

水のポリアモルフィズム

－実験によるその正当性の検証－

鈴木 芳治

< (株) エフアール e-mail : yoshiharu@ice.email.ne.jp >

抄 録

水の過冷却温度領域には密度も局所構造も全く異なる2種類のアモルファス氷が存在する。最近の実験で、この2つのアモルファス氷が水の過冷却液体と熱力学的に関係しており、さらにアモルファス氷間の転移が一次の転移であるらしいことがわかってきた。このことは、水には2種の液体状態が存在すること(水のポリアモルフィズム)を示唆している。ここでは、水のポリアモルフィズムの考え方の正当性を示す最近の実験を中心に紹介するとともに、現在水のポリアモルフィズムを理解する上で抱えている問題点を議論する。

1. 初めに

1気圧で水 (H_2O) を冷却すると 0°C で結晶し、氷になる。この時の結晶構造は酸素原子の配置が四面体構造をとり、Hexagonal Ice (氷 Ih) と呼ばれる。水の結晶構造は圧力と温度の値を変えると氷 Ih 以外の結晶構造をとることが知られている。水の結晶構造は現在までに少なくとも13種類の構造が同定され、今後別の結晶構造が見つかる可能性がある。この様に H_2O の単一組成で複数の結晶構造が存在する現象を「氷のポリモルフィズム (氷の多形)」と呼んでいる。

最近、氷の多形現象と同じ様に、液体状態でも複数の状態が存在することが示唆されている^{1,2)}。水の場合、過冷却領域に密度や局所的な構造が異なる2種類の液体状態が存在する可能性が示唆され、活発に議論が交わされている^{1,2)}。この「2つの水の存在」は「水のポリアモルフィズム」と呼ばれている。この分野の計算機実験や理論的研究は後述する実験的な困難さを容易に回避することができるために積極的に行われ、理論的知見からの理解はかなり進んでいる。しかし、本稿では水のポリアモルフィズムに関する最近の実験結果を中心に紹介し、実際の実験に関わる問題点を議論しながら、「氷のポリアモルフィズム」の正当性を示したい。

2. 水の異常性

最近になって水のポリアモルフィズムが活発に議論されている理由の1つに、この考え方をを用いて、今まで明快に説明できなかった「低温で起こる水の異常性」を説明できる可能性が出てきたことがある^{1,2)}。液体の水は低温領域で奇妙な振る舞いを示すことが知られている^{1,3)}。その代表的な現象に「 4°C 密度極大」現象がある。一般の液体は冷却していくと、その密度は単調に増大していき、最終的には固化する。しかし、水の場合、1気圧で冷却すると、その密度は約 4°C で極大になり、 4°C 以下ではその密度は減少してゆく。つまり、 4°C 以下の低温では、温度に対する水の体積変化は通常の液体と

逆の傾向を示す。低温の水の異常性は、等圧比熱、等温圧縮率、熱膨張係数、流動性などにも現れる。そして、これらの水の奇妙な振る舞いは高圧下では消える傾向にある。

これらの低温・低圧で起こる水の異常性は、かなり以前から知られていたが、これらを統一的且つ理論的に説明できる水の理論やモデルは存在しなかった。しかし、過冷却領域に2つの水が存在する可能性がでてきたことにより、水の不思議を説明できる可能性が出てきたのである。例えば、仮に2つの液体に関する新たな臨界点が過冷却領域に存在すると仮定すると、その臨界点からの揺らぎの影響が水の異常性を引き起こすのではないかと想定されるためである。このため、「水のポリアモルフィズム」を理解するために、現在低温の水の液体状態、特に過冷却水とアモルファス氷に関する研究が精力的に進められているのである。

3. 過冷却水

1気圧の圧力の下で、水は0℃で氷 Ih に結晶化し、または、0℃で氷 Ih は融けて液体になる。この温度を水の融解温度 (melting temperature: T_m) という。しかし、0℃以下でも水は凍らず準安定な液体として存在することができる。この準安定な液体の水を過冷却水 (supercooled water) と呼ぶ。過冷却水は、1気圧では-38℃付近 (homogeneous nucleation temperature: T_H) まで比較的安定に存在することができる。しかし、 T_H 以下では自発的に核が形成され、急速に結晶化してしまう。(図 1) T_m と T_H は圧力に依存し、氷 Ih の T_m と T_H は圧力に対して負の傾きを持つ。(図 2)

T_H 以下で起こる自発的な水の核発生は、水分子の動き方に左右されるカイネティック (kinetic) な現象であり、従って T_H の位置は冷却速度に依存する。これは、図の T_H 以下の温度でも水は液体状態として存在することができることを意味する。つまり、冷却速度を早くして T_H 以下に水を急冷すると、水は瞬間的にはその温度における液体構造を維持することができる³⁾。

4. アモルファス氷

上述した水の過冷却液体状態とは別に、水には約 150K 以下で無秩序な分子配置をとる固体が比較的安定に存在する。この無秩序な構造の固体を「ガラス状の水」もしくは「アモルファス氷」と呼ぶ。本稿ではアモルファス氷と呼ぶ。最初に作られたアモルファス氷は冷却した基板に水蒸気を蒸着させることにより作られ (図 1-①)、amorphous solid water (ASW) と呼ばれる⁴⁾。これとは別に 1980 年に Mayer は数ミクロンの小さな水滴を約 10^6 K/sec の冷却速度で超急冷することにより (図 1-②)、液体状態の水から直接アモルファス氷を作ること成功した⁵⁾。この方法で作られたアモルファス氷は hyperquenched glassy water (HGW) と呼ばれる。

このアモルファス氷を 1 気圧で昇温していくと、結晶化温度 ($T_x \sim 155$ K) 付近で Cubic Ice (氷 Ic) に結晶化する。さらに昇温すると、氷 Ic は約 173 K で氷 Ih に転移する⁶⁾。このアモルファス氷の T_x での結晶化もカイネティックな現象なので、 T_x の位置は昇温速度に依存する⁷⁾。

図 1 に 1 気圧での H_2O の液体に関係する状態変化の様子をまとめた。0°C 以下の温度領域に、 H_2O の無秩序な分子配置：「過冷却水」と「アモルファス氷」が存在し、これらの過冷却状態とアモルファス状態の間に結晶化領域が存在する。この領域では過冷却液体もアモルファス氷も瞬時に結晶化してしまい、液体状態もしくはアモルファス状態の実験をこの領域で行うことは非常に困難である。従って、この領域での水の無秩序状態の理解はほとんど進んでいない。

