



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Filled ice Ic 水素ハイドレートの低温高圧下における相変化
Author(s)	平井, 寿子; 香川, 慎伍; 田中, 岳彦 他
Citation	低温科学, 71, 173-180
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52370
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_020.pdf



Filled ice Ic 水素ハイドレートの 低温高圧下における相変化

平井 寿子¹⁾, 香川 慎伍¹⁾, 田中 岳彦¹⁾, 松岡 岳洋²⁾,
八木 健彦³⁾, 大石 泰生⁴⁾, 山本 佳孝⁵⁾, 大竹 道香⁵⁾

2012 年 9 月 11 日受付, 2012 年 12 月 24 日受理

水素ハイドレート高圧相 (filled ice Ic 構造) についてダイヤモンドアンビルセルとヘリウム冷凍クライオスタットを用いて低温高圧実験を行った. 温度圧力条件は 5 から 55 GPa および 30 から 300 K である. X線回折によって低温高圧下で filled ice Ic 構造は cubic から tetragonal に相変化し, 両相の存在領域が推定された. また, この tetragonal 構造の軸比は温度圧力に依存して変化することも観察された. これらの結果は第一原理計算によって予測された結果を実験的に検証するものである. Tetragonal 構造形成の誘因はゲスト水素分子の回転モードが無秩序から変化したことによると推測された. さらに, 50 GPa 以上では温度に依存せず別の高圧相の存在が示された.

Lowering symmetry of filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperatures and high pressures

Hisako Hirai¹, Shingo Kagawa¹, Takehiko Tanaka¹, Takahiro Matsuoka²,
Takehiko Yagi³, Yasuo Ohishi⁴, Yoshitaka Yamamoto⁵, Michika Ohtake⁵

Low-temperature and high-pressure experiments were performed with filled ice Ic structure of hydrogen hydrate at the unexplored conditions of 5 to 55 GPa and 30 to 300 K using diamond anvil cells and a helium-refrigeration cryostat. *In-situ* X-ray diffractometry revealed that the cubic filled ice Ic structure transformed to a tetragonal structure at low temperatures and high pressures and the axis ratio of the tetragonal phase changed depending on pressure and temperature. These results were consistent with theoretical predictions determined by first principle calculations. In addition, further change in the lattice parameters was observed from about 45 to 50 GPa, which suggested the existence of a transformation to another high-pressure phase above 50 GPa throughout the temperature region examined. The reason for transforming to the tetragonal structure was inferred; it might be induced due to changes in the vibrational or rotational modes of the hydrogen molecules under low temperature and high pressure.

1. はじめに

元素の宇宙存在度からすると水素と水は最も多く存在する物質であり, その水素と氷からなる水素ハイドレートは太陽系内氷天体や系外惑星・衛星, さらにプロトスターなどに広く存在の可能性が指摘されている^{1,2)}. また, 水素ハイドレートの 1 つ (クラスレート sII) は最近の水素利用技術において, 水素貯蔵媒体として注目さ

れている^{3,4)}. 水素ハイドレートを含むガスハイドレートは色々なゲスト種を内包し多様な相を形成することが知られ⁵⁻¹⁰⁾, ゲストサイズや圧力に依存した相変化のアウトラインが提案されている^{11,2)}. クラスレート構造は水素結合した水分子によりケージ (ホスト) が形成され, そのケージに内包されたゲスト分子や原子によって成り立っている⁵⁾. 高圧になると幾つかのクラスレート構造は filled ice 構造に変化する^{13,14)}. これらのハイド

1) 愛媛大学 GRC

2) 阪大極限センター

3) 東大物性研

4) JASRI

5) AIST

¹ Geodynamics Research Center, Ehime University

² KYOKUGEN, Osaka University

³ Institute for Solid State Physics, Tokyo University

⁴ Japan Association of Synchrotron Radiation Institution

⁵ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

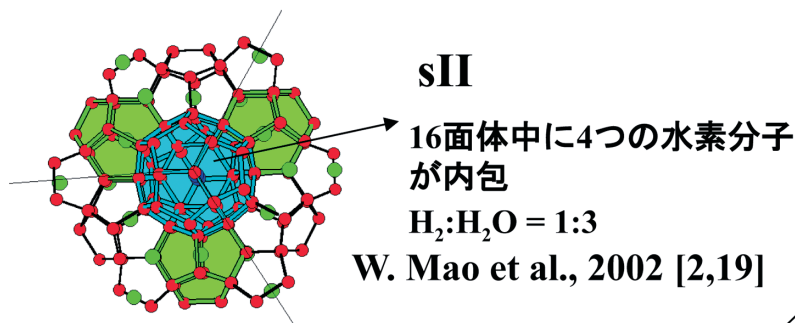
レート構造の結晶学データは報告された実験を基にまとめられている¹⁵⁾.

