

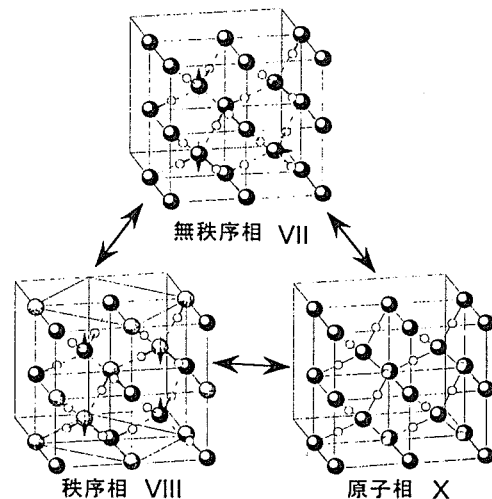
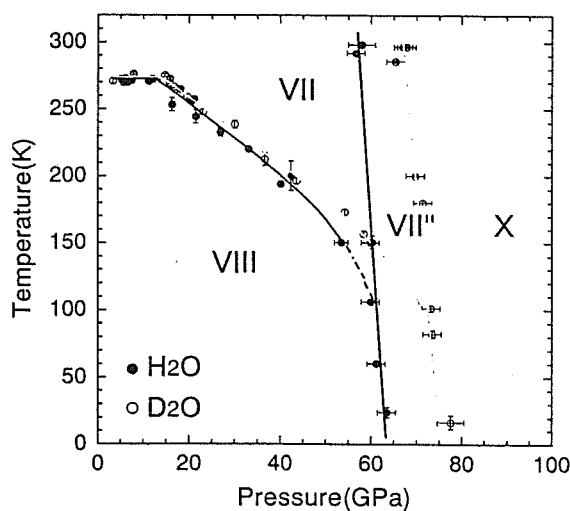
超高压下における水素結合の量子力学現象の創出と発現機構の解明

水素結合がつくる奇妙な“水”と“氷”

青木勝敏 物質工学工業技術研究所 首席研究官

“氷” 水素結合物質の典型である氷では20にも及ぶ多形が知られており、その相図と相関系は複雑な様相を示すが、2 GPa以上の高圧領域では予想される原子相を含めてVII、VIII、Xの3相のみとなる。これらの結晶構造は基本的には酸素原子のbcc格子から形成されており、プロトンの変位によって関連づけることができる。VII相は分子配向無秩序相であり、VIII相は分子配向の秩序化に伴ってbcc格子はわずかに正方晶に歪んでいる。超高压で出現すると予想されるX相ではプロトンは酸素原子間の中央に位置しており対称相もしくは原子相と呼ばれる。同様に分子相（VII、VIII）と原子相（X）の中間相としてプロトントンネリング相（VII^{''}）が出現するであろうことも予測されていた。

赤外吸収スペクトルを中心とする水素結合状態の測定によって高压氷の相図が決定された。H₂OのVII-VIII転移温度 $T_{VII-VIII}$ は10~15GPa付近までは圧力依存性が小さく、それ以上の圧力では急激な減少を示す。~100K以下の低温領域ではVIII相から、VII相に入ることなく、VII^{''}相への直接転移が観測されており、100K、60GPa付近に三重点が存在することになる。D₂O水に対しても同様な相図が得られている。ただし、VII、VIII→VII^{''}への転移圧力はH₂O氷と比べて~10GPa高压側に位置している。VII^{''}相への転移は水素結合軸上でのトンネリングが寄与していることを示す実験結果である。VII^{''}相からX相へは連続的に転移していく。



得られた相図から多くの興味深い問題が読みとれる。①トンネリング相VII^{''}のプロトン間の相関、②VII-VIII秩序-無秩序型転移に及ぼすトンネル効果、③VIII-X変位型転移の機構、④高压水中のプロトン移動機構、などである。今後の研究課題である。

“水” 水のガラス状態（アモルファス氷）には低密度と高密度の二つがあり、二つの状態間で一次相転移に似た体積変化をすることが実験的に知られている。一方、水の計算機実験から、水は水素結合のため低温高圧下の臨界点より低い温度で低密度と高密度の二つの水に分離し、更に低温で先述の低密度と高密度のガラス状態になる可能性が示された（「液体-液体臨界点仮説」）。

過冷却水は結晶化しやすいので液体状態の水の実験が困難である。そこで結晶氷や水溶液ガラスの実験から、間接的に低温の水を調べた。図1は高圧結晶氷が融ける時の圧力と温度を測定した結果である。氷IIIの融解線は連続的に変化しているが、氷IVの融解線は不連続な折れ曲がりを示している。これは、氷が高温では一つの水に融け、低温では二つの水に融けること、つまり、臨界点がこのあたりにあることを暗示している。もし二つの水が存在すれば、それ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って調べたところ、溶媒の水のガラス状態に異なる2つのガラス状態が共存している可能性が示唆された（図2）。このようにして、二つの水とその臨界点が存在する可能性を間接的ではあるが実験で示すことができた。

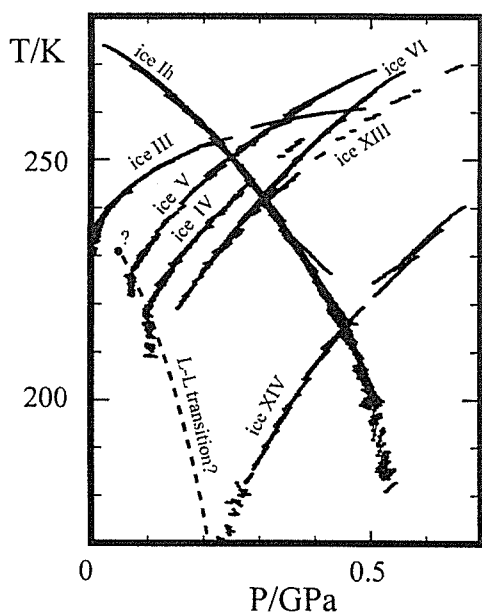


図1：D2Oの結晶氷の融解線。

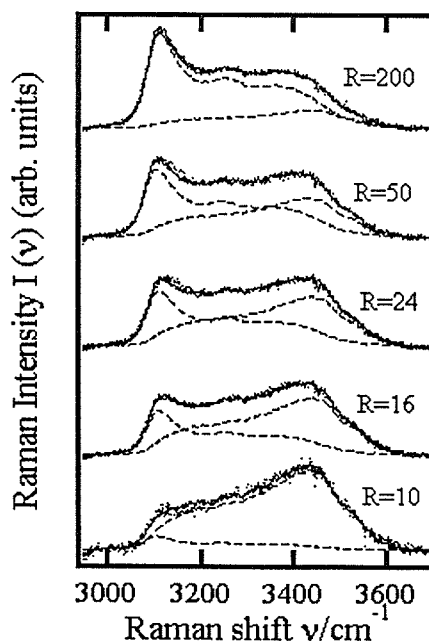


図2：LiCl水溶液ガラスのOH伸縮振動モードの濃度（R）変化。