さて、 H_2O には 1 気圧下の急冷法で作られたアモルファス氷 (ASW と HGW) とは密度も局所的なネットワーク構造も異なるアモルファス氷が存在する。1984 年、三島等は低温で氷 Ih に圧力をかけアモルファス化させることにより、このアモルファス氷を作った⁸⁾。氷 Ih が、77 K で加圧された時、約 1.1 GPa 付近で約 20% の急激な体積減少を伴いながらアモルファス氷に転移する。(図 2-①) このとき形成されたアモルファス氷は、1 気圧の急冷法で作られた ASW や HGW より

密度が高いことから、高密度アモルファス氷 (high-density amorphous ice : HDA) と呼ばれている。一方で、ASW と HGW は低密度アモルファス氷 (low-density amorphous Ice: LDA) と呼ばれ、HDA と区別されている。

LDA と HDA は相互に転移することが知られている⁹⁾。例えば、135K 付近で LDA を加圧していくと、LDA は約 0.3 GPa で HDA に転移する。一方で HDA を減圧していくと1気圧直前で LDA へ転移する。(図 2-②) この HDA と LDA 間の転移はヒステリシスを持つ。また、さらに低温では (例えば 77K で) HDA は1気圧に減圧しても LDA に転移せず、HDA の状態のままで回収することができる。(図 2-③) 77K、1 気圧で回収した HDA をゆっくり昇温していくと (図 2-④)、115K 付近で急激な体積増加を伴いながら LDA に変化する¹⁰⁾。この HDA から作られた LDA は、ASW や HGW と区別するために lda と表わすことがある。

HDA を高圧下で昇温すると T_x で高圧氷に結晶化する¹¹⁾。例えば、1.2 GPa で HDA を昇温すると約 160K で氷 VI に結晶化する。(図 2-⑤) 一方、HDA を 77K で加圧すると約 4 GPa で再結晶化し氷 VII' になる¹²⁾。(図 2-⑥)

最近、高圧下で HDA を T_x 直前まで昇温処理した時 (図 2-⑤)、その HDA はより密度が高い別の状態の高密度アモルファス氷 (very high density amorphous ice : VHDA) に転移するとの報告がある¹³⁾。しかし、VHDA は HDA が緩和したより安定な状態であること、つまり、VHDA と HDA は同じ相状態であることが報告されている¹⁴⁾。

LDA と HDA の構造は X 線回折実験、中性子回折実験、ラマン分光実験などで詳細に調べられている¹⁵⁻¹⁷⁾。これらの構造解析から、LDA と HDA とでは局所構造がまったく異なることが示されている¹⁶⁾。また、どちらのアモルファス氷の分子配置も長距離秩序が無いことが示されており、アモルファス氷が微結晶の集合体であるとする懸念は払拭されている。一方で、LDA と HDA の局所構造の違いを

明確に定義し、定量化することが試みられているが¹⁸⁾、まだ確立されていない。最近では、一般的なガラス状態を理解するためにしばしば利用されるエネルギーランドスケープの考え方が、LDAとHDAの巨視的な状態の違いを特徴付けるために使われることもある¹⁹⁾。

現時点でLDAとHDAの局所的構造の違いは、水素結合で形成された四面体のコンフィグレーションの違いであると考えられている²⁾。LDAの分子配置は氷Ihのような水素結合でできた四面体ネットワーク構造が少し歪んだ形と考えられている。つまり、LDAの分子配置は隙間が多い構造と想像されている。(図3のLDAの領域)これは、LDAと氷Ihの低振動数ラマンスペクトルの類似性からも示唆される²⁰⁾。一方、HDAは、水素結合でできるネットワーク構造が互いに入れ込んでいて、互いの隙間を埋め合わせた構造であり(図3のHDAの領域)、その四面体性はかなり歪んでいると考えられる。HDAの低振動数ラマンスペクトルは水の液体状態のラマンスペクトルと類似しており、スペクトルのブロードさは四面体構造がかなり歪んでいることを示唆している²⁰⁾。

5. 水の液体状態の相図と実験的な問題点

図3に水の過冷却液体状態とアモルファス状態をまとめた。この相図では、1気圧はほぼ温度軸上に相当する。 T_H より高温に位置する過冷却水の密度は、圧力の変化に対して連続的に変化する。一方で、 T_x 以下にあるアモルファス状態は圧力の変化に対し、ある圧力で見かけ上一次の転移が起こる。そして、過冷却液体状態とアモルファス固体状態は結晶化領域で分断されている。もし、結晶化領域で隠された領域で過冷却液体の状態とアモルファス氷の状態が熱力学的に連続していると仮定すると、過冷却液体は低温でLDAに代表される低密度液体(Low-Density Liquid: LDL)とHDAに代表される高密度液体(High-Density Liquid: HDL)に分離することになる。この考えが「水のポリアモルフィズム」の考え方のきっかけになっている²¹⁾。

ここで、水のポリアモルフィズムの実験を困難にしている2つの大き

な問題点がある。1 つは結晶化領域の存在である。この領域では液体状態の水やアモルファス氷は急速に結晶化してしまうため、この領域での過冷却液体状態とアモルファス状態の実験的研究はほとんど行われていない。従って、両者の熱力学的関係やその連続性は完全には理解されていない。

もう一つの問題は T_x 以下のアモルファス氷は完全な平衡状態でないことである。 T_x 以下では、恐らくアモルファス氷はガラス転移温度 (T_g) 以下の状態にあり、その内部にはストレスや歪みなどの構造的不均一性が緩和せずに局所的に凍結していることが考えられる。つまり、 T_x 以下で観測される LDA-HDA 相転移は非平衡状態で起こる現象であり、LDA-HDA 相転移の本質 (転移の不連続性) は未だに確認されていない。

今日まで、以上の問題点を回避するために様々な工夫が施され、過冷却水とアモルファス氷に関する実験が行われてきた。そして、水のポリアモルフィズムの真相が少しずつ見えてきた。以下に、水のポリアモルフィズムを理解する上で重要な実験とその結果を紹介する。

6. 液体とアモルファス氷の熱力学的連続性

低圧の液体状態と LDA、そして、高圧の液体状態と HDA の熱力学的連続性は以下のように考えられている。

LDA と低圧の水が熱力学的に連続していることは (図 3-①)、HGW (LDA) が 1 気圧の液体から直接作られることから示される。また、LDA のガラス転移の存在は LDA が液体状態と関係していることを示唆している²²⁾。精密な熱測定により ASW、HGW の T_g は 136 K 付近²³⁾に、lda は 129 K 付近²⁴⁾に存在すると言われている。一方で、Angell 等は HGW の T_g は 160 K 付近に存在すると主張し²⁵⁾、現在、LDA の T_g の位置に関する議論が活発に行われている^{25,26)}。

高圧の液体の水と HDA の関係 (図 3-②) では以下のように考えられている。HDA が発見された当初、「氷 Ih の圧力誘起アモルファス化のメカニズムは結晶格子の力学的不安定性から生じる結晶の崩壊に関係しており、HDA は液体と無関係である。」とする懸念があ