水素ハイドレートには従来3つの相が知られている(図1). 1つはクラスレート(sII)で²⁾, 他は2つのfilled ice構造である^{16,17)}. sIIはよく知られているように16個の12面体と8個の16面体よりなる. かつては平衡実験データより生成は指摘されているものの¹⁸⁾, 水素分子はサイズが小さいためクラスレート構造は形成されないと考えられてきたが, 近年, 低温下で4つの水素分子がクラスターを作り16面体を占有することにより, クラスレートsII構造が形成されることが明らかとなった^{2,19)}. filled ice構造とは水の多形をホストとして, そ

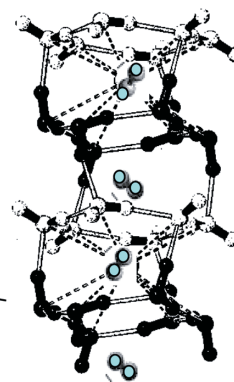
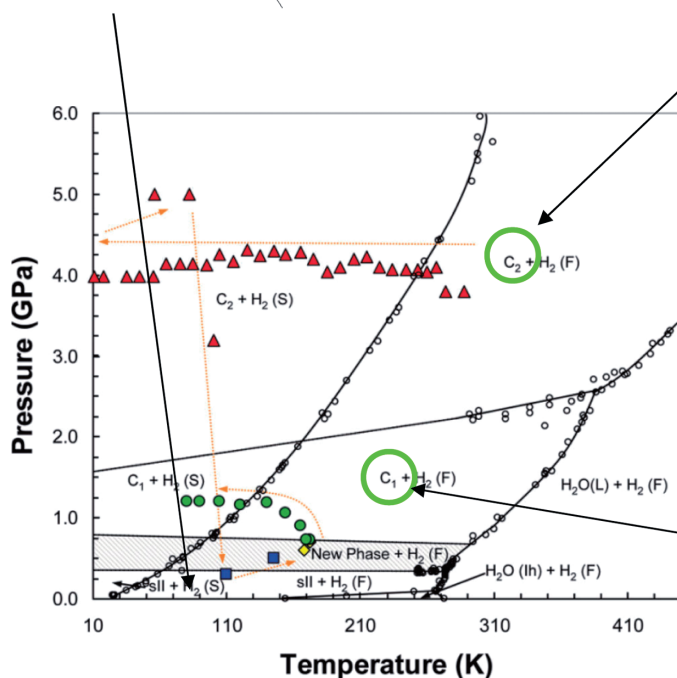
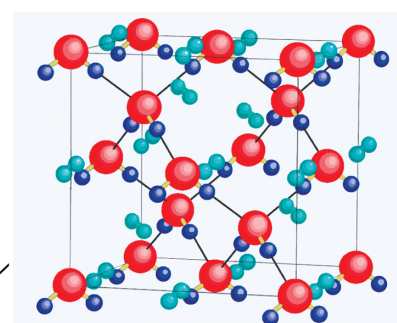
の間隙に水素分子が取り込まれた構造である. 水素ハイドレートには氷IIをホストとするfilled iceII (C1 (compound1) と名づけられている)と氷Icをホストとするfilled ice Ic (C2 (compound2))とが存在する^{16,17)}. C1はヘリウムもこの構造を形成することが報告されている²⁰⁾. C2は氷VIIの片方の氷のサブセルを無秩序に回転している水素分子で置き換えたような構造ととらえることができる. そのため, $H_2:H_2O$ は1:1であり, C1のそれは1:6である. C1は室温下で約0.9 GPaで生成し, 2.5 GPa以上でC2に相変化する. 本研究ではこのC2を取り扱う.

室温下におけるfilled ice Ic構造水素ハイドレート

クラスレート構造



filled ice 構造



W. Vos et al., 1993, 1996 [16,17]

図1：水素ハイドレートの構造モデルと従来報告された存在領域

Fig.1 : Illustrations of structural models of three hydrogen hydrates and their stable regions reported previously²⁵⁾.

(以後, HH-C2 と記す) に関しては多くの研究がなされて, 興味ある現象が報告された. たとえば HH-C2 は少なくとも 90 GPa 以上まで (室温下で) 存続し, 約 40 GPa で構造変化が起きることや特異的な相互作用が働いていること, またその同位体効果が報告された²¹⁻²³⁾. 一方, 低温高圧下の挙動に関する報告は以下の 2 つ以外にはなく極めて限られたものであった^{24,25)}. 1 つは, 一連の相変化 ($sII \rightarrow C1 \rightarrow C2$), すなわち, クラスレートから filled ice への変化が低温下で起きることは予測されていたが^{26,27)}, 実験的に直接観察した報告はなかったが, この変化が X 線回折 (XRD) によって, >125 K, <5.5 GPa の条件で確かめられた²⁴⁾. 他は近年, 5 GPa 以下でさらに低温領域約 10 K まで実験が行われ, C1 は 1 GPa で 80 K まで存続すること, C2 は 4 GPa で 11 K まで存続すること, そして, HH-C1 と sII の間の狭い圧力範囲に新たな低温相の存在が報告された²⁵⁾. このように低温下における 5 GPa 以下の相変化は明らかにされてきたが, 5 GPa 以上の圧力領域では実験的研究はなされていなかった.

