

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610156

研究課題名(和文)磁化率測定による氷の相転移境界の決定

研究課題名(英文)Phase transition of Ice determined by magnetic measurement

研究代表者

近藤 忠 (Kondo, Tadashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20252223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：H₂Oは宇宙空間で最も豊富な物質の一つであり、その相転移条件を知ることは重要である。本研究では氷や水、水-塩系に対してSQUID(超伝導量子干渉計)を用い、低温また高圧下での相転移由来の磁化率変化を捉える試みを行った。試料周辺部品の信号を精度良く評価し、純水及び塩水の低温及び0.2GPaまでの固液相転移では磁化率の不連続が検出され、結晶サイズや配向で磁化率差も観察された。相転移中は温度揺らぎに起因する誤差が減少する傾向も見られた。また、120K付近で1c-1h転移に対応する磁化率変化が観察されたが、最終確認はできなかった。以上から、氷の相転移の新たな検出方法を提示した。

研究成果の概要(英文)：Water ice is universal material in space and has fifteen polymorphs reported so far. In this study, we tested a possibility of new method for studying structural change of ice using magnetic measurement. Experiments were conducted in Superconducting Quantum Interference Device magnetometer (SQUID, MPMS-7, Quantum design). We measured the magnetic moment of ice at temperature below room condition and/or at high-pressure condition to 0.2GPa. Pure water or salted water was used as starting sample. After accurate evaluation of magnetic moment of surrounding materials, solid-liquid transition of sample was detected with abrupt decrease of magnetic susceptibility. In the case of salt water, magnetic susceptibility decreased gradually with a temperature. In the high-pressure run, we found another jump in the profile. The condition was close to solid-solid phase boundary proposed. In this way, we successfully detected phase transition between liquid and solid in pure H₂O and binary system.

研究分野：固体地球科学

キーワード：氷天体 相転移 磁化率 低温高圧

1. 研究開始当初の背景

水(H₂O)は宇宙空間で最も豊富で普遍的な物質の一つとして知られている。水には15もの多形が報告されており、中でも数 GPa までの氷は氷天体の内部構造や進化、表面地形の解釈を行う上で大変重要な物質である(図 1)。低温低圧から高温高压に至る様々な氷の中には結晶構造の僅かな水素位置変化を検出することが難しい多形も多く、特に低温側の多形は遅いカイネティクスの影響も有り、相境界そのものを検出することが大変困難な状況となっている。H₂O は磁性の観点からは反磁性物質であり外部磁場に対しては他の反磁性体に比べても検出限界程度の弱い磁化率を示す。精密な磁化測定装置として一般的に用いられている SQUID (超伝導量子干渉素子)を用いてもこの磁束変化を捉えることは難しく、実験室で簡便に氷の状態変化を検出できる方法が必要であった。

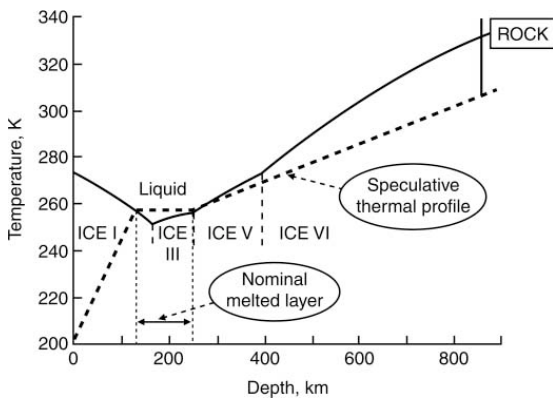


図 1. ガニメデの内部構造モデルの 1 つ。実線は H₂O 氷の融解曲線、破線は理論的に計算された温度プロファイルを示す。融点が極小となる深さ付近で液体 H₂O の存在が示唆されている(Dunaeva et al., Solar System Research, 44, 3, 202-222, 2010)。

2. 研究の目的

我々はこの問題に対して、SQUID 内部の試料周りの物質の磁気モーメントを手動でバックグラウンド処理を行うことにより、ほぼ検出感度限界に近いわずかな磁化測定が可能な測定法を開発してきた。その結果、H₂O の固液変化を検出することに成功している。本研究ではこれを更に発展させ圧力下における各相の磁化率変化を測定することにより、未だ相境界も明確に分かっていない H₂O の物性変化に関し新たな研究手法を確立する事を目的としている。

3. 研究の方法

測定試料として超純水(比抵抗 18.2MΩ・cm)及び NaCl 水溶液 (5, 10, 15, 20, 23.3 wt%)を用い、磁化率測定には SQUID (MPMS-7: Quantum Design Inc. 図 2)を使用した。高圧力発生には小型のピストンシ

