水素結合系分子結晶の超高压光散乱

High - Pressure Light Scattering of Hydrogen - Bonded Molecular Crystals

清水 宏晏

Hiroyasu Shimizu

This article reviews recent high - pressure Raman and Brillouin studies of hydrogen - bond - ed molecular crystals. Results on selected materials, with a view to illustrating the high - pressure physics for the hydrogen bond, are presented and discussed: HF as the one - dimensional hydrogen - bonded system, HCONH₂ as the two - dimensional system, H₂O as the three - dimensional system, and H₂S as the hydrogen - bonded system in the plastic phase.

1. はじめに

水素結合は、固体における5つの基本的な結合メカニズムの1つであり、物理、化学、生化学、そして、惑星科学において非常に重要な役割を担っている。また、その結合力は比較的弱く圧力の影響を受けやすいため、ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いた超高压下の光散乱(ラマンおよびブリルアン散乱)実験は、水素結合系物質の構造、分子間相互作用、そして相転移、等を知る上で重要な研究手段である。

この報告の目的は、水素結合系分子結晶に関する最近の超高压ラマンおよびブリルアン散乱研究の結果を総合的にレビューし、圧力効果の有用性を解説する。1次元水素結合系物質としてフッ化水素(HF)[1, 2]、2次元系としてホルムアミド(HCONH₂)[3]、3次元系として氷(H₂O)[4-9]をとり上げ、さらに分子の回転(プラスチック相)と水素結合が共存する系として硫化水素(H₂S)[10-14]を話題にとり上げる。

HFでは超高压ラマン散乱測定の結果を示すとともに水素結合の特徴的なふるまいを強調し、さらに2極小ポテンシャルモデルによる解析を説明する。また、超高压ブリルアン散乱では、1次元水素結合方向であるb軸(C₂₂)とそれに垂直なa軸(C₁₁)方向に伝搬するLAモードの音速の圧力依存性を示し、圧力増大とともに1次元異方性が減少することを説明する。

HCONH₂とHCOND₂では2次元的水素結合ネットワークを構成する2種類の水素結合(直線状ジグザグ鎖形成とそれらを架橋する結合)のふるまいに注目しつつ、超高压ラマン散乱の結果を説明し、圧力増大によるジグザグ鎖内の結合強化と面間相互作用の増進により、2次元的水素結合の部分的崩壊、もしくは3次元的水

素結合が可能になることを述べる。

H₂Oの水素結合は比較的弱い3次元の結合とプロトンの秩序-無秩序化で特徴づけられ、その結果I-X相まで出現する。H₂OとD₂Oの超高压ラマンおよびブリルアン散乱に、それらの多様な相の特徴がいかに反映されるかを説明し、また対称的水素結合相(X相)についても総合的に議論する。

H₂SはH₂Oと同じ型の分子構造をしているが、H₂O-氷ほど多くの相は示さない。しかし、その配向無秩序(プラスチック)相において、H₂S分子は各格子点に存在するが、それぞれ回転運動をしている。超高压ラマン散乱により、このI相が室温で0.47-11 GPaという広い領域に存在することを示し、さらに水素結合が分子の回転と共存し、瞬時の間その結合が形成されることを実験結果より説明する。

2. 水素結合への圧力効果

分子結晶に圧力を印加することにより、となりあう分子は互いに近づき(分子間の反発力が増大)、その結果、分子内結合長は短くなる。この一般的なふるまいは、水素結合系物質には当てはまらない。すなわち、分子内結合X-H(r を結合長とする)が圧力Pの増大とともに長くなる。Fig. 1はX-H---Y結合中(Rをその長さとする)のプロトンのポテンシャルエネルギー[15]への圧力効果を示す。ポテンシャルの極小点に存在するプロトンの位置は圧力増大(Rを減少)とともに右へ移動しX-Hの結合長は長くなる。そして、ポテンシャルの極小点が1つになる(シングルミニマム)圧力、 $P=P_c$ から今度は逆に左へ移動し、X-Hは短くなる。したがって、X-Hのビブロン伸縮モードの周波数は、 $P=0$ から P_c までは

Fig. 1. Effect of pressure on the potential field (U) of the proton in the $X-H\cdots Y$ bond.