HH-C2 は基本構造が氷 Ic であるため, Vos et al の報告^{16,17)} 以来 cubic と考えられていた. しかし, 最近第 1 原理計算による理論研究によって, 低温高圧下で cubic から tetragonal に相転移すること, そして, tetragonal の性質は圧力, 温度に依存して変化することが予測された²⁸⁾. しかし, このことは実験的に検証されていなかった.

本研究では水素ハイドレートの未だ研究されていない 5 GPa 以上の低温高圧領域での相変化を探索すること, 理論予測された tetragonal 相の存在を実験的に見出すこと, そしてその tetragonal 相の存在領域を調べることが目的として低温高圧実験を行った.

2. 実験方法

圧力発生には BeCu 製のクランプ式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を, 低温発生にはヘリウム冷凍クライオスタットを用いた. アンビルのキュレット径は 250 と 350 μm で, ガスケットは水素との反応を避けるため

Re を用いた. 圧力測定はルビー蛍光法とダイヤモンド法²⁹⁾ を併用した. 温度測定は予めキャリブレーションした Si 半導体温度計や熱電対を用いた. 圧力の制御はメンブレンを用いて He ガス圧により行った. 本実験の圧力範囲は 5 から 55 GPa, 温度範囲は 30 から 300 K である. 良質の XRD パターンを得るため幾つかの試料では CO_2 レーザーによる試料のアニールをおこなった. 試料水素ハイドレートはガス詰め法によって合成した. 超純水と圧力マーカーのルビーボールと気泡を DAC 試料室に入れ, これをガス詰装置にいれ, 気泡部分を 150 MPa に加圧した超臨界水素流体と置換させた. 水と水素流体の体積比は約 60:40 から 70:30 で, C2 に対しては水成分が多くなり, C2 形成後には過剰の水が氷 VII (室温) あるいは氷 VIII (低温) として存在することになる. 図 2 はガス詰直後と圧力を制御させながら室温下で C1 と C2 が形成される過程を示している.

評価は放射光を用いた X 線回折法 (SPring-8 BL10XU) によっておこなった. 回折パターンはイメージングプレートで 2 次元パターンを得, IP Analyzer³⁰⁾ で 1 次元化し, フィッティングソフト (FITYK) を用いてピーク分離した. 5 試料を用いて低温高圧領域の 11 のパスで実験を行った (図 3).

3. 実験結果

図 4 は室温下 6.5 から 46.6 GPa までの (図 3 パス ①) XRD パターンの圧力依存の変化である. 20 GPa 以下ではすべての回折線は cubic の HH-C2 (以下 cubic HH-C2 と記す) 及び氷 VII として説明できる. 20 GPa 以上で cubic 構造の 220 の回折線が高角側にショルダーを持ち始め, 圧力の上昇に伴ってスプリットの量が増え明瞭になる. これらの回折線は tetragonal 構造の 202 と 220 として指数付けできる. また 25 GPa 以上では cubic 構造の 311, 400, 331 にダブルレットの回折線が観察され始め, これらは tetragonal 構造の 311 と 113, 400 と 004, 331 と 313 として指数付けできる. 一方 111 はスプリットしない. スプリットの程度は圧力の上昇に従って大きくなり, 34.7 から 36.9 GPa で最大と

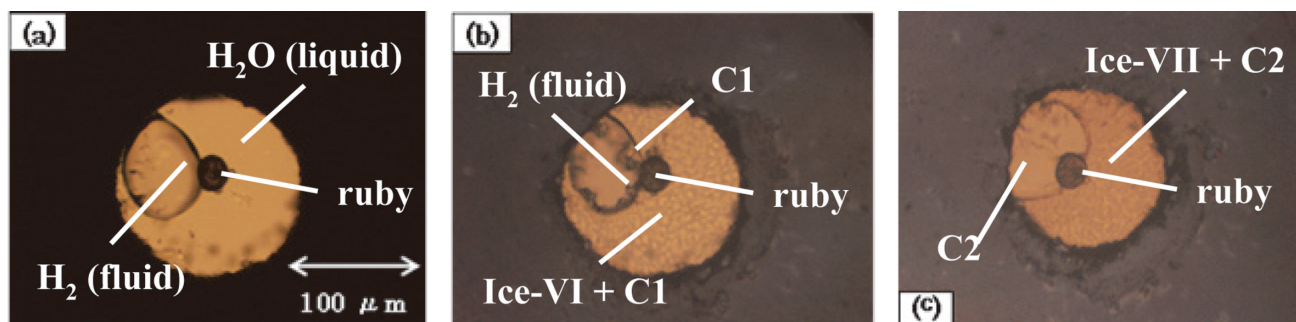


図 2 : DAC 内試料の状態, いずれも室温. a : ガス詰め直後, b : 1.5 GPa, c : 4.5 GPa

Fig.2 : Optical micrographs showing sample rooms at room temperature. a : after gas loading, b: 1.5 GPa, c: 4.5 GPa.

