

「極限環境状態における現象」  
平成7年度採択研究代表者

青木 勝敏

(物質工学工業技術研究所 首席研究官)

## 「超高压下における水素結合の量子力学現象の創出と発現」

### 1. 研究実施の概要

100万気圧に及ぶ超高压下で水素結合に特有な現象ならびに状態を創出し、その発現機構を解明することを目的に実験ならびに理論研究を実施した。

水分子系ならびにハロゲン化水素分子系を対象に、プロトントンネル運動が主要な役割を果たす構造相転移を室温～20K、0～100GPaの低温高压下で探索し、転移過程を光吸収・散乱ならびにX線回折実験によって詳細に観測した。これらの分子固体の高压状態を第一原理MDシミュレーションによって創出し、実験結果に微視的解釈を与えるとともに相転移機構を解明した。

低温・高压下において過冷却水 - 氷間の相転移ならびに相境界を測定し、液相 - 液相転移ならびに第二臨界点の存在を示唆する実験結果を得た。これらの相転移、臨界状態を予測する理論モデルの妥当性を検討した。

### 2. 研究実施内容

研究実施内容とその詳細は下記の通りである。

- (1) 水素結合対称化転移 (物質研、岐阜大)
- (2) 水の液相 - 液相転移 (無機材研)
- (3) 水素結合固体の高压状態計算 (融合研)

なお、マックスプランク固体研究所 (ドイツ) のParrinello、ボストン大学 (アメリカ) のStanley両教授の理論研究グループがそれぞれ課題(1)、(3)と課題(2)に共同研究者として参加している。

- (1) 水素結合対称化転移

ハロゲン化水素系

ラマン散乱測定を用いて、HClとHBr固体の圧力 - 温度相図を、 $P < 15\text{GPa}$ ,  $20\text{K} < T < 300\text{K}$ の領域において決定した。さらに、単結晶ブリルアン散乱法を用いて、弾性的性質 (音速, 弾性定数, 体積弾性率, 弾性的異方性) と屈折率を、それぞれ4.5GPaと7GPa (いずれも室温) までの圧力領域において決定した。HClとHBrの3つの弾性定数 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ の圧力依存性の比較から、それぞれの分子間ポテンシャルの類似性を明らかにした。また、HClとHBrの弾性的異方性の圧

力依存性をCH<sub>4</sub>などの典型的分子結晶と比較し、水素結合と分子回転の相互作用に関する統一的な理解を確立した。

DCIは室温下19GPaで I - III 転移、56GPaで III - IV 転移を示すことが見いだされた。前者は無秩序相から秩序相への転移であり、転移圧はHClの結果と一致した。一方、後者は水素結合対称化を伴う転移であり、56GPaで転移が観測された。この転移圧力はHClの51GPaと比べて5 GPaほど高くなっており、D原子のゼロ点振動エネルギー、トンネル確率などを考慮することによって定性的に理解することができる。III - IV 転移が量子トンネル効果に関連した水素結合対称化転移であることが実験的に確認された。

#### 水分子系

低温超高压領域における水 (H<sub>2</sub>O) の相図を赤外吸収スペクトル測定によって決定した。秩序 - 無秩序転移である VII - VIII 転移の相境界は 2 ~ 12 GPaまでは圧力依存性がほとんど見られず T<sub>c</sub> ~ 268K である。より高压領域では dT<sub>c</sub>/dP < 0 となり 60GPa では 100K まで低下する。一方、量子論的対称相である VII' 相への転移圧力はわずかに温度低下に伴って増加し 150K では 60GPa となった。60K 以下では低温相 VIII は VII を経ずに直接 VII' 相へ転移し、従って、~ 80K、~ 60GPa 付近に VII、VII'、VIII 相の三重点が存在することになる。

上記の低温高压下の相転移過程を結晶構造の観点から調べるため、高エネ放射光施設を利用して氷の粉末X線回折実験を行った。VII - VIII 転移に関しては、5 GPa での冷却時ならびに 266K での加圧時において、転移に伴う体積変化を測定し、それぞれ ~ 0 ならびに ~ 0.1 cm<sup>3</sup>/mol を得た。VII - VIII 転移が order-disorder 転移であることから相境界の傾き T/P は V/S で与えられる。このクラジウス - クラペイロンの関係式と X 線回折実験で求められた体積変化から、VII - VIII 相境界を半定量的に説明できる。また、80K における VIII 相の圧縮曲線を 50GPa まで求め、室温での VII 相の圧縮曲線と実験誤差内で一致することを見いだした。

