

高圧下における $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の構造相転移匠 正治¹⁾・武田 在満¹⁾・金井 照満¹⁾・永田 潔文¹⁾

(平成25年12月11日受理)

Structural Phase Transition of $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ under High PressureMasaharu TAKUMI¹⁾, Akimitsu TAKEDA¹⁾, Terumitsu KANAI¹⁾, and Kiyofumi NAGATA¹⁾

(Received December 11, 2013)

Abstract

Pressure-induced structural phase transition of tritriacontane ($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$) has been studied by X-ray diffraction, and infrared and Raman spectroscopic methods at pressure up to 5.3 GPa, 9.1 GPa, and 62.5 GPa, respectively. In the X-ray diffraction pattern, a mixture of a new high-pressure phase, whose crystal system is monoclinic, and an ambient pressure phase is observed at above 0.5 GPa. In the Raman scattering and the infrared absorption spectra, many weak peaks disappear at 8 GPa, where the second phase transition is suggested to occur. On further pressure increase, another phase transition is not observed in the Raman spectrum at pressure up to 62.5 GPa.

Key Words: tritriacontane, high pressure, phase transition, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$

1. 序 論

分子性結晶に圧力を印加することで誘起する分子乖離や金属化については多くの研究がなされている^[1-13]。それらの研究の中で最も関心を集めているテーマは、古くから理論的に予言されている水素の圧力誘起金属化である^[1]。水素は常温、常圧下で2原子分子からなる気体であるが、圧力を加えることで分子性の液体から固体になり、さらに加圧すると金属状態を経て、プラズマ状態へと相転移していくと予想されている。金属状態の水素は高温超伝導を示すと予想されており、また最近の理論研究では、プラズマ状態の水素は、電子による超伝導の他に、陽子による超伝導や超流動が複雑に絡み合った、新しい相を作ると予想されている^[2]。400 GPa以上の圧力下で現れると予想されている金属状態の水素は木星や土星などの内部に大量に存在すると考えられており、水素の金属化の研究は木星型惑星の内部構造や進化を解明する鍵ともなる^[3]。ダイヤモンド・アンビル・セルを使って水素を360 GPaの圧力まで加圧した最近の実験結果から、約

220 GPa以上の圧力下で現れる水素III相は半金属相であることが示唆されているが^[4]、237 GPa以上の圧力下で現れる水素IV相は未だ自由電子をもつ金属水素にはなっていないといわれている^[5]。

一方、非常に高い圧力下で起こると予想される水素の金属化の研究と同時に、水素と同じ2原子分子でありながら水素より低い圧力で金属化を示すヨウ素についての研究がなされてきた^[6-8]。多くの研究の結果、ヨウ素は、圧力誘起による構造相転移や分子乖離、金属化を示すことが明らかにされた^[7]。また、この金属相は、低温で超伝導を示すことが明らかとなった^[8]。

一般に分子性物質では分子内は共有結合、分子間はファン・デル・ワールス力によって原子が凝集している。圧力を加えていくと、分子間結合距離が縮まり、分子間の相互作用が強くなるが、それとともに、分子内共有結合は反対に弱くなる^[14,15]。その結果、分子性結晶と金属との中間状態のような新しい構造や相が現れる。水素やヨウ素以外にも分子性結晶の金属化が調べられた元素として、硫黄、セレン、テルルなどの16族元素がある。

1) E-mail: takumi@fukuoka-u.ac.jp

福岡大学理学部物理学教室, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

16族元素に対して、この20年間、多くの研究者により圧力誘起金属化の研究が行われ、相図や構造が決定されてきた^[9-13,16,17]。16族元素は原子量が小さい順に、酸素、硫黄、セレン、テルル、ポロニウムがあり、それらの構造を図1^[18,19]に示す。常温常圧下で、酸素は2原子分子からなる気体、硫黄は8リング分子からなる絶縁体、セレンとテルルは3₁螺旋鎖状高分子構造からなる半導体、ポロニウムは単純菱面体晶の金属である。これらの元素のうち、硫黄とセレン、テルルは、6つの価電子をもち、それらは2つの結合性軌道と2つの孤立電子対軌道を占めている。各分子はこの結合軌道により形成され、分子間には孤立電子対が存在している。これらの分子に圧力を加えていくと、一般に、リング分子から、1次元鎖状高分子、2次元層状構造、菱面体晶構造が変調した複雑な構造、3次元体心立方晶構造を経て面心立方晶構造へ、逐次構造相転移していく。これらの2次元構造が安定となる圧力よりも高い圧力下においては、金属相となっており、それらは低温下では超伝導の性質を示す。特に硫黄の菱面体晶構造が変調した構造は、超伝導転移温度が17 Kと、単元素からなる超伝導体では、Caの高圧相が示す29 K、Liの高圧相が示す20 K、Scの高圧相が示す19.6 K、Yの高圧相が示す19.5 K、Vの高圧相が示す17.2 Kに次いで、高い転移温度を示す。このような構造をとる物質が高い超伝導転移温度を示す理由を解明することは、高い転移温度を持つ超伝導材料の開発に役立つと考えられる。

一方、セレンやテルルと同じように、常温常圧下において1次元鎖状高分子構造をとる物質として有機鎖状高分子がある。この典型物質であるポリエチレ

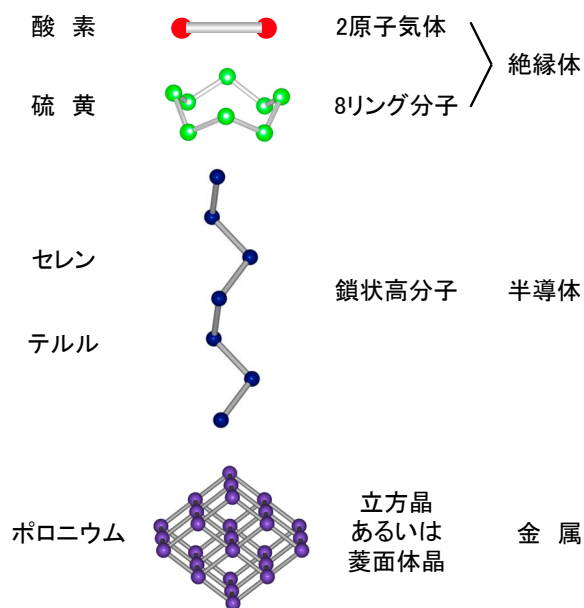


図1. 常圧における16族元素の構造。

ンの構造を図2に示す^[20]。ポリエチレンは、炭素と水素から構成される最も簡単な構造をした鎖状有機高分子からなる分子性結晶であるため、 σ 結合からなる有機鎖状高分子のモデル物質として多くの研究が行われてきた。ポリエチレンでは、炭素が4つの sp^3 混成軌道を作り、そのうちの2つが水素と結合し、残りの2つが別の炭素と結合することで鎖状分子を形成している。分子間には電子が2つ入った結合軌道と陽子が存在し、カルコゲンの鎖状高分子とは結合状態が異なる。しかし、その構造は似ているために、カルコゲンの類推から、圧力誘起金属化に至るには、1次元鎖状構造から2次元層状構造を経て3次元構造へと逐次構造相転移すると予想できる。

