

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03698

研究課題名(和文) 静水圧力下における高圧氷VII相単結晶の作製とその弾性的・電気的性質の解明

研究課題名(英文) The growth of single crystal ice VII and the estimation of its elastic and electrical properties under hydrostatic pressure

研究代表者

佐々木 重雄 (Sasaki, Shigeo)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：30196159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：氷VII相の単結晶試料，粉末試料およびグリセロール中の氷VII相の単結晶試料，粉末試料に対して高圧X線回折測定を，また，氷VII相の単結晶試料およびグリセロール中の氷VII相単結晶試料に対して高圧ブリュアン散乱測定を約15 GPaまで行った．その結果，5.5 GPaまでの完全静水圧力下および15 GPaまでの準静水圧力下の氷VII相の状態方程式および弾性定数，体積弾性率の圧力依存性を決定するとともに，一軸性圧力が格子体積の低下，弾性定数の増加を引き起こすことを見出した．一方で，プロトン伝導に寄与するような弾性的性質の歪による変化は見られなかった．

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷VII相は高圧氷の代表的な相であり，約60 GPaもの広い圧力領域で存在している．その基礎物性の精細決定は基礎物理学のみならず，氷惑星を含む惑星科学にも大きく貢献することが期待できる．本研究では，明確な圧力依存性が決定されていなかった氷VII相の状態方程式，弾性的性質を安定した静水圧力条件で決定したものであり，氷VII相にかかわる研究の基礎情報となる．また，5.5 GPa までではあるが，氷VII相を完全な静水圧力下で実験できる圧力媒体グリセロールを見出したことは，今後の氷VII相の精密な高圧物性評価につながると考える．

研究成果の概要(英文)：High-pressure X-ray diffraction measurements for single crystal and powder Ice VII with and without glycerol as a pressure transmitting medium and high-pressure Brillouin measurements for single crystalline Ice VII with and without glycerol have been performed up to about 15 GPa.

As a result, the equation of state, elastic constants, and bulk modulus have been determined as a function of pressure up to 5.5 GPa under fully hydrostatic pressure and up to 15 GPa under quasi-hydrostatic pressure. In addition to that, the present experiments clarifies that a uniaxial stress induces the decrease in the lattice volume and the increase in the elastic constants of Ice VII, and also shows no contribution to proton conduction in Ice VII in respect of its elastic properties.

研究分野：高圧物質科学

キーワード：氷VII相 高圧力 状態方程式 弾性定数 X線回折 ブリュアン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

氷は我々の最も身近な物質の1つであると共に、物性物理学、惑星科学、生物物理学などにとっても重要な基礎物質である。この氷の中でも室温、2万気圧(2 GPa)で生成する氷 VII 相(図1)は、約60 GPaの超高压力まで安定に存在し[1,2]、特に天王星や海王星のような氷惑星の構成物質として重要な役割を担っている[3]。氷 VII 相は水分子が水素結合によって形成するダイヤモンド構造が相互貫入したセルフクラスレート型構造を有し、60 GPa 付近で起こる水素結合対称化による氷 X 相への転移まで存在する安定な立方晶系( $Pn-3m$ )の構造として知られている。

