分子の形成過程を示すことになる。

今回の実験で、ヨウ素の圧力誘起分子解離は以前考えられていたように 1 段階で進むのではなく、中間状態を経て進行することが明らかになった。しかしこの中間状態は、以前メスbauer分光で提案されたような分子相ではない。またメスbauer分光実験ではもうひとつ別の中間分子相が存在するとされているが、今回のわれわれの実験ではその兆しはない。この意味で、メスbauer分光実験との矛盾はいまだに解消していない。またラマン散乱実験

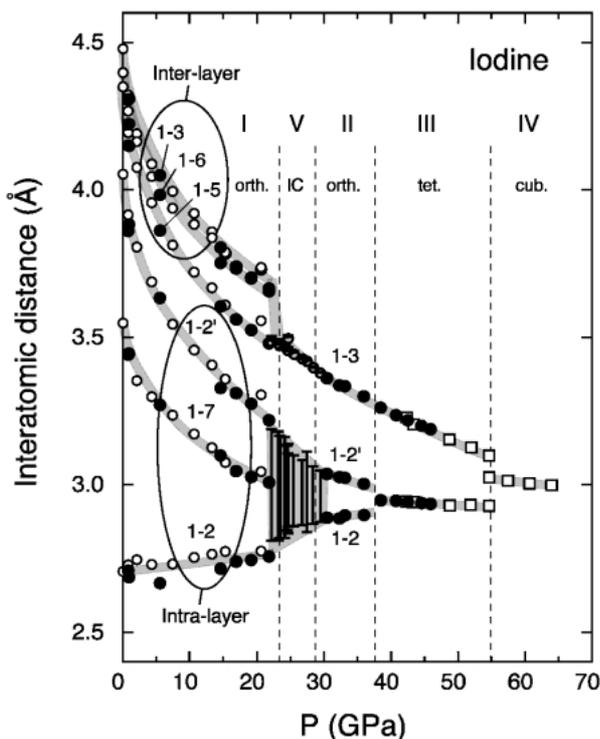


Figure 8. Change of the near interatomic distances of iodine with pressure. Solid circles are the present data, open circles from Ref. 36, and open squares from Ref. 11. The interatomic distances for phase V, specifically intra-layer ones, have a large range of distribution due to the structural modulation. The vertical bars show the distribution ranges. Dashed lines indicate the approximate phase boundaries. The numbers like 1-2 mean the distances between the atoms numbered in Fig. 7. The grey curves are the guides to the eye.

が示唆する I 相の中の構造変化の可能性についても今後のより詳細な研究が待たれる。圧力誘起分子解離が中間状態を経て進行することはヨウ素だけでなく、他の分子性結晶にもあてはまることかもしれない。元素に限って言えば、ヨウ素以外に圧力誘起分子解離が確認されているのは臭素だけである<sup>43)</sup>。一方、水素<sup>44,45)</sup>、酸素<sup>46)</sup>、窒素<sup>47)</sup>なども、十分高い圧力では分子解離を起こすことが理論計算で予測されている。その時、果たしてこれらの元素にもヨウ素 V 相と似たような非整合変調構造が見られだろうか？

元素の変調構造はウランの低温相が有名であり<sup>48)</sup>、ヨウ素中間相は二つ目の例となる。またヨウ素に続いて、セレンとテルルの高圧相にも非整合変調構造が報告された<sup>49)</sup>。さらに単純な変調構造ではないが、元素だけからなる複合結晶の例がバリウム<sup>50)</sup>、ルビジウム<sup>51)</sup>などの高圧相に相次いで報告されている。単純な構造しかとらないと思われていた元素も高圧下では複雑な構造をとる。なぜ変調構造があらわれるのか？ その理由は、あまりはっきりしない。しかし、今回紹介したヨウ素の場合には、変調構造が圧力誘起分子解離と密接に結びついていることは疑いない。分子性と原子性の間にいるヨウ素は不安定な状態にあって、ある部分では分子を作ろうとするが、別のとこ

ろでは分子を壊そうとする。そこにこうした構造の揺らぎが生じると定性的には考えられる。今後の理論的研究が待たれる。

#### 謝辞

この研究に用いた変調構造解析プログラム PREMOS は山本昭二氏によって作成された。また放射光実験では亀井川卓美氏のお世話になった。本研究は PF 課題番号 No. 2001G225のもとに行われた。

