

特集「氷物性と新しい物質科学」

メタンハイドレートの高圧安定性と 氷惑星内部の状態の推定

町田真一¹, 平井寿子¹

(要旨) ダイヤモンドアンビルセルを用いて、圧力86 GPaまでの惑星深部条件下でメタンハイドレートの合成を行い、さらに合成された試料をレーザーを使ってそのまま加熱する実験を行った。試料のその場X線回折およびその場Raman分光の結果からは、巨大惑星内部の超高圧力下でのみ安定な、メタンハイドレートの新しい構造が発見された。この構造は、メタンを取り巻く格子をつくるホストの水分子間の水素結合が対称化したことで形成された可能性がある。さらに圧力10 GPaでの試料のレーザー加熱により、メタンハイドレートが2000K程度で分解、溶融することが観察され、天王星や海王星の内部ではメタンや水が高温高圧流体で存在している可能性が示された。

1. メタンハイドレートと 惑星物質科学

メタンハイドレートは「燃える氷」とも呼ばれている物質で、次世代のエネルギー資源としてその有効利用が期待されている。一方で、ハイドレート中に含まれるメタンは高い温室効果を持つガスである。地球上では、プレートの沈み込み帯の陸側斜面の海洋底や、またシベリアやアラスカの永久凍土に存在している[1]。このメタンハイドレートが地球の創生以来、大規模な環境変動に関わってきたことが明らかとなりつつある[2]。

またメタンハイドレートは、太陽系の外惑星やその衛星の主要な構成成分の一つとも考えられている。木星の衛星であるタイタンでは、内部にメタンハイドレート層の存在が推定されており、このメタンハイドレートがタイタン大気中のメタンガスの供給源である可能性が高い[3]。海王星や天王星などの氷惑星では、探査機や分光学的手法、理論計算などから、内部構造や構成成分が推定されており、外側から順に、水素・ヘリウム・メタンからなる大気、水・メタン・アンモニ

アからなる氷マントル、岩石あるいは金属からなる核によって惑星が構成されると考えられている[4]。氷マントルにメタンハイドレートが存在する可能性があるが、各層でこれらの構成成分がどのような状態にあるか、実験的検証は極めて限られている[5]。従って、氷惑星内部の構造やその進化を推定するため、高温高圧下における、メタンハイドレートなど水-メタン系物質の状態を調べることが必要である。

メタンハイドレートの高圧下での性質は、近年精力的に研究されてきており、様々な新しい結晶構造が明らかとなっている。メタンハイドレートは、cubicの構造Iが1 GPaまで存在し、1 GPaで水成分の放出を伴ってhexagonalの構造Hに転移した後、2 GPaでさらに水成分を放出してorthorhombicのfilled ice Ih構造(Filled Ice Ih Structure; FIIhS)に転移する[3,6,7]。このFIIhSは実験では40 GPaまで存続することが報告されている[5,8,9]。また第一原理を用いた理論計算では、FIIhSが100 GPaまで存続することが予測されており、さらに、ホスト水分子で水素結合対称化が起こることが示唆されている[10]。しかしながら、氷惑星内部でも特に重要な条件である、圧力40 GPa以上での実験結果は皆無である。このために40 GPa以上でFIIhSが

1. 筑波大学大学院生命環境科学研究科

存続するか、氷とメタンに分解するか、あるいは新たな高圧下の構造へ転移するのか、第一原理計算による理論的予言を実験的に評価することが大きな課題であった。

メタンハイドレートは、ガスハイドレートと呼ばれる、様々なガス分子と水分子とがつく分子間化合物の一種である。ゲストと言われるガス分子のサイズが4.5Å以下のガスハイドレートに関して、圧力とゲストサイズに依存した構造変化のアウトラインがまとめられている[9]。このうちでも同じようなゲストサイズの、アルゴンからメタンまでのガスハイドレートは、初期や中間の構造は異なるが、一般にFIIhSに変化する。これらのFIIhSは、アルゴン、クリプトン、窒素ハイドレートの場合には6.5 GPa以下で分解してしまうが、メタンハイドレートのみが40 GPaという超高压まで安定である。しかしながら、このメタンに特異な超高压下での安定性の理由が、まだ説明できていない。近年、水素ハイドレートの研究で、圧力0.2～0.3 GPa、温度240～249Kの条件でcubicの構造IIが生成されることが報告された[11]。そして、この構造IIの比較的高温での安定性が、ゲスト水素分子と宿主水分子との間の相互作用の増加によってもたらされている可能性が示されている。メタンハイドレートの場合も同様に、ゲスト-宿主間、あるいはゲスト-ゲスト間で引力的な分子間相互作用が生じ、この相互作用が超高压での特異な安定性をもたらしている可能性がある[12]。

