



Title	氷高圧相におけるプロトンダイナミクス
Author(s)	飯高, 敏晃
Citation	低温科学, 71, 121-124
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52362
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_014.pdf



氷高圧相におけるプロトンダイナミクス

飯高 敏晃

2012 年 10 月 25 日受付, 2013 年 1 月 5 日受理

氷Ⅶ相における水素原子の運動（プロトンダイナミクス）に対する圧力効果を非平衡熱力学モデルにより考察した。室温下で氷Ⅶ相を加圧すると圧力 10 GPa 付近で特徴的なピークが電気伝導率に生じることが示された。このピークは、氷Ⅶ相が「プラスティック状態」から「結晶状態」へ遷移するさいに発生するものと考えられる。このことは、プロトン運動が 10 GPa 付近で非常に活発になっていることを意味し、氷Ⅶ相中のプロトン化学に大きな影響を与えたと考えられる。

Proton dynamics in high pressure ice

Toshiaki Iitaka

Proton dynamics in ice VII under pressure was studied by means of non-equilibrium thermodynamic modeling. It was shown that a characteristic peak will appear in proton conductivity when ice VII transits from 'plastic state' to 'solid state' at around 10 GPa under compression at room temperature. The characteristic peak of conductivity implies highly active motion of protons, which may affect proton chemistry in ice VII.

1. はじめに

高圧力下にある氷の物理的・化学的性質を研究することは、木星や土星の氷衛星、天王星、海王星、ある種の系外惑星などの氷で構成される天体の構造、形成、進化を理解するうえで大変重要である^[1]。Cavazzoni ら^[2]は、 H_2O の液体相と固体相に挟まれた高温高圧領域 ($P > 20$ GPa かつ $T > 2000$ K) に超イオン伝導相が存在することを理論的に予測した。超イオン伝導相では酸素原子が bcc 格子点上に存在し、その酸素原子の間を水素原子が自由に動き回るため高い電気伝導率を示す。超イオン伝導相の低温側にある固体相（氷Ⅶ相）は広い温度・圧力範囲で安定であり^[3,4]、水素結合系に対する温度・圧力効果を研究するためのモデル系としても最適である。本稿では、この氷Ⅶ相における水素原子の運動（プロトンダイナミクス）に対する圧力効果を考察する。

H_2O の低圧相（氷Ⅰh 相）でのプロトン運動は、電気的方法^[5,6]、光学的方法^[7]、そして中性子散乱^[8]によって何十年にもわたって研究されてきた。氷Ⅰh 相にお

けるプロトン伝導の理論は、幾人かの研究者らによって確立されている^[9-11]が、その理論の含意が実験的に十分に検証されているとは言えない。これまでのプロトン伝導の研究においては、純粋な氷に対する制御可能な外部パラメータはおもに温度のみであった。圧力効果についてはごく僅かの研究^[12-15]があるのみである。したがって、氷Ⅶ相での圧力効果を理論・実験的に詳しく研究することにより氷中でのプロトン運動に対する理解が飛躍的に深まることが期待される。

氷Ⅶ相におけるプロトン運動に関する実験はごく少数しか行われていないが、それらの結果は謎を含んでいる。Zheng ら^[14]は、圧力 0.21 GPa から 4.18 GPa までの氷と水の電気伝導率を測定して、氷Ⅵ相では電気伝導率が 1 GPa で 10^{-5} S/m から 2 GPa で 10^{-6} S/m まで減少するが、氷Ⅶ相に入ると指数関数的に増加し 4 GPa で 10^{-5} S/m に達することを見いだした。Katoh ら^[16]は、温度 400 K で圧力 10 GPa から 63 GPa までの氷Ⅶ相のプロトン拡散係数を赤外反射スペクトルを用いて測定し、拡散係数が 10 GPa での 10^{-15} (m^2/s) から 63 GPa での 10^{-17} (m^2/s) まで加圧とともに指数関数的に減少することを見いだした。10 GPa における拡散係数 10^{-15} (m^2/s) は、Einstein の関係式(1)を用いれば電気伝導率 10^{-5} (S/m) に相当し、Zheng らの値と調和的である。しかし、氷Ⅶ相での電気伝導率の圧力依存性は、

理化学研究所
RIKEN, Japan
e-mail: tiitaka@riken.jp
URL: <http://www.iitaka.org/>

Zheng らは指数関数的増加であるのに対し, Katoh らは指数関数的減少であり, 本質的に矛盾している. 本稿では, 氷内のプロトン輸送の非平衡熱力学モデルにより, この矛盾の謎の解明を試みる.

