水のポリアモルフィズムと今後の展望

Water polyamorphism and the foreseen perspective.

鈴木　芳治
Yoshiharu Suzuki

〒305-0044　茨城県つくば市並木１－１
独立行政法人　物質・材料研究機構
先端的共通技術部門　表界面構造・物性ユニット　ポリアモルフィズムグループ

Namiki1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
Polyamorphism Group,, Surface Physics and Structure Unit,
Advanced Key Technologies Division,, National Institute for Materials Science (NIMS)

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

要旨:　最近の水の研究で、低温の水には２つの液体が存在することがわかってきた。この「水のポリアモルフィズム」という考え方は、水の液－液相転移という新しい臨界現象と関係している。そして、この水の新しい概念は、今まで説明できなかった水の奇妙な振る舞い（例えば水の 4℃密度極大現象など）を解決する可能性を秘めている。また、この水の新しい考え方は水に関係する他の分野に展開されることが、今後期待される。

Keywords :　liquid water, polyamorphism, liquid-liquid phase transition, amorphous ice, liquid-liquid critical point

１．まえがき

ギリシャ時代の哲学者タレスが「万物の根源は水である」と唱えたように、古代から水は重要な物質として考えられてきた。そして、現代科学でも水は欠くことのできない物質の１つである。しかし、水は複雑液体と位置づけられ、未だにその本質は理解されていない。例えば、こおり水のコップの底の温度が約 4℃で、表面温度（0℃）より暖かい現象（図１）は身近に観測できる水の不思議の１つであり、やはりこの現象にも明快な説明は与えられていない。しかし、最近になって水には２つの液体状態が存在するという「水のポリアモルフィズム」の理解が進み、この考え方で水の不思議が説明できる可能性が出てきた。[1,2] 本稿は、水のポリアモルフィズムの解説を通し、この水に関する新しい概念の今後の展望について考えたい。

２．低温の水（H_2O）
～結晶氷、過冷却水、アモルファス氷～

台所で我々は、鍋から立ち登る水蒸気（気体）、蛇口から流れ出る水（液体）、冷凍庫で作られる氷（固体）を目にすることができる。このように、日常生活で水だけが３つの状態で観測できる物質である。通常、１気圧の水（H_2O）は０℃で氷になる。この氷は隣接する分子が４分子の六方晶の結晶（氷 I_h）であり、その構造には大きな空間があるため、その密度は非常に低い。氷の結晶構造は圧力と温度で変化し、少なくとも１２種類の結晶構造が存在する。（図２）このような H_2O の単一組成で複数の結晶構造を持つことを「氷のポリモルフィズム（氷の多形）」と呼んでいる。

水は融解温度（T_m）以下でも凍らずに、過冷却液体として存在することができる。しかし、この液体状態も自然核発生温度（T_H）以下では急速に結晶化してしまうが、核形成が起こるよりも十分に早く水を冷却することができれば、T_H 以下の温度でも瞬間的に液体状態が存在することが可能である。

水には結晶氷とは別の固体状態としてアモルファス氷（非晶質氷、ガラス状の水）が約 150K 以下で存在する。最初のアモルファス氷は 1935 年に気相蒸着法によって作製された。[3]1980 年には小さな水滴（液体）を超急冷することでもアモルファス氷が作られた。[4] 一方で、1984 年に三島等は氷 I_h を低温で加圧することでアモルファス氷を作製した。[5] このアモルファス氷は従来のアモルファス氷より 20%以上も密度が大きいため高密度アモルファス氷（high-density amorphous ice: HDA）と呼び、従来のアモルファス氷は低密度アモルファス氷（low-density amorphous ice: LDA）と呼んでいる。そして、興味深いことに、LDA と HDA は相互に見掛け上不連続な転移をし、その転移はヒステリシス

を持つことがわかった。[6,7]

LDA と HDA の詳細な構造は様々な手法で解析され[8-10]、LDA と HDA の局所構造は全く異なり、どちらも長距離秩序構造がないことが示されている。これらの局所構造の違いは水素結合で形成される水分子の４配位ユニットの幾何学的配置の違いで説明されている。LDA は隙間が大きい分子配置をとり（図２の左図）、クラスレートハイドレートの籠構造が歪んだような状態と考えられている。[11]一方、HDA は、高圧氷VIの構造のようなネットワークの隙間に互いが入り込んで隙間を互いに埋め合わせる配置（図２の右図）をとると考えられる。そして、その分子配置の四面体性は極端に歪んでいると考えられている。[10]