本稿ではまず、0.2 GPaから86 GPaまでの、室温における高圧実験より明らかとなった、メタンハイドレートの結晶構造変化について述べる。次いでメタン分子の分子内振動から、FIIhS型メタンハイドレート内で生じる分子間相互作用を検討し、その高圧安定性をもたらしている理由について述べる。さらに、氷惑星内部の温度圧力条件を考慮して、圧力10 GPaで行ったメタンハイドレートのレーザー加熱実験について述べる。

2. 高圧実験

2.1 実験方法

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力測定はルビー蛍光法によった。出発物質のメタンハイドレートは、界面接触法（合成条件：15 MPa、 -2°C ）で作成された粉末試料を用いた。試料を分解させて、ケージ中から放出されたメタンの質量を求める燃焼法による結果や、X線回折の強度から、この試料のケージ占有率はほぼ100%であることを確認した。ダイヤモンドアンビルセルへの試料充填は、液体窒素で冷却した容器内で行った。充填後、加圧した試料の評価には顕微鏡観察、粉末X線回折、Raman分光を用いた。X線回折は高エネルギー加速器研究機構の放射光（BL18C, BL13A）を用いて行った。Raman分光は514.5nmを励起波長としたArイオンレーザーを用いた。室温下における実験は、これまで5回の実験を行い再現性を確認した。その結果、同様の高圧相転移が同じ圧力で観察されている。加熱実験は室温の実験とは独立に行った。目標温度によってヒートガンおよびNd:YAGレーザー（波長：1.064 μm ）を使い分けた。既に高圧の試料に対して、ヒートガンでは500K程度、レーザーでは2000K程度まで加熱を行った。

2.2 結晶構造変化

図1にメタンハイドレートの室温高圧下での代表的な顕微鏡写真を示す。2 GPaで構造HからFIIhSに転移した後、顕微鏡観察下において、変化は観察されなかった。図2(a)は圧力変化に応じたX線回折パターンである。5.0 GPaではメタンハイドレートFIIhSの典型的なパターンと、構造相転移の際に化学組成が変わることにより、ハイドレートから放出された H_2O 成分が形成する、氷VIIのパターンが観察された。加圧に従い、FIIhSの回折線は弱くブロードになるが、40 GPaまでパターンは存続している。そのd値は、圧縮によって単調に減少している。41.5 GPaで、FIIhSの

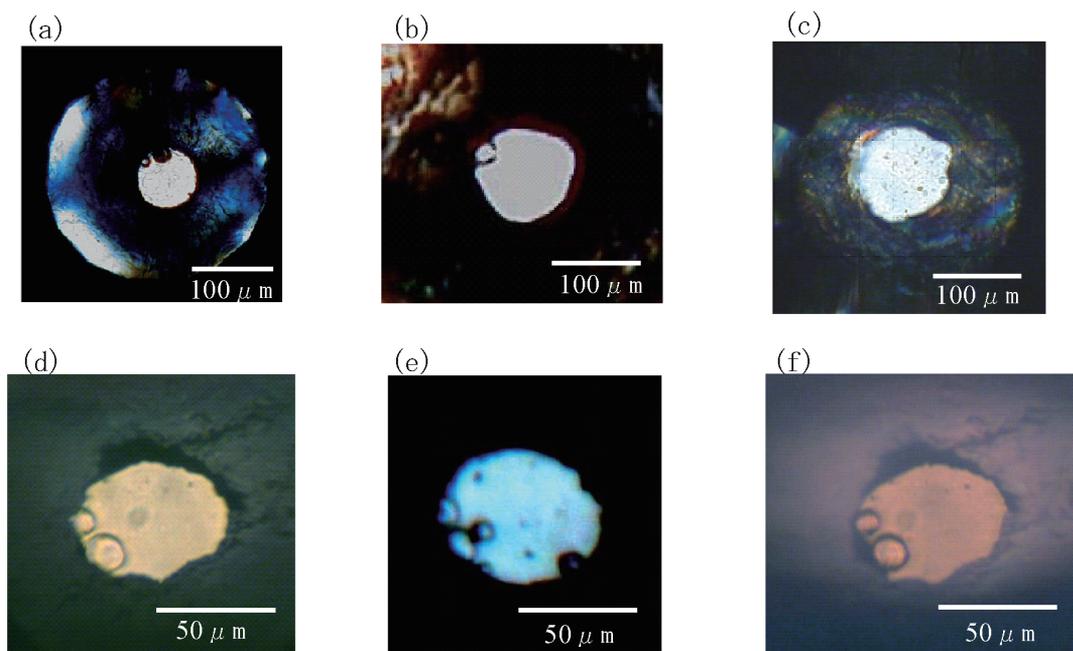


図1：高圧下でのメタンハイドレートの顕微鏡写真。それぞれの写真について、試料の圧力は(a)2.5 GPa, (b)14.1 GPa, (c)43.0 GPa, (d)53.4 GPa, (e)80.3 GPa, (f)86.0 GPaである。試料室中の丸い粒は圧力測定用のルビーボール。コントラストの違いは撮影条件によるもので、最高圧力の86.0 GPaに至るまで、顕微鏡下では試料組織の変化は観察されなかった。

