

低温高圧下における氷 VI 相のその場中性子散乱実験

In-situ neutron scattering experiments of ice VI under high pressure and low temperature

小松 一生^{1*}, 中山 和也¹, 小泉 多麻美¹, 鍵 裕之¹Kazuki Komatsu^{1*}, Kazuya Nakayama¹, Tamami Koizumi¹, Hiroyuki Kagi¹¹ 東京大学・院・理・地殻化学実験施設¹ Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo

はじめに

氷には、Ih, Ic, II~XV まで、結晶相だけで 16 もの多形が存在する。そのうち、Ih-XI, III-IX, V-XIII, VI-XV, VII-VIII, XII-XIV は酸素のネットワークはほぼそのまま、水素の秩序度の異なるペアとなっている。これらのペアの中で、最も最近発見されたのは、Salzmann et al. (2009) による XV 相 (VI 相の秩序相) である。Salzmann らは D₂O に 0.01 mol/L の DCI を加えたものを出発試料とし、250K, 0.9 GPa で生成した氷 VI 相を 0.2 K min⁻¹ で 80 K まで冷却した後、そのまま低温で常圧に回収した試料に対し中性子回折実験を行った結果、得られた秩序相は反強誘電体である P-1 の空間群を持つ、と結論づけた。また、詳細な解析は行われていないものの、秩序相が反強誘電体であるという記述は、Kamp et al. (1973) による、やはり常圧に回収した試料の中性子回折実験の報告にも見られる。一方で、Johari and Whalley (1979) による高圧その場誘電測定では、非常にゆっくりではあるが、純粋な H₂O、D₂O、1% D₂O においても秩序相に相転移することを示唆しており、さらに Johari and Whalley (1976) では秩序相が強誘電体であるとしている。また、理論計算でも秩序相として強誘電相が最安定であることが示されている (Kuo and Kuhs, 2006)。

これまで純粋な氷 VI 相に対し低温高圧その場中性子回折が行われた例はなく、Salzmann et al. により観察された反強誘電相が氷固有の性質なのか、不純物により発現した性質なのかは不明であった。そこで本研究では、意図的には不純物を含まない 99.9 % D₂O を試料に用いて、低温高圧下その場中性子回折実験を行った。

実験

低温高圧の発生には、新たに開発した温度圧力独立可変システム (Komatsu et al., in press) を用いた。氷 VI 相のファインな粉末を得るためには、200 K 程度で加圧することが有効であるが、本システムではアンビル周辺のみを冷却し、高圧セルの駆動部分は室温に保つことができるため、低温下でも油圧でコントロールすることが可能である。アンビル、ガスケットには Iizuka et al. (2012) で開発されたカップ型のアンビルおよび encapsulating TiZr ガスケットを使用した。これらのアンビル・ガスケットの組み合わせにより、1-4 Å の波長領域で、通常の Single toroidal アンビル使用時に比べての約 2.6-5.2 倍もの強度ゲインを得ることができる。また相転移による体積変化がないかを調べるために、Pb を圧力マーカーとして D₂O とともに封入した実験も行った。

結果および考察

0.6~1.7 GPa, 100-240 K で得られたすべての氷 VI 相の中性子回折パターンは無秩序相として解析可能であり、秩序相の存在を示唆するようなピークは発見されなかった。また Pb の格子体積から圧力を求め、温度圧力の関数として氷 VI 相の格子体積を観察したが、これまで Mishima et al. (1979) によって報告されているような体積変化の異常もはっきりとは観察されなかった。すなわち、実験した温度・圧力において、氷 VI 相の秩序化はほとんど起きていなかったといえる。これは Johari and Whalley (1979) によって指摘されているように、純粋な系では秩序化転移の速度が遅すぎるためである。

References

- B. Kamb, A. Prakash, W. C. Hamilton, and S. J. LaPlaca, quoted by B. Kamb, in *Physics and Chemistry of Ice*, edited by E. Whalley, S. Jones, and L. Gold (Royal Society of Canada, Ottawa, 1973).
- Iizuka, R., Yagi, T., Gotou, H., Komatsu, K., and Kagi, H. (2012) *High Press. Res.*, 32, 430-441.
- Johari, G.P., and Whalley, E. (1976) *Journal of Chemical Physics*, 64, 4484-4489.
- Komatsu, K., Moriyama, M., Koizumi, T., Nakayama, K., Kagi, H., Abe, J., and Harjo, S. (2013) *High Pressure research*, in press
- Kuo, J.L., and Kuhs, W.F. (2006) *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 3697-3703.
- Mishima, O., Mori, N., and Endo, S. (1979) *Journal of Chemical Physics*, 70, 2037-2038.
- Salzmann, C.G., Radaelli, P.G., Mayer, E., and Finney, J.L. (2009) *Physical Review Letters*, 103.