

## 固体メタンの高圧相変化

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、近年室温高圧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、25GPaでHP相 (cubic or hcp) に転移し、これが37GPa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、37GPa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、37GPa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0.5GPaから86GPaの圧力範囲で高圧実験を行い、両手法により相変化を調べた。

### 実験

高圧発生にはDACを用い、圧力測定はルビー蛍光法による。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、35GPa以上に2つの高圧相が存在することが明らかとなった。これらの高圧相は既知の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.

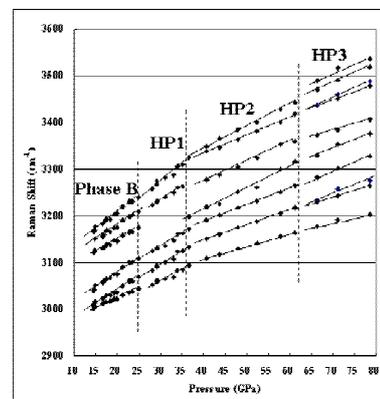


図1 ラマンシフト圧力変化