HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高圧氷物質の実験分子動力学
Author(s)	奥地, 拓生
Description	3章 惑星における氷の物質と化学
Citation	低温科学, 66, 169-174
Issue Date	2008-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/34725
Type	departmental bulletin paper
File Information	OKUCHI.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

高圧氷物質の実験分子動力学

奥地　拓生　岡山大学地球物質科学研究センター

宇宙空間から惑星内部にわたる多様な惑星形成・進化の場には，極低温から高温，また真空から超高圧までの，あらゆる外場条件が存在する．氷はこの多様な条件に対応して，自由な陽子の急速な拡散を始めとする多様な性質を示すことが理論的に予想されているが，その実験的立証はいまだに行われていない．このような実験を行うためには，従来の高圧実験技術を活用しつつも，さらに新しい手法をその上に作りあげる必要があった．筆者がそのために開発してきたダイヤモンドアンビルセルNMRの手法と成果を解説し，また将来への展望を述べる．

1．はじめに

改めて述べるまでもないが，氷は過去100年にわたって様々な領域の科学者を魅了し続けてきた，基礎研究の重要な題材である．その中でも，今から70年も昔に低温科学研究所で行われた人工雪の結晶形態の研究は，「雪は天から送られた手紙」という，世界へと響く格調高い言葉を生み出したことで良く知られている[1]．この人工雪の研究の後にも，高密度アモルファス氷の発見[2]，氷Ihの秩序化転移[3]，氷の水素結合対象化転移の発見[4]などを筆頭に，日本の研究者は世界的成果を継続的に提出し続けてきた．つまり氷の研究は日本のお家芸ともいえる分野であった．そこでこの実積を受け継ぎつつ，さらに日本のもうひとつのお家芸である高圧力発生技術を積極的に応用してゆくことで，さらに進んだ氷の科学を作り上げていきたいと私は考えている．本稿では惑星科学分野の読者を主な対象として，このような試みの概要を述べてみたい．

さきに述べた人工雪に端を発した雪と氷の研究は，「雪氷の科学」の看板のもとに，いわば気象学と不可分の存在としてこれまで大いなる発展を遂げてきた．これに対して，惑星科学と不可分の存在としての氷の物質科学の新たな体系を，これから各地の研究者とともにつくりあげていきたいと考えている[5]．氷はそのまま惑星・衛星をつくる材料となるほかに，融解して水となり，岩石を変成・変質・融解させ，さらには有機物を溶解させて生命を育む媒体にもなる．そして星間空間から惑星内部にわたる，惑星の形成・進化の場には，真空低温から超高圧高温までのあらゆる外場条件が存在している．次に述べるように，氷はこの多様な条件対応して実に興味深い性質の変化を示す．地球のケイ酸塩を題材として大きな成功を収めてきた高圧実験技術を，必要な技術革新を実現したうえで，惑星の氷へと次々に応用してゆくことが，私がいま最も力を注いでいる作業である．

2．超高圧と氷の性質変化

分子が作る物質の性質の大きな変化は，各分子の間の相互作用が変わることで起こる．たとえば水の沸騰は，水分子間の相互作用である水素結合が，水蒸気になることによって切断される現象である．そしてこの分子間相互作用は，本稿のキーワードである圧力によって，分子間の距離を無理やりに縮めると，必ず大きく変化する．大きな惑星の内部に特有の条件である10 GPa（ギガパスカル＝10^9Pascal．1 GPaは約1万気圧）以上の圧力領域は，まさにこのような化学結合の性質の変化が頻繁に起きてくる場所である．そして圧力のもたらす物質の変化のなかでも，最も劇的な実例のひとつと推測されているものが，実は氷の変化なのだ．

氷の分子をつなぐ水素結合には高い柔軟性があるため，温度・圧力の変化に対応した構造相転移を次々と起こすことはよく知られている[2,6,7]．高圧の氷には今わかっているだけでも17種類の異なる構造があり，これは一つの物質の構造相転移の数では他を圧倒している．図1はそのひとつであるice VIの顕微鏡写真である．これは雪の結晶に見えるような六角形の形はしていない氷である．このice VIを含む17種類の氷は，そのうちの一種類（ice X）を除くと，全て圧力10 GPa以下で合成される．つまり結晶構造に違いはあっても，分子の間の化学結合の性質にはそんなに大きな変化はない．