った²⁷⁾。三島は、高圧結晶相領域内部まで氷 Ih の融解曲線を測定し、氷 Ih の融解曲線が氷 Ih のアモルファス化曲線と関係していることを示した²⁸⁾。三島はエマルション水*を凍結することで数ミクロンの氷 Ih の粒を多数作り、一定温度でそれを加圧した時に起こる相変化にともなう熱の出入りを測定した。通常、氷 Ih はある圧力で安定な高圧氷の相に転移するが、一部の氷 Ih の粒は転移せずに過加圧の状態に残る。そして、それが氷 Ih の融解曲線まで加圧されると、融解に関係した吸熱反応を示す。この熱測定を様々な温度で行い、測定された融解圧力を繋げることで氷 Ih の融解曲線(図2の⑧)を求めた。この融解曲線は氷 Ih→HDA 転移の曲線と滑らかに繋がり、氷 Ih の圧力誘起アモルファス化現象は氷 Ih の融解現象と深く関係していること、つまり、HDA の状態は液体状態と関係していることを示している。

一方で、高圧の水と HDA の関係を調べるため、加圧された水を超急冷し(図2-⑦)、ガラス化する実験が行われた。三島と鈴木は、液体を約 0.7 GPa に加圧し、 10^{-3} K/sec の速度で冷却できる圧力デバイスを開発し(図4)、エマルション水を高圧下で急冷しガラス化した²⁹⁾。そのサンプルを1気圧で回収して調べた結果、高圧下でガラス化されたエマルション水は LDA と異なるガラス状態であり、その OH 伸縮振動のラマンスペクトルは HDA のラマンスペクトルと似た形をしていることがわかった。(図4)また、このサンプルを1気圧で昇温した時、130 K 付近で体積の増加をともないながら LDA の様なガラス状態へ転移し、さらに昇温すると氷 Ic に結晶化した。この変化の過程は HDA の1気圧での昇温における状態変化(HDA→LDA→氷 Ic)と同じ変化である。

この2つの実験結果は HDA が高圧の液体状態と関係していることを強く示唆している。最近では、HDA にもガラス転移が存在する可能性が指摘されている³⁰⁾。

7. LDA-HDA 転移の不連続性

もう一つの重要な問題は、LDA-HDA 間の転移の本質に関する

問題である。(図 3-③) 実際の実験では LDA と HDA の転移の様子は不連続な転移として観測される。例えば、1 気圧、77K で回収した HDA を昇温するとある温度でポップコーンが弾け飛ぶようにして LDA に転移する¹⁰⁾。この転移は大きな発熱反応を伴う転移である。

このように、観測されるどの現象も、LDA-HDA 転移は 1 次の相転移であるかのように見える。しかし、これらの現象を観測した温度領域は、恐らくそれぞれのアモルファス氷の T_g より低い温度であり、アモルファス氷が十分に緩和していない状態で転移が起こっていると思われる。図 5 に HDA を 1 気圧でアニールした時の構造緩和に伴うラマンスペクトルの変化の様子を示す。一度高圧下でアニール処理された HDA を 77K で回収し、再び 1 気圧で LDA へ転移する直前の温度 (~115K) で長時間 (6 時間以上) アニールした。その結果、HDA のラマンスペクトルの形は 1 気圧でのアニール前後でかなり変化していることがわかる。また、この 1 気圧でのアニール処理で HDA の体積は均一に増加していることもわかった^{10, 31)}。これらは、HDA の構造緩和が非常にゆっくりと起こっていることを示している。HDA から作られた LDA でも同様なアニールによる構造緩和が観測されている⁷⁾。

従って、いままで観測していた HDA の転移現象は非平衡状態にあり、十分に構造緩和が終了していない状態、つまり、内部にストレスが局所的に凍結した状態で起こっていると考えられる。このことは、本来は連続な緩和として起こるべき現象が、高粘性のために外見上は不連続な転移として観測されてしまう可能性を示している。

水のポリアモルフィズムを議論する上で、「LDA と HDA の転移が不連続か連続か？」という問題は非常に重要な問題である。なぜなら、もし LDA-HDA 間の転移が不連続なら、図 3 で示すように HDA (HDL) と LDA (LDL) の共存曲線が存在し、その共存曲線は結晶化領域のどこかに臨界点 (C') を持つことになるからである^{2, 21)}。一般に知られている気相-液相の臨界点に対して、この LDL と HDL の臨界点を「水の第二臨界点」と呼び、この考え方を「水の第二臨

界点仮説」と呼んでいる。

一方で、LDA-HDA 転移の本質は連続的な緩和現象であるとする可能性も singularity free scenario (SFS) で提唱されている^{32, 33)}。SFS の考え方では、LDL と HDL の臨界点は 0K に存在することになる。注意すべきは、第二臨界点仮説も SFS も、水には低温領域に2つの液体状態が存在すること、つまり「水のポリアモルフィズム」が前提となっていることである。

以前、我々は LDA-HDA の転移が不連続であることを強く示唆する実験結果を示した³¹⁾。我々は 1 気圧で HDA を非常にゆっくりと昇温し、HDA が LDA へ転移する温度直前 (115.2K) で 6 時間以上保持し、十分に緩和した状態の HDA を作った。そして、LDA へ転移する温度 (115.5K) で、その HDA の局所的な状態の変化をラマン分光法で調べた。この時、サンプルの一部に HDA と LDA の共存領域が出現し、その共存領域は時間と共に狭くなりながらサンプル内を伝播した。(図 6) 共存領域が狭くなる傾向は、いったん転移が始まると共存領域が HDA の領域と LDA の領域に分離する傾向が強いことを意味する。また、転移温度以下でのアニールではサンプルの体積が均一に増加するのに対して、共存領域がサンプル内を伝播していくときの体積変化は、不均一な体積の増加であることも観測された^{10, 31)}。これらの観測結果は、LDA-HDA 転移は連続した緩和現象ではなく不連続な転移現象であることを示唆する。

クロッツ (Klotz) 等は 130K 付近で圧力変化に伴う LDA-HDA 転移の様子を中性子実験で調べている³⁴⁾。この温度領域ではアモルファス氷は、我々が観測した状態よりも平衡状態に近い状態と考えられる。この実験でも転移中に LDA と HDA の共存領域が観測され、LDA-HDA 相転移が本質的に不連続であることを示唆している。

これらの実験は、LDA-HDA 転移が一次の相転移である可能性を強く示唆しているが、やはり、非平衡状態で起こる急激な状態変化であるため、転移の本質を実験的に厳密に確認することは現