これまでのところ、有機物の圧力誘起金属化の研究は、低い圧力領域を除いてあまり報告されていない^[21-28]。しかし、無機物のカルコゲンと有機物のポリエチレンとの間で圧力による金属化の比較を行うことは、種々の分子の圧力誘起金属化のメカニズムを明らかにし、新しい半導体相や金属相を探索するためにも有効な方法であると考えられる。また、有機分子の場合には、炭素と水素が分離しなければ、陽子を介して分子間に新しい結合ができると予想されるが、その構造が水素結合とは異なるならば、どのような構造になり金属化するのか、大変興味深い。

そこで、本研究では、有機鎖状分子の圧力誘起構造相転移と金属化の可能性について調べることを目的とした。但し、ポリエチレンは分子量に分布があるものしか得られないため、試料の純度を高めるために、分

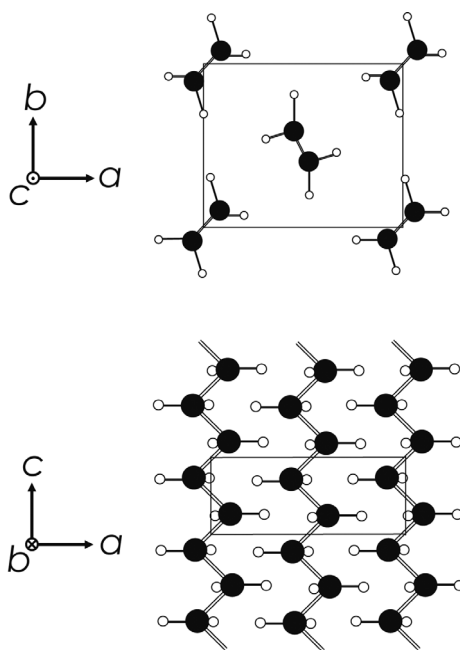


図2. ポリエチレンの構造。黒丸は炭素原子、白丸は水素原子、細線は単位格子をそれぞれ表す。

子量は小さくなるが一定の分子量をもつパラフィンを試料として用いる事にした。ここでは、炭素数が33のトリトリアコンタン (n-C₃₃H₆₈) を用いて、そのX線粉末回折測定と赤外吸収測定、およびラマン散乱測定をそれぞれ5.3 GPa, 9.1 GPa, 62.5 GPaまでの圧力下で行った。

2. 実験

試料は Aldrich Chemical 社製の純度98%のトリトリアコンタン (n-C₃₃H₆₈) を用いた。試料は、熱履歴を消す為に、室温から 5 °C/min. の昇温速度で85 °Cまで上昇させて融解させ、そのまま85 °Cで5分間保持した後、5 °C/min. で室温まで冷却して、再結晶化させた。

加圧装置には、ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を使用し、ガスケット材としてインコネル X-750の板を用いた。試料のパラフィンは分子性結晶であり、とても柔らかいため、今回行った全ての測定において圧力媒体は使用しなかった。圧力測定はルビー蛍光法で行った。加圧する最大圧力に応じてキュレット面の直径が0.4 mmと0.6 mm, 0.8 mmの3種類のダイヤモンド・アンビルを使い分けた。また、赤外吸収測定では、厚さ1 mmの薄型ダイヤモンド・アンビルを使用した。

X線回折測定には、理学電機社製のRU-300回転陽極型X線発生装置を使用し、グラファイトモノクロメーターによって単色化されたMoK α 線 (波長 0.710730 Å) を線源とした。入射光は直径0.3 mmのピンホールコリメーターで整形され、ガスケット中央の試料に照射された。粉末回折パターン測定には、マックスサイエンス社製のDIP301湾曲型イメージングプレートを用いた。

赤外吸収測定には、デジラボ社製のFTS7000フーリエ変換型赤外分光光度計を使用した。700 cm⁻¹から

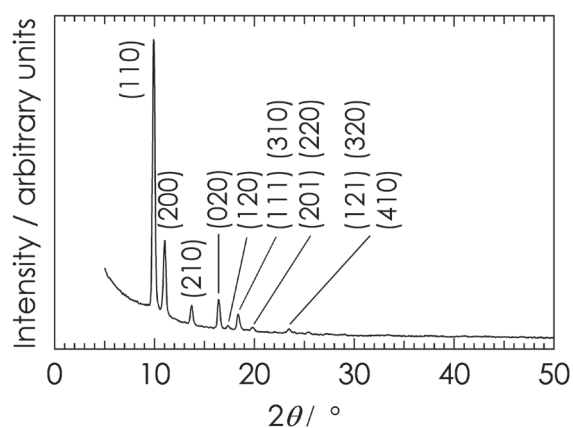


図3. 常圧下におけるn-C₃₃H₆₈のX線粉末回折パターン。指数付けは *Pnam* の空間群で行っている。

6000 cm⁻¹の波数領域で測定可能な HgCdTe 検出器を備えたデジラボ社製のUMA600赤外顕微鏡を併用することで、高压容器に入れた小さな試料の赤外吸収の測定を行った。光学系の光路は全て窒素ガスでパージし、偏光板は用いずに測定した。

ラマン散乱測定には、分光計として、トリプルモノクロメーターを備えた日本分光社製の NR-1800 レーザラマンシステムを使い、励起光として Spectra-Physics 社製の Model 2016-04S アルゴンイオンレーザーを、488 nmの波長で使用した。レーザーの出力は、ガスケットの穴の直径が、0.16 mm と 0.25 mm のときには、150 mW で使用し、0.1 mm のときには、200 mW でそれぞれ使用した。測定は全て後方散乱で、偏光板を通さずに行った。

3. 結果と議論

3.1 X線粉末回折測定

図3に、常圧におけるn-C₃₃H₆₈のX線粉末回折パターンを示す。n-C₃₃H₆₈の結晶構造は空間群*Pbcm*の斜方晶系に属し、報告されている格子定数は $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 7.44 \text{ \AA}$, $c = 87.65 \text{ \AA}$ である^[29,30]。本研究では、ポリエチレンとの比較を容易にするために、ポリエチレンと同じ空間群*Pnam*の単位格子をサブセルとして用い、このサブセルでn-C₃₃H₆₈のX線回折パターンに指数付

