

# 高圧下の水の構造

山口 敏男<sup>1)\*</sup>

(令和2年5月27日受理)

## Structure of Water under High Pressure

Toshio YAMAGUCHI<sup>1)\*</sup>

(Received May 27, 2020)

### Abstract

X-ray diffraction measurements are made in an energy-dispersive mode on water over the megapascal to the gigapascal range by high-pressure X-ray diffraction specially designed in laboratory and a synchrotron radiation facility. All the X-ray structure factors obtained are subjected to empirical potential structure refinement to reveal the detailed hydrogen bonding features in terms of pair correlation function, coordination number and three-dimensional spatial density function as a function of temperature and pressure. It is shown to what extent the tetrahedral hydrogen-bonded network of water is perturbed by pressure and temperature. Structural characteristics of liquid water are discussed in connection with unique properties and functions of water under extreme conditions.

**Key words:** structure, water, x-ray diffraction, high pressure, high temperature

### 1. はじめに

水は地球表面のおよそ70%を占め、また人間の体重の65~70%を占める。我々にとって身近に存在する水は、地球上の物質の循環や生成過程、気候変動に重要な役割を果たしており、また、生命系の機能の発現や維持に必須な液体である。水分子は、酸素原子1個と水素原子2個からなる単純な構造をしている。しかしながら、液体の水は地球上で最も複雑な溶媒であり、通常の液体に比べて多くの異常な性質を示す。たとえば、277 Kで密度が最大になる、319 K付近で圧縮率が最小になる、273 K付近で熱容量が最小になる等、これらは通常の液体では見られない性質である。これらの異常な性質は水分子間に働く水素結合に起因する。これまで1世紀以上にわたり、水について膨大な実験や理論的研究が行われてきたが、液体水中の水素結合に関する分子論的理解はいまだに十分ではない。水分子は周りの4つの水分子と水素結合を形成して、穴の開いた六方晶形の3次元網目構造を形成する。最近の分子レベルの研究から、水の水素結合網目構造が、水-有機溶媒二成分液体の混合エンタルピー

の最小値など物理化学量の異常な振る舞い [1]、水-アルコール溶媒中で特定の組成におけるタンパク質の $\alpha$ -ヘリックス形成 [2] などに重要な役割を果たすことが明らかになってきた。したがって、水の異常な性質を理解するには、分子レベルで液体水の水素結合網目構造の性質を詳細に調べることが鍵になる。この目的のために、圧力や温度の関数として水素結合を変化させた極端条件下で液体水の構造を調べることが極めて重要である。

Fig. 1に水の相図 [3]を示す。水は、647.1 K、22.06 MPa以上になると、気体と液体の区別がなくなり超臨界流体と呼ばれる状態になる。数千メートルの深海底では熱水の噴出口が存在する。これは地殻に深水がしみ込み、地下深部にある熱源によって加熱され、熱水が噴出されるからである。このことから海底では熱水が循環していると考えられる [4]。深海の海底火山周辺や地球内部の水は超臨界水になっていると考えられる。一方、1.0 GPa (1万気圧)の圧力とは、地殻からマントル上部辺りの深さに相当する。海洋プレートや大陸プレートが交差する海溝では、高温高压水が岩石間に侵入して岩石を溶融し、プレート間に働く摩擦

1) 福岡大学理学部化学科 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, Nanakuma 8-19-1, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan.

\*Corresponding author: T. Yamaguchi (e-mail: yamaguch@fukuoka-u.ac.jp)

を減少させることによる地震の発生や、マグマの生成による火山噴火にも深く関わっていることがわかってきている [5]。このように、高压下の液体水の構造研究は物理化学、生物化学、地球科学の応用分野においても重要である。

X線回折法は液体の直接的な構造情報（原子間距離や配位数）を与えるので、他の分光学的手法に比べて利点がある。これまで、293 K 一定のもと 0.77 GPa までの水の X線回折測定が行われている [6]。その結果、最近接 O-O 結合距離は、常圧 (0.1 MPa) で 2.823 Å で、~0.2 GPa では 2.793 Å に減少し、~0.4 GPa で 2.815 Å に増加して、~0.4 GPa までほぼ一定であることが報告された。また、ほぼ密度一定 0.7 ~ 1.0 g/cm<sup>3</sup> で、300~649 K, 0.1~98.1 MPa での液体水の X線回折実験 [7] では、2.9 Å の最近接 O-O 水素結合数は 300 K で 3.1 から 649 K では 1.6 まで減少するが、~3.4 Å の非水素結合数は 1.3 から 2.3 へ増加し、密度一定では最近接配位数はほぼ 4 であることが報告されている。ダイヤモンドアンビルセルを用いて、17.1 GPa, 850 K までのシンクロトロン X線回折実験 [8] の結果では、水の配位数が常圧では 4 から 4 GPa では 12 に増加した。また、固液共存線に沿って 17.1 GPa, 850 K までのシンクロトロン X線回折実験 [9] から、常圧から~

4 GPa までは配位数は増加して単純液体に似た充填構造が形成されて、~4 GPa 以上では圧力の増加につれて O-O 原子間距離が減少することが報告された。しかしながら、これらの構造情報は 1次元の動径分布関数から得られたものであり、3次元構造を得るには解析法の限界があった。Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) シミュレーション法は、二体ポテンシャルを用いた Monte Carlo 計算に、X線回折法から得られた 1次元の構造因子を用いて経験的ポテンシャルを導出して、計算値と実験値の構造因子を一致させる手法であり、二体相関関数、配位数分布、空間密度関数(3次元構造)を得ることができる。これまで、液体や溶液の X線・中性子回折データに対する EPSR 構造解析が数多く報告されている [10, 11]。

本研究では、メガパスカル領域で測定可能な高压セルを開発して、SSD 検出器を用いたエネルギー分散方式の実験室 X線回折法と、ギガパスカル領域ではシンクロトロン X線を用いた高压 X線回折測定を行い、液体水の構造因子を求めて、EPSR 計算により液体水の 3次元構造を可視化した。常圧からメガパスカルからギガパスカル領域における液体水の 3次元網目構造変化を明らかにした [12]。

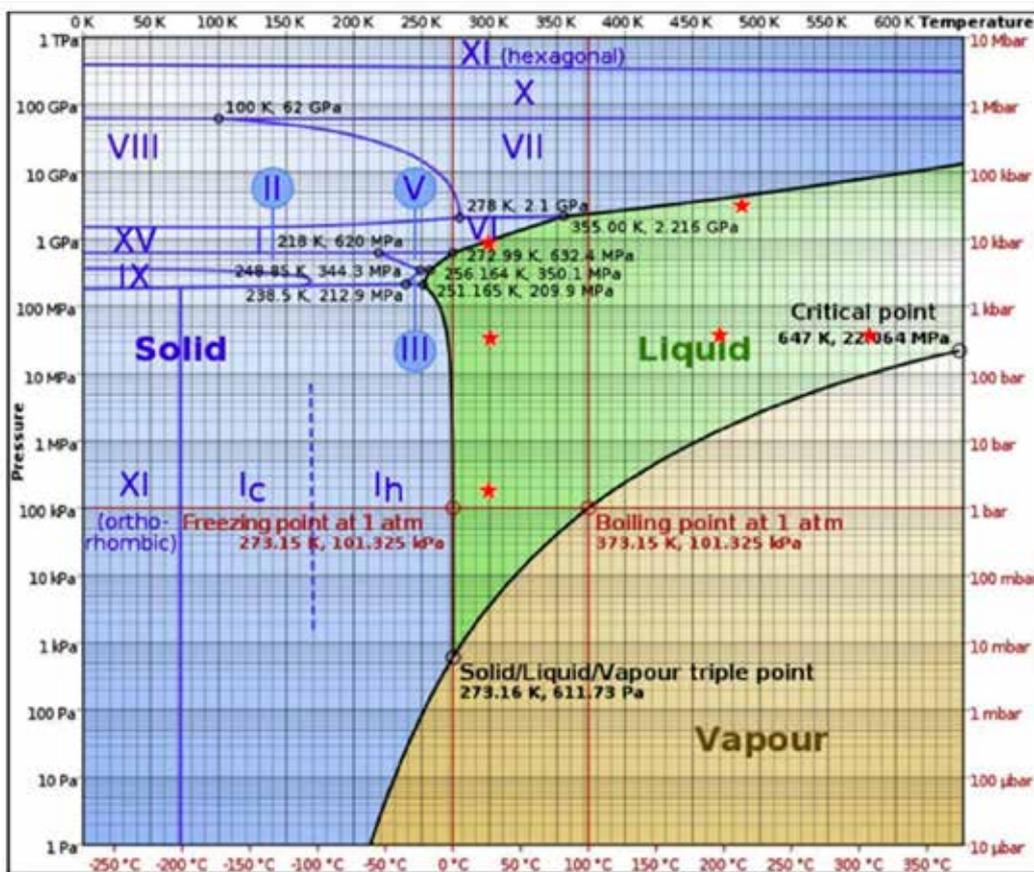


Figure 1 Phase diagram of water [3]. Experimental thermodynamic states measured are shown with stars.