段階では難しいと思われる。

8. 水の第二臨界点の位置

今、LDA-HDA 転移が1次の相転移であると仮定した場合、水の第二臨界点 (C') は結晶化領域のどの位置に存在するのだろうか？この第二臨界点の位置に一番近づいた実験は、三島による結晶化領域内の氷 III、氷 IV、氷 V の融解曲線の測定であろう³⁵⁾。三島は結晶化領域の氷 Ih の融解曲線を観測した手法と同じ手法で、結晶化領域の氷 III、氷 IV、氷 V などの融解曲線を求めた。これらの融解曲線は、各々の結晶氷のギブスの自由エネルギーポテンシャル面が液体状態のギブスの自由エネルギーポテンシャル面と交叉する曲線に相当する。図 7 に D_2O の氷 III、IV、V の融解曲線を示す³⁵⁾。氷 IV と氷 V の融解曲線は圧力の減少とともに単調に下がり、氷 Ih の融解曲線の内側にある圧力で急激に折れ曲がる。融解曲線の急激な折れ曲がりとは、その位置で結晶氷が融解した先の液体の状態が急激に変化したことを意味する。もし、LDL と HDL の共存曲線が存在すれば、その共存曲線を境に液体状態が劇的に変化する。従って、氷 IV と氷 V の融解曲線の折れ曲がりが存在することは、融解曲線がこの共存曲線と交叉したことを意味しているのかもしれない。一方で、氷 III の融解曲線では1気圧まで折れ曲がりとは観測されなかった。これは、氷 III は1種類の液体状態へ融解していることを意味する。つまり、氷 III の融解曲線は LDL と HDL の共存曲線とは交叉せず、臨界点の上方を通過していることが推測される。これらの考察と、過去の過冷却水とアモルファス氷の実験データを用いて三島は H_2O の第二臨界点の位置を 100 MPa、220 K 付近と見積っている³⁵⁾。また、 D_2O の第二臨界点の位置はおよそ 50 ± 20 MPa、 230 ± 5 K と見積られている³⁵⁾。

9. 最後に、これからの展開

これまでの低温の水の液体に関する実験結果から、水は低温領域に密度も局所的な構造も異なる2つの液体が存在することがわかってきた。そして、LDA-HDA 転移は一次の相転移現象である可

能性が強くなった。しかし、結晶化領域での液体状態の実験が困難なこと、そして、アモルファス氷に起こる現象のほとんどが非平衡状態で観測されていることのために、これらの確証はまだ細かい点で検討する余地が残されている。さらに、これらの問題は水の第二臨界点の有無の確認やその位置の決定、そしてLDAやHDAの T_g の確認などを困難にしている。今後、水のポリアモルフィズムをより正確に理解するためには、これらの問題を回避するための実験の創意工夫が要求されるだろう。

これらの実験的困難さは計算機実験では比較的簡単に解決できるため、水のポリアモルフィズムに関する計算機シミュレーションが多く研究者によって精力的に行われている。特に、スタンレーやデベネデティを中心としたグループが低温の液体の水に関して興味ある結果を報告している。しかし、水分子のポテンシャルの不完全さから計算機実験でも液体状態の水の性質はまだ完全に説明されていない。今後は異方性を考慮したより具体的な水分子のポテンシャルを考案する必要があるのかもしれない。

水のポリアモルフィズムの考え方は水に関係する分野（例えば、溶液化学、生物学、気象学、地質学など）に応用されることが期待される。特に、2つの水が存在することを踏まえて、「親水性の水の構造と疎水性の水の構造の違い」や、「蛋白質の周りに存在する水の構造と蛋白質の機能性との関係」などを再考することは非常に意義深いと思われる³⁶⁻³⁸⁾。

また、ポリアモルフィズムの現象が水以外の物質（燐³⁹⁾、シリコン⁴⁰⁾、炭素⁴¹⁾、 Al_2O_3 - Y_2O_3 ⁴²⁾など）でも確認されている。特に、燐に関するポリアモルフィズムの研究は片山等によって精力的に行われている。燐の場合は、ガラス状態ではなく液体状態で二状態が観測されている点で、今後ポリアモルフィズムの実験的研究は燐などを使って進展するのかもしれない。

今まで知られていたポリアモルフィズムを示す物質は、四面体ネットワーク構造をとる物質が多く、この四面体性が2つの液体状態を作

る原因の1つと思われてきた。しかし、最近の田中等の研究⁴³⁾では、亜りん酸トニフェニルもポリアモルフィズムを示すことがわかってきた。これは、四面体構造を形成しない一般的な物質でもポリアモルフィズムを示す可能性を示しており⁴⁴⁾、ポリアモルフィズムの一般性を考える上で大きな転機を与える実験結果ではないかと思われる。

ポリアモルフィズムの研究はまだ発展途上であり、十分な理解が得られていないが、上述したように幅広い分野に深く関係しており、今後のポリアモルフィズムの更なる理解が各分野の進展に大きな影響を与えることは間違いないだろう。

この研究は独立行政法人物質材料研究機構・物質研究所(現ナノ物質ラボ)の三島修主席研究員との共同研究が中心になります。三島氏からは多大なる御指導を頂き、本稿を書くに当たり多くのデータを提供して頂きましたことを感謝いたします。また、池田正幸氏には本稿を精読して頂きましたことに感謝いたします。

語句の説明

＊ エマルション水 : 水が油脂などで乳化されることで数 μm の細粒となり、均一に分散・懸濁している状態。水をエマルション化することで一部の細粒の水をかなり低い温度まで過冷却状態に保持することが可能になる。

参考文献

1. P.G. Debenedetti: J. Phys. Condens. Matter **15** (2003) R1669.
2. H.E. Stanley, *et al.*: Phil. Trans. R. Soc. A **363** (2005) 509.
O.Mishima and H.E. Stanley: Nature **396** (1998) 329.
3. P.G. Debenedetti : *Metastable Liquids* (Princeton Univ. Press,1996).
4. E.F.Burton and W.F.Oliver: Proc. R.Soc. A **153** (1935) 166.
5. E. Mayer : *Hydrogen Bond Networks*, ed. M.-C. Bellissent-Funel and J.C. Dore(Kluwer Academic Dordrecht, 1994) p.355.
6. J.E.Bertie, *et al.*: J. Chem. Phys. **38**(1963) 840.
7. Y.Suzuki and O. Mishima: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 3129.
8. O. Mishima, *et al.*: Nature **310**(1984) 393.
9. O. Mishima: J. Chem. Phys. **100**(1994) 5910.
10. <http://www.nims.go.jp/water/> に本文で紹介したHDAからLDAへの転移の様子が公開されている。
11. C.G.Salzmann, *et al.*:Phys. Chem. Chem. Phys. **6**(2004) 5156.
12. R.J.Hemley, *et al.*: Nature **338**(1989) 638.
13. T.Loerting, *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **3**(2001) 5355.
14. N.Giovambattista, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 107803.
15. M.M.Koza, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 125506.
16. J. L. Finney, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 225503.
17. H.Kanno, *et al.*: Chem. Phys. Lett. **293**(1998), 412.
18. N.Giovambattista, *et al.*: Phys. Rev. E **71**(2005)

061505.

