



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 3

佐々木重雄¹, 加藤雄哉¹, 高平遙介¹, 永江峰幸², 丹羽健³

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, クリプトンハイドレート, 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 2~60 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^[2-3]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, 第 4 期の実験から, 約 9 GPa までの圧力であるが, 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ている。今回は, 氷 VII 相粉末試料の測定圧力領域を 15 GPa まで拡張すること, および今後のガスハイドレート単結晶 X 線回折実験の基礎データ取得のためにクリプトンハイドレートの粉末 X 線回折測定を行った。

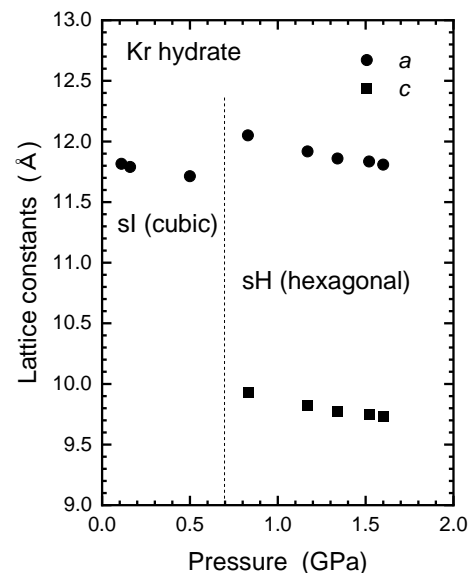


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants for krypton hydrate sI and sH phases.

2. 実験内容

Be 合金台座を用いた高圧ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)に氷 VII 相粉末試料を封入し, グリセロール圧力媒体ありと圧力媒体なしの条件で X 線回折測定を行った。また, 同じ DAC を用いてクリプトンハイドレートの粉末 X 線回折測定を行った。測定は, あいちシンクロトン光センター; BL2S1 で行っている。

3. 結果および考察

グリセロール圧力媒体中の氷 VII 相粉末試料の測定は 11.6 GPa の圧力まで行ったが, ルビー蛍光および粉末 X 線回折スペクトルより, グリセロールが固化する 6 GPa 以上の圧力では圧力媒体無しの場合よりも強い一軸性圧力が発生していたことが分かった。これは, 圧力媒体の量が少なかったことに起因すると考えられる。圧力媒体無しの氷 VII 相粉末試料は, 比較的静水圧性の高い状態で 15.1 GPa まで測定することに成功し, Somayazulu *et al.*^[2]が示している正方晶系への転移が起こらないことを確認した。

クリプトンハイドレートについては sI 相(立方晶系), sH 相(六方晶系)の粉末 X 線回折スペクトルを得るとともに, Fig.1 のように格子定数の圧力依存性を決定した。0.8~1.7 GPa の sH 相における格子定数の圧力依存性と高圧ブリュアン散乱測定の解析結果で示されている約 1.0 GPa の弾性定数と密度の比(音速の 2 乗に対応)の急激な変化から, クリプトンハイドレート sH 相では, その構造を維持したまま, 単位格子当たりのクリプトン原子数が増加していることが明らかになった。

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).