## 2. 実験

### 2.1 試料溶液

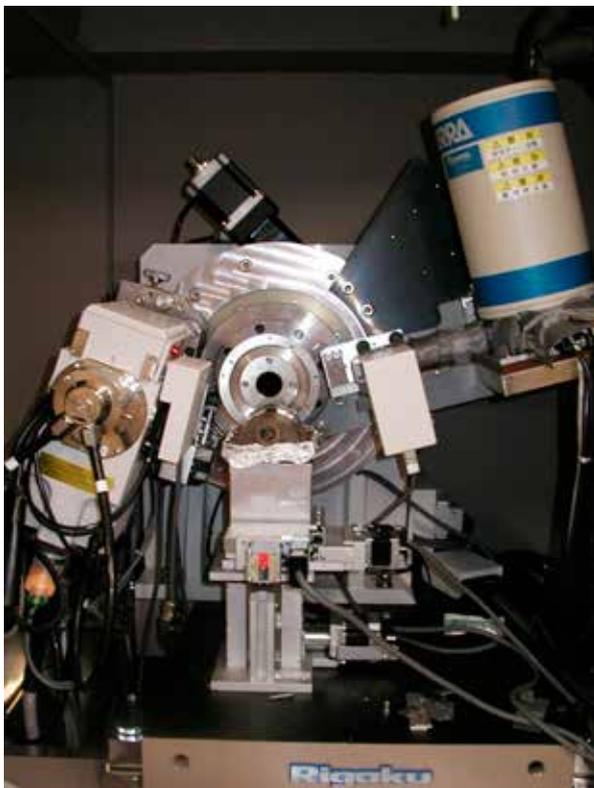
試料水はイオン交換で処理した後に2回蒸留した。さらに、X線測定前に真空下で脱気した。水の密度は298 Kで振動密度計 (ANTON Paar K.G., DSA5000) を用いて測定した。高温高压条件下の水の密度は文献 [13] から引用した。測定した熱力学状態とその密度を Table 1 にまとめた。

**Table 1.** Densities of water at various thermodynamic states measured.

Temperature (K)	298	473	573
Pressure (MPa)	0.1	30	30
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.9971	0.8846	0.7506

### 2.2 メガパスカル領域のエネルギー分散型 X 線回折装置と高压セル

メガパスカル領域での X 線回折測定には、実験室に設置された  $\theta$ - $\theta$  型 X 線回折装置 (RINT - TTR, Rigaku) を用いた (Fig. 2)。X 線源には、最大出力 60 kV, 300 mA のタングステン (W) 回転型対陽極の X 線発生装置 (Rigaku, ultraX 18) を用いた。散乱 X 線は Ge-SSD 検出器 (GL0210R, Canberra) と多重チャンネル分光器 (Model 2030, Canberra) で測定した。W の特性



**Figure 2** Photo of a high-pressure X-ray diffractometer in the Laboratory.

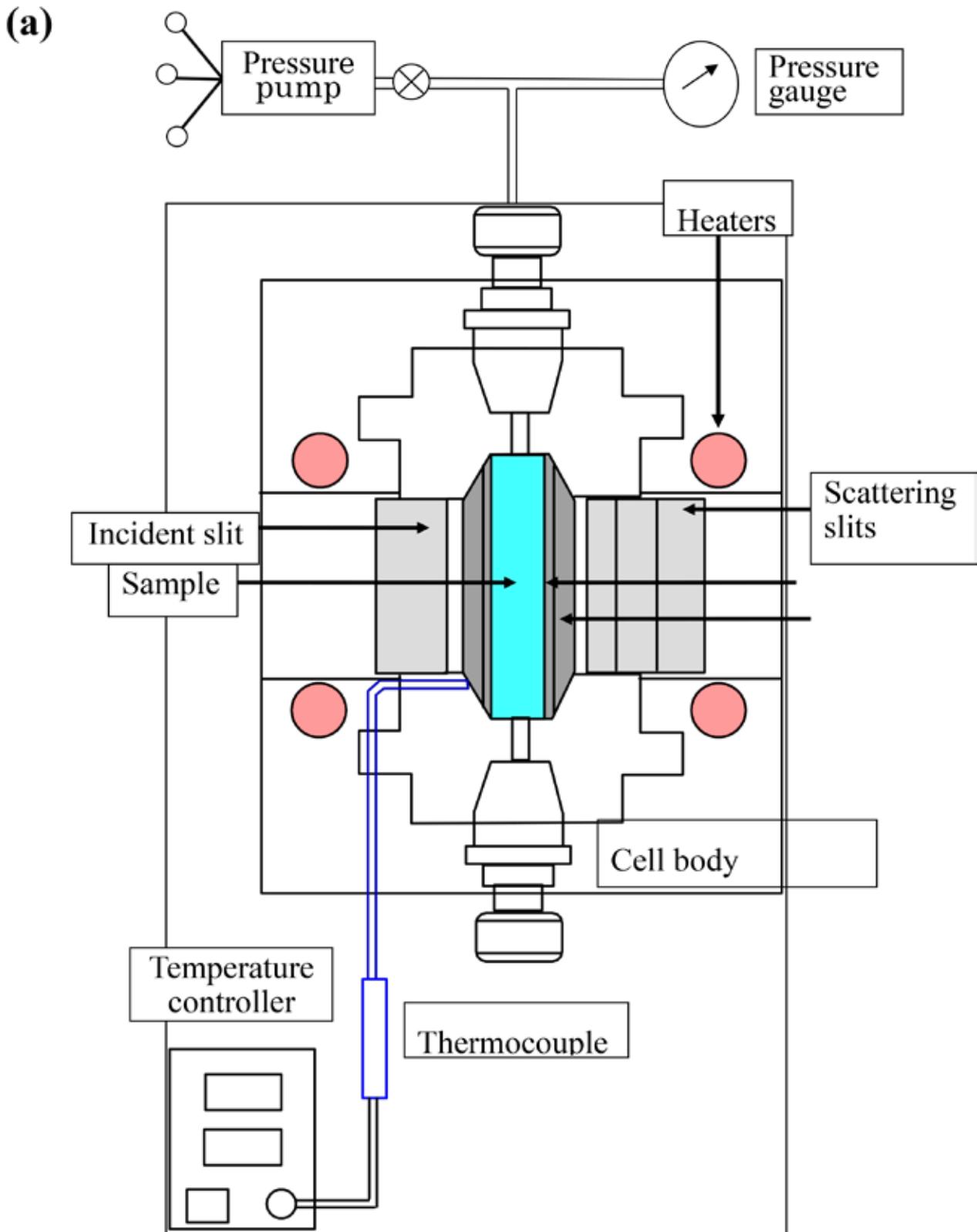
X 線は、L 線は 7~12 keV, K 線が 58~70 keV 付近に現れる。本装置は、最大出力が 60 keV であり、タングステンの K 吸収端 (61.30 keV) 以下のために、K 線が現れる心配がない。そのため、13~60 keV までの広い X 線エネルギー領域の白色 X 線を使用した。

メガパスカル領域での測定では、高温高压フロー式セル (PC50SCW-X, テラメックス) を製作した (Fig. 3)。Fig. 3(a) は、高温高压発生装置とセルの概念図を示す [12]。Fig. 3 (b) はセルの断面図である。試料部は X 線の透過率が高く、耐温・耐圧性のある軽元素の金属ベリリウム (Be) セル (日本特殊金属株式会社) を用いており、内側には高温高压水による Be の腐食を防ぐためにグラッシーカーボン (GC) セル (東海カーボン株式会社) を挿入している。Fig. 3 (c) は、ベリリウムとグラッシーカーボンセル断面の拡大図である。試料部の内径は 5 mm で、グラッシーカーボンセルの外径は 7 mm, ベリリウムの外径は 11 mm である。

