

Title	水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用 : OH 伸縮振動モードからの考察
Author(s)	鈴木, 芳治
Citation	低温科学 (Low temperature science), 64: 103-113
Issue Date	2006-03-22
Type	bulletin
URL	http://hdl.handle.net/2115/8322
Right	



水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用

～OH伸縮振動モードからの考察～

鈴木 芳治 物質・材料研究機構

最近の過冷却水やアモルファス氷の研究から水 (H_2O) には密度も局所構造も異なる2つの液体状態が低温領域に存在することがわかってきた。この水の2つの液体状態に関する新しい考え方は「水のポリアモルフィズム」と呼ばれている。本論文では、水のポリアモルフィズムの立場から水溶液の溶媒状態を考える。我々は、様々な方法で低濃度水溶液のガラス状態を作り、そして、ラマン分光法を用いてその水溶液ガラスのOH伸縮振動モードを測定した。これらの水溶液ガラスのラマンスペクトルと低密度アモルファス氷、高密度アモルファス氷、過冷却水のラマンスペクトルの比較から、水溶液の溶媒状態は少なくとも3つの状態が存在する可能性が示唆された。現時点ではこの結果は水のポリアモルフィズムの考え方と矛盾しない。

1. はじめに

水 (H_2O) は、我々が地球上で生活している温度領域で気相・液相・固相の3状態が観察される、数少ない物質である。この特徴は水分子間に働く力が比較的強い水素結合であることに起因していると考えられている。さらに、この水素結合の影響が強くなると思われる低温領域で水の液体物性の特異性は顕著になり、通常物質の液体 (simple liquid) とは異なる振る舞いを示す^{1,2)}。例えば、通常液体は、温度を冷やしていくと、その体積は単調に減少し、いずれ結晶化 (固化) する。しかし、1気圧の場合、水の体積は約4°Cで最小になり (4°C密度極大)、さらに温度が下がるとその体積は増加する傾向を示す。つまり、低温では、温度に対する水の体積変化は通常液体と逆の傾向を示す。低温の水の奇妙な振る舞いは、この密度の変化以外にも、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、この水の奇妙な振る舞いは高圧になるにつれ消えていく。

このような低温・低圧での水の奇妙な振る舞いを説明するために、過去に様々な水に関する研究が行われ、そして多くのモデルが提唱されてきたが、現時点では水の奇妙な振る舞いを完全に説明できる理論やモデルはない。しかし、最近になって「水の不思議」を解く有力な考え方が提唱され、活発にその正当性が議論されている。その考え方は、「低温で2つの水が存在する」という「水のポリアモルフィズム (Polyamorphism)」の考え方である^{1,2)}。本文では、水のポリアモルフィズムについて簡単に解説し、そして、水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用として様々な種類の低濃度水溶液ガラスのOH伸縮振動モードについて考察する。

2. 過冷却水とアモルファス氷

2.1 過冷却水

1気圧の水は0°Cでhexagonal ice (氷Ih) に結晶化する。(もしくは、0°Cで氷Ihは液体に解ける。)この温度、(氷が液体に溶ける温度)を融解温度 (melting temperature: T_m) という。しかし、液体を慎重に冷やした時、0°C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。この過冷却水は、1気圧では約-38°C (homogeneous nucleation temperature: T_H) まで過冷却することができ、それ以下では自然に核が形成され、急激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 以下で起こる水の自然核発生現象はカイネティックな現象なので、 T_H の位置は冷却速度に依存する。従って、図1および2に示した T_H 以下でも水の液体状態は存在することが原理的に可能である。つまり、冷却速度を速くして T_H 以下の温度に水を急冷すると瞬間的に水は液体状態で存在することができる。実際に T_H 以下の温度領域において、様々な結晶氷の滑らかな融解曲線が実際に測定されている³⁾。

2.2 アモルファス氷

上述した水の液体状態とは別に、約150 K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とが知られている。この無秩序な構造の固体を「ガラス状の水 (glassy water)」もしくは「アモルファス氷 (amorphous ice)」と呼ぶ。(本文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水蒸気を冷却した基盤に急速に蒸着させることで作られた⁴⁾。この方法で作ら

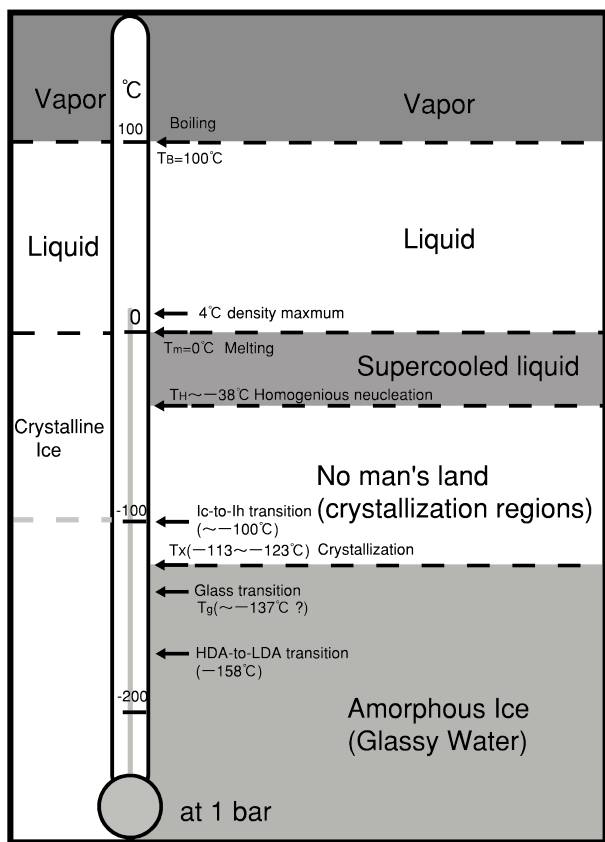


図1 水(H₂O)の1気圧における状態変化。温度軸の左側は安定状態の変化を示す。右側は液体状態に関係している状態とその特徴的な温度を表している。水は融解温度(T_m)以上沸点(T_B)以下では安定な液体状態を取る。また、T_m以下でも過冷却液体(準安定状態)として存在することが出来る。しかし、この過冷却水は自然核発生温度(T_H)以下で結晶化し易く、長時間液体状態を保持することができない。一方、T_x以下の温度領域では、アモルファス氷が存在する。

れたアモルファス氷は amorphous solid water (ASW) と呼ばれる。1980年にはMayerにより小さな水滴(数十ミクロンの液体の粒)を超急冷(約10⁶K/Secの冷却速度)することで、液体状態の水から直接アモルファス氷を作することに成功した⁵⁾。この方法で作られたアモルファス氷は hyperquenched glassy water (HWG) と呼ばれる。