19. C.A.Angell : Science 267(1995) 1924.
20. Y.Suzuki, *et al.*: Chem. Phys. Lett. **319**(2000) 81.
21. P.H. Poole, *et al.*: Nature **360**(1992) 324.
22. G.P. Johari, *et al.*: Science **273** (1996) 90.
23. J.A.McMillan and S.C.Los : Nature **206** (1965) 806.
M.Sugisaki, *et al.* : Bull. Chem. Soc. Jpn. **41** (1968), 2591.
G.P. Johari, *et al.* : Nature **330**(1987) 552.
24. A.Hallbrucker, *et al.* : J. Phys. Chem. **93**(1989) 4986.
Y.P.Handa and D.D.Klug: J. Phys. Chem. **92**(1988) 3323.
25. Y.Yue and C.A. Angell: Nature **427**(2004) 717.
26. Y.Yue and C.A. Angell: Nature **435**(2005) E1. I.Kohl,
et al.: Phys. Chem. Chem. Phys. **7**(2005) 3210. I.Kohl, *et al.*: Nature **435**(2005) E1.
27. V.P. Shpakov, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **88**(2002) 155502.
28. O. Mishima: Nature **384**(1996) 546.
29. O. Mishima and Y.Suzuki: J. Chem. Phys. **115**(2002) 4199. Y. Suzuki and O.Mishima: J. Chem. Phys. **117**(2002) 1673.
30. O. Mishima: J. Chem. Phys. **121** (2004) 3161.
31. O. Mishima and Y.Suzuki: Nature **419**(2002) 599.
32. S. Sastry, *et al.*: Phys. Rev. E **53**(1996) 6144.
33. P.G. Debenedetti: Nature **392**(1998) 127.
34. S. Klotz, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 025506.
35. O. Mishima and H.E. Stanley: Nature **392**(1998) 164. O.
Mishima: Phys. Rev. Lett. **85**(2000) 334.
36. O. Mishima : J. Chem. Phys. **123**(2005) 154506.
37. D. Paschek : Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 217802.
38. Y. Suzuki: Phys. Rev. B **70**(2004) 172108.
39. 片山芳則: 日本物理学会誌 **60**(2005) 456

- 40. P.F.McMillan, *et al.*: Nature materials **4**(2005) 680.
- 41. 都賀谷素宏：固体物理 **33**(1998) 987.
- 42. S.Aasland and P.F. McMillan: Nature 369(1994) 633.
- 43. 田中肇、栗田玲：日本物理学会誌 **60**(2005) 461.
- 44. F.Sciortino: J. Phys.: Condens. Matter **17**(2005) V7.

Water polyamorphism

— Experimental verification of the validity. —

Yoshiharu Suzuki

At low temperatures, water forms two amorphous states so-called low-density amorphous ice (LDA) and high-density amorphous ice (HDA). The density and the local structure are distinct between LDA and HDA. Recent low-temperature and high-pressure experimental studies relating to supercooled liquid water and amorphous ices suggest that liquid water is connected with two amorphous ices thermodynamically and that the nature of LDA-HDA transformation may be first order. This indicates that two distinct liquid waters exist at low temperatures, so-called the water polyamorphism. In this paper, we introduce recent experimental studies that show the validity of water polyamorphism, and discuss the experimental problems of water polyamorphism.

図の解説

図 1 : 1 気圧での水 (H_2O) の液体に関する状態の相図。水には 0°C 以下の温度領域に過冷却液体とアモルファス氷の乱れた状態が存在する。過冷却液体とアモルファス氷の間には結晶化領域が存在する。温度計の左側は H_2O の安定相を示す。

図 2 : アモルファス氷と過冷却水の P-T 相図。①～⑦の矢印は圧力または温度変化に伴う状態変化を示す。灰色の領域は結晶化領域を表す。⑧は氷 Ih の融解曲線²⁸⁾を表す。氷 Ih の融解曲線は氷 Ih の圧力誘起アモルファス化曲線と滑らかに繋がっていることがわかる。

図 3 : 水の第二臨界点仮説を想定した状態図とその問題点。C' は第二臨界点を表す。問題点 ①と② : 結晶化領域の存在により液体とアモルファス氷 (LDA と HDA) の領域が分断されるため、両者の熱力学的な連続性は不明である。問題点 ③ : LDA-HDA 転移は非平衡状態で起こるため、その転移の不連続性が不明である。相図上に LDA と HDA を特徴づける四面体配位のコンフィギュレーションの模式図を示した。酸素原子のみが○で表されている。

図 4 : 液体急冷用圧力デバイス (左 : 写真と模式図) と高圧下でガラス化されたエマルション水の OH 伸縮振動ラマンスペクトル。高圧下でエマルション水をガラス化し、1 気圧 77K で回収した。このサンプルを 1 気圧で昇温し、状態変化後のサンプルのラマンスペクトル (細線) を測定した。(a)、(b)、(c) のスペクトルはそれぞれ 80、130、180K で測定された。太線は (a) HDA、(b) LDA、(c) 氷 Ic のラマンスペクトル。

図 5 : 1 気圧でのアニーリング処理による HDA の低振動数および高

振動数ラマンスペクトルの変化。HDAは約1.2GPaで150Kまで昇温され、77Kに冷却後1気圧で回収された。このアニール前のHDAのスペクトルを灰色で表す。回収されたHDAは1気圧で非常にゆっくりと昇温され、LDAに移る温度直前(約115K)で6時間以上保持された。アニール処理後のHDAのスペクトルを黒で表す。全てのラマン測定は25Kで行われた。

図6:HDAからLDAへ移行する時の共存領域の伝播の様子。サンプルの各点でラマンスペクトルが測定された。全てのスペクトルがHDAとLDAのラマンスペクトル(I_{HDA} と I_{LDA})の線型結合($\alpha \cdot I_{HDA} + (1 - \alpha) \cdot I_{LDA}$)で表すことができる。各測定点の形は線型結合係数 α の大きさを表す。(1.0<○<0.8、0.8<○<0.6、0.6<□<0.4、0.4<△<0.2、0.2<×<0.0) LDAへの移行はA付近から始まり、時間と共にA'の方向へ伝播する。各測定点をAA'軸に射影したときの α の変化を左図に示す。傾きが大きくなることは共存領域が狭くなることを意味する。

