

自己評価報告書

平成 23 年 3 月 31 日現在

機関番号：82110

研究種目：新学術領域研究

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・研究主幹

研究者番号：20224462

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、高温、中性子、放射光、水

1. 研究計画の概要

高圧下でのアモルファス氷や流体リンでの 1 次相転移の発見は、従来の物理・化学の常識を覆すものとして注目を集め、新しい研究の潮流を生み出している。このような研究では、中性子は X 線にない大きなメリットを持つが、日本では中性子源の強度が弱く不可能だった。本提案は、高温高圧下の液体研究で世界をリードする研究者（片山、服部、千葉）と中性子の専門家（鈴谷、大友）が協力して、世界最高水準の J-PARC パルス中性子源を使った世界的にユニークな高温高圧実験を実現する。中性子のメリットが生きる水をはじめとする化学的に単純な系を対象に高密度液体の分野での更なる新発見を目指すとともに、測定法や解析法の開発を通じて同じ新学術領域のマグマ班の研究を支援する。

平成 20 年度は、総括班が行う高温高圧中性子散乱ビームラインおよび高圧装置の設計に協力し、液体の測定に対応できるようにする。また、中性子実験を行う試料について放射光を用いた実験を行う。平成 21 年度から平成 22 年度にかけては、高温高圧中性子散乱ビームラインの建設に協力するとともに、測定法や解析法や開発も行う。また小型プレスを用いて、中性子実験の経験を積む。平成 23 年度の完成後は、検出器や高圧装置の立ち上げに協力し、標準試料を用いて非晶質の構造因子が精度良く測定できることを確認する。また、実際に水素結合の変化が興味深い水の高温高圧実験を開始する。平成 24 年度には、水の研究を継続するとともに、時間が許せば、同位体を用いた部分構造解析や他の物質の測定も試みる。

2. 研究の進捗状況

- (1) J-PARC におけるビームライン建設に関しては、液体や非晶質の測定が可能なビームラインの仕様をまとめ、設計に反映させた。
- (2) 小型プレスを用いた中性子実験法を、放射光を用いた予備実験等も行いながら開発し、実際に既設のビームラインで実験を行って、中性子回折実験の経験を積んだ。
- (3) X 線回折および中性子回折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を用い、高密度化したシリカガラスの構造解析を行った。密度増加による Si-O-Si 結合角の変化が明らかになった一方、中距離秩序に関連するリングの大きさなどについての議論には注意が必要であることがわかった。
- (4) 水の高温高圧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圧 X 線回折実験のより詳細な解析を進め、常圧の水で見られる氷に類似した局所構造から、単純な液体のような局所構造への変化を明らかにした。また、経験的ポテンシャルを用いた古典分子動力学計算が、おおむね圧力変化を再現することを確認した。
- (5) 計算班の池田が行った高温高圧下の水の第一原理分子動力学計算から、上記の構造変化には圧力の効果よりも温度の効果がより重要であるという結果が得られた。密度一定の条件で、温度を上昇させて行った放射光高温高圧 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、計算の結論が確かであることが明らかになった。この研究によって、中性子実験を行うべき興味ある温度圧力領域が明らかになった。
- (6) 液体 V 族や液体 VI-VI 系を対象に放射光

X線回折による研究を行った。これらの液体では、常圧で強い結合と弱い結合、すなわちパイエルス歪が存在する。実験から、加圧によるパイエルス歪の解消が明らかになった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。
測定法や解析法の開発に関しては、高圧ビームラインの設計への協力、小型プレス of 整備、中性子実験法の開発と既設ビームラインでの実験、水の構造解析に使われている古典動力学計算と高温高圧 X 線回折実験の比較、X 線と中性子の回折データを併用した構造モデル構築などが実際に行なわれ、概ね順調に開発が進んでいる。また、最終的な目的である「水をはじめとする液体の構造変化」に関しては、水の高温高圧 X 線回折実験とそのより詳細な解析、計算班による第一原理動力学計算との比較、中性子実験の候補の一つである液体 V 族や IV-VII 系の放射光 X 線回折実験による研究が行なわれ、論文も出版されて順調に達成されている。特に、計算班との共同研究により、水の常圧での氷に似た局所構造から単純な液体に似た局所構造への変化が、圧力（密度）より温度に依存するという結果は、それ自体、科学的な意義を持つとともに、今後の中性子測定を行う温度圧力領域を決める上で重要な成果と評価される。

4. 今後の研究の推進方策

当初の研究計画通り、平成 23 年度の高温高圧中性子散乱ビームライン完成後は、検出器や高圧装置の立ち上げに協力し、標準試料を用いて非晶質や常圧の水の構造因子が精度良く測定できることを確認する。また、高圧装置が整備され次第、実際に水素結合の変化に興味深い水の高温高圧実験を開始する。平成 24 年度にも水の研究を継続し、構造と水素結合の関係を明らかにする。

ただし、J-PARC が東日本大震災の被害を受け、復旧にかなりの時間がかかることが確実となった。測定時間の制限から、第一目的である水の測定に重点を置き、温度圧力領域に関しても、水素結合に大きな変化が起きると予想される領域に絞り込む。また、その他の研究の優先順位も水の構造研究に直接関係する同位体置換による部分構造解析を先に行なうこととし、当初の計画にあった共有結合性液体や非弾性散乱については測定時間や実験条件に余裕がある場合に行なうこととして、水の研究で十分な成果が期限内に挙げられるようにする。

5. 代表的な研究成果

(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 16 件)

1. Jumpei Nakamura, Avano Chiba, Kazuhiko Tsuji, Pressure-Induced Structural Changes in Liquid Ge₃₃Te₆₇ and Liquid Ge₁₅Te₈₅, Journal of Physical Society of Japan 79, 064604-1-4 (2010).
2. H. Arima, T. Hattori, K. Komatsu, J. Abe, W. Utsumi, H. Kagi, A. Suzuki, K. Suzuya, T. Kamiyama, M. Arai, T. Yagi, Designing PLANET: Neutron beamline for high-pressure material science at J-PARC, J. Phys.: Conf. Ser., 215, 012025-1-6 (2010).
3. Takashi Ikeda, Yoshinori Katayama, Hiroyuki Saitoh, and Katsutoshi Aoki, Communications: High-temperature water under pressure, J. Chem. Phys., 132, 121102-1-4 (2010).
4. Yoshinori Katayama, Takanori Hattori, Hiroyuki Saitoh, Takashi Ikeda, Katsutoshi Aoki, Hiroshi Fukui, Kenichi Funakoshi, Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa, Phys. Rev. B, 81, 014109-1-6 (2010).
5. Avano Chiba, Masatoshi Tomomasa, Takazumi Hayakawa, Stephen M. Bennington, Alex C. Hannon, and Kazuhiko Tsuji, Pressure-induced suppression of the Peierls distortion of liquid As and GeX (X=S, Se, Te), Phys. Rev. B, 80, 060201(R)-1-4 (2009).

[学会発表] (計 36 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

プレス発表：水の新たな姿を明らかに—水の不思議な性質の解明にまた一歩前進— (2010年3月29日)

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

領域 HP

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