

固体メタンの高压相変化

平井寿子, 小長井敬介(筑波大), 川村太郎, 山本佳孝(産総研)
八木健彦(東大物性研)・亀卦川卓美(KEK)

はじめに

メタンは柔軟性結晶で圧力や低温下にさらすことにより、分子の回転が凍結し配向の秩序化が起き、その温度圧力に依存しさまざまな相が形成される。固体メタンは低温下では配向の違いにより多くの相が知られていたが、近年室温高压下でもいくつかの相が報告された。すなわち、流体メタンは 1.7 GPa で I 相 (fcc) に、5.2 GPa で A 相 (rhombohedral あるいは tetragonal) に、10-18 GPa で B 相 (cubic or hcp) に、25 GPa で HP 相 (cubic or hcp) に転移し、これが 37 GPa まで存続する [1]。また最近 288 GPa までの光学測定が行われ、288 GPa で絶縁体から半導体に転移することが報告された [2]。しかしながら、37 GPa 以上での X 線回折やラマン分光を用いた詳細な実験は行われておらず、37 GPa 以上の相変化は明らかではない。分子性結晶の相変化を捉えるためには X 線回折とラマン分光により、結晶構造と分子の振動状態を同時に測定する必要がある。本研究では室温下 0.5 GPa から 86 GPa の圧力範囲で高压実験を行い、両手法により相変化を調べた。

実験

高压発生には DAC を用い、圧力測定はルビー蛍光法によった。X 線回折は PF-BL18C で行った。試料メタンはガス詰め法によって超臨界流体のメタンを DAC に充填した。

結果と考察

X 線回折とラマン分光により、35 GPa 以上に 2 つの高压相が存在することが明らかとなった。これらの高压相は既知の B 相、HP と基本構造は同じであるが、分子の回転状態が異なる相と考えられる。さらに、既知の A 相と B 相の間に、準安定相が存在することが見出された (ここでは pre-B 相と呼ぶ)。この相の結晶構造は B 相のそれに類似するが、分子の回転状態は A 相に近いものと推定される。A-B 相転移はスラギッシュであることが知られているが、A 相から pre-B 相へは速やかに変化し (1 時間以内)、pre-B 相から B 相へは 10 分以上かかる。これらの結果から、分子の移動は比較的早く完了するが、分子の適切な配向に時間が必要となると考えられる。

Reference

- [1] R. Bini, et al., J. Chem. Phys. 103 (1995) 1353; R. Bini, & G. Pratesi, Phys. Rev. B 55 (1997) 14800; M. -M. Thieriet al., J. Chem. Phys. 83 (1985) 6165.; R. M. Hazen et al., Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 288; I. Nakahata et al, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 359; S. Umemoto et al., J. Phys. Cond. Matr. 14 (2002) 10675.
- [2] L. Sun, A. L. Ruoff, C-S. Zha, G. Stupian, J. Phys. Chem. Solid 67 (2006) 2603.

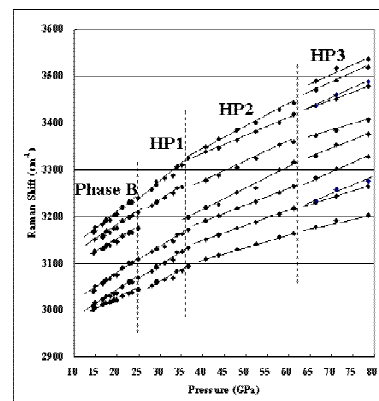


図 1 ラマンシフト圧力変化