

令和元年6月17日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13904

研究課題名(和文) 高圧と高電圧で新たな氷の秩序相を誘起する

研究課題名(英文) Inducing a new ordered form of ice under high pressure and high electric field

研究代表者

小松 一生 (Komatsu, Kazuki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：50541942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：氷の多形の探査は、過去100年以上にわたって温度・圧力を変数とした観察をもとに進められてきた。本研究では、温度・圧力に加えて新たに電場を変数とすることで、これまで観測されることのなかった秩序構造を見出すことを目的として、世界で初めて高圧下・高電場下での中性子回折実験および高圧下での誘電率測定を、氷の多形の一つである、氷VII相に対して行った。その結果、中性子回折からは明瞭な秩序化の証拠は得られなかったものの、誘電率測定からはわずかに秩序化の兆候をとらえることができた。本研究で開発した中性子回折・誘電率測定技術は他の試料にも容易に応用可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の最大の成果は世界で初めて高圧下かつ高電場下における中性子回折実験に成功したことである。この成果は、温度-圧力-電場の多重極限環境における新しい物質科学を切り開く可能性を示すものである。また本研究の技術開発によって、10GPaを超える誘電率測定が可能になったことは望外の結果である。これまで不可能であった圧力領域における物性探査が容易になったという意味で学術的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Over the past 100 years, exploring new ice polymorphs have been carried out under various pressure and temperature. In this study, I introduce a new variable - high-electric field as well as pressure-temperature conditions. I developed a new device in order to obtain neutron diffraction under high-pressure and high-electric field and dielectric measurements, and they applied to ice VII - one of the high-pressure form of ice. Although no clear evidence for the new ice polymorphs was found in the obtained neutron diffraction patterns, the results from dielectric measurements show that a slight ordering occurs under the high-electric field. The newly developed techniques could be easily available for other samples as well as ices.

研究分野：高圧結晶学

キーワード：氷 高圧 高電場 中性子回折 誘電率測定

1. 研究開始当初の背景

今から 100 年以上も前、Gustav Tammann によって氷の高圧相である氷 II 相と III 相が発見されて以来、観測可能な温度圧力領域の拡大にもなつてその数は増え続け、現在では 17 種類もの氷の多形が報告されている。この多様性は、水分子の四面体配置の多様性と、水素の秩序—無秩序相転移からもたらされることができると考えられる。実際、氷 Ih-XI, III-IX, V-XIII, VI-XV, VII-VIII, XII-XIV の各相は、酸素の配置はほぼ同じでありながら、水素の配置について無秩序—秩序の関係にある(図 1)。これまで発見されている氷では、

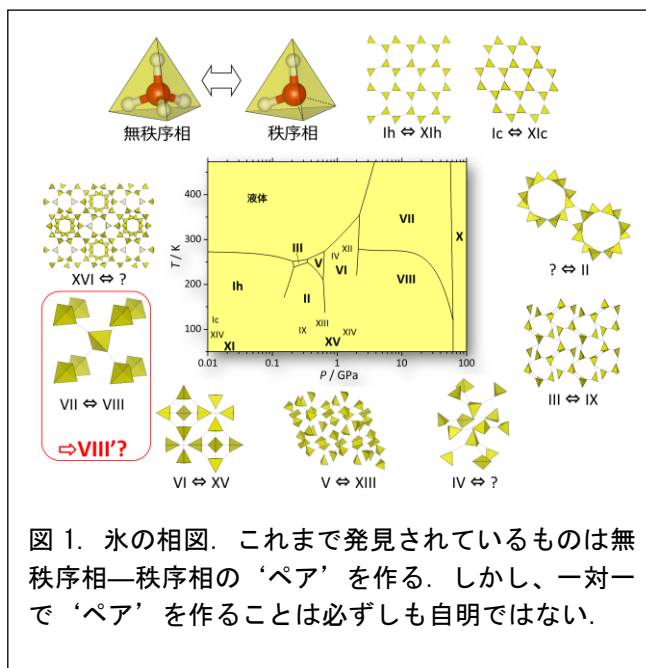


図 1. 氷の相図. これまで発見されているものは無秩序相—秩序相の‘ペア’を作る. しかし、一対一で‘ペア’を作ることは必ずしも自明ではない.

