

氷の圧力誘起アモルファス化と 水のポリアモルフィズム 水と二つのアモルファス氷の関係

Pressure-induced Amorphization of Ice and Polyamorphism in Water
- Relationship between Liquid Water and Amorphous Ices -

三島 修

Osamu MISHIMA

Recent progress in the research in low-temperature liquid water and amorphous ices is reviewed. Polyamorphism in water is described as the key to understanding the puzzling properties of cold water. Polyamorphism is applied to other liquids under pressure and plays an important role in the study of the liquids in general.

[polyamorphism, pressure-induced amorphization, amorphous ice, liquid water, second critical point, high pressure, phase transition]

1. はじめに

水が重要であることは言うまでもない。水は伝記を持つ物質なのである[1]。水はありふれているので、水の性質は理解されていると思うかも知れない。しかし、4 密度極大をはじめとする水の性質は未だに謎である。(Fig. 1) なぜ水温が低いほど水の体積は膨らむのか。-38 まで水(過冷却水)の測定が行われ、その結果は-45 で水の体積が無限大に膨れる傾向を示す[2, 3]。反対に、高圧下で水は低温でも熱収縮する傾向を示し、膨張に転じる様子はない[4]。「低温の水で何が起きているのか？」をこれから説明する。氷の圧力誘起アモルファス化と水のポリアモルフィズム(非結晶の多様性)はこの古くからの謎を解くきっかけになるだけでなく、液体一般の基本的性質の理解に役立つ。また、物質の理解に高圧力研究が有効であることを示す一例でもある。

2. 氷の圧力誘起アモルファス化

氷(氷 I_h 相)が圧力で水に融けることはよく知ら

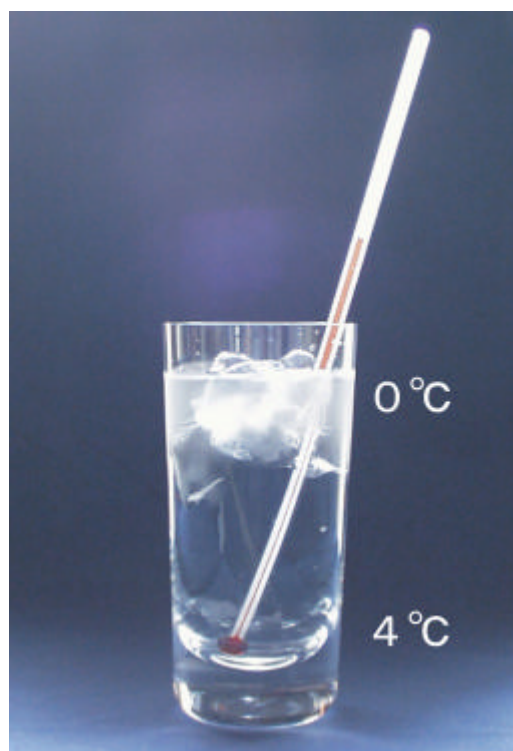


Fig. 1. The bottom layer of a glass of iced water remains 4 degree C.

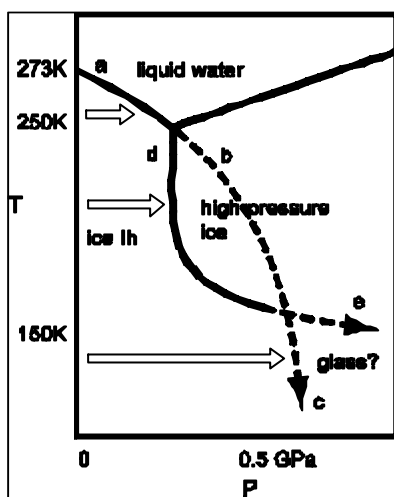


Fig. 2. Logic of the experiment of the compression of ice Ih. (See also Fig. 5.)

れ、この圧力融解は Fig. 2 の a の線上で起きる。250 K 以下では、氷は b で水に融ける前に d の線上で別の高圧結晶氷に変わる[4]。しかし、この高圧結晶氷への転移圧力は低温になるほど高くなり、約 150 K 以下では、氷は e で高圧結晶氷への転移が起きる前に、融解の予想圧力 c にまで圧縮される[5]。結晶は融解点で融けるのが普通であり、更に、Lindemann[6] や Born[7]の言うように、もし融解が結晶構造の不安定性による現象であれば、融解点 c で氷は必ず何らかの変化をするであろう。おそらく「融けてガラスになる」とであろうという推測を経て、氷の圧力融解を 77 K で試みた[8]。

氷は約 1 GPa で転移して体積が 20%以上減り、高密度のまま 1 気圧 77 K で回収できる。この氷の低温 X 線写真はガラス（アモルファス）構造に特有のハローを示し、高密度のアモルファス氷が見つかった[8]。

この実験で示された結晶の圧力誘起アモルファス化はアモルファス物質の新しい作成法となった。圧力誘起アモルファス化はその後多くの物質で観測され、理論的研究も行われている[9-11]。しかし、メカニズムについては不明な点が多い。