これに対して，氷に約60 GPaにまで圧力をかけると，分子間距離の限界を超えた圧縮により，本来は区別されるべき分子の内と外の結合が混ざりあい，ついには酸素と水素がばらばらに混じった状態の氷，ice X（アイス・テン）が誕生する[4]．ice Xの内部の水素イオン，つまり陽子は，もはや酸素と共有結合で結ばれていない．ごく

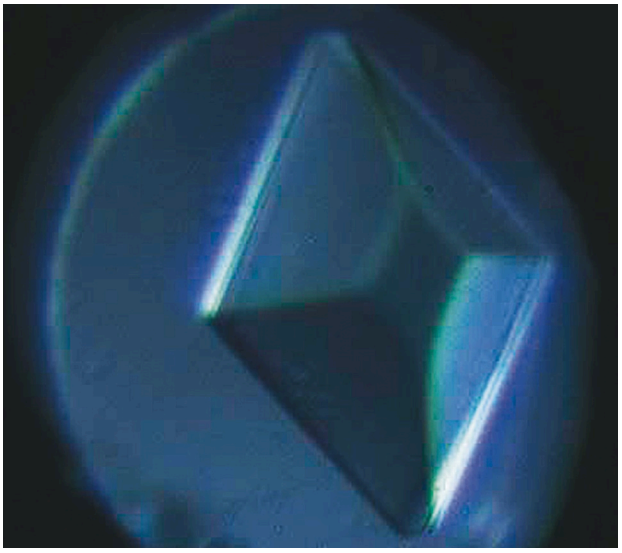

図1：1 GPa の圧力でつくられる ice VI. この氷は水に沈む.

大雑把に述べると，このために軽い陽子が重たい酸素を引きずる必要がないので，加熱によって陽子が単独で拡散することができるようになる[8]．つまり惑星内部の高温超高圧の世界では，陽子を自由キャリアとする導体，超イオン伝導体（superionic conductor）の氷がつくられているはずである．巨大氷惑星が強い磁場を持っていることから考えても，このような氷は充分に実在してよい．以上はまだ理論的な予言であるが，この相転移に随伴して起こるべき現象である氷の融点の急上昇については，その端緒がいまや実験的にも確認されつつある[9,10]．

惑星内部の ice X に予想されている性質変化の一例はこのようなものだ．いま発見が相次いでいる太陽系外の惑星の数（08 年 1 月現在で 271 個）を考えると，その内部圧力はもっと高く，氷の可能性はさらに広がることが予想できる．星の数ほども存在する系外惑星の内部には，惑星の大きさに応じた異なる圧力の下で，分子からイオン，さらには金属へと性質を変化させた，多様な氷が存在するのだろう[8]．だがこのような多様な氷の世界を探求するには，従来の超高圧実験の技術を活用することはもちろん，それを発展させた独自の道具づくりがどうしても必要である．そのために私が取り組んできた，超高圧力下で陽子の動きを観察する新しい手法について，次に簡単に紹介をしたい．

3．陽子の動きを捉える

ダイヤモンドアンビルセル（DAC）は二つのダイヤモンドで試料をはさみこむことによって圧力を発生する装置である．その設計原理は単純なのだが，発生可能な圧力の範囲が最も広く，さらにダイヤモンドを通して実験中の試料を直接に観察できることから，超高圧下での物質科学にはいまや最も欠かせない装置となっている[11]．ダイヤモンドが電磁波に対して透明であることを利用して，赤外からX線までの様々な分光法が DAC と組み合わせる形で実験に応用されてきた．これに加えて，新たに実用化されれば大きな可能性が開けると考えられてきた分光法が，テレビや FM ラジオの放送に使われるラジオ周波数を利用した，核磁気共鳴分光法（NMR）であった．