減少し、 P_c を越えると逆に周波数は増加する。ここで、 $P=P_c$ の時の $X-H\cdots Y$ の長さは、物質に依存するが、概ね $R=2.4-2.5$ Å程度と考えられる。以上のように、水素結合系物質の $X-H$ ビブロン伸縮モード周波数の圧力依存性は、通常物質のそれと異なるため、水素結合それ自身の存在の有無を調べるためにも重要な意味をもつ。

3. フッ化水素(HF)－1次元水素結合－

HFはHCl, HBrと同様に単純な1次元水素結合を示す分子結晶として知られている[1, 2, 16]。その構造はFig. 2のように、 b 軸方向に平行にジグザグの水素結合鎖を示す(斜方晶系)。この1次元鎖の中で、水素原子はフッ素原子と共有結合しており、また鎖間は弱いファンデルワールス力で保持されている。したがって、この系での主たる結合効果は鎖に沿ったHF分子間と考えられ、基本的かつ理想的な1次元水素結合が実現されている。Pinnickら[2]はHFとDFの超高压ラマン散乱測定をDACを用いて行った。HFの腐食性のため、ガasketの穴は白金によりコーティングされた。 A_1 対称そして B_1 反対称ビブロン伸縮モード周波数の圧力依存性がFig. 3に示されている。Sec. 2で述べたように、水素結合の特徴として、それらの周波数は圧力の増大に対してほぼ線型に減少している。対称伸縮モードの傾き($d\nu/dP$)は他の水素結合系分子結晶との比較のため

Fig. 2. Base-centered orthorhombic crystal structure of solid HF. The HF molecules form parallel zig-zag chains along the b axis. The large circles represent F and the small circles represent H [1].

Fig. 3. Pressure dependence of the A_1 and B_1 stretching mode frequencies in HF and DF [2].

Table 1に整理してある。他の傾きに比較して非常に大きいことがわかる。さらに、Jansenら[16]により提案された2極小ポテンシャルモデルに基づきFig. 3の実験結果が解析された[2]。そのポテンシャル関数は次のように表される：

$$V(x) = \Phi_B(x^2 - b^2)^2/b^4, \quad (1)$$

Table 1. Pressure dependence of X-H and X-D stretching vibron frequencies for simple hydrogen-bonded molecular crystals.

Medium	$d\nu/dP$ [cm ⁻¹ /GPa]	$\nu_0^{-1}d\nu/dP \times 10^3$ [1/GPa]	Ref.
HF	-54	-18	[2]
DF	-33	-15	[2]
HCl	-29	-11	[30]
HBr	-35	-14	[30]
HI	-37	-17	[31]
DCOOD	-31	-15	[32]
C ₂ HCN	-15	-4.7	[33]
CH ₃ OH	-14	-4.2	[34]
C ₂ H ₅ OH	-14.3	-4.4	[35]
HCOND ₂	-15.2	-6.4	[3]
H ₂ O			
VII	-28.5	-8.5	[7]
VIII	-26.4	-8.0	[6]
D ₂ O			
VII	-18.6	-7.6	[7]
VIII	-15.4	-6.4	[6]
NH ₃			
III	-6.1	-1.9	[36]
IV	-6.4	-2.0	[36]
H ₂ S	-10.1	-4.0	[12]
D ₂ S	-6.0	-3.2	[37]

ここでxは2つの隣りあうフッ素原子間の midpoint からの距離でプロトンの位置を表し、 Φ_B はポテンシャル障壁の高さ、 $\pm b$ は2つの等価なポテンシャル極小の存在する位置を表す。(1)式は非調和関数になっており、その型はFig. 4に挿入されている。HFとDFの両方に対して(1)式は等価であると仮定して、調和および非調和項からの振動数を考慮して、Fig. 3の実験値にフィットさせるように、2つのパラメータ Φ_B とbの圧力依存性がFig. 4のように評価された。 Φ_B は圧力とともに急激に減少し、2極小の位置($\pm b$)も midpoint に近づくことが示された。超高圧ブリルアン散乱[1]により C_{11} 、 C_{22} 、 C_{44} 、 C_{66} の相対的な値が圧力の関数として決定された。ブリルアン散乱により測定される音速は、DAC中で成長させたHF単結晶の方位に強く依存するため、予めX線と顕微鏡観察によりその成長方位が確認された。最初、鎖結合方向であるb軸に平行に結晶が成長し始め、次にb軸に垂直でダイヤモンド面に平行なa軸方向、そして最終的にダイヤモンド面に垂直なc軸方向に徐々に厚くなった

て成長することが判明した。Fig. 5はb軸とa軸方向に伝搬する縦波(LAモード)の音速の圧力依存性を示す[1]：それぞれ $(C_{22}/\rho)^{1/2}$ と $(C_{11}/\rho)^{1/2}$ に対応し、 ρ は密度を表す。鎖結合方向の音速が、それに垂直な方向に比較して、速いことがわかる。また、圧力増大とともに、

Fig. 4. The barrier height Φ_B and the position of the potential minima $b(\text{\AA})$ as a function of pressure as determined using the perturbation analysis of the double-well-potential model and experimental A_1 frequencies. The inset shows the double-well potential [2].