2. 氷則と欠陥

氷Ⅶ相中のプロトン運動は水素結合ネットワークの基底状態からの欠陥励起として記述される. 氷におけるプロトン伝導 (プロトニクス) と半導体における電子伝導 (エレクトロニクス) を対比させて考えよう^[17]. 半導体の基底状態は充填した価電子帯と空の伝導帯である. 低温での電子の運動は基底状態からの電子正孔対の励起として記述される. それに対して, 氷の基底状態は氷則 (Ice Rules)^[1,18] を満たす水素結合ネットワークである. 氷則とは (I) 酸素原子の近くには2個の水素原子がある (水分子の条件), (II) 一つの水素結合には一つだけ水素原子が存在する, という規則である. 低温でのプロトン運動は基底状態からの欠陥対の励起として記述できる. 一種類の対励起 (電子正孔対励起) しかない半導体と違って, 氷には二種類の対励起がある. すなわち, イオン励起 (H_3O^+ と OH^-) および回転励起 (L 欠陥と D 欠陥) である^[1]. 水素結合に沿ってプロトンが一つの水分子からその隣の水分子へ移動して氷則 (I) が破られると分子が帯電した一対のイオン欠陥, すなわち H_3O^+ と OH^- が形成される. 水分子が回転して氷則 (II) が破られるとボンドが帯電した一対の回転欠陥, すなわち L 欠陥 (水素原子が0個の結合) と D 欠陥 (水素原子が2個の結合) が形成される. 外部から電場をかけると, これらの欠陥の輸送により氷中を電流 (プロトン流) が流れるのである.

3. 非平衡熱力学モデル

水中での電気伝導理論^[9-11] を半導体中での電気伝導理論と比較しながら見てみよう. 電荷キャリア α による電気伝導率 σ_α は拡散係数 D_α と Einstein の関係式

$$\sigma_\alpha = e_\alpha n_\alpha \mu_\alpha = \frac{e_\alpha^2 n_\alpha D_\alpha}{k_B T} \quad (1)$$

によって結びつけられている. ここで e_α , n_α と μ_α はそれぞれ電荷キャリア α の電荷, 数密度および移動度である. 電荷キャリアの種類 α は半導体の場合電子と正孔 ($\alpha=e$, $\alpha=h$) であるが, 氷の場合は正負のイオン欠陥 ($\alpha=\pm$) および二種類の回転欠陥 ($\alpha=DL$) である. ここで, 欠陥の数密度と拡散係数が Arrhenius 型の関係式

$$\begin{aligned} n_\alpha &= n_\alpha^0 \exp[-\beta E_\alpha^f] \\ D_\alpha &= D_\alpha^0 \exp[-\beta E_\alpha^t]. \end{aligned} \quad (2)$$

を満たすと仮定しよう. ここで $\beta=1/k_B T$ は逆温度,

E_α^f と E_α^t は欠陥対の生成自由エネルギーと拡散の活性化エネルギーである. 式(1)に式(2)を代入すれば, 電気伝導率も Arrhenius 型の関係式で表される.

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= \frac{e_\alpha^2 n_\alpha^0 D_\alpha^0}{k_B T} \exp[-\beta E_\alpha] \\ &= \frac{e_\alpha^2 \bar{\sigma}_\alpha^0}{k_B T} \exp[-\beta E_\alpha(P)], \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, $E_\alpha(P)=E_\alpha^f(P)+E_\alpha^t(P)$ は圧力 P における電気伝導率の活性化エネルギーであり, $\bar{\sigma}_\alpha^0 = n_\alpha^0 D_\alpha^0$ は次元 $(\text{time} \times \text{length})^{-1}$ を持った定数である.