3. アモルファス / アモルファス相転移

1 気圧に回収した高密度のアモルファス氷（HDA: high-density amorph, 1.17 g/cm^3 ）の温度を 77 K から上げていくと、X 線のハローはゆっくりと変化し、120 K 付近で発熱を伴って体積が急に大きく膨張して、別の異なるハローを示す低密度のアモルファス

氷（LDA: low-density amorph, 0.94 g/cm^3 ）になった[8]。

X 線[8]とラマン散乱[12]のスペクトルを見ると、HDA は高温の液体の水にスペクトルの形が似ている。一方、LDA はそれまでに知られていた気相蒸着法[13]や液体急冷法[14,15]で作られたアモルファス氷によく似ており、氷 Ih 相のスペクトルにも特徴が似ている。

低密度のアモルファス氷 LDA が氷 Ih 相に構造が似ていれば、氷 Ih の圧力誘起アモルファス化のように、LDA も加圧すると高密度のアモルファス氷 HDA に転移すると予想して、LDA を 77 K で加圧した。この時、約 0.6 GPa で、20%以上の体積変化を伴う一次相転移に見える急な HDA への変化を観測した[16]。液体やアモルファス物質の構造変化に関する研究はそれまでに行われていたが[17-21]、アモルファス氷ほど体積の不連続性を顕著に示す例はなかった。

4. ポリアモルフィズム

二つのアモルファス氷間の相転移が一次であることは極めて重要な意味を持つ。「純粋物質の非結晶の構造にもはっきりとした多様性がある」という新しい概念が確立するからである。気相と液相の相転移やヘリウムとの異なる液相は知られているが、普通の物質の非結晶構造の多様性は初めてである。この概念はポリアモルフィズムと呼ばれている[22]。

4.1 氷は本当にアモルファスか？

最近のアモルファス氷の中性子回折実験[23]によると、もし LDA が微結晶の集まりだとすると一個の微結晶は結晶の単位胞が二個分の大きさ程度でしかない。これほど微結晶が小さいと、もはや LDA は本当のアモルファスと考えて良いであろう。ちなみに液体の水が微結晶の集まりと仮定したときもこの程度の大きさになるので[24]、LDA の乱れ方は液体の水と同程度の乱れ方とも言える。HDA についても同様である。乱れた構造に特有な、いわゆるボゾン・ピークも HDA で見つかっている[25,26]。LDA では、あるとしても小さい[25,27]。

一方、LDA と HDA のガラス転移の有無について最近の LDA [28,29]や HDA [30]の研究でもまだ明瞭な結論は得られておらず、問題になっている。また、LDA と HDA には結晶に似た格子振動もあるが[31]、LDA と HDA が微結晶であるとする証拠はない。

4.2 LDA /HDA 変化は一次相転移か？

約 130 K で、LDA を圧縮すると HDA に、逆に HDA を減圧するとまた LDA になる[32]。更に、約 0.2 GPa の転移圧力を中心にした圧力ヒステリシスと約 20% の密度変化が、LDA /HDA 変化が不連続な一次相転移である可能性を実験的に示している[33]。圧力ヒステリシスは低温になるほど大きくなり、約 120 K 以下では HDA を一気圧に減圧しても LDA に変化しない。これらの観察結果はポリアモルフィズムをはっきりと意識させる転機になった。

一方、アモルファス物質の構造は一般に過剰ストレスを連続的に緩和して変化する。LDA と HDA の間に見たところでは不連続な変化が、単に圧力や温度を変えたときの連続的な構造緩和であるのか[34]、それとも一次相転移なのか、を明らかにするために、1 気圧に回収した HDA が時間の経過とともに LDA に変化する様子調べた[35]。HDA の一様な構造緩和の後、突然、割れを作りながら急速に LDA へ変化し、このとき、HDA と LDA の混じった境界領域が現れて試料内を伝搬の様子が観察された。更に HDA と LDA が相分離する傾向も見られた。相境界領域の存在、相分離の傾向、二相の共存、これらは、転移が不連続な一次相転移であることを支持する[35]。もし HDA から LDA への変化が構造緩和なら、変化は試料全体で一様に起きるだろう[34]。LDA と HDA のあいだの相分離傾向はシミュレーションでも示されている[36]。また、核発生と成長の式でこの転移が解析できることが示されている[37]。

このように HDA と LDA の間では一次のような相転移をする。一方、HDA と LDA はアニーリングによってそれぞれの構造は緩和を起すことも知られている。これを理解するには、エネルギー・ランド

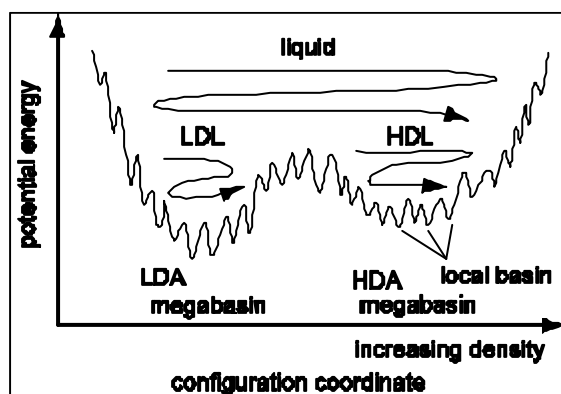


Fig. 3. Hypothesized potential energy hypersurface of water.