Fig. 5. The pressure dependence of the velocity of LA phonons propagating along the b and a axes [1], and the pressure dependence of C_{22}/C_{11} [17].

X線によりa軸とc軸方向の格子定数がb軸方向に比較して、大きく減少することが判明した。これは鎖間のファンデルワールス力が鎖内の共有および水素結合力より弱いことから理解される。この結果は圧力増大により1次元的な異方性が減少することを意味し、Fig. 5に見られるように[17], プリルアン散乱で得られた C_{22} と C_{11} の比が、 $P=0$ で $C_{22}/C_{11}=2.7$ から70 kbarで1.5に減少することにも現れている。

4. ホルムアミド(HCONH_2)—2次元水素結合—

HCONH_2 はペプチド結合を含んだ最も単純な分子として知られ、タンパク質のモデル物質として広く研究されている。Fig. 6に結晶状態での構造と分子の配置を示す[3]。特記すべき点は、2種類の水素結合($\text{N-H}\cdots\text{O}$)の存在である：1つは Fig. 6の[010]方向に沿ったジグザグ鎖を形成する水素結合(1気圧で約2.88 Å)である。2つ目の水素結合は(1気圧で約2.93 Å)、2個の HCONH_2 を結合して1つのユニットとするものであり、換言すれば上述のジグザグ鎖結合を架橋して2次元的水素結合のネットワークをつくる働きをする。図中の白丸によって示された分子配列の上に黒丸による2次元的水素結合シート[(101)面]がのっており、その面間距離は弱いファンデルワールス力により約3.1 Åに保たれている。

Shimizuら[3]により、 HCONH_2 と HCOND_2 の超高压ラマン散乱が室温で10 GPaまで測定された。それらのフォノン(分子間)およびビブロン(分子内)モード周波数の圧力依存性がFig. 7に示されている： HCONH_2 (白丸)、 HCOND_2 (黒丸)。ほとんど全てのモードが圧力5.0 GPa($=P_t$)で目立った変化を示しており、圧力誘起の相転移が存在することを示唆している。240 cm^{-1} 以上で観測されるフォノンモード、 ν_a は非常に大きな圧力依存性を示す： P_t まで $d\nu_a/dP=11.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 、そして P_t 以上で19.2 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。これらのふるまいは、 ν_a モードが水素結合と関わり、また P_t での相転移に水素結合が重要な寄与をしていることを表している。1気圧において、Nielsenら[18, 19]はジグザグ鎖に沿ったin-planeの水素結合伸縮フォノンモードが温度上昇とともにその振動数を急激に下げることを見出し、これが我々の ν_a モードに対応することが、その周波数やラマン強度を比較することにより明らかになった[3]。すなわち、 P_t 以上でジグザグ鎖に沿った水素結合がより強くなることが確認された。

1630 cm^{-1} 近傍の HCOND_2 結晶の $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 伸縮ビブロンモードの周波数は圧力の増大により減少する。これは重水素結合の強さが大きくなることにより、 $\text{C}=\text{O}$ と $\text{C}-\text{N}$ ボンドの長さが増すことを意味している(Fig. 6参照)。2

Fig. 6. Molecular arrangement in formamide crystal. View is normal to the (101) plane. Formamide molecules are linked by two types of hydrogen bonds, making the network of hydrogen bonds. Zig-zag chains are seen along the [010] direction. The inset shows the structure of a HCONH_2 molecule [3].

つのタイプの重水素結合に関連する ND_2 対称伸縮ビブロンモードの周波数は、圧力による重水素結合($\text{D}\cdots\text{O}$)の強化を反映して、 $d\nu/dP=-15.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ の傾きで減少する(Table 1参照)。そして、 P_t 近傍で約20 cm^{-1} の周波数ジャンプがあり、さらに $d\nu/dP=-7.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ の傾きで減少する(Fig. 6参照)。 P_t での周波数ジャンプは $\text{N}-\text{D}$ の強化、すなわち重水素結合($\text{D}\cdots\text{O}$)の弱小化を意味している。ここで上述した ν_a フォノンモードのふるまいから得られた結果(ジグザグ鎖に沿った重水素結合の P_t 近傍でのいっそうの強化)を考慮すると、ジグザグ鎖を架橋する重水素結合が P_t で急に弱くなることに帰結する。これは圧力の増大により、Fig. 6に示された2次元的水素結合シートの面間距離が短くなることにより、架橋水素結合が大きく影響を受けることが理解される。すなわち、面間相互作用により水素結合が部分的に壊れたり、もしくは、上下の面内のO原子やN原子と新しい水素結合が形成される。

2次元的水素結合ネットワークを形成する固体ホルムアミドへの圧力効果は、ジグザグ鎖内の結合強化と面間相互作用により、2次元的水素結合の部分的崩壊もしくは3次元的水素結合の形成に結論される。

Fig. 7. Pressure dependence of Raman frequencies (cm^{-1}) of crystalline HCONH_2 (open circles) and HCOND_2 (solid circles) at 300 K. The pressure-induced phase transition point is indicated by arrows [3].