LDA と HDA は、昇温すると結晶化温度（T_x）で結晶化する。アモルファス氷の結晶化もカイネティックな現象であり、T_xの値は昇温速度などに依存する。[12] T_Hと T_xは圧力にも依存し、それを考慮して水の乱れた状態を図２にまとめた。水の乱れた状態は結晶化領域（図２の T_Hと T_xで挟まれた白い領域）で分断され、結晶化領域に存在する液体は急速に結晶化するために液体状態の観測は難しい。

通常、ガラス状態はガラス化する直前の液体の状態を反映している。これは、LDA と HDA を昇温するとそれぞれに対応する液体、低密度水（low-density liquid：LDL）と高密度水（high-density liquid：HDL）、に変化することを示唆している。このように、水には低温で２つの乱れた状態が存在する可能性が示唆され、この現象を「氷のポリモルフィズム」に倣って「水のポリアモルフィズム（水の多形）」と呼んでいる。

３．水の液－液相転移と液－液臨界点

水の過冷却温度領域に２種類のアモルファス氷が存在することは、液体論の上で非常に興味深い。もし結晶化領域に２つの液体（LDL と HDL）が存在し、且つ LDA-HDA 転移の本質が一次であるなら、室温の液体は圧力に対して連続なので、LDA と HDA の共存曲線は図２の赤い破線の内側で臨界点（CP）を持たなければならない。つまり、水には気－液臨界点とは別の第２の臨界点（液－液臨界点）が存在することになる。1992 年に Pool 等は計算機実験で水の液－液臨界点の存在の可能性を指摘し[13]、その根拠として２つのアモルファス氷の存在を挙げている。

しかし、２つの液体（LDL と HDL）の存在や液－液臨界点の場所を実験的に確認することは結晶化領域が存在するために難しい。そこで、仕方なく２つのアモルファス氷の観測から間接的に２つの液体の正体を探ることになるが、アモルファス氷の実験からも、水のポリアモルフィズムの正当性を示すことは簡単ではない。何故なら、アモルファス氷は常に非平衡状態下で観測されるからである。[14,15]つまり、アモルファス氷は高粘性のために圧力の変化に状態の変化が追従できず、その状態の変化の本質（氷 I_h のアモルファス化や LDA-HDA 転移の本質）が観測に現われないことがある。実際に、構造緩和に関係したガラスの圧力誘起緻密化現象は、しばしばポリアモルフィック転移と混同されることがある。[14]

残念ながら、まだ水の液－液臨界点の正確な位置は実験的に求められていない。[16] しかし、実験装置の工夫や斬新なアイデアで諸々の問題は回避され、これまでの実験結果[17]は、「水には低温に異なった２つの水が存在し、液－液臨界点が存在する」ことが確からしいことを示している。例えば、結晶化領域内で高圧氷IVの融解曲線が急激に折れ曲がることが観測された。[18]融解曲線は氷IVと液体のギブスのフリーエネルギー面の交線なので、氷IVの融解曲線の折れ曲りはその点で液体状態が劇的に変化していることを示唆している。[(注)] 一方で、計算機実験や理論も水のポリアモルフィズムの正当性を支持している。[19]

４．水のポリアモルフィズムの応用と展望

水に液－液臨界点があれば、臨界点周辺では液体の密度などの揺らぎは大きいはずである。そして、その揺らぎの影響が水の不思議を誘発しているのかもしれない。この揺らぎの研究から「水の不思議」が解き明かされるのも近いだろう。

この「臨界点付近の揺らぎ」や「低温での２つの水への相分離」のようなポリアモルフィズムのダナミックス（図３）は水を含んだ物質の機能や構造に複雑な影響を及ぼすはずである。最近になって水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用が始まっている。[20-22]塩水が凍結する時、結晶氷から溶質（塩）を排出して、高濃度の塩水と低濃度の結晶氷に分離する。この偏析現象が低温で水が２つに分離する現象と関係していることが徐々にわかってきた。[20,22]

水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用はまだ手探りの状態だが、物質と２つの水との相互作用を理解することができれば、水溶液化学の諸問題に新たな展開を与えることも可能かもしれない。例えば、物質に近接した水のミクロスコピックな状態を２つの水の状態に関係づけることで、界面や分子表面で起こるダイナミックな変化を高度に制御できるかもしれない。また、物質の水への溶解現象（水和現象）を物質の２つの水への溶解度の違いと関係づけることで、親水性と疎水性の水和現象を統一的に、そしてより簡潔に扱うことが可能になるかもしれない。