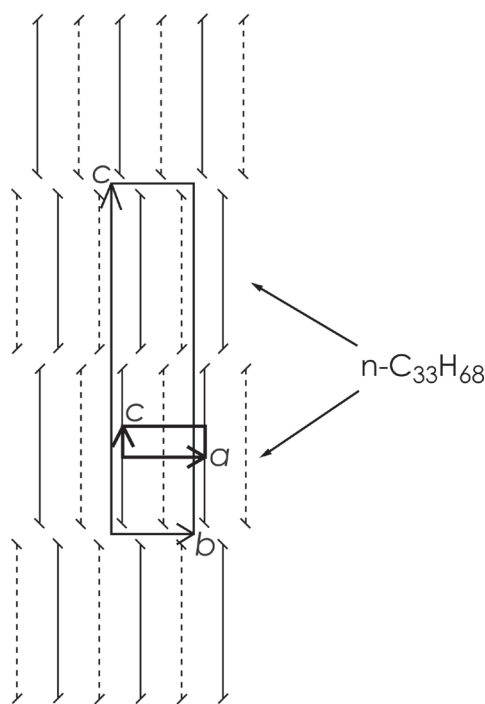


図4. n-C₃₃H₆₈の分子配列と単位格子。細い実線と、破線が分子鎖を表し、大きい四角形が単位格子を表す。太線で描かれた小さい四角形が本研究で指数付けに使用したサブセルで、図2に示したポリエチレンの単位格子と同じ関係にある。

は、常圧相よりも対称性が低い単斜晶系であると仮定し、図5と図6で示すように、高压相の回折ピークを低角側から、(100), (010), (110), ($\bar{1}10$)と指数付けを行い、格子定数 a , b , γ を求めた。得られた格子定数 a と b の圧力変化を図7に、格子定数 γ の圧力変化を図8にそれぞれ示す。図7には比較のため、常圧相の格子定数 a と b の圧力変化も示す。圧力の増加とともに両相の a と b は小さくなり、高压相の γ は大きくなる。また、各圧力下で得られた a と b と γ の値より、 c 軸方向から見た高压相の分子1本が ab 面内を占める面積を計算し、その圧力変化を図9に示した。図9には、今回の実験結果から求めた常圧相の分子1本が ab 面内を占める面積も、比較のために示している。この図9から、分子1本が ab 面内を占める面積は、常圧相と高压相とでほぼ等しいことが分かる。高压相は加圧直後の低い圧力から現れるので、常圧相と高压相における1分子当たりの体積の差は小さいと予想されるが、上の比較はその予想と矛盾しない。以上のことから、高压相の ab 面内の構造は単斜晶系である可能性が高いと考えられる。

3.2 赤外吸収測定

図10は、今回常圧において得られたn-C₃₃H₆₈の赤外吸収スペクトルである。今回観測された吸収ピークの

うち矢印で示した吸収の大きな4つのピークは、図11に示した分子の主要な振動モードに起因する。これは、直鎖パラフィンだけでなくポリエチレンとアルカンにも共通して現れ、次のように帰属される^[32-36]。720 cm⁻¹付近の吸収ピークはメチレン基(CH₂)の逆対称面内変角振動(横揺れ振動; 図11d)であり、1370 cm⁻¹付近のピークはメチル基(CH₃)の対称変角振動(はさみ振動; 図11j)、1460 cm⁻¹付近のピークはCH₂の対称

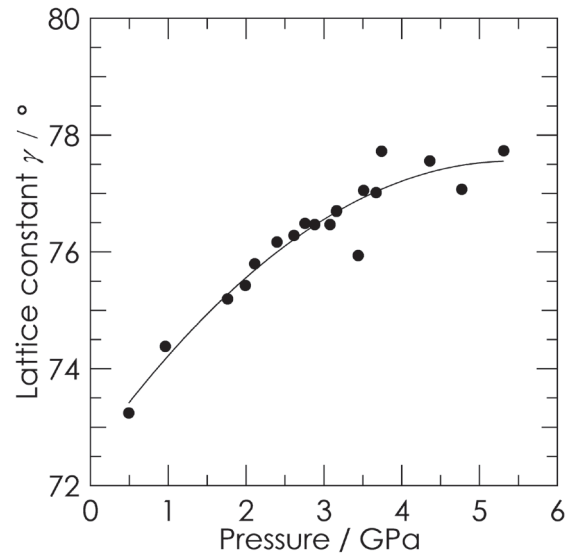


図8. 高压相の格子定数 γ の圧力変化.