#### 参考文献

- 1) A. S. Balchan and H. G. Drickamer: *J. Chem. Phys.* **34**, 1948 (1961).
- 2) B. M. Riggleman and H. G. Drickamer: *J. Chem. Phys.* **37**, 446 (1962).
- 3) H. L. Suchan, S. Wiederhorn and H. G. Drickamer: *J. Chem. Phys.* **31**, 355 (1959).
- 4) B. M. Riggleman and H. G. Drickamer: *J. Chem. Phys.* **38**, 2721 (1963).
- 5) R. W. Lynch and H. G. Drickamer: *J. Chem. Phys.* **45**, 1020 (1966).
- 6) O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, M. Mori, Y. Noda and Y. Yamada: *Phys. Rev.* **B18**, 715 (1978).
- 7) K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura and O. Shimomura: *Solid State Commun.* **30**, 137 (1979).
- 8) K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura and Y. Fujii: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1881 (1980).
- 9) K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii and J. D. Axe: *Phys. Rev.* **B26**, 998 (1982).
- 10) Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, N. Hamaya and A. Onodera: *Solid State Commun.* **59**, 85 (1986).
- 11) Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 796 (1987).
- 12) R. Reichlin, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, J. Hu, R. J. Hemley, H. K. Mao and Y. Wu: *Phys. Rev.* **B49**, 3725 (1994).
- 13) 藤井保彦:「日本結晶学会誌」第30巻, 185 (1988).
- 14) O. Shimomura, K. Takemura and K. Aoki: in *High Pressure in Research and Industry*, edited by C. M. Backman, T. Johansson and L. Tegner (Arkitektkopia, Uppsala, 1982) p. 272.
- 15) N. Sakai, K. Takemura and K. Tsuji: *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 1811 (1982).
- 16) K. Syassen, K. Takemura, H. Tups and A. Otto: in *Physics of Solids under High Pressure*, edited by J. S. Schilling and R. N. Shelton (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 125.
- 17) K. Shimizu, T. Yamauchi, N. Tamitani, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya and S. Endo: *J. Supercond.* **7**, 921 (1994).
- 18) T. Yamauchi, K. Shimizu, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya and S. Endo: *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 3207 (1994).
- 19) Y. Natsume and T. Suzuki: *Solid State Commun.* **44**, 1105 (1982).
- 20) A. K. McMahan, B. L. Hord and M. Ross: *Phys. Rev.* **B15**, 726 (1977).
- 21) N. Orita, T. Sasaki and K. Niizeki: *Solid State Commun.* **64**, 391 (1987).
- 22) F. Siringo, R. Pucci and N. H. March: *Phys. Rev.* **B38**, 9567 (1988).
- 23) T. Luty and J. C. Raich: *Can. J. Chem.* **66**, 812 (1988).

- 24) M. S. Miao, V. E. Van Doren and J. L. Martins: *Phys. Rev.* **B68**, 094106 (2003).
- 25) K. Kobashi and R. D. Eppers: *J. Chem. Phys.* **79**, 3018 (1983).
- 26) M. Pasternak, J. N. Farrell and R. D. Taylor: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 575 (1987).
- 27) K. Takemura, O. Shimomura and Y. Fujii: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 944 (1987); M. Pasternak, J. N. Farrell and R. D. Taylor: *ibid.* 945.
- 28) H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, N. Hamaya, K. Tsuji, K. Takemura, O. Shimomura, H. Takahashi and T. Nakajima: *High Press. Res.* **4**, 330 (1990).
- 29) H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, O. Shimomura, R. J. Nelmes and M. I. McMahon: *High Press. Res.* **14**, 335 (1996).
- 30) K. Yamaguchi and H. Miyagi: *Solid State Commun.* **99**, 89 (1996).
- 31) H. Olijnyk, W. Li and A. Wokaun: *Phys. Rev.* **B50**, 712 (1994).
- 32) 竹村謙一:「放射光」第14巻第2号, 134 (2001).
- 33) K. Takemura: *J. Appl. Phys.* **89**, 662 (2001).
- 34) K. Takemura, P. Ch. Sahu, Y. Kunii and Y. Toma: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3873 (2001).
- 35) Chang-Sheng Zha, Ho-kwang Mao and R. J. Hemley: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 13494 (2000).
- 36) H. Fujihisa: 未発表
- 37) K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa and M. Onoda: *Nature* **423**, 971 (2003).
- 38) A. Yamamoto, M. Onoda, T. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano: *Phys. Rev.* **B42**, 4228 (1990).
- 39) 小野田みつ子:「日本結晶学会誌」第40巻, 161 (1998).
- 40) *International Tables for Crystallography Vol. C, Second Edition*, edited by A. J. C. Wilson and E. Prince, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999) p. 914.
- 41) 文献37ではヨウ素V相の4次元超空間群として  $Fmm2(\alpha 00)0s0$  を用いたが, より対称性の高い  $Fmmm(\alpha 00)0s0$  の方がふさわしいのでここでは後者を採用する。
- 42) 変調波を正弦波とした場合, 高角側の回折ピークには高次の衛星反射が顕著に観測されるはずであるが, ダイヤモンドセルのデータは回折角が32度までしかなく, その範囲には高次反射は観測されていない。一方, 変調波を正弦波ではなく矩形波と仮定すると多くの高次反射が消えるので, その可能性も調べた。解析には Jana2000 を使用した。原子位置として  $(0, y, 0)$  と  $(0, -y, 0)$  の二つを仮定すると最終的に  $y=0.0411(5)$  が得られた。矩形波による解析結果は正弦波の場合とほとんど同じ信頼度因子を与えるので信頼度因子だけでは両者の優劣は決められない。一番大きなちがいは, 矩形波の場合には最近接原子間距離が2.75, 2.98, 3.23 Å の3種類となることである。このうち2.75 Å はヨウ素分子の結合距離に対応するので, 矩形波モデルを採用するとV相の中にはヨウ素分子がまだ少し残っていることになる。しかしながら矩形波の性質上, この2.75 Å の距離は波が  $(0, y, 0)$  から  $(0, -y, 0)$  へ跳ぶ境界付近にしかあらわれないので確率的には少ない。原子間距離が連続的に分布する正弦波モデルが正しいのか, 離散的に分布する矩形波モデルが正しいのか, または両者の中間の状態なのかは, さらに精密な実験データを得ない限り決定できない。ここではとりあえず正弦波モデルを採用する。
- 43) Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, H. Fujihisa, N. Hamaya, K. Takemura and O. Shimomura: *Phys. Rev. Lett.* **63**, 536 (1989).
- 44) Ho-kwang Mao and R. J. Hemley: *Rev. Mod. Phys.* **66**, 671 (1994).
- 45) P. Loubeyre, F. Occelli and R. LeToullec: *Nature* **416**, 613 (2002).
- 46) A. F. Goncharov, E. Gregoryanz, R. J. Hemley and Ho-kwang Mao: *Phys. Rev.* **B68**, 100102 (2003).
- 47) M. I. Eremets, R. J. Hemley, Ho-kwang Mao and E. Gregoryanz: *Nature* **411**, 170 (2001).
- 48) S. van Smaalen and T. F. George: *Phys. Rev.* **B35**, 7939 (1987).
- 49) C. Hejny and M. I. McMahon: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 215502 (2003).
- 50) R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon and S. A. Belmonte: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4081 (1999).
- 51) M. I. McMahon, S. Rekhni and R. J. Nelmes: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055501 (2001).