一つの無秩序構造に対し一つの秩序構造が対応する‘ペア’となっているが、この‘ペア’が必ずしも一対一対応である必要性はない。すなわち、一つの無秩序構造に対し複数の秩序構造があつてもよい。実際、密度汎関数法を用いて仮想的な秩序構造に対し安定性を評価した先行研究では、秩序構造間の自由エネルギー差がそれほど大きくないものもある。

2. 研究の目的

本研究では、電場を変数として新たな氷の多形(秩序構造)を見出すことを目的としているが、数ある氷の中でも特に氷 VII 相とその秩序相に注目する。氷 VII 相は、室温下 2 GPa 以上で安定な高圧相で 15 GPa 程度以下の圧力では 0°C 付近で秩序相である氷 VIII 相に相転移することが知られている。15 GPa 以上では徐々に相転移温度が下がるが、およそ 60 GPa で氷 X 相になるまで、広い温度圧力範囲で安定かつ均質な相と考えられてきた。しかし近年、15 GPa 付近の圧力では、X 線回折ピークの出現・分離や赤外・ラマンスペクトルの変化、さらには電気伝導度が極大を持つなど、実験的に様々な変化が観測されることがわかってきた。これらの変化を説明する有力な候補の一つは、複数の秩序構造のドメインの形成である。すなわち、高圧力下で水素結合距離が近づくにつれて、ドナーとアクセプターの間のプロトン移動が容易になることで、少しでも秩序化してエン

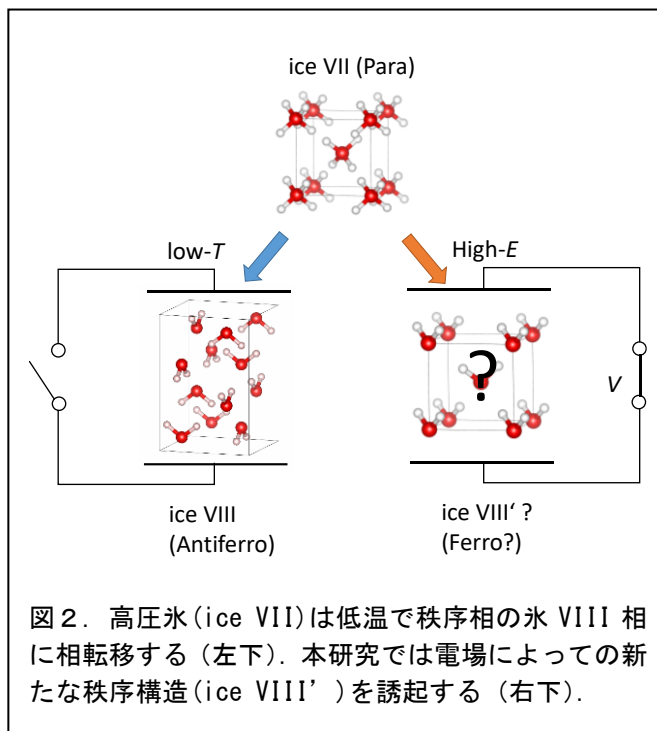


図 2. 高圧氷(ice VII)は低温で秩序相の氷 VIII 相に相転移する(左下). 本研究では電場によって新たな秩序構造(ice VIII')を誘起する(右下).

タルピーを下げようとする働きが顕在化する、というものである。一方、氷 VII 相の秩序構造間のエンタルピー差は圧力とともに小さくなるので、電場をかけることによって氷 VIII 相以外の秩序構造 (VIII' 相) が出現すると期待される (図 2)

### 3. 研究の方法

高圧下・高電場下で中性子回折実験を行うために、新たなセル構成を開発した (図 3)。高圧発生装置には、パリーエジンバラ高圧プレスを用い、ダブルトロイダル型の焼結ダイヤモンドをアンビル材に用いた。高電圧発生用の電極はアンビルの片側にボルトで接触させ、アンビル間はセラミックおよびテフロン性のガスケットでアンビル間を絶縁した。電極のついていない側のアンビルは接地させて、放電時には高圧電源が落ちるようにインターロックをかけた。また、セルからの寄生散乱を避けるため、中性子を吸収するガドリニウム酸化物を塗布したフィルムを用いた小型のラジアルコリメーターも新たに開発した。