NMR 分光は原子核が核スピンを持つ微小な磁石であることを利用した手法である．強い静磁場によって核スピンのエネルギー準位差をつくり，そこに電磁波を共鳴させる．陽子は，数ある核スピンの中でも実用上はもっとも強い磁気モーメントを持つ，NMR 分光に最適の核種である．NMR は発光分光法であるが，エネルギーが低いために原子核からの自発的な電磁波の放出は起こらないので，励起後に摂動に起因する誘導放出が起こるのをじっと待つことになる．この誘導放出は原子的な過程としてはとても遅いので，発光つまり緩和が起こるまでの時間は，短くてマイクロ秒，長ければ数時間〜数年にもなる．この遅さから NMR の特徴となる三つの利点が導かれる[12]．一つ目は緩和がゆっくり起こる間ずっと同じ周波数の信号が観測できるので，微細な周波数差の分離が可能な，非常に分解能の高い分光ができること．これは注目する原子核周囲の電子密度を精密に観測できることを意味する．つまり化学結合の状態を詳しく調べることができる．二つ目の利点は緩和時間を計測することによって，摂動の原因である磁場のゆらぎの強さと周波数分布がともにわかること．このような磁場のゆらぎは主として分子の熱運動に起因するので，いわば分子運動の様子を直接に観察することができる．ここでいう分子運動とは，ラジオ周波数領域にある回転，拡散，化学交換といった分子全体の動きを表す運動なので，赤外領域の分子内振動とは全く異なるものだ．そして三つ目の利点は，緩和する核スピンの状態を途中で操作する余裕があるために，スピン系が持つ情報のうちで観測者が望むものを選択できることである．

以上が，陽子の運動や状態を調べるためには最適といえる，NMR 分光の利点である．ではその欠点はなんだろうか．NMR では熱平衡時の核スピンの占有数差がバルクの試料磁化をつくり，これを電圧信号の形で検出する．ところがエネルギーが低いためこの占有数差がわずかであり，たとえば常温では一万個に一個程度のスピンしか正味の磁化をつくらない．このために得られる信号は，

原理的にとても弱い．この低い感度と，試料体積がもともと微小なDACとの相性は言うまでもなく最悪であり，この組み合わせが困難を極める最大の原因となっていた．私はこの課題に取り組んだことでほぼ10年の時間を消費したが，GPa領域での高分解能NMR測定という未踏の測定手法を，初めて実用化することに何とか成功することができた．

ダイヤモンドは充分に強いので，NMR用に試料荷重を増強したDACをつくることで，試料体積を増やし，その分だけ信号強度を増加させることを，まず実現した（図2）[13]．これで信号雑音比が比較的高い，各種の液体試料の測定がまず可能になった．だが依然として微量の試料からのNMR信号を，固体高分解能測定なども含めた，信号雑音比がより低い各種の測定に充分な強さだけ取り出す技術をつくることは，実に難しい作業だった．NMRは電気回路による分光なので，信号の検出は共振回路を伴う高周波コイルによって行う．つまり二個の絶縁体のダイヤモンドと一枚の金属導体のガスケットを使って試料を封入し，そこに強い力をかけて試料を圧縮するというDACの基本デザインの枠内で，強い信号を得る方法を検討した．結論はわかってみると比較的単純で，ダイヤモンドではさんだ氷をまず圧縮してから，ダイヤモンドの中に空けておいた細い穴にワイヤーを通して，試料のごく近くから信号の検出を行うことだった（図3）．もちろん，その他にもこの実験を可能にするためには数多くの新しい技術の開発が必要であったが，ここでは紙面の都合で割愛するので文献を参照されたい[14]．