002, 112, 132, 123の回折線の近傍から新しいピークが現れ始め、これらのピークは次第に強度を増した。逆に元のFIIhSのピークは、加圧に従い強度が弱くなり55 GPa付近では完全に消えた。55 GPa以上では、新たに出現した4本のピークからなるパターンが、86.0 GPaまで存続した。86.0 GPaからの減圧過程では、40～35 GPa付近で4本のピークが消失し、FIIhSのパターンが復帰した。復帰したFIIhSのパターンは、試料の封入が破れる直前の4.2 GPaまで存続した。これらの結果より、40 GPa付近での新たな相転移は可逆的であると同時に、圧力に関して大きなヒステリシスを持つことが分かった。この40 GPa以上のパターンは、メタンハイドレートの新たな高圧相、post-FIIhSのものである。なお、それは固体メタンの回折パターンとは全く異なっているため、この圧力でメタンハイドレートが分解したという仮説は否定される。

この新しい相転移を明確に立証するために、さらに詳しい実験を行った。20 GPa以上でFIIhSのパ

ターンがブロードになるが、これは試料が非静水圧下にあることを示し、それが相転移現象にも影響する。試料のアニールを行ってこの問題を緩和するために、20.3 GPaでヒートガンにより、およそ1時間の間、熱風をアンビルに吹きつけた。吹き付け中の試料温度は、Sm:YAGとルビーの蛍光線のシフトから、490～500K程度と見積もられた。吹き付け後の試料の回折パターンを図2(b)に示す。圧力は20.3 GPaから26.6 GPaに上昇していたが、回折パターンに大きな変化は観察されなかった。しかしながら相転移圧力のヒステリシスは明確に減少した。吹き付け後、放冷した試料を加圧した結果、41.8 GPaでFIIhSのピークはほとんど消失し、水VIIのピークのみとなった。その後、49.6 GPaまで加圧するとpost-FIIhSの4本のピークが現れた。これらのピークは、室温下の実験と同様に、86.0 GPaまで存続することが観察された。以上の実験結果を比較対照すると、常温の試料では40～55 GPaでヒステリシス現象のために二相が共存していた

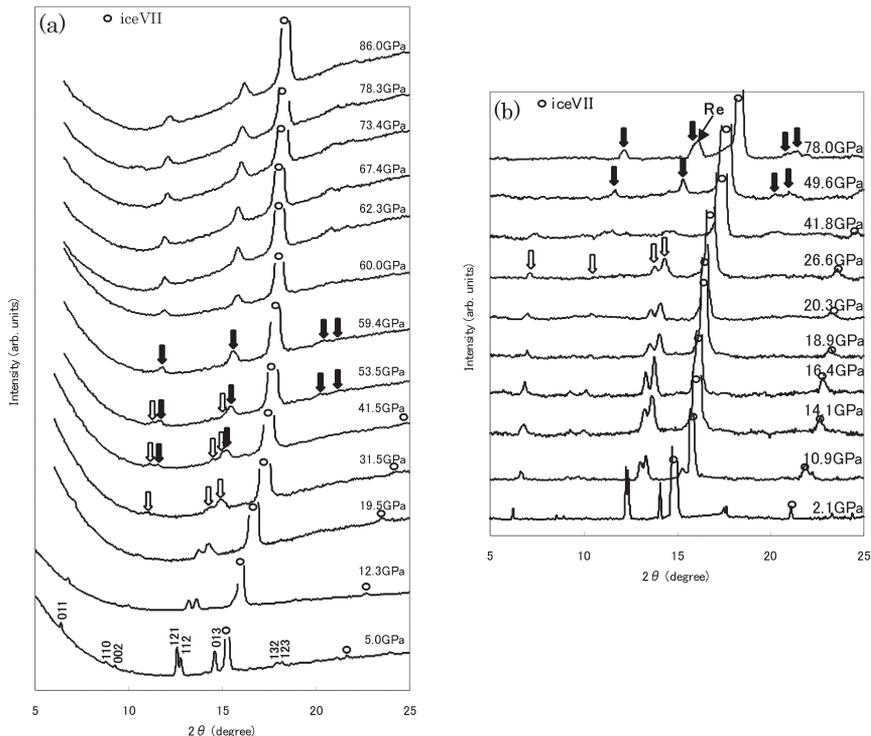


図2：加圧過程における，メタンハイドレートの代表的なX線回折パターン．(a)は室温下の実験におけるサンプル，(b)は20.3 GPaまで室温下で加圧した後，ヒートガンによるアニールを行って再度加圧したサンプルである．X線の波長は0.6128 Å．白矢印は元のFIIhSのピークを示しており，黒矢印は高圧で新たに出現したピークを示している．白丸を記したピークは，ハイドレートと共存する氷VIIのものである．