近年、この氷 VII 相の存在領域である13 GPa 付近の圧力下で、X 線回折測定[4,5]、中性子線回折測定[6]、電気伝導率・静電容量測定[7]によって、正方晶系への相転移、水素原子(プロトン)の配置に関する新構造の提案、電気伝導率、誘電率の変化が報告されている。電気伝導率、誘電率は水分子が形成する水素結合ネットワーク中における水素原子(プロトン)の拡散係数に依存し、図2に示す水分子の回転による L/D 欠陥とイオン化による  $H_3O^+/OH^-$  欠陥が関与する。電気伝導率が約13 GPa で極大値を示す理由については、圧縮によって水素結合が増強され、イオン化し易くなるため  $H_3O^+/OH^-$  欠陥による電気伝導率が増加、一方で回転が抑制されるため D/L 欠陥による電気伝導率が減少し、その結果伝導率が低い方が支配的になるため、約13 GPa で極大値を示すと解釈されている[8]。しかし、我々が以前行った氷 VII 相単結晶の高圧ブリュアン散乱測定[9,10]では、約7 GPa 以上の圧力で結晶に歪が入るため単結晶性を維持することが困難であることが示されており、結晶の歪が上述の電気伝導メカニズムに関与している可能性もある。また、氷 VII 相は、2 GPa 以上の圧力で氷 VI 相から相転移するため良質の粉末試料を用意するのは比較的困難であり、リートベルト解析に耐える X 線または中性子線回折スペクトルを得るためには、結晶に何らかの歪を与えて粉末性を高めたくうえで測定を行っているはずである。したがって、約13 GPa における結晶構造の変化についても歪が関与している可能性があると共に、歪に起因した構造変化が電気伝導率に影響を与えていることも考えられる。

なお、これまでに氷 VII 相の上述の測定は完全静水圧力下で行われていない。氷 VII 相の約13 GPa での正方晶系への相転移、電気伝導率の極大値などの現象に結晶歪がどのように寄与しているのか、それとも静水圧力下でも生ずる本質的な現象なのか、高压氷 VII 相の物性を明らかにするためには、より高い静水圧力性を維持した高压物性実験が求められる。

## 2. 研究の目的

本研究では、グリセロールなどの圧力媒体中で作製した氷 VII 相単結晶の弾性的性質、電気伝導率、誘電率、結晶構造などを、静水圧力または準静水圧力下で決定し、13 GPa 付近で見出されている氷 VII 相の構造相転移、電気伝導率、誘電率の変化が、静水圧縮による水素結合の直接変化による氷 VII 相の本質的な物性現象であるのか、圧力歪が起因して生じている現象であるのかを明らかにすることによって、約13 GPa で起こる氷 VII 相の上記物性現象の発現機構解明を目的とする。

水を室温下で加圧すると、1 GPa で氷 VI 相に転移し、引き続いて2 GPa で氷 VII 相に相転移する。一般に高压セルには水の状態で封入するため、このことが氷 VII 相の粉末試料の作製を難しくしている。氷 VII 相の単結晶を作製する場合は、水 - 氷 VI 相 - 氷 VII 相の3重点である2.2 GPa、82°Cより高压、高温下の条件で行えばよい。しかし、圧力を上げていくと同時に生成温度も上昇し、10 GPa で約350°Cに達する。この理由から、10 GPa 以上の圧力で氷 VII 相の単結晶を静水圧力条件にするためには非常に高度な技術を要するうえに、その静水圧性の維持が難しい。先述の通り直接圧縮はもちろん7 GPa 以上で歪の影響を受ける。

これらの問題を解決するために、本研究ではグリセロールのような水溶性圧力媒体の水溶液中から氷 VII 相単結晶を成長させる。その結果、圧力媒体中に氷 VII 相単結晶が存在するため、静水圧力下で単結晶に対する高压ブリュアン散乱、電気伝導率測定、静電容量測定、放射光施設等を利用した構造解析を適用できる。この手法により、静水圧力下における弾性定数、電気伝導