5. 氷(H_2O)—3次元水素結合—

H_2O -氷は比較的弱い3次元的な水素結合とプロトンの秩序(order)および無秩序(disorder)配置により、Fig. 8に見られるように多くの相を示す[5]。現在のところI-X相まで、ほぼ実験的に確認され、また100 GPa以上の圧力下でXI(イオン伝導)相が理論的に予想されている[20]。最近、Mishimaら[21]により、77 K, 1 GPaで氷-I_hを解かすことにより従来のアモルファス氷よりも密度の大きいアモルファス氷が得られた。

室温で圧力を増大すると水は約0.93 GPaで固体VI相(正方晶系、プロトン無秩序)に転移し、また約2.08 GPaで固体VII相(立方晶系、プロトン無秩序)に転移する(Fig. 8 参照)。さらに、Hemleyら[22]は室温128 GPa(=1.28 Mbar)まで H_2O を圧縮し、シンクロトロンX線回折により、VII相の0イオンによるbcc構造がそのまま保存されていることを示した。また、試料はずっと透明であった。Walrafenら[4]は室温VII相においてラマン散乱を36 GPaまで測定し、O-H---OにおけるOとOの距離 R とO-H伸縮ビブロンモード周波数の関係を明かにし、圧縮によりO-H結合の長さ r が延びることを明確に示した。Pruzanら[7]は H_2O と D_2O のラマンスペクトルを室温VII相で40 GPaまで測定した。Fig. 9はO-Hビブロンモード周波数の圧力依存性を示す。ラマン強度が最も強く、周波数の低い $\nu_1(\text{A}_{1g})$ ビブロンモードは対称伸縮振動

Fig. 8. The phase diagram of H_2O . The full and long dashed lines represent directly measured stable and metastable lines respectively, and short dashed and dotted lines represent boundaries that are extrapolated or estimated from the available data [5].

Fig.9. Stretching vibron frequencies ν_1 and ν_3 of ice VII as a function of pressure. a) Protonated ice, b) deuterated ice. Insert: Raman spectra around 10 GPa [7].

であり、Table 1に整理されているように、それぞれ負の圧力依存性を示す。これは、これまで述べてきたように、水素結合が圧力の増大とともに強くなることに起因している。 $\nu_1(A_{1g})$ ラマンピークの半値幅は、 D_2O に比較して H_2O の方が約1.3倍ブロードである。この差はプロトン(H)およびデウテロン(D)の無秩序性に依存しており、プロトンの方がトンネリング効果が強

Fig.10. Width at half-maximum of the ν_1 stretching frequency of deuterated ice VII as a function of pressure [7].

Fig.11. Brillouin frequency shift and the product, nV , of the various room-temperature phases of H_2O up to 5 GPa [8].

いため、無秩序性が大きく反映される。Fig.10は D_2O の半値幅の圧力依存性を示しており、約13 GPaに最小点をもつ曲線になっている。この特徴ある型は、デウテロンの無秩序性を決めている要因が2つあり、それらが圧力により競合していることを意味している：(1) 1つは低圧側で有効な配向無秩序性であり、これは圧力の増大とともに水素結合が強くなることにより減少する。(2) 2つ目は高圧側で有効になるトンネリング効果による2極小ポテンシャル中の無秩序性であり、これは圧力の増大とともにポテンシャル障壁が低くなることにより増大する。換言すれば、圧力増大とともに13 GPaまではプロトンの秩序化が増し、それを越えると秩序化が減るということである。

ブリルアン散乱が室温で水-氷VI相-VII相と圧力20

Fig.12. The effect of pressure on the Raman frequency shifts of H_2O and D_2O ices at 100 K in the phase VIII [6].

Fig.13. Variation and extrapolation of the effective proton-oxygen force constants vs the total O-H-O bond length [6].

GPaまでPolianら[8]により測定された。180° 散乱配置のみが適用され、その際ブリルアン周波数シフト($\Delta\nu$)は、 $\Delta\nu_{180}=2nV_{180}/\lambda$ (2)

で表され、屈折率 n と音速 V の積 nV が評価される。ここで λ は入射光の波長である。氷VI相(正方晶系)は単結晶状態で測定されたが、結晶軸方位は正確には決定されなかった。ただ、レーザビームがDACを透過する時に

Fig.14. (a) Conventional cell of ice VIII corresponding to 1/2 of the crystallographic unit cell. (b) Conventional and crystallographic cell after the transition to symmetrical hydrogen bonds representing ice X [6].