これらのアモルファス氷の熱測定から、136 K付近でガラス転移に相当する吸熱が観測されている⁶⁾。一方で、本来のアモルファス氷のガラス転移温度(T_g)は160 K付近であるという報告がある⁷⁾。アモルファス氷のT_gの存在は、これらのアモルファス氷は熱力学的に液体状態の水と関係していることを意味する。

このアモルファス氷を1気圧で昇温していくと、155 K付近でCubic Ice(氷Ic)に結晶化する。さらに昇温すると、この氷Icは約173 Kで氷Ihに転移する⁸⁾。このア

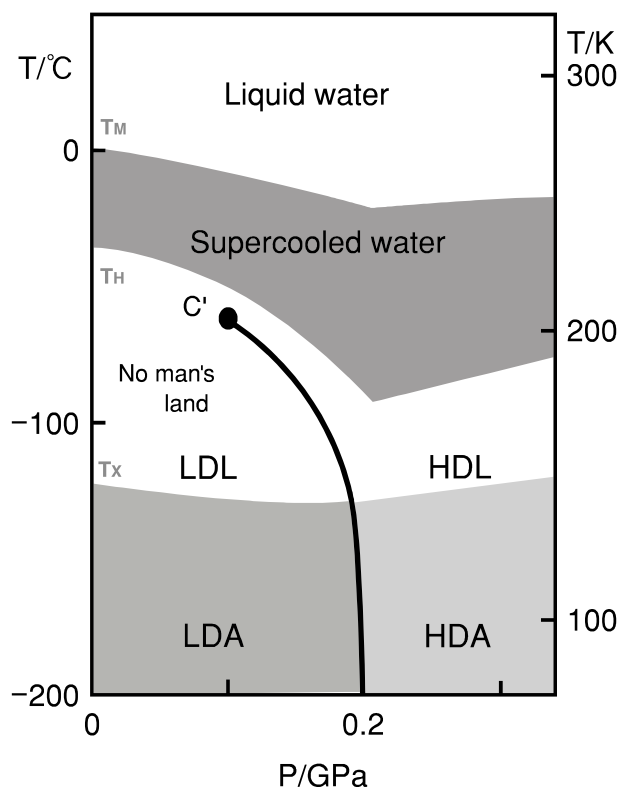


図2 高圧領域を含めた水(H₂O)の液体状態に関係した相図。もし、水が氷にならなければ、液体が自発的に結晶化する温度(T_H)まで水は比較的安定に過冷却液体として存在できる。しかし、T_H以下では水は急速に結晶化する。一方、T_x以下ではアモルファス氷が比較的安定に存在し、低圧側には低密度アモルファス氷が、高圧側には高密度アモルファス氷が存在する。現在では水の液体状態は低温領域で二つの液体状態に分かれることが支持されている。この相図は第二臨界点仮説をモデルに構成されている。もしLDAとHDAの相境界が不連続なら、臨界点(C')がこの相図上の何処かに存在するはずである。

モルファス氷の結晶化もカイネティックな現象なので、結晶化温度(T_x)は昇温速度に依存する⁹⁾。

このように、水は0°C以下の温度領域には過冷却水の他にアモルファス氷という無秩序な分子配置をとる状態が存在する。図1に1気圧でのH₂Oの液体に関係する状態変化の様子をまとめた。

H₂Oには1気圧で作られたアモルファス氷とは異なるもう1つのアモルファス氷が低温・高圧領域に存在する。このアモルファス氷は1984年に三島によって低温での氷Ihの圧力誘起アモルファス化によって作られた¹⁰⁾。氷Ihが77 Kで加圧された時、氷Ihは約1.1 GPa付近で約20%の急激な体積変化を伴いながらアモルファス氷に転移する。このとき形成されたアモルファス氷は、上述した1気圧で形成されたアモルファス氷より高い密度を持つことから、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、1気圧下の蒸着法で作られたアモルファス氷を低密度アモルファス氷 (low-density amorphous Ice : LDA) と呼び、HDA と区別している。

HDA と LDA は相互に転移することが知られている^{11,12)}。例えば、135 K 付近で温度一定にして LDA を加圧していくと、LDA は約 0.3 GPa で HDA に転移し、一方で HDA を減圧していくと 1 気圧直前で LDA へ転移する。この HDA と LDA 間の転移はヒステリシスを持つ¹²⁾。また、さらに低温では (例えば 77 K で) HDA は 1 気圧に減圧しても LDA に転移せず、HDA のままで回収することができる。77 K、1 気圧で回収した HDA をゆっくり昇温していくと、115 K 付近で急激な体積増加を伴いながら LDA に変化する¹³⁾。これらの HDA-LDA 間の変化は見かけ上“1 次 (不連続な)”相転移現象にみえる¹²⁻¹⁵⁾。しかし、この転移が起こる温度領域では試料は非平衡状態にあり、非常に高い粘性を持った状態で起こる転移と考えられる。従って、現時点では HDA-LDA 転移が不連続な転移であるかどうか？は厳密には確認されていない¹⁴⁻¹⁶⁾。図 2 に HDA の状態を含めた水の液体状態の相図を示す。

LDA と HDA の構造は X 線回折や中性子回折実験などで詳細に調べられている^{17,18)}。どちらのアモルファス氷の分子配置も、long-range order で、無秩序構造であることが示され、2 つのアモルファス氷の局所構造が異なることが示されている。このことより、アモルファス氷が微結晶の集合体である懸念は払拭されている。これらの研究から、LDA の分子配置のトポロジカルな構造は氷 Ih の水素結合によって形成されるネットワーク構造が少し歪んだ形と考えられる。つまり、LDA の分子配置は隙間が多い構造を取っていると考えられる。(図 3-a) 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、互いの隙間を埋め合わせた構造を形成していると考えられる。(図 3-b)

2.3 液体の水とアモルファス氷の熱力学的関係

図 2 の相図に示すように、高温側には水の液体状態が、低温側にはアモルファス氷が存在する。この 2 つの領域は no-man's-land と呼ばれる結晶化領域で分断され、液体とアモルファス氷の状態が熱力学的に繋がっていることがわからない。現時点では、この 2 つの状態 (液体と LDA もしくは液体と HDA) の熱力学的連続性は以下のように考えられている。

LDA と低圧の水との熱力学的関係は、LDA (HGW) が液体状態の水を超急冷することで直接作られることから、低圧の水と LDA は熱力学的に連続していることが言える⁹⁾。また、LDA のガラス転移温度の存在は LDA が

