

超高压下における二酸化物の post-PbCl₂ 構造の探索

Exploration of pressure-induced phase transition to the post-PbCl₂ structure in dioxides

佐藤 友子[1]; 船守 展正[1]; 八木 健彦[2]; 宮島 延吉[3]

Tomoko Sato[1]; Nobumasa Funamori[1]; Takehiko Yagi[2]; Nobuyoshi Miyajima[3]

[1] 東大院・理・地球惑星科学; [2] 東大・物性研; [3] 東大・物性研

[1] Earth and Planetary Sci., Univ of Tokyo; [2] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo; [3] Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo

[はじめに]

地球惑星内部の超高压条件下では物質はより充填率の高い構造へ相転移する。現在までに知られている二酸化物の最も密な構造は9配位のPbCl₂構造である。大きな陽イオンをもつ二酸化物の多くが高圧下でPbCl₂構造をとることが知られているが、10配位以上の構造、すなわちpost-PbCl₂構造への相転移の報告はない。このpost-PbCl₂構造を探索することが本研究の目的である。炭素やケイ素と同族元素である鉛の二酸化物もPbCl₂構造をとるので、地球惑星科学的に重要なCO₂やSiO₂も、究極的には、PbCl₂構造やpost-PbCl₂構造をとる可能性がある。比較的容易に実験が可能な圧力の上限は、現在のところ200GPa程度である。一般に、陽イオン半径が大きいほど相転移圧力が下がる傾向があるので、限られた圧力範囲でpost-PbCl₂構造の出現の可能性を探るためには、より大きな陽イオン半径を持つ二酸化物を選択する必要がある。TeO₂の陽イオン半径は、PbCl₂構造への相転移が報告されている二酸化物の陽イオン半径よりもさらに大きい。今回、TeO₂の圧力誘起相転移をX線回折とラマン分光を用いて調べたので報告する。

[実験概要]

圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。TeO₂(paratellurite, 6配位)の粉末をレニウムガスカートに封入して圧力媒体は用いずに加圧を行い、Nd:YAGレーザーを用いて加熱を行った。圧力は、ダイヤモンド(アンビル)のT_{2g}ラマンバンド端のシフトから決定した(Akahama et al., 2004)。ラマン分光実験は、波長488nmのAr⁺イオンレーザーを励起光源とし、焦点距離500mmのイメージング分光器と冷却CCDカメラを用いて行った。X線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設内のBL-13AとBL-18Cにおいて、イメージングプレートを用いた角度分散法により行った。

[結果と議論]

約25GPaにおいてラマンスペクトルとX線回折パターンに大きな変化が現れた。過去に同様のラマンスペクトルの変化が報告されており、PbCl₂構造への相転移の可能性が推測されている(Jayaraman et al., 1991)。変化後のX線回折パターンはPbCl₂構造でよく説明できる。この相は、加圧に伴って比較的等方的に圧縮された。この傾向は他の二酸化物のPbCl₂相についても報告されている(例えばTiO₂, ZrO₂, PbO₂)。これは、二ハロゲン化物のPbCl₂相が異方的に圧縮されて相転移に至ると対照的であり、二酸化物におけるpost-PbCl₂相転移のメカニズムは二ハロゲン化物とは異なっている可能性が示唆される。圧縮曲線から求められたTeO₂のPbCl₂相の体積弾性率は、約140GPa(2次のBirch-Murnaghan状態方程式)であり、他の二酸化物のPbCl₂相の値の半分程度と小さい。これは、他の二酸化物と比べて、構造が圧力の影響を受けやすく、したがって、相対的に低い圧力でpost-PbCl₂構造に相転移する可能性が高いことを意味する。約100GPaではラマンスペクトルの信号はほとんど検出できなくなった。X線回折パターンも変化し、PbCl₂相のピークが減少して新しいピークが現れた。これらの変化からは、post-PbCl₂構造が出現した可能性が強く示唆される。現在、この相の構造の同定を進めている。