リンダー型セルを用い(図 3)、試料はテフロンカプセルに封入した。



図 2. SQUID 磁束計: MPMS-7

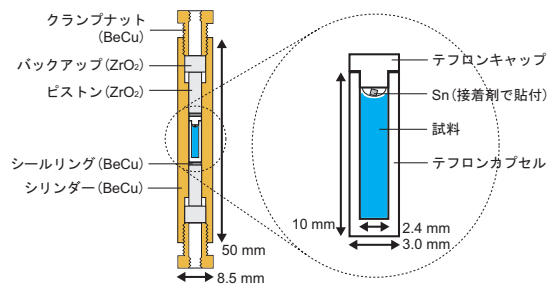


図 3. SQUID 用高压セル。右は組み上げた状態。左は試料室となるテフロンカプセル。測定時にはシリンダーホルダーとシリンダーコーンを装着する。

圧力測定は試料室に入れた Sn の超伝導転移から決定した。H₂O は磁気モーメントの絶対値が非常に小さく、バックグラウンド評価が重要な要素となる)。塩水は 2 成分系となって融解時に転移幅を持つため、相転移の幅の検出確認のために用い、純水は 50K-0.2GPa 程度の低温高压下で測定し、相転移境界を通過する際の磁化率変化を検討した。

4. 研究成果

塩水の磁化率における塩の効果を調べるためには、溶媒である水の磁化率の測定が必要である。常圧下の水の磁化率は本研究の最も基本となる測定である。測定は 1T-30K から 320K(0.5~2K 刻み、昇温過程)、スキップの積算回数 9 回の設定で行った。磁化測定では全ての測定において、試料室が 300K の状態で試料を入れ、冷却を行った。昇温速度は 0.5 K/s 程度のレートである。本装置の特徴として、2K の温度刻みでは 1K 程度のオーバーシュートが起こる。これを含め、試料とバックグラウンドのそれぞれの測定で同じ温度変化が再現されていることを確認した。常圧下の水には 72K 付近に Ih 相と XI 相の相境界が存在する。測定の結果(Fig.4)、固相での磁化率に不連続は見られなかったが、70K 付近にある傾きの変化が観察された。この温度領域での磁

磁化率の変化はテフロンセルにも見られるため、試料由来ではない可能性がある。

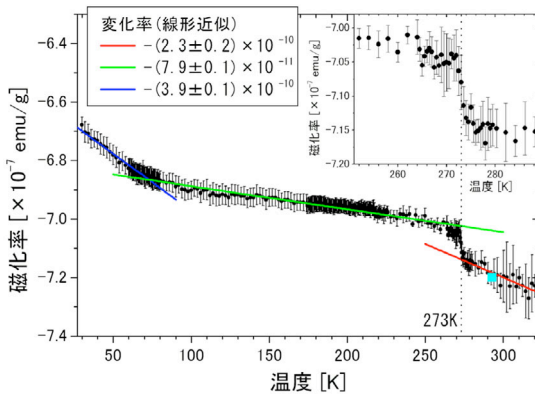


図4. 冷却中の磁場有無に対する超純水の磁化率

図5には、各組成を三次元にプロットした結果を示した。固液の共存領域の違いによって転移幅が異なることが分かる。また、相転移前後に測定の誤差が大きく異なることも分かった。これは熱力学的な自由度の違いで、温度揺らぎが中うなっていることに起因していると考えられる。塩濃度が増加すると磁化率の絶対値は減少していく様子もわかる。

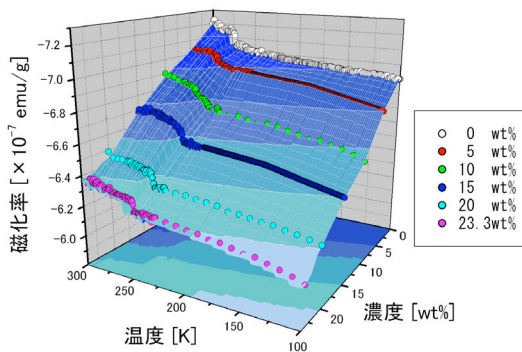


図5. H₂O-NaCl系各組成の三次元プロット

また、結晶構造や配向と磁化率の関係の調べるための測定も試みた。液体窒素を用いて急冷した試料を SQUID 磁束計の中で 90K の低温に設定後、90K から 320K の温度範囲を 2K 刻みで測定した。比較実験として同じ試料を 270K で 30 分間保持し、250K で 1 時間保持、その後 90K に冷却する徐冷水の測定を行った (図.6)。急冷水は大幅に磁化率絶対値が小さい。急冷過程では徐冷に比べて細粒化またはアモルファス化の影響と考える。急冷水の温度依存性は徐冷水と異なり、緩和現象のような曲線を描く。これが氷 Ic 相なら、高温側安定相の Ih 相への相転移と理解でき、長時間スケールの秩序化と解釈できる。冷却過程によって磁化率の温度依存性が異なることが分かった。