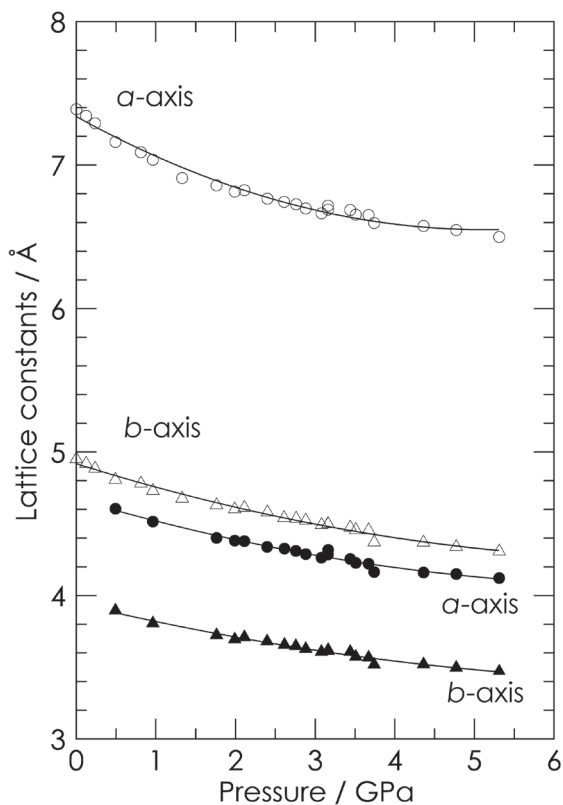


図7. 格子定数 a と b の圧力変化。白抜き印は常圧相，黒塗り印は高压相をそれぞれ示す。

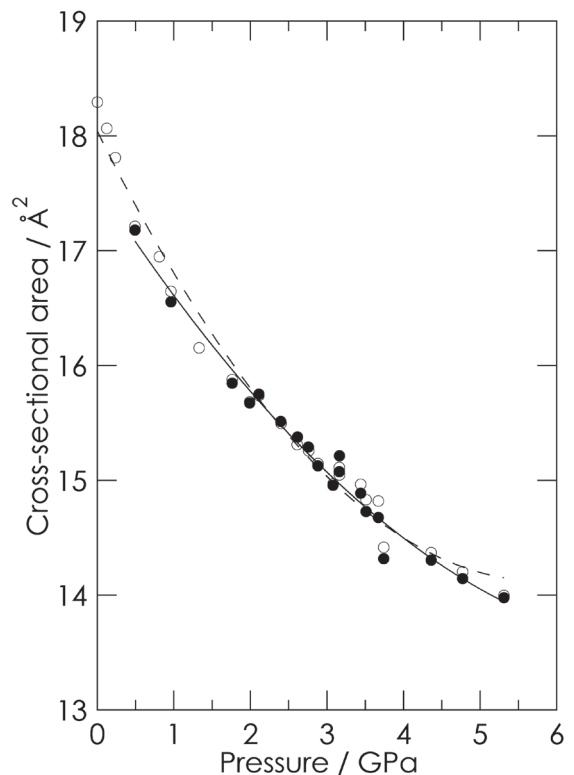


図9. 分子鎖1本が、サブセル内の ab 面を占める面積の圧力変化。白丸は常圧相，黒丸は高压相をそれぞれ表す。

面内変角振動（はさみ振動；図11f），2900 cm⁻¹ 付近のピークはCH₂の対称伸縮振動（図11i）とCH₂の逆対称伸縮振動（図11g）に、それぞれ帰属される。3000 cm⁻¹より高波数領域に現れる吸収ピークは、これらの振動モードの倍音や結合モードによるものであるが、正確な帰属はついていない。

図12に 700 cm⁻¹ から1000 cm⁻¹ の低波数領域を拡大した赤外吸収スペクトルを示す。この波数領域は、物質特有の小さなピークがたくさん現れるために指紋領域と呼ばれ、分子の同定にも用いられる。パラフィンの場合、結合するCH₂の数Nが増えるとともに、図11(k)で示すような位相の異なるCH₂横揺れ振動モードがN-2個に増える。それらの位相差δは、以下の式で表される^[34]。

$$\delta = \frac{k\pi}{N-1}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N-2$$

n-C₃₃H₆₈では炭素が33個あるので、kの値は31個ある。CH₂横揺れ振動はkが偶数の場合は赤外不活性であるため^[34]，kが奇数番号の16個が赤外吸収スペクトルに現れる可能性がある。本研究では、指紋領域のピークについて、図12に示したkが1と、kが13から27までの帰属を付けることができた。指紋領域のこれらの吸収ピークは、図10中に矢印で示した吸収の大きな4つのピークとともに、報告されたピークと良い一致を示す^[32-36]。

ダイヤモンド・アンビル・セルは光学窓としてダイヤモンドを使用するので、赤外領域での吸収スペクトルには、ダイヤモンド格子のフォノンによる大きな吸収バンドが現れる。図13(a)はn-C₃₃H₆₈の、図13(b)はアンビルとして使用したダイヤモンド（タイプIa型）の赤外吸収スペクトルをそれぞれ表す。図13(b)より、ダイヤモンドは1000 cm⁻¹から4000 cm⁻¹に大きな吸収バンドを複数もつことがわかる。このため、DAC

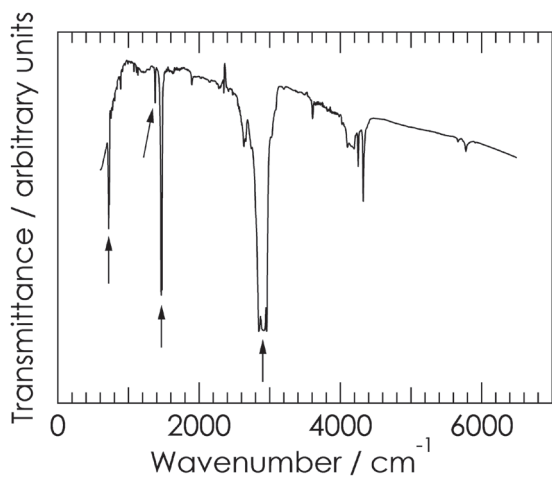


図10. 常圧におけるn-C₃₃H₆₈の赤外吸収スペクトル。

に入れたn-C₃₃H₆₈の赤外吸収スペクトルを測定すると、図13(c)中にDで示すように、1300 cm⁻¹付近と2000 cm⁻¹付近の波数領域では、ダイヤモンドの吸収がかなり大きいために試料からの信号強度がほとんど0となり、試料の吸収スペクトルを得ることができなかった。