図7:氷III、IV、V(D₂O)の融解曲線。破線は推測されたLDLとHDLの共存曲線を、C'はその臨界点を表す。

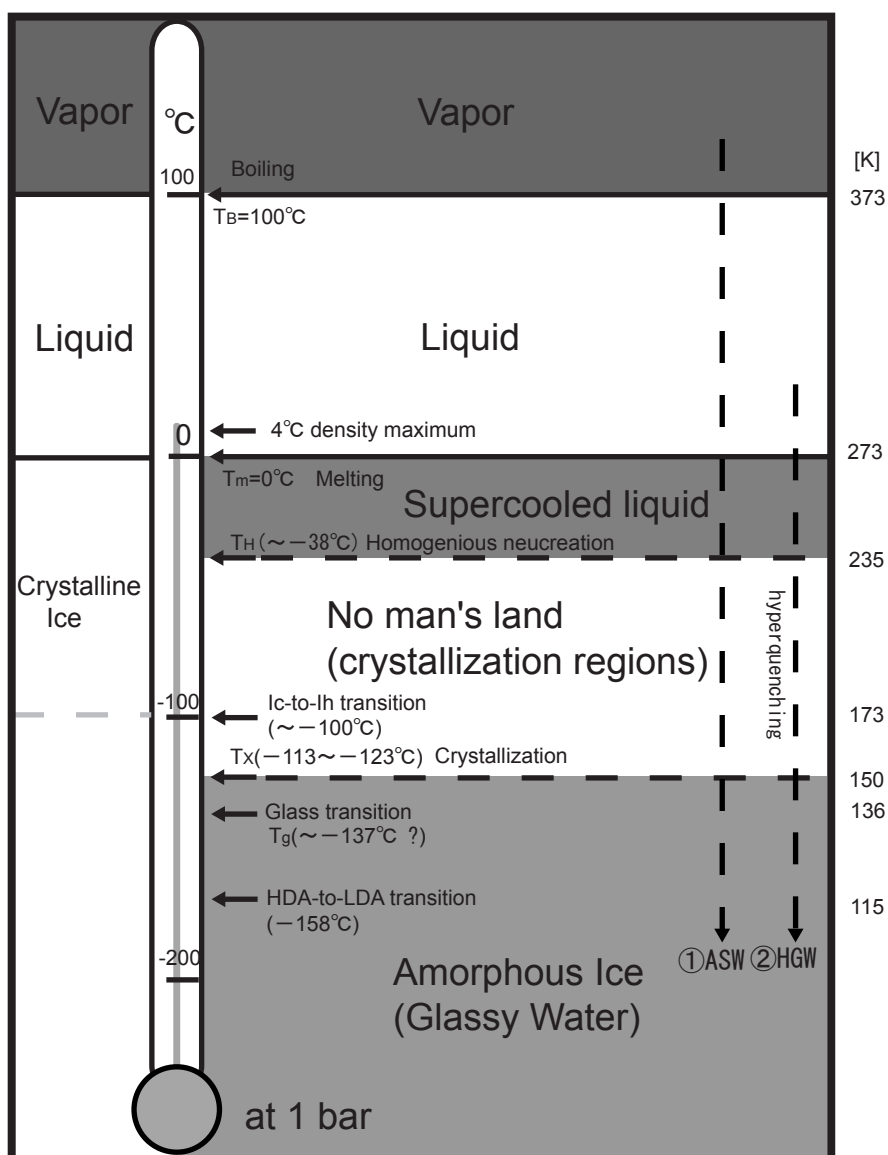


Figure 1
Y.Suzuki

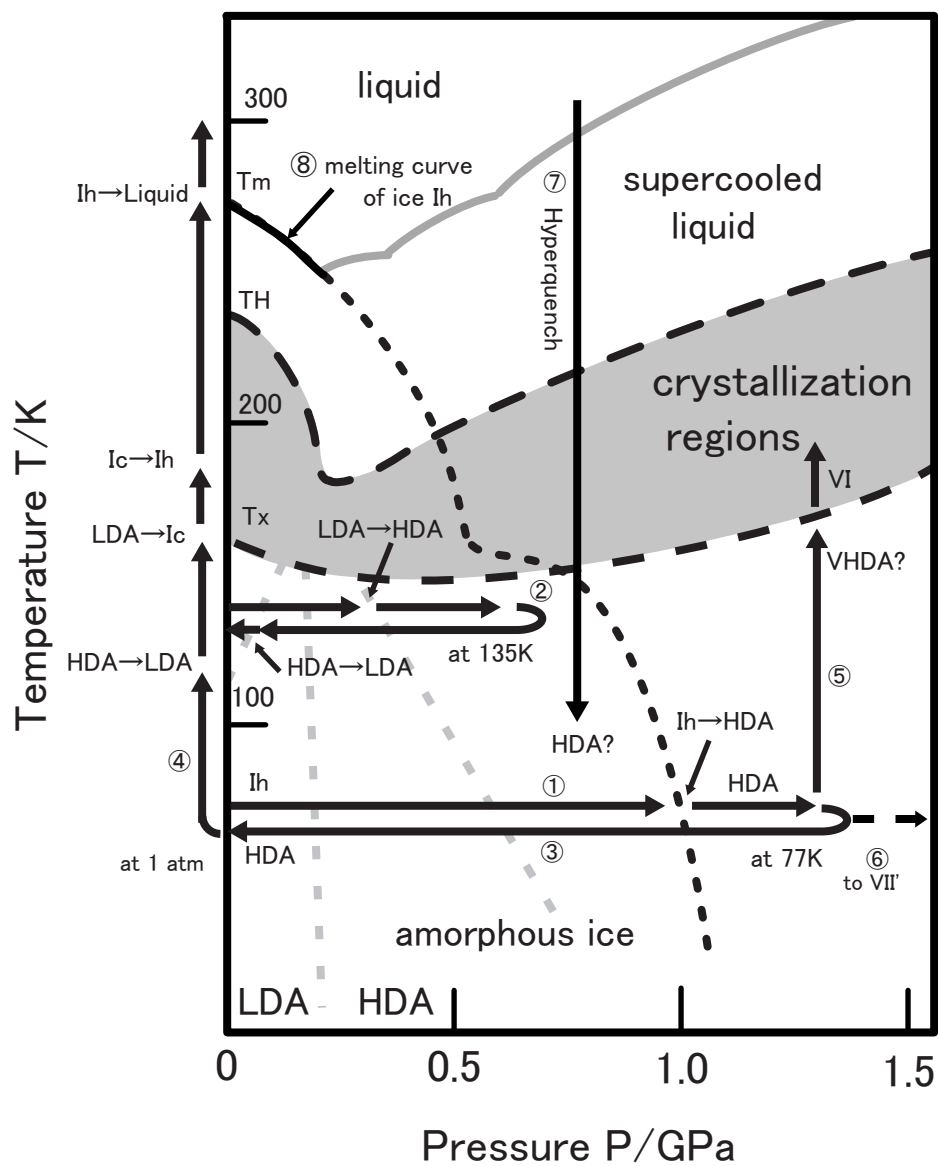