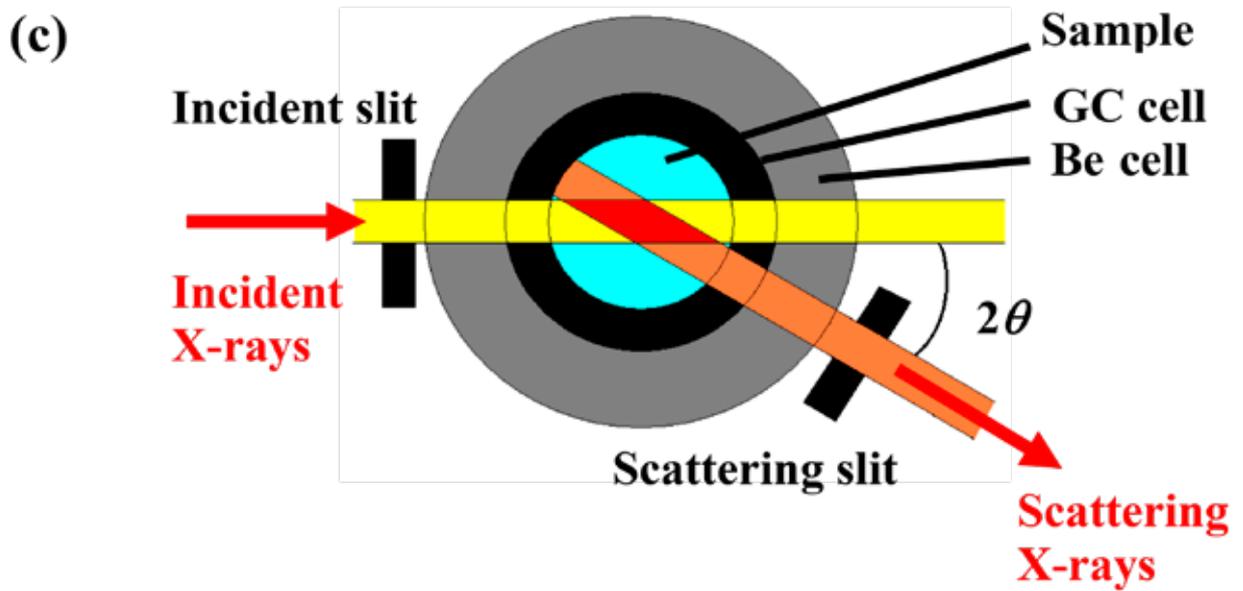
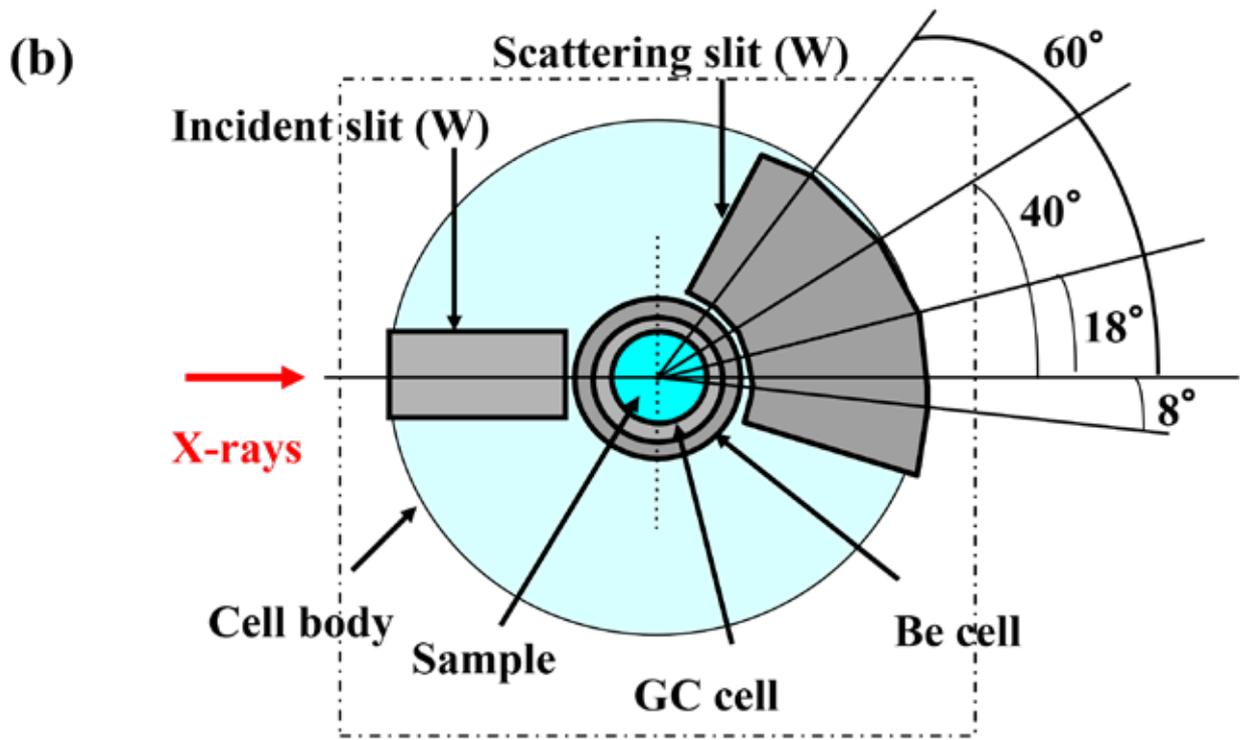
ベリリウムセルの入射側と散乱側にそれぞれ、タングステンスリットを設置して、散乱側には散乱角 ( $2\theta$ ) が  $0^\circ$ ,  $8^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  のスリットが空いている。スリット幅は、入射側が 0.1 mm, 散乱側は  $0^\circ$  と  $8^\circ$  が 0.1 mm,  $18^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  は 0.3 mm である。Fig. 3 (c) で、入射 X 線と散乱 X 線の交わる散乱断面積が試料のみに限定されているため、Be セルの Bragg ピークが現れないように工夫がされている。

### 2.3 ギガパスカル領域のエネルギー分散型 X 線回折装置と高压セル

ギガパスカル領域の X 線回折測定は、片山らにより、放射光施設 SPring-8 のビームライン BL14B1 で行われた [8]。高压発生には、キュービックアンビル型高温高压発生装置 [12] を用いた。測定装置の全体の写真を Fig. 4 に示す。BL14B1 は偏向電磁石を光源とするビームラインであり、白色 X 線では 5~150 keV の範囲が使用できる。高温高压発生装置には、大型高压プレスを中心とするキュービックマルチアンビル型を用いた。高压発生部は、2 本柱で支持された油圧式の大型プレスで、最大で 180 トンの荷重をかけることができる。DIA 型と呼ばれる上下 1 対の金型が装着されており、その中に超合金製のキュービックアンビルが 6 個 (上下にそれぞれ一個、水平方向に 4 個) 設置されている。Fig. 4 中の挿入図は、超合金製のキュービックアンビルの写真である。水平に設置された 4 個のアンビルは、中心に向かって動くようになっている。この 6 個のアンビルで形成される立方体空間内に、試料を詰めた立方体形状の圧力媒体を置いてプレス荷重をかけることで、各アンビルが自動的に同期して中心に向かって動き、圧力媒体を通して試料を 6 方向から 3



**Figure 3** A high-pressure sample apparatus for X-ray diffraction of liquids in the megapascal region[12]. (a) the whole apparatus, (b) cross-sections of a high-pressure cell assembly and (c) a high-pressure cell.



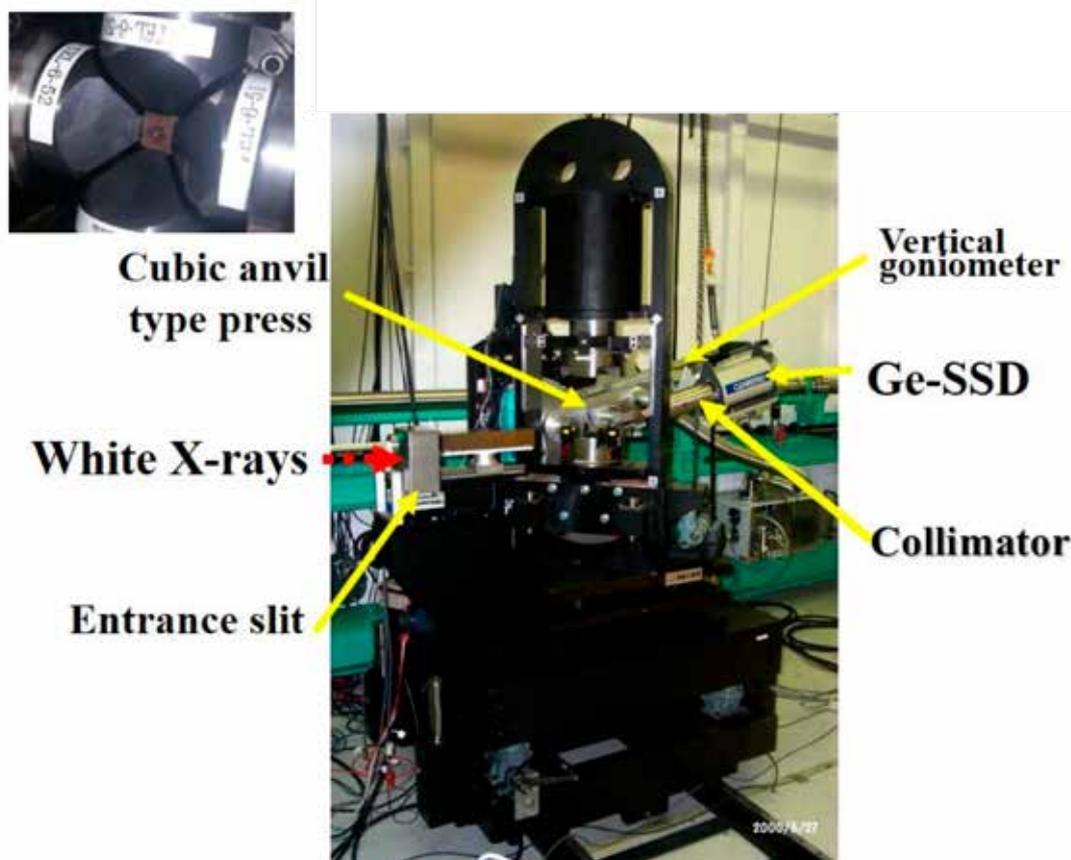


Figure 4 Photo of a high-pressure X-ray diffraction diffractometer of liquids in the gigapascal region installed at BL14B1 of SPring-8. The insert is the photo of six-axis press units with a sample cell in the center.

