

液体ヨウ素の高圧下その場 XAFS-XRD 複合測定 High-pressure in-situ XAFS and XRD measurement of liquid iodine

若林大佑^{1,*}, 船守展正¹, 亀卦川卓美¹, 渡邊一樹²,
小原真司³, 仁谷浩明¹, 丹羽尉博¹, 武市泰男¹, 阿部仁¹, 木村正雄¹

¹放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

²三菱電機システムサービス株式会社, 〒305-0045 つくば市梅園 2-8-8

³物質・材料研究機構, 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1

Daisuke Wakabayashi^{1,*}, Nobumasa Funamori¹, Takumi Kikegawa¹, Kazuki Watanabe²,
Shinji Kohara³, Hiroaki Nitani¹, Yasuhiro Niwa¹, Yasuo Takeichi¹, Hitoshi Abe¹, and Masao Kimura¹

¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

²Mitsubishi Electric System & Service Co., Ltd., 2-8-8 Umezono, Tsukuba, 305-0045, Japan

³National Institute for Materials Science, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo, 679-5148, Japan

1 はじめに

典型的な二原子分子であるヨウ素は、圧力誘起分子解離が実験的に確認された最初の物質として知られ [1]、固体を中心に、これまで多くの研究が行われてきた。液体ヨウ素では、X線吸収微細構造 (XAFS) 分光から、4GPa 程度の圧力で分子解離が起きるとされているが [2]、分子解離を示すスペクトルは 1 圧力点のみで、より高圧領域での報告はなされていない。また、X線回折 (XRD) 測定による裏付けも行われていなかった。

本研究では、PF-AR の NE5C ビームラインの二結晶分光器を再整備して、高圧下その場 XAFS-XRD 複合測定システムを立ち上げた。これを用いて、9GPa までの液体ヨウ素の測定を行った [3]。

2 実験

NE5C ビームラインでは、二結晶分光器が設置さ

れていたものの、長い間使われておらず、白色光を用いたエネルギー分散型 XRD 測定での利用が中心であった。分光結晶の駆動系を再立ち上げして動作試験を行い、15-50keV 程度のエネルギー領域で、単色 X 線が白色 X 線に対して 10mm 程度上方の定位置に出射されることを確認した。XAFS 専用ビームラインで実績のあるエネルギーシステムを導入したことで、容易に XAFS スペクトルを取得することが可能になっている。第一結晶を移動させることで、白色光を用いた XRD 測定系と単色光を用いた XAFS 測定系を容易に切り替えることができる。

高圧実験は、大型プレス MAX80 を用いて行われた。到達圧力に合わせて先端 4mm と 6mm のアンビルを使い分けて、加圧には 6-6 型方式を用いた。XAFS と XRD では測定に適した試料厚みが異なるため、高圧セル内部に二つの試料室を対称に配置した。試料は、NaCl と混合することで適当な濃度にそれぞ

