

Title	氷の超高圧相 : Symmetric iceからMetallic iceまで
Author(s)	浜, 重一郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 81, p. 9-12
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/10365">https://hdl.handle.net/11094/10365</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 氷の超高压相：Symmetric iceから Metallic iceまで

基礎工学部 浜 重一郎 (豊中4657)

## 1. はじめに

水素結合と小さくて軽い陽子の存在は氷に他の二種原子から成る固体には見られない数多くの相と多彩な物性をもたらしている。そのため氷の研究をしたひととはたとえそれから一次離れてもいずれはかえって来ると言われる所以である。その多彩な相図に最近新しい相が次々に加えられてきている。その一つであるX相（高压X相の発見の報告に少し遅れたため現在ではXI相と命名されている）発見の菅宏教授による第一報が、Birmingham大（UK）のGlen教授によると、低温センターだよりの論文であったそうである。氷の多彩さを生み出している担い手の一つである水素結合は圧縮によりO-O間の距離がO-Hボンド長の約2.6倍以下になるとその二極小ポテンシャルは融合し一極小となり水分子は分子性を失う。相転移は陽子のtunneling効果のためその少し手前で起こるが、対称な水素結合を持つ氷が生じる。氷の高压相研究者の目標の一つであったいわゆるsymmetric ice（X相）の発見はPolian & Grimsditch（Brillouin散乱）とHirsch & Holzapfel（Raman散乱）によりなされた。X相の低压側には僅かにtetragonalに変形した陽子秩序相のVIII相とそれに対応する高温相の陽子無秩序相であるcubicなVII相がある。VII-XおよびVIII-X転移は共に40-45GPa近傍で起こる。VIII相からの類推よりX相はcuprite構造を持つ陽子秩序相とされている。しかしその後なされた実験の間に幾つかの相違点がありX相の存在は必ずしも実験的に確認されたとはいえないが、理論（Schweizer & Stillinger; Lee et al.）はX相の存在を主張し、VIII-X転移の転移圧の理論値は実験値とよい一致をしている。氷の相の名称の付け方には混乱を避けるためにルールがあり、実験的に確認された相についてのみ順に名称が付される。その意味ではXという番号は今のところは返上しなければならない。X相がX相のまま留まるか、またX相からBessonの主張する超高压XI相（Besson教授は上記のルールに従って心よくXIを菅教授の相に譲られたためこの相は無名になってしまった）への相転移の間に新たな高压相が出現するか等これからの研究の進展が楽しみな分野である。

最近金属水素（250GPa）と金属酸素（110GPa）の発見が合い続いて報告されている。金属氷の生成は、しかし、もう少し高い圧力の発生がいりそうである。Herzfeldの古典理論に従えば氷の金属転移圧は700GPa（7Mbar）と概算される。この値は静的圧縮実験の可能な圧力領域を越えているが、磁気爆縮によるいわゆるcold compressionを用いた動的圧縮実験では必ずしも実現不可能な圧力ではない。氷の電子状態は超高压では大きく変わるため上記の値は大きな誤差を含んでいる。この問題への挑戦を考えている実験家のためにも理論的にもう少し確かな値を提出しておく必要がある。氷の高压相の研究は外惑星（天王星、海王星）の内部構造の解明にも関係している。外惑星は中心核と外側層の間に半径のほぼ1/3をも占めるH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>から成るいわゆる“氷”の中間層を持つと推定されている。その存在する圧力領域はそれぞれ20-580GPa（天王星）、20-730GPa（海王星）である（Hubbard

& MacFarlane) 外惑星の“氷”層の存在領域あるいはその存在そのものを推定する上で“氷”の状態方程式は重要である。しかしこれまで用いられている統計モデルは“氷”のように構成原子の原子番号が大きく異なる場合、あるいは構成要素の原子数が多い場合その妥当性は必ずしも明かではない。従って定量的により正確なものに改訂する必要がある。氷の金属化は外惑星の磁場の成因にも関連して興味を持たれている。元素のsolar abundanceから推定されるこれらの“氷”の存在比は重量比でそれぞれ56.5% H<sub>2</sub>O, 32.5% CH<sub>4</sub>, 11.0% NH<sub>3</sub>である。従ってH<sub>2</sub>O-iceがとりわけ重要である。現在のところ氷の研究は高圧から超高圧まで不確定要素を多く含んでおり、発展途上の分野でもある。

## 2. 氷の水素結合対称化転移

氷の高圧相の研究に不透明さを与えている原因の一つはX線回折では酸素原子の位置しか定まらないことである。更に氷はアンビル・セルのなかで大きな結晶を作るため観測される回折線の数が極く小数に限られるため酸素部分格子の構造ももう一つ明確にされていない。Hemleyたちは室温におけるX線回折実験を128GPaまで行い、光学的実験とは異なり、相転移は観測されないと述べている。酸素部分格子はVII相と同じbccであるとしている。極く小さな体積変化を伴う相転移の有無を調べるため、私たちはVinet et al.によるuniversal equation of state

$$\ln H(x) = \ln K_0 + (3/2)(K_0' - 1)(1-x), \quad H(x) = P(x)x^2/[3(1-x)], \quad x = (V/V_0)^{1/3} \quad (1)$$

を用いてP-Vデータの解析を試みた。ここでK<sub>0</sub>, K<sub>0</sub>', V<sub>0</sub>はそれぞれ注目している相の常圧における体積弾性率、その圧力微分およびモル体積である。相転移がなければlnH(x)に対する(1-x)の線形性は極めてよいことを示すため、超高圧で氷と似た電子構造を持つNe (110GPaまで)を例にとって図1に示した。左端の外れは室温における固相-液相転移によるものである。氷の場合は三つの直線部分に分かれ、36GPaおよび71GPaにおける二つの一次相転移の存在を示唆する。(図1のデータ点に付随した数値は対応する圧力を示す) 低圧側の転移圧はヒステリシス (~6GPa) を考慮すれば光学的実験のそれに近い。実験は一次転移の可能性を否定していない。酸素部分格子がbccだと、長周期構造を別にすれば、陽子配列の異なる構造は限られるので高圧側の転移はX相に対応する陽子無秩序相X'への転移とするのが妥当だと私たちは考えている。50GPaまでのLiuの実験も40GPa近傍で相転移をとらえていたことがわかる。二つの測定値の違いはルビー・チップの位置、ビーム・サイズ等の測定条件の違いによる。両者の違いは、しかし、少なからずの不安を残す。第三の実験が望まれる。上記の解析が有効かどうかの疑問に答えるためにK<sub>0</sub>が大きなPb (238GPaまで) と小さなXe (172GPaまで) の例を図2に示す。これらの

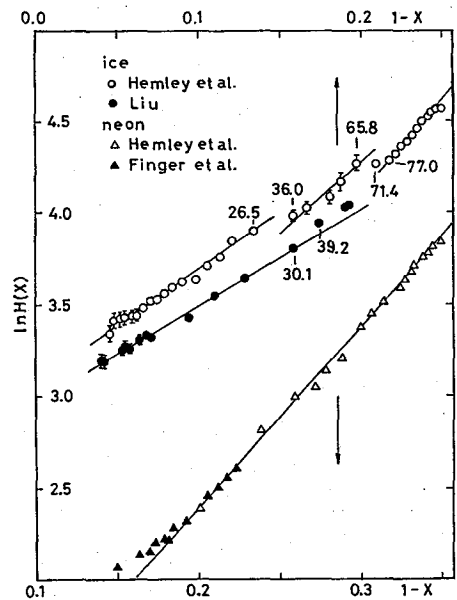


図1 氷と固体NeのlnH(x) vs. (1-x) plot.

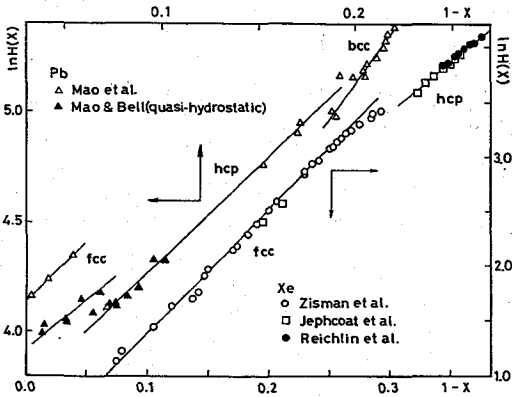


図2 固体Pbと固体Xeの $\ln H(x)$  vs.  $(1-x)$  plot.

転移に伴う体積変化は実験誤差以下であるが、 $\ln H(x)$  vs.  $(1-x)$  plotは相転移を明確にとらえている。Pbのfcc相での不一致は低圧で固体圧力媒体を用いたことによる。

簡単な考察からX線回折と光学的実験間の違いが一見解消できるかに見えたが、極く最近X相そのものが観測されないとする速報 (Pruzan et al.) が出た。彼らは $D_2O$ のVIII-VII相の相境界をラマン・スペクトル測定 ( $T \geq 158^\circ K$ ,  $P \leq 51 GPa$ ) より調べ、X相への転移はないとした。彼らは、しかし、

結論を急ぎ過ぎるように思える：水素結合対称化転移は陽子のtunnelingエネルギーと陽子間の長距離相互作用の競合により決まる。重水素への置換に対して前者は小さくなるが後者は変わらないため、 $D_2O$ の転移圧は $H_2O$ に比べて高くなる。彼らはVIII-X転移の途上を観測している可能性がある。問題を複雑にしているのはX相の唯一のラマン活性モード ( $\nu_T T_{2g}$ ) の周波数がVIII相の並進モード ( $\nu_{T_1} A_{1g}$ ,  $\nu_{T_2} E_g$ ) のそれに近いことである。P~50GPaでこの並進モードの強度が大きく成長するとするPruzanたちの観測は二つモードのスペクトルの重なりのためX相の成長を観測しているとも解釈できる。結論を出すにはもう少し高い圧力までの測定が必要である。

### 3. 氷の超高压相と金属転移

Bessonは酸素部分格子がbcc構造を持つ氷は超高压では安定ではなくfcc構造を持つ氷 (anti-fluorite構造) に転移すると推定した。私たちこの構造について局所密度汎関数理論に基づいて状態方程式とバンド構造を調べた。結晶構造を無視したThomas-Fermi-Diracモデルは1.5TPa以上で正しいことが分かった。バンド・ギャップは $V=2.50 cm^3/mol$ で消失する。対応する圧力は $P=1.76 TPa$ で、Herzfeld理論による概算値のほぼ2.5倍となる。この値からすると外惑星の“氷”の中間層は、少なくとも $H_2O$ -iceに関しては、中心殻との境界近くにおいても金属でない。推定されている外惑星内部の温度を考えても、バンド・ギャップから見て、電子論的には絶縁体である。弱い磁場の成因は陽子伝導による外惑星モデル物質の衝撃波実験結果からの推定とは矛盾しない。“氷”の中間層は巨大惑星内部にも存在する：0.7-2.2TPa (土星)、3.6-6.6TPa (木星) 巨大惑星内部には金属の水あるいはそれが融解した高密度の金属の水がありそうである。因に1ccの金属の水は少なくとも7.3gの重さがある。氷がこの様な高い金属転移圧を与える理由は酸素原子の電子配置が $2s^2 2p^4$ であるためである。酸素原子の空いた2p準位に二つの水素原子の1s電子が入り、氷のvalenceバンドができる。空いた水素の1s準位はすぐ上のconductionバンドを形成する。酸素原子の3s, 3p, 3d準位からくるバンドは主量子数一つ増えた準位の重なりのためエネルギーははるかに高い。水素1s準位から成るconductionバンドは対称性のため圧縮と共にエネルギーは高くなる。このためvalenceバンドの対称性を考慮すれば酸素原子からくる3dの空きバンドとの混成が起り始めてエネルギーがvalenceバンドに比べて相対的に低下し始める。バンド・ギャップが消失する近傍の電子構造は閉殻構造 $2s^2 2p^6$ を持つNeのそれによく

似ている。因にNeの金属転移圧は158TPa (1580Mbar) である。同じNeシリーズの原子でも三つの水素 (NH<sub>3</sub>)、四つの水素 (CH<sub>4</sub>) を持つ“氷”は二つの水素を持つ氷よりももう少し低い値を与えそうである。

ここでBesson相が超高压安定相であるかという問題が出て来る。一応分子動力学の計算から支持されているが、使っているポテンシャルに問題があり結論的でない。酸素部分格子は超高压では調密構造をとるとするのは理にかなっているが、fcc構造と仮定しても陽子配列の異なる構造は数多くある。またhcp構造の可能性もある。この問題も候補者を極く小数に絞れることを簡単に示そう。超高压では一様な電子密度の仮定はそれほど悪くないことは固体ヘリウムの超高压相の例からも分かる。酸素部分格子を調密構造と仮定して単位胞につきfccは4分子hcpは2分子までの陽子配列を含めて可能な全ての構造について調べ、低いMadelungエネルギーを与える構造を表1に示す。結果から判断すると水の超高压

表1 Madelungエネルギー $E_M = -\alpha (Ze)^2/r_0$   
( $r_0$ : 一分子あたりの体積に相当する球の半径、 $Z=8$ )

	$\alpha$	酸素部分格子
X相	0.98056	bcc
Besson相	1.00887	fcc
D <sub>6h</sub>	1.01728	hcp
T <sub>h</sub>	1.01986	fcc
T <sub>h</sub>	1.02118	fcc
C <sub>6v</sub>	1.02164	hcp

圧相は酸素部分格子がhcp構造をとるC<sub>6v</sub>の可能性が高い。bccからfccへ(111)軸に沿った変形により連続的に移れることを考慮すれば酸素部分格子がfccのT<sub>h</sub>構造に転移しその後C<sub>6v</sub>になる可能性もある。上記の仮説に基づいて計算を進めているが、結論はまだ出ていない。超高压安定構造はBesson相でないと考えられるが、前述の考察からも分かる

ように、金属転移圧はあまり変わらない。理論の予測はしばしば外れるのが世の常とは言え、実験室での金属氷の作成は困難のようだ。

最後に、筆者を超高压の世界に導き、そして筆者にとっては難題を次々出して来る水渡嘉一氏とPruzanたちの最新の研究とX線回折実験の問題点を教えて頂いた都賀谷素宏氏、上野昌紀氏に感謝します。

#### 参考文献

- (1) Ph. Pruzan, J. C. Chervin and Canny, J. Chem. Phys. **97**, 718(1992).
- (2) J. Hama and K. Suito, Proc. of Int. Symp. on Phys. Chem. of Ice, 1991, p75.
- (3) J. Hama, K. Suito and M. Watanabe, Proc. of U. S. -Japan Seminar on High Pressure Research in Mineral Physics: Application to Planetary Science, 1991, p403.
- (4) J. Hama and K. Suito, Proc. of 18th Int. Symp. on Shock Wave, 1991, p469.