

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540489

研究課題名（和文）

超高压・高温下における超イオン伝導氷の実験的解明

研究課題名（英文）

Experimental study on superionic ice at high pressures and temperatures

研究代表者

岡田 卓 (OKADA TAKU)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：90343938

研究成果の概要（和文）：

ダイヤモンドアンビルセルによる高压発生と、レーザー加熱による高温発生、ならびに交流インピーダンス測定を組み合わせて用い、超高压高温下その場交流インピーダンス測定技術を開発した。これを用いて、 $\text{H}_2\text{O}$  高压氷のインピーダンスを 50GPa・2000K 領域まで測定し、インピーダンスが加熱中に温度上昇に伴い不連続に増加する現象を検出した。これは超イオン伝導氷相が出現したためと考えられる。一方、室温下加圧過程において、約 10GPa を頂点にインピーダンスが低下する現象を検出した。このメカニズムを理論的に検証した。

研究成果の概要（英文）：

Experimental techniques to make in-situ AC impedance measurements at high pressures and temperatures was developed using diamond anvil cells and  $\text{CO}_2$  laser heating. AC impedance of high-pressure  $\text{H}_2\text{O}$  ices was measured up to 50 GPa and 2000 K. The impedance decreased gradually with increasing temperature and some discontinuous changes were observed at around 40 GPa. The change might correspond to the transformation into a superionic phase. On the other hand, during increasing pressure at room temperature, the impedance decreased with increasing pressure and took a local minimum at around 10 GPa. Then, it increased with pressure. From view point of molecular dynamics simulation, the trough of the impedance can be interpreted from collaboration of proton conduction of ionic defects and rotation defects in ices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：氷惑星、水素、プロトン、氷、超イオン伝導、高压、高温、電気抵抗

1. 研究開始当初の背景

天王星・海王星は、水やメタンの氷がマン

トルを構成する巨大氷惑星と考えられている。「水・氷」は人間界だけでなく宇宙空間にも遍在するユビキタスな物質である。 $\text{H}_2\text{O}$ は圧力・温度に対応した構造変化を次々と起こす。高圧下の氷には現在分かっているだけでも 17 種類もの異なる構造が存在する。さらに数十万気圧 (数十 GPa) の高圧・2000K 近い高温をかけると、融点より低い温度領域で、酸素原子は固体の氷として格子を保ったまま、水素原子はあたかも液体の様に自由に動き回る、「超イオン伝導体相」が出現するという予測が出され、大きな注目を浴びている。これは Cavazzoni ら (Science, 1999) による第一原理コンピュータシミュレーションによるものである。天王星や海王星の深部では、高温・高圧状態のために、水やアンモニアがイオンに解離した超イオン伝導体相になり、移動する水素原子によって駆動されるダイナモにより磁場が発生している可能性を示唆している。

超イオン伝導体相出現の直接証拠を実験的に得るためには、 $\text{H}_2\text{O}$  のイオン (プロトン) 伝導度測定が必要不可欠である。しかしながら研究開始当初までそのような研究はなされていない。これは、多くの研究者が多大な興味を持っているものの、その実験技術的困難さから未だほとんど行われていないためと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、超高圧・高温下で出現すると理論的に予測された  $\text{H}_2\text{O}$  氷の超イオン伝導体相が、本当に存在するのか否か、もし存在するのであれば、その物性 (プロトン伝導率の圧力・温度変化など) はどのようなものなのか、実験的に明らかにしようとするものである。

## 3. 研究の方法

初年度はまず実験技術の確立に集中した。室温～低温における超高圧下の直流電気抵抗測定に関して、世界トップレベルの技術と成果を持つドイツ・マックスプランク化学研究所の M. I. Eremets 研究室に一月強滞在し、その技術を習得した。