スケープの考え方[38]をアモルファス氷に応用すればよい[22,30,35,37]。(Fig. 3) 少しずつ異なる HDA 構造に対応したローカル・ベイسن(局所的な小さなくぼみ)が集まったメガ・ベイسن(包括的な大きな深くくぼみ)と、様々な LDA 構造のローカル・ベイسنの集まった別のメガ・ベイسنの二つがあり、LDA と HDA の二つのメガ・ベイسنの間にポテンシャル障壁があると考えられる。

5. 水と二つのアモルファス氷の関係

5.1 水の第二臨界点仮説

二つの全く異なる構造的特徴を持ったアモルファス氷の「相」(LDA メガ・ベイسنと HDA メガ・ベイسن)が存在することは、高温で二つの液相(LDL: low-density liquid と HDL: high-density liquid)の存在とその一次相転移の可能性を連想させる。(Fig. 3) 更に、水と水蒸気間の臨界点(第一臨界点)のように、二つの液相間の臨界点(第二臨界点)の存在をも予感させる。

Poole と Stanley 等は、計算機シミュレーションで低温の水に第二臨界点があり、そこで低密度と高密度の二つの水(LDL と HDL)に分かれることを初めて具体的に示した[39]。更に、LDL と HDL の構造が、LDA と HDA の構造にそれぞれ似ていることを示した。

これから、Fig. 4で示されるように、二つのアモルファス氷は温度を上げるとそれぞれ軟化して二つの液体の水になり、境界圧力で二つの水は相分離を引き起こし、第二臨界点の圧力・温度より高い温度では二つが混じって一つの水の状態になる、という第二臨界点仮説が生まれた[39,40]。水のシミュレーションは、水分子間ポテンシャルが少し変わっても第二臨界点が存在すること[39,41-44]、また、室温付近の水の状態が LDL と HDL が揺らいで混じり合った状態であること[45]、を示している。この第二臨界点仮説は 4 密度極大などのこれまでの水の疑問をうまく解き明かすように見える[40]。

5.2 No-Man's-Land : 結晶化領域

実験的に水の第二臨界点の有無を検証したいところであるが、水を高温から冷却すると、均質核発生温度(Fig. 4の T_H)以下で氷の核が自発的に現れて結晶になってしまう[46,47]。一方、低温の LDA と HDA のアモルファス氷(約 0.2 GPa 以下の圧力では

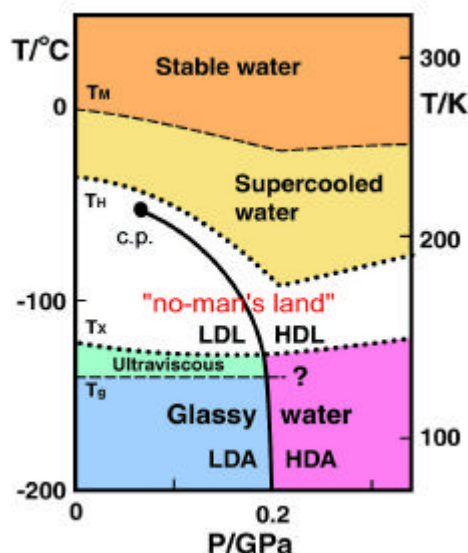


Fig. 4. The phase relations between liquid water and amorphous ices. (c.p.: the hypothesized second critical point.)

LDA、それ以上では HDA) を昇温すると結晶化温度 (Fig. 4 の T_x) 以上で結晶になる [32,33,48,49]。 T_H と T_x の中間の温度領域は no-man's-land (不明確な中間地帯) と呼ばれ [40]、この温度の水は結晶になりやすく、液体状態は水が結晶化するまでのほんの一瞬の間しか続かない。1 気圧下で水を急冷すると、水は no-man's-land を短時間で通り越し LDA に似たガラス状態になる [14,15]。同様に高圧下で水を急冷すると HDA に似たガラス状態になる [50]。この急冷実験の結果は、水-LDL-LDA、および、水-HDL-HDA の関係を示唆して第二臨界点仮説を支持するが、no-man's-land 内で、液体の水の詳細な実験を行うことは実際上まず不可能である。

水の第二臨界点はこの no-man's-land の中にあると考えられ、上記の理由から臨界点を直接観察することはむずかしい。臨界点の直接的な実験的証拠がないため、現時点では第二臨界点仮説の真偽について論争が続いている [40,51-57]。一方、no-man's-land を挟んだ高温側と低温側での実験、no-man's-land 内での「間接的な」実験、結晶化の起きないシミュレーション実験から、no-man's-land における水の状態が間接的に調べられており、その結果は、以下に述べるように、第二臨界点仮説を支持している。