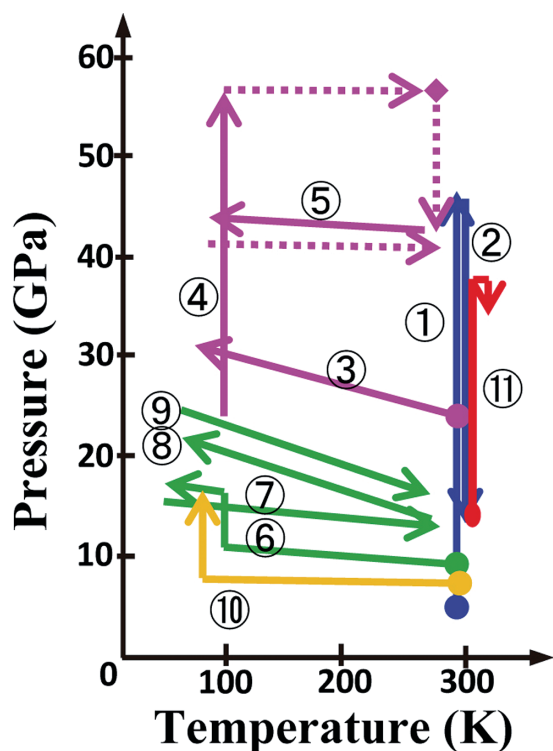


図3：実験パス 色の違いは試料の違いを示す。

Fig.3 : Experimental paths. Eleven paths were performed for five samples. Different colors indicate different samples used. Along the dotted lines XRD measurements were not made.

なる。その後減少し、45.0 から 46.6 GPa ではほとんどスプリットは見えなくなる。一方これらの圧力で 111 のピークの形が非対称となってくるのが観察される。減圧させていくとスプリットは 45 GPa から 20 GPa まで観察され、20 GPa 以下ではスプリットは閉じ、cubic の回折パターンに戻る。スプリットとその閉じは圧力上昇と下降に対してリバシブルに起きた。我々の以前の室温下 80 GPa までの実験では、220 の同様のスプリットが 40 GPa で、111 のスプリットが 60 GPa 以上で観察されていたが、その実験では回折線の数が少なく対称性は決めることはできなかった²¹⁾。本実験の室温では 50 GPa までの測定であるが、この結果は以前の結果と実験範囲内で調和的である。代表的なスプリットした回折線のピーク分離を図 5 に示す。cubic のシングルピークがダブルレットになっているのが明瞭に示されている。

図 6 左は 100 K において圧力を 24.5 から 55.5 GPa まで上昇させた過程（図 3 パス④）での XRD パターンの変化である。220, 311, 400 の回折線は 24.5 GPa でスプリットしており、42 GPa でその量は最大に達し、その後閉じ始め 48.9 GPa と 55.5 GPa ではほとんど評価できないほどになる。また、この時 111 は非対称になる。約 48.9 GPa 以上の変化は、300 K において観察されたと同様に別の高圧力相への相転移を示唆している。次に圧力を大体固定して温度を 270 から 74 K（図 3 パス⑧）まで下げると、220 と 311 の回折線が 170 K 以下でスプリットを始め、74 K までスプリットは拡大する。