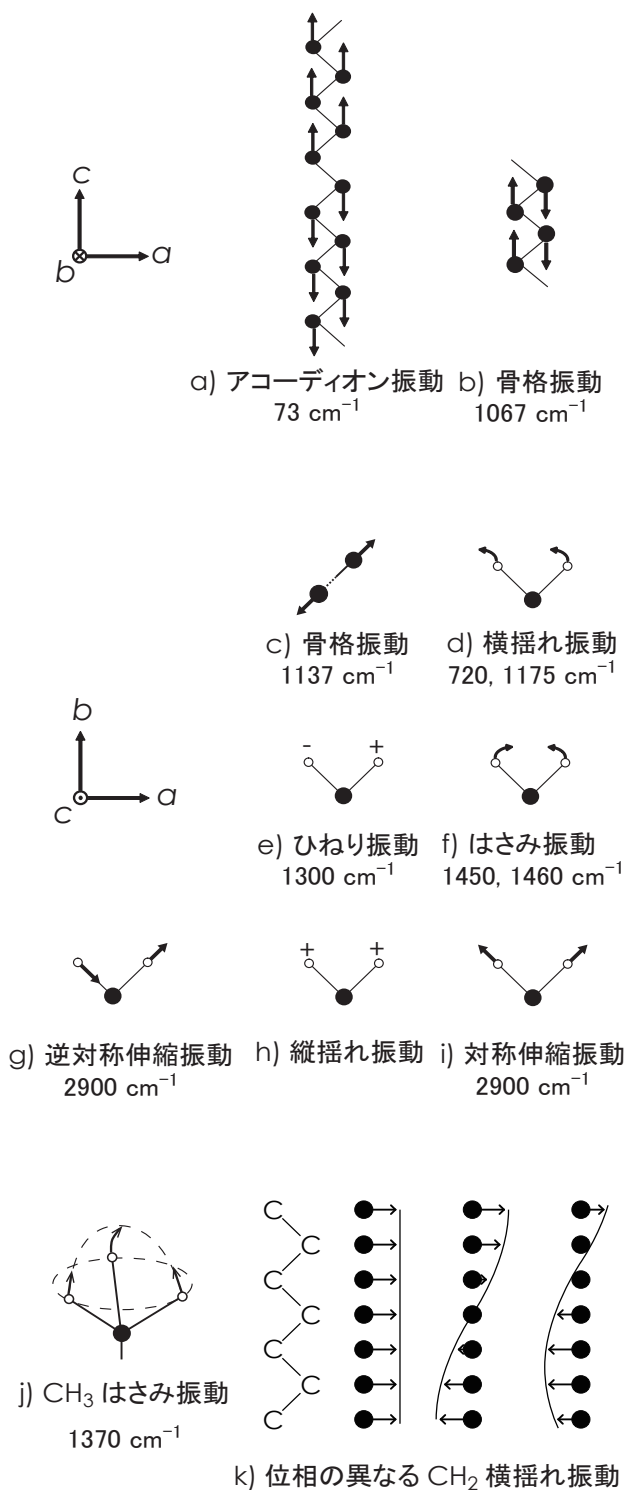


図11. 分子の振動モード。黒丸は炭素原子を、白丸は水素原子をそれぞれ表す。a), b), c), k) では炭素原子だけを描いている。

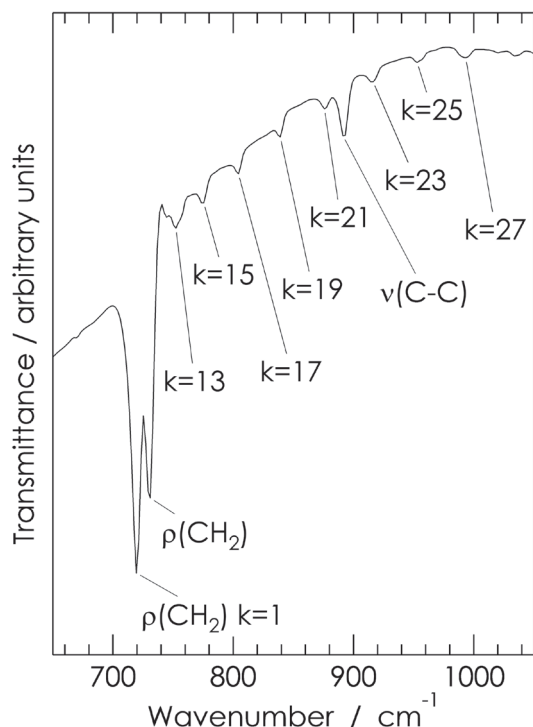


図12. 700 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} 付近の低波数領域における赤外吸収スペクトル. $\rho(\text{CH}_2)$ は CH_2 横揺れ振動, $\nu(\text{C-C})$ は分子末端の炭素-炭素伸縮振動を, それぞれ表す.

た.

図14に $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の赤外吸収スペクトルの圧力変化を示す. また, 各ピーク波数の圧力変化を 700 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} の波数領域と 3000 cm^{-1} から 6500 cm^{-1} の波数領域に分けて, 図15と図16にそれぞれ示す. 図14において, アスタリスク印で示す, 1460 cm^{-1} 付近の CH_2 はさみ振動の吸収ピークと, 2900 cm^{-1} 付近の CH_2 対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の吸収ピークは, 試料が厚過ぎたために吸収が大きく, 検出器の検出限界を超えたので, 圧力に対する変化の詳細を観測できなかった. もし, 金属化の前兆である分子乖離が起こるならば, これらを含む CH_2 の振動に帰属されるピークに変化が起きるはずであるが, 今回は大きな変化が見られなかった. このことは, 9.1 GPa までの圧力下では, 金属化するような分子乖離は全く起こっておらず, CH_2 は安定であるということを示している.

図14において矢印で示す 900 cm^{-1} 付近のピークや 3600 cm^{-1} 付近のピークは, 圧力の増加と共にピーク強度が連続的に減少し, 8 GPa 以上の圧力下では消失している. また図15と図16から, 8 GPa 以上の圧力領域においては, 700 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} 付近の指紋領域や, 3000 cm^{-1} 以上の結合モードに現れていた, 多くの小さなピークも消失している. このように赤外吸収スペクトルに現れる小さなピークの多くが, 圧力と共に

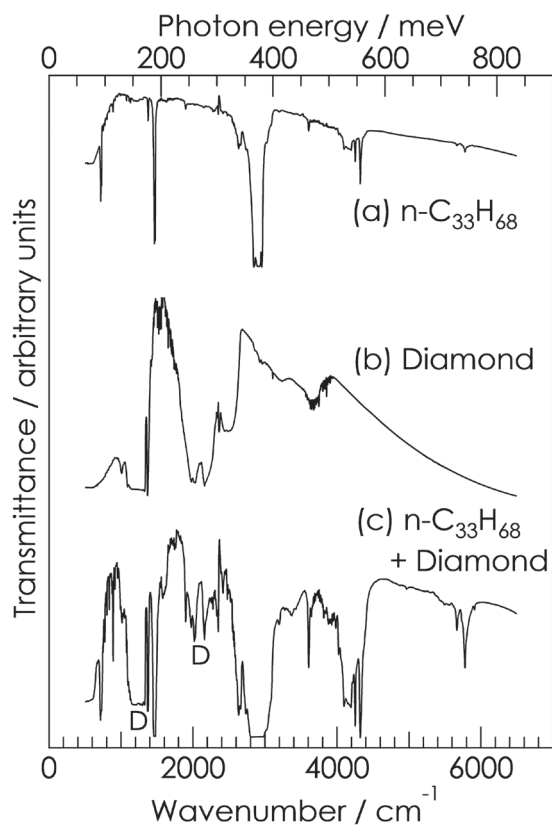


図13. $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ とダイヤモンドの赤外吸収スペクトル.

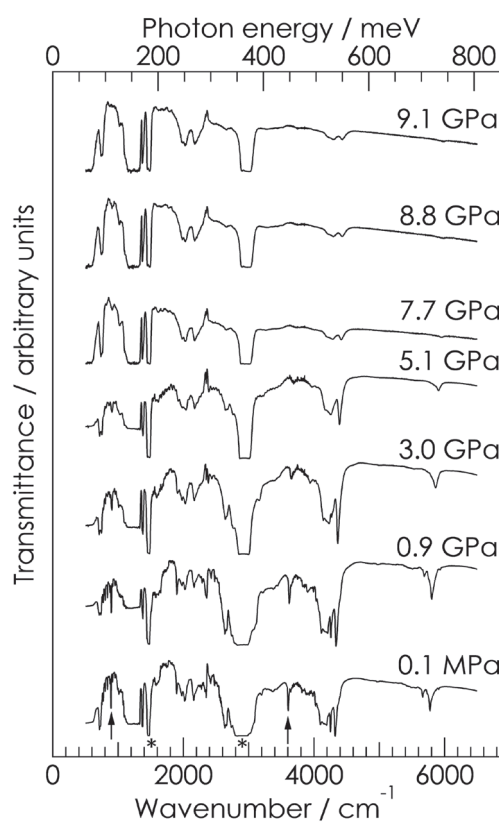


図14. 赤外吸収スペクトルの圧力変化.

