



AichiSR

高圧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¹, 永江峰幸², 丹羽健³¹ 岐阜大学工学部, ² 名古屋大学シンクロtron光研究センター, ³ 名古屋大学大学院工学研究科

キーワード : 氷 VII 相, 高圧力, 単結晶 X 線構造解析, 構造変化

1. 背景と研究目的

水の高圧相である氷 VII 相は, ダイヤモンド構造が相互貫入してできたセルフクラスレート構造の立方晶水であり, 室温, 約 2 GPa から 60 GPa の広い圧力領域で安定な物質と考えられてきた。しかしながら, 近年の氷 VII 相電気伝導度測定^[1], X 線・中性子線回折測定^[2-4]では, 10~15 GPa 付近の圧力で電気的, 構造的に変化が生ずることが報告されている。その一因として静水圧性の問題も考えられ, 高圧力下で生じた結晶の歪が, 氷 VII 相の物性に影響を与えている可能性は否定できない。そこで本実験では, 氷 VII 相の構造的変化が本質的な物性変化であるのか, 歪によって誘起された現象であるのかを明らかにするための最初の試みとして, 5 GPa までの静水圧力下でグリセロール圧力媒体中の氷 VII 相単結晶の高圧 X 線回折測定を行った。

2. 実験内容

高圧力発生装置には, メリル-バセット型ダイヤモンド・アンビル・セルを用い, そのアンビル台座には Be 合金を使用した。試料室にグリセロール-水混合液を封入し, 2.7 GPa 付近で加熱・放冷を繰り返して混合液中から氷 VII 相を析出させ, 単結晶試料を準備した。なお, 氷 VII 相単結晶作製後に残ったグリセロールは静水圧力媒体として, 約 5.5 GPa のガラス転移まで静水圧力環境を提供する。X 線回折測定は, あいちシンクロtron光センター; BL2S1 (単結晶 X 線回折) で行った。また, 比較のために同じ環境で氷 VII 相の粉末 X 線回折実験も行った。

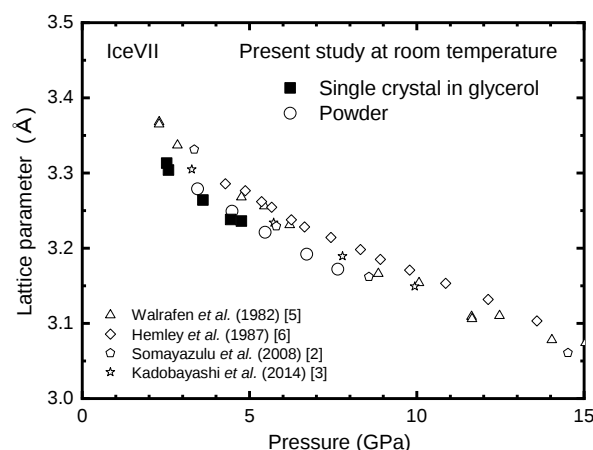


Fig.1. Pressure dependence of the lattice parameter of ice VII at room temperature.

3. 結果および考察

氷 VII 相単結晶および粉末試料からの回折線より得られた格子定数の圧力依存性を Fig.1 に示す。単結晶試料の方が若干ではあるが格子定数の値が低くなっていることが分かる。また, 比較のために示したこれまでの粉末回折実験の結果[2,3,5,6]と比べると, 今回得た格子定数は単結晶, 粉末ともに明らかに低い値を示している。測定誤差で説明できる差異ではないため更なる検討が必要であるが, 各粉末回折実験間の値の差が大きいことから, 試料の準備方法の違いによって生じた結晶歪が関与している可能性があると考えられる。今後, 精密な単結晶構造解析を進めていくと共に, 更なる高圧力での実験を目指して, 加圧技術の向上または新規圧力媒体の探索を行っていく必要がある。

4. 参考文献

1. T. Okada *et al.*: Sci. Rep., **4**, 5778 (2014).
2. M. Somayazulu *et al.*: J. Chem. Phys., **128**, 064510 (2008); **128**, 149903 (2008).
3. H. Kadobayashi *et al.*: J. Phys. Conf. Ser., **500**, 182017 (2014).
4. M. Guthrie *et al.*: PNAS, **110**, 10552 (2013).
5. G. Walrafen *et al.*: J. Chem. Phys., **77**, 2166 (1982).
6. R.J. Hemley *et al.*: Nature, **330**, 737 (1987).