



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高温高压水の構造と動的性質
Author(s)	池田, 隆司; 片山, 芳則
Citation	低温科学, 71, 125-129
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52363
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_015.pdf



高温高压水の構造と動的性質

池田 隆司¹⁾, 片山 芳則¹⁾

2012 年 9 月 4 日受付, 2012 年 11 月 12 日受理

環境に応じて多様な振る舞いを示す水の性質の解明は、長い研究の歴史にもかかわらず、なお物理、化学、生物の主要な研究課題となっている。本稿ではまず、第一原理分子動力学法に基づく計算機シミュレーションと放射光 X 線回折実験を組み合わせてことによって見えてきた高温高压条件下での水の振る舞いを紹介し、次に今後の展望に触れる。

Structural and dynamical properties of water under high temperatures and pressures

Takashi Ikeda¹, Yoshinori Katayama¹

Although liquid water is one of the most abundant materials on earth and most familiar to all of us, the present understanding of liquid water exhibiting various interesting properties depending on the environment is still far from satisfactory. Hence, it is still one of main subjects in vast research fields including physics, chemistry, and biology. In this contribution, we first describe the structural and dynamical properties of water under high temperatures and pressures revealed by combining advanced first principles molecular dynamics simulations and *in situ* X-ray diffraction experiments. Then, the future prospects for investigating water under higher pressures and temperatures are summarized.

1. はじめに

水は普遍的に存在する液体であり、化学、生物においてその役割の重要性は計り知れない。液体の水は H_2O という簡単な 3 原子分子の集合体であり、解析も容易そうに見えながら、ごく最近の研究においてもなお十分な理解に至っているという状況ではない。X 線回折を用いた構造解析においては、水分子が軽元素のみから構成されているために X 線の散乱強度が著しく弱いことが解析を困難にしている。一方、理論解析においては、水分子間の相互作用の高精度の見積もりが難しいことが困難の原因となっている。このことは、1 気圧のもとでは水の融点と沸点はそれぞれ 0°C (273 K) と 100°C (373 K) であるが、これらの融点と沸点での熱エネルギーの差は高々 0.01 eV に過ぎず、この小さいエネルギースケールで水の性質が大きく変化することを考えれば、容易に理解できる。

近年、地球深部にも含水鉱物として水が存在し、マグ

マの生成などに水が深く関わっていることがわかってきた。その役割を理解するには、地球深部の条件、すなわち高温高压条件下での水の振る舞いを知ることがまず必要となる。地殻から上部マントルに変わる深さおよそ 30 km では、温度は 400°C 、圧力は 1 GPa (1 万気圧) に達すると推定されているが、これらの温度・圧力を実験室で再現し、水の回折実験を行うことはこれまで困難であった。

そこで原子力機構の研究チームは、「大型放射光施設 SPring-8」の強力な X 線を用いた回折実験 (Katayama et al., 2010) と大型計算機を用いた第一原理分子動力学シミュレーション (Ikeda et al., 2010) を組み合わせることにより上記の困難を克服し、温度 850 K、圧力 17 GPa までの水の振る舞いの解明に成功した。

次節以降では、まずシミュレーションと実験の概要に触れ、次に実験とシミュレーションから明らかになった高温高压条件下で現れる通常とは異なる水の振る舞いを解説する。最後に今後の展望について簡単に述べる。

2. 高温高压下の水

第一原理分子動力学法は、経験パラメータを用いずに

1) 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

¹ Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Sayo-gun, Japan

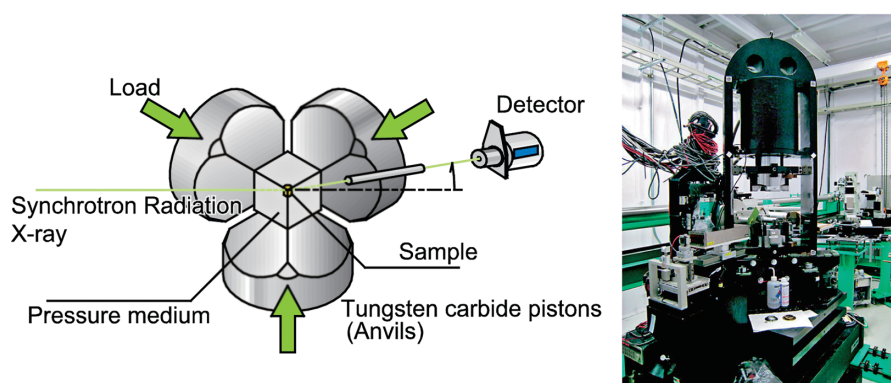


図1：キュービック型マルチアンビルプレスを用いた高温高压下X線回折実験の原理。プレスの写真を右に示した。

Fig. 1: Apparatus for high temperature and pressure X-ray diffraction experiment. Schematic view (left) and photograph (right) of the cubic-type multianvil press installed on BL14B1, where the present diffraction experiment was conducted.