Figure 2
Y. Suzuki

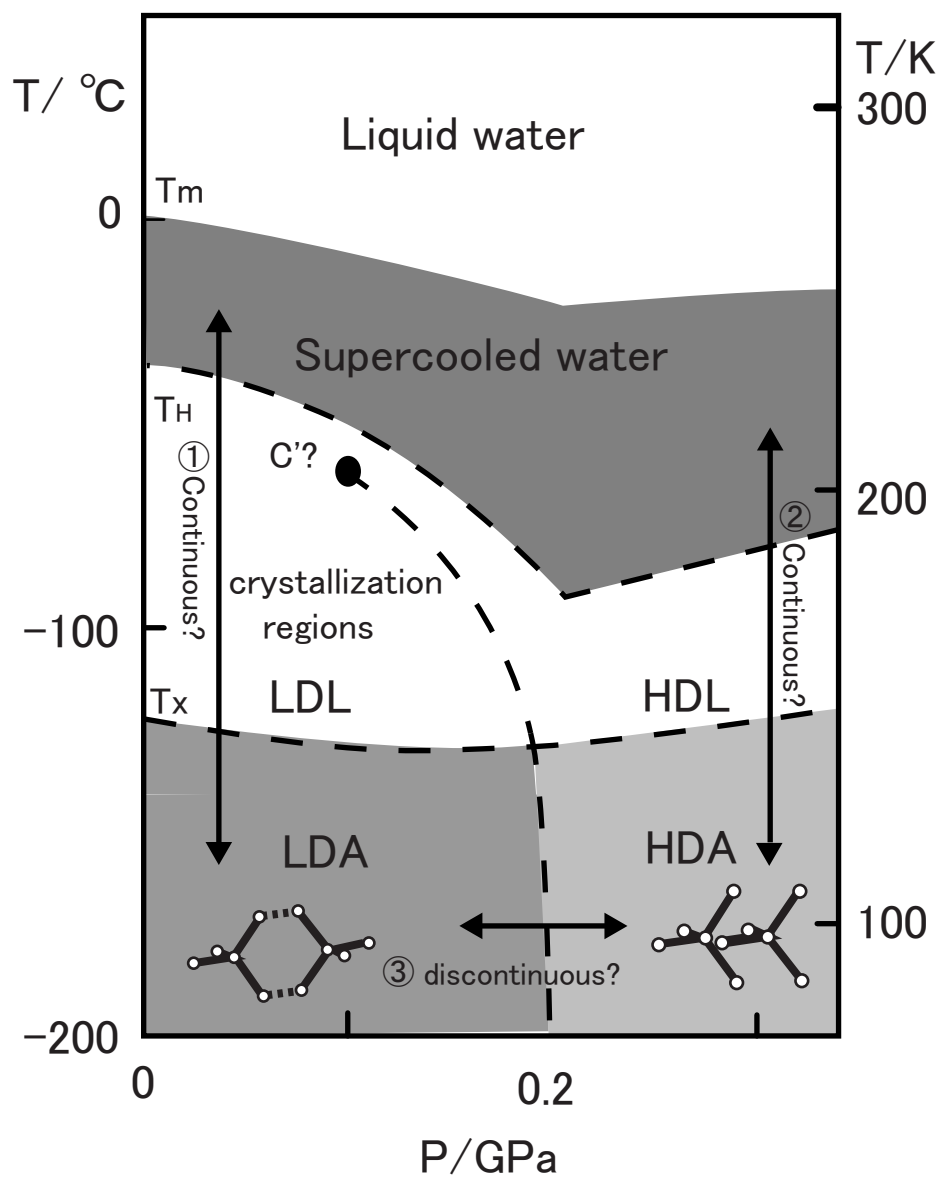


Figure 3
 Y. Suzuki

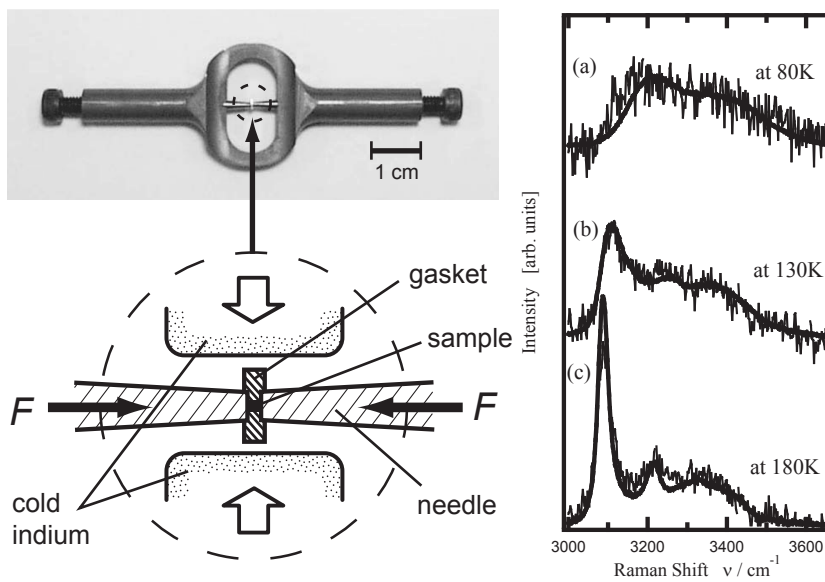


figure 4
Y.Suzuki