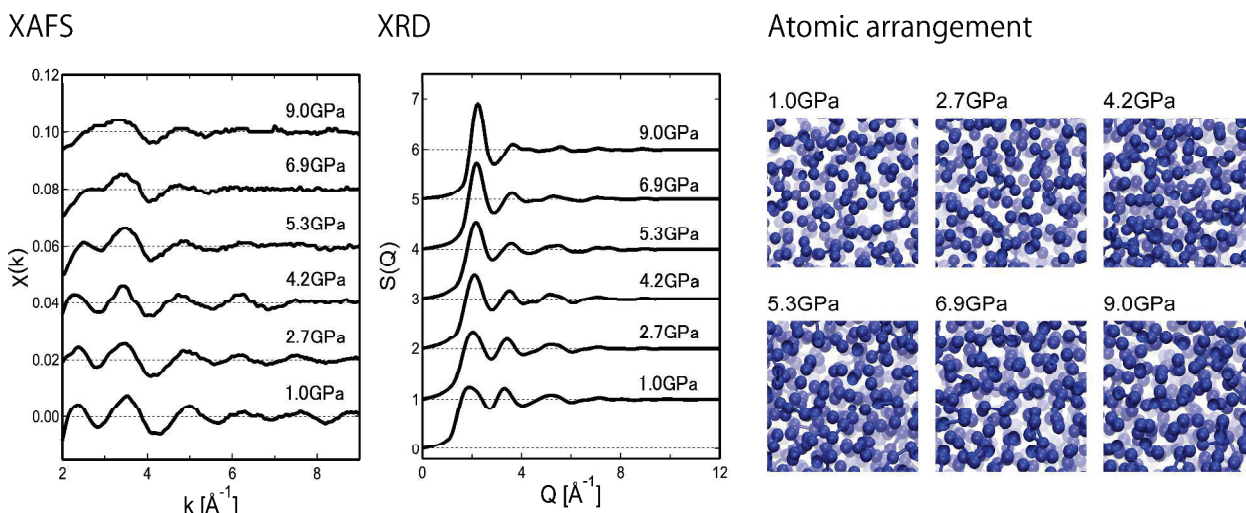


Fig. 1. 高圧下における液体ヨウ素の EXAFS 振動 $\chi(k)$ と XRD 測定によって得られた構造因子 $S(Q)$ 。右端に、RMC 解析によって得られた原子配置を示す。原子配置は、XAFS と XRD データをいずれも良く再現する。

れ調整した。測定は、室温で加圧した後に、融点から 50K 程度高い温度で実施した。圧力は NaCl の格子体積から見積もった。ヨウ素の吸収端エネルギー (33.169keV) に合わせて、MAX80 の上流と下流にそれぞれ置かれた内寸 45mm, 310mm の電離箱には、Ar+Kr 混合ガスと Kr ガスを流しながら測定した。

3 結果および考察

図 1 に、9GPa まで測定した XAFS スペクトルと XRD パターンからそれぞれ算出した EXAFS 振動 $\chi(k)$ と構造因子 $S(Q)$ を示す。 $\chi(k)$ では、分子に由来すると考えられる振動が全ての圧力点で観察され、9GPa まででは完全な分子解離は起きていないことが示唆される。 $S(Q)$ においてもフーリエ変換後の二体分布関数には、9GPa まで分子に由来するピークが観察された。一方で、 $\chi(k)$ は、4-5GPa 程度以上の圧力領域で顕著な振動の減衰が見られる。先行研究で [2] は、この減衰の急激な変化から分子解離と結論付けた可能性がある。

XRD データを基に Reverse Monte Carlo (RMC) 解析によって求められた原子配置を図 1 の右に示す。圧力の増加とともに、分子同士が近づいていることが分かる。この原子配置から計算される EXAFS 振動は、実験データとほぼ一致しており、XAFS データと XRD データは整合的な結果を示していると考えられる。詳細な解析から、9GPa まで二原子分子が主な構成要素であること、4-5GPa 程度で分子を構成する原子同士よりも他の分子の原子が近づく確率が増大することが明らかになった。これは、4-5GPa において分子どうしの繋ぎ換えが頻繁に起きようになり、その結果として EXAFS 振動の顕著な減衰が起きることを示唆している。

4 まとめ

PF-AR の NE5C ビームラインの分光結晶を再整備して、高温高圧下その場 XAFS-XRD 複合測定システムを立ち上げた。このシステムを液体ヨウ素に適用して、9GPa までの XAFS スペクトルと XRD パターンの測定に成功した。その結果、9GPa まで分子結合が残っていること、圧力の増加とともに分子間の距離が近づき、4-5GPa において分子どうしの繋ぎ換えが頻繁に起こり始めることが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, and Y. Fujii, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1881 (1980).
- [2] U. Buontempo, A. Filipponi, D. Martinez-Garcia, P. Postorino, M. Mezouar, and J.P. Itié, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1912 (1998).
- [3] D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Kikegawa, K. Watanabe, S. Kohara, H. Nitani, Y. Niwa, Y. Takeichi, H. Abe, and M. Kimura, *Phys. Rev. B* in press.