系の電子状態を（できる限り）正確に扱いながら各原子に働く力を計算し、各原子の軌跡の時間発展を求めるシミュレーション法である。よって、原理的にはあらゆる物質の任意の熱力学条件での状態を求めることができる。しかし、計算負荷が大きく、特に液体の場合には膨大な計算が必要となる。そこで池田らは水のシミュレーションに大型計算機を用いた (Ikeda et al., 2010)。シミュレーションは温度と密度を一定に行われ、温度は 300 K から 900 K まで、密度は 1.00 g/cm^3 から 1.61 g/cm^3 まで系統的に変化させている。

一方、片山らは水のX線回折実験を SPring-8 の原子力機構ビームライン BL14B1 および共用ビームライン BL04B1 で実施し、シミュレーションが行われたのと同じの温度・密度条件を含む 1.8 g/cm^3 (17 GPa, 850K) までの測定を行った (Katayama et al., 2010)。ビームライン BL14B1 に設置されている装置の概要を図1に示す。試料容器として単結晶ダイヤモンドのカップと貴金属製のフタを用い、固体圧力媒体を用いて、大型プレスにより高压を発生させている。ダイヤモンドのカップは液体が漏れる恐れがなく、X線を透過し、かつ化学的にも安定であるため液体の試料容器として優れている。X線回折には白色X線を用いたエネルギー分散法を用い、得られた構造因子から動径分布関数を求めた。

実験と計算から得られた動径分布関数の比較を図2に示す。動径分布関数 $g_{XY}(r)$ は粒子Xを中心として距離 r に粒子Yが存在する確率数密度分布で、この関数から配位数（各粒子に隣接している粒子の数）などの系の構造の特徴を知ることができる。通常の水、すなわち常温常圧に近い条件の水では隣接分子間に弱い水素結合が形成されるために、液体であっても分子配列に固体状態である氷に類似した短距離秩序が残ることが知られている。氷は10以上の異なる結晶構造が発見されているが、1つの水分子に注目すると、これと水素結合した4つの隣接分子が4面体の頂点に位置する4面体秩序を有