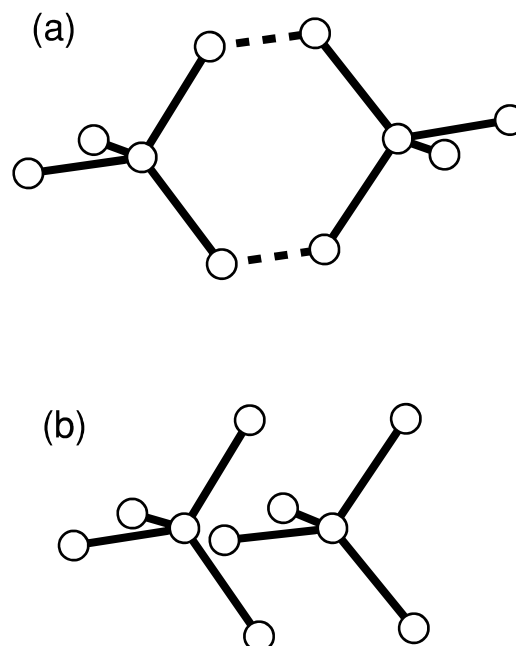


図 3 アモルファス氷内の水分子配置のイメージ。(a) LDA の場合、氷 Ih の分子配置に見られるような四面体ネットワークが互いに隙間を作るような配置を取ると考えられる。破線は水素結合を表す。(b) HDA の場合、高圧氷の分子配置に見られるような、四面体ネットワークがお互いの隙間を埋め合わせるような配置を取ると考えられる。

液体状態と関係していることを示唆している^{5,6)}。

HDA の場合、結晶氷 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、圧力誘起アモルファス化によって作られた HDA は液体と関係していないとする考え方がある¹⁹⁾。一方で、エマルジョン水を高圧下で超急冷して作られたガラス状態の水は氷 Ih の圧力誘起アモルファス化で作られた HDA と非常に似ていることが示されている²⁰⁾。最近では、HDA にも T_g が存在する可能性が指摘されている²¹⁾。この事実は HDA も高圧の液体状態の水と関係していることを示唆している。最近の研究では HDA も液体状態と密接な関係にあることが示されている²²⁾。

2.4 二つの水 (水のポリアモルフィズム)

水の液体状態と 2 つのアモルファス氷が熱力学的に関係していることは、no-man's-land で覆い隠されている領域に低密度と高密度の液体状態の水 (Low-density liquid : LDL と High-density liquid : HDL) が存在していることを示唆している。(図 2)これは、高温の水を液体のまま冷却していくと LDL と HDL の 2 つの水に分離することを予言している^{3,23)}。これまでのアモルファス氷や過冷却水に関する実験や計算機シミュレーションの結果からも、低温で「2 つの水」が存在することが示され

ている^{3,23,24}). このように、水に2つ以上の液体状態が存在する現象を「水のポリアモルフィズム」と呼んでいる。

もし、LDA-HDA間の転移が不連続なら、図2で示すようにHDAとLDA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^{3,23}). 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。そして、この第二臨界点の存在の影響が、低温の水の奇妙な振る舞いとして現れているのではないだろうかと考えられている。図2は水の第二臨界点仮説の考え方を基本に構築された相図である³). 一方で、先にも述べたように、非平衡状態で起こるLDA-HDA転移は“見かけ上”不連続に見えるだけであり、転移の本質は連続的である可能性が提唱されている(singularity free scenario)²⁴). この場合、LDLとHDLの臨界点(第二臨界点)はno-man's-land領域に存在しないことになる。

現在、第2臨界点の有無を明確にするために多くの研究¹⁴⁻¹⁶)が進められている。しかし、臨界点が存在すると思われる結晶化領域では液体が直ぐに結晶化してしまうため、この領域で液体状態を保持した実験が困難であり、未だに、第二臨界点の有無は確認されていない。しかし、今までの多くの過冷却水やアモルファス氷に関する研究から、低温には明らかに異なる2つの液体状態が存在することが示唆されていて、「水のポリアモルフィズム」の考え方が確立されつつある。

3. アモルファス氷のラマン散乱

3.1 高振動数領域のラマンスペクトル

ここでは、ラマン分光法によるアモルファス氷の研究について述べる。H₂O物質のラマン分光研究は水のOH伸縮振動領域(2800~3800 cm⁻¹)の分子内振動の研究が中心である。今までのアモルファス氷のラマン研究もOH伸縮振動モードに関する研究が中心であった²⁵). このモードは水素結合の強さや水素結合角度の変化で大きく変わり、さらに様々なモードが互いにカップリングしているため、ラマンスペクトルの解析から水や氷の水素結合によるネットワーク構造を定量的に理解することは難しい。しかし、ネットワーク構造の変化や状態変化の様子をスペクトルの形の変化から定性的に知ることは可能である。

図4に23°Cの水と-18°Cの過冷却水、25 Kの水Ih、LDA、HDAのOH伸縮振動モードを示す。過冷却水を含む液体状態の水のラマンスペクトルの形はブロードで

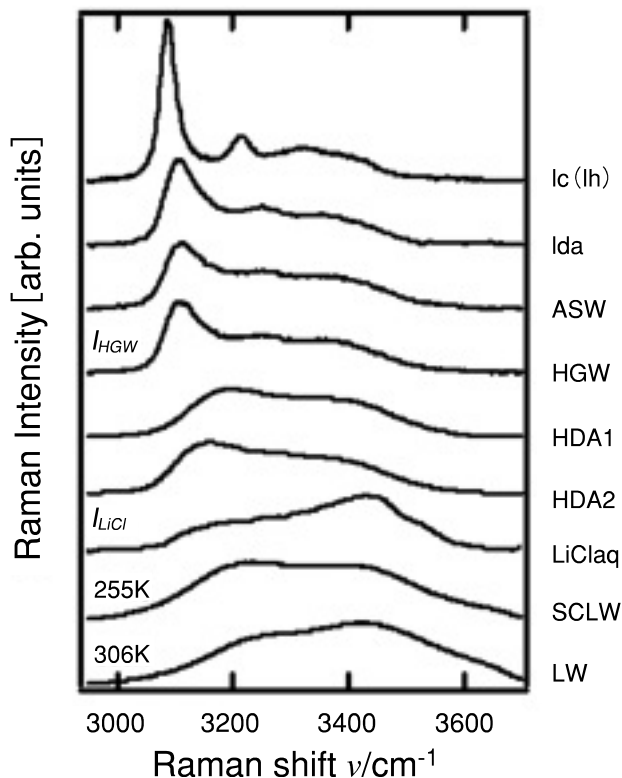


図4 水(LW)、過冷却水(SCLW)、低密度アモルファス氷(LDA)、高密度アモルファス氷(HDA)氷Ih(Ic)、高濃度LiCl水溶液ガラスのOH伸縮振動領域のラマンスペクトル。液体状態の水(LDとSCLW)のスペクトルはそれぞれ306 K(23°C)と255 K(-18°C)で測定された。その他のスペクトルは25 Kで測定された。作り方が異なる3種類のLDA(ASW, HGW, lda)が示されている。LiCl水溶液の濃度は11.1 mol%(R=8)で、通常の冷却速度でガラス化された。