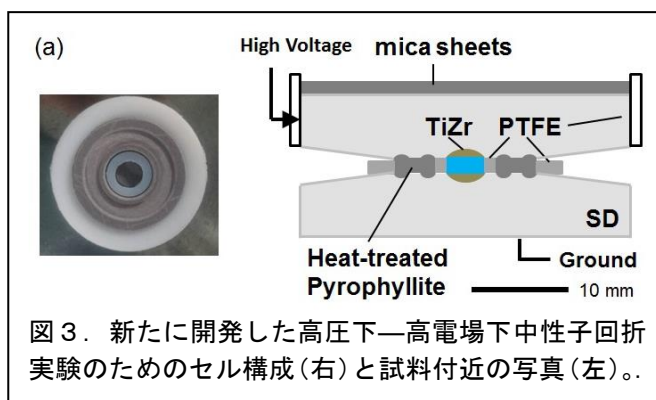


図 3. 新たに開発した高圧下—高電場下中性子回折実験のためのセル構成 (右) と試料付近の写真 (左)。

中性子回折実験はオーストリアの ANSTO の高強度中性子回折ビームライン WOMBAT で行った。ANSTO には研究用原子炉中性子源があり、WOMBAT は角度分散型 (波長 1.885 Å) の中性子回折装置である。また、誘電率測定はインピーダンスアナライザ (Keyence, IG-028) を用いて、やはり新たに開発したセル構成で行った。セル構成の詳細はここでは割愛する。

### 4. 研究成果

図 4 に示すように、6.2 GPa までの数点の圧力点で、10 kV/mm のオーダーの高電場下中性子回折実験を世界で初めて行うことに成功した。予想していた新たな秩序相の存在を示すピークは明瞭には観察されず、この圧力・電場までの条件では明瞭には秩序化は示さないことが明らかになった。一方で、同程度の圧力・電場条件下における誘電率測定からは、数%程度の秩序化が観測されている。これは、数%程度の秩序度では、期待されるピークの強度は観察された中性子回折パターンのノイズレベル以下であったことが、明瞭なピークを示さなかった主な理由であり、今後、ノイズの低減とさらなる高電場下での実験が可能になれば、秩序相のピークを観察できる可能性がある。

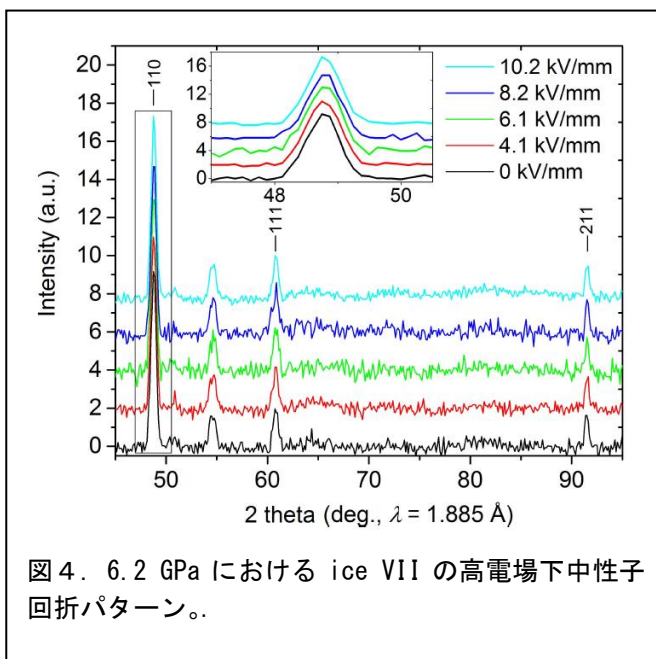


図 4. 6.2 GPa における ice VII の高電場下中性子回折パターン。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

- 1) Booth, N., Davidson, G., Imperia, P., Lee, S., Stuart, B., Thomas, P., Komatsu, K., Yamane, R., Prescott, S., and Maynard-Casely, H. (2017) Three impossible things before lunch—the task of a sample environment specialist. *Journal of Neutron Research*, 19(1-2), 49-56.
- 2) Yamane, R., Komatsu, K., and Kagi, H. (2017) Note: Development of a new Bridgman-type high pressure cell for accurate dielectric measurements. *Review of Scientific Instruments*, 88(4), 046104.
- 3) Yamane, R., Komatsu, K., and Kagi, H. (2019) Exploring for ferro-electrically ordered form of ice VII by neutron diffraction under high pressure and high electric field. *Phys. Rev. B*, accepted.

〔学会発表〕(計 3件)

- 1) 小松一生、篠崎彩子、藤本千賀子、山根峻、鍵裕之、対向アンビルセルに関する種々の技術開発、第57回高圧討論会、2016
- 2) 山根峻、小松一生、鍵裕之、誘電率測定による氷 VI-XV 相転移の高圧その場測定、日本鉱物科学会 2018 年会、2018
- 3) 山根峻、小松一生、鍵裕之、12 GPa までの氷 VIII 相の高圧下誘電率測定、第59回高圧討論会、2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：町田真一

ローマ字氏名：Machida, Shinichi

所属研究機関名：総合科学研究機構

部局名：中性子科学センター

職名：研究員

研究者番号 (8桁)：30554373

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。