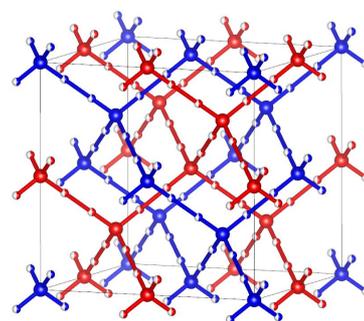


図1 氷 VII 相の結晶構造。4 配位の水素結合によって形成した水分子の2つのダイヤモンド構造が相互貫入している。

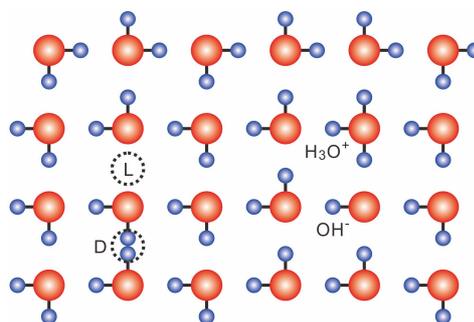


図2 水分子の回転による L/D 欠陥とイオン化による  $H_3O^+/OH^-$  欠陥。

率，誘電率，結晶構造を決定し，氷 VII 相の 13 GPa における相転移，電気伝導メカニズムの原因を明らかにする。本研究で試みる静水圧力下氷 VII 相単結晶作製技術の開発はこれまでに成功しておらず，その技術と既存物性測定技術の融合は新しい氷の高圧科学の道を切り開くと信ずる。

### 3. 研究の方法

本研究では，静水圧力下で氷 VII 相の弾性定数，電気伝導率，誘電率，結晶構造を 20 GPa まで決定し，約 13 GPa における氷 VII 相の正方晶系への相転移，電気伝導率の変化に対する結晶歪の寄与を調べ，それら現象の発現機構を解明することを最終目的にするが，本研究課題では，電気伝導率，誘電率，結晶構造，状態方程式，弾性定数の決定を主として位置づけ，以下の研究を行った。

#### (1) 静水圧力媒体中での氷 VII 相単結晶の作製および圧力媒体の探索

水溶性の圧力媒体としてグリセロールを用い，この水溶液を高圧ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に封入し，約 3 GPa の圧力で氷 VII 相単結晶を作製する。必要な単結晶の大きさ，形状は測定ごと異なるため，水溶液濃度等を調整して対応する。また，グリセロールに替わる良質な圧力媒体を探索する。

#### (2) 電気伝導率・静電容量測定

金箔を用いて DAC に電極を導入し，電気伝導率，比誘電率の圧力依存性を決定する。本研究では，図 3 のように，マイクロコンデンサ，クロス電極，平行電極による測定を試みた。LCR 測定には日置電気株式会社製，IM3570 を使用した。

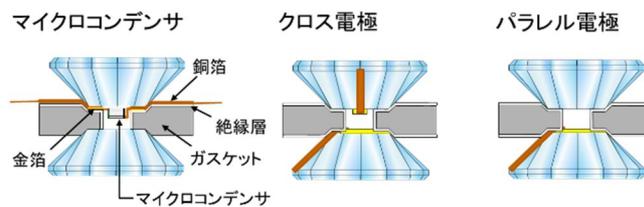


図 3 LCR 測定における電極の配置。

#### (3) X 線回折測定

X 線構造解析により，氷 VII 相の結晶構造の確認および状態方程式の精密決定を行う。圧力媒体なしとグリセロール圧力媒体を用いた粉末および単結晶試料を準備し測定した。X 線回折測定は，あいちシンクロトロン光センターの BL2S1 (単結晶 X 線回折) で行った。このビームラインは単結晶および粉末試料の X 線構造解析を行うことができる。

#### (4) ブリュアン散乱測定

ブリュアン散乱測定より，弾性定数，断熱体積弾性率の圧力依存性を決定する。氷 VII 相単結晶試料は圧力媒体なしとグリセロール圧力媒体を用いたものを準備して測定を行った。ブリュアン散乱測定による弾性的性質の解析のためには，単結晶における音速の方位依存性を測定しなければならない。ブリュアンスペクトルは歪の影響を受けやすく，これまで氷 VII 相単結晶の直接圧縮では 7 GPa までが測定の限界であった。本研究では，DAC 試料室の形状を最適化することにより，直接圧縮でも静水圧性を維持して約 13 GPa までの測定を行うことに成功している。なお，励起光源には Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー (532 nm)，分光器には JRS 社製サンダーコック型ファブリ・ペロー干渉分光計を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 静水圧力媒体中での氷 VII 相単結晶の作製および圧力媒体の探索