硫化水素 (H<sub>2</sub>S、D<sub>2</sub>S) の分子解離過程を X 線回折ならびにラマン散乱測定を用いて観測した。28GPa 以上の圧力領域で観測した X 線回折パターンは硫黄単体の高压相と硫化水素の高压相 (いずれも構造未決定) の回折パターンの和として解釈される。H<sub>2</sub>S 分子が解離し硫黄単体の結晶が出現していることを直接確認した。D<sub>2</sub>S のラマン測定からは高压領域で S-S 結合に由来する振動ピークが成長していくこと、また、減圧過程で S<sub>8</sub> 分子固体のスペクトルが現れることから、X 線回折実験と同様に分子解離と硫黄単体相の出現が確認された。分子解離過程は硫黄のスーパーバレンス状態の不安定性に関連している可能性がある。

## (2) 水の液相 - 液相転移

### 水の液相 2 状態の観察

氷の微結晶が低温下で圧力融解することを利用して、各種の氷結晶相の低温高圧下の準安定融解曲線を測定し、その曲線から過冷却水の状態を調べた。11年度では特に重水 ( $D_2O$ ) の氷の融解曲線を調べた。

重水の氷の融解曲線は、軽水 ( $H_2O$ ) のものとよく似ており、これにより実験の再現性が確認された。重水の氷Ⅳと氷Ⅴの融解曲線は約0.1GPa, 零下54 および約0.75GPa, 零下47 で不連続的に折れ曲がった。この折れ曲がり、軽水の場合と同様に、低温高圧下で密度の大きく異なる二つの状態 (低密度水と高密度水) があるとして矛盾がない。重水の氷Ⅲの融解曲線は約0.25GPa, 零下35 で大きく曲がったが、その変化は連続的であった。氷Ⅳと氷Ⅴの不連続性と氷Ⅲの連続性は、約0.05GPa, 零下53 付近に低密度水と高密度水の臨界点が存在するとして矛盾がないことが明らかにされた。

### 水溶液ガラスのラマン測定

低温の二つの水の状態が水溶液系に与える影響を調べるために、水溶液ガラスの水の構造をラマン分光法で調べた。水溶液系として、電解質水溶液とクラスレート水和物を形成する物質の水溶液の2種類を用いた。

低濃度のLiCl水溶液ガラスの中の水のOH伸縮振動モードは、純水のガラスのOH伸縮振動モードと高濃度ガラスの中の水のOH伸縮振動モードの2つのモードの線形結合で表せることがわかった。これは低濃度の水溶液ガラスには2つ水のガラス状態が共存し、水溶液の冷却過程で溶媒の水が2つの状態に相分離している可能性を示唆している。LiCl水溶液とクラスレート水和物を作るTHFを溶かした水溶液ガラスの比較から、溶質の二つの水への溶解度が、LiClとTHFで異なることが示唆された。

## (3) 水素結合固体の高圧状態計算

### 臭化水素の分子再形成機構

HBrが40GPaからの減圧過程において $Br_2$ 分子が形成されることが観測されている。分子解離・形成機構を第一原理分子動力学法によって理論的に解析した。

HBrは20GPa以上の圧力領域で不安定になり、解離して $H_2$ が形成される。さらに、水素が不足した系を初期状態に設定し、 $Br_2$ 分子が形成される過程を調べた。高圧下では近接Br原子間で $Br_2$ は形成されずに、減圧過程で初めて $Br_2$ 分子が形成されることが明らかになった。 $Br_2$ 形成には、水素が欠損したことによって生成したホールの局在性と水素の移動度が重要な役割を果たす。

### 硫化水素の高圧相の結晶構造

$H_2S$ は、室温で10GPa以上の圧力ではⅣ相である。この相の構造に関しては

実験的にも混乱した状況であったが、青木グループによって信頼性の高いX線回折のデータが得られた。それをもとに提案された構造の妥当性を第一原理分子動力学法を用いて検討した。

室温でのシミュレーションでは、S原子の熱振動が非常に大きく、時間平均で与えられるS原子の位置を用いてX線回折の強度分布を調べると、実験とは一致しない。一方、位置の相関関数の時間平均をとることによって、位置のゆらぎを考慮するようにすると、実験と非常によく合うX線回折強度が得られることが分かった。従って、Ⅳ相の構造は、S原子の動的揺らぎが本質的な役割を演じているという結論に至った。