次元的に均等に加圧する。圧力は、アンビル先端の大きさに依存する。先端 4 mm の超硬合金製アンビルにより ~10 GPa, ~1773 K までの圧力温度発生が可能である。またアンビル材を超硬合金よりさらに硬度の高い焼結ダイヤモンド (先端 3mm) に置き換えることにより, ~20 GPa 程度までの圧力発生が可能である。X 線回折データは, 白色 X 線エネルギー 40-140 keV の領域にわたり, 散乱角は 4~24° で 2~4° 間隔で, Ge-SSD 検出器を用いたエネルギー分散方式で収集した。X 線ビームサイズは 300 μm 幅, 50 μm 高さを用いた。

ギガパスカル領域の試料容器は, 単結晶ダイヤモンドセル (内径 1.5 mm, 高さ 1.2 mm) を用いた [15]。セルは金箔で蓋をした。試料容器の断面図を Fig. 5 に示す。セルは円筒状黒鉛 (直径 3 mm, 高さ 5 mm) に挿入した。セルの下部に, 圧力測定のために塩化ナトリウム (NaCl) の粉末を入れた。ダイヤモンドセルと NaCl 粉末の上部と下部を窒化ホウ素のペレットで押さえた。以上のセル部全体を圧力媒体であるホウ素・エポキシ樹脂の混合物で覆った。圧力は, 測定した NaCl の Bragg ピークから計算した格子定数と圧力の関係式 [16] から推定した。セルの加熱には, 黒鉛

円筒に AC 電流を流した。温度は, 温度と電流値の校正線 [17] から推定した。

#### 2.4 X 線回折データ補正

2048 チャンネルの多重チャンネル分析器で測定された散乱強度は, 10~50 keV に現れる特定元素の蛍光 X 線のエネルギーチャンネル校正曲線によりエネルギーに換算した [18]。次に, Ge-SSD 検出器中の Ge 結晶から出る (エスケープ)  $K_{\alpha}$  あるいは  $K_{\beta}$  特性蛍光 X 線は Nishikawa と Iijima による方法 [19] で補正した。ギガパスカル領域の測定で用いた高压セル部からの Bragg ピークはプログラム Peakcuty を用いて除去した。メガパスカル領域の測定で用いた高压セルと試料の吸収は Milberg の方法 [20] で補正した。ギガパスカル領域の測定では高压セル部の複雑な形状のために試料とセルの吸収補正は行わなかった。

白色 X 線スペクトル  $I_{eff}^0(E)$  は, Funakoshi により開発された Monte Carlo 計算を用いた手法によりプログラム MCEDX [21] を用いて得られた。各散乱角で観測された散乱強度  $I_{obs}(E, \theta_i)$  ( $i=1 \sim n$ ,  $n$  は散乱角数) と白色 X 線スペクトル  $I_{eff}^0(E)$  を用いることにより, 式 (1) により試料の全補正散乱強度  $I_{cor}^0(E, \theta_i)$  が得られる。

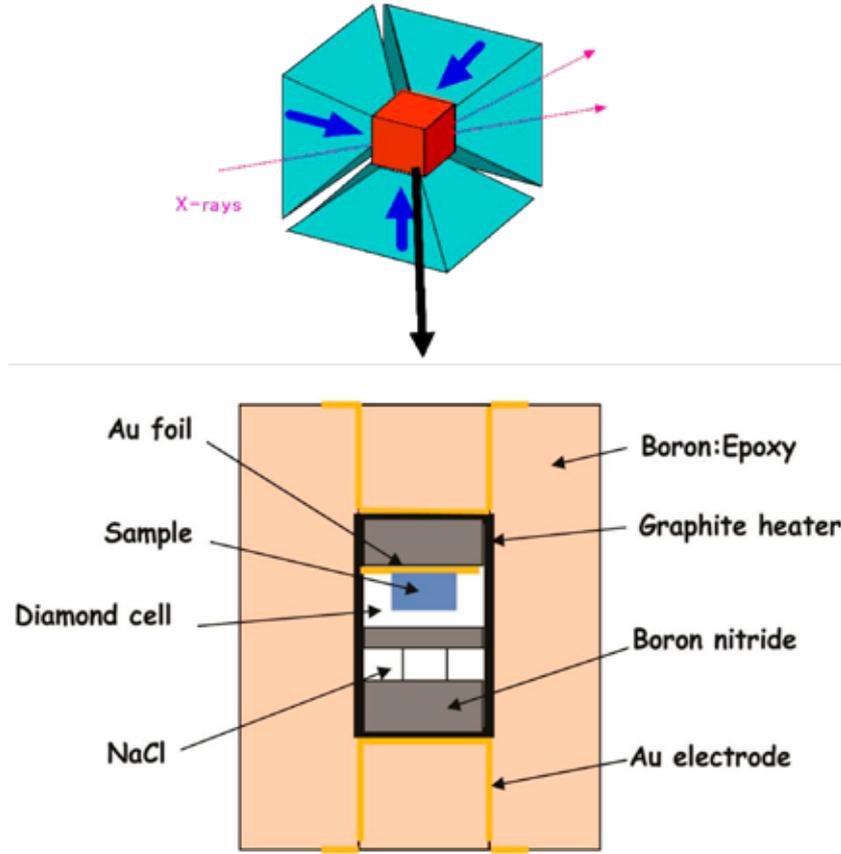


Figure 5 A high-pressure cell used for X-ray diffraction of liquids in the gigapascal region at Spring-8.

$$\frac{I_{obs}(E, \theta_i)}{I_{eff}^0(E)} = k \left[ i(E, \theta_i) \left( \sum_i x_i f_i(E, \theta_i) \right)^2 + \sum_i x_i f_i(E, \theta_i)^2 + \frac{I_{eff}^0(E)}{I_{eff}^0(E)} F_c(E, \theta_i) \right] = I_{cor}^0(E, \theta_i) \quad (1)$$

ここで、 $x_i$  は原子  $i$  の濃度、 $f_i$  は原子  $i$  の原子散乱因子、 $F_c$  は Compton 散乱強度を表す。定数  $k$  は、実験強度を絶対強度に変換する係数であり、Krogh-Moe-Norman[22, 23] 法を用いて得られる。全補正散乱強度  $I_{cor}^0(E, \theta_i)$  は式 (2) を用いて、散乱ベクトル  $Q$  による領域において散乱強度  $I_{cor}^0(Q)$  で表される。

$$Q = \left( \frac{4\pi}{hc} \right) E \sin \theta \quad (2)$$

ここで、 $h$  と  $c$  はそれぞれ Planck 定数と光の速度である。各  $Q$  領域で得られる散乱強度  $I_{cor}^0(Q)$  は、お互いに重なった  $Q$  領域を用いて最終的な散乱強度  $I_{cor}^0(Q)$  が得られる。絶対強度に規格化された散乱強度  $I_{cor}^0(Q)$  からコンプトン散乱強度 [24] をプログラム KURVLR[25] を用いて差し引くことによって、試料の干渉性散乱強度  $I_{coh}^0(Q)$  が得られる。

## 2.5 EPSR シミュレーション

EPSR シミュレーションは、二体ポテンシャルを用

いた Monte Carlo 計算であり、X 線回折実験で得られた構造因子と実験系を表すシミュレーションボックスについて計算された構造因子の差を最小にするように工夫された手法である。前節で得られた散乱強度  $I_{cor}^0(Q)$  から、EPSR 計算に用いる構造因子  $F(Q)$  を式 (3) により定義する。

$$F^{exp}(Q) = \frac{[I_{cor}^0(Q) - \sum x_i f_i^2(Q)]}{\sum x_i f_i^2(Q)} \quad (3)$$

EPSR 計算から得られる構造因子  $F^{sim}(Q)$  は式 (4) と (5) により計算される。

$$F^{sim}(Q) = \sum_i \sum_{j \neq i} (2 - \delta_{ij}) x_i x_j f_i(Q) f_j(Q) [A_{ij}(Q) - 1] / [\sum x_i f_i^2(Q)] \quad (4)$$

$$A_{ij} - 1 = 4\pi \rho f_i^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (5)$$

ここで、 $F^{sim}(Q)$  は全構造因子を、 $\delta_{ij}$  は Kronecker 因

子を表す.  $A_{ij}$  は Faber-Ziman 型部分構造因子を,  $g_{ij}(r)$  は原子対  $i$ - $j$  の二体相関関数を表す. 全動径分布関数  $G(r)$  は式 (6) で表される.

$$G(r) = \sum_i \sum_{j \neq i} (2 - \delta_{ij}) c_i c_j f_i(Q) f_j(Q) (g_{ij}(r) - 1) \quad (6)$$

EPSR 計算は, 水分子 1000 個を入れて, 実在系の密度を再現するように 1 辺の長さを規定した立方体 (シミュレーションボックス) について行った. シミュレーションボックスのポテンシャルエネルギー  $U_{tot}$  は式 (7) と (8) により計算される.

$$U_{tot} = U_{intra} + \sum \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} + U_{EP} \quad (7)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \quad (8)$$

ここで,  $U_{intra}$  は分子内の調和ポテンシャルを表す.  $\epsilon_{ij}$  と  $\sigma_{ij}$  は, Lennard-Jones ポテンシャルパラメータで, それぞれ原子  $i$ - $j$  間に働くポテンシャルの深さと有効粒子間距離を表す.  $\epsilon_0$  は真空中の誘電率を,  $q_i$  は原子  $i$  の電荷を示す.  $U_{EP}$  は EPSR 計算から得られる経験的ポテンシャルを表す. 本研究で用いた水の二体ポテンシャルは SPC/E モデル [24] であり, それぞれ原子のパラメータ値を Table 2 に示す. EPSR 計算には EPSR プログラム [25] を用いた.