Fig.15. Measured Brillouin frequency shift from longitudinal sound waves in H_2O as a function of pressure [23].

結晶の面で作られる回折パターンを観察することにより、DACの軸方向に平行に H_2O 結晶の[100]か[110]方向がそろっていると判断された[8]。Fig. 11に各相における縦波(LA)のブリルアン周波数シフトと nV の圧力依存性が示されている。各相転移点で不連続的な変化が見られるが、2つの相の相当広い共存領域がある。これは弾性的異方性の現れとして解釈されている[8]。

温度-35.5 °C(237.5 K)、圧力0-1 GPaの領域で H_2O の固体I_h, II, III, V, VIのブリルアン散乱が測定され、LAとTAの音速の圧力依存性が決定されている[9]。

対称的水素結合相(X相)の存在の可能性を実験的に確認したのはHirschとHolzapfel[6]である。Fig. 1に見られるように $P=P_c$ で2極小ポテンシャルがシングルミニマムになり、プロトンがRの中点に存在する状態の出現である。彼らは温度100 Kにおいて、 H_2O と D_2O の超高压

ラマン散乱を50 GPaまで測定した[6]。Fig. 8からわかるように、固体VIII相(正方晶系、プロトン秩序化、Fig. 14(a)参照)の圧縮である。Fig. 12にビブロンとフォノン周波数の圧力依存性を示す。予測されるように圧力の増大により、前者はどんどん減少し、後者は増加する。これらの結果をもとにして、HとOの結合力(K_1, K_2), HとHの結合力(K_3, K_4, K_5), OとOの結合力(K_6, K_7, K_8)を設定することによる格子力学的モデル解析をさらに簡単化した計算により[6]、Fig. 13に示される有効結合力 $\bar{K}_1$ (分子内O-H)と $\bar{K}_2$ (分子間H---O水素結合)の圧力依存性、すなわちO-O距離依存性を求めた。約2.48 Å(圧力にすると46.5 GPa)で $\bar{K}_1 = \bar{K}_2$ となり、Fig. 14(b)に示されるような対称的水素結合相の存在が期待される。Fig. 12に見られる40 GPa近傍での T_{2g} フォノンモードの出現はVIII-X相転移の可能性を大きく示唆している[6]。

Polianら[23]は、彼らのFig. 11の測定圧力領域を越え、さらに67 GPaまでのブリルアン散乱測定を行い、Fig. 15に示すように周波数シフトと nV の圧力依存性を求めた。図中に見られる40-50 GPa領域での異常を、室温における固体VII相からX相(対称的水素結合相)への転移の証拠であると報告している。前述のHirschら[6]の結果は、100 KにおけるVIII-X相への転移に関わっており、Polianら[23]の結果は300 KでのVII-X相への転移に関わっている。前述したHemleyら[22]の室温128 GPaまでのシンクロトロンX線回折の結果では、40-50 GPaでの異常は報告されておらず、もしVII-X相の転移が存在すれば、体積変化が非常に小さく($\leq 0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$)実験誤差の範囲内で検出できなかったのであろうと報告している。

3次元的水素結合とプロトンの秩序-無秩序化で特徴づけられる H_2O -氷への圧力効果は、その多様な相の出現に集約される。対称的水素結合相(X相)存在の可能性が確認されたが、さらに詳細な実験的研究が必要であろう。

6. 硫化水素(H_2S)—プラスチック相における水素結合—

H_2S は前述の H_2O と同じ型の分子構造をしているが、 H_2O -氷ほど多くの相は示さない。Fig. 16に最近のShimizuら[11, 12]による300 K, 23 GPaまでの結果を含めた圧力-温度相図を示す[10-12, 24]。1 bar低温下のI, II相は配向無秩序(orientationally disordered)相もしくはプラスチック(plastic)相とよばれ、 H_2S 分子は規則的な各格子点に存在するが、 H_2S 分子自身はその場で回転運動をしている状態である[25, 26]。また、III相は[100]と[010]軸方向に沿ったジグザグ鎖の準

2次元的水素結合ネットワークを有しており、その結晶構造は秩序化正方晶である[25]。しかし、ごく最近1 bar, 1.5 Kにおける中性子回折による結果は、斜方晶と報告しており[27]、今後慎重な考察が必要である。