氷 VII 相単結晶の圧力媒体の探索は，氷 VII 相の結晶に圧力媒体の分子，原子が侵入しないこと，水と混和し高圧力下で氷 VII 相の析出が可能であること，固化圧力が高いこと，静水圧性が高いことを条件として行った。調査対象としては，1 プロパノール，2 プロパノール，1 ブタノール，2 ブタノール，イソブタノール，プロピレングリコール，グリセロールとそれら混合液体とした。静水圧性，固化圧力についてはルビー蛍光スペクトルより評価した。なお，ルビースペクトルは R1, R2 の 2 本の蛍光線を発するが，この 2 本の蛍光線の波長差および半値幅が一軸性圧力によって大きくなるのが分かっている。また，氷 VII 相の結晶成長については実際に作製を試みて評価した。結果として，グリセロールが全ての点において優れており，固化圧力は 5.5 GPa，約 15 GPa までは比較的静水圧性が高い状態を維持できることが分かった。

このグリセロールを圧力媒体として氷 VII 相の単結晶を作製した。図 4 は体積比 1:1 の水:グリセロール混合液から成長させた氷 VII 相の単結晶写真である。単結晶が DAC のアンビル面に接触していなければ，5.5 GPa の圧力まで完全に静水圧で測定をすることができる。なお，図 4 の結晶はブリュアン散乱測定用に作製したもので，この単結晶試料は上下アンビル面に接触している。

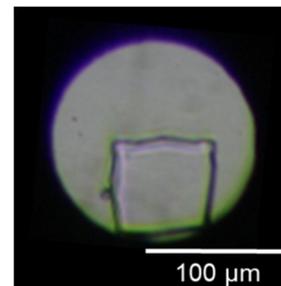


図 4 グリセロールを圧力媒体として作製した氷 VII 相単結晶。圧力は 2.24 GPa。

## (2) 電気伝導率・静電容量測定

マイクロコンデンサ，クロス電極，平行電極による測定を試みたが，約 20 GPa の圧力まで測定できたのは，平行電極の試料のみであった。測定の結果，比誘電率において約 10 GPa で若干の極大がみられたものの，電気伝導率からはほとんど変化を確認することができず，Okada *et al.* の結果[7]を再現することはできなかった。

## (3) X 線回折測定

静水圧性，一軸性圧力が状態方程式や弾性的性質にどのような影響を与えるかを評価するために，圧力評価に用いているルビー蛍光スペクトルを用いて静水圧性を確認した。圧力誤差の影響を排除するために，静水圧力下で測定できていないものを削除し，図5の格子体積の圧力依存性のグラフに静水圧性が高いものだけを選んで黒丸でプロットした。静水圧力下のデータをマーナガンの式で最適化した曲線を共に示した。図5には示していないが，静水圧性が低い試料の結果は，静水圧力下の結果に比べて若干のばらつきがみられた。氷 VII 相の X 線，中性子線回折実験の結果の多くは再現性が乏しいことから，氷 VII 相は歪の影響を残し易く（硬い），高圧力下で歪が緩和されにくい可能性がある。なお，本研究の結果は，重水に対する測定ではあるが Klotz *et al.* の結果[11]と非常によく一致している。また，本研究の静水圧性が高い試料では，立方晶である氷 VII 相の回折ピークが分裂することは 15 GPa まで確認できなかった。しかし，静水圧性が低い試料では，10 GPa 以上で若干のピーク分裂が確認できている。ゆえに，正方晶への転移は歪が起因している可能性が高い。

単結晶がアンビル面に接触し，明らかに一軸性圧力下にある試料の結果を白抜き四角で示した。測定点は 2 点しかないが，一軸性圧力下の試料は格子体積が若干小さくなっていることが分かる。