金属レニウムに電気絶縁物質である立方晶窒化ボロン粉末を積層に重ねたガスケットを用いた。試料室内部にプラチナ箔電極を 2 個配置し、プラチナ箔リード線及び銅線により、インピーダンスアナライザーに接続した (図 1)。疑似 4 端子法により、高圧氷の交流イオン抵抗を測定することが可能となった。目標圧力にて、両側から炭酸ガスレーザー又はファイバーレーザーを照射し加熱した。ファイバーレーザーの場合は、プラチナ

電極がレーザー吸収材として機能し、電極間の氷試料が熱伝導により高温となる。可視光 CCD を用いた放射分光法により発生温度の決定を試みた。各温度にて、交流イオン抵抗を測定した。

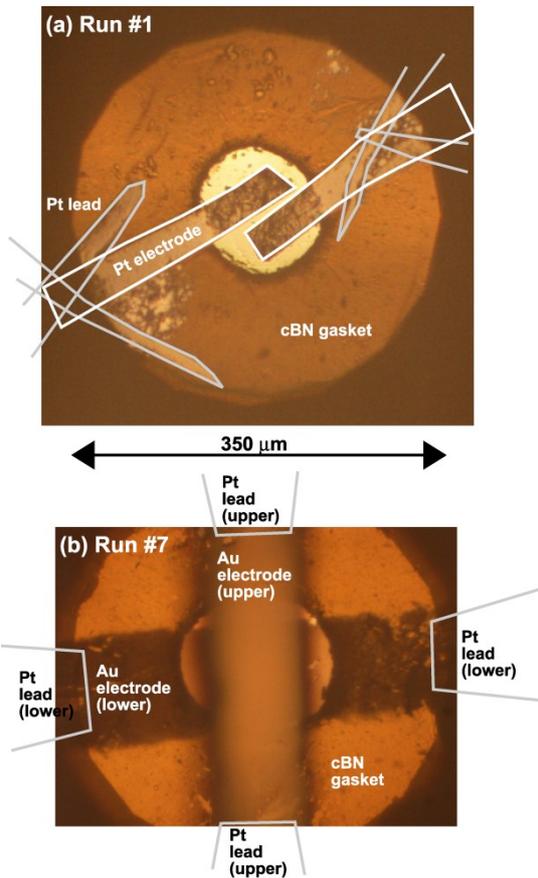


図 1. 試料と電極の顕微鏡写真. (a) 高温実験用. (b) 室温実験用.

## 4. 研究成果

第一に、12~44GPa においてレーザー加熱をしながら交流インピーダンス測定を行った。全 8 回のランのうち 38 及び 44GPa で行った 2 つのランのみで、レーザー出力増加に伴い試料抵抗が 2 桁程度不連続に低下した。この時、新規導入した赤外光放射温度計を用いたにも拘わらず、十分な強度の輻射光は得られず測温不能であった。一方他の 6 回のランでは同程度の高圧下の場合でも、レーザー出力増加に伴い試料抵抗は連続的に低下した。この不整合の原因は、広い抵抗領域でプロトン伝導検出可能な電極材質・形状・状態を最適に保持することが困難で、更にレーザー加熱中の電極間の試料状態を均質・一定に保持することが困難であるためと考えられる。

第二に、超高圧・高温への通り道である室

温下の加圧過程で、氷の交流インピーダンスを測定したところ、未知の現象を再現良く検出した。室温下・約 2~60GPa で安定な H<sub>2</sub>O の固相は VII 相のみと一般的に考えられてきた。しかし氷の交流インピーダンスは、約 3GPa で極大値を取った後、加圧に伴って低下し、約 10GPa では 3GPa よりも 1 桁近く小さい極小値を取った。その後加圧に伴って上昇し、約 20GPa では 3GPa と同程度の抵抗値となった。以降 40GPa までほぼ変化は無かった (図 2)。