氷の電気伝導率 σ_p はイオン欠陥の伝導率 $\sigma_\pm$ および回転欠陥の伝導率 σ_{DL} で表される^[9-11]. 高周波極限では各タイプの欠陥が独立に運動するので電気伝導率は各欠陥からの寄与の和になる. これは各欠陥による伝導体が並列に繋がっているとモデル化できる.

$$\sigma_p(\omega=\infty) = \sigma_\pm(\omega=\infty) + \sigma_{DL}(\omega=\infty). \quad (4)$$

直流極限では, 各欠陥の伝導は氷則の制約により強く相関しており, プロトンが伝導するためにはイオン欠陥と回転欠陥の両方の存在が必要である^[1,9,11,19]. その結果, 電気伝導率は各欠陥による伝導体が直列に繋がっているとモデル化できる.

$$\frac{e^2}{\sigma_p} = \frac{e_\pm^2}{\sigma_\pm} + \frac{e_{DL}^2}{\sigma_{DL}} \quad (5).$$

式(3)を式(5)の右辺に代入すれば, 電気伝導率は次式のよう表される.

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \frac{e^2}{2k_B T} \frac{\bar{\sigma}_\pm^0 \bar{\sigma}_{DL}^0}{\exp\left[-\frac{\beta}{2}(E_\pm(P) + E_{DL}(P))\right]} \\ &\quad \times \text{sech}\left[\frac{\beta}{2}(E_\pm(P) - E_{DL}(P)) - \ln\left(\sqrt{\frac{\bar{\sigma}_\pm^0}{\bar{\sigma}_{DL}^0}}\right)\right] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで各欠陥の活性化エネルギーの圧力依存性を $E_\alpha(P) = E_{\alpha 0} + \gamma_\alpha P$ と近似しよう. ここで, 係数 γ_α は欠陥 α の活性化体積と呼ばれる. イオン欠陥の活性化体積は負になる ($\gamma_\pm < 0$). これは, 水素結合内のプロトンに対するポテンシャルにおける二つの極小間の障壁が加圧とともに低くなるためである. それに対して, 回転欠陥の活性化体積は正になる ($\gamma_{DL} > 0$). これは, 加圧とともに水素結合が強くなるためである. 氷Ⅶ相の圧力範囲 2 GPa~50 GPa における赤外吸収分光測定^[20] によれば, 加圧により OH 伸縮モードの振動数 $\nu_{1,3}$ は減少し, 回転モードの振動数 ν_R は増加する. このことは上記のイオン欠陥と回転欠陥の活性化体積の圧力依存性と整合的である. 電気伝導率の圧力依存性におけるピークの形は式(6)中の hyperbolic secant 関数によって決まる. ピーク圧力は,

$$\frac{d\sigma_p(P)}{dP} = 0 \quad (7)$$

と置くことにより次式で与えられる.

$$P_{peak} = \frac{1}{\gamma_{DL} - \gamma_{\pm}} \left[k_B T \ln \left(\frac{-\gamma_{\pm} \tilde{\sigma}_{DL}^0}{\gamma_{DL} \tilde{\sigma}_{\pm}^0} \right) - (E_{DL}^0 - E_{\pm}^0) \right] \quad (8)$$

すなわち、電気伝導率の圧力依存性にピークが存在するための条件は $\gamma_{\pm} \gamma_{DL} < 0$ であり、そうでない場合には式(7)を満たすピーク圧力は存在しない。また、ピーク圧力が正になるための条件は、6個のパラメータと温度が式(8)において $P_{peak} > 0$ を満たすことである。ピーク時の電気伝導率は、式(8)を式(6)に代入することにより得られる。氷Ⅶ相の低圧領域 ($P=2$ GPa $\sim$ 4 GPa) での既存の実験結果^[14,21] に式(3)をフィットすると、このモデルに必要な6個のパラメータは $E_{DL}^0=0.446$ (eV), $E_{\pm}^0=0.546$ (eV), $\gamma_{DL}=2.59 \times 10^{-2}$ (eV/GPa), $\gamma_{\pm}=-7.84 \times 10^{-3}$ (eV/GPa), $\tilde{\sigma}_{DL}^0=5.98 \times 10^{23}$ (s $^{-1}$ m $^{-1}$)そして $\tilde{\sigma}_{\pm}^0=6.89 \times 10^{19}$ (s $^{-1}$ m $^{-1}$)となる。このとき P_{peak} は約10 GPaである。図1は、このパラメータと式(6)を用いて計算した室温での電気伝導率の圧力依存性を示す。図1および式(5)より電気伝導率は二種類の欠陥伝導率の小さい方で近似され、その結果電気伝導率の活性化エネルギーは二種類の欠陥伝導率の活性化エネルギーの大きい方で近似されることがわかる。相図中での低圧領域(「プラスチック状態」)と高圧領域(「結晶状態」)の境界は $P=P_{peak}(T)$ で与えられ、境界の傾きは、