あるのに対し、氷Ihのラマンスペクトルは数本のシャープなモードが存在する。氷Ihと氷Icのラマンスペクトルはほとんど同じであり、区別が付かない。他の結晶氷のOH伸縮振動モードのスペクトルは参考文献26に詳細に報告されている。

図4には、作り方が異なる3種類のLDA(ASW, HGW, lda)のラマンスペクトルを示す²⁷). ここで、“lda”はHDAを1気圧で昇温し、転移させて作られたLDAである。3つのLDAのスペクトルの外形は氷Ihのスペクトルに似ているが、全体的にブロードであり、3000 cm⁻¹付近の特徴的なバンド(ν_1 バンド)の位置は低振動数側にシフトしている。これは、LDAは氷Ihより水素結合が弱く、歪んだ水素結合ネットワーク構造をとっていることを意味している⁹⁾。

ASW, HGW, ldaのスペクトルはほとんど同じ形を示すが、ldaはHDAからの転移によって得られるため、その水素結合ネットワークは十分に緩和しているとは考えられない。つまり、ldaは内部にストレスや構造の不均一

性がフリーズされた非平衡状態にあると考えられる。実際に、lda を 1 気圧でゆっくりアニールすることで、その歪みは緩和され、同時にラマンスペクトルも変化する⁹⁾。

HDA のラマンスペクトルは全体的にブロードであり、結晶氷に特有なシャープなモードは存在せず、また、LDA のスペクトルと明らかに異なる外形を持つ。HDA のスペクトルの滑らかさはどちらかという液体の水のスペクトルの特徴に近いのかもしれない。HDA は氷 Ih の圧力誘起アモルファス化で作られるため、その内部にはストレスや構造の不均一性が存在していると考えられる。実際に、HDA のラマンスペクトルの形は、HDA の作り方や処理の方法で大きく依存する²⁸⁾。例えば、77 K で作った HDA を高圧下でアニールされたサンプルと高圧下でアニールせずに回収したサンプルでは、それらのラマンスペクトルの形やピークの位置は若干異なる。(図 4) また、高圧下でアニールされた HDA を 1 気圧でゆっくり昇温すると、HDA の状態は緩和し、そのスペクトルは非可逆に変化する^{13,14)}。

3.2 低振動数領域のラマンスペクトル

400 cm^{-1} 以下の振動領域には、水素結合による水分子間の振動に関する振動モードが存在する。H₂O の場合、200 cm^{-1} 付近と 60 cm^{-1} 付近に特徴的なモードが存在し、特に 200 cm^{-1} 付近のモードは水素結合によって形成される水の四面体構造内の O-O-O の伸縮振動に寄与すると考えられている^{29,30)}。つまり、このモードは水素結合で形成されるネットワーク構造の正四面体性の度合いを示す指標となる。図 5 に、アモルファス氷の低振動数ラマンスペクトルを示す。図 5 の低振動数ラマンスペクトルは 2 つのモードを明確にするため、感受率の複素成分に変換されている³⁰⁾。

多種の結晶氷の場合、400 cm^{-1} 以下の領域には多くのシャープなモードが存在する²⁶⁾。水の分子配置が理想的な四面体構造を形成している氷 Ih のスペクトルには、200 cm^{-1} 付近に特徴的な鋭く強いバンドを持つ。一方、液体の水には四配位の水素結合は形成されているが、その四面体性はかなり低いと考えられている。そのため、200 cm^{-1} 付近のモードはブロードになる。

LDA のスペクトルの形は氷 Ih のスペクトルの形に似ている³¹⁾。しかし、その形はブロードであり、最も強いバンドの位置は低振動数側にシフトしている。氷 Ih と LDA のスペクトルの相似性から LDA の分子配置は比較的にしっかりした四面体構造が形成されていることが推測される。しかし、LDA のスペクトルのピーク位置のシフトやそのブロードさは、LDA 内の水分子間の水素結合が弱く、その構造がアモルファスであることを示唆し

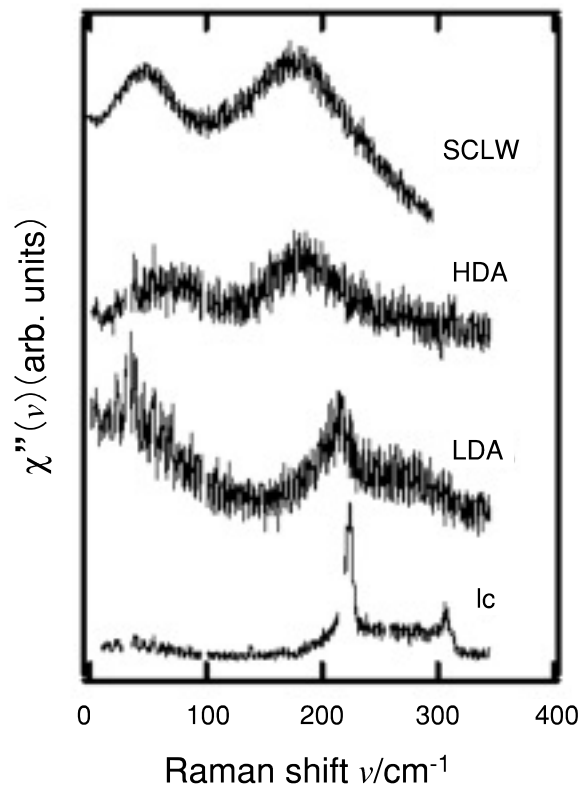


図5 2つのアモルファス氷(LDAとHDA)、氷Ic、過冷却水(SCLW)の低振動数ラマンスペクトル。過冷却水のスペクトルは263 K (−10°C)で、アモルファス氷、氷Ihのスペクトルは25 Kで測定された。このLDAはHDAを1気圧で昇温し、約115 Kで転移した後のldaである。

ている。

HDA のスペクトルには、200 cm^{-1} 付近にブロードなモードが存在する³¹⁾。このモードの存在は、HDAにも四配位の水素結合が存在していることを意味している。そして、そのブロードさはその四面体構造が氷 Ih などにくらべ極端に歪んでいることを意味している。また、HDA のスペクトルには、100 cm^{-1} 以下の振動領域の結晶氷に特有な鋭いバンド²⁶⁾は存在せず、むしろ過冷却水のスペクトルにその全体の形は似ている。この結果はHDAの状態が液体状態と関係していることを意味している。

4. 水溶液ガラスの溶媒状態

4.1 電解質水溶液ガラス

水には上記の2つのアモルファス氷以外の無秩序状態が存在する。それは、高濃度水溶液ガラスの溶媒の状態であり、一般に水和と呼ばれている状態である。よく知られた水溶液ガラスの例として、塩化リチウム (LiCl) 水溶液ガラスがある。10 mol%以上 ($R < 9$:ここで、Rは溶質分子1モル当たりの溶媒分子(水分子)のモル数