現時点では、水のポリアモルフィズムの基礎的な理解がされ始めたばかりで、まだ解決しなければならない問題も多い。ましてや、他分野への応用研究はその方向性や手法すら確立されていない。しかし、水は学際的な分野に関係していることから、水のポリアモル

フィズムが関係していると思われる分野は広く（図４）、その応用研究の重要性は高い。水のポリアモルフィズムの理解が進めば、各分野で行き詰っていた諸問題が打開でき、複雑な現象も簡素化できるかもしれない。水のポリアモルフィズムにはそれだけの可能性が潜在していると、私は思っている。

最後に、ポリアモルフィズムは水に限った現象ではなく、他の物質にも確認されている。[23-25] ポリアモルフィズムの概念は乱れた系（特にガラスや非晶質）の見方を大きく変革し、物質・材料分野での発展も大いに期待されるだけではなく、全く思いもよらない分野に展開される可能性があることも指摘しておく。

なお、我々が行なってきた水のポリアモルフィズムに関する研究は http://www.nims.go.jp/water/にまとめてある。また、多くの助言とデータの提供をして頂いた三島修氏には心から感謝します。

注釈：一次相転移はギブスのフリーエネルギーの一階微分が不連続になることで定義される。

文献

1. O. Mishima and H. E. Stanley: The relationship between liquid, supercooled and glassy water, Nature, **396**, 329 (1998).
2. P. G. Debenedetti: Supercooled and glassy water, J. Phys. Condens. Matter, **15**, R1669 (2003).
3. E. F. Burton and W. F. Oliver: The Crystal Structure of Ice at Low Temperatures, Proc. R. Soc. Lond. A, **153**, 166 (1935).
4. P. Brüggeller and E. Mayer: Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions, Nature, **288**, 569 (1980).
5. O. Mishima, L.D. Calvert and E. Whalley: 'Melting' ice I at 77K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids, Nature, **310**, 393 (1984).
6. O. Mishima, L.D. Calvert and E. Whalley: An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure, Nature, **314**, 76 (1985).
7. O. Mishima: Reversible first-order transition between two H_2O amorphs at ~0.2 GPa and ~135 K, J. Chem. Phys. **100**, 5910 (1994).
8. A.K. Soper and M.A. Ricci: Structure of high-density and low-density water, Phys. Rev. Lett. **84**, 2881 (2000).
9. J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, and D. T. Bowron: Structures of High and Low Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction, Phys. Rev. Lett. **88**, 225503 (2002).
10. Y. Suzuki, Y. Takasaki, Y. Tominaga and O. Mishima: Low-frequency Raman spectra of amorphous ices, Chem. Phys. Lett. **319**, 81 (2000).
11. M. Matsumoto: Why dose water expand when it cools? , Phys. Rev. Lett. **103,** 017801 (2009).
12. Y. Suzuki and O. Mishima: Raman study of the annealing effect of low-density glassy waters, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 3128 (2003).
13. P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann and H. E. Stanley: Phase behavior of metastable water, Nature **360**, 324 (1992).
14. Y. Suzuki and O. Mishima: Differences between pressure-induced densification of LiCl-H_2O glass and polyamorphic transition of H_2O, J. Phys. Condens. Matter **21**, 155105 (2009).
15. Y. Suzuki and Y. Tominaga: Polarized Raman spectroscopic study of relaxed high density amorphous ices under pressure, J. Chem. Phys. **133**, 164508 (2010).
16. O. Mishima: Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point, J. Chem. Phys. **133**, 144503 (2010).
17. 鈴木芳治: 水のポリアモルフィズムー実験による正当性の検証, 日本物理学会誌 61, **318** (2006).
18. O.Mishima and H.E.Stanley: Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water, Nature **392**, 164 (1998).
19. 例えば、M.J. Cuthbertson and P.H. Poole: Mixturelike behavior near a liquid-liquid phase transition in simulations of supercooled water, Phys. Rev. Lett. **106**, 115706 (2011).
20. Y. Suzuki and O. Mishima: Two distinct Raman profiles of glassy dilute LiCl solution, Phys. Rev. Lett. **85**, 1322 (2000).
21. O. Mishima: Phase separation in dilute LiCl-H_2O solution related to the polyamorphism of liquid water, J. Chem. Phys., **126**, 244507 (2007).
22. L. Le and V. Molinero: Nanophase segregation in supercooled aqueous solutions and their glasses driven by the polyamorphism of water, J. Phys. Chem. A, **115**, 5900 (2011).
23. S. Aasland and P.F. McMillan: Density-driven liquid-liquid phase separation in the system Al_2O_3-Y_2O_3, Nature **369**,633 (1994).
24. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata and K. Funakoshi: A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus, Nature **403**, 170 (2000).
25. H. Tanaka, R. Kurita and H. Mataki: Liquid-Liquid Transition in the Molecular Liquid Triphenyl Phosphite, Phys. Rev. Lett. **92**, 025701 (2004).

