

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：82110

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20103004

研究課題名（和文） 高圧下における水をはじめとした液体の構造変化

研究課題名（英文） Structural change of water and other liquids under high pressure

研究代表者

片山 芳則（KATAYAMA YOSHINORI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号：20224462

研究成果の概要（和文）：常温常圧での氷の秩序が残った水の構造が、圧力や温度とともにより単純な構造に変化する様子が放射光 X 線回折実験および分子動力学計算によって明らかにされた。また高圧下での中性子回折実験の実現を目指した開発を行い、石英ガラスの 9.9GPa までの室温高圧下での測定および水の 0.8GPa、200℃までの高温高圧下での測定を行った。さらに X 線回折実験による他の液体の構造変化の研究も行われた。

研究成果の概要（英文）：Pressure- and temperature-induced structural change of liquid water from ice-like structure at ambient conditions to simple-liquid-like one has been revealed by synchrotron radiation x-ray diffraction and molecular dynamics simulation studies. Methods for neutron diffraction experiments under high pressure were developed and measurements on silica glass up to 9.9 GPa and water up to 0.8 GPa and 200 °C were carried out. X-ray diffraction studies on other liquids were also carried out.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2009年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2011年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2012年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
総計	42,400,000	12,720,000	55,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学／生物物理・化学物理

キーワード：液体、非晶質、構造、高圧、中性子、水、高温、放射光

### 1. 研究開始当初の背景

液体や非晶質の構造は、構造相転移が起きる結晶と異なり、温度や圧力といったパラメータに対し単調にしか変化しないと考えられがちである。しかし、三島らによる2種類の非晶質氷の発見およびその間での相転移と考えられる急激な変化の報告はその常識を打ち

破るものとして大きな反響を呼んだ。また、液体の変化がこれまで考えられていたよりはるかに多様であることも、日本で開始された放射光 X 線による高温高圧実験によって明らかになった。すなわち、結晶で圧力誘起相転移を起こし、配位数が大きく変化する物質や、半導体-金属転移など大きな変化が起きる物

質では、液体でも対応する変化が急激に起こり得ること、極端な例では流体でも一次相転移が起きることが示された。これらの研究をきっかけに、高圧下の液体・非晶質の構造変化の研究は世界的な潮流になりつつある。このような研究で中性子は大きな武器となる。すなわち、①水素をはじめとする軽元素の測定、②高波数までの測定による精密な構造解析、③同位体置換を使った化合物の部分構造解析、④非弾性・準弾性散乱による動的構造の研究などが可能となる。しかし、既存の中性子源は弱く、高温高圧下の実験は日本では不可能だった。一方、液体・非晶質の高圧中性子散乱実験はすでに英国で始まっており、米国の中性子施設 SNS でも重要な課題として取り上げられている。

## 2. 研究の目的

本計画研究は、高圧下の液体研究を行う研究者と中性子の専門家が協力して、世界最高水準の J-PARC のパルス中性子源に総括班が建設する超高圧中性子回折装置を使った世界的にユニークな高温高圧実験を実現し、開拓が始まったばかりの高密度液体の分野での更なる新発見を目指す。具体的には、温度や圧力によって大きな構造変化が起き、中性子のメリットが生きる水の構造の温度・圧力変化の中性子回折による解明を第一の目標とする。その前提となる高温高圧水の放射光 X 線回折や計算班との共同による研究を進めるとともに、非晶質・液体の中性子回折実験法や解析法の開発を行う。また、今後、中性子実験の対象となりうる興味ある系についても、放射光 X 線その場観察実験を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 総括班研究支援担当が行う高温高圧中性子散乱ビームラインの設計・建設に協力する。液体の散乱実験に対応できるよう中性子の強

度や、バックグラウンド低減のための遮蔽、プレスや検出器の仕様などの検討を行い、設計に反映させる。

(2) 小型高温高圧発生装置を既存のビームラインに持ち込んで中性子回折実験ができるようにするため、機器やアンビル、高圧アセンブリの開発を行う。超高圧回折装置の完成前に中性子回折実験の経験を積む。

(3) 大型放射光実験施設 SPring-8 や高エネルギー加速器研究機構の放射光施設で、今後の中性子実験と関連する水、水素を含む液体や、共有結合が残る液体の高温高圧 X 線実験を行う。

(4) 液体の構造解析を進めるため、解析用ワークステーションを整備する。これを用いて、X 線および中性子の回折・散乱データを組み合わせ、より確からしい 3 次元構造のモデルを作る手法により永久高密度化した石英ガラスの構造解析を行う。また、これまでの放射光実験結果と比較・検討するため、水などの液体の分子動力学シミュレーションを行う。

