



## 高圧力下における水素結合性結晶の構造変化—氷 VII 相 —その 2

AichiSR

佐々木重雄<sup>1</sup>, 加藤雄哉<sup>1</sup>, 高平遙介<sup>1</sup>, 永江峰幸<sup>2</sup>, 丹羽健<sup>3</sup>

1 岐阜大学工学部, 2 名古屋大学シンクロトン光研究センター, 3 名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：氷 VII 相, ガスハイドレート, 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氷であり, 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<sup>[1]</sup>, X 線・中性子線回折測定<sup>[2-3]</sup>では, 10~15 GPa 付近の圧力で電氣的, 構造的に変化が生ずることが報告されている。その原因として, 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も否定できない。そこで本研究課題では, 静水圧性を高めた単結晶および粉末 X 線構造解析により, 氷関連物質の種々の高圧物性現象を明らかにすることを目的としている。先の第 2 期の実験では, 一軸性歪の存在する環境下よりも静水圧力環境下にある氷 VII 相の方が格子定数が低くなることを見出した。今回は, 測定精度の向上を視野に入れながら, 引き続き圧力媒体中の氷 VII 相粉末および単結晶試料, クリプトンハイドレート, 標準試料である CeO<sub>2</sub> 粉末を Merrill-Bassett 型ダイヤモンド・アンビル・セル (MB-DAC) に封入して測定を行った。

### 2. 実験内容

粉末 CeO<sub>2</sub> の測定は, MB-DAC の Be 合金台座による回折 X 線強度の減衰 (吸収) を評価するために行った。圧力媒体中の氷 VII 相粉末および単結晶試料, 圧力媒体無しの氷 VII 相粉末試料を MB-DAC に封入し, それぞれ 5.08, 5.18, 8.31 GPa の圧力まで測定を行った。なお, クリプトンハイドレートの測定は十分な結果が得られなかった。X 線回折測定は, あいちシンクロトン光センター; BL2S1 (単結晶 X 線回折) で行った。

### 3. 結果および考察

MB-DAC 中の粉末 CeO<sub>2</sub> の測定の結果, 回折線は相対的に  $\exp[-0.76694D/\cos(2\theta)]$  の関数で減衰することが分かった。なお,  $D$  は Be 合金台座の厚さ (単位: mm),  $2\theta$  は散乱角を示す。今後, 詳細な構造解析を行う場合はこの関数を利用する。標準試料 CeO<sub>2</sub> を用いた装置関数の評価だけでは MB-DAC 中にある粉末試料の位置からの正確なカメラ長を評価することができないため, 今期の測定から氷 VII 相粉末試料の測定は 90 mm と 140 mm の 2 つのカメラ長で測定を行い, ダブルカセット法より試料位置の正確なカメラ長を評価している。今回の氷 VII 相粉末試料の格子定数の圧力依存性を Fig.1 に示す。粉末試料の準備には細心の注意を払っているためか, 圧力媒体の有無にかかわらず, 良い一致を示している。今回の実験により, DAC を用いた高圧 X 線回折測定の測定技術および解析手順は単結晶の解析を除いてほぼ確立することができた。今後は, 静水圧性を上げて, 10 GPa 以上の氷 VII 相の単結晶構造解析を目指す。

### 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. M. Guthrie *et al.*: PNAS, **110**, 10552 (2013).

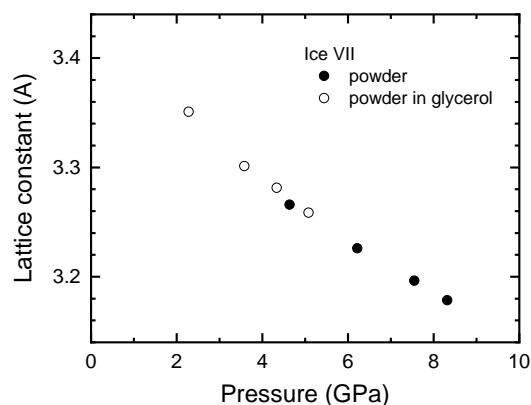


Fig.1 Pressure dependence of lattice constant of Ice VII