を表す)の LiCl 水溶液を冷却した場合、溶媒である水は結晶化せずに、体積は単調に減少しながら均一にガラス化する³²⁾。この 11.1 mol% (R = 8) の LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルを図 4 に示す。このスペクトルは非常にブロードであり、氷 Ih にみられるシャープなバンドは存在せず、LDA や HDA のスペクトルとも異なる。一方で、10 mol%以下 (R > 9) の低濃度 LiCl 水溶液は通常の冷却だと溶媒の一部が結晶化してしまい、均一なガラス状態が形成されない。

この LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態 (特に水和状態) と 2 つのアモルファス氷の状態との関係を調べることは水和現象を理解する上で非常に興味深い。そこで、我々は液体急冷法を用いて、低濃度の LiCl 水溶液をガラス化し、その溶媒状態を調べた²⁷⁾。低濃度電解質水溶液ガラスの熱測定に関する研究は Mayer のグループで精力的に進められている³³⁾。

液体急冷法でガラス化した低濃度 LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルを図 6 に示

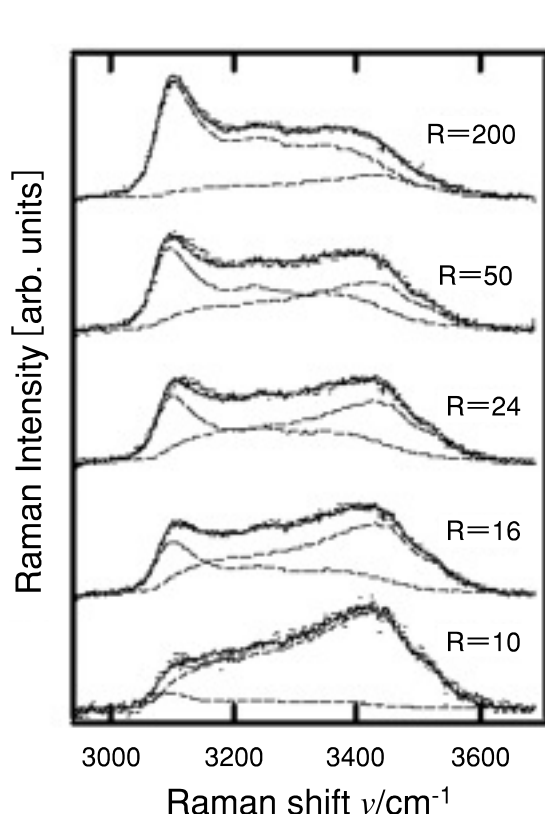


図 6 液体超急冷法 (1 気圧) で作られた低濃度 LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトル。全てのスペクトルは 25 K で測定された。0 ~ 9.1 mol% (R > 10) の濃度領域の水溶液ガラスから得られたスペクトルは HGW (LDA) のスペクトル (I_{HGW} : 破線) と R = 8 の高濃度水溶液ガラスのスペクトル (I_{LiCl} : 破線) の線形結合によって表すことができる。これらのスペクトルの線形結合の結果 (実践) は実測されたスペクトル (ドット) とほぼ一致している。

す²⁷⁾。0 ~ 9.1 mol% (R > 10) の濃度領域における低濃度 LiCl 水溶液ガラスのラマンスペクトルは、HGW のラマンスペクトル (I_{HGW}) と高濃度 LiCl 水溶液ガラス (ここでは R = 8 の LiCl 水溶液ガラス) のラマンスペクトル (I_{LiCl}) の線形結合 ($\alpha \cdot I_{\text{HGW}} + (1 - \alpha) \cdot I_{\text{LiCl}}$) で表現できることがわかる。ここで、線形結合のパラメーター、 α 、は 0 ~ 1 の範囲にあり、 $\alpha = 1$ でそのスペクトルは I_{HGW} に一致する。図 7 に示すように、濃度の増加に対し α は単調に減少し、0 に近づくように見える。この結果は、低濃度電解質水溶液ガラスの溶媒は HGW と高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態の 2 つのガラス状態が共存していることを意味する。この時、溶媒の相分離現象は、水が低温で 2 つの水に分離する現象と関係しているのかもしれない。しかし、このラマンスペクトルの解析から、相分離した 2 つのガラス状態の巨視的構造を推測することは難しい。この溶媒の相分離の傾向は低濃度 NaCl 水溶液、低濃度 KCl 水溶液でも同じ傾向を示す。

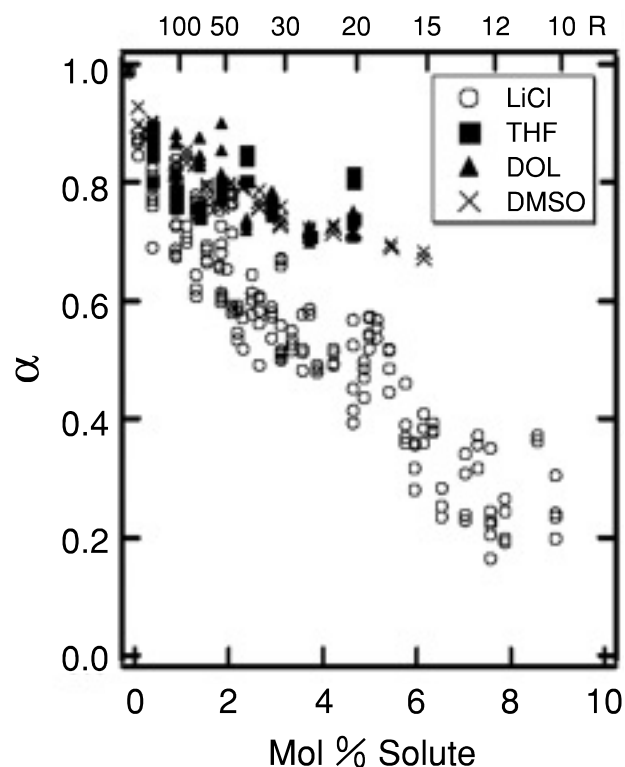


図 7 線形結合パラメーター α の濃度変化。 α は $0 \leq \alpha \leq 1$ の範囲にあり、 $\alpha = 1$ の時、そのサンプルは HGW に相当する。低濃度 LiCl 水溶液ガラス (○) の場合、濃度の増加に伴い α の値は 0 に近づく。これは、濃度が増加するにつれ、サンプルの溶媒内には LDA の状態が減少し、最終的には LDA の状態がなくなることを示している。一方、THF (■), DOL (▲), DMSO (×) の水溶液ガラスの場合、濃度の増加に伴い溶媒中の LDA の状態は減少するが 0 にはならず、かなり濃度が濃いサンプルでも LDA の状態は残っていることを示唆している。