Shimizuら[11, 12]により、 H_2S の超高压ラマン散乱が室温、23 GPaまでの圧力領域で測定された。0.47 GPaで液体からの固化が顕微鏡下で確認された。Fig. 17に観測されたフォノンおよびビブロンモード周波数の圧力依存性を示す。フォノンモードは約11 GPa($=P_t$)以上の圧力下で初めて観測にかかり、またビブロンモードは P_t 以上で新しいピークを示す。明らかに約11 GPaで圧力誘起の相転移が存在することがわかる。Fig. 18は対称伸縮モード、 ν_1 のラマンスペクトルの圧力依存性を示している。圧力増大とともに、ピーク周波数は急激に減少し、またそのバンド幅は急激に増加する。そして、11 GPaを越えると2つの幅の狭いバンド、 ν_1 と反対称伸縮モード、 ν_3 に変わり、同時に圧力とともにそれらの周波数は減少する。室温、圧力0.47-11 GPaの領域の固体相では(1)格子のモードが観測されない、(2) ν_1 と変角振動モード、 ν_2 はそれぞれ1つのピークのみを示す、(3) $d\nu_1/dP = -10.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ と負の傾き、(4) ν_1 モードの半値幅の圧力による異常な増大、等の

Fig. 16. Pressure-temperature phase diagram of H_2S . The phase boundaries among liquid, phases I, II and III at lower pressures are due to Ref. 24 [12].

Fig.17. Pressure dependence of the intramolecular and the lattice vibrational frequencies in solid H_2S at 300 K. The pressure-induced phase transition point is indicated by arrows [12].

特徴あるふるまいが見られる。これらの特徴と1barにおける各相でのラマンスペクトル[28],そしてFig.16の相図、等を考慮して、この固体相を配向無秩序相であるI相と同定した[11,12]。上の特徴(3)より、I相では水素結合が存在することがわかる。すなわち、 H_2S 分子は回転しながらも、瞬時には各格子点上で水素結合を形成していることになる(Fig.19参照)。この瞬時のタイムスケール[13]は、 ν_1 モードの周波数、 $2500\text{ cm}^{-1} = 7.5 \times 10^{13}\text{ Hz}$ では水素結合形成が観測され(見え)、格子モードの周波数、 $200\text{ cm}^{-1} = 6 \times 10^{12}\text{ Hz}$ では水素結合の形成が観測にかからない(見えない)ことになる(上記特徴(1))。また、 H_2S 分子の回転は上記の特徴(4)にも反映され、 100 cm^{-1} を越える半値幅に至っている。以上のように、 H_2S のI相、すなわち配向無秩序(プラスチック)相における分子の回転と水素結合の共存が、超高压ラマン散乱実験により確認された。そして、 P_t 以上では H_2S の回転がストップすることにより、格子のモードが観測され、また ν_1 バンドも幅の狭いピークに変化した。現在のところ、室温、 P_t 以上の新しい相(IV相)の結晶構造やFig.16の圧力-温度相図上の位置関係は明白ではないが、Andersonら[10]の25 K, 圧力3.3-8 GPaにおけるラマンスペクトルとの良い一致より[12],これらは同

Fig.18. Raman spectra of the symmetric(ν_1) and the antisymmetric(ν_3) stretching modes in solid H_2S at various pressures. The phase transition occurs at about 11 GPa [12].

Fig.19. Orientational flippings of H_2S molecules in the plastic phase I. The hydrogen bonds (broken lines) are only temporary.

じ相である可能性がつよい。しかし、Fig.16のP-T相図を完成させるためには、低温高压下のラマン散乱やX線回折の実験が必要であり、今後の進展が期待される。

なお、室温、圧力7 GPaまでの H_2S の固体I相における最近のブリルアン散乱測定[13,14,29]は、これまでのこの分野の手法を大幅に変える提案を伴っており、今後への大きな期待がかかっているが[14],報告は紙面の都合で次の機会にまわしたい。

7. まとめ

水素結合系分子結晶として典型的なHF, HCONH₂, H₂O, H₂Sをとり上げ、最近の超高圧ラマンおよびブリルアン散乱研究の結果をレビューし、圧力効果の有用性を強調した。また、比較のため上記以外の水素結合系分子結晶のX-H伸縮ビブロンモード周波数への圧力効果もリストアップした。1次元水素結合系では、圧力効果により水素結合鎖間の相互作用が増大し、1次元的異方性が小さくなる。また、2次元水素結合系では、水素結合ネットワーク(面)間の相互作用が増大し、より3次元的水素結合に近づくことがわかった。同じ分子構造をもつH₂OとH₂Sの対照的な高圧物性を示し、それぞれの水素結合状態の特徴を考察した。対称的水素結合相の存在の可能性を示す実験結果を紹介したが、今後さらに詳細な実験的研究が必要であろう。

