

水には2種類の液体があった！

～トレハロース水溶液の可逆な液体-液体転移の直接観測～

配布日時：2022年2月10日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) は、トレハロース水溶液の低温・高圧下での体積測定を行い、溶媒水の可逆な液体-液体転移の直接観測に成功しました。この結果は、水には低温で異なる2つの液体状態が存在することの実験的証拠であり、水の低温での不思議な性質 (例えば、4°Cで密度が極大になる現象など) の解明に繋がることが期待されます。

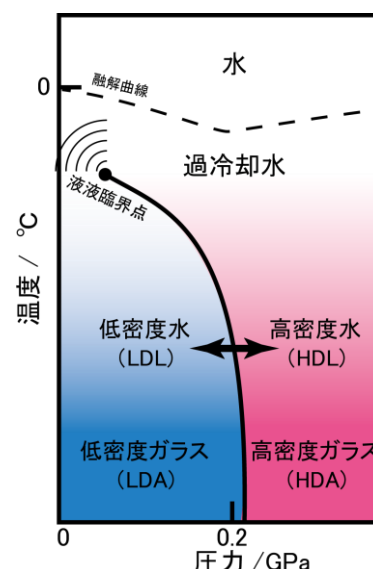
2. 通常、物質を冷却するとその体積は小さくなります。しかし、水を冷やしていくと、約4°Cを境にその体積の変化は収縮から膨張に転じます。この水の不思議な振る舞いは400年以上前から知られていましたが、現在でも明確な科学的説明はなされていません。最近の過冷却水やガラス状態の水の研究から、水には低温に密度の異なる2つの液体状態が存在する可能性が指摘され (図)、水の不思議な振る舞いと関係していると考えられています。理論上2つの水は可逆的に不連続な転移をすることが考えられています。しかし、低温の水がすぐに結晶化してしまうために実験的にこれを証明することは難しく、これまで直接観測されることはありませんでした。

3. 今回、NIMS 先端材料解析研究拠点の鈴木芳治主幹研究員は、低濃度トレハロース (糖の一種) 水溶液ガラス (0.020 モル分率：溶質分子1個に対し水分子49個) を用いることで、広い温度・圧力領域での低密度状態と高密度状態間の転移 (ポリアモルフィック転移：図中の両方向矢印) の観測を可能にし、低密度と高密度の液体状態の存在の実証とそれらの間の転移の直接観測に成功しました。圧力変化によるトレハロース水溶液ガラスの体積変化からポリアモルフィック転移とガラス転移の関係が求められ、低密度状態と高密度状態のトレハロース水溶液が高粘性の液体として存在する温度・圧力領域が決定されました。その結果、140K (-133°C) 以上で観測される可逆なポリアモルフィック転移が液体-液体転移であることが明らかになりました。本研究では、低密度の液体が160K (-113°C) 付近まで安定に存在することが初めて確認され、低密度状態から高密度状態への液体-液体転移が初めて観測されたこととなります。

4. 低温・高圧下で確認された2つの水の影響は、室温・1気圧の水だけでなく水溶液の物性や構造にも及んでいると考えられます。もし2つの水の制御が可能になれば、水溶液や生体分子などの構造や機能を制御できる可能性があります。今後は、2つの水と物質との関係を明らかにし、低温の水に関係する分野 (例えば、溶液化学、低温生物学、気象学、食品工学、環境学など) への応用を目指します。

5. 本研究は、日本学術振興会 科学研究費補助金 20K03888 の一環として行われました。

6. 本研究成果は、米国科学アカデミー紀要(PNAS)誌で2022年1月25日にオンラインで公開されました。



図：過冷却水の状態図

研究の背景

水は我々にとって最も身近な液体であり、生命活動だけでなく、地球環境、化学工業、農業などのあらゆる分野で欠かせない物質です。しかし、普通の液体には見られない水の低温での不思議な振る舞い（例えば、4°Cでの密度極大）は、科学的にまだ理解されていません。最近の過冷却水やガラス状態の水⁽¹⁾の研究から、水には低温に密度の異なる2つの水が存在すること（水のポリアモルフィズム⁽²⁾）が指摘され（図1参照）、この水のポリアモルフィズムは水のおもしろい振る舞いと関係していると考えられています。水のポリアモルフィズムを実験的に検証し、水の特異性を科学的に理解することは、水に関わるあらゆる分野で重要な意味を持ちます。