5.3 水とアモルファス氷の構造の比較

X 線回折と中性子回折の実験によると、no-man's-land より高温側の水の構造は LDL と HDL と呼ばれる二つの水の混合状態として表わすことが

でき、高圧低温ほど HDL 成分が、低圧低温ほど LDL 成分が多い [58,59]。このとき、LDL とは仮想的に LDA の密度にした時の過冷却水のこと、その構造は no-man's-land より低温側に位置する LDA の構造 [23,60-62] の特徴によく似ており、氷 Ih のような隙間の多い水分子ネットワーク構造をしている。(LDA と氷 Ih の構造の特徴が似ていることはラマン測定でも示されている [12,63,64]。) 一方 HDL は高圧低温の水で、その構造は no-man's-land より低温側の HDA の構造 [23,60-62] の特徴に類似し、高圧結晶氷 [24] のように水素結合による水分子ネットワークの隙間に別のネットワークが入り込む構造をしている。

HDA を加圧していくと、高圧で HDA の密度が増すほど水素結合ネットワークの隙間に別のネットワークの水分子が入り込み [65,66]、最後は、シミュレーション [67] で予想されたように、氷 VII に転移する [48,66]。この低温での HDA から氷 VII への結晶化は、高温での高圧水 HDL から氷 VII への凝固と同じ変化である。つまり no-man's-land を挟んだ高温側の HDL と低温側の HDA は構造的特徴とその圧力変化が似ている。

このように、温度が低くなるにつれて、水が LDL と HDL に分離し、更に LDA と HDA になる傾向が観測され [45,68]、これはシミュレーション [69] とも合っている。また、低温のアモルファス氷の LDA と HDA の間の不連続な転移は、no-man's-land で液体の LDL と HDL の間の転移の不連続性を暗示し、第二臨界点仮説と矛盾しない。

5.4 氷の圧力融解と圧力アモルファス化

氷 Ih の数ミクロンの結晶粒 (エマルジョン氷) は加圧しても高圧結晶氷への転移 (Fig. 2 の d) が起こりにくく、融解圧力 (Fig. 2 の b) で過冷却水に融解することがわかった [30]。これを利用すると、エマルジョン氷を様々な温度で圧縮して氷 Ih の融解圧力が低温にどのように続くかを調べ、氷の融解曲線 (Fig. 2 の a, b, c) を決めることができる。求めた結果を Fig. 5 に示す。

no-man's-land の温度領域でエマルジョン氷 Ih を圧縮すると、氷は融解曲線の延長線上で別の高圧結晶氷に転移した [30]。これは、融解圧力で融けた水は no-man's-land の中にあるのですぐに別の高圧氷に結晶化したと考えられる。また、融解曲線が高温からスムーズに no-man's-land の中へ続くということは、no-man's-land の中まで氷 Ih の熱力学的な状態

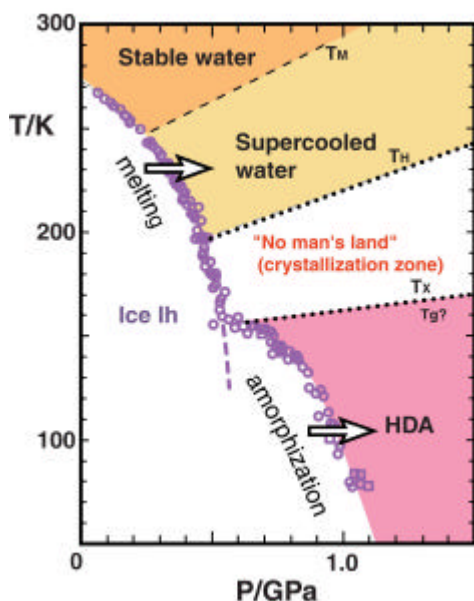


Fig. 5. The relation between melting and amorphization.

と過冷却水の熱力学的な状態がスムーズに続いていることを表わす。つまり、氷 Ih の融解曲線に沿った no-man's-land の液体状態を、氷 Ih の融解曲線を測定して、間接的に知ることができる。

no-man's-land より低温側でのエマルジョン氷の圧縮では、おそらく液体の水の粘性が低温で硬化するために、氷は融解曲線の延長線上(Fig. 2 の c)で融けず「過圧縮」されるようになり、もっと高い圧力で氷は HDA にアモルファス化する[30]。つまり、高温の水への融解から低温のアモルファス化に、現象が移り変わる。

氷 Ih のエマルジョン氷ではなく、氷 Ih の塊を圧縮すると、高温では高圧氷への結晶 - 結晶相転移を起こし(Fig. 2 の d)、150-160 K 以下ではエマルジョン氷の時と同じ圧力で HDA へのアモルファス化を起こす[30,70]。150-160 K あたりが高温の熱平衡と、低温の非平衡の境であり、液体の HDL とアモルファス氷の HDA の境でもある。これから、HDA のガラス転移は 150-160 K あたりで起きるだろうと予想される[30]。

氷 Ih の低温圧縮で、アモルファス化の圧力に近づくにつれて氷 Ih の剪断応力が小さくなり、結晶が歪みやすくなる傾向が見られる[70]。歪みで結晶が完全に不安定化する前にアモルファス化が起き、これはシミュレーションの結果[71]とも合う。LDA も圧縮で剪断応力が小さくなった後 HDA に転移する[70]。