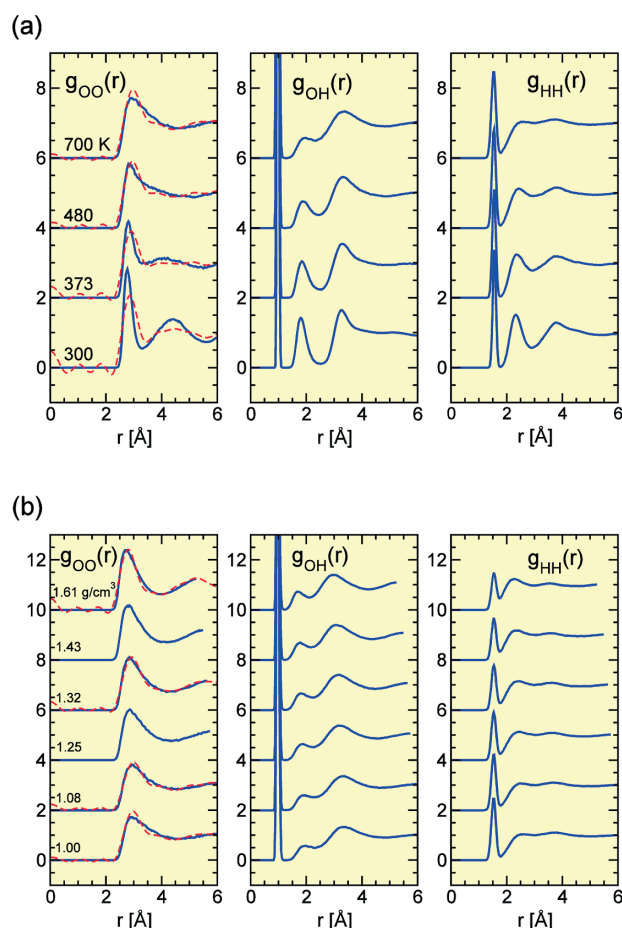


図2：(a)密度 1.0 g/cm^3 および(b)温度 700 K での動径分布関数。計算と実験から得られた動径分布関数をそれぞれ実線と破線で示した。X線回折実験からは $g_{OO}(r)$ のみが得られる。見やすくするために条件の異なるデータは縦軸を2ずつずらしている。

Fig. 2: Theoretical and experimental radial distribution functions compared. Radial distribution functions $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$, and $g_{HH}(r)$ for (a) 1.0 g/cm^3 and (b) 700 K obtained from our first principles molecular dynamics simulation and *in situ* X-ray diffraction experiment are shown as solid and dashed lines, respectively. For clarity, the vertical axis for data of different temperatures is shifted up.

する点は共通している．この4面体秩序は，図2(a)に示した300 Kの $g_{OO}(r)$ のそれぞれ2.8 Åと4.5 Åにある第1ピークと第2ピークに，水素結合の存在は $g_{OH}(r)$ の1.8 Åにある第2ピークに表れている．密度を通常の水と同じ1.0 g/cm³に固定し温度を上げていくと，計算と実験で得られた結果はどちらも， $g_{OO}(r)$ の第2ピークが第1ピークに徐々に近づいていき，480 Kではほぼひとつのピークとなることを示している．これは，通常の水では配位数は4くらいであるが，高温下では12程度まで増大することを意味する．さらに，温度の上昇につれて $g_{OH}(r)$ の第2ピークの強度が急激に弱くなっていくが，その痕跡は700 Kの高温でも認められる．一方，温度を700 Kに固定し密度を増大させると，分子間相関に由来するピークが動径 r の小さい側に一様にシフトすることがわかる（図2(b)参照）．興味深いことに，高温高压状態の $g_{OO}(r)$ は典型的な単純液体である液体アルゴンの動径分布関数によく似ている．第一原理分子動力学シミュレーションから得られた構造を詳細に解析するために次式により秩序変数 q を導入する（Errington and Debenedetti, 2001）．

$$q = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left(\cos \theta_{jk} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (1)$$

ここで， θ_{jk} は中心分子と隣接2分子間のなす角である．この変数は，隣接分子4つが4面体構造をとっていると1となり無秩序では0となるため，4面体秩序を特徴づける秩序変数となっている．シミュレーションから得られた変数 q の分布を図3に示す．373 Kから480 Kの間で上記の水類似の4面体秩序が徐々に壊れていき，700 Kでは完全に壊れることがわかる．したがって，温度

を上げることによって水素結合による4面体秩序を特徴とする構造から配位数が12程度に増大した高配位構造に移り変わるが，高温になってもまだ水素結合は残っており，高配位構造と水素結合がどのようにして両立しているかが問題になる．

高密度化した高温水をより深く理解するには，水分子の拡散・回転運動の知見を得ることが重要である．図4(a)にシミュレーションから求めた水分子の回転相関時間の温度と密度に対する依存性を示す．回転相関時間は分子が向きを変えるのにかかる平均の時間を表す．シミュレーションから得られた回転相関時間は，300 Kではおおむね10 ps (10⁻¹¹ 秒) であるが，温度を上げていくとどんどん短くなり，最高温度の900 Kでは0.1 psを切るまでになる．この0.1 psは水分子の分子振動の周期と同程度であり，水分子が極めて速く回転していることを示している．また，回転相関時間は温度によってほぼ決まっており，密度に対する依存性は小さい．これに対して，水の拡散運動は図4(b)に示したように高温でも密度に大きく依存しており，圧力を上げることによって容易に抑制される．

以上の結果を相図にまとめると図5のようになる．常温常圧付近の水は四面体秩序を特徴とする代表的な水素結合性液体であるが，温度を上げることによって373 K付近から配位数が12程度に増大した高配位構造に徐々に移行変わっていく．この高温水では，通常の水と同程度の密度であれば水分子が非常に速い分子回転と拡散を示すが，2倍近い密度にすると，分子の拡散と回転が分離し，水分子の拡散運動が抑制され分子回転のみが高速に保たれた状態になる．この分子回転は原子・分子の運