図1に示すように、水の過冷却温度領域には密度の異なる2つのガラス状態が存在します（歴史的経緯からこれらは低密度アモルファス氷（LDA）と高密度アモルファス氷（HDA）と呼ばれています。最近の研究で、これらは液体状態に関係したガラス状態の水であることが明らかになりました）。LDAは低圧側に、HDAは高圧側に存在します。LDAとHDAは互いに見かけ上不連続な転移（ポリアモルフィック転移⁽³⁾）をし、LDAとHDAは独立した相であることを示唆しています。しかし、LDA-HDA転移は非平衡状態で起こるため、その不連続性の真偽は今も議論されています。LDAとHDAは異なるガラス転移温度を持ち、温度を上げるとそれぞれ異なる液体、低密度水（LDL）と高密度水（HDL）、になる（緑色両方向矢印）ことも実験的に示されています。理論や計算機実験では、LDA-HDA転移と同様にLDL-HDL間で不連続な液体-液体転移⁽⁴⁾（LLT；赤色両方向矢印）が起こることが期待されています。しかし、実際の実験では、図1の灰色の領域で純水はすぐに結晶化するために液体状態を保持した実験は難しく、LDL-HDL間の液体-液体転移を直接観測することは非常に困難でした。特にLDLは非常に結晶化し易く、これまでにLDLからHDLへの液体-液体転移は観測されていません。そのため、2つの水や液体-液体転移の存在の証明が水の大きな研究テーマになっていました。

本研究は、水溶液を利用して水の結晶化を避けることで、水の可逆な液体-液体転移の直接観測に取り組んだ研究です。

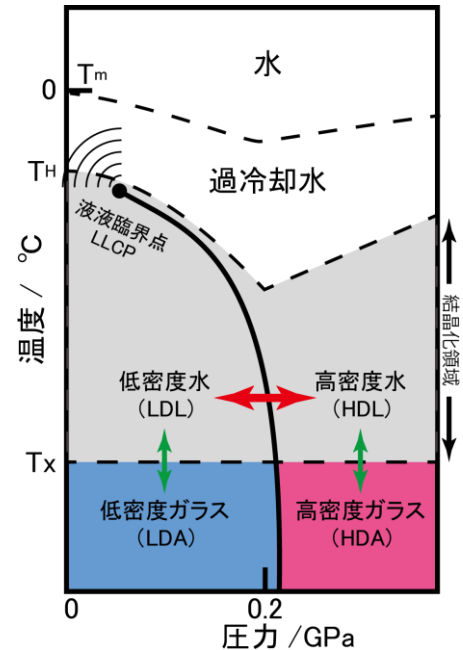


図1：水とガラス状態の水の状態図。
1 GPa=1 万気圧。1 気圧はほぼ温度軸上。
 T_m は融解温度。 T_H は均質核形成温度。 T_x はガラスの結晶化温度。赤色矢印は液体-液体転移（LLT）、緑色矢印はガラス転移。

研究内容と成果

本研究では、ガラス状態の水の結晶化温度 (T_x) を引き上げて、 T_x 直下に液体として存在する領域を広げて液体-液体転移の観測を可能にするために、低濃度トレハロース水溶液ガラスを用いました。そして、圧力変化によるトレハロース水溶液ガラスの体積変化の測定から、液体-液体転移を含むポリアモルフィック転移とガラス転移の関係が求められました。ポリアモルフィック転移圧力とガラス転移圧力の温度依存性、および示差走査熱量測定によるガラス転移温度測定の結果から、トレハロース水溶液の低密度液体状態と高密度液体状態がそれぞれ存在する温度-圧力領域が決定され、140K (-133°C) 以上で観測される可逆なポリアモルフィック転移が液体-液体転移であることが明らかになりました。

低濃度トレハロース水溶液ガラスは、室温で加圧した水溶液を急冷してガラス化する方法を用いて作成されました。通常、低濃度の水溶液を1気圧で冷却させると、溶媒水は結晶氷と高濃度の水溶液に相分離（偏析）してしまうため（図2）、溶質が均一に分散したガラスになりません。また、水溶液のポリアモルフィック転移は低濃度領域で観測されるため、偏析させずに低濃度水溶液をガラス化する必要があります。本研究では、室温で0.3GPaに加圧した水溶液を77Kに冷却すること（高圧液体冷却ガラス化法：PLCV法）で、0.015~0.025モル分率のトレハロース水溶液ガラスを作りました。PLCV法で作られた水溶液ガラスはHDA様の溶媒水に溶質が均一に分散した高密度水溶液ガラスであることが判っています（図2の写真）。このトレハロース水溶液ガラスの1気圧での結晶化温度は160K (-113°C) 付近であり、純水のLDAの結晶化温度（約136K (-137°C)）よりも20K以上も高く、広い温度・圧力領域でのポリアモルフィック転移の観測が可能になります。