これらのことから、no-man's-land の液体状態はエ

マルジョン氷の融解曲線から間接的に推測でき、約 150-160 K 以下では粘性が増し、非平衡なアモルファス氷になる。

ところで、水への融解は熱平衡な現象であり、アモルファス化は非平衡な現象である。この違いのため、液体の水の構造とアモルファス氷の構造は本来どこか異なっているはずと考えられる[56]。一方で、水とアモルファス氷の構造的な特徴が似ていることは、アモルファス化現象と融解現象の間の近い関係を示唆する[23,50,66]。これを理解するには、Fig. 3 のエネルギー・ランドスケープで、水とアモルファス氷の違いを考えればよい。融解はメガ・ベイスンの中で熱平衡な液体状態 (LDL や HDL) への変化であり、アモルファス化はローカル・ベイスンの中のアモルファス状態への変化であると考えられる[30]。

5.5 水とアモルファス氷の体積

260-1100 K の温度域で 3 GPa までの水の体積が精度よく調べられており(Fig. 6 のオレンジの部分)、これを正確に表現する経験的な状態方程式が作られている[3]。この方程式を使って水の体積を低温の no-man's-land の内部まで外挿すると、60 MPa、221 K で臨界点に似た体積変化を示す。この経験式の外挿結果を鵜呑みにはできないが、過冷却水の体積[4,47,72]とシミュレーションの結果[39,44,73]は、この状態方程式の外挿が示す臨界点近傍の水の体積変化の特徴にほぼ合っている。

氷には多くの高圧氷の結晶相があるが、これらのエマルジョン氷を低温下で圧力を変えて融かす実験を行い、no-man's-land におけるこれらの氷の準安定

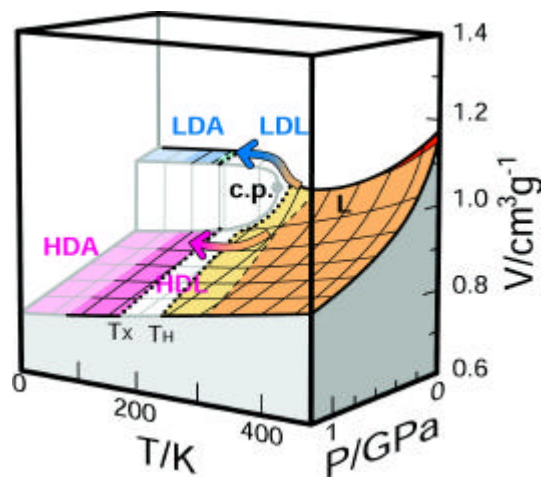


Fig. 6. The P-V-T relation on the basis of experiments.

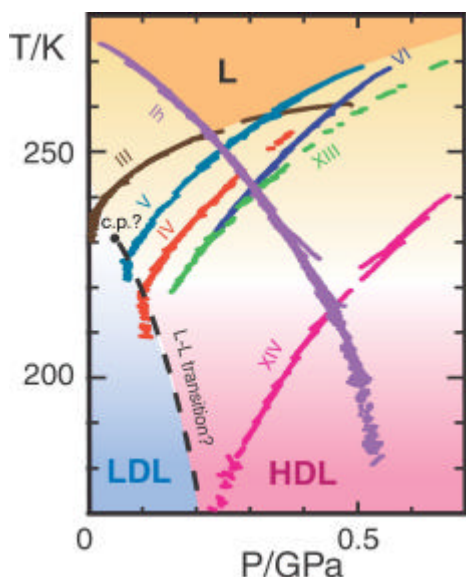


Fig. 7. Melting lines of ice phases.

な融解曲線(Fig. 7)を実測してそれらの曲がり具合から間接的に no-man's-land での水の状態が推定された[47,74]。この実験から間接的に推定した水のギブス・エネルギーや体積(Fig. 6)は、高温の水と低温のLDAとHDAを熱力学的に矛盾なく結びつけ、更に、二つの液体(LDLとHDL)が一次相転移を起こすこと、また、臨界点がおよそ 500 気圧 230 K 付近に存在すること、を暗示する[74]。(Fig. 7)

6. 液体 - 液体臨界点の生じる理由

van der Waals に始まる液体の研究は、液体の一般理論を作り上げた。物質が引力と斥力の単純な2粒子間ポテンシャルを持てば、一般に気体 - 液体の第一臨界点が生じることがわかっている。しかし、最も日常的な液体である水には、水素結合の指向性から生じる複雑な水分子間の力のために、この一般理論は応用されなかった。水のモデルでは主に2状態の混合モデルが古くから考えられ[75]、最近ではLDLとHDLを使った2状態モデルの検討が行われている[76,77]。2状態モデルはSiやGeの非結晶でも考えられた[78]。

水の第二臨界点仮説が提唱された後、粒子間ポテンシャルの形に段差をつけたり波打たせるなどして、より複雑なポテンシャルを持った液体の研究が活発化している[79-85]。既に、液体の一般理論における粒子間ポテンシャルで、斥力の部分をソフト化すると液体 - 液体臨界点が生じることが示されている[86,87]。水では、指向性をもつ構成要素[88]の間で