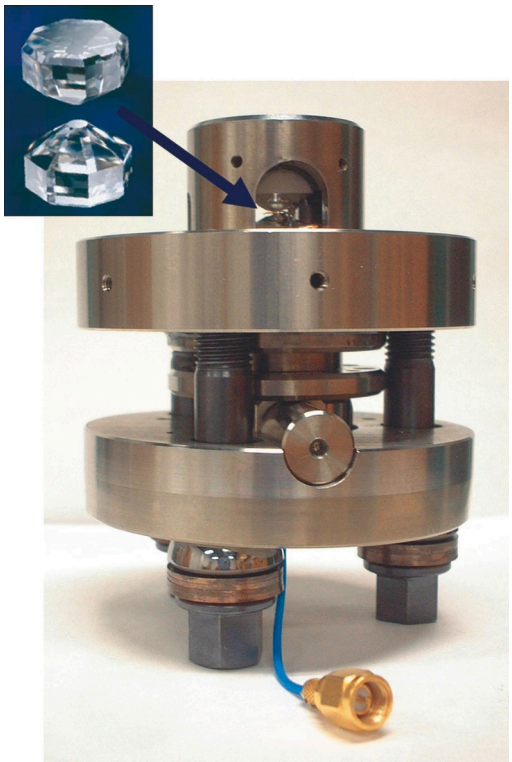

図2：NMR用超高圧力発生装置．

この新しい手法を使って，メタノール[15]を筆頭に，水素結合を持つ分子からなる物質を超高圧で調べてみたところ，その驚くべき性質が次々と明らかになってきている．その一例として，氷のごく近い親戚である物質，水素ハイドレートの測定結果の概略を次に述べたい．

4．変化する水素の分子運動

4.1．氷の中の水素

氷Ihの密度は水よりも10%ほど低い．だから氷は水に浮くわけだが，その理由は氷の結晶構造に特有の大きな空隙にある．この空隙は水分子間をつなぐ水素結合が，中心の酸素からみて正四面体の方向に配置されなければならないために，空間を有効に使えないことで生まれたものだ．ここで紹介する水素ハイドレートという物質は，この空隙に水素分子（H_2）が詰まった物質であり，その性質は氷にごく近い．水素分子は充分に小さいので，氷の結晶構造を全く変えずに，氷の空隙の中に入り込むことができる．このような空隙は液体の水には存在しないので，非常に特異な現象だが，水素のH_2Oへの溶解度は，固体の水よりも液体の氷のほうが大きくなる．氷と水素ガスを共存させた状態で，水素の圧力を0.1 GPaまで上げれば，0.3 wt%の水素を氷Ihに固溶させることができる．これは氷Ihの空隙の11%が占有されることを

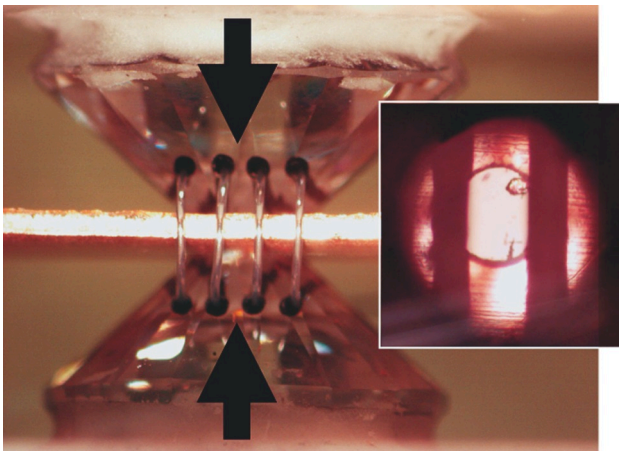

図3：ダイヤモンドとNMR観測コイル．コイル線は直径75ミクロン．黒い矢印が圧縮方向を示す．中央の水平な金属薄板に穴をくりぬいて試料を封入している．右写真は，金属薄板内の穴に封入した試料を，ダイヤモンドを通して左写真の上部方向から観察したところ．

意味している．このような氷の性質を理解すれば，さらに圧力を高くすることによって起きる filled ice 型水素ハイドレートの生成が，理解しやすくなる．

4.2. Hydrogen-filled ice

氷と共存させた水素ガスにさらに圧力をかけると，全ての空隙に水素が 100%近く詰まった氷がつくられる．氷の構造にはたくさんの種類があると書いたが，このうち大きな空隙を持つ構造は，氷 Ih，Ic および II の三種類である．常圧で安定な氷 Ih に対しては，上記の水素充塡率 11%が上限である．ここでさらに水素の圧力を上げると，氷よりもさらに大きな空隙を持つクラスレートハイドレート型の構造[16] を経て，0.7 GPa の圧力で氷 II の中に水素が充塡された水素ハイドレート，filled-ice II（充塡氷 II）構造が生成する（図 4）．さらに水素の圧力が約 2 GPa 以上になると，氷 Ic に水素を充塡した filled-ice Ic 構造も生成する．この構造は氷 VII の二重の格子の片方を抜いて，代わりに水素を充塡したものとも考えることができる．filled-ice Ic は氷 VII よりも圧縮されやすいが，その構造は圧縮されて硬くなった後も強固で安定しており，かつその融点は氷 VII よりも高い．filled-ice Ic の理想的な化学組成は H_2･H_2O であり，その構造中の水素のモル比は 50%にも達する．この水素がフルに詰まった氷の仲間は，その化学組成と超高圧力までの安定性から考えて，純粋な氷よりも有力な巨大氷惑星の構成物質である．