図表の解説

図１：コップの中のこおり水の温度。水の 4℃密度極大の一例。

図２：水、過冷却水、結晶氷、アモルファス氷の温度ー圧力状態図。LDA と HDA の領域に、それぞれの分子配置の模式図を示す。0.1GPa は 1000 気圧。HDA と高圧水の連続性と LDAーHDA 転移の不連続性が成り立つと、赤い破線で囲った内側に LDL と HDL に関係する液ー液臨界点（CP）が存在することになる。

図３:液ー液臨界点の揺らぎと液ー液相分離の模式図。

図４：水のポリアモルフィズムが関係する応用分野。

（本文は応用物理　80 巻 10 号　(2011)　p.890-893 に掲載したものである。）

図1
鈴木　芳治

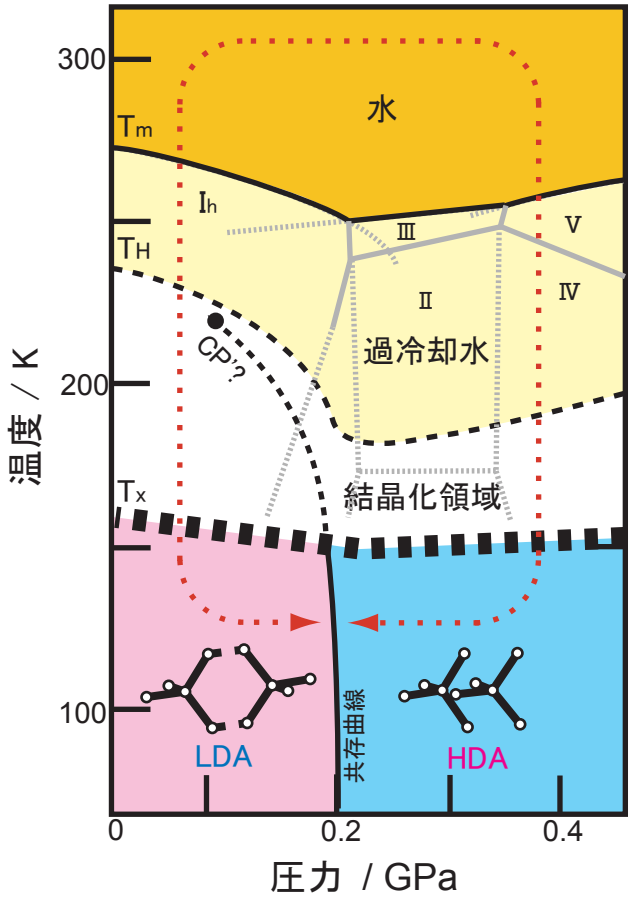
300
Tm
水
Ih
Ⅲ
Ⅴ
TH
Ⅱ
Ⅳ
過冷却水
CP?
200
Tx
結晶化領域
温度 / K
100
LDA
共存曲線
HDA
0
0.2
0.4
圧力 / GPa