## (4) ブリュアン散乱測定

高圧ブリュアン散乱測定の結果から解析した氷 VII 相の断熱体積弾性率  $B_S$  の圧力依存性を図6に示す。圧力媒体なしの直接圧縮は黒丸および実線，グリセロール中の氷 VII 相は白丸および破線で示した。単結晶ブリュアン散乱の測定は静水圧性が高くないとできないため，直接圧縮の試料の静水圧性は高いものと考えてよい。固体の比熱比が1であると仮定すると，X 線回折実験から得られる等温体積弾性率  $B_T$  と  $B_S$  は一致するはずである。図6に X 線回折実験でマーナガンの式より得られた  $B_T$  を点線で示した。  $B_S$  と  $B_T$  がよく一致していることが分かる。すなわち，X 線回折測定とブリュアン散乱測定の結果は静水圧力下でコンシステントに実験ができていることを表している。

一方，グリセロール中の単結晶氷 VII 相の  $B_S$  は高圧力側で明らかに大きくなっている。ブリュアン散乱測定は，試料がアンビル面に接触していないと実験できない。直接圧縮の場合は，試料室サイズを調整することによって試料を均等に圧縮して静水圧性を確保できたが，グリセロール中の氷 VII 相の場合は弾性的性質，すなわち圧縮率が異なる固体グリセロールが氷 VII 相の側面にあるため，一軸性圧力の影響は排除できない。したがって，高圧力側での  $B_S$  の増加は，一軸性圧力による影響であることは疑いない。しかし，この結果は X 線回折実験の歪による格子体積の減少とは異なっているが，現時点ではその理由は不明である。なお，立方晶系における3つの弾性定数 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) はいずれも一軸性圧力の増加とともに増加しており，特定の弾性定数に変化がみられるということはない。すなわち，一軸性圧力によってプロトンの伝導状態が変化するとは考えにくいことが分かった。

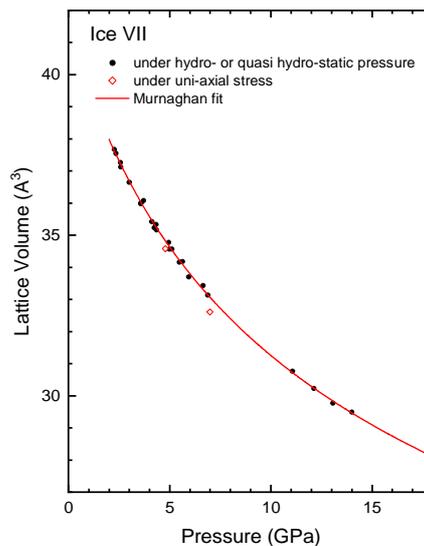


図5 X線回折実験による格子体積の圧力依存性。

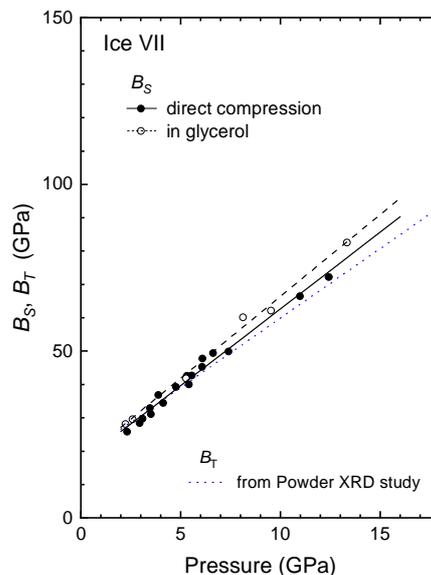


図6 断熱および等温体積弾性率 ( $B_S$ ,  $B_T$ ) の圧力依存性。

- [1] B. Kamb and B.L. Davis: *Ice VII, the densest form of ice*, PNAS, **52**, 1433 (1964).
- [2] 青木勝敏: 超高压下における氷の水素結合“対称化”，日本物理学会誌, **54**, 258 (1999).
- [3] C. Cavazzoni *et al.*: *Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions*, Science, **283**, 44 (1999).
- [4] M. Somayazulu *et al.*: *In situ high-pressure x-ray diffraction study of H<sub>2</sub>O ice VII*, J. Chem. Phys., **128**, 064510 (2008); **128**, 149903 (2008).

