

Title	物質の高温・高圧相の探索と誘拐曲線-氷と窒素
Author(s)	小林, 融弘
Citation	大阪大学低温センターだより. 2003, 121, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11311">https://hdl.handle.net/11094/11311</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 物質の高温・高圧相の探索と融解曲線—氷と窒素

基礎工学研究科 小林 融 弘 (内線 6416)

E-mail: kobayashi @mp.es.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

物質の融点を圧力の関数としてプロットしたものは融解曲線と呼ばれる。実験で観測された融解曲線に折れ曲がりや肩、極大・極小などの異常が見出されると、その温度・圧力付近に相境界の存在する可能性が熱力学的に示唆され、固体の新しい高温高圧相を探索するのに有効であるばかりでなく、液相内での相転移の可能性を探る上でも強力な指針を与えてくれる。

高静水圧を発生する方法として、近年はダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) 技術が普及しており、研究の最前線では、実験室で静的に発生できる最高圧力とされる地球中心部の圧力 (数百万気圧) 下の物性測定もいくつか報告される時代になっている。

DAC 中にセットした試料に連続動作の高出力赤外レーザー光を集光・照射して高温高圧を発生させる技術は「DAC レーザー加熱法」と呼ばれ、10年ほど前にドイツの Boehler 達により開発され、発展を遂げてきた<sup>[1]</sup>。レーザー加熱法を用いると千数百 K から 5000 K を超える範囲の高温を発生させることができ、高温高圧下での物質の相転移や極限状態における化学反応の研究に用いられている。低温側に限界がある理由は、レーザー加熱の場合、試料が一樣に加熱される訳ではなく、レーザー光が集光された微小部分の温度を測る必要があることに由来している。熱電対が使えないので、レーザー加熱された微小領域から発生する熱放射スペクトルを分光測定し、プランクの黒体放射の式でフィッティングして温度を決定するわけだが、あまり温度が低いと感度不足になり、温度測定の精度が悪くなるのがその理由であった。もっと低い温度域を研究する場合は、レーザー加熱ではなく、DAC 全体を電気ヒーターにより加熱する外熱法が使われてきた。この方法では DAC を構成する金属が強度を保持できる温度やダイヤモンドのグラファイト化する温度などから高温限界が決まり、実際上は 900 K 以下での測定に用いられている。

したがって、2つの方式を併用しても DAC による高圧下では 900 K から千数百 K の領域が測定の暗黒地帯になり、現実にもこの温度領域では物質を問わず、融解曲線の研究はなされてこなかった。暗黒地帯でのデータが欠如しているのにとどまらず、測定の上限そのものが 700~900 K で止まってしまう物質が圧倒的に多い。例えば、氷の高温高圧下での融解曲線はプレートテクトニクスの理解をはじめ、地球・惑星の科学を解明するにあたって非常に重要なデータとなるが、これまでは 750 K 以下での観測しか行われていなかった。

我々は、より高温高圧域での融解曲線を決定することを目指して、レーザー加熱法の温度測定領

域を低温側に向かって拡大する努力を行ってきた。その結果、レーザー加熱法だけで600 K～数千 Kの範囲をカバーできるようになり、上述の測定の暗黒地帯が消滅した。この装置の概要および最近これを用いて実験を行っている氷と窒素の融解曲線の結果を紹介し、データのもつ意味を解説する。