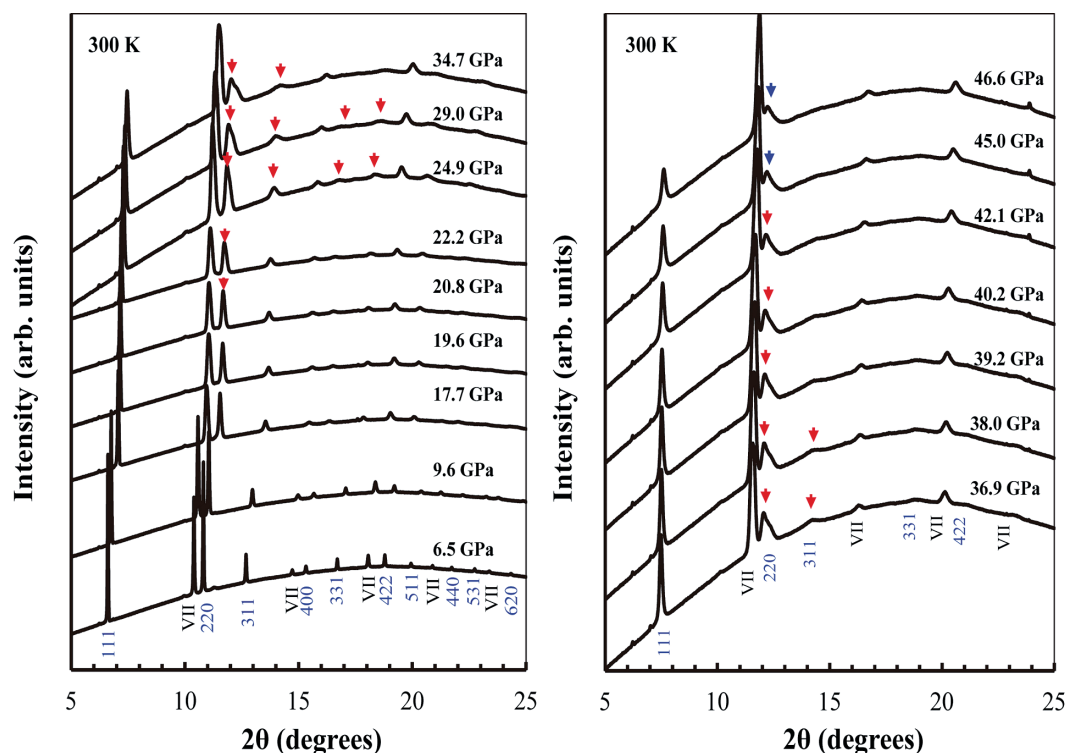


図4：300 K における XRD パターンの圧力変化。赤と青の矢印はそれぞれスプリットした tetragonal 相の回折線と高圧相の回折線を示す。

Fig.4 : Changes in XRD patterns with pressures from 6.5 to 46.6 GPa at 300 K. Red arrows show the splitting diffraction lines of the tetragonal phase and blue arrows show those of the HP-phase.

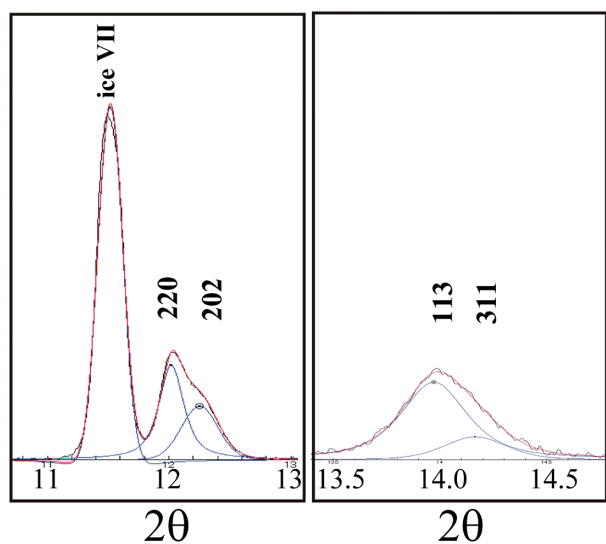


図5：ピーク分離の例。左：220 (34.7 GPa, 300K), 右：311 (24.9 GPa, 300K)

Fig.5 : Peak fitting of the split 220 and 311 peaks at 34.7 GPa and 300 K (left) and at 24.9 GPa and 300 K (right).

温度を84 から300 Kまで上昇させると(図3パス⑨) スプリットは約250 Kまで観察され, 250 K以上では閉じ, cubicのパターンとなった(図6右). 圧力約41 GPaで温度を300 から90 K(図3パス⑤)まで下げる

過程では, すべてのパターンにおいてスプリットが観察され, 一方, 圧力7 GPaで温度を300 から30 K(図3パス⑩)まで下げた過程ではすべてのパターンでスプリットは観察されず, cubicのパターンであった. 84 Kでは10 GPa以上でスプリットが観察され, この圧力以上で相変化が示された. 観察された相変化をまとめると, 図7のようになる.

ピーク分離して得られたd値から格子定数を求め, その圧力変化を300 Kと100 Kについて示す(図8). 300 Kでは20 GPa以下はHH-C2はcubicとして(cubic HH-C2), 20 GPa以上ではtetragonal (tetra HH-C2)として同定された(図8上). cubicの一つの軸が伸びtetragonalになっているが, a軸とc軸の圧力変化が異なり, これは軸比が圧力によって変化することを示している. 図はc軸の方が圧縮率が低い, すなわち縮みにくい構造になっていることを示している. 300 Kで観察された格子定数変化や軸比変化は45 GPaまでは, 理論予測された変化とよく一致した²⁸⁾. 20 GPaでのcubicからtetragonalへの構造変化において, 本実験のデータ点数や測定精度からは体積変化の飛びは観察されず連続的であり, この変化は2次の相転移の可能性を示唆している. 100 Kではtetragonal構造への相変