一般の凝集エネルギーに水素結合の凝集エネルギーが付け加わることでポテンシャルが波打って複雑になり、水のポリアモルフィズムと第二臨界点が生じる[39,52,73,89,90]。実験から推測される水分子間ポテンシャルも波打っており[91]、理論は現実性を帯びている。水のモデルは数多いが、最近の考え方は水の臨界点仮説を支持している[89]。

一般に指向性を持った粒子間ポテンシャルの形は単純ではないと思われるので、液体の臨界現象は高圧下で普遍的に起きる現象と思われる[89,90]。この臨界現象は水の場合のように低温の過冷却液体状態で起きる可能性が高いが[92]、水以外にもSi[18,93,94]、GaSb[19]、C[95]、GeSe₂[96]、SiO₂[97,98]、GeO₂[99]などで起きているのかも知れない。特にAl₂O₃-Y₂O₃[100]とP[101]では、液相間の一次相転移の存在を確かに示す証拠がでてきている。また、粒子間のポテンシャルが球対称であっても距離によって複雑に変化すれば、液体の臨界現象が生じると理論は予測する[85]。一般化した液体理論の研究によると、粒子間の力を単純な引力と斥力だけとせずにもっと現実的に複雑に考えると、ポリアモルフィズムや第二臨界点はごく自然に起きる現象なのである。この数年間で低温の液体の考え方が変わってきている。

7. おわりに

今回紹介したように、氷の圧力誘起アモルファス化と水のポリアモルフィズム、更に水の第二臨界点の理解が進んでいる。水の臨界点の存在が実験で直接的に証明されたわけではないが、理論と実験の比較から、第二臨界点仮説は支持されている。ポリアモルフィズムの研究は、液体、ガラス、低温非平衡条件下の相転移現象などの研究分野へ影響を与えると思われる[102,103]。

特に水溶液系への影響が大きいかもしれない。電解質の溶質濃度の増加と圧力の増加は水の構造に同じような効果を及ぼすことが示唆されている[104,105]。高圧下の水のポリアモルフィズムは、濃度による水溶液中の水のポリアモルフィズムの可能性を想像させる。事実、LiCl水溶液を急冷してガラス状態にしたとき、溶媒である水のガラス状態がLDAと別のもう一つのアモルファス構造の重ね合わせで表せることが分かった[106]。これは水のポリアモルフィズムと関連するのかも知れない。水和の

考え方に及ぼすポリアモルフィズムの影響は未知であるが、今後、ポリアモルフィズムという新しい観点で、凝固点降下、疎水性相互作用、塩析現象、酵素反応などの解釈が与えられ、生体分子の機能発現のメカニズムの解明などに貢献できるかも知れない。生体分子の周りの水の構造は不均質であるが [107]、たんぱく質の折り畳みなどを LDL と HDL を使って説明する可能性も推測され始めている [108,109]。将来、高圧力研究はここでも重要になるとと思われる。