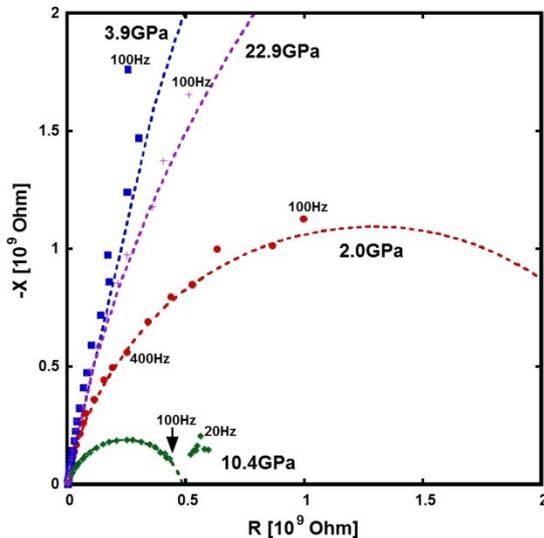


図 2. 室温下で得られた Cole-Cole プロットの圧力変化。

この現象が、試料形状 (電極の大きさや電極間距離) の圧力変化ではなく、氷試料そのものの物性値であるプロトン伝導率の変化であることを明らかにするために、様々な電極配置デザインを試し、圧力変化に伴う試料形状変化の推定を行い、確認した。

また本現象のメカニズムを理論的に考察した。常圧氷 I<sub>h</sub> 中のプロトン運動は水素結合ネットワークの基底状態からの欠陥励起として記述される。基底状態とは、(I) 酸素の近くに 2 つの水素がある、(II) 1 つの水素結合上には 1 つの水素があるという氷則である。氷にはイオン励起 (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> と OH<sup>-</sup>) と回転励起 (L 欠陥と D 欠陥) という 2 種類の欠陥励起がある。水素結合に沿ってプロトンが酸素から隣の酸素へ移動し ((I) の反則 = イオン欠陥)、氷則 (I) を回復するために水分子が回転する ((II) の反則 = 回転欠陥)。外部電場に伴い 2 つの欠陥が協働してプロトンが流れる。高压氷では圧力上昇に伴い酸素原子が近づくことにより水素結合上のプロトン移動はし易くなる一方、水分子の回転はし難くなると考えられる。約 10GPa におけるプロトン伝導率圧力依存性逆転現象は、律速過程がプロトン

移動から水分子回転へ変化したためと解釈できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 7 件)

### 1

岡田卓、八木健彦、“氷 VII プロトン伝導率の圧力温度変化と超イオン伝導氷の探索” 第 53 回高压討論会、2012 年 11 月 8 日、豊中市・大阪大学会館

### 2

T. Okada, T. Yagi, T. Iitaka, K. Aoki, M.I. Eremets, I.A. Trojan, “Pressure response of proton conductivity of H<sub>2</sub>O ice VII” IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting, 2012 年 9 月 25 日、水戸市・ホテルレイクビュー水戸

### 3

岡田卓、八木健彦、“高压氷 VII 及び VIII のプロトン伝導率” 日本鉱物科学会 2012 年年会、2012 年 9 月 20 日、京都市・京都大学吉田キャンパス

### 4

岡田卓、八木健彦、“氷 VII 及び VIII のプロトン伝導率の圧力温度変化と相関係” 地球惑星科学連合 2012 年大会、2012 年 5 月 23 日、幕張市・幕張メッセ国際会議場

### 5

岡田卓、八木健彦、青木勝敏、ミハイル・エルメッツ、イワン・トロヤン、“氷 VII, VIII のプロトン伝導率の圧力温度依存性” 第 52 回高压討論会、2011 年 11 月 10 日、沖縄県西原町・沖縄キリスト教学院

### 6

岡田卓、八木健彦、ミハイル・エルメッツ、イワン・トロヤン、“高压下における氷 VII の高プロトン伝導状態” 北海道大学・低温研究所シンポジウム「氷の物理と化学研究の新展開」、2011 年 9 月 5 日、札幌市・北海道大学・低温研究所

### 7

岡田卓、八木健彦、ミハイル・エルメッツ、イワン・トロヤン、“氷 VII 相のイオン抵抗及び屈折率の圧力応答” 日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 25 日、幕張市・幕張メッセ国際会議場

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡田 卓 (OKADA TAKU)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：90343938