連続的に変化し、8 GPaまでには消失していく。これらの結果から約8 GPaで第2の相転移が生じた可能性があるが、これについては、ラマン散乱測定の結果とともに、次節で議論する。

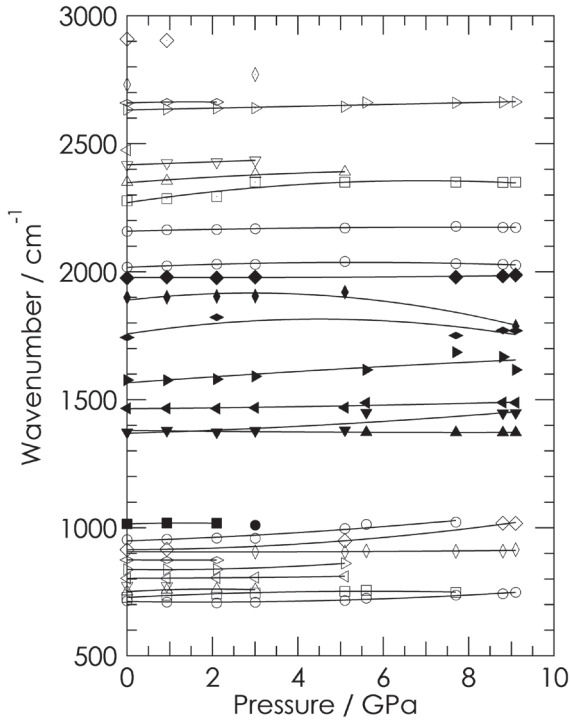


図15. 700 cm⁻¹から3000 cm⁻¹の波数領域における赤外吸収ピークの圧力変化。

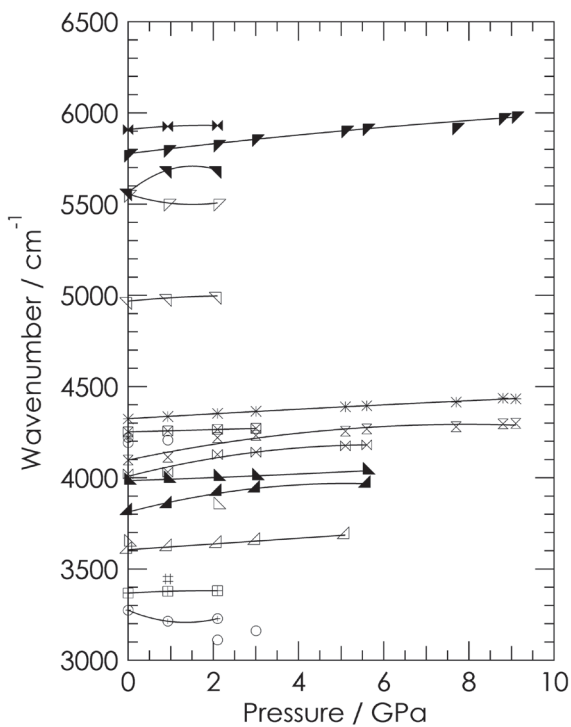


図16. 3000 cm⁻¹から6500 cm⁻¹の波数領域における赤外吸収ピークの圧力変化。

3.3 ラマン散乱測定

図17に、今回得られた各圧力下におけるラマン散乱スペクトルを示す。また、図18には-450 cm⁻¹から450 cm⁻¹までの低波数領域の拡大図を、図19には1350

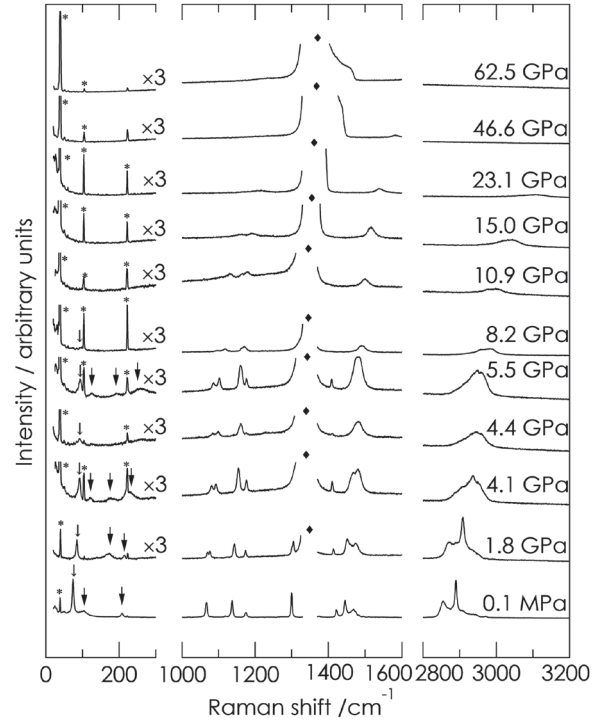


図17. ラマン散乱スペクトルの圧力変化。

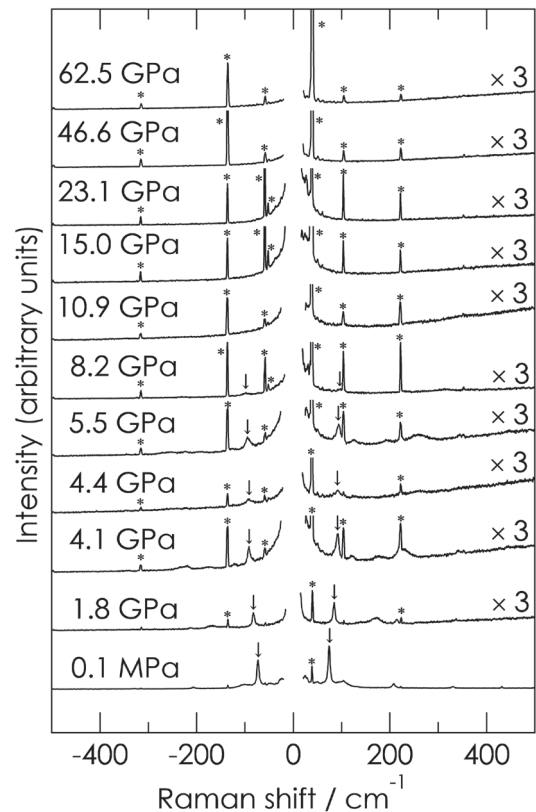


図18. 低波数領域におけるラマン散乱スペクトル。

cm⁻¹ から 1650 cm⁻¹ までの波数領域の拡大図をそれぞれ示す。低波数領域のスペクトルは、他の波数領域に比べて強度が弱いので、強度を 3 倍に拡大して表示している。また、アスタリスク印を付けたピークは、レーザーに含まれる自然放出線で、黒色菱形印を付けたピークは、圧力セルの窓材であるダイヤモンドによる一次のラマン線である。これらのラマン線は強度が強いため、スケールオーバーする場合は、ピークの裾の部分だけを表示している。

