

解 説

水のポリアモルフィズムと第二臨界点仮説

三島 修

(受取日: 2003年10月16日, 受理日: 2004年1月6日)

Polyamorphism in Water and the Second Critical Point Hypothesis

Osamu Mishima

(Received October 16, 2003; Accepted January 6, 2004)

Liquid water shows the eccentric properties at low temperatures such as the maximum density at 4 °C. The amorphous solid form of water also shows a peculiar phenomenon known as polyamorphism. Poole et al. has proposed the second-critical-point hypothesis of water and explained these properties. The experimental and theoretical studies support the hypothesis, but further proofs are required.

1. はじめに

水は水温が下がると他の多くの液体とは異なる性質を示し始める。例えば既に17世紀に記録されている水の密度極大は有名で、水温が4 °Cより低いと、水は冷たくなるほど体積が膨張する。(Fig.1) この体積膨張は0 °C以下の水の過冷却状態でことに顕著になる。低温では氷の結晶が安定なので過冷却水は結晶化しやすく、約235 Kでは氷の結晶核が自然発生する。このため液体の実験が困難になるが、この自然核発生温度まで水の体積が調べられた。その結果は、更に低温の228 K以下で水の体積が無限大に膨張する兆候を示している。一方、高圧下ではこの体積の異常性は消え、低温ほど体積は減少する。体積に限らず、比熱や圧縮率、また粘性や拡散係数など、水の熱力学的性質と動的性質は同様の異常性を示す。これらは水分子が低温で隙間の多い四面体構造を作りやすいという構造的な性質に由来している。

これとは別の特異性が低温のアモルファス氷で見つかった。熱力学的に異なる相と思われる低密度と高密度の二つのアモルファス氷 (low-density amorphous ice: LDA と high-density amorphous ice: HDA) が存在することであ

る。二つの密度は約20 % 違う。アモルファス物質は一般に作り方や圧力や温度の履歴の違いでその構造が違ったり緩和が起きたりするが、アモルファス氷の特異な点は低圧で存在するLDAと高圧で存在するHDAの二つのカテゴリーに実際上ははっきりと区別できることである。これらのアモルファス氷は低温でのみ準安定に存在し、LDAもHDAもおよそ150 Kより温度が高くなると結晶化する。

液体の水の異常性とアモルファス氷の特異性を統一的に説明するために、液体の水は低温高圧下で低密度の水 (low-density liquid water: LDL) と高密度の水 (high-density liquid water: HDL) に相分離を起こし、更に低温に冷やすとそれぞれの水のガラス転移温度で固化して低密度ガラスと高密度ガラスとなり、この二つのガラスがLDAとHDAに相当すると考えられている。(Fig.2) 低密度水は低圧で、高密度水は高圧で安定である。この相分離を起こし始める圧力と温度は第二臨界点と呼ばれ、これまでの気体と液体の分離が起きる臨界点は第一臨界点と呼ばれるようになった。第二臨界点を中心とした低密度水と高密度水の揺らぎが広い圧力温度範囲に及び、この揺らぎで4 °C密度極大などの説明を考える。この第二臨界点仮説の妥当性が現在調べられている。

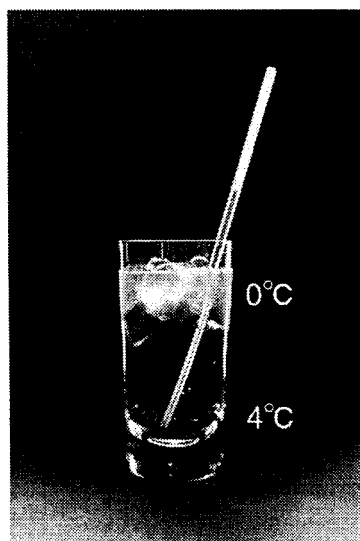


Fig.1 The bottom layer of a glass of iced water remains 4 °C .

ところが、水と二つのアモルファス氷の間の関係を実験的に検証することはむずかしい。水を冷やせば自然核発生温度以下で容易に結晶になり、また、HDAやLDAを昇温すれば結晶化温度以上で氷の結晶になるためである。第二臨界点は自然核発生温度と結晶化温度の水が結晶化しやすい温度領域に位置すると考えられている。この結晶化領域は“no-man's land”と呼ばれている。

ところで、二つの乱れた構造の間の相転移が一次であると言う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（ポリアモルフィズム）が確立するからである。気体と液体やヘリウムの二つの液体は知られており、液晶も一次の相転移をするが、普通の物質の「非結晶構造の多様性」はこれまでに知られていなかった。この概念は水を理解するきっかけになるだけでなく、一般の液体やガラスの理解に役立つと考えられている。水のポリアモルフィズムと第二臨界点仮説についてこれから説明する。文献を省略しているので、他の解説記事¹⁻⁴⁾やその中の文献を参照されたい。

