

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機構の解明

プロトンが演出する奇妙な高密度状態

青木勝敏 物質工学工業技術研究所 首席研究官

1. 研究の概要

水素結合は物質の構造と性質、機能を支配している最も重要な化学結合の一つである。100 万気圧に及ぶ超高压下で、プロトンの量子効果を含む水素結合に特有な現象を創出し、その発現機構を実験ならびに理論研究によって解明することを目的に研究を実施した。

水素結合の特異性は相転移機構に顕著に現れる。水分子系 (H_2O 、 H_2S)、ハロゲン化水素分子系 (HCl 、 HBr)、関連分子系 (NH_3 、 CH_4) などの単純分子固体を対象に、広い温度-圧力領域 ($0\sim 300\text{K}$ - $0\sim 100\text{GPa}$) にわたって相転移の探索、転移過程の観察、相図の決定、転移機構の解明を行った。観測した現象は、プロトンの量子性が主要な役割を果たしている現象と、水素結合の指向性と柔軟性が主要な役割を果たしている現象に大別される。水素結合対称化転移、秩序-無秩序転移、分子解離反応などは前者に、水の液相 2 状態、弾性的異方性などは後者に関連した現象である。

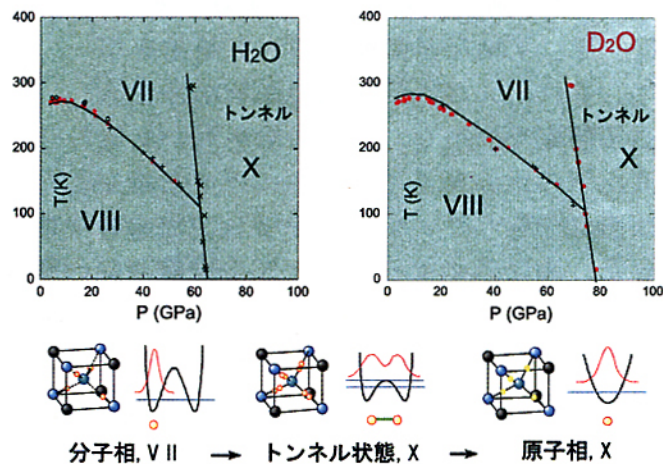
本プロジェクトの特徴は上記現象の発現機構を解明するために、実験と平行して理論研究を実施し、両者の緊密な協力体制を維持したことである。数十 GPa の超高压下状態の観測は X 線回折、可視・赤外吸収などの分光学的測定が中心となる。限られた実験結果に加えて、計算機シミュレーションによって「創出」された高压状態は、相転移や化学反応の原子・分子レベルでの機構解明に非常に有効であった。

研究成果の中から、(1) 氷の水素結合対称化転移、(2) 水の液相-液相転移、(3) HBr 、 H_2S の相転移と分子解離、(4) 水素結合系分子固体の弾性的異方性の 4 つの成果を紹介する。いずれも、新たに開発された装置、技術、手法を駆使して初めて観測された現象である。

2. おもな研究成果

(1) 氷の水素結合対称化転移

図は $0\sim 300\text{K}$ 、 $0\sim 100\text{GPa}$ の温度・圧力領域において、赤外振動スペクトル測定から決定された氷の相図を示す (2GPa 以下の低压領域は省略)。VII、VIII 相は水分子からなる分子結晶であり、X 相は水素と酸素原子から構成されている原子結晶で



ある。原子相では隣接する酸素原子の中央にプロトンが位置することから、分子相-原子相転移は“水素結合対称化転移”とも呼ばれる。対称化転移は圧力によるポテンシャルの二極小型から単一極小型への変形を伴い、プロトンのトンネリングによって引き起こされることから、量子力学現象として古くから理論研究の対象になっていた。