0.1 MPa のスペクトルにおける各ラマンピークは、図 11 に示す分子の主要な振動モードに帰属させることができる^[37, 38]。73 cm⁻¹ のピークはアコーディオン振動 (図 11a)、1067 cm⁻¹ のピークは c 軸に沿った骨格振動 (図 11b)、1137 cm⁻¹ のピークは ab 平面内の骨格振動 (図 11c) である。また、1175 cm⁻¹ のピークは横揺れ振動 (図 11d)、1300 cm⁻¹ のピークはひねり振動 (図 11e)、1450 cm⁻¹ 近辺のピークははさみ振動 (図 11f)、2900 cm⁻¹ 近辺のピークは CH₂ 伸縮振動 (図 11g, i) である。

常圧から圧力を増加させると、4.1 GPa を越えたところで、低波数領域に細矢印で示したアコーディオン振動は、ブロードなピークへと変化する。また、図 19 に拡大した 1450 cm⁻¹ 付近のはさみ振動において、黒丸で示した二つのピークは、圧力の増加と共に近づくが、交差はせずに、4.4 GPa 以上の圧力下で一つのピー

クになる。しかし、3.1 節と 3.2 節で述べた、X 線回折と赤外吸収測定の結果では、4 GPa 付近で大きな変化は全く観測できなかった。よって、ここで観測された、4 GPa 付近でのラマンピークのブロードニングやピークの融合は、相転移によるものではないと考える。

さらに圧力を増加すると、全体的にラマンピークがブロードになり、常圧下において 500 cm⁻¹ 以下の領域で見られる細矢印で示したアコーディオンモードや、太矢印で示した骨格振動モードは、8.2 GPa 以上の圧力領域においては消失する。3.2 節で述べた赤外吸収の測定結果においても、常圧で観察できた多くの小さなピークが 8 GPa 以上の圧力下で消失する。また、3.1 節で述べた X 線回折の結果から、加圧直後から 5.3 GPa までは常圧相と高压相が共存した混合相であることが確認できる。これらの結果から、8 GPa では混合相のうち常圧相が消失し、高压相だけになるか、または、さらに別の新しい高压相へ相転移することが予想できる。

8.2 GPa 以上の高い圧力領域になると、ラマン散乱ピークは、全波数領域において強度が弱くなるが、1350 cm⁻¹ から 1650 cm⁻¹ の波数領域を拡大すると、図 19 の矢印で示すように、62.5 GPa まで、はさみ振動のピークをはっきりと確認できる。

圧力誘起による分子乖離が報告されているヨウ素やセレンは、加圧に伴って分子間の結合が強くなり、それにつれて分子内の結合が弱まり、その結果、分子内

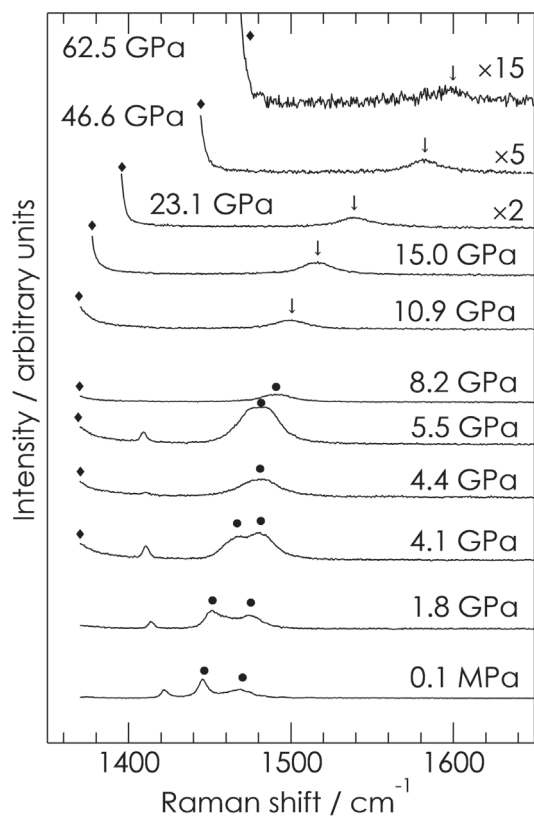


図 19. はさみ振動領域のラマンスペクトル。

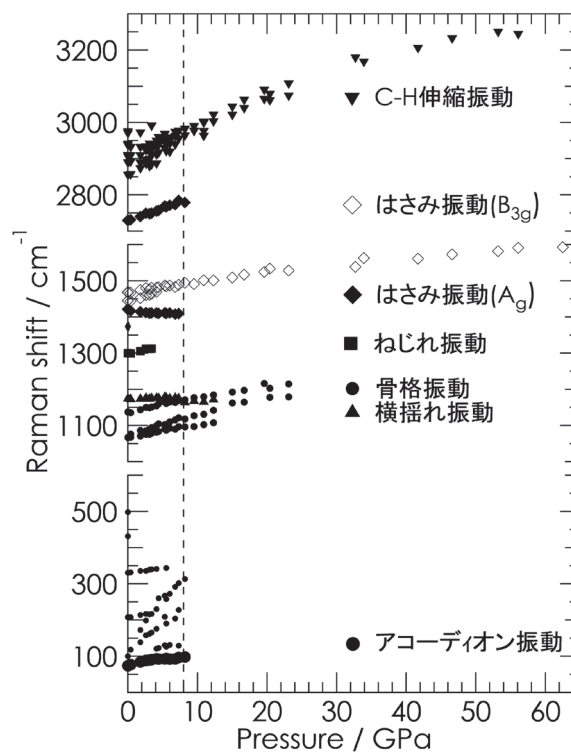


図 20. ラマン振動数の圧力変化。

の振動モードはソフト化する^[6,39]。そこで、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ においても、圧力誘起分子乖離の兆候である分子内振動モードのソフト化について調べてみる。図20に、ラマン振動数の圧力依存性を示す。図20では、はさみ振動(A_g)は、加圧とともに低振動数側へシフトし、これは、 A_g モードのソフト化に見える。しかし、この振動モードは、単分子鎖のはさみ振動モードが結晶中での分子間相互作用によって2つに分裂したうちの一つであり、単位格子中の2本の分子鎖が同位相で動く振動モードである。分子内の結合が弱まれば、単位格子中の2本の分子鎖が逆位相で動くもう一つの振動モード(B_{3g})もソフト化するはずであるが、図20からはその様子がみられない。また、 A_g モード以外の全てのピークは、圧力の増加と共に、高振動数側へシフトしている。従って、62.5 GPaまでのパラフィンのラマン散乱測定においては、ヨウ素やセレンで見られたような金属化あるいは分子乖離に伴う振動モードのソフト化を観測することはできなかった。