4.3. 水素の速い拡散

このような水素ハイドレート中の水素は，氷の構造のそれぞれの空隙中に静止しているわけではなく，実は速い速度で空隙相互の間を動き回っている．この事実が筆者らの NMR 測定結果によって初めて明らかになった[17]．H_2–H_2O の二成分液体を常温で加圧し，図 4 の点線の経路で水素ハイドレートを合成して，その結晶成長と相転移をダイヤモンド窓を通して顕微鏡観察を行った．それと同時に陽子（^1H）の固体粉末 NMR スペクトルおよび緩和時間を詳しく調べることによって，水分子および水素分子の水素ハイドレート中での運動の様子を高圧その場で観測した．

得られた NMR スペクトルは，filled-ice II および Ic のそれぞれについて，線幅の広い固体的な成分と，線幅の狭い液体的な成分の組み合わせであった（図 5）．線幅の広い成分（G_1）は静止状態（static）であり，その中心周波数も考えると，これが氷構造をつくる水分子に属する陽子である．線幅の狭い成分（L_1, L_2）は動きの速い状態（mobile）である．このうち L_1 が，やはり中心周波数も考えると，氷構造の空隙相互の間を移動している水素分子の陽子である．NMR の緩和過程の標準理論[18] によると，L_1 の線幅がここまで細くなるためには，水分子と

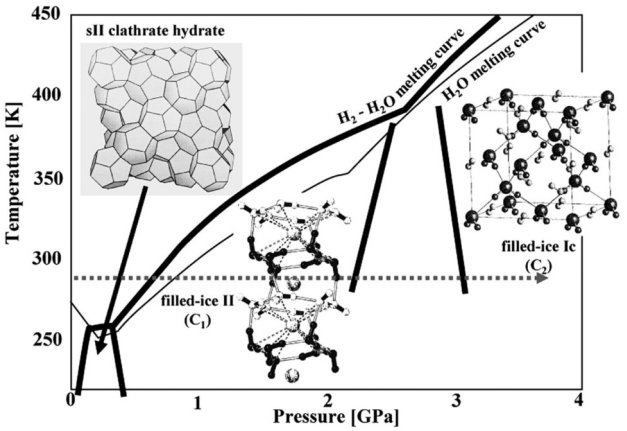

図 4：H_2O–H_2 系の状態図．太線は水素に飽和した状態であり，太い曲線･直線はそれぞれ水素ハイドレートの融解曲線および結晶相境界を示す．細線は H_2O 純相の融解曲線，灰色の点線は高圧その場 NMR 測定の温度圧力条件を示す．Vos et al.[20] を改変．