**Table 2.** Reference potential parameters of water used in EPSR simulation [24]

	$\epsilon$ (kJ/mol)	$\sigma$ (Å)	Mass(g/mol)	Charge
H	0	0	1.000	0.4238
O	0.65	3.16	15.999	-0.8746
Number of molecules	1000			

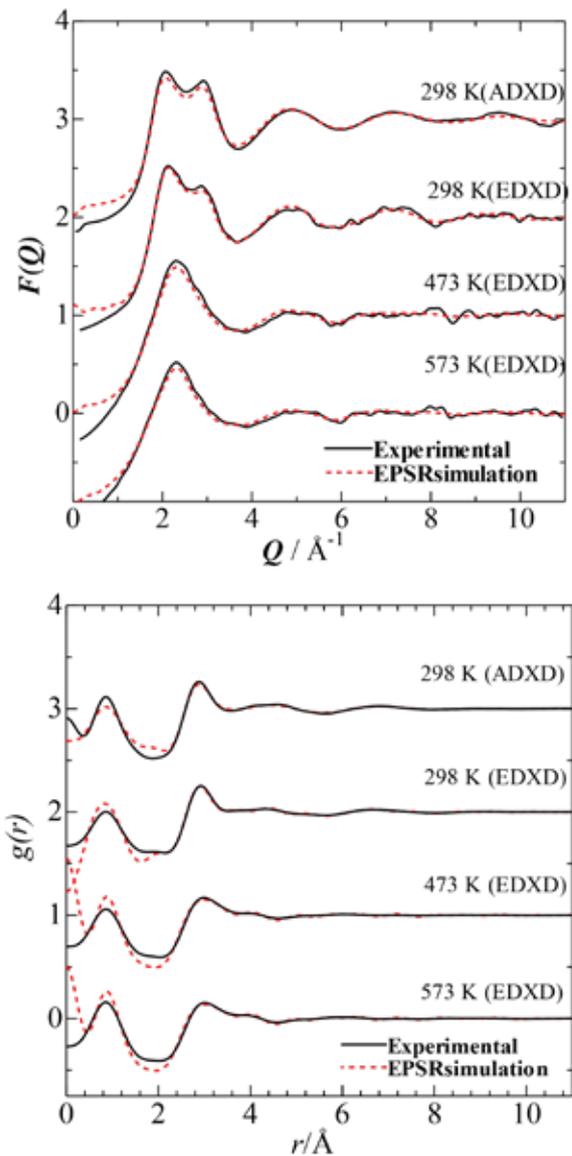
### 3. 結果と考察

#### 3.1 メガパスカル領域の水の構造

エネルギー分散 X 線回折 (EDXD) 測定により得られた常圧 (298 K/0.1 MPa) からメガパスカル領域 (473 K/30 MPa, 573 K/30 MPa) にかけての水の構造因子  $F(Q)$  を Fig. 6 (上図の実線) に示す. また以前測定されている角度分散 X 線回折 (ADX) 測定による常圧下の水の構造因子 [1] と合わせて比較した. エネルギー分散法で得られた構造因子は角度分散法で得られた値とよく一致しており, エネルギー分散 X 線回折のデータ補正が満足のものであることを示した.  $Q \leq 11 \text{ \AA}^{-1}$  の構造因子を用いて行った EPSR 解析の結

果を破線で示した. 低い  $Q$  範囲でのずれこそあるものの, EPSR は精度良く実験値を再現していることがわかる. 常圧からメガパスカル領域になると, 水の四面体構造に特有な  $Q=2 \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  にみられる 2 重ピークが  $Q=2.3 \text{ \AA}^{-1}$  の 1 つのピークに変化する. この結果は, メガパスカル領域では水の四面体網目構造が壊れることを示唆している.

構造因子  $F(Q)$  をフーリエ変換し得られた全動径分布関数  $G(r)$  を Fig. 6 (下図) で示す. 常温における水の全動径分布関数は  $2.8 \text{ \AA}$  と  $4.5 \text{ \AA}$  及び  $6.8 \text{ \AA}$  にピークを示しており, それぞれ第一, 第二, 第三近接 O-O 相互作用に帰属でき, これらの位置関係から水の四面



**Figure 6.** Experimental and calculated structure factors (top) and the corresponding radial distribution functions (bottom) of water in the megapascal region (473 K/30 MPa, 573 K/30 MPa), together with those under ambient condition (298 K/0.1 MPa), obtained from EPSR simulation based on EDXD and ADXD measurements [12].

体様の構造をもつことが確認された。メガパスカル領域では、2.8 Å の第一近接 O-O 水素結合ピーク強度が減少し、長距離側にシフトした。また、4.5 Å の第二近傍ピークは短距離側にシフトした。さらに、6.8 Å の第三近接ピークは強度が減少し、短距離側にシフトしている。これらの結果は、メガパスカル領域では水分子間水素結合が弱まり、水の四面体状構造が壊れていることを示唆している。

さらに詳細な水素結合の情報は EPSR 解析から得られる。Fig. 7 (上図) は、EPSR 解析から得られた Ow-Ow 対の相関関数  $g(r)$  を示す。常圧では、2.75, 4.65, 6.85 Å にそれぞれ水の四面体構造に基づく第一近接、第二近接、第三近接 Ow-Ow 相互作用のピークが見られる。メガパスカル領域になると、第一ピークの強度は大きく減少し、また 3.4 Å に肩をもつ幅広なピーク

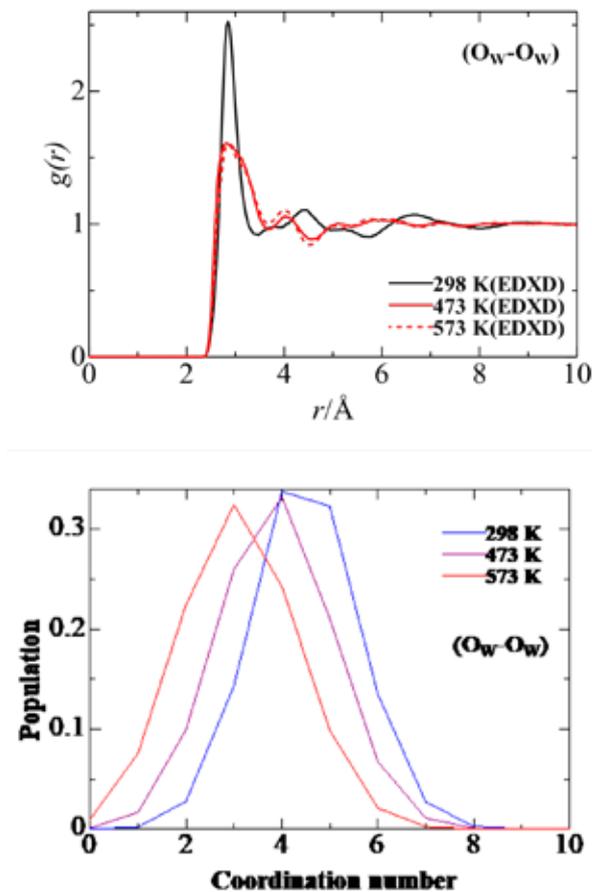


Figure 7. Pair correlation functions and coordination number distributions of O-O pairs for water in the megapascal region (473 K/30 MPa, 583 K/30 MPa), together with those at ambient condition (298 K/0.1 MPa), obtained by EPSR simulation[12].