が，熱風を吹きつけた試料では40 GPaでFIIhSが完全に消えて，その後新たに高圧相が構築されたことを意味している．温度上昇によって，一軸圧縮によるひずみが軽減されたこと，あるいは，高圧相への反応速度が速くなったことで，相転移がより低圧で完了したものと考えられる．

2.3 分子内振動状態変化

図3にメタンハイドレートのRamanスペクトルの圧力変化を示す．また図4(a), (b)に加圧過程，および減圧過程における，メタン及び水格子の分子振動モードを表すRamanシフト値の圧力変化を示す．圧力5.0 GPaで，メタンの分子内振動 ν_1 および ν_3 モードがそれぞれ2970 cm^{-1} ，3090 cm^{-1} に観察された．また，3220 cm^{-1} 付近には，共存する氷VIIのOH伸縮振動が観察された．メタン分子内振動の ν_1 ， ν_3 モードは加圧

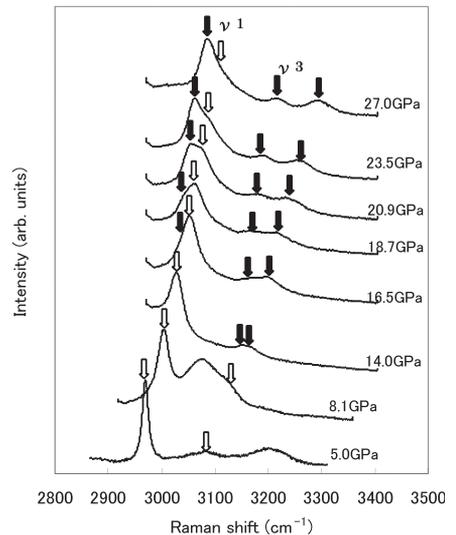


図3：メタンハイドレートFIIhS内の，メタン分子内振動モードを示すRamanスペクトル．各スペクトルを得た圧力を右側に示す．スペクトルは，室温下の実験におけるサンプルのものである．白矢印は元の振動モードを示しており，黒矢印は新たに出現した振動モードを示している．

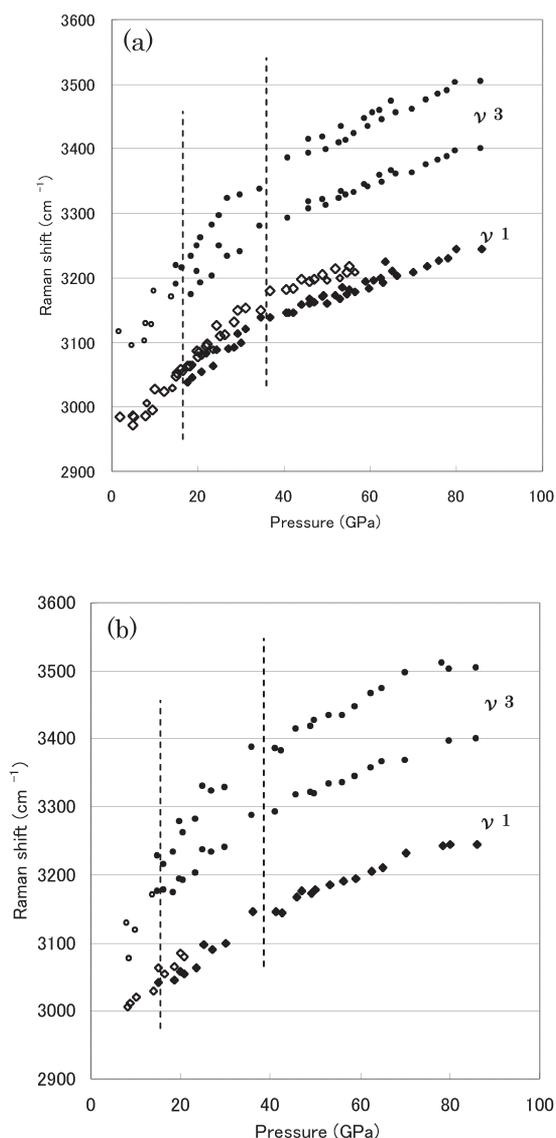


図4：圧力に対する Raman シフト値の変化。(a)が加圧の過程、(b)が減圧の過程を示す。白と黒の菱形はそれぞれ、 ν_1 モードの元のピーク及びそのスプリットにより新たに出現したピークを示している。また、白と黒の円はそれぞれ、 ν_3 モードの元のピーク及びそれがスプリットしたピークを示している。圧力に対する Raman シフト値の変化率は、 ν_1 、 ν_3 モードとも、40 GPa 付近で不連続に変化している。