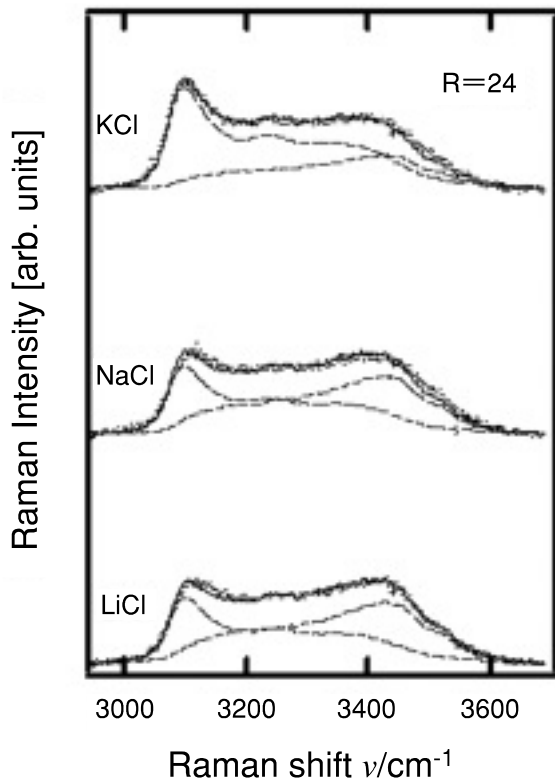


図8 液体超急冷法(1気圧)で作られた KCl, NaCl, LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトル。全てのスペクトルは 25 K で測定された。濃度は 4.0 mol% (R = 24) である。KCl と NaCl 水溶液ガラスのスペクトルの解析は、図 6 に示した I_{HGW} と I_{LiCl} のスペクトル(破線)の重ね合わせによって行われ、フィッティング結果は良い結果を示している。(実測されたスペクトルはドット、線形結合の結果は実線で示されている。) 溶質分子の違いによる線形結合パラメーター α の値は異なるが、これらの低濃度電解質水溶液ガラスの溶媒状態はどれも LDA と高濃度水溶液ガラスの溶媒状態が共存していることを示唆している。

(図 8)²⁷⁾

4.2 非電解質水溶液ガラス

図 9 に、1 気圧下の液体急冷法で作られた tetrahydrofuran (THF), 1,3-dioxolan (DOL), dimethylsulfoxid (DMSO) 水溶液ガラスのラマンスペクトルを示す³⁴⁾。これらの溶質分子は疎水基を持っていながらも常温で容易に水に溶解するので、これらの水溶液は疎水性水和構造やクラスレート/ハイドレート構造を理解するために研究されている。低濃度 LiCl 水溶液ガラスの解析結果と比較するため、これらのラマンスペクトル中に存在する HGW (LDA) 成分の割合 (α) を見積もった。低濃度 LiCl 水溶液ガラスの場合と異なり、これらの水溶液ガラスはかなり溶質の濃度が高くても α の値は 0 にはならない。(図 7) これは濃度が高いガラスでもその溶媒状態に LDA の状態が存在することを意味する。この結果は、これらの溶質分子の近傍に存在する水分子が LDA のよう

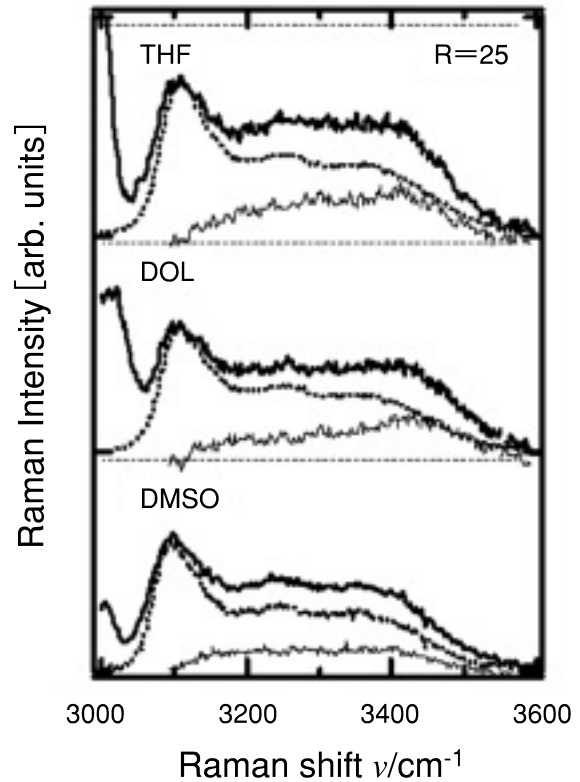


図9 液体超急冷法(1気圧)で作られた非電解質水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトル。tetrahydrofuran (THF), 1,3-dioxolan (DOL), dimethylsulfoxid (DMSO) 水溶液ガラスのスペクトルは実線 (I_{mea}) で表されている。全てのスペクトルは 25 K で測定された。濃度は 3.85 mol% (R = 25) である。破線は規格化された HGW のスペクトル ($\alpha \cdot I_{\text{HGW}}$)。細い実線のスペクトルは、LDA 成分以外の残余成分のスペクトル ($I_{\text{mea}} - \alpha \cdot I_{\text{HGW}}$) を表す。

な状態を形成している可能性を示唆する。おそらく溶質が持つ疎水基の存在が溶媒の状態に影響を与えていると考えられる。

4.3 高圧下でガラス化された LiCl 水溶液

高圧の水と HDA との熱力学的連続性を調べるため、我々は液体に約 0.5 GPa の圧力をかけながら約 10³K/Sec の冷却速度で急冷できる圧力デバイスを開発した²⁰⁾。この圧力デバイスを用いて、約 0.5 GPa の圧力をかけた状態の低濃度 LiCl 水溶液をガラス化した²⁸⁾。これらの水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルを図 10 に示す。このスペクトルには、1 気圧でガラス化した LiCl 水溶液ガラスのラマンスペクトル (図 6) とは異なり、LDA 成分を含んでいないように見える。濃度が R = 50 の LiCl 水溶液ガラスのラマンスペクトルは、どちらかという HDA 成分を多く含んでいるように見える。そして、濃度が高くなるにつれ、この HDA タイプの溶媒状態が少なくなり、高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態が増加する傾向がうかがえる。