になる。さらに、第二ピークは 4.1 Å に、第三ピークは 5 および 6 Å にシフトしている。これらの結果は、メガパスカル領域では、水素結合が部分的に切断するか、あるいは大きく歪むことにより、水の四面体網目構造が壊れることを示している。本研究の結果は、従来報告された結果とよく一致している。

Fig. 7 (下図) は、第一近接 Ow-Ow 相互作用の数 (配位数) の分布を示している。Ow-Ow 配位数  $CN$  は、式 (9) により計算した。

$$CN = 4\pi\rho_0 \int_{r_{min}}^{r_{max}} g_{oo}(r)r^2 dr \quad (9)$$

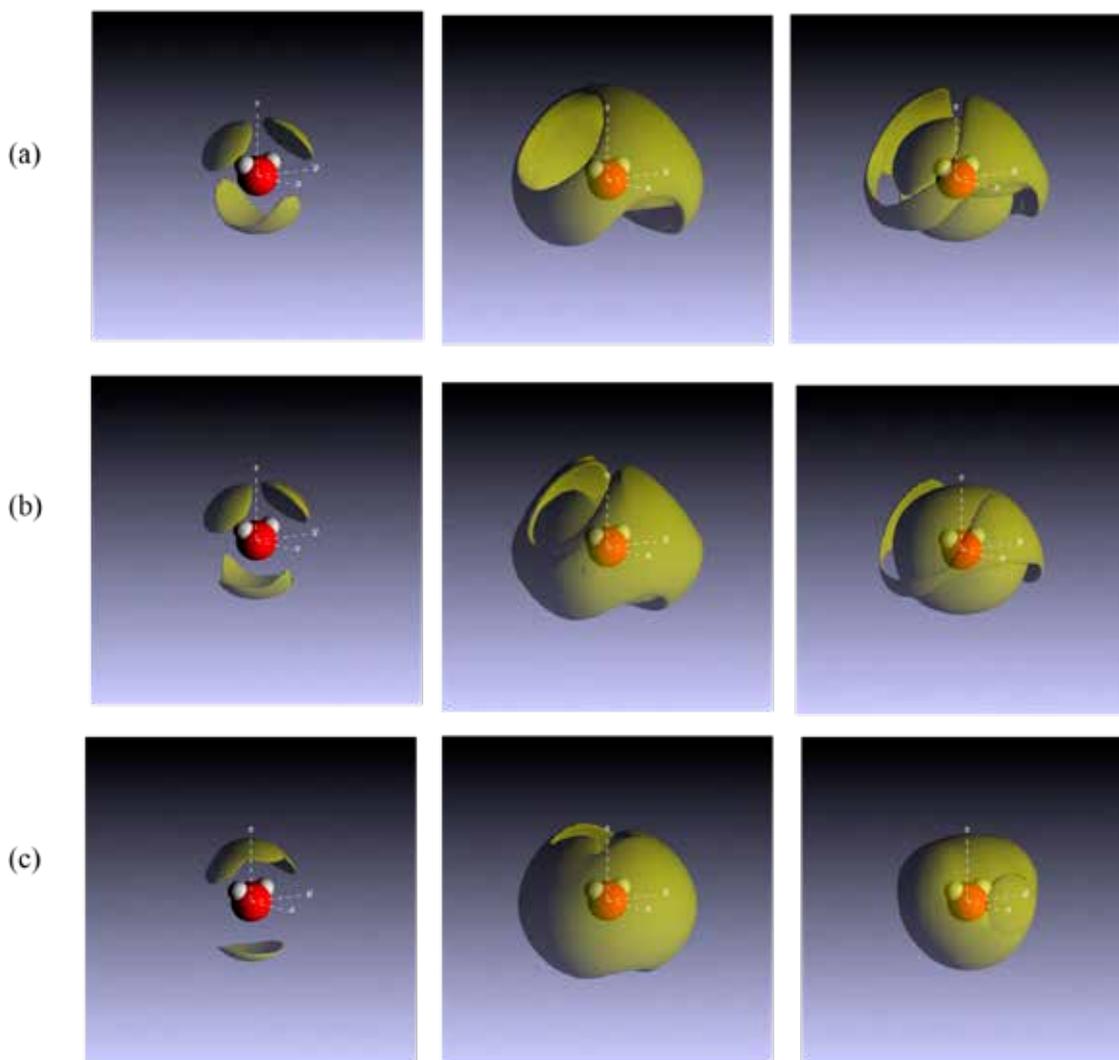
ここで、 $\rho_0$  は酸素原子 O の数密度を表し、 $r_{min}$  と  $r_{max}$  はそれぞれ Ow-Ow 相関関数  $g(r)$  の積分の下限値と上限値であり、第一配位圏の範囲を定義している。Table 3 に常圧からメガパスカル領域での Ow-Ow 平均配位数をまとめた。常圧では 4.4 であり、水は四面体網目構造をとることがわかる。一方、メガパスカル領域では、平均配位数は減少し、573 K では 3.1 であり、常圧に比べて ~ 30% 減少している。

Fig. 8 は、水の空間分布関数 (3 次元構造) を示す。水の酸素原子を中心とし、それを取り囲む周りの水分子の酸素原子の分布を三次元的に描いた関数である。中心の赤丸は水の酸素原子、白丸は水の水素原子を示しており、その周りに広がる黄色は周りの水分子の酸素原子の空間分布を示している。常圧およびメガパスカル領域の図において、左図は第一配位圏 (1.0~3.3 Å)、真ん中の図は第二配位圏のみ (3.3~4.9 Å) を、右図は第一および第二配位圏を合わせた 3 次元構造である。第一配位圏の構造は、常圧からメガパスカル領域においてもほぼ四面体配置をとることは注目すべきである。573 K では中心水分子の 2 つの水素原子に結合している周りの水分子の局在化が常圧に比べてなくなっている。メガパスカル領域になると第二配位圏の構造が大きく変化している。常圧ではほぼ四面体網目構造をとるが、メガパスカル領域では温度上昇とともに局在化した四面体網目構造が壊れていき、573 K ではほぼ消失している。

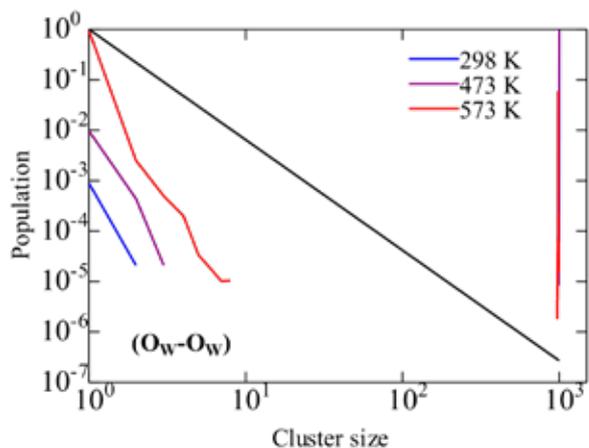
Fig. 9 は水分子のクラスター分布を示す。ここで、クラスターは、「ある距離 ( $r_{min}$ ) からある距離 ( $r_{max}$ ) までの間に原子が存在するならば、その原子はクラスターを形成している」と仮定する。本研究では、 $r_{max}$  は Ow-Ow 相関関数  $g(r)$  における第一ピークの谷まで

Table 3. The average coordination number of Ow-Ow pairs in water in the megapascal region (473 K/30 MPa and 573 K/30 MPa), together with those at ambient condition (298k/ 0.1 MPa) obtained by EPSR simulation.

	$r_{min}$	$r_{min}$	298 K	473 K	573 K
Ow-Ow	1Å	3.35Å	4.48 ± 1.09	3.87 ± 1.18	3.11 ± 1.21



**Figure 8.** Spatial density functions of surrounding water oxygens in the first layer at 1.0~3.3 Å (left frame), in the second layer at 3.3~4.9 Å (middle frame), and in both layers at 1.0~4.9 Å (right frame) around a central water molecule in water in the megapascal region (b) 473 K/30 MPa, (c) 573 K/30 MPa, together with those at ambient condition (a) 298 K/0.1 MPa obtained from EPSR simulation. Central red balls represent water oxygen, white ones water hydrogens, and yellow ones the surround water oxygen atoms.



**Figure 9.** Distributions of cluster size for water in the megapascal region the megapascal region (473 K/30 MPa, 583 K/30 MPa), together with those at ambient condition (298 K/0.1 MPa), obtained by EPSR simulation. conditions. The solid line represents the percolation threshold.