に従い高波数側にシフトし、氷VIIのOH振動は低波数側にシフトする。さらに加圧を行うと、14.0 GPaおよび16.5 GPaで、 ν_3 モード、 ν_1 モードがそれぞれスプリットした。 ν_1 モードが分岐した新たなモードは、

元のモードより約 20cm^{-1} 低波数側に現れる。新たな振動モードは、元のモードよりソフトである。加圧に従い、元の ν_1 モードのピークは弱くなり、55 GPaでは完全に消失した。一方、新たな振動モードは加圧に従い成長し、86 GPaまで観察された。 ν_3 モードに関しては、スプリットした2本のモードがともに86 GPaまで存続した。減圧過程では、 ν_1 モードの元のピークが20 GPa付近で復帰し、また ν_3 モードは17 GPa付近で1本のピークに収束した。このことは、加圧過程ではヒステリシス現象によって ν_1 モードが55 GPaまで存続したものの、実質的な分子内振動モードの変化は15～17 GPaで起き、この変化は可逆的であることを示す。図4のRamanシフト値の変化からは、分子内振動モードのスプリットに加えて、さらに40 GPa付近での ν_1 、 ν_3 モードの圧力変化率の不連続（グラフの折れ曲がり）が観察される。この不連続もスプリットと同様に圧力に対して可逆的であり、その位置はX線回折によって発見された相転移圧力とほぼ一致する。

2.4 レーザー加熱による変化

氷惑星内部の温度圧力条件を考慮するためのレーザー加熱実験を行った。メタンハイドレートはレーザーを透過してしまうため、レーザーの吸収体として、白金リングを試料と共に封入した。両者をともに10.1 GPaまで加圧した後、出力10～30Wのレーザー光を白金リングに照射した。加熱中の試料は白熱しており、その輻射スペクトルから温度は2000K程度と見積もられた。レーザーの照射後に放冷を行い、室温下で試料のX線回折およびRaman分光測定を行った。

図5に加熱前後の試料の顕微鏡写真およびX線回折パターンを示す。加熱中はレーザーの照射によって粉末状になった白金が動いたことで、試料の溶融が確認できた。加熱後は圧力が8.3 GPaまで低下した。加熱後のX線回折実験からは、メタンハイドレートFIIhSと氷VIIのピークの他に、新たなピークの出現が観察された。これらのピークは、固体メタン（A相）として指数付けできた[13]。また、Raman分光測定では、

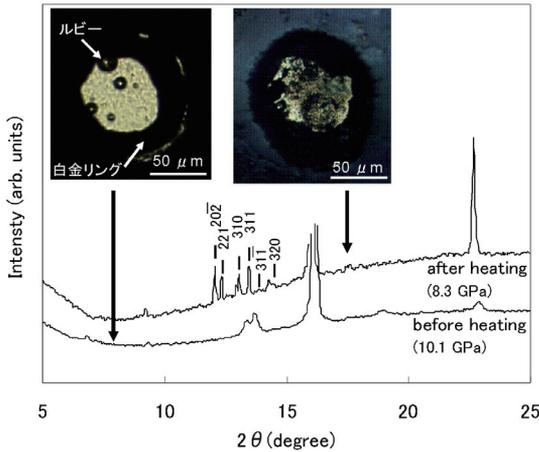


図5: メタンハイドレートのレーザー加熱を行ったサンプルの顕微鏡写真, および対応する試料のX線回折パターン. 左側の写真は加熱前, 右側の写真は加熱後の試料を示す. X線回折パターンは, 下部が加熱前の, 上部は加熱後のパターン. それぞれの測定時の圧力を右側に示した. X線の波長は0.6198 Å. 加熱後の回折パターンに記した指数は, 固体メタンのA相のピークのものである.

1035 cm^{-1} 付近に新たなピークの出現が観察された. これは, メタン分子が重合して生成したエタン分子の, 分子内振動モードのものであると考えられる[14]. こ

れらのことから, メタンハイドレートのFIIhSは10.1 GPa, 2000Kの温度圧力下で分解しており, さらに分解したメタンが重合してエタンを生成することが明らかとなった.

