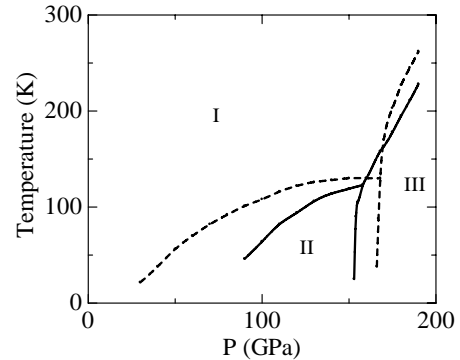


4P007

超高压力下の固体水素のX線回折とラマン散乱

(兵庫県立大院物質理学*、JASRI**、NIMS***) 西村学*、○川村春樹*、赤浜裕一*、平尾直久**、大石泰生**、竹村謙一***

[序] 固体水素は分光実験(ラマン散乱、赤外吸収)から図の様な三つの相の存在が指摘されている[1]。I相(低压相)からII相(低压・低温相)への転移は軽水素(〜20K-70GPa)と重水素(〜20K-28GPa)とで大きな同位体効果を示すが(実線が軽水素、破線が重水素の相境界)、II相からIII相(高压相)への転移及び三重点には大きな違いはない。これらの分光実験から固体水素は柔粘性結晶であり、分子が自由に回転しているI相から四重極-四重極相互作用エネルギーを下げるべく非等方的回転状態のII相を経て、III相で分子の配向秩序が完成するものと考えられている。結晶構造については、I相で中性子及びX線回折実験から[2]、hcp構造であることが明らかにされている。II相に関しては、いずれも重水素を試料として二つの実験が行われている。我々は80K下90GPa、15K下60GPaまでの粉末X線回折実験を行ったが、I-II相転移境界を跨いで、回折パターン及びd値に目立った変化は見られなかったことより、II相でも分子の重心はhcp格子点にあるものと結論した[3]。一方、最近Goncharenko and Loubeyre[4]はX線回折と中性子回折の実験を行い、II相が局所的な配向秩序を持ったincommensurate相であると結論している。また、I-II相転移に際して、c/a比が僅かに大きくなると報告しており、北村等[5]をはじめ多くの理論が予測しているc/a比の減少による斜方晶系への転移とは異なるものであった。しかし、II相の構造がこれで確定したという状況ではない。III相の領域での回折実験は未だ全く行われていない。III相には低温下160GPa以上の圧力を必要とするため、中性子回折の実験は現状では不可能なためX線回折実験のみに頼らねばならない。しかし、II-III相転移では分子の伸縮振動の波数が不連続に変化するため、比較的大きな構造変化があるものと期待される。我々はSPring-8 BL10XUステーションでラマン分光により分子の伸縮振動をモニターしながら、軽水素のX線回折実験を行った。



[実験] 圧力発生にはメリル・バセット型ダイヤモンドアンビルセルを用いた。アンビルは低蛍光のダイヤモンドであり、先端径は0.12または0.13mmの二段テーパ型のものである。ガスケットにはRe金属を用い、60~70ミクロンの穴を開け、試料室とした。水素の充填は物材機構・物質研究所の高圧ガス充填装置で、180MPaに加圧された水素流体をセルに封じ込んだ。このセルをBL10XUステーション備え付けのヘリウムガス循環型冷凍機に装着し、セルにヘリウムガス駆動型増圧装置をマウントし、*in situ*に圧力を変化させた。圧力はダイヤモンドアンビルの試料に接した部分のラマンシフトから定めた[6]。X線回折、ラマン分光の測定はいずれも100Kで行った。X線回折強度を上げるため、28keVの単色光をリフラクティブレンズで集光し、検出器にはイメージ・プレートを用いている。ラマン分光の光源は半導体レーザー(532nm)である。

[結果] 図1はI-II相境界(100 K-130GPa)を跨いで圧力を変えたときの回折線の d-値の変化の様子を示している。I相は hcp 構造であり、100、101 回折線が見えている。II相へ転移しても d-値は連続的に変化しており、結晶構造に大きな変化がないことが判る。また、体積変化もほとんど無いものと予想される。この結果は以前の重水素の I-II 相転移と同じである。図2は c/a 比をプロットしたものである。データがややスキッターしているが、連続的に減少しているように見える。

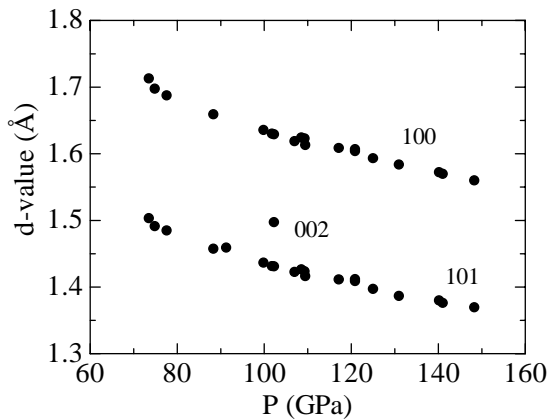


図1 固体水素 d-値の圧力変化

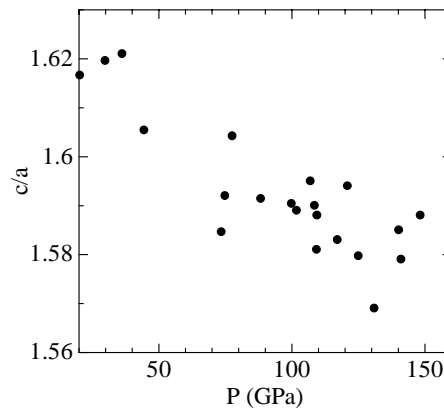


図2 c/a 比の圧力変化

II-III 相転移では二相が共存し、ビブロン波数に不連続が生ずることが報告されている。図3は今回の実験で得られた両相の波数の圧力依存性を示している。155 GPa で転移が始まり、170 GPa で III 相への転移が完了している。このように III 相への転移を確認しながら X線回折実験を行った。現在なお解析を続けており、結果は当日報告する。

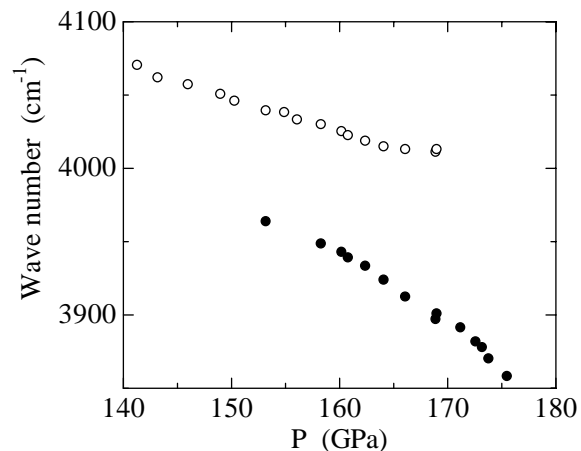


図3 固体水素 II-III 相転移前後のビブロン波数

参考文献

- [1] H.K. Mao and R.J. Hemley, Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 671.
- [2] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao and L.W. Finger, Nature **383** (1996) 702.
- [3] H. Kawamura, Y. Akahama, S. Umemoto, K. Takemura, Y. Ohishi and O Shimomura, Solid State Commun. **119** (2001) 29.
- [4] I. Goncharenko and P. Loubeyre, Nature **435** (2005) 1206.
- [5] H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu and T. Miyake, Nature **404** (2000) 259.
- [6] Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. **100** (2006) 043516.