$$\frac{dP_{peak}(T)}{dT} = \frac{k_B}{\gamma_{DL} - \gamma_{\pm}} \ln \left(\frac{-\gamma_{\pm} \tilde{\sigma}_{DL}^0}{\gamma_{DL} \tilde{\sigma}_{\pm}^0} \right) \quad (9)$$

となり、 $\frac{-\gamma_{\pm}}{\gamma_{DL}} > \frac{\tilde{\sigma}_{\pm}^0}{\tilde{\sigma}_{DL}^0}$ ならば正である。

4. まとめ

本稿では、氷Ⅶ相での電気伝導率に対する圧力効果を非平衡熱力学モデルにより考察した。モデルによれ

ば、氷中の電気伝導率はイオン欠陥伝導率と回転欠陥伝導率のうちの小さい方で決定されることがわかった。その結果、電気伝導率の圧力依存性に関する「謎」は、氷Ⅶ相が約10 GPaで「プラスチック状態」から「結晶状態」へ遷移するにともない電気伝導率が指数関数的増加から指数関数的減少へ転じると考えることで氷解した。この約10 GPaにおけるプロトン運動の活発化は、岡田らの測定結果^[15]とも整合的であり、氷Ⅶ相におけるプロトン化学に重要な影響を与えられられる。このような電気伝導率のピークは純粋な氷Ⅰh相では観測されていない。氷Ⅶ相でピークが存在するのは、この相が広い圧力範囲で安定であることによると言えよう。

これまで議論した「プラスチック状態」と「結晶状態」は、伝導率が連続的に変化することからも分かるように、熱力学的な意味での「相」ではなく氷Ⅶ相の中の二つの状態である。しかし、最近、剛体水分子モデルを用いた分子動力学シミュレーションにより、水分子がBCC格子点上でぐるぐると回転している熱力学的な「プラスチック相」の存在が提唱されている^[22,23]。この場合にも本稿と同様にイオン欠陥と回転欠陥の伝導を考えることにより「プラスチック相」と「結晶相」の相境界に電気伝導率のピークあるいは不連続性が生じるはずである。氷の「プラスチック相」がもし本当に存在するならば、電気伝導率の測定により発見されるかもしれない。

氷の電気伝導率は、多くの場合、交流抵抗測定法(Impedance Spectroscopy)により測定される。交流抵抗測定法は電極の影響を分離できるほか、電気伝導率に加えて誘電緩和時間も同時に測定でき、分子の回転など