3. メタンハイドレートの新しい高圧下の構造

理論計算による予測では, メタンハイドレートのFIIhSは100 GPaまで存続することが報告されている[10]. しかし, 本研究におけるX線回折の結果から, 理論計算による予言とは異なり, 新たな構造, post-FIIhSが見つかることが明らかとなった. 特に, アニール加熱を行った試料では, 40 GPaで構造の再構築が起きている. 従って, 従来の最高圧力下の結晶構造であるFIIhSは, 圧力40 GPaまでしか安定ではない.

post-FIIhSがどのような構造であるか, X線回折パターンの回折線は少ないが検討を行った結果, orthorhombic構造で2つの指数付けを行うことができた. 1つの指数付けでは, 50.6 GPaで, $a=4.069(0)\text{\AA}$,

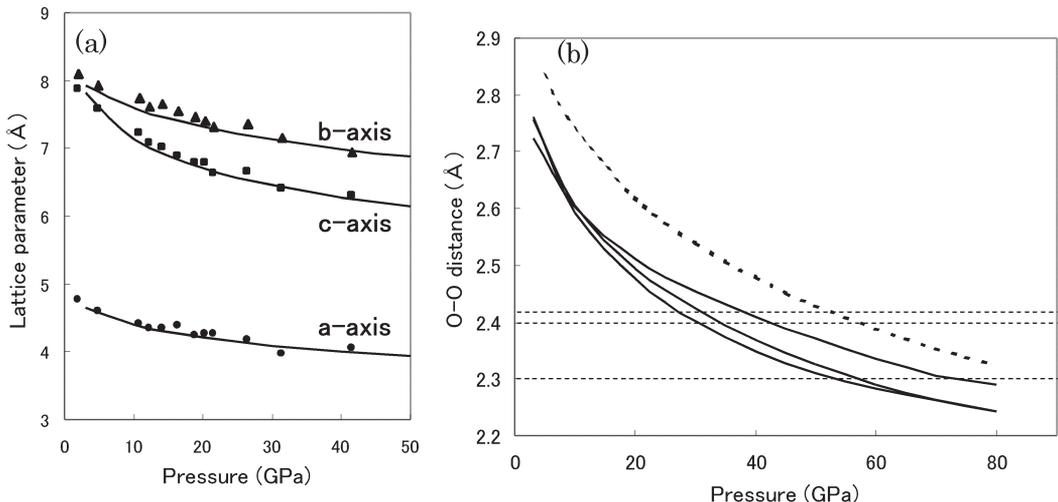


図6: (a) はメタンハイドレートの格子定数の圧力変化. 円, 三角, 四角はそれぞれ, 本実験で得られたa軸, b軸, c軸を示しており, 曲線はFIIhSが100 GPaまで存続する仮定における理論計算での格子定数変化を示している[10]. 両者はよく一致している. (b) メタンハイドレート及び氷VIIにおける, 隣接する水分子のO-O距離の圧力変化. 三本の実線の曲線は, 理論計算により得られた, FIIhS内における三種類の独立したO-O近接距離を示す[10]. これとの比較の対象として, 点線の曲線に, 氷VIIのO-O距離の圧力変化を示す[16]. 2.42 Åの位置の水平な点線は, 理論計算によって得られた, 酸素原子間に形成されている水素結合の対称化が始まる距離である[17]. また2.4 Å, 2.3 Åの位置の水平な点線は, 別の理論計算によって得られた, 酸素原子間の水素結合対称化が開始および終了する距離である[18].

$b=6.980(0)\text{\AA}$, $c=5.976(0)\text{\AA}$ となった. この指数付けを行ったときのd値の誤差は, 最大でも0.29%となった. この格子定数は, Itaka and Ebisuzakiが40 GPa以上においてもFIIhSが存続するとして計算したものに近い[10]. また, 構造変化に伴う体積変化は小さい. もう一つの指数付けでは, 50.6 GPaで, $a=3.344(13)\text{\AA}$, $b=7.554(23)\text{\AA}$, $c=6.671(19)\text{\AA}$ となり, 誤差は最大で0.53%となった. 構造変化に伴う体積変化は小さく, 1-3%程度であった. さらに, この格子ではa軸はc軸のほぼ半分の数値をとっており, 擬tetragonal構造と見なすことができる. いずれの構造についても相転移にともなう体積変化は小さく, またメタンハイドレートの回折線と氷VIIの回折線の相対強度にも大きな変化がないことから, ハイドレート中のメタン分子と水分子の分子比には変化がないと推測される. よって, post-FIIhSのうち, 水分子が形成するフレームワークの幾何学的構造は, 相転移前と比較してもほぼ同一であると考えられる.