の距離を用いた。図中の実線はクラスター形成のしきい値を表す線であり、線より上側だとクラスターを形成しており、線より下側だと断片的に切断されたオリゴマーであることを示している。Fig. 9 から、常圧からメガパスカル領域にかけて大きなクラスターを形成していることがわかる。また、一部小さなオリゴマーも存在しており、温度の上昇と共にその割合が増加し、かつ、それらオリゴマーのサイズも大きくなることがわかる。

### 3.2 ギガパスカル領域の水の構造

ギガパスカル領域の X 線回折データは、片山らにより SPring-8 BL14B1 にて測定された構造因子  $S(Q)$  [9] を用いた。片山らの実験では、水の構造因子は水分子の分子散乱因子  $f_{H_2O}(Q)$  を用いて規格化されたので、

式 (3) を用いて原子散乱因子に規格化した構造因子  $F(Q)$  に変換した。水の分子散乱因子、酸素と水素の原子散乱因子は文献 [26, 27] を用いた。得られた結果を Fig. 10(上図) に示した。298 K/ 1 GPa では、常圧 (0.1 MPa) で見られた  $Q=2\sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  に現れる二重ピークは、 $3 \text{ \AA}^{-1}$  に肩をもつピークに変化した。さらに、温度上昇とともに、この肩は消失して、第一ピーク位置が  $Q$  が大きい値にシフトしている。これらは、メガパスカル領域の結果と同様に、水の四面体網目構造が壊れていることを示唆している。対応する動径分布関数を Fig. 10(下図) に示した。2.8 Å 付近の第一近接 O-O ピークはギガパスカル領域でも存在しており、水分子間に水素結合が存在している。一方、水の正四面体様の水素結合網目構造に特徴的な 4.5 Å 付近の第二配位圏のピークは大きく変化した。298 K/1 GPa においてやや長距離側である 4.8 Å に小さな肩があるようにも見られるが、明らかに 6 Å 付近にブロードなピークが観測できる。473 K/0.35 GPa では第二ピークは明瞭には観

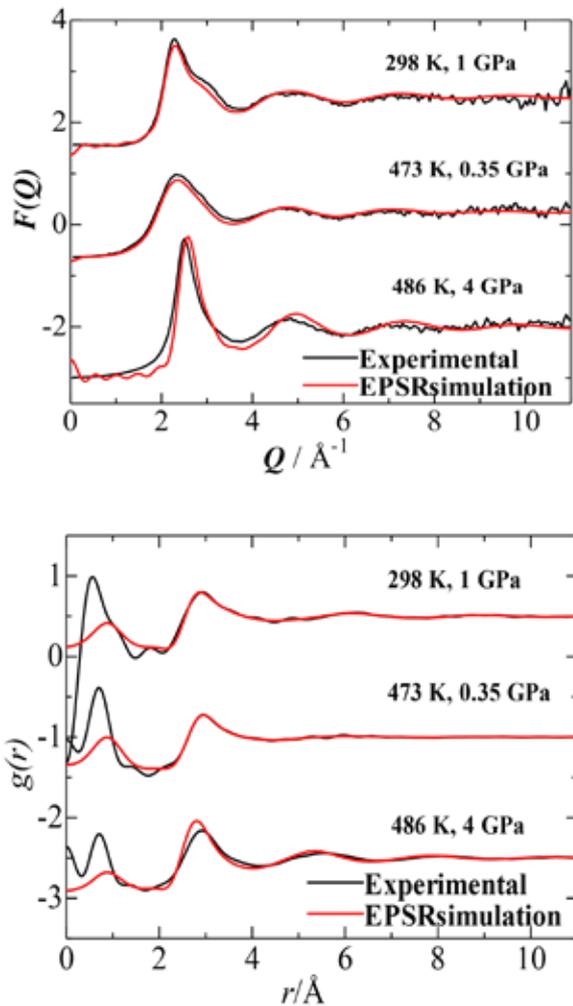


Figure 10. Experimental and simulated total radial distribution functions for water result from EPSR simulation under the extremely pressures with various temperatures[12].

測できない。一方、486 K/4 GPa では、5.4 Å と 8 Å 付近に新たなブロードなピークが現れた。これらの結果は、ギガパスカル領域では常温においても水の四面体網目構造が減少し、単純液体の充填構造に変わることを示している。

Fig. 11 (上図と真中図) に、ギガパスカル領域の構造因子の EPSR 解析から得られた  $O_w-O_w$  相関関数を、常圧およびメガパスカル領域の値と比較した。Fig. 11 (上図) から、298 K では常圧から 1 GPa に加圧されると、第一ピーク位置は常圧で 2.85 Å から 2.66 Å にシフトし、 $OO$  水素結合が歪むことがわかる。また、

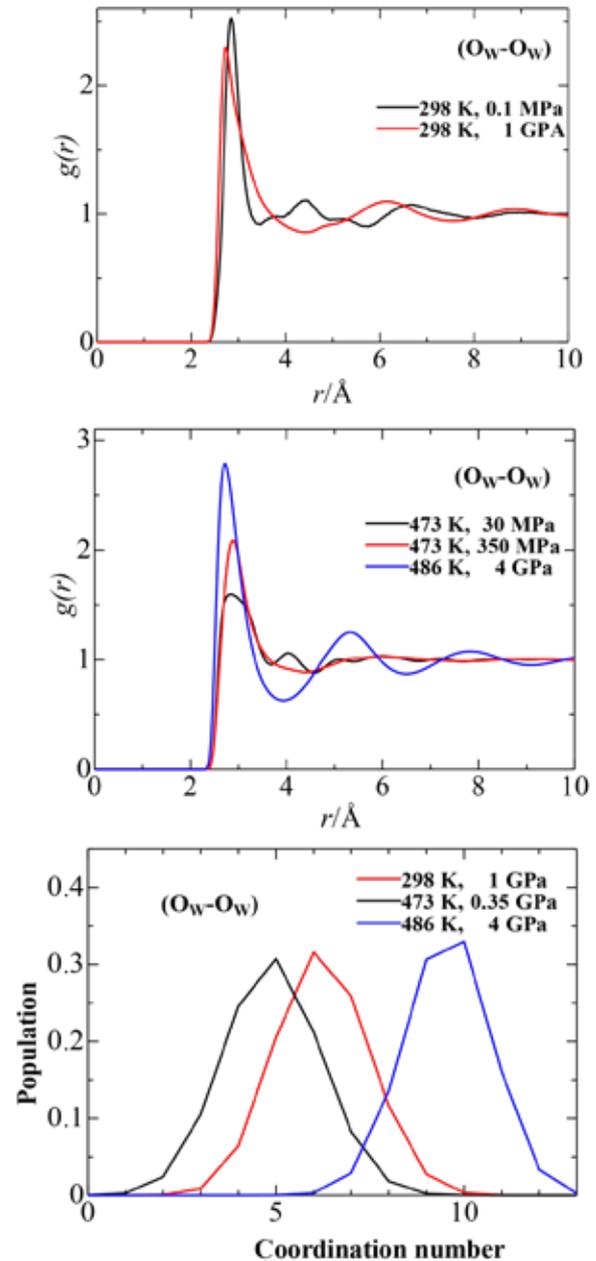


Figure 11. Pair correlation functions of water obtained around 473 K with different pressures (black solid line for 473 K/30 MPa, red solid line for 473 K/350 Ma, blue solid line for 486 K/4 GPa.)[12]

加圧による顕著な変化は 4.4 Å の第二ピーク, および 6.6 Å の第三ピークが消失して, 新たに 6 Å と 9 Å に現れる. これは, 常圧で見られた水の四面体網目構造が壊れて, 単純液体の充填構造へ変化したことに対応している. Fig. 11 (真中図) は, 473~486 K におけるメガパスカルからギガパスカル領域での結果を示す. 473 K/30 MPa, 473 K/350 MPa, 486 K/4 GPa では, 第一ピーク位置はそれぞれ 2.86, 2.9, 2.71 Å に観測できる. 30 MPa から 350 MPa に加圧すると, ブロードな第一ピークの形状が鋭くなることわかる. この結果は, 350 MPa に比べて 30 MPa では第一近接 O-O 距離に分布があることを示す. 第二配位圏の様相は加圧により大きく変化する. 30 MPa で見られる 4.04 Å のピークは加圧とともに減少し, 4 GPa では消失する. 30 MPa と 350 MPa では第二および第三配位殻はほぼ観測できないが, 4 GPa では 5.3 Å と 7.9 Å にピーク

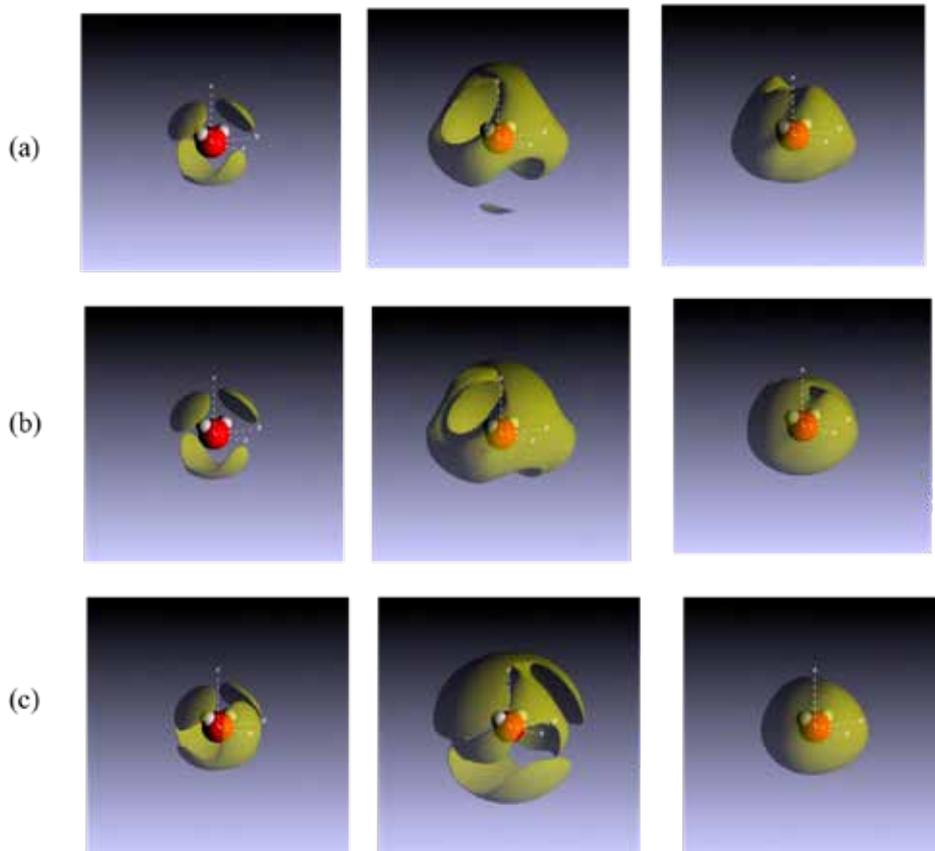
が現れる. これらの結果から, 473 K のメガパスカル領域では水の四面体網目構造は壊れている. さらに, 4 GPa では, 298 K/1 GPa で見られた単純液体の充填構造をとることがわかる. この充填構造は 1 GPa から 4 GPa に加圧されることにより, 水分子間距離は短くなる.