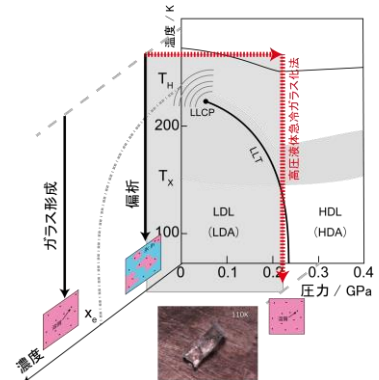


図2：低濃度水溶液のガラス化。写真は0.023モル分率の高密度トレハロース水溶液ガラス。

高密度トレハロース水溶液ガラスは、159K (-114°C) で減圧させると $P_{HtoL} \approx 0.13$ GPa で急激に体積が増加し低密度状態に転移します（図3の青の曲線）。この低密度状態の溶液は、同じ温度で加圧させると P_{LtoH} より少し高い圧力の $P_{LtoH} \approx 0.14$ GPa で急激に体積が縮小し、ヒステリシスを伴って元の高密度状態に戻ります（図3の赤の曲線）。X線回折測定とラマン散乱測定から、高密度水溶液ガラスと低密度水溶液ガラスにおける溶媒（水）の状態はそれぞれ純水のHDAとLDAに関係しており、減圧過程と加圧過程で観測される大きな体積変化は純水のLDA-HDA転移に関したポリアモルフィック転移に相当します。トレハロース水溶液のポリアモルフィック転移は温度に依存します。159Kから温度を下げると、減圧時のポリアモルフィック転移圧力、 P_{HtoL} （図4の青点）、は低圧側に、加圧時のポリアモルフィック転移圧力、 P_{LtoH} （図4の赤点）、は高圧側にシフトしました。そして、 P_{LtoH} の温度依存性は140K付近で折れ曲がり（図4の赤の破

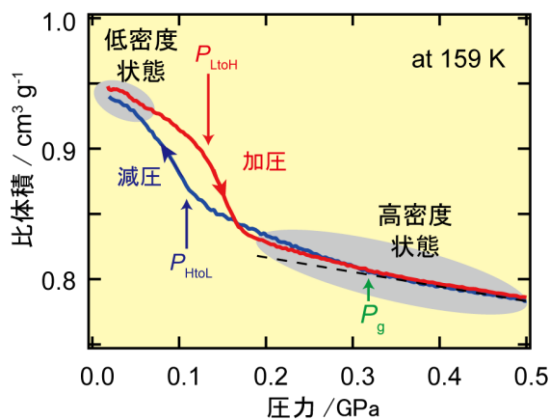


図3：トレハロース水溶液(0.020モル分率)の159Kでの圧力誘起液体-液体転移。

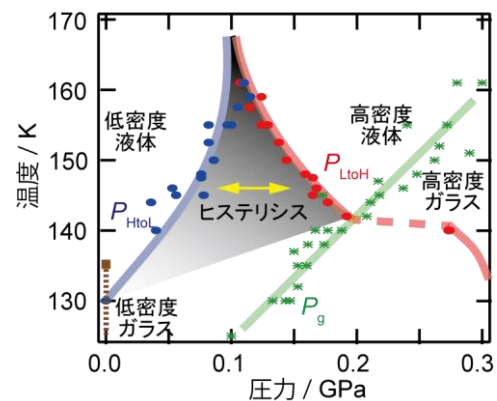


図4：トレハロース水溶液(0.020モル分率)の圧力-温度相図。

線)があり、140K以下では圧力変化に対してポリアモルフィック転移の遅延があることがわかりました。

一方、減圧時の高密度水溶液ガラスの体積変化(図3の青)は、 P_g 以下で傾きが大きくなります。この傾きの変化は、 P_g で高密度水溶液ガラスが柔らかくなり、ガラスから液体に変化したことを意味します。高密度水溶液ガラスのガラス転移圧力、 P_g (図4の緑点)は、温度が下がると低圧側にシフトします。これは、図4の P_g 線の左側の領域に存在する高密度状態は液体であり、右側の領域に存在する高密度状態はガラスであることを示しています。そして、 P_g 線は P_{LtoH} 線と140K付近で交差し(図4)、高密度状態の試料がガラス状態へ変化したことが加圧時に観測されたポリアモルフィック転移の遅延の原因であることが明らかになりました。