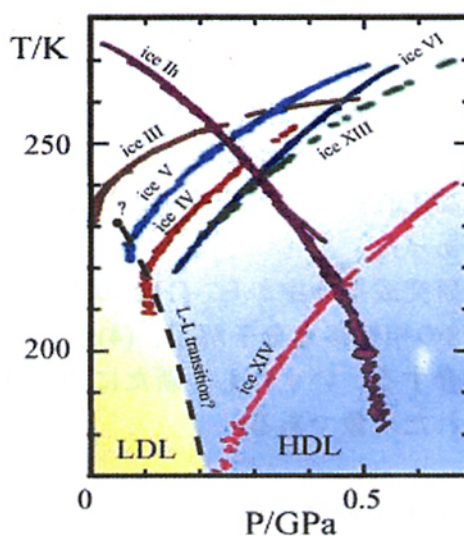
対称化転移の特徴は、転移圧力が温度にほとんど依存しない ($dP/dT \sim 0$)、同位体置換は転移圧力を大きく押し上げる ($P_{D_2O} > P_{H_2O}$)、ことである。重水の対称化転移圧力は軽水の転移圧と比較して約 20% も高くなっている。これは重水素の質量が軽水素の 2 倍であることに起因して、水素原子と比べて小さなゼロ点エネルギーとトンネル確率を持つことから対称化転移圧が高くなるのである。観測された対称化転移圧力への同位体効果はこの転移がトンネリングによって支配されていることを示す実験的証拠である。

水素結合対称化転移の探索は水類似分子 H_2S 、ハロゲン化水素 HCl, HBr の分子固体に関しても行った。 H_2S では結合対称化に至る前に分子解離反応が起こる。 HCl, HBr ではそれぞれ 51 GPa、39 GPa で対称化転移が、さらに、転移圧力への同位体効果が観測されている。また、結合対称化に伴うプロトン脱離、ハロゲン分子生成反応も観測されている。

(2) 水の液相-液相転移

水の 4°C における密度最大、密度の異なる非晶質氷の存在など水と氷の特異な振る舞いは液相-液相 1 次相転移と臨界点の存在仮説によって説明が与えられている。この仮説を実証することを目的に、0-1 GPa の圧力範囲で種々の氷の融解曲線を測定し、水と氷の温度-圧力状態図を作成した。数ミクロンの微結晶氷では、圧力・温度変化による固相転移が抑制されること、しかしながら、融解線上では直ちに融解することを利用した、創意工夫に満ちた実験である。

Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ相などの種々の氷微結晶を用いて、それぞれの氷結晶相の融解曲線を低温高圧領域で決定し、この曲線を用いて低温高圧下の水のギブス・エネルギーを推定した。エネルギーは、水が低温で二つの状態に分離していく傾向を示し、従来の中性子実験の結論を再確認することができた。図に示すように、氷Ⅳの融解曲線の傾きが、水のエネルギーから予想した水の液相-液相 1 次相転移線上で不連続に変わることが観測され、さらに、より高温に位置する氷Ⅲの融解曲線の傾きがスムーズに 230 K、0 GPa まで変化することを見出した。これらは、水の 1 次相転移とその臨界点が氷Ⅲと氷Ⅳの 2 つの融解曲線に挟まれた圧力温度領域 (230 K、50 MPa 付近) に存在することを示唆し、



D₂O 氷の融解曲線と予想される水の液体/液体相境界線と臨界点

従って、仮説「水の2状態間の1次相転移とその臨界点の存在」を支持する初めての実験結果である。

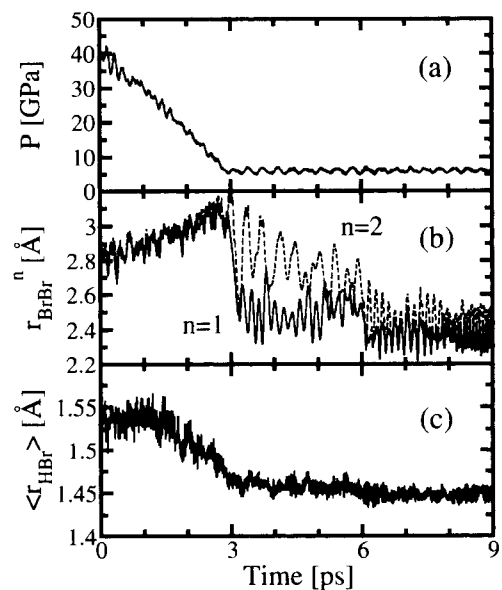
水の液相2状態の存在は水溶液の構造や性質にも影響するであろう。塩化リチウム水溶液を急冷してガラスを作りラマン測定で調べたところ、溶媒の水のガラス状態に異なる2つのガラス状態が、従って、水の2状態が共存している可能性が示唆されている。

(3)HBr、H₂Sの相転移と分子解離

HBrの相転移

室温、0.3GPaで出現する固体HBrは分子配向がランダムな無秩序相である。加圧によって分子の回転は抑制され、より高い秩序状態へ連続的に、あるいは不連続的に移行していく。一方、隣接分子間のプロトン移動は加圧とともに増大し、ある臨界圧力で水素結合の対称化がおこる。高压相転移機構をシミュレーションによって明らかにした。さらに、高压下において固体HBr中に分子性固体Br₂が生成されることが観測された。固体化学の視点から興味のもたれる現象である。シミュレーションによって反応機構を解明した。