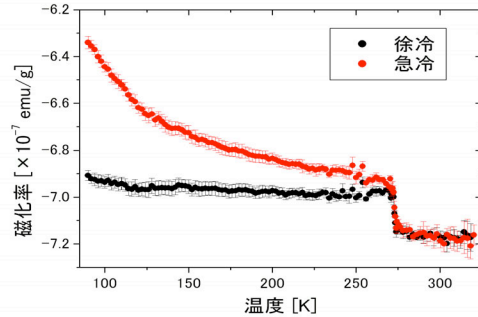


図6.冷却過程の違いによる磁化率の変化

圧力下測定では、ピストンシリンダーを含んだ検出電圧からバックグラウンド信号を手動解析した。(図7)、試料位置の制約から、磁場変動のモデル関数を得られた信号にフィッティングし、僅かな残渣を見ると、下に凸の H₂O 由来の信号が得られている。水の非常に弱い反磁性磁化率の測定に成功した (図8)。圧力増加とともに磁化率の絶対値の減少が見られる。0.204 GPa, 120K 付近での磁化率の不連続が相転移の可能性があるが、0.087GPa での測定では磁化率の不連続が測定されなかったため、今後の再実験が必要である。

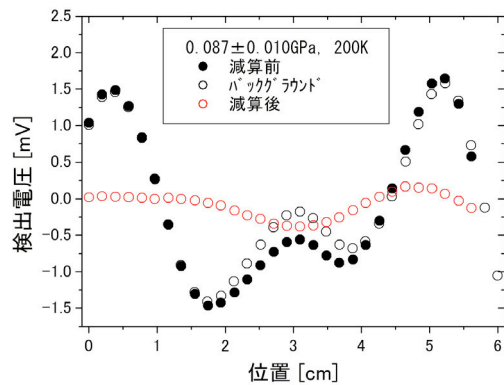
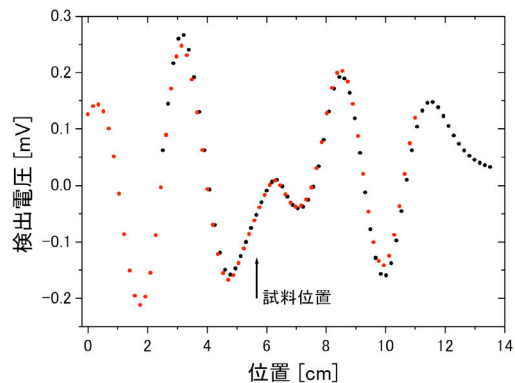


図7. 上:ピストンシリンダーの検出電圧 (黒: 高压容器のみの測定、赤: 試料を含めた系の測定)

下:圧力下測定のパックグラウンド減算

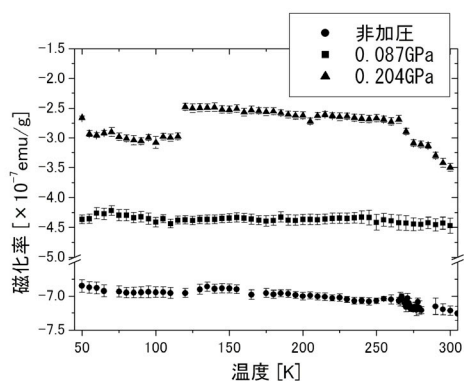


図 8.ピストンシリンダーを用いて行った高圧下磁化測定

以上の研究により、氷は反磁性であるが高压容器の中の条件も含め、試料周辺の磁化を正しく評価できれば、その僅かな磁化率変化を実験室で検出できることが分かった。また、相転移の温度幅、結晶の配向やサイズによる、磁化率の変化も測定可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① 高压下における H_2O の磁化率測定、近藤 忠、懸田隆史、依田優大、谷口年史、第 55 回高压討論会、2014 年 11 月 22 日～24 日、徳島大学
- ② 近藤忠、懸田隆史、谷口年史、低温高压下における H_2O の磁化率測定、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 24-28 日、幕張メッセ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 忠 (KONDO Tadashi)

研究者番号：20252223