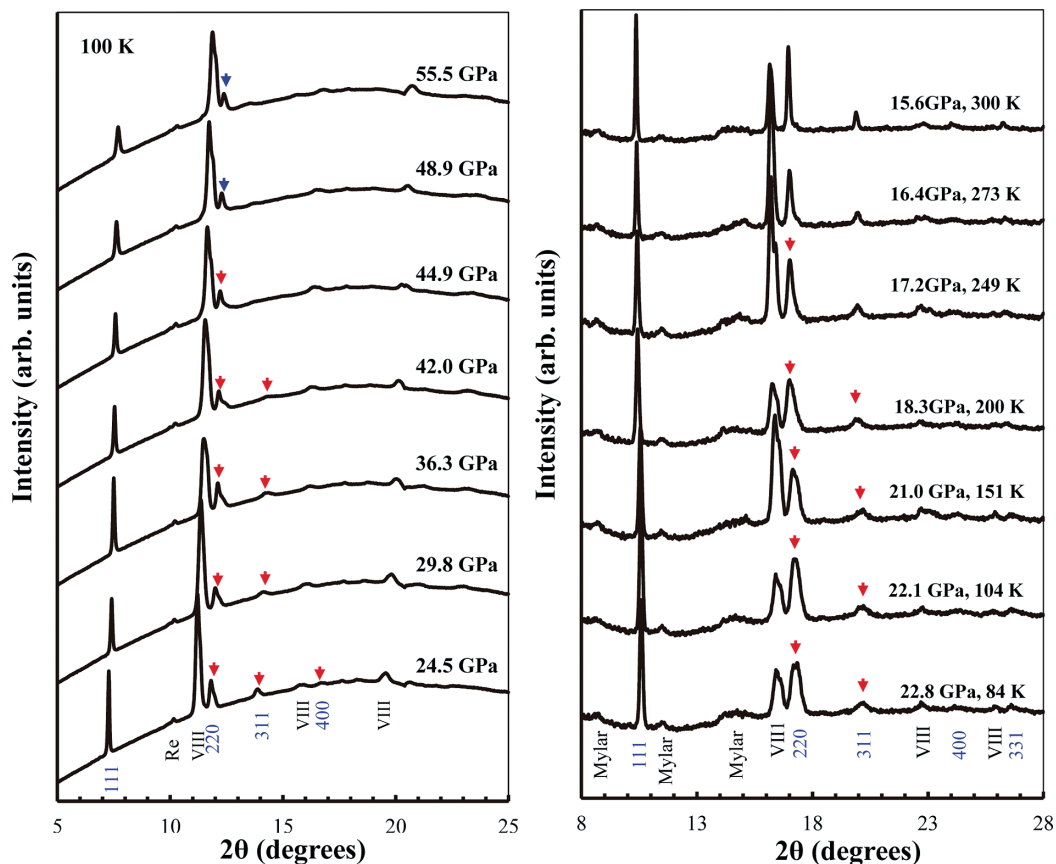


図6：左：100 KにおけるXRDパターンの圧力変化. 右：XRDパターンの温度変化. 赤と青の矢印は図4のそれと同じ.

Fig.6 : (left) Changes in XRD patterns with pressure from 24.5 to 55.5 GPa at 100 K. (right) Changes in XRD patterns with increasing temperature from 84 to 300 K. Red and blue arrows are similar to those in figure 4.

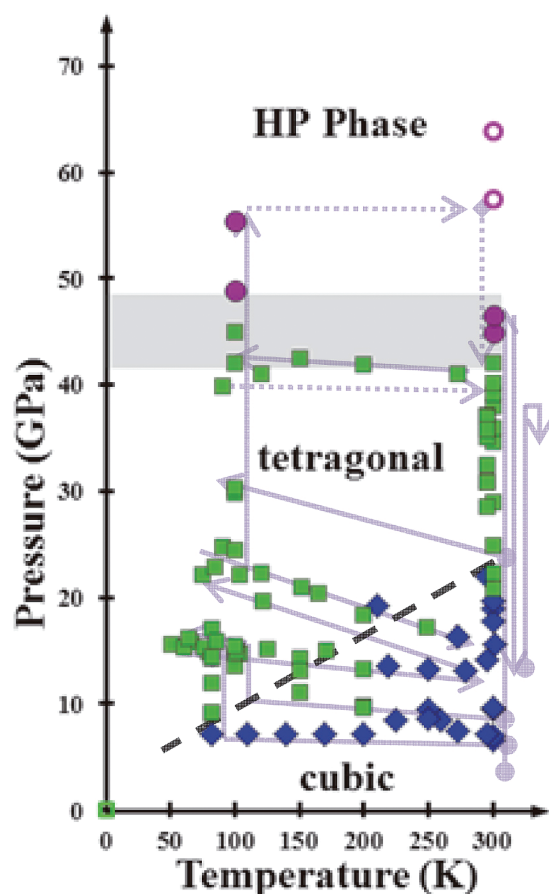


図7：相変化のまとめ．青菱形，緑四角，ピンク丸印はそれぞれ，cubic，tetragonal および高压相を示す．

Fig.7 : Summary of phase changes incorporating all experimental data. The solid blue rhombuses, green squares, and pink circles indicate the cubic, tetragonal, and high-pressure phases, respectively. The open pink circles indicate the high-pressure phase reported previously²¹⁾. The open green square at 0 K indicates the calculated tetragonal phase²⁸⁾.