図2
鈴木芳治

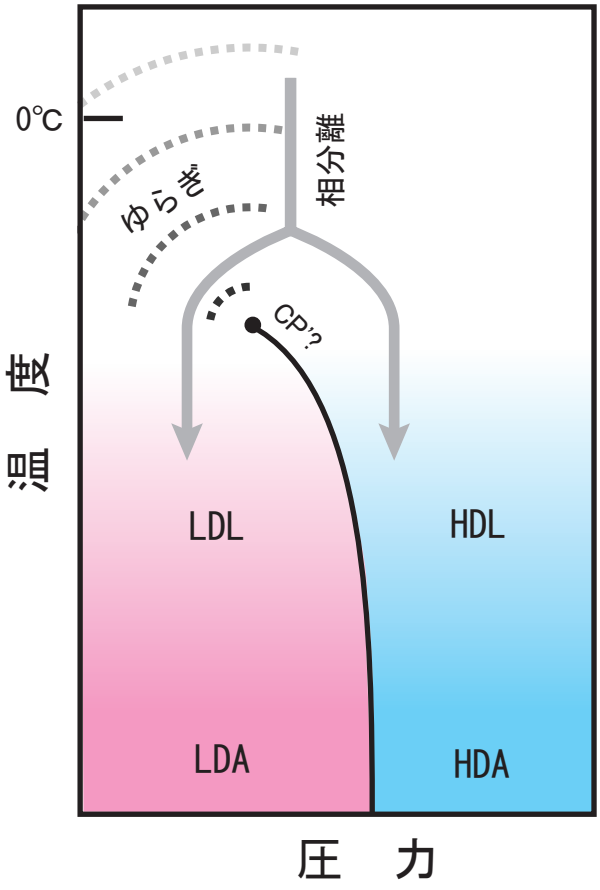

図3
鈴木芳治

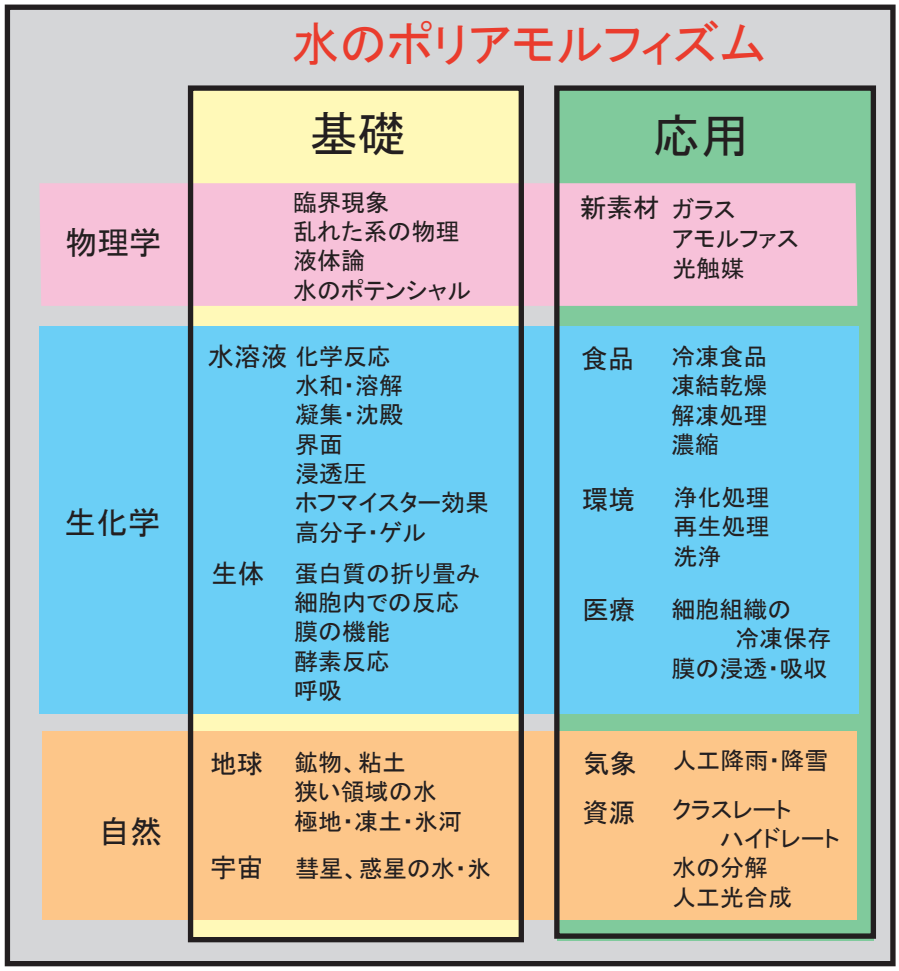
水のポリアモルフィズム
基礎
応用
物理学
臨界現象
乱れた系の物理
液体論
水のポテンシャル
新素材 ガラス
アモルファス
光触媒
生化学
水溶液 化学反応
水和・溶解
凝集・沈殿
界面
浸透圧
ホフマイスター効果
高分子・ゲル
生体 蛋白質の折り畳み
細胞内での反応
膜の機能
酵素反応
呼吸
食品 冷凍食品
凍結乾燥
解凍処理
濃縮
環境 浄化処理
再生処理
洗浄
医療 細胞組織の
冷凍保存
膜の浸透・吸収
自然
地球 鉱物、粘土
狭い領域の水
極地・凍土・氷河
宇宙 彗星、惑星の水・氷
気象 人工降雨・降雪
資源 クラスレート
ハイドレート
水の分解
人工光合成

図4
鈴木芳治