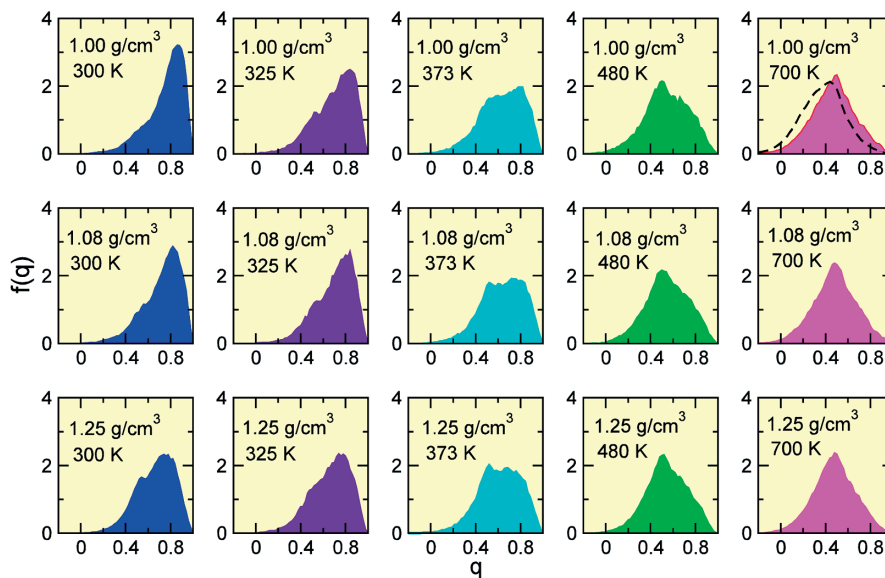


図3：水の配位殻の4面体秩序を特徴づける秩序変数 q の分布．液体Ar ($T=150$ K, $P \sim 140$ bar)における分布を最上段右のパネルに破線で示した．

Fig. 3 : Distribution of the orientational order parameter q representing the tetrahedrality of the coordination shell. The corresponding distribution for liquid Ar ($T=150$ K, $P \sim 140$ bar) is shown as dashed lines in most upper-right panel.

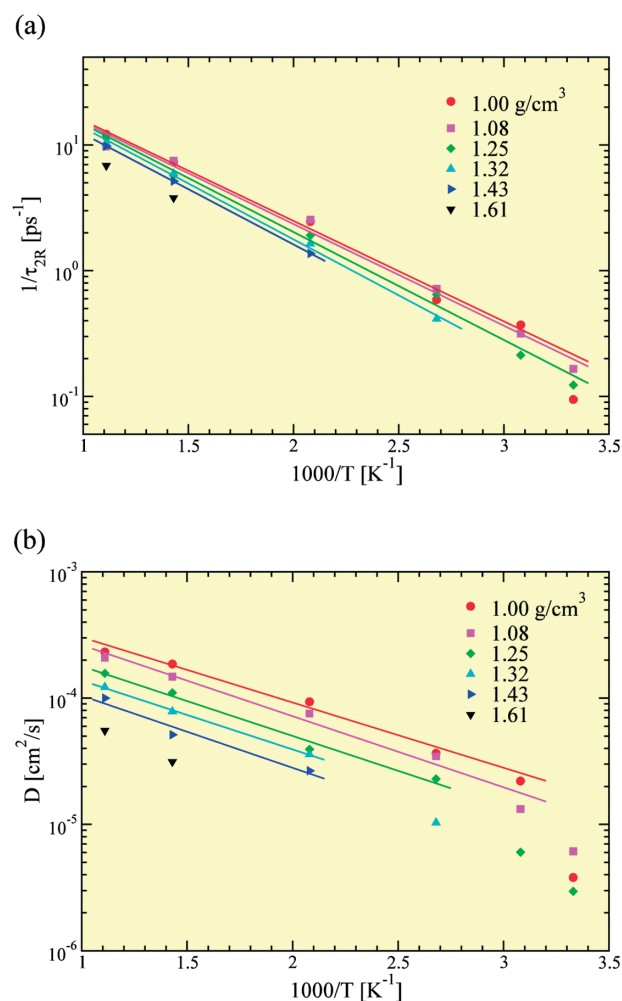


図4：水分子の(a)回転相関時間 τ_{2R} および(b)拡散係数 D の温度依存性。

Fig. 4: Temperature dependence of (a) rotational correlation time τ_{2R} and (b) diffusion coefficient D for water.