参考文献

- [1] P. Ball: *Life's Matrix: A Biography of Water*. (Farrar Straus & Giroux, ISBN 0374186286, 2000): H₂O 水の伝記 (ニュートンプレス).
- [2] C.A. Angell: in *Water: A Comprehensive Treatise*, ed. F. Franks (Plenum, New York, 1982), Vol.7, Chap.1, pp. 1-81.
- [3] L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. Kell: *NBS/NRC Steam Tables* (Hemisphere, Washington DC, 1984).
- [4] P.W. Bridgman: Proc. Am. Acad. Arts Sci., **47**, 441 (1911).
- [5] O. Mishima, S. Endo: J. Chem. Phys., **75**, 2454 (1980).
- [6] F.A. Lindemann: Z. Phys., **11**, 609 (1910).
- [7] M. Born, K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon, Oxford, 1954).
- [8] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: Nature, **310**, 393 (1984).
- [9] E.G. Ponyatovsky, O.I. Barkalov: Mater. Sci. Reports, **8**, 147 (1992).
- [10] S.M. Sharma, S.K. Sikka: Prog. Mater. Sci., **40**, 1 (1996).
- [11] P. Richet, P. Gillet: Eur. J. Mineral., **9**, 907 (1997).
- [12] D.D. Klug, O. Mishima, E. Whalley: Physica, **139&140B**, 475 (1986).
- [13] E.F. Burton, W.F. Oliver: Proc. R. Soc. Lond. A, **153**, 166 (1936).
- [14] P. Brüggeller, E. Mayer: Nature, **288**, 569 (1980).
- [15] E. Mayer: in *Hydrogen Bond Networks*, ed. M.-C. Bellissent-Funel, J.C. Dore (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994), p. 355.
- [16] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: Nature, **314**, 76 (1985).
- [17] P.W. Bridgman, I.J. Simon, J. Appl. Phys., **24**, 405 (1953).
- [18] O. Shimomura, S. Minomura, N. Sakai, K. Asaumi: Phil. Mag., **29**, 547 (1974).
- [19] K. Takemura, O. Shimomura, K. Tsuji, S. Minomura: High Temp. High Pressures, **11**, 311 (1979).
- [20] H. Sugiura, K. Kondo, A. Sawaoka: J. Appl. Phys., **52**, 3375 (1981).
- [21] V.V. Brazhkin, S.V. Popova, R.N. Voloshin: High Press. Res., **15**, 267 (1997).
- [22] C.A. Angell: Science, **267**, 1924 (1995).
- [23] J.L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A.K. Soper, D.T. Bowron: Phys. Rev. Lett., **88**, 225503 (2002).
- [24] B. Kamb: in *Structure Chemistry and Molecular Biology*, ed. A. Rich, N. Davidson (Freeman, San Francisco, 1968), pp. 507-542.
- [25] N.I. Agladze, A.J. Sievers: Phys. Rev. Lett., **80**, 4209 (1998).
- [26] J.S. Tse, D.D. Klug, C.A. Tulk, E.C. Svensson, I. Swainson: Phys. Rev. Lett., **85**, 3185 (2000).
- [27] J.C. Li, A.I. Kolesnikov: Physica B, **316-317**, 493 (2002).
- [28] G.P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer: Nature, **330**, 552 (1987).
- [29] V. Velikov, S. Borick, C.A. Angell: Science, **294**, 2335 (2001).
- [30] O. Mishima: Nature, **384**, 546 (1996).
- [31] H. Schober, M.M. Koza, A. Tölle, C. Masciovecchio, F. Sette, F. Fujara: Phys. Rev. Lett., **85**, 4100 (2000).
- [32] O. Mishima, K. Takemura, K. Aoki: Science, **254**, 406 (1991).
- [33] O. Mishima, J. Chem. Phys., **100**, 5910 (1994).
- [34] C.T. Moynihan: Ann. NY Acad. Sci., **484**, 94 (1986); **484**, 287 (1986).
- [35] O. Mishima, Y. Suzuki: Nature, **419**, 599 (2002).
- [36] I. Okabe, H. Tanaka, K. Nakanishi: Phys. Rev. E, **53**, 2638 (1996).
- [37] M.M. Koza, H. Schober, H.E. Fischer, T. Hansen, F. Fujara: J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 321 (2003).
- [38] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger: Nature, **410**, 259 (2001).
- [39] P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley: Nature, **360**, 324 (1992).
- [40] O. Mishima, H.E. Stanley: Nature, **396**, 329 (1998).
- [41] H. Tanaka: Nature, **380**, 328 (1996).
- [42] S. Harrington, R. Zhang, P.H. Poole, F. Sciortino, H.E. Stanley: Phys. Rev. Lett., **78**, 2409 (1997).
- [43] S. Harrington, P.H. Poole, F. Sciortino, H.E. Stanley: J. Chem. Phys., **107**, 7443 (1997).
- [44] M. Yamada, S. Mossa, H.E. Stanley, F. Sciortino: Phys. Rev. Lett., **88**, 195701 (2002).
- [45] E. Shiratani, M. Sasai: J. Chem. Phys., **108**, 3264 (1998).
- [46] H. Kanno, R. Speedy, C.A. Angell: Science, **189**, 880 (1975).
- [47] O. Mishima, H.E. Stanley: Nature, **392**, 164 (1998).
- [48] R.J. Hemley, L.C. Chen, H.K. Mao: Nature, **338**, 638 (1989).
- [49] T. Loerting, I. Kohl, C. Salzmann, E. Mayer, A. Hallbrucker: J. Chem. Phys., **116**, 3171 (2002).
- [50] O. Mishima, Y. Suzuki: J. Chem. Phys., **115**, 4199 (2001).
- [51] R.J. Speedy: J. Phys. Chem., **86**, 982 (1982).
- [52] P.H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H.E. Stanley,

