

「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

創出と発現機構の解明」

## 1. 研究実施の概要

水素結合は物質の構造と性質・機能を決定している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( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ )、ハロゲン化水素分子系( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ )分子固体を対象に、プロトンのトンネル効果が主要な役割を果たす水素結合対称化転移を数十万気圧の超高压下で探索し、その発現機構を分光実験ならびに計算機シミュレーションによって明らかにした。

理論予測されている水の液相-液相一次転移を実験的に確認することを目的に、過冷却水-氷間の相転移ならびに相境界を低温・高压下で測定し、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。

## 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)、ボストン大学 (アメリカ) の理論研究グループがそれぞれ課題(1)、(3)と課題(2)に共同研究チームとして参加している。

### (1) 水素結合対称化転移

「ハロゲン化水素の圧力-温度相図決定と化学結合状態」

水素結合を形成する最も単純な分子であるハロゲン化水素 ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) の圧力-温度相図をラマン散乱スペクトル測定を用いて 0~約 20 GPa (1 GPa は約 1 万気圧)、20~300 K の圧力、温度領域で決定した。分子配向が無秩序な I 相から、

部分的に無秩序な I'、II 相、秩序相 III 相間の安定領域が初めて決定された。室温下での Brillouin 散乱スペクトル測定により、HCl は 0.8 GPa、HBr は 0.7 GPa までの圧力領域における、弾性的性質（音速、弾性定数、屈折率）を初めて決定し、これらを比較することにより HCl と HBr の結合状態の類似性に言及し、さらに水素結合系単純分子固体、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、あるいは単純分子性固体、CH<sub>4</sub>、Kr、CO<sub>2</sub> 等の弾性的性質との比較検討を行った。

「水分子系ならびにハロゲン化水素分子系の水素結合対称化転移」

室温下での赤外振動スペクトル測定により、氷 VII 相からプロトントンネル運動によって結合が対称化されるへの転移が H<sub>2</sub>O 氷では 58 GPa、D<sub>2</sub>O 氷では 68 GPa で起こることが観測された。さらに量子論的対称相 VII' から古典的対称相 X 相へ移行は連続的に進み、H<sub>2</sub>O 氷では約 120 GPa、D<sub>2</sub>O 氷では約 140 GPa で完了することが見いだされた。これらの結果は、Parrinello グループによって報告されている第一原理分子動力学シミュレーションの結果と良い一致を示し、対称化転移圧力への大きな同位体効果は H<sup>+</sup> と D<sup>+</sup> 間のゼロ点振動エネルギーとトンネル確率の差によって説明されることが明らかにされた。

室温下のラマン散乱スペクトル測定によって、塩化水素固体においても水素結合対称化転移が観測された。HCl では 51 GPa で DCl では 56 GPa でそれぞれ対称化転移が起こり、対称化転移圧力への大きな同位体効果が観測されている。転移圧力差は氷と同様にゼロ点振動エネルギーとトンネル確率と関連づけて説明されることが示された。

## (2) 水の液相-液相転移

低温下で氷が加圧あるいは減圧過程で過冷却水へ融解することを利用して、準安定融解曲線を決定した。氷 Ih と氷 XIV の融解曲線は約 160K 以下でアモルファス氷への転移曲線に移り変わることから、氷の結晶はこの温度以上では液体の水に、以下ではガラス状の水になることが明らかにされた。さらに、約 0.1 GPa、零下 55 °C の圧力・温度点で氷 IV の融解曲線に折れ曲がり観測された。この折れ曲がり、水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）があることを仮定すると矛盾なく説明でき、水の液相 2 状態間の転移に関係している可能性が強いことが示された。

これらの結果は、低温高圧下の過冷却水を調べるために開発した独自の低温高圧装置を用いて初めて得られたものであり、付随して新しい氷（XIII と XIV 相）の発見ももたらされた。

## (3) 水素結合固体の高圧状態計算

固体 HBr の室温での圧力による構造変化、物性変化の実験が物質研、岐阜大グループで行われている。得られたデータの理論解釈を与えることを目的に、圧力一定、

温度一定の第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

固体 HBr は室温では圧力を上げていくと、約 13 GPa で無秩序相 (I 相) から秩序相 (III 相) に転移することが分かっている。20, 30 GPa のシミュレーションを完全な秩序相 (III 相) から始めると系はそのままに留まるが、40 GPa のシミュレーションでは強誘電相である III 相から反強誘電相へ転移した。Br で形成されている格子は 40 GPa 以下では fcc あるいは fcc からわずかに歪んだ格子であるが、より高圧 (80, 100 GPa) のシミュレーションでは hcp へ転移する結果を得た。hcp への転移に伴って HBr 分子が一部解離し水素分子が自発的に形成された。これらの結果は、約 40 GPa までは秩序相 (III 相) にあるが、それ以上で水素結合が対称化された相に転移するという物質研グループの実験データと一致していない。しかし、水素欠陥を導入すると、反強誘電相が壊れ、水素結合対称化が 40 GPa で起きることをシミュレーションによって確認しており、高圧下で分子解離が起き、水素欠陥が形成されているものと考えられる。なお、実験では減圧過程において系が非可逆的に Br-Br ボンドを持つことになっているが、40 GPa で水素欠陥を含んだ系を用いて Br-Br ボンド形成に要するエネルギーを調べた所、Br-Br ボンドが安定化されないことが分かった。圧力を 40 GPa から 6 GPa まで下げた所、Br-Br ボンドが自発的に形成された。このことは、減圧過程が Br-Br ボンドを安定化させるために必要であることを意味する。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- H. Fujihisa, K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita,  
“Structural Study of Solid Hydrogen Sulfide under High Pressure”  
Rev. High Pressure Sci. Technol. 7, 790 (1998).
- M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki,  
“Phase Study of NH<sub>3</sub> to 100 GPa by Infrared Absorption”  
Rev. High Pressure Sci. Technol. 7, 796 (1998).
- H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki,  
“Infrared Spectra of D<sub>2</sub>O Ice under Pressure”  
Rev. High Pressure Sci. Technol. 7, 1135 (1998).
- K. Aoki, E. Katoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa,  
“Hydrogen-bond Symmetrization and Molecular Dissociation in Hydrogen  
Halids”  
Physica B 265, 83 (1999).

他 26 件