(5) 中性子高圧実験に用いる高圧セルの開発を行う。高温高圧中性子散乱ビームラインが完成して測定ができるようになった場合には、立ち上げに協力し、実際に測定ができるようにする。常圧での石英ガラスや液体の水など標準的な試料を測定する。十分なマシンタイムが確保できれば、水の局所構造において、氷に似た秩序が消失していくと考えられる温度・圧力領域で水の中性子散乱の測定を開始する。

## 4. 研究成果

(1) 水の構造の温度・圧力依存性の X 線および分子動力学計算による研究

① 水の融点直上における放射光高温高压 X 線回折実験の詳細解析と古典的分子動力学計算との比較 (雑誌論文⑥)

水の高温高压下での構造変化を解明するために行ってきた放射光高温高压 X 線回折実験のより詳細な解析を進めた。常圧の水は様々な特異な性質を示すが、これは液体状態でも水分子間に水素結合が形成されるため、氷の構造に類似した局所 4 配位構造が存在するからである。大型放射光施設 SPring-8、BL14B1 で圧力 9GPa まで、BL04B1 で圧力約 17GPa までの融点直上での X 線回折実験を行った結果から、約 4GPa までは、ひとつの水分子の周りに存在する他の水分子の数 (配位数) が急激に増大することによって密度が増加し、単原子分子からなるような単純な液体の構造に近づいていくこと、それ以上の圧力では、配位数はほぼ飽和し、水分子間の距離が縮むことによって密度が増大することが明らかとなった。また、実験に対応する条件で、経験的ポテンシャル SPC/E を用いた古典分子動力学計算を行い、計算が全体として圧力変化を再現することを確認した。ただし、一致の程度は圧力によって異なり、常圧付近や 10GPa を超える高い圧力では一致が悪くなることがわかった。これらの X 線回折・計算の結果と、今後行う水の中性子回折の結果を組み合わせることによって、高温高压下の水の構造と性質に関する理解をより一層深めることが可能である。

② 水の第一原理分子動力学計算および放射光高温高压 X 線回折実験による高压水の構造の温度変化の研究 (雑誌論文⑤)

水の高温高压下での構造変化に関する上記の研究は融点直上で行ったため、水の構造に対する圧力(密度)の効果と温度の効果が分離できていなかった。一方、計算班の池田によ

る第一原理分子動力学計算から、構造変化には温度の効果がより重要であるという結果が得られた。SPring-8 で密度一定の条件で行った放射光高温高压 X 線回折実験から得られた酸素-酸素間相関は、計算の結果とよく一致し、計算が信頼できることが明らかになった。計算結果の詳細な解析から、常温常圧と同じ密度の水でも、700K では分子が高速に回転するため安定した水素結合が形成されず、特異な構造が消失すると結論されている。この条件は、地球の内部約 40km の深さの温度・圧力に対応するもので、地球内部の水が常温常圧の水と異なる性質を持っていることが示唆される。高温高压中性子実験において、ターゲットとするべき温度圧力領域を決定する上でもこの研究は重要な意義を持つ。

(2) 放射光 X 線による液体・非晶質の研究

① 液体 V 族および液体 IV-VI 族化合物の構造変化の研究 (雑誌論文⑦)

液体 V 族の構造の圧力変化を調べるために行った放射光 X 線回折実験の解析を進めた。液体ヒ素には、弱い結合と強い結合が存在し、最近接原子の配位数は約 3 で結合角が 90 度よりも大きい。これは、液体中にもパイエルス歪があることを示している。実験の結果、加圧によってこの液体 V 族中のパイエルス歪みが解消することがはじめて明らかになった。また、液体平均 V 族、すなわち GeSe や GeTe などでも、同様の現象が起きることがわかった。

② 液体ガリウムの構造変化の研究 (雑誌論文①、②)

常温常圧の結晶ガリウムは金属ではあるが、単純な最密重点構造ではなく、原子が対になって、その間の原子間距離が短くなるという、あたかも 2 原子分子のような特異な構造をと

る。この特異な結晶構造は、圧力誘起相転位によって消失する。一方、常圧での融解に際し、密度は増加するが、液体状態でも剛体球を詰めたような単純な構造とは異なり、構造因子や動径分布関数に異常が現れることが知られている。高温高压 X 線回折実験を行うことによって、この特異な液体構造が、圧力とともに単純な構造に近づいていく様子が、配位数、最近接原子間距離の変化から明らかになった。さらに結晶構造をもとにしたモデルとの類似性を調べたところ、常圧での液体構造は、高压結晶相に似ているが、常圧結晶相と類似した構造が一部残っているとしたほうがモデルとの類似性が高くなること、加圧によって、高压結晶相の割合を多くしたモデルとの類似性が高くなることなども示された。さらに、高压下の温度変化の測定から、温度上昇すなわち密度減少にも関わらず最近接原子間距離が小さくなる結果が得られた。