一方、Ⅳ相は低温まで広がった広い領域で安定であり、低温では熱ゆらぎは抑えられる。従って、低温での構造の解析は重要な意味を持つ。この点に関しての理論解析は進行中であり、まだ確定的な結論に至っていない。

その他

以前からおこなっているゼオライトにおけるメタノールの反応過程での水素結合の形成、切断の研究を進めた。特に、メタノールからジメチルエーテルが形成される過程を、束縛条件付きの第一原理分子動力学法を用いて調べた。

水素吸蔵の制御による光スイッチとして興味を持たれているYH<sub>3</sub>の絶縁性の起源を、GW法と呼ばれる多体問題の手法を用いて調べた。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

K. Aoki, E. Katoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, "Hydrogen-bond Symmetrization and Molecular Dissociation in Hydrogen Halids" *Physica B*, 265, 83 (1999).

E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "Raman and Infrared Study of Phase Transitions in Solid HBr under Pressure" *Phys. Rev. B*, 59, 11244 (1999).

M. Song, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, "Infrared Absorption Study of Fermi Resonance and Hydrogen-Bond Symmetrization of Ice up to 141 GPa" *Phys. Rev. B*, 60, 12644 (1999).

E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "Raman Study of Phase Transition and Hydrogen Bond Symmetrization in solid DCl at High Pressure" *Phys. Rev. B*, 61, 119 (2000).

S. Sasaki, K. Kamabuchi, T. Kume, H. Shimizu, "High-Pressure Brillouin Study on Hydrogen Chloride up to 8 GPa" *Physica B*, 263+264, 666 (1999).

T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, H. Shimizu, "Raman Study on Solid HBr under High-Pressure and Low Temperature" *Physica B*, 263+264, 795 (1999).

T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, H. Shimizu, "Phase Study of Solid HBr by Raman

spectroscopy" *Physica B*, 265, 97 (1999).

H. Shimizu, K. Kamabuchi, T. Kume, S. Sasaki, "High-pressure elastic properties of the orientationally disordered and hydrogen-bonded phase of solid HCl" *Phys. Rev. B*, 59, 11727 (1999).

H. Shimizu, M. Kanazawa, T. Kume, S. Sasaki, "High-pressure Brillouin study of solid HBr at pressure up to 7 Gpa" *J. Chem. Phys.*, 111, 10617 (1999).

T. Kume, M. Daimon, S. Sasaki, H. Shimizu, "High-Pressure Brillouin Study on Deuterated Ammonia III" *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69, 286 (2000).

H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, S. Havlin, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr, "The puzzle of liquid water: a very complex fluid" *Physica D*, 133, 453 (1999).

Y. Suzuki, Y. Takasaki, Y. Tominaga, O. Mishima, "Low-frequency Raman spectra of amorphous ices" *Chem. Phys. Lett.*, 319, 81 (2000).

H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr, "Unsolved Mysteries of Water in its Liquid and Glassy Phases" *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, A403 (2000).

Stich, J. D. Gale, K. Terakura, M. C. Payne, "Role of the Zeolite Environment in Catalytic Activation of Methanol" *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3292 (1999).

T. Ikeda, M. Sprik, K. Terakura, M. Parrinello, "Pressure-Induced Structural Changes of Solid HBr" *Physica B*, 265, 101 (1999).

T. Ikeda, M. Sprik, K. Terakura, M. Parrinello, "Pressure-Induced Structural and Chemical Changes of Solid HBr" *J. Chem. Phys.*, 111, 1595 (1999).

R. Rousseau, M. Boero, M. Bernasconi, M. Parrinello, K. Terakura, "Static Structure and Dynamical Correlations in High Pressure H<sub>2</sub>S" *Phys. Rev. Lett.*, 83, 2218 (1999).

青木勝敏「超高压下における氷の水素結合"対称化"」*日本物理学会誌*、54、257 (1999)

青木勝敏「DACを用いた光学測定の基本技術」*高圧力の科学と技術*、9、270 (1999)

清水宏晏「水、氷、ハイドレートの不思議な高压物性」*第17回流体計測 / 第14回流体制御合同シンポジウム 講演論文集*、45 (1999)

清水宏晏「水素結合をもつ硫化水素固体の高压相」*高圧力の科学と技術*10、18 (2000)

三島修「水に二状態が存在する!？」*高圧力の科学と技術*、9、59 (1999)

池田隆志、寺倉清之「ハロゲン化水素の水素結合とその圧力依存性」*高圧力の科学と技術*、10、26 (2000)