化はより低い圧力で始まり，c 軸の圧縮率がa 軸より小さいことは 300 K と同じであった（図 8 下）．理論計算は 300 と 0 K においてしかなされていなかったが，実験結果は 55 GPa までは基本的には理論計算と調和的であった．a 軸と c 軸に分離した格子定数が 55 GPa で再び一致してくることが図 8 にも現れている．55 GPa 以上の相に関しては後で述べる．

4. 考察

観察されたすべての実験データから，filled ice Ic は低温高压下で tetragonal 相 (tetra HH-C2) に相変化すること，そして，図 7 に示すようにこの tetragonal 相は広い低温高压領域に安定して分布することが明らかとなった．cubic 相 (cubic HH-C2) と tetragonal 相 (tetra HH-C2) の分布から両相の境界は図 7 上の点線で示すようにおおむね 300 K では約 20 GPa，200K では約 15 GPa，100K では約 10 GPa を通ると推定され

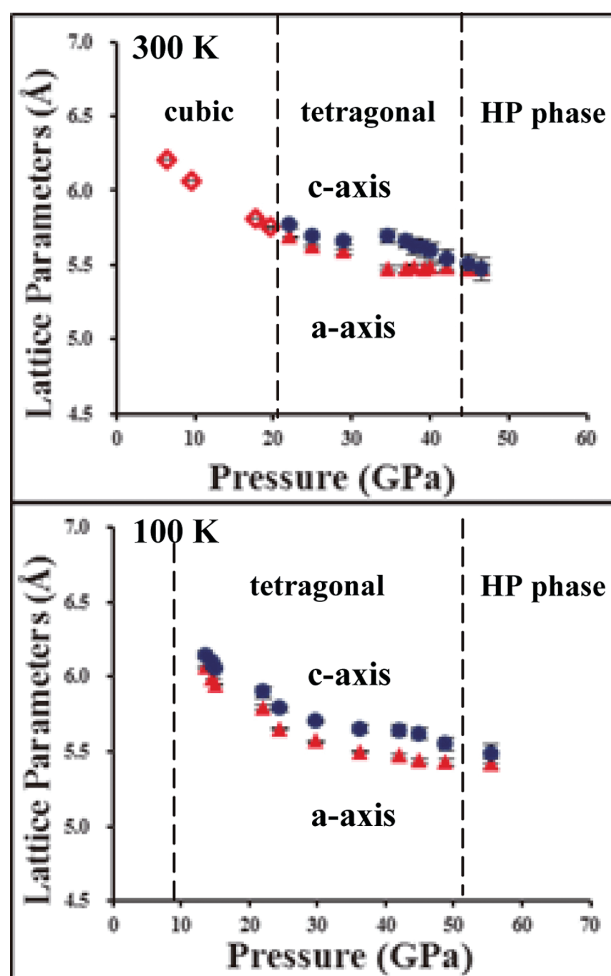


図8：300 K（上）と 100 K（下）における格子定数変化．

Fig.8 : Variation of lattice parameters with pressure change at 300 K (top) and 100 K (bottom).

た．また，観察された格子定数や軸比の圧力変化は 45 GPa 以下では理論計算とよい一致を示した．従って，本研究結果は理論予測を実験的に検証したといえることができる．

50 GPa 以上では本実験結果は理論計算結果と異なった．本実験では a 軸と c 軸の長さが，300 K では約 45 GPa で，100 K では 50 GPa で再び同程度になった．一方，理論計算では a 軸と c 軸の違いが約 20 GPa で始まり，圧力とともに次第に差が大きくなり，55 GPa 以上では大きく離れていく．この格子定数は同じ tetragonal 構造として計算されている²⁸⁾．本実験で 45 から 50 GPa で観察された格子定数の同一化は，理論計算で示されるような同じ tetragonal 構造内での軸変化と見るより²⁸⁾，別の高压相への転移の始まりを示していると，以下に述べる結果から考えられる．以前の室温下 80 GPa までの実験では，同様な 220 回折線の高角側へのスプリットを約 40 GPa で観察し，このスプリットは約 50 GPa で一旦閉じ，55 GPa 以上で再び低角側にスプリットし，60 GPa 以上で 111 がスプリットすることを観察している²¹⁾．この実験結果は明瞭に室温 50 GPa 以

上で別の高圧相が存在することを示している。従って、本実験の 45 から 50 GPa で観察された結果はこの高圧相への転移の始まりに相当すると考えられる。本実験条件は 50 GPa 以下であり、この高圧相と tetragonal 相 (tetra HH-C2) との境界を正確に決定することはできなかった。この高圧相の構造に関しては明らかにされていないが、水素結合対称化に関連した構造と想像される。