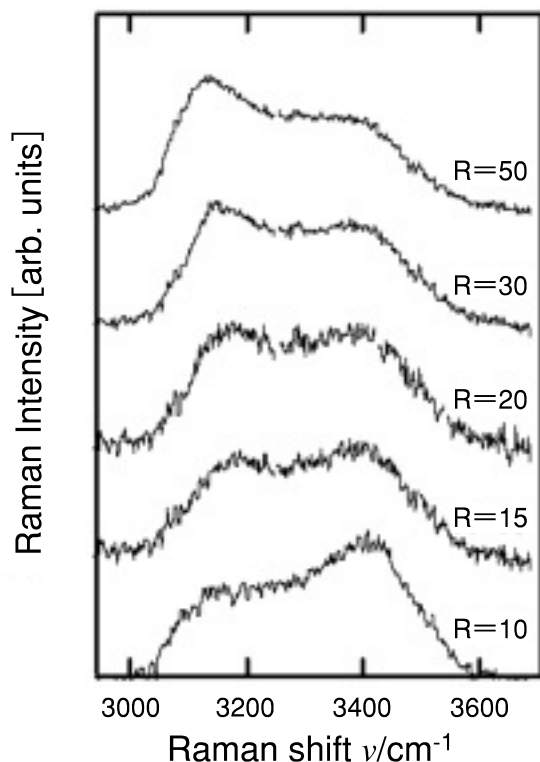


図10 高圧下で急冷された低濃度 LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動領域のラマンスペクトル。高圧下で液体を急冷できる高圧デバイス²⁰⁾を用いて、約 0.5 GPa の LiCl 水溶液(濃度は 2.0~10 mol% : $2 < R < 50$) を超急冷し、ガラス化した。ガラス化された LiCl 水溶液は 77 K, 1 気圧で回収され、ラマンスペクトルが 25 K で測定された。

1 気圧で作られた低濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態は、LDA と高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態が共存していた²⁷⁾。しかし、高圧下でガラス化された LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態には、HDA と高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態が共存しているように見える。つまり、この水溶液ガラスは、HDA 状態の水を溶媒とした水溶液であるとみなすことができるだろう。しかし、前述したように、HDA の状態は作り方や処理の方法に依存する。今回用いた圧力デバイスは発生圧力を正確にコントロールができなため、サンプル作成ごとに形成されるサンプル内の HDA は同じ状態ではなく、それらのスペクトルの形は多少異なる^{14,28)}。従って、本実験で得られたラマンスペクトルの HDA のスペクトルと高濃度水溶液のスペクトルの線形結合による解析から、高圧下でガラス化された LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態が 2 つの状態に相分離していることを確定することは難しい。

4.4 THF クラスレートハイドレート (THF-CH) の圧力誘起アモルファス化

氷 Ih の圧力誘起アモルファス化は熱力学的な融解現

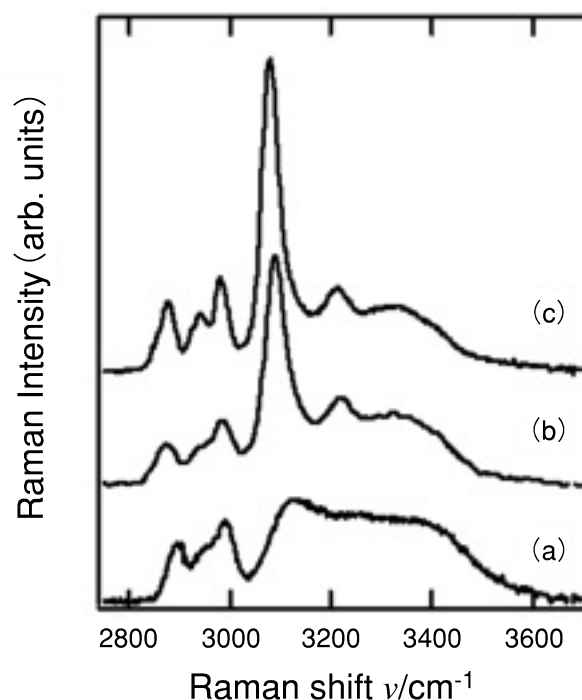


図11 THF クラスレートハイドレート (THF-CH) とアモルファス化された THF-CH の OH 伸縮振動領域のラマンスペクトル。77 K で圧力誘起アモルファス化された THF-CH を 1.6 GPa で 150 K まで昇温し、再び 77 K に冷やした後、1 気圧で回収した。そのサンプルのスペクトルを(a)に示す。このサンプルを 1 気圧で昇温し、約 100 K で転移させたサンプルのスペクトル(b)は元の THF-CH のスペクトル(c)とほぼ同じ形であることがわかる。

象と関係していると考えられる³⁵⁾。これは、高温での氷 Ih の融解曲線と低温での氷 Ih のアモルファス化曲線が滑らかに連続していることから言える。この結果は、圧力誘起アモルファス化で作られた HDA が水の液体状態と関係していることを意味している。

同様に、THF-CH (組成は THF · 17 H₂O) も低温で加圧するとアモルファス化することが知られている^{36,37)}。THF-CH を 77 K で加圧すると、1.3 GPa で急激に体積が減少し、アモルファス化する³⁷⁾。このときのアモルファス化圧力は氷 Ih のアモルファス化圧力 (約 1.1 GPa) より若干高い。このアモルファス化した THF-CH を高圧下でアニールすると、このサンプルは 1 気圧で高密度の状態のままで回収することができる。図 11 に、このアモルファス化した THF-CH の OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルを示す。また、このアモルファス化した THF-CH を 1 気圧で昇温すると、約 100 K で元の THF-CH に結晶化する。(図 11) この昇温過程における状態変化は HDA の状態変化 (HDA → LDA → 氷 Ic 変化) と異なる。

アモルファス化した THF-CH のスペクトルには、結

晶氷や LDA に特有なモードは観測されず、HDA を特徴付けるスペクトルが観測される。つまり、氷 Ih の圧力誘起アモルファス化が融解現象と関係しているとすれば、アモルファス化した THF-CH は高温に存在する THF 水溶液と関係していると考えられる。この時、高圧下でガラス化された低濃度 LiCl 水溶液ガラスと同様、アモルファス化された THF-CH は HDA 状態を溶媒の一部とする水溶液とみなすことができるだろう。

5. まとめ

以上のような様々な低濃度水溶液ガラスの溶媒状態を調べていくと、溶媒として取りうる状態は少なくとも LDA, HDA, そして高濃度水溶液ガラスの溶媒状態の 3 タイプのガラス状態があることがわかる。さらに異なるタイプの溶媒状態が存在する可能性も指摘されている³⁸⁾。これらの低温での水溶液ガラスの振る舞いは、現時点では「水のポリアモルフィズム」の考え方に矛盾していない。

今回は、低濃度水溶液の溶媒状態を水のポリアモルフィズムという新しい考え方で考察してきたが、水溶液系での水のポリアモルフィズムの研究はまだ不十分である。しかし、水のポリアモルフィズムの水溶液系へ応用することは非常に興味深く、意味を持つ。なぜなら、水溶液の構造や物性は溶質分子の周りを取り巻く水の構造に大きく影響されるからである。いま、2つの構造が異なる水が低温で存在することがわかってきた。この「2つの水」の状態の違いが水溶液の物性に与える影響はまだわかっていない。この「2つの水」の理解が蛋白質や高分子の構造や機能の解明、そして疎水性・親水性水和現象のさらなる理解に貢献する可能性は大きいと思われる³⁹⁾。

