

メタン - エタン混合系の高圧相変化と van der Waals Compound

Phase changes of Methane-Ethane System Under High Pressure and existence of a van der Waals Compound

永倉 到 [1]; 平井 寿子 [2]; 川村 太郎 [3]; 山本 佳孝 [3]; 八木 健彦 [4]

Itaru Nagakura[1]; Hisako Hirai[2]; Taro Kawamura[3]; Yoshitaka Yamamoto[3]; Takehiko Yagi[4]

[1] 筑波大・生命環境; [2] 筑波大 地球; [3] 産総研メタンハイドレート研究ラボ; [4] 東大・物性研

[1] Life and Environmental Sciences, Tsukuba Univ.; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] MHRL, AIST; [4] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

1. はじめに

高圧力下において2種類以上の分子または原子で構成され、分子間力で凝集する化合物を van der Waals compound (vdWC) と呼んでいる。現在、 H_2 -Ar 系、He-Ne 系、He- N_2 系、Ar- N_2 系、 H_2 - CH_4 系などの系で vdWC が報告されている。これらの分子 - 原子間、原子 - 原子間に働く結合力の特性は理論や実験によって議論されている。また、これら vdWC を構成する分子や原子は宇宙空間に広く存在し、天体の初期凝集に關与する物質となる可能性が指摘されている。また、ガス惑星の衛星 (例えばタイタン) ではメタン、エタンが存在することが探査機や分光学的方法で示されている。これまでメタン - エタン混合系の研究は最大でも 50 MPa 程度の条件下が対象であり、1 GPa 以上の圧力領域の研究は西尾 [1] 以外に報告が無い。圧力誘起固体エタンの研究も極めて限られている。本研究では、メタン - エタン混合系の5つの組成とエタンの高圧実験を行ない、メタン - エタン混合系の相変化を調べ、メタン - エタン分子間化合物が存在することを見出した。

2. 実験方法

圧力発生装置にレバー式ダイヤモンドアンビル装置を用いた。圧力測定はルビー蛍光法を用いた。温度圧力条件は室温で、0.1 ~ 20 GPa までの実験を行なった。用いた混合ガスの組成はエタンの組成比で 3 mol%、10 mol%、15 mol%、25 mol%、50 mol% の5種類を用い、計 14 回の実験を行なった。試料の充填はガス詰め法により混合ガスを臨界状態にして行なった。試料の評価には光学顕微鏡によるその場観察、粉末 X 線回折、ラマン散乱分光を行なった。

3. 結果と考察

エタン 100% の実験では充填直後 2.1 GPa では流体であるが、2.4 GPa で結晶化する。この圧力誘起固体エタンの結晶系はこれまで決定されていなかったが、今回得られた X 線回折パターンの解析により正方晶系と決定できた。また、8.0 GPa、16 GPa において相変化が起きることが明らかになった。

次に実験したメタン - エタン混合系の高圧相変化について述べる。3 mol%、10%、15%、25% の実験では試料充填直後は1相の流体で、圧力を上げると液相不混和を生じ、メタンリッチ流体とエタンリッチ流体の2相になった。5.3 GPa 以上で2相の固相となり、針状の結晶が現れた。針状の結晶からはメタン固相やエタン固相とは異なる回折線が現れた。また、ラマン分光から針状結晶中にはメタン分子とエタン分子が存在していることが示された。したがって、この針状結晶はメタン - エタンよりなる vdWC であると考えられる。エタン 3 mol%、10 mol%、15 mol% の線回折パターンでは固体メタンとこの vdWC のパターンが観察され、エタン 25 mol% の組成では固体エタンおよび同じ vdWC の回折線が観察された。このことから、メタン - エタン混合系の vdWC はただ1つで、その組成比はエタン 15% ~ 25% であると考えられる。エタン 50% の実験では液相不混和は起こらず、1相の流体から直接針状の vdWC が生成した。2相の固相の X 線回折パターンからは固体エタンと vdWC が観察された。以上の結果からメタン - エタン系の相図を検討した。

[1] 西尾峰之ほか, 日本地球惑星科学連合大会予稿集 P154-031 (2006)