- [5] H. Kadobayashi *et al.*: *A possible existence of phase change of deuterated ice VII at about 11 GPa by X-ray and Raman studies*, J. Phys.: Conf. Ser., **500**, 182017 (2014).
- [6] M. Guthrie *et al.*: *Neutron diffraction observations of interstitial protons in dense ice*, PNAS, **110**, 10552 (2013).
- [7] T. Okada *et al.*: *Electrical conductivity of ice VII*, Sci. Rep., **4**, 5778 (2014).
- [8] 飯高敏晃 : *氷高圧相におけるプロトンダイナミクス・シミュレーション*, 高圧力の科学と技術, **23**, 2 (2013).
- [9] H. Shimizu *et al.*: *Cauchy Relation in Dense H<sub>2</sub>O Ice VII*, Phys. Rev. Lett., **74**, 2820 (1995).
- [10] H. Shimizu *et al.*: *High-pressure elastic properties of the VI and VII phase of ice in dense H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O*, Phys. Rev. B, **53**, 6107 (1996).
- [11] S. Klotz *et al.*: *Bulk moduli and equations of state of ice VII and ice VIII*, Phys. Rev. B, **95**, 174111 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤雄哉, 永江峰幸, 丹羽健, 高平遥介, 浅野雅人, 佐々木重雄
2. 発表標題 氷VII相単結晶高圧X線回折測定を試み
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高平遥介, 加藤雄哉, 浅野雅人, 松岡岳洋, 佐々木重雄
2. 発表標題 高圧ブリュアン散乱測定による水の音速, 屈折率の温度-圧力依存性の評価
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木重雄, 加藤雄哉, 永江峰幸, 丹羽健, 高平遥介
2. 発表標題 静水圧力下における氷VII相の作製とそのX線回折測定
3. 学会等名 中部・関西誘電体セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木重雄, 加藤雄哉, 永江峰幸, 丹羽健, 高平遥介
2. 発表標題 静水圧力下における氷VII相単結晶および粉末X線回折測定
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木重雄, 浅野雅人, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文
2. 発表標題 高压氷VII相の構造および弾性的性質への歪の影響
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野雅人, 佐々木重雄, 永江峰幸, 丹羽健, 木村友亮, 坂田雅文
2. 発表標題 高压氷VII相の弾性的性質への歪の影響
3. 学会等名 低温科学研究所・氷科学研究会共同研究集会「H2Oを科学する・2021」
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

2019年度あいちシンクロトロン光センター研究成果報告書 2019N2004 高压力下における水素結合性結晶の構造変化 - 氷VII相 佐々木重雄, 永江峰幸, 丹羽健
2019年度あいちシンクロトロン光センター研究成果報告書 2019N4003 高压力下における水素結合性結晶の構造変化 - 氷VII相 - その2 佐々木重雄, 加藤雄哉, 高平遥介, 永江峰幸, 丹羽健
2019年度あいちシンクロトロン光センター研究成果報告書 2019N5002 高压力下における水素結合性結晶の構造変化 - 氷VII相 - その3 佐々木重雄, 加藤雄哉, 高平遥介, 永江峰幸, 丹羽健
2020年度あいちシンクロトロン光センター研究成果報告書 2020N3004 高压力下における水素結合性結晶の構造変化 - 氷VII相とガスハイドレート - その1 佐々木重雄, 坂田雅文, 木村友亮, 浅野雅人, 角谷一樹, 永江峰幸, 丹羽健

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------