構造相転移が起こる40 GPa付近を中心に, このFIIhSのフレームワークの圧縮率を詳しく検討した. 図6(a)に40 GPaまでのFIIhSの格子定数変化を示す. プロットは本実験で得られたものであり, 実線は理論計算によって求められた格子定数を示している[10]. 実験で求められた値と理論計算とは極めてよい一致を示している. 格子定数はc軸方向が最も圧縮され, a軸とb軸方向の圧縮は小さく, 圧縮率に大きな異方性がある. FIIhSではc軸に垂直な方向に大きな空隙(チャンネル)が走っており, これがc軸方向の大きな圧縮率の理由であろう[15].

図6(b)には理論計算[10]によるFIIhS内のO-O原子間距離と, 過去の実験による氷VIIのO-O原子間距離[16]を示す. FIIhS内では, 独立なO-O距離が3つあるが, 圧力40 GPaでは全ての距離は 2.42\AA より短くなる. 一方で, 圧力60 GPaで氷VIIのO-O距離が 2.42\AA になると, 水分子間を結ぶ水素結合が対称化して, いわば「分子が消滅する」ことが, 理論および実験の両面から確かめられている[17-20]. メタンハイド

レートFIIhSでは, そのO-O距離がもともと氷VIIより短いことから, 水素結合の対称化が氷VIIよりも低い圧力で起こると考えられている[10]. よって本実験で観察された, 圧力わずか40 GPaにおけるFIIhSからpost-FIIhSへの相転移は, 水素結合の対称化によって引き起こされた可能性が高い. 氷惑星の深部にメタンハイドレートがあるとすれば, それはもはや単純な水分子とメタン分子の集合体としての結晶ではなく, 水素結合対称化後のイオン性の強い特異な物質として, その物性を大きく変化させているだろう.

4. メタンと水の分子間相互作用の変化

Raman分光測定から, 15~20 GPaでメタンの分子内振動モードに変化が観察された. しかし, X線回折の実験では, 15 GPaから20 GPaの間ではFIIhSの構造に変化がないことが示されている. よって, 15~20 GPaでは, メタン分子の振動状態のみに変化が起きている. 一方で40 GPaで起きたRamanシフト値の変化率の不連続は, FIIhSからpost-FIIhSへの転移によって誘起されたと考えられる. 上述したように, この転移は, 水素結合対称化によって引き起こされた可能性があるため, そのときにホストの氷格子とゲストのメタン分子との間で新たな分子間相互作用が生じて, それがpost-FIIhS構造の自由エネルギーを下げていられると考えられる. また, 水素結合の対称化は, ホストの氷格子をつくる化学結合が水素結合からイオン性結合へと質を変化させることを意味している. 従って, 氷格子のフレームワークがより強固になるので, 氷格子内の相互作用もメタンハイドレートの特異な高圧安定性に寄与していると考えられる.

圧力15~20 GPaにおけるRamanシフト値のスペクトルを解釈するため, FIIhS内のメタンの分子間距離を検討した. FIIhS内には, 結晶学的に独立なメタン分子間距離ベクトルが2つあり, 一方はc軸にほぼ平行で, 他方はc軸にほぼ垂直になっている. 図7に, 理

論計算による原子座標を用いて求められた，C-C距離の圧力変化を示す[10]. これらのC-C距離は，上述したような，FIIhSの圧縮率の異方性に従って縮んでいく．すなわち，c軸方向の距離は大きく縮み，他方は縮み方が小さい．メタンハイドレートがFIIhSに転移した直後の3 GPaにおいて，すでに全てのC-C距離がメタン分子のvan der Waals直径の4.2Åよりも短い．固体メタンでは，このように隣接するメタンのC-C距離が，van der Waals直径より短くなっても，分子はなお自由に回転している[21]. 固体メタンではI相およびA相が無秩序相で，B相が秩序相である[13]. A相からB相へ相転移するときのC-C距離は3.5Åである[22]. メタンハイドレートFIIhSの場合には，Ramanシフト値のスプリットが観察された15 GPaにおけるC-C距離は3.6Åであり，メタン純相は以降秩序が起こる距離とほぼ一致する．よって圧力15 GPa付近で，FIIhS内のメタン分子にも，配向の秩序化が起きた可能性が高い．実際，この圧力範囲におけるFIIhSのRamanピークの挙動は，固体メタンの場合と極めて近似しており，たとえば固体メタンのA相からB相への転移の際にはピークがスプリットするが，これと同じことがメタンハイドレートでも観察された．

固体メタンの場合，無秩序相から秩序相への相転移

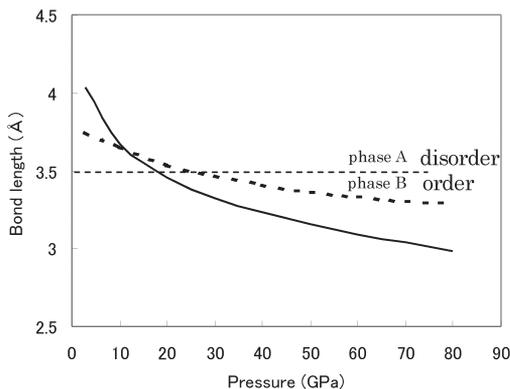


図7：理論計算によって得られた，隣接するメタン分子間のC-C距離の圧力変化[10]. 実線の曲線はc軸に平行なC-C距離を示し，点線の曲線はc軸に垂直なC-C距離を示す．3.5Åの位置の水平な点線は，固体メタンの配向無秩序—配向秩序転移が起こる分子間距離を示す．

は，数時間から数日の時間が必要な遅い反応であることが知られている[21]. メタンハイドレートにおいても同様に反応が遅いため，Raman分光におけるヒステリシス現象が観察されたと考えることができる．配向の秩序化によって，隣接するメタン分子がより接近した配置を取り，その結果として隣接するメタン分子間，あるいはメタン分子—水分子間に，新たに引力的な相互作用が生じたことが示唆される．

5. 氷惑星内部条件とメタンハイドレート

レーザーによるメタンハイドレートの高圧下での加熱実験の結果は，その氷惑星内部における状態に関して，新たな情報を提供する．天王星や海王星は，上述したように水素・ヘリウム・水からなる大気，水・メタン・アンモニアからなる氷マントル，さらに岩石または金属の核からなると推定されている[4]. その大気と氷マントルの境界の圧力は10 GPa，温度は2000K程度と推測されている[23]. 本研究により，メタンハイドレートは10.1 GPa，2000Kで，氷とメタンに分解することが明らかとなった．分解したメタンは同じ条件で溶融して分子重合を起こすことが明らかとなっており[14]，氷もこの温度圧力下では溶融する[24]. これらのことにより，天王星や海王星内部の氷マントル部分は，実際には水，メタンの高温高圧流体である可能性が示された．今後，天王星や海王星内部の組成を考慮した，メタン，水，アンモニアの共存状態での物性変化が明らかにされれば，氷惑星内部構造や進化の理解が深まると考えられる．

謝辞

メタンハイドレートFIIhSの原子座標は，理化学研究所の飯高敏晃氏に提供していただいたものである．また，本稿で述べた高圧実験は，産総研の山本佳孝氏と川村太郎氏，東大物性研の八木健彦氏との共同研究

である。これらの方々に謝意を表したい。

参考文献

- [1] Kvenvolden, K. A., 1988, Chem. Geol. 71, 41.
- [2] Olszewski, T. D. and Erwin, D. H., 2004, Science 297, 2247.
- [3] Loveday, J. S. et al., 2001, Nature 410, 661.
- [4] Hubbard, W. B. et al., 1991, Science 253, 648.
- [5] Machida, S. et al., 2006, Phys. Earth Planet. Inter. 155, 170.
- [6] Hirai, H. et al., 2001, J.Chem.Phys. 115, 7066.
- [7] Shimizu, H. et al., 2002, J. Phys. Chem. B 106, 30.
- [8] Hirai, H. et al., 2003, Phys. Rev. B 68, 172102.
- [9] Hirai, H. et al., 2004, J. Phys. Chem. Solid 65, 1555.
- [10] Iitaka, T. and Ebisuzaki, T., 2003, Phys. Rev. B 68, 172105.
- [11] Mao, W. L. et al., 2002, Science 297, 2247.
- [12] Machida, S. et al., 2007, Phys. Chem. Minerals 34, 31.
- [13] Nakahata, I. et al., 1999, Chem. Phys. Lett. 302, 359.
- [14] Konagai, K. et al., 2007, submitted.
- [15] Loveday, J. S. et al., 2001, Phys. Rev. Lett. 87, 215501.
- [16] Hemley, R. J. et al., 1987, Nature 330, 737.
- [17] Pruzan, Rh., 1994, J. Mol. Struct. 322, 279.
- [18] Benoit, M. et al., 2002, Phys. Rev. Lett. 89, 145501.
- [19] Aoki, K. et al., 1996, Phys. Rev. B 54, 15673.
- [20] Goncharov, A. F. et al., 1999, Phys. Rev. Lett. 83, 1998.
- [21] Bini, R. et al., 1995, J. Chem. Phys. 103, 1353.
- [22] Hazen, R. M. et al., 1980, Proc. Natl. Acad. Sci. 97, 1353.
- [23] Cavazzoni, C. et al., 1999, Science 283, 44.
- [24] Dubrovinskaia, N. and Dubrovinsky, L., 2003, High Press. Res. 23, 307