Tetragonal 相 (tetra HH-C2) 形成の原因について以下のように解釈される。以前の我々の実験では、40 GPa になって観察され始めた XRD の変化 (220 のスプリット) をフレームワークの水素結合対称化に関連するものと解釈した。この根拠は cubic としての格子定数から算出した酸素-酸素間距離に基づくもので、実験的に原子位置を決めたものではない²¹⁾。しかし、本実験で同様の XRD の変化が 300 K では 20 GPa で、200 K では 15 GPa で、100 K では 10 GPa で観察された。もし、この変化が水素結合対称化によってもたらされるものであれば、水素結合対称化が低温下では 10 GPa という低い圧力で起きることになる。しかしながら、このような低温では酸素-酸素間距離は対称化が期待される距離³¹⁾よりずっと長くなってしまふ。従って、tetragonal 相 (tetra HH-C2) の形成には別のより妥当な説明が必要と考えられる。cubic HH-C2 構造中での水素分子の振動モードは常温下では無秩序回転状態にあるとされている¹⁶⁾。しかし、この振動あるいは回転モードが低温高圧下で変化することは十分ありうることである。そのような回転モードの変化 (秩序化) が cubic 格子の変形を誘起し、tetra HH-C2 が形成されたと解釈することができる。

5. おわりに

本稿の作成中に本稿で述べた実験による研究と理論計算による研究²⁸⁾とがほぼ同時に Journal of Chemical Physics に公表された^{32,33)}。理論計算によって tetragonal 構造は水素分子の秩序化であることが示されている。実験屋としての次の課題はラマン分光などによる秩序化の実験的検証や、中性子回折実験による tetragonal 構造の詳細を決定することであり、さらなる理論計算も必要と考えられる。

参考文献

1. A. Sandford, L. J. Allamandola, and T. R. Geballe, *Science*, **262**, 400 (1993).
2. W. L. Mao, Ho-k. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao, *Science*, **297**, 2247 (2002).
3. V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, Ho-k. Mao, and R. Hemley, *Chem. Rev.*, **107**, 4133 (2007).
4. H. Lee, J. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, *Nature*, **434**, 743 (2005).
5. E. D. Sloan and K. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases* 3rd ed, (Taylor & Francis, London, New York, 2008) pp.45, 257, 320, and 537.
6. J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, and B. M. Powell, *Nature*, **325**, 135 (1987).
7. J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, S. A. Belmonte, D. R. Allan, D. D. Klug, J. S. Tse, and Y. P. Handa, *Nature*, **410**, 661 (2001).
8. A. V. Kurnosov, A. Y. Manakov, V. Y. Komarov, V. I. Voronin, A. E. Teplykh, and Y. A. Dyadin, *Dokl. Phys. Chem.*, **381**, 303 (2001).
9. H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Chem. Phys.* **115**, 7066 (2001).
10. H. Hirai, Y. Uchihara, Y. Nishimura, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11089 (2002).
11. H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solid*, **65**, 1555 (2004).
12. R. J. Nelmes, D. D. Klug, J. S. Tse, S. Desgreniers, and J. S. Loveday, *Canadian J. Phys.*, **81**, 539 (2003).
13. J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, D. D. Klug, and J. S. Tse, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215501 (2001).
14. H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *Phys. Rev. B*, **68**, 172102 (2003).
15. J. S. Loveday and R. J. Nelmes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 937 (2008).
16. W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3150 (1993).
17. W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 524 (1996).
18. Y. A. Dyadin, E. G. Larionov, A. Y. Manakov, F. V. Zhurko, E. Y. Aladko, T. V. Mikina, and V. Y. Komarov, *Mendeleev Communications*, **9**, 209 (1999).
19. K. A. Lokshin, Y. Zhao, D. He, W. L. Mao, Ho-K. Mao, R. J. Hemley, M. V. Lobanov, and M. Greenblatt, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 125503 (2004).
20. D. Londono, W. F. Kuhs, and J. L. Finney, *Nature*, **332**, 141 (1988).
21. S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Chem. Phys.*, **129**, 224505 (2008).
22. S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 1324 (2010).
23. S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *Phys. Rev. B*, **83**, 144101 (2011).
24. H. Hirai, A. Umeda, T. Fujii, S. Machida, A. Shinozaki, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, Abstract MR43A-2114 presented at AGU fall meeting, San Francisco, USA, 5-9 December, 2011.
25. T. A. Strobel, M. Somayazulu, and R. J. Hemley, *J. Phys. Chem., C* **115**, 4898 (2011).
26. W. L. Mao and Ho-k. Mao, *PNAS*, **101**, 708 (2004).

27. K. A. Lokshin and Y. Zhao, Appl. Phys. Lett., **88**, 131909 (2006).
28. J. Zhang, J. Kuo, and T. Iitaka, Abstract SMP057-16 presented at JpGU Meeting 2010, Chiba, Japan, 23-28 My, 2010.
29. Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys., **96**, 3748 (2004).
30. 瀬戸雄介, 浜根大輔, 永井隆哉, 佐多永吉, 高圧力の科学と技術, **20**, 269 (2010).
31. P. Pruzan, J. Mol. Struct., **322**, 279 (1994).
32. H. Hirai, S. Kagawa, T. Tanaka, T. Matsuoka, T. Yagi, Y. Ohishi, S. Nakano, Y. Yamamoto, and T. Irifune, J. Chem. Phys. **137**, 074505 (2012).
33. J. Zhang, J-L Kuo, and T. Iitaka, J. Chem. Phys. **137**, 084505 (2012).