③ マグネシウムケイ酸塩におけるガラスの形成しやすさと原子配列の関係 (雑誌論文④)

地球内部にも存在するマグネシウムケイ酸塩において、シリカ成分が多い enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) はガラスになりやすいが、シリカ成分が少ない forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) はガラスになりにくいことが知られている。しかしながら浮遊法を使うことによって、forsterite 組成のガラスを作ることができる。分担者が参加した研究によって、X 線および中性子回折データからリバースモンテカルロ法および第一原理計算によって構築された構造モデルから、このシリカ成分の含有率が異なる二つのガラスの原子配列の環状 (リング) 構造の分布に明確な差があることが初めて発見され、この分布の違いとガラスの形成しやすさとの関係が明らかになった。

④ 溶融高分子の加圧によるナノスケールの構造変化 (雑誌論文③)

Isotactic poly (4-methyl-1-pentene) という高分子について、その融けた状態に圧力を加えると、1 ナノメートル程度の大きさの構造 (原子の配置) に劇的な変化が起こることが見出された。この発見は、高分子の溶融体の構造に、圧力によって、疎な構造と密な構造の二種類のとり方がある、すなわち、構造の異なる「二種類の液体」が存在することを初めて発見したものである。

⑤ X 線および中性子回折データを用いた永久高密度化した石英ガラスの構造解析 (学会発表③)

石英ガラスは高温高压処理することによって密度が増加する永久高密度化がおきることが知られている。永久高密度化した石英ガラスの X 線および中性子回折データから、リバースモンテカルロ法を用いて、3 次元構造モデルを構築した。その結果、基本的な構造ユニットである  $\text{SiO}_4$  四面体のパッキングの仕方に関する Si-O-Si 結合角に変化が起きていることが確認できた。

(3) 高压中性子回折実験法の開発および超高压中性子回折装置による測定

① 超高压回折装置 PLANET の設計に関する検討

液体の散乱実験に対応できるよう中性子の強度や、バックグラウンド低減のための遮蔽、プレスや検出器の仕様などの検討を行い、設計に反映させた。具体的には、強度を重視するためのモデレーターを選択、入射スリットによる入射中性子ビームの成形、ラジアルコリメーターの採用による試料以外からの散乱中性子除去能の向上、各種シールドによるバックグラウンドの低減などにより、高压セル

中の非晶質試料においても、圧媒体等の回折ピークの混入の無い良質なデータを測定可能とした。

## ② 小型プレスによる高圧中性子回折実験 (学会発表②)

既存のビームラインでの高圧中性子回折実験を行うため、パリエジンバラプレスを高強度全散乱装置 NOVA に導入するプロジェクトに参加し、高圧中性子散乱実験の経験を積んだ。非晶質の高圧実験の可能性を調べるために、J-PARC/MLF の高強度全散乱装置 NOVA で、小型プレス中の石英ガラス試料を常温常圧の条件で測定した。試料周囲の材料の吸収で強度が大幅に減少するものの、構造因子  $S(Q)$  の振動を高波数まで観測できることが明らかになった。

## ③ 超高圧中性子回折装置による石英ガラスおよび水の測定 (学会発表①)

平成 24 年秋の超高圧回折装置 PLANET の利用実験開始に伴い、液体・非晶質の測定を開始した。非晶質の標準的な試料として、過去の構造研究の蓄積があり、放射光 X 線による高温高圧下その場観察実験も行われている石英ガラスを選び、常温常圧および常温高圧下での測定を行った。加圧には PLANET に設置されている 6 軸プレス、圧姫を用い、マグマ班のメンバーを中心に開発された 6-6 方式で行った。アンビルは 10mm 角および 7mm 角、圧媒体はそれぞれ 1 辺 17mm および 12mm のジルコニアを用いた。試料は直径 4.6mm、高さ 6.7mm の円柱状のものを用い、入射ビームは横 2.5mm、高さ 4.5mm と試料サイズよりも小さく絞った。強度補正用にセルに入れたバナジウムおよび空セルの測定も行った。圧力は荷重から推定した。高圧下の測定は放射光 X 線その場観察測定データがあ