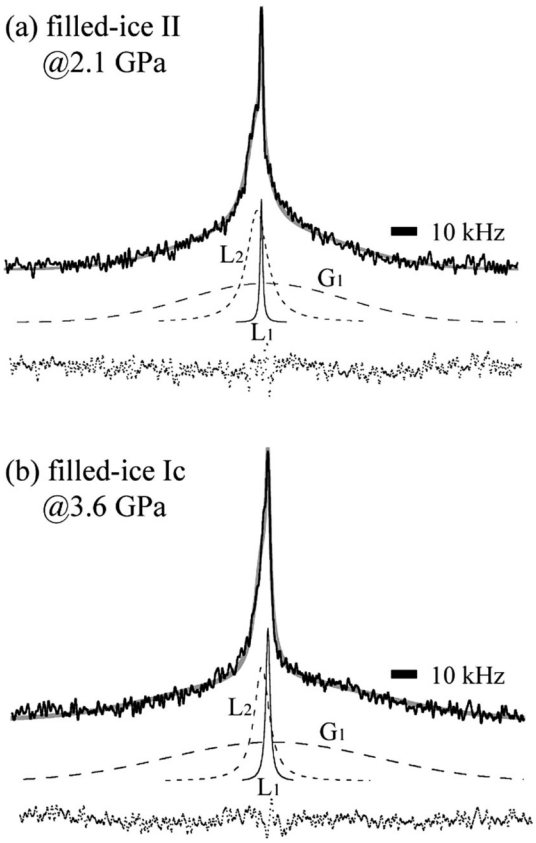

図 5：共鳴周波数 300 MHz で観測した，(a) filled ice II および (b) filled ice Ic の高圧その場固体粉末 NMR スペクトル．それぞれの上段が観測されたスペクトルおよびフィッティングの結果を示す．中段はフィッティングに用いたピーク形状であり，G がガウス関数，L がローレンツ関数を示す．下段はフィッティングの残差．

水素分子との間の強い双極子相互作用を消去できるだけの速い速度で，水素分子が併進拡散を伴う移動をしていなければならない．そこでその運動を詳しく調べるために，L_1 にあたる信号だけをパルス系列を操作して取り出し，そこから水素分子の緩和時間を圧力の関数として測定した．

NMR の緩和時間には，測定法および物理的意味が異なる二つの種類がある．縦緩和時間（T_1）は比較的速い分子運動，横緩和時間（T_2）は比較的遅い分子運動をそれぞれ反映する．このために両者を同時に測定することで，二種類の分子運動が存在していれば，それぞれを独立に調べることも可能になる．実際に水素ハイドレートでは，水素分子が二種類の異なる分子運動を通して緩和していることがわかった(図 6)．二種類の運動のうち一つは水素分子の回転である．空隙をつくる水分子と水素分子との衝突により，水素分子の回転軸が変化することで磁場が変動して緩和が起きる．衝突の頻度は NMR の共鳴周波数(ここでは 200〜300 MHz)よりも速く，また圧力とともに増加する．

二種類の運動のうちもう一つは，さきに述べた水素分子の併進拡散である．水素分子が空隙間を移動する頻度は，NMR の共鳴周波数よりも遅く，また圧力とともに減少する．この頻度から水素分子の拡散定数を計算したところ，結果は 10^{-8}cm²/s 程度の値で，圧力とともにゆるやかに減少することがわかった(図 6)．これは固体の中の分子の拡散定数としては異常に大きく，いわばグリセリンなどの粘度の高い液体なみの値である．このように超高圧下の物質中の分子の動きを，いわば計算機を使った分子動力学法のように実際の物質についても詳細に観察することが，ダイヤモンドアンビルセル NMR の手法によって実現された．

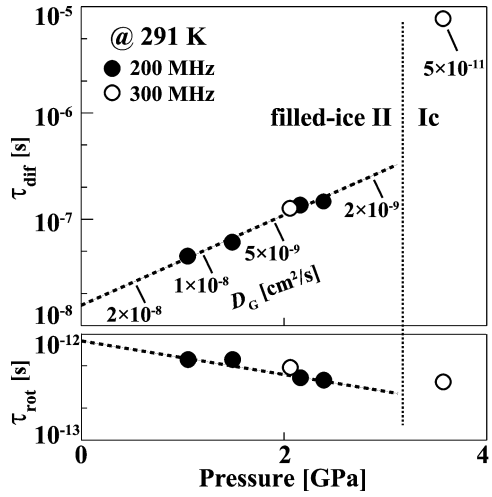

図 6：水素分子の運動の頻度を表す分子相関時間（周波数の逆数）．τ_{rot} が分子回転，τ_{dif} が併進拡散の頻度を表す．D_G は τ_{rot} から求めた水素のハイドレート構造中での拡散係数である．

5．おわりに

言うまでもないが，水素ハイドレート中の水素の運動を捉えた上記の手法は，そのまま高圧氷中の陽子の運動を捉えるためにも使うことができる．問題は ice X をつくるための圧力が，現在の測定可能圧力よりもさらに大きいことである．圧力の上限はワイヤーを通すために穿孔されたダイヤモンドの強度で決まっており，今のままのダイヤモンド加工法では，さらに大きく圧力を増やすことは難しい．より微細な穿孔を行うための基礎的な技術開発をいま進めており，その成果は得られつつある[19]．