また、ポリアモルフィズムは水 (H₂O) だけに特有な現象ではない。燐やシリコンなどの物質も 2つの液体状態が存在し、ポリアモルフィズムの兆候を示すことが報告されている⁴⁰⁾。従って、水のポリアモルフィズムの研究は、水に関係した分野だけでなく、理解が進んでいないガラスの分野や非平衡状態での相転移現象の理解⁴¹⁾ など、広い分野で意味を持つと思われる。ポリアモルフィズムに関する研究の今後の発展に期待したい。

今回の研究は独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所の三島修氏との共同研究が中心になっています。三島氏には多くの御指導・御助言をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003), R1669.
- 2) P. G. Debenedetti and H. E. Stanley, *Physics Today*. **56**(6) (2003), p.40.
- 3) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396** (1998), p.329.
- 4) E. F. Burton and W. F. Oliver, *Proc. R. Soc. A* **153** (1935), p.166.
- 5) E. Mayer, *Hydrogen Bond Networks*, ed. M.-C. Bellissent-Funel and J. C. Dore, Kluwer Academic, Dordrecht, 1994, p.335.
- 6) G. P. Johari, A. Hallbrucker and E. Mayer, *Science* **273** (1996), p.90.; C.G. Salzmann *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003), p.3507.
- 7) V. Velokov, S. Borock and C. A. Angell, *Science* **294** (2001), p.2335; Y. Yue and C. A. Angell, *Nature* **427** (2004), p.717.
- 8) Y. P. Handa, O. Mishima and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), p.2766.
- 9) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Phys. Soc. Jpn* **72** (2003), p.3128.
- 10) O. Mishima, L. D. Clavert, and E. Whalley, *Nature* **310** (1984), p.393.
- 11) O. Mishima, L. D. Clavert, and E. Whalley, *Nature* **314** (1985), p.76.
- 12) O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), p.5910.
- 13) <http://www.nims.go.jp/water/index.html> で 1 気圧での昇温による HDA → LDA 転移の動画を見ることができる。
- 14) O. Mishima and Y. Suzuki, *Nature* **419** (2002), p.599.
- 15) M. M. Koza *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15** (2003), p.321.
- 16) C. A. Tulk *et al.*, *Science* **297** (2002), p.1320.
- 17) M. C. Bellissent-Funel *et al.*, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), p.1282.; A. Bized *et al.*, *J. Chem. Phys.* **87** (1987), p.2225.; D. Klug *et al.*, *J. Chem. Phys.* **86** (1987), p.5323.
- 18) J. L. Finney *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), p.225503.
- 19) J. S. Tse *et al.*, *Nature* **400** (1999), p.647.; V.P. Shpakov *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002), p.155502.
- 20) O. Mishima and Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **115**

- (2001), p.4199.
- 21) O. Mishima, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004), p.3161.
 - 22) M.-C. Bellissent-Funel, *Europhys Lett.*, **42** (1998), p.161.; F. W. Starr, M.-C. Bellissent-Funel, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E*, **60** (1999), p.1084.
 - 23) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H.E. Stanley, *Nature* **360** (1992), p.324.
 - 24) S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **53** (1996), p.6144.; P. G. Debenedetti *Nature* **392** (1998), p.127; L. P. N. Rebelo, P. G. Debenedetti and S. Sastry, *J. Chem. Phys.* **109** (1998), p.626.
 - 25) H. Kanno, K. Tomikawa and O. Mishima, *Chem. Phys. Lett.* **293** (1998), p.412; D. D. Klug, O. Mishima and E. Whalley, *Physica* **139B** & **140B** (1986), p.475; T. C. Sivakumar, S. A. Rice and M. G. Sceats, *J. Chem. Phys.* **69** (1978), p.3468.
 - 26) B. Minceva-Sukarova, W. F. Sherman, and G. R. Wilkinson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984), p.5833.
 - 27) Y. Suzuki and O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), p.1322.
 - 28) Y. Suzuki and O. Mishima *J. Chem. Phys.* **117** (2002), p.1673.
 - 29) G. E. Walrafen, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), p.2237.
 - 30) K. Mizoguchi, Y. Hori, and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **97** (1992), p.1961.
 - 31) Y. Suzuki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000), p.81.
 - 32) B. Prevel, J. F. Jal, J. Dupuy-Philon and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), p.1886.
 - 33) 例えば, G. Fleissner, A. Hallbrucker, and E. Mayer, *J. Phys. Chem.* **97** (1993), p.4806.; G. Fleissner, A. Hallbrucker, and E. Mayer, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), p.6239.
 - 34) Y. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001), p.357.
 - 35) O. Mishima, *Nature* **384** (1996), p.546.
 - 36) Y. P. Handa, J. S. Tse, D. D. Klug, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), p.623.; R. G. Ross and P. Anderson, *Can. J. Chem.* **60** (1982), p.881.; G.P. Johari and S. J. Jones, *Phil. Mag.* **B 54** (1986), p.311.
 - 37) Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **70** (2004), p.172108.
 - 38) T. M. Truskett, P. G. Debenedetti, and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **114** (2001), p.2401.
 - 39) C. A. Angell, *Physica D* **107** (1997), p.122.; A.K. Soper, *Physica B* **276** & **278** (2000), p.12.; F. Franks, *Biophysics and Biochemistry at Low temperature*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1985.
 - 40) Y. Katayama *et al*, *Nature* **403** (2000), p.170.; S. K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu and P. F. McMillan, *Nature* **414** (2001), p.528.; M. Wilding and P.F. McMillan, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** (2001), p.357.
 - 41) C. A. Angell, *Nature* **393** (1998), p.521.

(2006年1月23日 改訂受付)

Application of a water polyamorphism to an aqueous solution system

Yoshiharu Suzuki
National Institute for Materials Science

abstract:

Recent studies of supercooled liquid water and amorphous ices indicate that two distinct liquid waters exist at low temperatures. This new concept related to liquid water is called “a water polyamorphism”. In this paper, the application of water polyamorphism to an aqueous solution system is discussed. We vitrified a dilute aqueous solution using several quenching-methods and measured the OH stretching vibrational Raman mode of the glassy dilute aqueous solutions. Raman studies indicate that the number of the glassy state of a solvent in an aqueous solution may be at least three. At this stage, the results are consistent with a water polyamorphism.

鈴木芳治

現所属

〒111-0053 東京都台東区浅草橋 3-17-9

(株)エフアール

e-mail: yoshiharu@ice.email.ne.jp