## 2. 実験装置

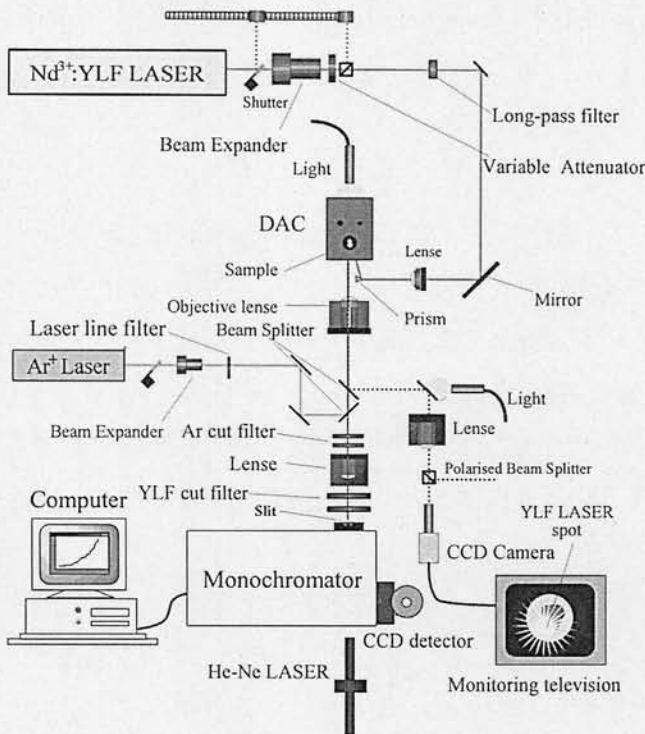


図1 Nd:YLF レーザー加熱による高温高压発生の光学系

導入し、対物レンズによって試料上に集光し、ラマン散乱光を同じ対物レンズで捕捉し分光する。励起レーザー光が分光器に入るのを防ぐためノッチフィルターを2枚使用している。

図2はDACの試料室の構成を示している。上下の8角形(点線)は2個のダイヤモンドアンビルの先端ステージ面を表し、円筒形の部分は上下のアンビルによってはさまれた金属ガスケットの中央に開けた穴(この穴の内部に静水圧が発生する)を表現している。この円筒の中に試料のH<sub>2</sub>OまたはD<sub>2</sub>Oを液体状態で閉じこめ、2万気圧以上に加圧して固体相の水Ⅶ相とする。試料が窒素の場合は

図1は実験の光学系を示している。加熱用赤外レーザーとしては、発振波長が1.053 μm、TEM<sub>00</sub>モードの連続動作出力が40 WのNd:YLFレーザーを使用している。レーザー光はビーム強度調節用のバリャブル・アッテネーターと集光用レンズを通過した後、小型のプリズムミラーで反射して斜めからDACに入射し、試料と共に封入されたターゲット上に直径20 μm程度のスポットを結像する。結像の様子は倍率10の赤外補正対物レンズを通してCCDカメラとTVモニターで観察する。高温になった試料から発する熱放射は先の対物レンズを経由して分光器に導かれ、液体窒素冷却のCCD検出器で分光される。高温試料のラマン散乱をその場観察するためにArレーザー光をビームスプリッター経由で

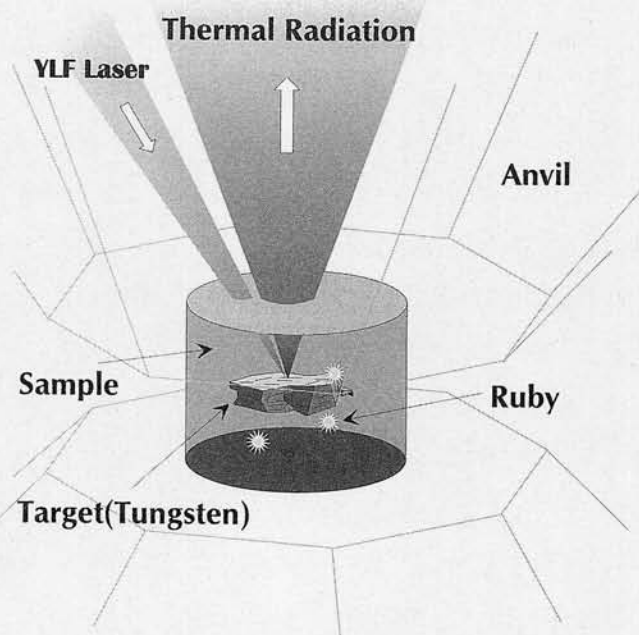


図2 DACの試料室の拡大図

DAC をクライオスタット中で液体窒素にじゃぶづけし、ガスケット穴に窒素を導入してから上下のダイヤモンド・アンビルを押しつけ、圧力が発生した状態で室温に取り出す。氷も窒素も YLF レーザー光に対して透明なので、レーザー光を吸収するターゲットとしてタングステン箔や白金箔を試料と共に封入する。ターゲット上でレーザー光が集光したスポット部分の温度が上がると、その部分に接している試料が加熱される。試料が融解するとレーザースポットのイメージがモニター上でゆらぐので融解が起きたことが分かる。試料室にあるルビー粉末は、「ルビー蛍光法」により、発生圧力をモニターするのに使用される。