シミュレーションによってまず明らかになったことは、高压下では水素がHBrの1次元ジグザグ鎖から抜けやすくなり、Brが残されるということである。残されたBrは化学的に活性と考えられ、容易にBr₂を作ると想像される。しかしながら、高压下では水素が抜けたことによってドーブされる正孔の分布が非局在化しているために、Brの化学的活性は抑制される。減圧過程においては隣り合うBrのp軌道の重なりが小さくなって正孔が局在し、そこで初めて水素を持たないBrが活性化される。図は、水素が不足しているHBrを減圧していく過程でBr₂が形成される様子を示したものである。圧力を下げていくと格子定数が増加し、それに伴ってBr-Brの距離も増加する。しかし、ある圧力以下になると、短いBr-Br距離を持つものが現れることがわかる。これがBr₂の形成にあたる。

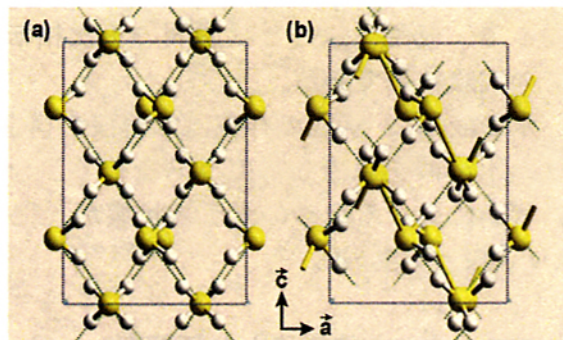


減圧過程での、固体HBrからの分子性固体Br₂の生成過程。(a)系の圧力、(b)最短(n=1)と次に最も短い(n=2)Br-Br間距離、(c)平均H-Br間距離

H₂Sの高压相の構造

我々の得たIV相の構造を初期構造とした定温定圧シミュレーションを実行し

IV相から IV 相への転移の性質を調べた所、この相転移は斜方晶から正方晶への2次転移であること、相転移の駆動力が、水素結合ネットワークの組み替えと弱い硫黄間結合の生成であることが分かった。IV相をさらに加圧すると、分子解離が起き固体硫黄が析出することが実験グループにより見出されている。弱い硫黄間結合の生成は、これらの現象は IV 相の構造がもつ化学的不安定性に由来するものであることを示唆する。



H₂S の高圧相での結晶構造。(a) IV' 相、(b) IV 相

(4)水素結合系分子固体の弾性的異方性

立方晶系において<110>方向に伝搬する2つのTAモードの音速の2乗の比を弾性的異方性(A)と定義し、TA₁モードの音速がTA₂モードより非常に遅くなる時(TA₁モードがダンピングする)Aが異常に大きくなったと言う。図中にあるCH₄固体は、水素結合を持たない典型的なプラスチック(分子が各格子点で回転)相を示し、大きなAが圧力によりさらに増加する。この現象は分子回転と並進運動の相互作用、すなわち分子の回転と<110>方向に伝搬するTA₁フォノンとのカップリングの結果である。特別の性質を示さない一般的分子固体CO₂は、A=2程度の圧力に依存しない値を示す。また、水素結合のカゴで構成されるメタンハイドレートはA=1.4を示し、際立って等方性(A=1)に近い。

分子固体NH₃, H₂S, HClには、図中のデータ領域で分子回転と水素結合の共存がある。それぞれのAは3~4のほぼ中間的な値を示し、NH₃, H₂S, HClの順に小さくなっている。ほとんど圧力によらない値は、圧縮による回転-並進運動の相互作用の増大(A↑)と水素結合の強化による分子回転の抑制(A↓)との競合バランスで理解される。また、HCl, H₂S, NH₃の順に圧縮により水素結合が強化されやすい結果としてAの値がこの順に小さい。図中のH₂O氷のVII相では、分子回転がないため始めからAの値は小さく、圧力の増加に対して増大している。これは圧縮により分子間の水素結合がより一層強くなることの結果である。図中の高圧力側でH₂O, HCl, H₂SのAの値が互いに近づいている様子は、分子回転が衰え、水素結合が主たる要因になりつつある事を反映している。