全ての実験において、加圧に伴う試料の色の変化を、光学窓であるダイヤモンドを通して光学顕微鏡により目視で確認したが、分子乖離あるいは金属化を示すような、試料の黒色や灰色への色の変化や、金属光沢を見ることはできず、試料は62.5 GPaの圧力下においても透明なままであった。このことから、パラフィンは、62.5 GPaの圧力下まではバンドギャップの大きな絶縁体として存在することが分かる。従って、パラフィン内の炭素-水素の共有結合はかなり安定であり、分子乖離を起こすには、62.5 GPaより高い圧力が必要である。

4. 結論

本研究では鎖状分子からなる有機物の代表であるパラフィンの高圧下の構造と圧力誘起金属化の可能性を調べるために、X線回折測定と赤外吸収測定、ラマン散乱測定をそれぞれ行った。その結果、パラフィンの高圧下の構造について以下に記すことがわかった。加圧すると、0.5 GPaの低い圧力で高圧相が現れ、0.5 GPaから8 GPaまでの圧力領域では、常圧相と高圧相が共存する混合相である。この高圧相の分子形態は常圧相と同じであり、結晶構造は単斜晶系である。混合相における高圧相の割合は圧力の増加とともに増していき、8 GPa以上の圧力領域では、常圧相が消失して高圧相だけになるか、または、結晶構造の変化が生ずるような別の高圧相へ転移する。その後、62.5 GPaまでは、金属化の前駆現象となるようなラマンピークのソフト化は見られず、また、試料表面において金属光沢や、黒色や灰色への色の変化も観察できずに透明なままであったことから、パラフィンは62.5 GPaまでバン

ドギャップの大きな絶縁体として存在することが分かった。従って、パラフィンにおける炭素と水素の共有結合は、かなり安定であるといえる。

謝辞

試料を提供して頂いた福岡大学理学部の安庭宗久教授と、試料の熱処理について助言を頂いた福岡大学理学部の椿原晋介助教に感謝いたします。また、イメージプレートを使用させて頂きました福岡大学理学部の山口敏男教授と、フーリエ変換型赤外分光光度計を使用させて頂きました福岡大学理学部の香野淳教授、ラマン分光装置を利用させて頂きました福岡大学理学部の宮川賢治教授、に感謝致します。本研究の一部は、福岡大学研究推進部からの補助によって行われました。

参考文献

- [1] E. Wigner and H. B. Huntington: *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 764.
- [2] E. Babaev, A. Sudbø and N. W. Ashcroft: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 105301.
- [3] 中村伝: *物理学最前線* **14**, 大槻義彦編 (共立出版, 東京, 1986) p. 69.
- [4] C. S. Zha, Z. Liu and R. J. Hemley: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 146402.
- [5] P. Loubeyre, F. Occelli and P. Dumas: *Phys. Rev.* **B87** (2013) 134101.
- [6] O. Shimomura, K. Takemura and K. Aoki: *High Pressure in Research and Industry*, eds. C. M. Backman, T. Johansson and L. Tegner (Arkitektkopia, Uppsala, 1982) p. 272.
- [7] K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa and M. Onoda: *Nature* **423** (2003) 971.
- [8] K. Shimizu, T. Yamauchi, N. Tamitani, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya and S. Endo: *J. Supercond.* **7** (1994) 921.
- [9] C. Hejny and M. I. McMahon: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184109.
- [10] M. Takumi and K. Nagata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) Suppl. A, 17.
- [11] Y. Ohmasa, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 4766.
- [12] Y. Akahama, M. Kobayashi and H. Kawamura: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 6862.
- [13] H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, H. Yamawaki, M. Sakashita, T. Yamada, K. Honda and T. Le Bihan: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 134106.
- [14] R. M. Martin, G. Lucovsky and K. Hellawell: *Phys.*

- Rev. B **13** (1976) 1383.
- [15] K. Nagata and Y. Miyamoto: *Current Japanese Materials Research* **15**, *High Pressure Research on Solids*, eds. M. Senoo, K. Suito, T. Kobayashi and H. Kubota (Elsevier, Tokyo, 1995) p. 19.
- [16] C. Hejny and M. I. McMahon: *Phys. Rev. Lett* **91** (2003) 215502.
- [17] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 20.
- [18] J. Donohue: *The structures of the elements* (Wiley, New York, 1982) Reprint ed., p. 317.
- [19] A. V. Hippel: *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 372.
- [20] C. W. Bunn: *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 482.
- [21] P. W. Richter and C. W. F. T. Pistorius: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16** (1972) 153.
- [22] W. W. Ley and H. G. Drickamer: *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7257.
- [23] W. W. Ley and H. G. Drickamer: *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7262.
- [24] C. K. Wu and M. Nicol: *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5150.
- [25] C. K. Wu and M. Nicol: *Chem. Phys. Lett.* **24** (1974) 395.
- [26] C. K. Wu and M. Nicol: *Chem. Phys. Lett.* **18** (1973) 83.
- [27] S. L. Wunder: *Macromolecules* **14** (1981) 1024.
- [28] H. Tanaka and T. Takemura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 1001.
- [29] A. E. Smith: *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 2229.
- [30] W. Piesczek, G. R. Strobl and K. Malzahn: *Acta Cryst. B* **30** (1974) 1278.
- [31] R. Keller, W. B. Holzapfel and H. Schulz: *Phys. Rev. B* **16** (1977) 4404.
- [32] R. G. Snyder: *J. Mol. Spectroscopy* **4** (1960) 411.
- [33] R. G. Snyder: *J. Mol. Spectroscopy* **7** (1961) 116.
- [34] 田隅三生: *化学の領域増刊62号 赤外線吸収スペクトル理論と応用 第16集*, 島内武彦, 益子洋一郎, 中西香爾編, (南江堂, 東京, 1965) p. 55.
- [35] B. Ewen, E. W. Fischer, W. Piesczek and G. Strobl: *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 5265.
- [36] 田所宏行: *高分子の構造*, (化学同人, 京都, 1976) p. 275.
- [37] R. F. Schaufele, T. Shimanouchi: *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 3605.
- [38] M. Tasumi, T. Shimanouchi: *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1245.
- [39] K. Aoki, O. Shimomura, S. Minomura, N. Koshizuka and T. Tsushima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 906.