- C.A. Angell: Phys. Rev. Lett., **73**, 1632 (1994).
- [53] S. Sastry, P.G. Debenedetti, F. Sciortino, H.E. Stanley: Phys. Rev. E, **53**, 6144 (1996).
- [54] P.G. Debenedetti: Metastable Liquids (Princeton Univ. Press, Princeton, 1996).
- [55] P.G. Debenedetti: Nature, **392**, 127 (1998).
- [56] J.S. Tse, D.D. Klug, C.A. Tulk, I. Swainson, E.C. Svensson, C.-K. Loong, V. Shpakov, V.R. Belosludov, R.V. Belosludov, Y. Kawazoe: Nature, **400**, 647 (1999).
- [57] C.A. Tulk, C.J. Benmore, J. Urquidi, D.D. Klug, J. Neufeind, B. Tomberli, P.A. Egelstaff: Science, **297**, 1320 (2002).
- [58] M.-C. Bellissent-Funel, L. Bosio: J. Chem. Phys., **102**, 3727 (1995).
- [59] A.K. Soper, M.A. Ricci: Phys. Rev. Lett., **84**, 2881 (2000).
- [60] L. Bosio, G.P. Johari, J. Teixeira: Phys. Rev. Lett., **56**, 460 (1986).
- [61] A. Bizid, L. Bosio, A. Defrain, M. Oumezzine: J. Chem. Phys., **87**, 2225 (1987).
- [62] M.-C. Bellissent-Funel, J. Teixeira L. Bosio: J. Chem. Phys., **87**, 2231 (1987).
- [63] H. Kanno, K. Tomikawa, O. Mishima: Chem. Phys. Lett., **293**, 412 (1998).
- [64] Y. Suzuki, Y. Takasaki, Y. Tominaga, O. Mishima: Chem. Phys. Lett., **319**, 81 (2000).
- [65] J.L. Finney, D.T. Bowron, A.K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, A. Hallbrucker: Phys. Rev. Lett., **89**, 205503 (2002).
- [66] S. Klotz, G. Hamel, J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, A.K. Soper: Phys. Rev. Lett., **89**, 285502 (2002).
- [67] J.S. Tse, M.L. Klein: Phys. Rev. Lett., **58**, 1672 (1987).
- [68] M.-C. Bellissent-Funel: Europhys. Lett., **42**, 161 (1998).
- [69] F.W. Starr, M.-C. Bellissent-Funel, H.E. Stanley: Phys. Rev. E, **60**, 1084 (1999).
- [70] E.L. Gromnitskaya, O.V. Stal'gorova, V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin: Phys. Rev. B, **64**, 094205 (2001).
- [71] J.S. Tse: J. Chem. Phys., **96**, 5482 (1992).
- [72] J.P. Petitet, R. Tufeu, B.L. Neindre: Int. J. Thermophys., **4**, 35 (1983).
- [73] C.A. Jeffery, P.H. Austin: J. Chem. Phys., **110**, 484 (1999).
- [74] O. Mishima: Phys. Rev. Lett., **85**, 334 (2000).
- [75] W.C. Röntgen: Ann. Phys. Chem., **45**, 91 (1892).
- [76] C.T. Moynihan: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **455**, 411 (1997).
- [77] E.G. Ponyatovsky, V.V. Sinitsyn, T.A. Pozdnyakova: J. Chem. Phys., **109**, 2413 (1998).
- [78] L.I. Aptekar: Sov. Phys. Dokl., **24**, 993 (1979).
- [79] M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, S.V. Buldyrev, H.E. Stanley: Phys. Rev. Lett., **81**, 4895 (1998).
- [80] C.F. Tefero, M. Baus: Phys. Rev. E, **57**, 4821 (1998).
- [81] E.A. Jagle: J. Chem. Phys., **111**, 8980 (1999).
- [82] E.A. Jagle: Phys. Rev. E, **63**, 061509 (2001).
- [83] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S.V. Buldyrev, H.E. Stanley: Nature, **409**, 692 (2001).
- [84] S.V. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky, H.E. Stanley: Physica A, **304**, 23 (2002).
- [85] V.N. Ryzhov, S.M. Stishov: Phys. Rev. E, **67**, 010201 (2003).
- [86] P.C. Hemmer, G. Stell: Phys. Rev. Lett., **24**, 1284 (1970).
- [87] G. Stell, P.C. Hemmer: J. Chem. Phys., **56**, 4274 (1972).
- [88] M. Canpolat, F.W. Starr, A. Scala, M.R. Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin, H.E. Stanley: Chem. Phys. Lett., **294**, 9 (1998).
- [89] G. Franzese, H.E. Stanley: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 2201 (2002).
- [90] T.M. Truskett, K.A. Dill: J. Chem. Phys., **117**, 5101 (2002).
- [91] T. Head-Gordon, F.H. Stillinger: J. Chem. Phys., **98**, 3313 (1993).
- [92] P.H. Poole, T. Grande, C.A. Angell, P.F. McMillan: Science, **275**, 322 (1997).
- [93] C.A. Angell, S. Borick, M. Grabow: J. Non-cryst. Solids, **205**, 463 (1996).
- [94] S.K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, P.F. McMillan: Nature, **414**, 528 (2001).
- [95] M. Togaya: Phys. Rev. Lett., **79**, 2474 (1997).
- [96] W.A. Crichton, M. Mezouar, T. Grande, S. Stolen, A. Grzechnik: Nature, **414**, 622 (2001).
- [97] M. Grimsditch: Phys. Rev. Lett., **52**, 2379 (1984).
- [98] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, P.H. Poole: Phys. Rev. E, **63**, 011202 (2001).
- [99] J.P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine, H. Tolentino: Phys. Rev. Lett., **63**, 398 (1989).
- [100] S. Aasland, P.F. McMillan: Nature, **369**, 633 (1994).
- [101] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K. Funakoshi: Nature, **403**, 170 (2000).
- [102] E. Jagla: Mol. Phys., **99**, 753 (2001).
- [103] I. Saika-Voivod, P.H. Poole, F. Sciortino: Nature, **412**, 514 (2001).
- [104] R. Leberman, A.K. Soper: Nature, **378**, 364 (1995).
- [105] T. Koop, B. Luo, A. Tsias, T. Peter: Nature, **406**, 611 (2000).
- [106] Y. Suzuki, O. Mishima: Phys. Rev. Lett., **85**, 1322 (2000).
- [107] J. Higo, M. Sasai, H. Shirai, H. Nakamura, T. Kugimiya: Proc. Natl. Acad. Sci., **98**, 5961 (2001).
- [108] C.A. Angell: Physica D, **107**, 122 (1997).
- [109] P.M. Wiggins: Physica A, **314**, 485 (2002).

[2003 年 2 月 13 日受理]

[2002 年度日本高圧力学会学会賞受賞を記念して依頼した原稿]