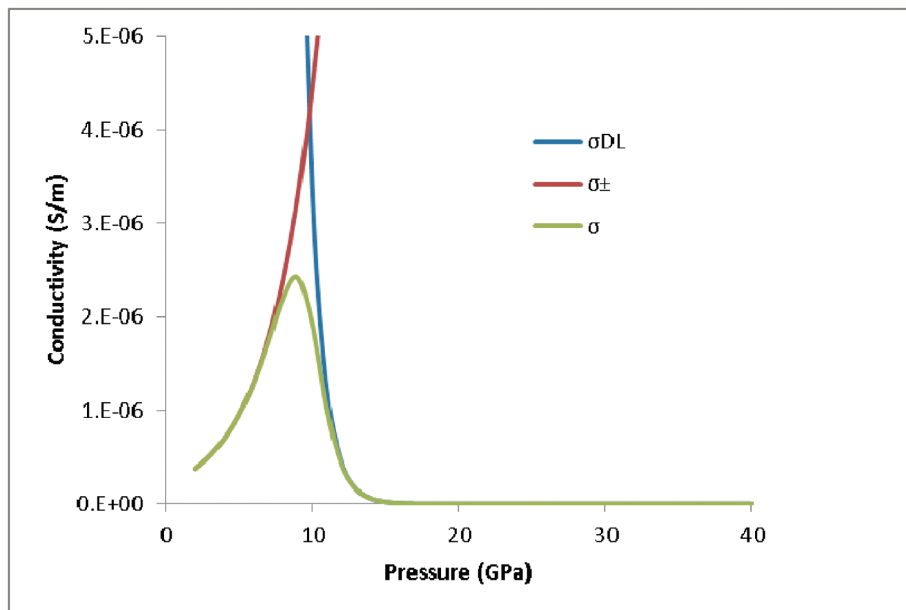


図1：氷Ⅶ相の室温における電気伝導率の圧力依存性。

Fig. 1: Electric conductivity of ice VII at room temperature.

に関する動的情報も得られる．そういう意味で氷の各種低圧相の研究に活用されてきたが^[5,6,10-13]，氷高压相の研究^[14,15]においても水素結合の動的対称化^[3,4]や「プラスチック相」^[22,23]の検出，水素結合ネットワークの秩序・無秩序相転移^[21,24,25]などのプロトンダイナミクスを研究するうえでX線回折，中性子線回折，光学的測定と相補的で強力な研究手段となるであろう．

謝辞

本研究は，文科省科研費，新学術領域研究「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学」における計画研究「高压下における含水鉱物，マグマ，水の量子シミュレーション」(代表者：飯高敏晃，No.20103005)の支援を受けて実施された．

参考文献

References

- [1] V. F. Petrenko, and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press Inc., New York, 1999).
- [2] C. Cavazzoni, G. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, *Science* **283**, 44 (1999).
- [3] E. Sugimura, T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi, *Phys Rev B* **77**, 214103 (2008).
- [4] M. Benoit, A. H. Romero, and D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002).
- [5] I. Takei, and N. Maeno, *J. Chem. Phys.* **81**, 6186 (1984).
- [6] I. Takei, and N. Maeno, *Journal de Physique* **48**, 121 (1987).
- [7] A. Urtski, I. Presiado, and D. Huppert, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11991 (2008).
- [8] I. Presiado, J. Lal, E. Mamontov, A. Kolesnikov, and D. Huppert, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 10245 (2011).
- [9] C. Jaccard, *Physik der Kondensierten Materie* **3**, 99 (1964).
- [10] C. Jaccard, *Helvetica Physica Acta* **32**, 89 (1959).
- [11] M. Hubmann, *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter* **32**, 127 (1979).
- [12] R. Chan, D. Davidson, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **43**, 2376 (1965).
- [13] M. Hubmann, *Journal of Glaciology* **21**, 161 (1978).
- [14] Zheng Haifei, Xie Hongsen, Xu Yousheng, Song Maoshuang, G. Jie, and Z. Yueming, *Chinese Science Bulletin* **42**, 969 (1997).
- [15] T. Okada, and T. Yagi, in *Japan Geoscience Union Meeting 2012* (Japan Geoscience Union http://www2.jpgu.org/meeting/2012/session/S-MP48_e.html, Chiba, Japan, 2012).
- [16] E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, and K. Aoki, *Science* **295**, 1264 (2002).
- [17] M. Eigen, and L. Demaeyer, *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences* **247**, 505 (1958).
- [18] J. Bernal, and R. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [19] C. Jaccard, *Helvetica Physica Acta* **32**, 89 (1959).
- [20] M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, and K. Aoki, *Phys Rev B* **60**, 12644 (1999).
- [21] E. Whalley, D. W. Davidson, and J. B. R. Heath, *J. Chem. Phys.* **45**, 3976 (1966).
- [22] Y. Takii, K. Koga, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **128**, 204501 (2008).
- [23] J. Aragones, M. Conde, E. Noya, and C. Vega, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 543 (2009).
- [24] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, E. Mayer, and J. L. Finney, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 105701 (2009).
- [25] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, B. Slater, and J. L. Finney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18468 (2011).