低密度トレハロース水溶液ガラスの1気圧のガラス転移温度は示差走査熱量測定によって123~135K(-150~-138°C)であることがわかりました。過去の計算機実験結果が示すLDA(純水)のガラス転移温度の圧力依存性と他の低密度水溶液ガラスの高温領域での状態変化の観測から、140K(-133°C)以上の低圧領域にある低密度トレハロース水溶液は高粘性の液体であることが判断できます。これは、160K(-113°C)付近まで低密度状態の液体が結晶化せずに安定して存在していることを示しています。

以上の測定により、低密度と高密度のトレハロース水溶液が液体状態として存在する温度・圧力領域が決定され、両者の液体状態の領域で観測されるポリアモルフィック転移(図3)が液体-液体転移であることが明らかになりました。この液体-液体転移は圧力ヒステリシスを持ち、温度の上昇とともに狭くなります。(図4)これはエーレンフェストによる1次相転移⁶⁾の特徴であり、観測された液体-液体転移が不連続な相転移であることを強く示唆しています。また、低密度状態と高密度状態の相境界の位置の濃度依存性から計算した純水の境界線の位置と理論から予想される純水のLDAとHDAの境界線の位置の一致が示されました。これは、低濃度トレハロース水溶液の液体-液体転移はバルクの水の液体-液体転移と関係していることが示しています。

本研究で、圧力誘起によるトレハロース水溶液の可逆な液体-液体転移が確認されました。特に低密度状態から高密度状態への液体-液体転移は初めての観測になります。この結果は水に2つの液体状態が存在することを示しています。

今後の展開

本研究成果は、2つの液体の相境界の終端に液液臨界点(LLCP)が存在する可能性も強く示唆しています。もし、LLCPの存在が証明されれば、LLCP近傍に発生する2つの水の揺らぎ(図1のLLCPの波紋)が低温・1気圧の水の奇妙な振る舞いに関係しているかもしれません。今後は、この関係を明らかにすることを目指します。

また、2つの水の存在の影響は純水だけでなく水溶液の構造や機能にも及ぶはずですが、しかし、水溶液のポリアモルフィズム研究はまだ初期段階であり、2つの水(LDLとHDL)と物質との関係(例えば、2つの水に対する物質の溶解度の違いや物質による2つの水の安定性への影響など)はほとんどわかっていません。今後は、2つの水と物質の関係の理解を進め、水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用、例えば細胞や食品の凍結保存技術や凍結試料の解凍技術への応用など、を目指します。

掲載論文

題目: Direct observation of reversible liquid-liquid transition in a trehalose aqueous solution.

著者: Yoshiharu Suzuki

雑誌: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)

掲載日時: 2022年1月25日

用語解説

(1) ガラス状態の水:

水には2つのガラス状態が存在します。歴史的経緯から、これらは低密度アモルファス氷(low-density amorph: LDA)と高密度アモルファス氷(high-density amorph: HDA)と呼ばれていますが、最近の研究

で LDA と HDA はそれぞれ低圧の水と高圧の水のガラス状態であることが明らかになりました。LDA と HDA は異なるガラス転移温度を持ち、昇温すると LDA は低密度液体 (low-density liquid: LDL) に、HDA は高密度液体 (high-density liquid: HDL) になります。

(2) ポリアモルフィズム：

単一組成に少なくとも2つ以上の乱れた構造(状態)がある現象。結晶のポリモルフィズムの対語。水はポリアモルフィズムを示す代表的な物質です。

(3) ポリアモルフィック転移：

2つの異なる乱れた状態間の相転移のこと。水のポリアモルフィック転移はガラス転移温度以下で起こる LDA-HDA 転移とガラス転移温度以上で起こる LDL-HDL 転移(液体-液体転移)があります。液体-液体転移の不連続性が、2つの液体が独立した相であることを示します。

(4) 液体-液体転移

異なる液体状態間の相転移 (liquid-liquid transition: LLT)。ここでは、低密度水 (low-density liquid: LDL) と高密度水 (high-density liquid: HDL) 間の相転移を示します。

(5) エーレンフェストの1次相転移

エーレンフェストによって提案された相転移の種類の分類法。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 電子顕微鏡グループ

主幹研究員 鈴木芳治(すずきよしはる)

E-mail: suzuki.yoshiharu@nims.go.jp

TEL: 029-860-4877

URL: https://www.nims.go.jp/water/j_index.html

<https://www.nims.go.jp/chikara/column/icewater.html>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp