

連載解説 「水素の話」⑤

液-液臨界点による「水の不思議」の解釈

Explanation of “the Mysteries of Water” by a Liquid-Liquid Critical Point

三島 修

Osamu MISHIMA

According to the liquid-liquid critical point hypothesis of water, liquid water separates into low- and high-density liquid phases at low temperature and high pressure, and these liquid phases become the known low- and high-density amorphous ices below their glass transition temperatures. An accumulation of experimental and theoretical results seems to support this hypothesis, and this hypothesis may virtually explain “the mysteries of water” including the density maximum at 277 K. Aqueous solutions and the confined water appear to be readily interpreted on the hypothesis. [polyamorphism, amorphous ice, liquid-liquid phase transition, second critical point, aqueous solution, phase separation]

1. はじめに

水は特異な性質を持つ不思議な液体とされてきた。なかでも 4°C 密度極大は有名である。普通、液体の温度を下げると、その体積は熱収縮する。水の場合、温度が下がると水分子間の水素結合が次第に強くなり、分子配置が水のように正四面体に近づくため、水の体積は膨らむ。この密度異常の他にも、低温での比熱の発散、圧縮率の発散、粘性率の異常などが知られている。これら全ての性質を水素結合の強度で理解することは容易ではない。

一方で、モデルによる説明もある。水の二状態混合モデルは、既に 19 世紀末には考えられた。他にも均質モデル、パーコレーション・モデルなどが提案されて研究されたが、どれも定性的であり、多くの人が納得するモデルはなかった。

水は、数ミクロンの水滴であれば、氷点以下に過冷却されても結晶化しにくい。このことを利用して、1970 年代、1 気圧 235 K 付近まで過冷却水の実験が行われた。その結果、更に数度低い 228 K 付近で水の比熱、圧縮率、体積膨張率が無限に発散する傾向が示された[1]。つまり、過冷却水の体積とエントロピーがこの温度付近で揺らいで、液体状態に異変の起きることを暗示した。

2. 「高密度アモルファス氷の発見」および「液-液臨界点仮説の提唱と発展」

1984 年、氷の結晶の「圧力融解」が 77 K で試された。この実験で、それまでの「水蒸気の蒸着」や「水の超急冷」で作られた低密度のアモルファス氷 (low-density amorphous ice: LDA) とは別種の高密度のアモルファス氷 (high-density amorphous ice: HDA) が見つかった[2] (Fig. 1)。更に LDA と HDA の間の急な一次相転移に見える相互変化が見つかった[3, 4] (Fig. 2)。このときの密度の変化は約 20% である。無秩序な構造の不連続性は後にポリアモルフィズムと呼ばれるようになった。

1992 年、Poole らは 228 K 付近の過冷却水のシミュレーションを行い、その結果を説明するために「水を低温高圧の過冷却状態にすると、液-液臨界点があり、これより低い温度で低密度水と高密度水に相分離する」という液-液臨界点仮説を提案した[5] (Fig. 1)。LDA と HDA はそれぞれ低密度水 (low-density liquid: LDL) と高密度水 (high-density liquid: HDL) のガラス状態であり、臨界点温度以上の水は LDL と HDL の超臨界状態になる。つまり、観測された急な LDA-HDA 転移は高温で LDL-HDL 転移になり、臨界点で転移は消えると考えた。臨界点周辺の水の状態の揺らぎで、複雑な水の性質を統一的

〒305-0044 つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 ナノ物質ラボ

Advanced Nano Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044

Electronic address: Mishima.osamu@nims.go.jp

に説明する。液-液臨界点は第二臨界点とも呼ばれる。第一臨界点は水蒸気と水の間の気-液臨界点である。「二つの液相」という考えは、シミュレーション結果と「2種類のガラス（アモルファス氷）がある」という実験事実に基づいている。即ちこの仮説では、高温の安定な液体状態だけでなく、低温の準安定な過冷却状態やガラス状態が考慮されている（Fig. 1）。

HDA の発見から 23 年、仮説の提唱から 15 年たつ。この間、水とアモルファス氷の関係や臨界点仮説の賛否の議論が徐々に深まっていった。過冷却水が結晶化してしまうため、液-液臨界点を実験で直接観察できない。そこで、アモルファス氷の実験で仮説の妥当性が調べられた。しかし研究者間でアモルファス氷の理解の仕方が異なり、同じ実験結果で

もその解釈や結論が研究者によって全く違うという混乱が生じた。このことはポリアモルフィズム研究が、概念も定義も未発達な萌芽期にあることを表している。今も賛否両論の未解決問題が残っているが、HDA は微結晶でなくアモルファスであること、液体の水に似た構造をしていること、アモルファス氷は「LDA ファミリー」と「HDA ファミリー」の二種類に大別できること、そしてこの二種類が不連続な関係であることを、実験結果や理論研究の蓄積とともに、多くの研究者が考えるようになってきた。また、液体の水は低温で LDA 相と HDA 相に分離していく傾向があり、一気圧で急冷すると LDA が、2 千気圧以上で急冷すると HDA ができることもわかってきた。研究の進展とともに、仮説を間接的に支持する研究結果が増えてきた[6]。

これらのことから、「液-液臨界点仮説が 100% 正しい」とは厳密な直接証拠のない現時点で明言はできないけれど、仮説はかなりもっともらしいことが次第にはっきりとしてきた。これを裏付けるように、水の議題は初期の水の圧力誘起アモルファス化の議論から、アモルファス-アモルファス転移、液-液転移、液-液臨界点の議論へと大まかに推移している。つい最近では、臨界点理論のスケーリング関数を使って低温の水の性質をどれほど定量的に説明できるかが議論されている。

水溶液や界面の水でも、この仮説の妥当性、整合性を確かめる研究が始まっている。これまで「水は均質で様な状態だ」とされ、その上で「溶質が周囲の水の構造を変える」という束縛水（水和水）が主に議論されてきた。「通常の水は LDL と HDL が揺らぐ超臨界状態であり、LDL または HDL へ溶質が溶ける、あるいは、それぞれの水が壁に接する」という新しい視点で水溶液や界面の水を容易に説明できるかどうかに興味に移り始めている。

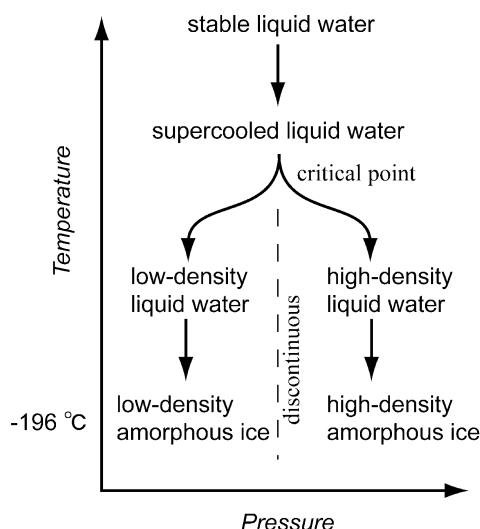


Fig. 1. An illustration of the relationship among liquid water, supercooled water, amorphous ice and a critical point under pressure.

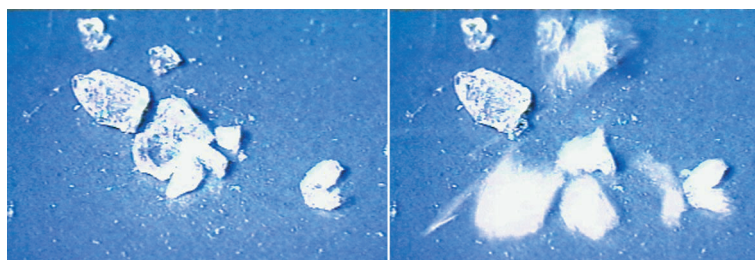


Fig. 2. The quick HDA-to-LDA transition around 120 K during warming of HDA at atmospheric pressure. The HDA ice, located in the center of the left panel, changes to LDA with a rapid increase in volume (right panel). (<http://www.nims.go.jp/water/>)

3. 水の液-液臨界点と状態方程式

臨界点は圧力温度相図上の一点であるが、その影響は周りの広い圧力温度に及ぶ。系の静的・動的性質は臨界点の近くで大きく変化し、臨界点から離れるほど変化は小さくなる。臨界点のごく近傍の性質はユニバーサル・スケーリング関数で表される。Fuentevilla and Anisimov[7, 8] は、一般的な3次元イジング模型のスケーリング関数を圧力と温度の関数として表し、オーダー・パラメータを密度とエントロピーの線型結合として、液-液臨界点周辺の水の状態方程式を計算した。臨界点の圧力と温度など、水に固有のいくつかの定数だけを与えれば、水の密度、エントロピー、比熱、圧縮率、膨張率が一意的に決定される。彼らはスケーリング関数で決まる値が過冷却水の実験値と同じになるように臨界点位置とその他の値を決めた。27 MPa, 232 K あたりに臨界点があるとして計算した水の性質は、全体として実験データに非常に良く合う。つまり、これまでに提案された他の水の状態方程式と比較して、このスケーリング関数で水の特異性は驚くほど良く表わされるのである。理論値と実験データが細部まで完璧に一致したわけではないが、過冷却水の実験誤差や臨界点のバックグラウンドの影響を考慮すると、水の多くの複雑な性質を普遍的なスケーリング関数でほぼ正確に表せるように思える。そしてこのことは、水に液-液臨界点が存在することを意味する。

4. 水溶液

水の液-液臨界点は水溶液の理解にも影響する。Chatterjee and Debenedetti[9] は「溶媒がポリアモルフィズを示せば、溶質の添加で溶液が相分離する」ことを理論的に示した。これは、溶媒構造のポリアモルフィズムに起因した、溶質濃度の低いところで起きる相分離である。この理論予想は、水溶液化学だけでなく、テルル合金溶液やアルカリで修飾されたシリケートガラスなど、無機化学や地球化学の溶液・ガラスにも含蓄がある。

「低濃度の電解質水溶液が低温で相分離する」という議論は、40年前の Angell and Sare[10] の提案に始まる。これを調べる実験は水溶液の結晶化を避けるため主に水溶液ガラスを使って行われた[11]。そして LiCl 水溶液ガラスの実験は、1 気圧低温で LDA-HDA の相分離がこのガラスで起きていること

を示唆した[12]。しかし、「非平衡状態であるガラスの実験では熱力学的な相分離を厳密に証明することはできない」という批判があった。高圧・水溶液・乳化の三条件を組み合わせると過冷却液体の結晶化が起きにくい。このことを利用して実験が行われ、LiCl 水溶液の相分離が水のポリアモルフィズムに起因して起きることが最近になって示された[13, 14] (Fig. 3)。

LiCl 水溶液の結果を一般化することができれば、「1 気圧で塩水を冷すと、塩分の薄い LDL と塩分の濃い HDL に相分離する」ことになり、塩の溶媒は

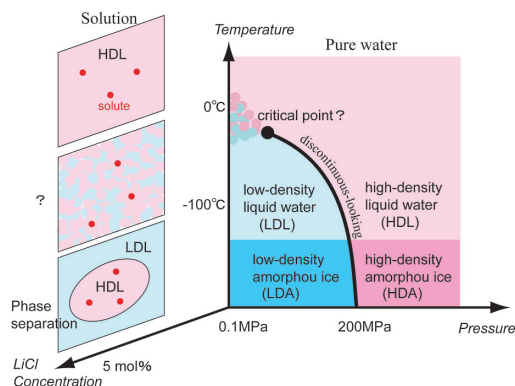


Fig. 3. An illustration of the pressure-temperature-concentration phase diagram of salted water, showing the phase separation of the solution at atmospheric pressure.

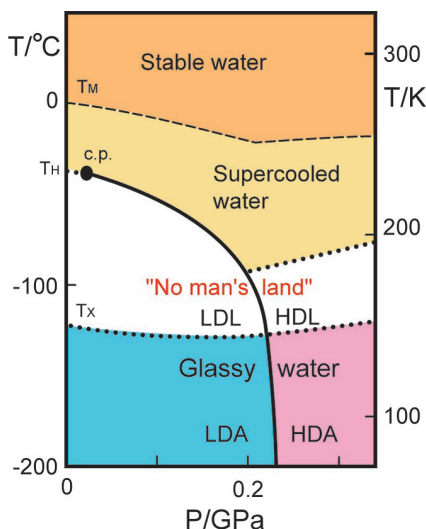


Fig. 4. The proposed pressure-temperature phase diagram of liquid water. The liquid crystallizes easily in the "no man's land".

HDL となる。言い換えれば、塩が溶けた HDL の圧力や温度を変えると、その中に塩のない LDL ができる。LDL は氷 Ih 相（または Ic 相）に結晶化しやすいので、そのまま直ぐに真水の氷ができる。したがって、LDL-HDL 相分離の位置は「氷の結晶が HDL の塩水から（均質）核発生するあたりにある」と推測される。

塩水を使って LDL-HDL の相分離が起きる位置を予想できたが、塩分濃度を低くして純水に外挿すれば、純水の LDL-HDL 転移位置が類推できる。こうして、水の LDL-HDL 転移は水から氷が（均質）核発生するあたりで起きると考えられた[13]。この類推と臨界点理論[7]で予想された臨界点位置から、Fig. 4 に示される純水の相図が考えられる。

一方、アルゴン原子などの疎水性溶質は低温の LDL によく溶けると理論は予測する[15]。LDL の無秩序構造が氷 I の結晶構造に比較的似ていることから、低温の疎水性ガス周辺の水溶液の構造は、乱れたクラスレート構造に似ているのであろう。この疎水性溶質が少し溶けた LDL を加熱もしくは圧縮すれば、そこで安定な HDL が溶質を含まない状態で相分離すると考えられている[9]。

疎水基と親水基の両方を持つ溶質は、LDL と HDL を分離して保持する作用が想像される[16]。そうすると疎水性相互作用とは「疎水基が同じ LDL に溶けること」かもしれないが、LDL や HDL の中で溶質の周りに更に水和構造があるのかどうかは不明である。水溶液の性質を水のポリアモルフィズムで見直すことはこれからの課題である。

5. 界面の水

バイオ技術とナノ技術の融合を図る分野では、界面の水に関心が持たれ始めている。低密度の水の結晶が親水性のシリカガラスに接すると、界面からナノ・スケール領域では HDL 様の高密度の水になることが実験で示されている[17]。同様に超親水性の二酸化チタン表面の水も HDL 様かも知れない。室温の疎水性表面では、そこからオングストローム・スケール領域で水が低密度になることが指摘されている[18]、まだ界面の水については不明な点が多い。

6. 生体物質

生物の水は水溶液と界面の水に関係する。水を含む蛋白質や DNA を一気圧で冷却すると、220 K あたりでガラス化のような変化が観測される。これを生体分子周辺の動きの速い HDL 様の水から動きの遅い LDL 様の水に変化するためと解釈することができる[19]。因みに、シリカのナノサイズの細孔に入った水は結晶化しないので、これを使った冷却実験が行われ、HDL から LDL への連続的な変化が観測された。変化の開始を示す約 280 K での水の密度極大と、終了を示す約 210 K での密度極小が観測されている[20]。

LDL は比較的結晶化しやすい。一気圧室温の HDL 様の水を冷却して LDL 状態をへて LDA にガラス化させるよりも、高圧下で HDL を冷却して HDA にガラス化させるほうが容易である (Fig. 3)。実際に、高圧のヘリウム・ガス中で蛋白質の結晶を液体窒素温度に急速冷却して、この蛋白質を HDA に閉じ込めることで低温下に固定し、その構造解析に成功した例がある[21]。これは水のポリアモルフィズム現象の最初の応用例と思われる。微小な試料を超急冷するという制限はあるが、生体物質や食品の冷凍を高圧下で行うなどして HDA にガラス化させることは応用上興味深い。

7. おわりに

ボイルの法則とシャルルの法則は、「質点の等速直線運動」という理想気体の状態方程式で理解された。次に、「点の大きさ」と「2点間のポテンシャル（即ち、力）」を考えて、気体と液体のファン・デル・ワールスの状態方程式が作られ、これは臨界点のスケールリング則で精密化された。現在、「点の形状」からくる「複雑なポテンシャル」を考えることで複数の液相を持つ状態方程式が作られ、さらにスケールリング則が液-液臨界点に応用されようとしている。

水分子の形は分子間のポテンシャルを複雑にし、このために液-液相転移とその臨界点が生じる。そして、この臨界点の水の特異な性質の原因であることが少しずつ分かってきた。これまでの純水や水溶液・界面の水の研究で、ここに挙げた例に限れば臨界点仮説は支持されていると思われる。本当に水に臨界点があるのかどうかは今後の研究に待つところ

が多く、繰り返し追試がなされることで次第に明らかにされよう。少なくとも、純水の HDA と LDA は事実上区別でき、それらが低温で相互に一見不連続に転移することは確かである。また、水に低温での相分離傾向があることも確かである。

水の性質を知るには、これまでは実験を行うかシミュレーションを行う必要があった。これからは、スケーリング関数の計算によって臨界点周辺の状態を定量的に予言できるのかも知れない。水溶液など多く分野でのこの理論の応用が期待される。

気-液臨界点と同様に、液-液臨界点も圧力が係わる現象である。ポリアモルフィズムはアモルファス氷でそれまでになく明瞭に現れ、このことが水の理論・実験グループの興味を引いた。その結果、水を液-液相転移とその臨界点で理解しようとする研究の流れが生まれた。更にこの流れが発展していく中で、純粋物質の液-液相転移の研究が加速し、アモルファス・液体像が大きく変わってきた。液体の理解は、気体と結晶の理解に比べ大きく遅れているが、今後ポリアモルフィズムの視点で液体・ガラスの基礎的理解が進めば、無秩序構造の違いを利用した応用が可能になるかもしれない。

参考文献

- [1] C.A. Angell: in *Water*, ed. F. Franks (Plenum, New York, 1982), Vo7. 1, Chap. 1, pp. 1-81.
- [2] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: *Nature*, **310**, 393 (1984).
- [3] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: *Nature*, **314**, 76 (1985).
- [4] O. Mishima: *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910 (1994).
- [5] P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley: *Nature*, **360**, 324 (1992).
- [6] P.G. Debenedetti: *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1669 (2003).
- [7] D.A. Fuentevilla, M.A. Anisimov: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 195702 (2006).
- [8] D.A. Fuentevilla, M.A. Anisimov: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 149904 (2007).
- [9] S. Chatterjee, P.G. Debenedetti: *J. Chem. Phys.*, **124**, 154503 (2006).
- [10] C.A. Angell, E.J. Sare: *J. Chem. Phys.*, **49**, 4713 (1968).
- [11] H. Kanno: *J. Phys. Chem.*, **91**, 1967 (1987).
- [12] Y. Suzuki, O. Mishima: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1322 (2000).
- [13] O. Mishima: *J. Chem. Phys.*, **123**, 154506 (2005).
- [14] O. Mishima: *J. Chem. Phys.*, **126**, 244507 (2007).
- [15] D. Paschek: *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 217802 (2005).
- [16] Y. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 357 (2001).
- [17] S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, A. Snigirev: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 205701 (2004).
- [18] M. Mezger, H. Reichert, S. Schoder, J. Okasinski, H. Schroder, H. Dosch, D. Palms, J. Ralston, V. Honkimaki: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 18401 (2006).
- [19] P. Kumar, Z. Yan, L. Xu, M.G. Mazza, S.V. Buldyrev, S.H. Chen, S. Sastry, H.E. Stanley: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 177802 (2006).
- [20] D. Liu, Y. Zhang, C.C. Chen, C.Y. Mou, P.H. Poole, S.H. Chen: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **104**, 9570 (2007).
- [21] C.U. Kim, R. Kapfer, S.M. Gruner: *Acta Cryst. D*, **61**, 881 (2005).

[2007 年 8 月 20 日受理]
© 2007 日本高圧学会

[2006 年度仁科記念賞受賞を記念して依頼した原稿]