「はじめに」で述べた事に関連して、この装置で低い温度の決定を精度よく行うためには、①分光測定の感度を高めること、②低温領域で温度の校正を行うことが不可欠である。①については、感度を高めたところ、YLF レーザーの励起に使われているクリプトンアークランプからの迷光が熱放射スペクトルの測定に悪影響を与えることがわかったので、適切なフィルターを使用すると共に、厳重なシールドを行って迷光を除去した。②については、熱放射スペクトルの測定結果にプランクの放射式を適用して求めた温度がどの程度正しいかを知るため、950 K までの温度を発生する黒体炉を作成し、DAC の代わりに黒体炉を置いてその放射スペクトルから温度を求め、熱電対で測定した炉の温度とのズレを実測した。その結果、650 K から 950 K の範囲では 15 K 以内の精度で温度が求まることがわかった。

### 3. 温度の決定

プランクの放射式を Wien の式で近似すると、

$$I_{exp}(\lambda, T) d\lambda = \epsilon \times \frac{2h\pi c^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) d\lambda \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $I_{exp}(\lambda, T)$  は温度  $T$ 、波長  $\lambda$  での熱放射のスペクトル強度で、 $\epsilon$  は物質の放射率、 $h$ 、 $k$ 、 $c$  はそれぞれ、プランク定数、ボルツマン定数、光速である。Wien 近似が使える条件は  $hc/\lambda kT \gg 1$  であるが、今の場合これは充分成立している。

(1) 式を変形して自然対数をとると、

$$\ln\left(\frac{I\lambda^5}{2\pi hc^2}\right) = \ln\epsilon - \frac{1}{T} \times \frac{hc}{k\lambda} \dots\dots\dots (2)$$

となる。Normalized Intensity の自然対数  $\ln(I\lambda^5/2\pi hc^2)$  を縦軸、Normalized Frequency  $hc/k\lambda$  を横軸にとり、グラフにプロットすると、直線が得られ、その傾きから温度が決まる。

図 3 にデータの一例を示す。傾きから決めた温度の値が図中に記入されている。

### 4. 窒素の融解曲線

窒素は 3 重結合で結ばれた 2 原子分子であることはよく知られているが、固体窒素はその窒素分子が分子間力で結合した分子性結晶である。図 4 中の  $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$  などはそれらの固体相を区別するものである。横軸の単位である 1 GPa はほぼ 1 万気圧に対応する。非常に高い静水圧を印加すると窒素分子間の距離が縮まり、3 重結合が壊れて他の分子との間に結合が生じ、結合のネット

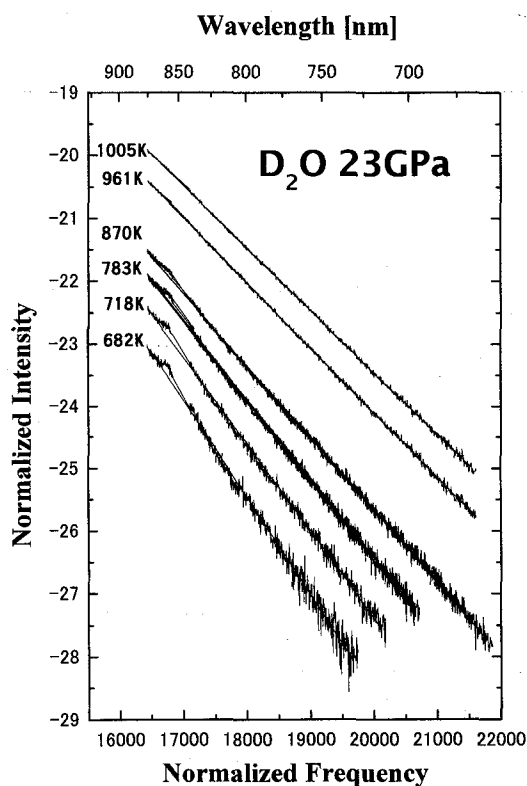


図3 熱放射スペクトルによる温度決定の例

はフィッティングパラメーターである。指数関数より前の部分はいわゆる Simon の式<sup>[5]</sup>そのものである。指数関数項は原子間距離が縮むにつれてポテンシャルの斥力項が大きくなり、融点を下げる効果を表すと考えられる。興味深いのは、現存するあらゆる物質の融解曲線の実験データが単一の相内では (3) 式でよく表現できる事実である<sup>[6]</sup>。

図4の我々のデータはかなり広い温度圧力範囲で、融点極大も含めて、Kechin により拡張された式が融解曲線をよく再現することを示している。このことは、1100K、50GPa 付近まで低温における  $\delta$  相が広がっていることを示している。

## 5. 氷の融解曲線

氷はこれまでに圧力による相転移の研究が盛んに行われ、10を超える相の存在と原子構造が明らかになっているが、室温より高い温度ではじめて現れるべき高温相はまだ一つも見つかっていない。報告されている融解曲線の測定最大温度・圧力は750K、20GPaにとどまっている。

最近、シミュレーションによる理論計算から、常温での高圧相(氷VII相とX相)を高温にすると、

ワークからなるポリマー性の窒素ができるだろうと言われていたが、最近、室温下で150GPa 付近で分子内振動のラマンが急激し、半導体的な電気伝導が生じることが見出された<sup>[2,3]</sup>。一方、融解曲線の測定は900K、18GPa が上限になっていた。図中の+印は Young らによるデータである<sup>[4]</sup>。黒丸は我々のデータを示す。Young らのデータとオーバーラップしている圧力域では両者のデータはよく一致している。融解曲線の半経験的な式として従来から用いられてきた Simon の式により低圧側のデータをフィットしたものが破線で示されており、27GPa を超えると実測の融点の方が低温側にずれているのが認められる。最近、Kechin は熱力学的考察により、Simon による融解曲線の式<sup>[5]</sup>を一般化し、次の表現を得た<sup>[6]</sup>。

$$T_m = T_0 \left(1 + \frac{P - P_0}{a}\right)^b \exp(-c(P - P_0)) \dots (3)$$

ここで  $T_0$  は圧力  $P_0$  における融点 ( $T_m$ ) を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$

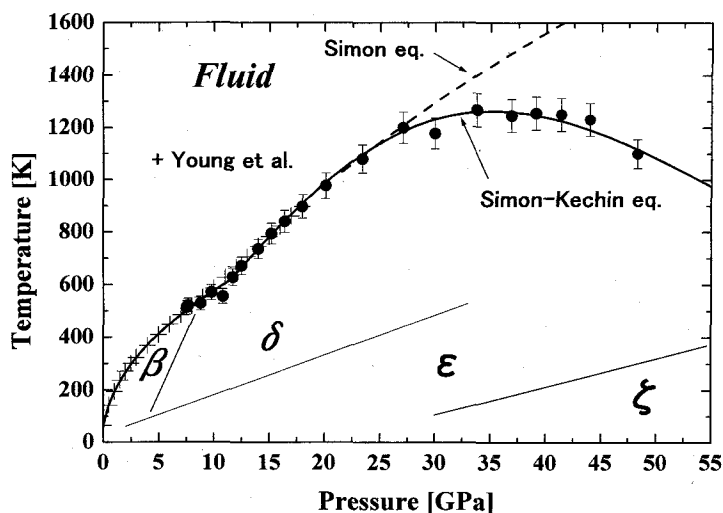


図4 固体窒素の融解曲線

酸素イオンの方はⅦ相またはⅩ相と同じ格子を組んだまま、プロトンが特定の酸素イオンに束縛されず、自由に動くことのできる「超イオン伝導相」に相転移するとの予言がなされている<sup>[7]</sup>。これに関連して、宇宙探査機ボイジャー2号が発見した天王星と海王星の予想外に強い磁場の起源を説明するために、これらの惑星の内部で氷の超イオン伝導相が実現し、プロトン伝導による電流が強い磁場を発生するとされている<sup>[7]</sup>。

図5は融点と圧力の関係をプロットしたもので、黒丸と白丸がH<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oに対して得た我々のデータである。前節で説明したシステムを用いることにより、過去のデータを圧力において3倍、絶対温度で2倍以上に拡張することができた。65GPaで融点が1600Kを超える「世界一熱い氷」が初めて観測された。H<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oでは、実験の精度内では相違は認められない。Ⅶ相とⅩ相はともに酸素が単純体心立方格子を形成し、各酸素は4本の水素結合によって隣接酸素とつながっている。Ⅶ相ではプロトンは水素結合の両端にある酸素のどちらかに近い場所に存在するのに対して、Ⅹ相ではちょうど中央に位置する<sup>[8,9]</sup>。したがってⅩ相はⅦ相のように水分子からなる分子性固体ではなく、分子が解離してイオン結晶的になったものと理解される。両者の相境界は室温付近以下でしか調べられていないので、H<sub>2</sub>Oの場合を図中の点線で示した。□のマークは2 GPaから12GPaの範囲で外熱式DACを用いて測られたDatchi等の新しいデータ<sup>[10]</sup>で、これまでの測定の中では最も精度の高い測定とされている。◇、▲、▼はそれぞれ、Pistoriusら<sup>[11]</sup>、Mishimaら<sup>[12]</sup>、Feiら<sup>[13]</sup>によるデータである。点線はSimonの半経験式において12GPa以下でのDatchiのデータを再現するようパラメータを決定し、それを高温高压側に外挿したものである。我々の36GPa以下でのデータは、Pistoriusらのデータとは明らかにずれており、Datchiのデータの延長上にある。36GPaを超えると、融点がSimonの式より高温側にずれている事が見出された。この領域の測定精度は粗いので、簡単のため直線でフィットしたものを実線で示している。

前節の窒素の融解曲線で述べたように、図5の高压側で同じ低温相が続いている限り、融解曲線がSimonの半経験式より下側にずれることはあっても(Kechinによる拡張された融解曲線を参照)、高温側にはずれないことが結論される。したがって、図5が示すように実験データが高温側にずれていることは、36GPa以上に氷の新しい相が高温相として存在することが導かれる。これが本当に超イオン伝導相かどうかは電気伝導その他の測定をしないと何とも言えないが、熱力学的な議論は極めて強力であるといえる。つまり、実験データが正しい限り、氷ではじめて高温相が見出されたと言うことができる。問題は実験誤差をいかに小さくするかで、ゆらぎの発生から融解を判定している現在の方法では限界があり、ラマン散乱の観測など別の方法を併用して、融解曲線の測定精

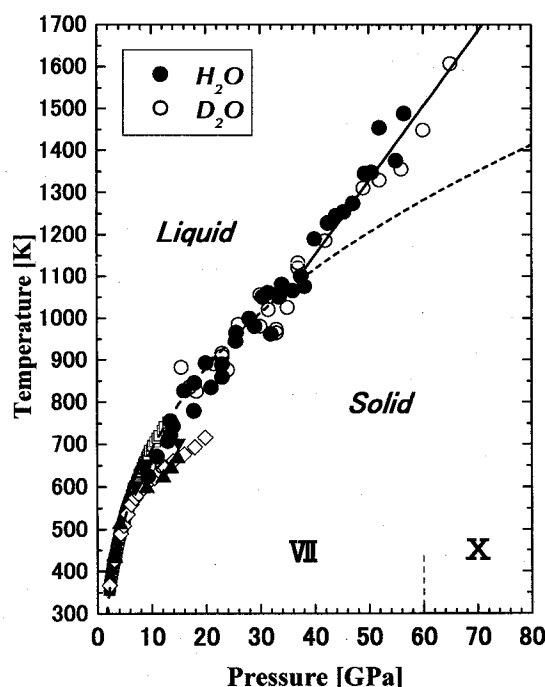


図5 氷の融解曲線

度を高める努力を今後も続ける必要がある。

## 6. おわりに

本研究は本学極限科学研究センターの遠藤将一教授との共同研究である。実験面で協力していた基礎工学研究科の星野和弘君、武舎武史君、藤永陽一郎君に感謝します。

## 参考文献

- [1] R. Boehler and A. Chopelas, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1147 (1991).
- [2] E. Gregoryanz, A. F. Goncharov, R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. B*, **64**, 52103 (2001).
- [3] M.I. Eremets, R.J. Hemley, H-K. Mao and E. Gregoryanz, *Nature*, **411**, 170 (2001).
- [4] D.A. Young, C.-S. Zha, R. Boehler, J. Yen, M. Nicol, A.S.Zinn, D.Schiferl, S.Kinthead, R.C.Hanson, D.A.Pinnick, *Phys. Rev. B* **35**, 5353 (1987).
- [5] F. E. Simon and G. Z. Glatzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **178**, 309 (1929).
- [6] V. V. Kechin, *Phys. Rev. B*, **65**, 52102 (2002).
- [7] C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi and M. Parrinello : *Science* **283**, 44 (1999).
- [8] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, M.S. Somayazulu, R.J. Hemley and H.K. Mao, *Science* 273, **218** (1996).
- [9] K. Aoki, M. Sakashita, H. Yamawaki and Y. Fujihisa, *Phys. Rev. B* **54**, 15673 (1996).
- [10] F. Datchi, P. Lubeyre and R. LeToullec : *Phys. Rev. B*. **61**, 6535 (2000).
- [11] C. W. Pistorius, M. C. Pistorius, P. J. Blakey and L. J. Admiraal : *J. Chem. Phys.* **38**, 600 (1963).
- [12] O. Mishima and Endo, *J. Chem. Phys.* **68**, 4417 (1978).
- [13] Y. Fei, H. K. Mao, and R. J. Hemley : *J. Chem. Phys.* **99**, 5369 (1993).