#### 著者紹介



#### 竹村謙一

物質・材料研究機構 物質研究所  
超高压グループ 主席研究員  
E-mail: takemura.kenichi@nims.go.jp  
専門: 高压結晶学, 高压物性

#### 略歴:

1980年東京大学大学院理学系研究科化学博士課程修了(物性研究所, 超高压部門)。理学博士。旧西ドイツ・デュッセルドルフ大学留学, 名古屋市立大学助手を経て1986年旧科学技術庁無機材質研究所入所。2001年物質・材料研究機構に改組。ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压粉末X線回折実験に従事。元素の高压相転移の探索, 高压相の構造決定, 結晶構造と電子構造の相関などが主な研究テーマ。



#### 佐藤恭子

E-mail: stkky2@yahoo.co.jp  
専門: 高压物性

#### 略歴:

2001年1月から2003年4月まで, 独立行政法人物質・材料研究機構 物質研究所で特別研究員(科学技術振興事業団, 日本学術振興会)として超高压力下の物性研究を行う。



### 藤久裕司

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

E-mail: hiroshi.fujihisa@aist.go.jp

専門：高圧物性・X線回折

#### 略歴：

1988年大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒業，1990年大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程卒業，1993年筑波大学大学院工学研究科博士課程修了，工学博士。日本学術振興会特別研究員，東京大学物性研究所研究生，無機材質研究所 COE フェローを経て1995年工業技術院物質工学工業技術研究所研究員。2001年産業技術総合研究所主任研究員，現在に至る。



### 小野田みつ子

物質・材料研究機構 物質研究所 先端結晶解析グループ 特別研究員（非常勤職員）

E-mail: onoda.mitsuko@nims.go.jp

専門：固体化学

#### 略歴：

1972年—2001年科学技術庁無機材質研究所にて主に遷移金属硫化物の結晶化学の研究に従事。2001年4月—2004年3月物質・材料研究機構物質研究所にて結晶構造解析の研究に従事。定年退職後2004年度は非常勤で複雑な結晶構造の解析を試みている。

## Incommensurately modulated structure of solid iodine near the pressure-induced molecular dissociation

TAKEMURA Kenichi	National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
SATO Kyoko	National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Ichibancho 8, Chiyoda, Tokyo 102-8471, Japan
FUJIHISA Hiroshi	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
ONODA Mitsuko	National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

#### Abstract

High-pressure powder x-ray diffraction experiments have been carried out on solid iodine at room temperature under quasihydrostatic conditions with the use of a He-pressure medium. A new intermediate phase V has been found in the pressure range 24–28 GPa, in the vicinity of the pressure-induced molecular dissociation. The structure is incommensurately modulated, a rare case for elemental solids. The nearest interatomic distances are continuously distributed over a range 2.86–3.11 Å, which characterizes phase V as a transient state between the molecular and monatomic states. We give a historical overview of the high-pressure studies on iodine and discuss the mechanism of the molecular dissociation and formation on the basis of the pressure-induced structural change.