Fig. 11 (下図) は, ギガパスカル領域における水の第一配位圏の Ow-Ow 結合数の分布を示している. Table 4 に, ギガパスカル領域での平均配位数の値をまとめた. 298 K/1 GPa では平均配位数は 6.2 であり, 常圧の 4.4 より増加している. 486 K/4 GPa では平均配位数は 9.6 であり, 単純液体の充填構造の値 10 に近い.

Fig. 12 は, ギガパスカル領域の水の空間密度分布関数を示している. 第一配位圏 (1.0~3.3 Å) の構造は, 4 GPa では近傍の水分子分布が大きくなり, 非局在化

**Table 4.** The average coordination number of Ow-Ow pairs in water in the gigapascal region (298 K/1 GPa, 473 K/0.35 GPa, and 486 K/4 GPa) obtained by EPSR simulation.

	$r_{min}$	$r_{min}$	298 K/1 GPa	473 K/350 MPa	486 K/4 GPa
Ow-Ow	1 Å	3.35 Å	6.2 ± 1.2	4.9 ± 1.3	9.6 ± 1.2



**Figure 12.** Spatial density functions of surrounding water oxygens in the first layer at 1.0~3.3 Å (left frame), in the second layer at 3.3~4.9 Å (middle frame), and in both layers at 1.0~4.9 Å (right frame) around a central water molecule in water in the gigapascal region (a) 298 K/1 GPa, (b) 473 K/0.35 GPa, and (c) 486 K/4 GPa obtained from EPSR simulation. Central red balls represent water oxygen, white ones water hydrogens, and yellow ones the surround water oxygen atoms[12].

する傾向があるが、水の四面体配置は崩れていない。しかしながら、第二配位圏(3.3~4.9 Å)では、隣接水分子の分布は1 GPaでは四面体網目構造をとっているが、4 GPaでは中心水分子の周りに均等に分布していることがわかる。

#### 4. 結論

本研究では、高圧X線回折実験のために、高圧セルを開発し、エネルギー分散方式による測定を用いることにより、メガパスカルからギガパスカル領域の液体水のX線構造因子を得ることに成功した。さらに、得られた1次元の構造因子を元に二体ポテンシャルを経験的に改良したEPSRシミュレーションにより、液体水中の水素結合や3次元網目構造の詳細な情報を二体相関関数、配位数分布、および空間密度分布関数により明らかにした。メガパスカル領域の水の構造は、常温常圧における四面体網目構造から、圧力の増加と共に第二配位圏で著しい変化が生じ、四面体網目構造が壊れて、単純液体の充填構造に変化することが明らかになった。さらに、ギガパスカル領域では、常温で1 GPaに加圧すると、水の四面体網目構造が壊れて、単純液体の充填構造へ変化する。また、473 Kでは、加圧すると第一配位殻の構造性が増し、さらに水分子間距離は押し縮められることが確認された。4 GPaまで加圧すると水の四面体網目構造は失われ、単純液体の配位数に近づく。また、この配位数は氷VIIの値に近い。また、メガパスカル領域では温度の上昇とともにオリゴマーの数は増加して、大きなクラスターは減少する。今後の展望として、電解質水溶液の高温高圧X線回折測定実験とEPSRシミュレーションを組み合わせ、溶液中のイオンの水和や会合の三次元構造解析が期待される。さらに、中性子回折測定ではX線回折では観測が困難な水素原子の位置情報が正確に決定できる。パルス中性子を用いるJ-PARC MLF(東海)において、高圧中性子散乱装置PLANETが完成している。今後は、X線・中性子回折・EPSRシミュレーションを併用した高温高圧下の電解質溶液の構造研究が期待される。

#### 謝辞

メガパスカル領域の高圧セルの製作では、ロシア科学アカデミー実験鉱物学研究所 Y.E. Gorbaty 教授の助言を受けた。また、Ge-SSD 検出器のエスケープピーク補正のプログラムは、広島大学の乾 雅祝教授に提供していただいた。また、ギガパスカル領域の水の構造因子のデータはJAEAの片山芳則博士に提供していただいた。本研究で、メガパスカル領域の水のX線

回折実験は内 和也氏、EPSR解析は藤村恒児氏と吉田亨次助教により行われた。本研究の一部は、JSPS 科研費(No. 23550028)、文科省私立大学ハイテクリサーチセンタープロジェクト(2002-2006)、水素貯蔵材料NEDOプロジェクト、福岡大学研究推進部の研究経費によるものである。

#### 参考文献

- [1] T. Takamuku, M. Tabata, M. Kumamoto, A. Yamaguchi, N. Nishimoto, H. Wakita, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.*, **102**, 8880 (1998).
- [2] K. Yoshida, J. Kawaguchi, S. Lee, T. Yamaguchi, *Pure Appl., Chem.*, **80**, 1337 (2006).
- [3] J. Baez, Phase diagram of water (2012). [http://math.ucr.edu/home/baez/chemical/725px-Phase\\_diagram\\_of\\_water.svg.png](http://math.ucr.edu/home/baez/chemical/725px-Phase_diagram_of_water.svg.png)
- [4] 石橋純一郎, 化学と工業, **65**, 758 (2012).
- [5] T. Kawamoto, *Jap. Magazine Mineralogical Petrological Sci.*, **47**, 13 (2018).
- [6] A. V. Okhulkov, Yu. N. Demianets, Yu. E. Gorbaty, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1578 (1994).
- [7] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, H. Wakita, *J. Chem. Phys.*, **101**, 9830 (1994).
- [8] G. Weck, J. Eggert, P. Loubeyre, N. Desbiens, E. Bourasseau, J.-B. Maillet, M. Mezouar, M. Hanfland, *Phys. Rev., B* **80**, 180202 (2009).
- [9] Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, K. Funakoshi, *Phys. Rev., B* **81**, 014109 (2010).
- [10] A. K. Soper, *Chem. Phys.*, **202**, 298 (1996).
- [11] T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron, A. K. Soper *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5735 (2010).
- [12] T. Yamaguchi, K. Fujimura, K. Uchi, K. Yoshida, Y. Katayama, *J. Mol. Liq.*, **176**, 44 (2012).
- [13] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387 (2002).
- [14] W. Utsumi, K. Funakoshi, Y. Katayama, M. Yamakata, T. Okada, O. Shimomura, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 10497 (2002).
- [15] K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2425 (1989).
- [16] D.L. Decker, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3239 (1971).
- [17] F. Datchi, P. Loubeyre, R. LeToullec, *Phys. Rev., B* **61**, 6535 (2000).
- [18] J. A. Ibers, W. C. Hamilton. Ed., *International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. III. The Kynoch Press, Birmingham* (1962).

- [19] K. Nishikawa, T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1750 (1984).
- [20] M. E. Milberg, *J. Appl. Phys.*, **29**, 64 (1958).
- [21] K. Funakoshi, "Energy-dispersive X-ray diffraction for binary alkali silicate melts using synchrotron radiation under high pressure and temperature", Ph.D. thesis, Tokyo Inst. Tech. 1997.
- [22] J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **9**, 951 (1956).
- [23] N. Norman, *Acta Cryst.*, **10**, 370 (1957).
- [24] *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, Knoch Press, Birmingham, England for the 2 International Union of Crystallography, 1974, Table 2.2B
- [25] G. Johansson, M. Sandström, *Chem. Scr.*, **4**, 195 (1973).
- [26] F. Hajdu, *Acta Cryst.*, A28, 250 (2010).
- [27] 早稲田 嘉夫, 松原英一郎 著: X線構造解析, 内田老鶴圃 (1998).
- [28] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [29] EPSR17: The latest version is available at the following web page: [http://www.isis.rl.ac.uk/Disordered/dmgroup\\_home.htm](http://www.isis.rl.ac.uk/Disordered/dmgroup_home.htm)].