参考文献

- [1] S. A. Lee, D. A. Pinnick, S. M. Lindsay, R. C. Hanson: *Phys. Rev. B* 34, 2799-2806 (1986), "Elastic and photoelastic anisotropy of solid HF at high pressure."
- [2] D. A. Pinnick, A. I. Katz, R. C. Hanson: *Phys. Rev. B* 39, 8677-8688 (1989), "Pressure effects on Raman scattering from solid HF and DF."
- [3] H. Shimizu, K. Nagata, S. Sasaki: *J. Chem. Phys.* 89, 2743-2747 (1988), "High-pressure Raman study of the hydrogen-bonded crystalline formamide."
- [4] G. E. Walrafen, M. Abebe, F. A. Mauer, S. Block, G. J. Piermarini, R. Munro: *J. Chem. Phys.* 77, 2166-2174 (1982), "Raman and X-ray investigations of ice VII to 36.0 GPa."
- [5] B. M. Sukarova, W. F. Sherman, G. R. Wilkinson: *J. Phys. C* 17, 5833-5850 (1984), "The Raman spectra of ice (I_h, II, III, V, VI and IX) as function of pressure and temperature."
- [6] K. R. Hirsch, W. B. Holzapfel: *J. Chem. Phys.* 84, 2771-2775 (1986), "Effect of high pressure on the Raman spectra of ice VIII and evidence for ice X."
- [7] P. Pruzan, J. C. Chervin, M. Gauthier: *Europhys. Lett.* 13, 81-87 (1990), "Raman spectroscopy investigation of ice VII and deuterated ice VII to 40 GPa. disorder in ice VII."
- [8] A. Polian, M. Grimsditch: *Phys. Rev. B* 27, 6409-6412 (1983), "Brillouin scattering from H₂O: liquid, ice VI, and ice VII."
- [9] R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter: *J. Chem. Phys.* 92, 1909-1914 (1990), "Acoustic velocities and densities of polycrystalline ice I_h, II, III, V, and VI by Brillouin spectroscopy."
- [10] A. Anderson, S. Demoor, R. C. Hanson: *Chem. Phys. Lett.* 140, 471-475 (1987), "Raman study of a new high pressure phase of hydrogen sulfide."
- [11] H. Shimizu, Y. Nakamichi, S. Sasaki: *Molecular Systems under High Pressure*, ed. R. Pucci and G. Piccitto, Elsevier Science Publ. pp. 273-281 (1991), "Pressure-induced phase transition in solid hydrogen sulfide at 11 GPa."
- [12] H. Shimizu, Y. Nakamichi, S. Sasaki: *J. Chem. Phys.* 95, 2036-2040 (1991), "Pressure-induced phase transition in solid hydrogen sulfide at 11 GPa."
- [13] H. Shimizu, S. Sasaki: *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* (in press), "High-pressure Raman and Brillouin scatterings in hydrogen-bonded crystalline H₂S."
- [14] H. Shimizu, S. Sasaki: *Science* (in press), "High-pressure Brillouin studies and elastic properties of single-crystal H₂S grown in a diamond cell."
- [15] E. R. Lippincott, R. Schroeder: *J. Chem. Phys.* 23, 1099-1106 (1955), "One-dimensional model of the hydrogen bond."
- [16] R. W. Jansen, R. Bertoni, D. A. Pinnick, A. I. Katz, R. C. Hanson, O. F. Sankey, M. O'Keefe: *Phys. Rev. B* 35, 9830-9846 (1987), "Theoretical aspects of solid hydrogen halides under pressure."
- [17] 清水: C₂₂ と C₁₁ の比のデータを追加した
- [18] O. F. Nielsen, P. A. Lund, E. Praestgaard: *J. Chem. Phys.* 77, 3878-3883 (1982), "Hydrogen bonding in liquid formamide. A low frequency Raman study."
- [19] O. F. Nielsen: *J. Mol. Structure* 175, 251-256 (1988), "Hydrogen bonding in liquid amides studied by low frequency Raman spectroscopy."
- [20] P. Demontis, R. LeSar, M. L. Klein: *Phys. Rev. Lett.* 60, 2284-2287 (1988), "New high-pressure phase of ice."
- [21] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley: *Nature* 310, 393-395 (1984), "Melting ice I at 77 K and 10 Kbar: a new method of making amorphous solid."
- [22] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, C. S. Zha, L. W. Finger, D. E. Cox: *Nature* 330, 737-740 (1987), "Static compression of H₂O-ice to 128 GPa (1.28 Mbar)."
- [23] A. Polian, M. Grimsditch: *Phys. Rev. Lett.* 52, 1312-1314 (1984), "New high-pressure phase of H₂O: ice X."
- [24] J. W. Stewart: *J. Chem. Phys.* 33, 128-133 (1960), "Compression and phase transitions of solid NH₃, SiF₄, H₂S, and CF₄."
- [25] E. Sandor, S. O. Ogunade: *Nature* 224, 905-907 (1969), "Structure and phase transition in solid hydrogen and deuterium sulphides."
- [26] M. J. Collins, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester: *J. Phys. Chem.* 93, 7495-7502 (1989), "²H and ³³S NMR line-shape studies of the molecular motion in the liquid and solid phases of hydrogen sulfide and the solid II phase of hydrogen selenide."