また，水素の物質科学においては NMR と双璧をなす手法である中性子散乱技術を，高圧力下において自在に駆使してゆくことが，いま氷研究の国際的状況を鑑みた上での急務となってきている．そこで高圧地球惑星科学の研究者が中心となり，中性子分光技術や物性科学の研究者をも巻き込んで，高圧実験専用の中性子ビームラインを茨城県東海村に敷設する計画をいま急ピッチで進めている．高圧下において世界で最も広い温度範囲をカバーできる，このユニークなビームラインが完成すれば，世界中から氷の研究者が集まる場が新たに作り出されるだろう．2010 年には，氷の科学の分野で最も権威のある国際会議，International Conference Physics and Chemistry of Ice が約 20 年ぶりに日本で開催されることも決定している．場所は雪氷の科学の発祥地，札幌である．このような場において日本から発信できる新しい氷の科学を提案できるように，今後も努力を重ねていきたい．

参考文献

1）中谷宇吉郎，「雪」，岩波書店，1938．

2）O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, Nature **310** (1984) p.393.

3）T. Matsuo, Y. Tajima and H. Suga, J. Phys. Chem. Solids **47** (1986) p.165–173.

4）K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita and H. Fujihisa, Phys. Rev. B **54** (1996) p.15673.

5）奥地拓生(編)，特集「氷物性と新しい惑星物質科学」，遊星人（日本惑星科学会誌）**16**（2007）p.4．

6）前野紀一，「氷の科学」，北海道大学図書刊行会，2004．

7）C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E.

Mayer and J. L. Finney, Science **311** (2006) p.1758.
8）C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi and M. Parrinello, Science **283** (1999) p.44.
9）J. F. Lin, E. Gregoryanz, V. Struzhkin, M. Somayazulu, H. K. Mao and R. J. Hemley, Geophys. Res. Lett. **32** (2005) p.L11306.
10）A. F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I. F. W. Kuo, C. J. Mundy and J. M. Zaug, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) p.125508.
11）A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. **55** (1983) p.65.
12）荒田洋治，「NMR の書」，丸善，2000.
13）T. Okuchi, Phys. Earth Planet. Inter. 143-144 (2004) p.611.
14）奥地拓生，高圧力の科学と技術，**15**（2005）p.324.
15）T. Okuchi, G. D. Cody, H. K. Mao and R. J. Hemley, J. Chem. Phys. **122** (2005) p.244509.
16）W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu and Y. Zhao, Science **297** (2002) p.2247.
17）T. Okuchi, M. Takigawa, J. Shu, H. K. Mao, R. J. Hemley and T. Yagi, Phys. Rev. B. **75** (2007) p. 144104.
18）A. Abragam, “The Principles of Nuclear Magnetism”, Clarendon Press: Oxford, 1961.
19）T. Okuchi, S. Odake, H. Kagi, H. Ohfuji, M. Sugata, S. Nagatomo and H. Sumiya, Program book for “International Workshop on Synchrotron High-Pressure Mineral Physics and Materials Science”, (2007) http://cars9.uchicago.edu/gsecars/LVP/hp_min_phys/
20）W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley and H. Mao, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) p.3150.

（2008 年 1 月 15 日　改訂受付）

Experimental molecular dynamics of ice-related materials at high pressure

Takuo Okuchi
Institute for Study of the Earth’s Interior
Okayama University

abstract:
We provide a novel diamond anvil cell NMR technique which enables high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy at very high pressures. Here the technique is briefly explained, along with some good example of its application. We report high resolution NMR spectra and relaxation times of filled-ice II and Ic hydrogen hydrates at high pressures. These were taken in-situ at pressures to 3.6 GPa. Guest H_2 in the hydrates gave a narrow resonance indicating their fast transport between cavity sites within various H_2O ice structures. The hopping frequency was obtained from their relaxation times, giving a liquid-like diffusion coefficient that was not much sensitive to pressure.

奥地拓生
〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827
岡山大学地球物質科学研究センター
email: okuchi@misasa.okayama-u.ac.jp