る常圧、2.3GPa、5.5GPa、7.5GPa、9.9GPa で行った。測定温度はすべて室温である。高圧下での圧媒体の変形、特に散乱中性子線が通るアンビル間の隙間の減少によって観測される中性子強度は大きく減少するため、強度補正用のバナジウムに関しては、それぞれの測定圧力点と変形が同じ大きさとなるような荷重で測定を行った。ラジアルコリメーターの利用により、 $ZrO_2$  の回折線の混入がないきれいなガラスのパターンが測定された。近距離秩序を表す構造因子の高波数の振動が変化しない一方、一番目のピークの強度が加圧とともに急激に減少した。これは石英ガラスにおける中距離秩序の大きな変化を反映したものである。水素結合の存在による常温常圧付近での水分子間の秩序が、温度や圧力とともにどのように変化するかを調べるため、重水の中性子回折測定を行った。 $TiZr$  カプセルに重水を入れ、レーザー溶接によって密封する技術を開発し、それを実験に用いることで液体を高圧下で保持する事に成功した。大きな変化が期待される温度依存性を調べるため、圧力 0.8GPa で室温、100°C、200°C の測定を行い、回折パターンの大きな変化を観測した。今後の解析で分子間の水素結合の変化が明らかにできることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 27 件)

- ① O. F. Yagafarov, Y. Katayama, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, Energy-dispersive X-ray diffraction study of liquid gallium under high pressure at elevated temperatures, *High Pressure Res.* 査読有, **33** (2013) 191-195. DOI:10.1080/08957959.2012.757311
- ② O. F. Yagafarov, Y. Katayama, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and H. Saitoh, Energy dispersive x-ray diffraction and reverse Monte Carlo structural study of liquid gallium under pressure, *Phys. Rev. B*, 査読有, **86** (2012) 174103-1-9.

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174103

- ③ A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, and M. Takenaka, Pressure-induced structural change of intermediate-range order in poly (4-methyl-1-pentene) melt, *Phys. Rev. E*, 査読有, **85** (2012) 021807-1-5.S.

DOI: 10.1103/PhysRevE.85.021807

- ④ S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding, and C. J. Benmore, Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 査読有, **108** (2011) 14780-14785.

DOI: 10.1073/pnas.1104692108

- ⑤ T. Ikeda, Y. Katayama, H. Saitoh, and K. Aoki, Communications: High-temperature water under pressure, *J. Chem. Phys.*, 査読有, **132** (2010) 121102-1-4. DOI: 10.1063/1.3374812

- ⑥ Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, K. Funakoshi, Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa, *Phys. Rev. B*, 査読有, **81** (2010) 014109-1-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.014109

- ⑦ A. Chiba, M. Tomomasa, T. Hayakawa, S. M. Bennington, A. C. Hannon, and K. Tsuji, Pressure-induced suppression of the Peierls distortion of liquid As and GeX (X=S, Se, Te), *Phys. Rev. B*, 査読有, **80**, 060201(R)-1-4 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.060201

[学会発表] (計 73 件)

- ① 片山 芳則、服部 高典、ヤガファロフ オスカー、齋藤 寛之、佐野 亜沙美、鈴木 賢太郎、千葉 文野、J-PARC/MLF の超高圧中性子回折計を用いた石英ガラスおよび水の測定、日本地球惑星科学連合 2013 年大会 (2013 年 5 月 22 日、幕張メッセ(千葉県)).

- ② 片山 芳則、ヤガファロフ オスカー、町田 晃彦、服部 高典、佐野 亜沙美、小松 一生、大友 季哉、石英ガラスの高压下中性子回折測定の可能性、第 53 回高压討論会(2012 年 11 月 9 日、大阪大学(大阪府)).

- ③ Oscar Yagafarov, Shinji Kohara, Laszlo Temleitner, Yasuhiro Inamura, Yoshinori Katayama, Densified SiO<sub>2</sub> glass study by RMC simulation using X-ray and neutron diffraction data, 第 52 回高压討論会(2011 年 11 月 9 日、沖縄キリスト教学院(沖縄県))

[その他]

ホームページ等

高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学

<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujuutsu/>

高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学/液体班

<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujuutsu/liquid.html>

水の新たな姿を明らかにー水の不思議な性質の解明にまた一步前進ー

<http://www.jaea.go.jp/02/press2009/p10032902/index.html>

熔融高分子の新しい構造変化を発見ー加圧によるナノスケールの構造変化ー

[http://www.keio.ac.jp/ja/press\\_release/2011/kr7a4300000999xn.html](http://www.keio.ac.jp/ja/press_release/2011/kr7a4300000999xn.html)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

片山 芳則 (KATAYAMA YOSHINORI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主席

研究者番号：20224462

### (2)研究分担者

服部 高典 (HATTORI TAKANORI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：10327687

千葉 文野 (CHIBA AYANO)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：20424195

鈴木 賢太郎 (SUZUYA KENTARO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究主幹

研究者番号：50354684

### (3)連携研究者

大友 季哉 (OTOMO TOSHIYA)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：90270397

### (4)研究協力者

ヤガファロフ オスカー (YAGAFAROV OSCAR)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・特定課題推進員