動としては極めて高速であるため、あたかも水素結合が消え単純液体のように振る舞うようになる。さらに高温高圧にすると水がどのように振る舞うか興味をもたれるが、これについては次節の終わりで簡単に触れる。

3. おわりに

本稿では、第一原理分子動力学法に基づく計算機シミュレーションと放射光X線回折実験の相補的な利用により、水の高温高圧条件での振る舞いがわかるようになってきたことを紹介した。前節にあるように構造およびダイナミクスの定量的な評価が可能になったことは意義深い。しかしながら図2をみれば明らかなように、X線回折実験からは水素に関する情報が得られないため構造が完全に解明されたとは言い難い。現在、茨城県東海村にある「大強度陽子加速器施設 J-PARC」の「物質・生命科学実験施設 MLF」に高温高圧実験用の中性子ビームラインの建設が進められており、2012 年末までには高温高圧実験がいよいよ開始される予定である。J-

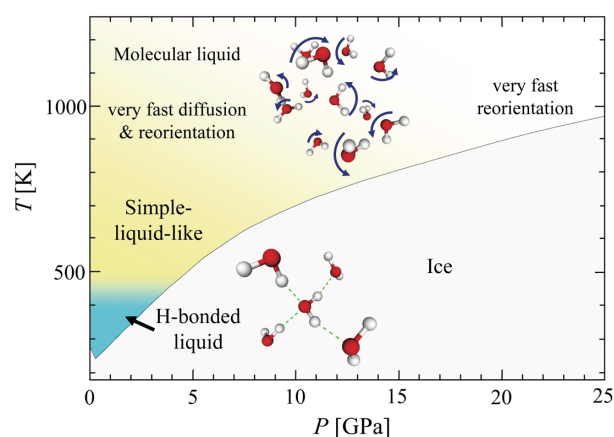


図5：水の温度-圧力相図の概略図。水は分子性液体相内において水素結合性液体から単純液体へのクロスオーバーを示す。

Fig. 5: Schematic P - T phase diagram of water representing the crossover between H-bonded and simple-liquid-like liquids in molecular liquid phase.

PARC での高温高圧中性子実験が可能になれば水素の情報も得られるようになるので、研究がさらに進むと期待される。

最後に、さらに高温高圧領域で水がどのように振る舞うかについて触れよう。第一原理分子動力学学シミュレーションにより、より広範囲の温度-圧力領域に関する水の相図が既に調べられている (Cavazzoni et al., 1999; Mattsson and Desjarlais, 2006)。それによると温度と圧力を上げることによって、イオン性液体相、超イオン伝導相、金属相などが出現すると予想されている。このうち超イオン伝導相は、酸素原子が格子を組みその中を水素原子が高速に拡散する相である。この超イオン伝導相は、本稿で紹介した加圧による水分子の拡散運動と回転運動の分離がさらに進み、拡散運動が完全に凍結された後でも水素原子が高い運動エネルギーを保持する結果出現すると考えられる。このような未確認の興味深い現象が高温高圧領域には潜んでいる可能性がある。水の新たな姿がさらに明らかになることを期待したい。

謝辞

本稿で紹介した研究成果の多くは、科学研究費補助金新学術領域研究「高温高圧中性子実験で拓く地球の物質科学」によるものである。

参考文献

- Cavazzoni, C., G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello (1999) Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions. *Science*, **283**, 44-46.
- Errington, J. R. and P. G. Debenedetti (2001) Relationship

- between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, **409**, 318–321.
- Ikeda, T., Y. Katayama, H. Saitoh, and K. Aoki (2010) High-temperature water under pressure. *J. Chem. Phys.*, **132**, 121102.
- Katayama, Y., T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, and K. Funakoshi (2010) Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa. *Phys. Rev. B*, **81**, 014109.
- Mattsson, T. R. and M. P. Desjarlais (2006) Phase Diagram and Electrical Conductivity of High Energy-Density Water from Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 017801.