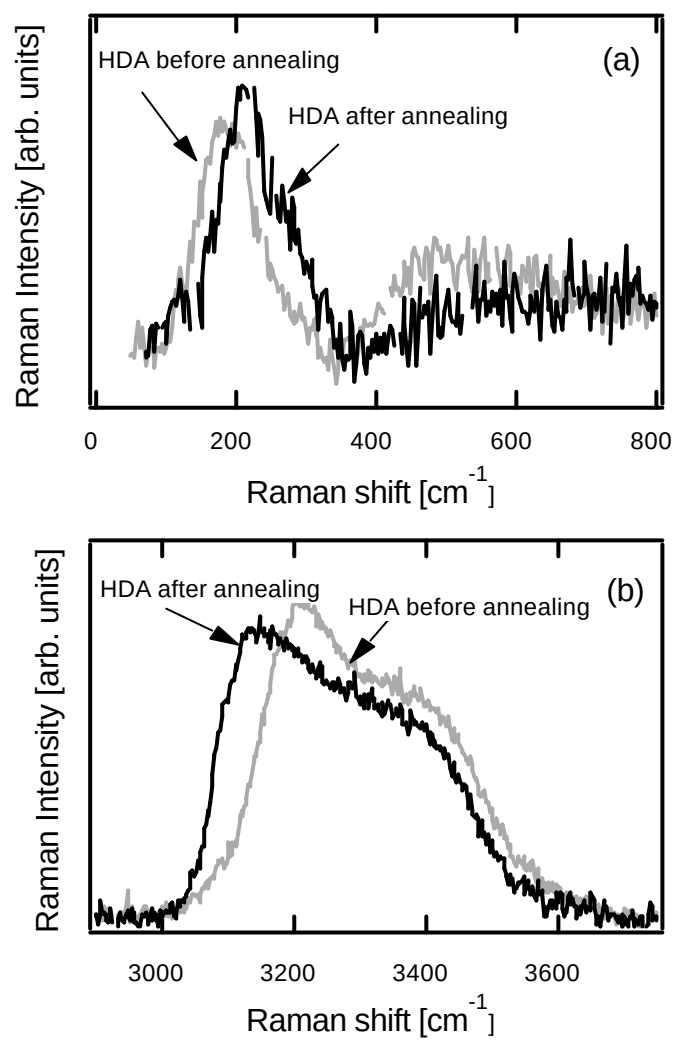


Figure 5
Y. Suzuki

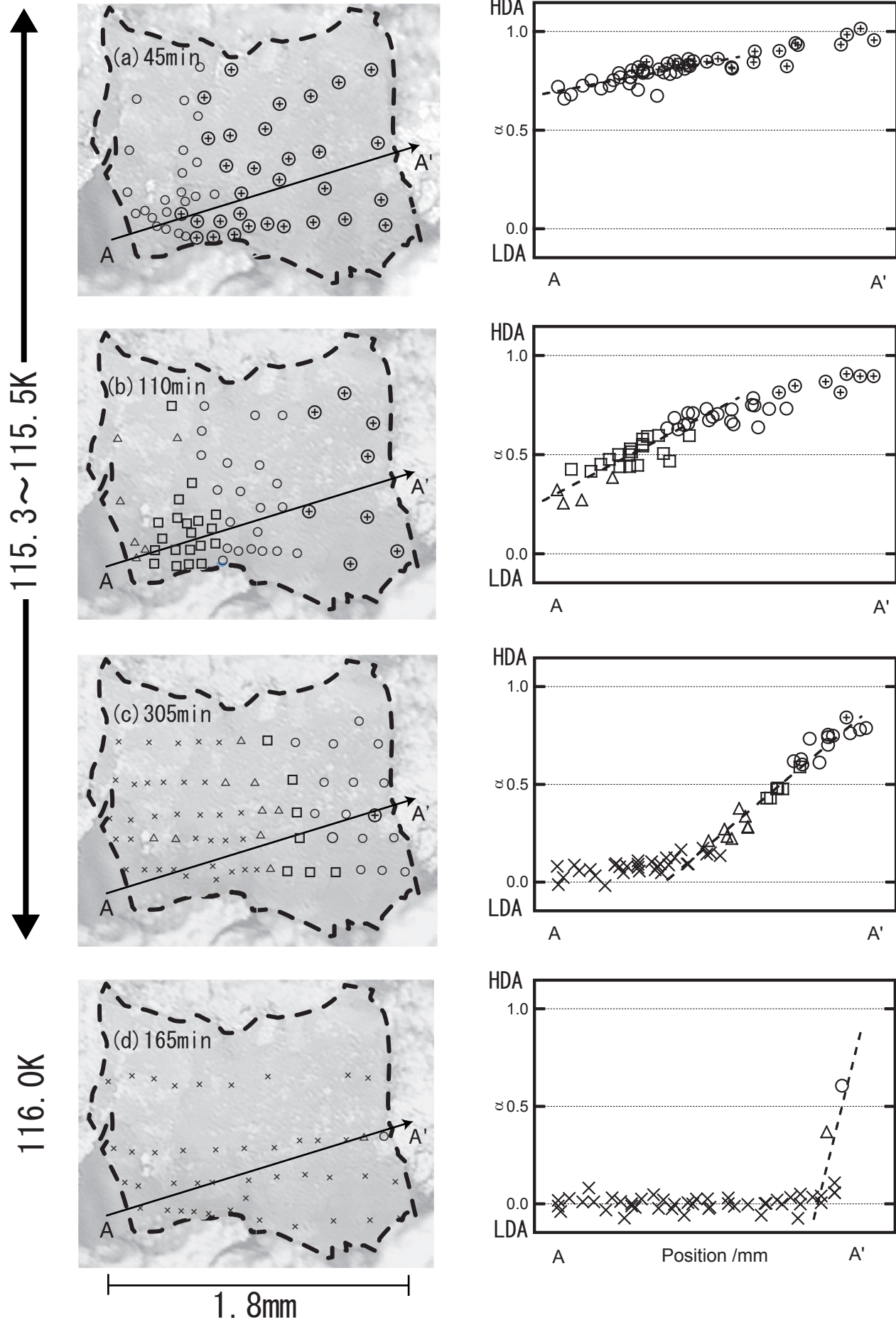


Figure 6
Y.Suzuki

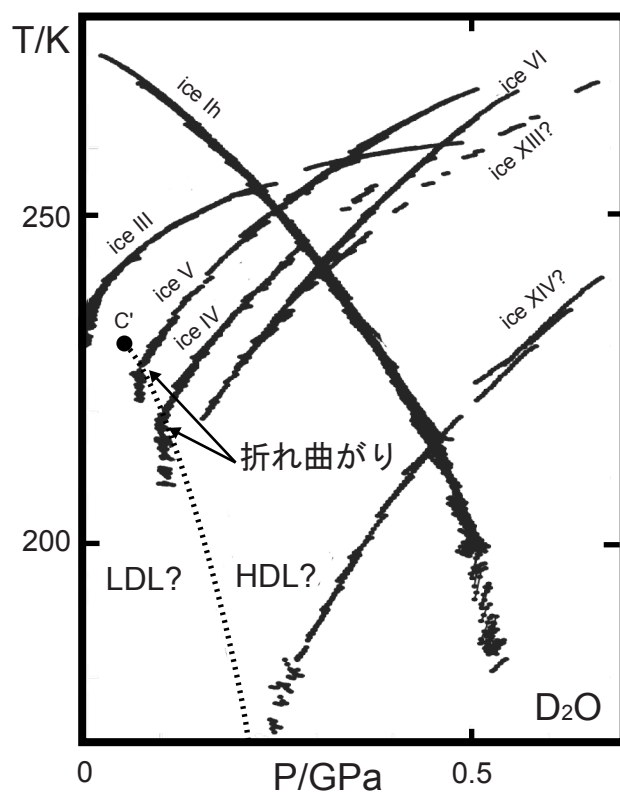


Figure 7
Y. Suzuki