- [27] J. K. Cockcroft, A. N. Fitch: Z. Kristallogr. 193, 1-19 (1990), "The solid phases of deuterium sulphide by powder neutron diffraction."
- [28] R. E. Miller, G. E. Leroi: J. Chem. Phys. 49, 2789-2797 (1968), "Raman spectra of polycrystalline H₂S and D₂S."
- [29] S. Sasaki, S. Katoh, H. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (Suppl. 31-1), 17-19 (1992), "Elastic constants of a cubic crystal grown in a high-pressure diamond anvil cell."
- [30] P. G. Johannsen, W. Helle, W. B. Holzapfel: J. de Phys. (Paris) Colloq. 45, C8, 199-201 (1984), "Effect of pressure on Raman-spectra of solid HCl and HBr."
- [31] J. Straaten, I. F. Silvera: Phys. Rev. B 36, 9253-9262 (1987), "Vibrational mode frequencies, phase diagram, and optical transmission of solid hydrogen iodide to 25 GPa."
- [32] H. Shimizu, F. Ikuta: J. Phys. Soc. Jpn. 54, 2812-2815 (1985), "Pressure-induced phase transition in crystalline DCOOD by Raman scattering in the diamond cell."
- [33] K. Aoki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usaba, S. Fujiwara: J. Chem. Phys. 91, 2814-2817 (1989), "High-pressure Raman study of a one-dimensional hydrogen-bonded crystal of cyanoacetylene."
- [34] J. F. Mammone, S. K. Sharma, M. Nicol: J. Phys. Chem. 84, 3130-3134 (1980), "Raman spectra of methanol and ethanol at pressure up to 100 kbar."
- [35] H. Shimizu, Y. Nakamichi, S. Sasaki: J. Raman Spectrosc. 21, 703-704 (1990), "High-pressure Raman study of liquid and solid ethanol at pressures up to 17 GPa."
- [36] M. Gauthier, P. Pruzan, J. C. Chervin, J. M. Besson: Phys. Rev. B 37, 2102-2115 (1988), "Raman scattering study of ammonia up to 75 GPa: evidence for bond symmetrization at 60 GPa."
- [37] H. Shimizu, H. Murashima, S. Sasaki: J. Chem. Phys. (to be published), "High-pressure Raman study of solid deuterium sulfide up to 17 GPa."

〔1992年6月26日受理〕

会 告

未来を拓く高圧力技術セミナーシリーズ(7) 講演会『高圧技術の食品への応用』

【主 催】日本高圧力学会・熊本県工業技術センター

【日 時】1992年11月17日(火)午後1時から

【会 場】熊本県工業技術センター会議室

熊本市東町3丁目11番38号

☎(096)368-2101/FAX(096)369-1938

▷プログラム<

1. 生物分野への高圧利用の可能性を探る
谷口吉弘(立命館大学理工)
2. 高圧処理による果実加工品の製造と将来
木村邦男(明治屋食品工場研究開発部)
3. 食品加圧生産機の実用化と今後の展望
堀恵一(三菱重工広島)
ー九州での加圧食品の取り組みー
1. 宮崎県からの報告
柚木崎千鶴子(宮崎県食品加工研究開発センター)
2. 熊本県からの報告

西村賢了(熊本県工業技術センター)

3. 総合討論 司会 小林弘昌(九州東海大)

【参加費(仮)】主催学会会員4000円、教育研究機関
会員3000円、学生会員1000円、一般5000円、一般学生
1500円

【参加申込み締め切り】1992年10月16日

【申込み方法】葉書またはFAXにて“高圧力技術セ
ミナーシリーズ(7)”と題記し、①氏名、②勤務先、
③住所、④TEL, FAX番号、⑤会員資格、を明記し
下記宛にお申込み下さい。当日会場でも受け付けます。【送金方法】郵便振替『京都8-48066 日本高圧力学
会』、または銀行振込『富士銀行出町支店普通預金43
7-14092196 日本高圧力学会』

【申し込み先】☎606 京都市左京区下鴨森本町15

(財)生産開発科学研究所内 日本高圧力学会

☎(075)721-0376/FAX(075)723-9629