2. 低密度と高密度のアモルファス氷

他の液体と同様に水も急冷すると固化してガラスになる。常圧での急冷 ($10^6 \sim 10^7 \text{ K s}^{-1}$) で低密度のガラス (LDA と考えられる) が、数百MPaの高圧下の急冷 ($10^3 \sim 10^4 \text{ K s}^{-1}$) で高密度のガラス (HDA と考えられる) ができる。水を液体状態のままno-man's landを通して冷却させるため、氷の結晶核が自然発生する前に水を素早く冷やす必要がある。

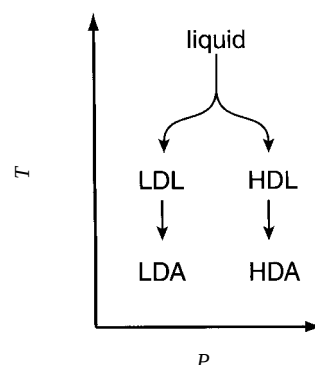


Fig.2 Schematic phase relation between liquid water, low-density liquid water (LDL), high-density liquid water (HDL), low-density amorphous ice (LDA) and high-density amorphous ice (HDA).

り、冷却しやすい数ミクロンの水滴が冷却された。熱容量が大きく冷えにくい水の塊ではガラス化は成功していない。一気圧でのLDAのガラス転移温度は約135 Kとされているが、約165 Kとの主張もあり議論が行われている。一方、高圧下の冷却では数ミクロンの水滴を油と混ぜ、小さな高压容器と一緒に急冷された。HDAのガラス転移温度は500 MPaで約160 Kと推測されている。

液体の水の急冷の他に、水蒸気や氷の結晶からアモルファス氷を作ることもできる。水蒸気を低温基盤へ蒸着するとLDAの膜が、氷1hの結晶を150 K以下の低温で圧縮してアモルファス化させるとHDAの塊ができる。また、LDAの圧力や温度を変えてHDAに転移させることもできるし、その逆も可能である。低温の氷の結晶に電子線や紫外線を照射してもアモルファス氷ができる。

HDAは高圧下で作られるが120 K以下に保つと一気圧に圧力を抜いてもHDAのまま高压容器から取り出せる。一気圧でこのHDAの温度を上げると約120 KでLDAに転移する。一気圧下でHDAとLDAの両方を観察できるので、これらの構造やその緩和、またHDAからLDAへの相転移の様子を詳しく調べることが可能である。(Fig.3)

3. 水とアモルファス氷の構造の比較

既に述べたようにLDAには液体急冷法によるもの、気相蒸着法によるもの、HDAから転移させたものがあるが、X線と中性子線の回折実験によるとこれらの構造はどれも同一である。構造や性質の詳細に多少の違いはあるが、基本的には同じLDAと考えられている。密度は氷の結晶（氷1h）とほぼ同じ低密度（1気圧77 Kで 0.94 g cm^{-3} ）で、回折像やラマン・プロファイルも氷1h相に似た特徴を示し

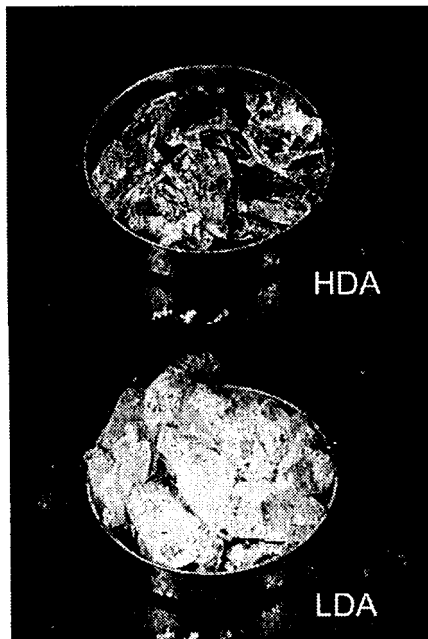


Fig.3 The photos of high-density amorphous ice (HDA) and the low-density amorphous ice (LDA) at 1 bar.

ている。ダイヤモンド構造やウルツ鉱型構造、あるいはクラスレート構造のように隙間の大きい水分子の水素結合ネットワーク構造をしていると考えられるが、長距離秩序はない。もしLDAが微結晶の集まりだとすると一つの微結晶の大きさは結晶の単位胞が二個分の程度でしかないことが中性子回折実験で示された。⁵⁾ 結晶がこれほど小さいと、微結晶の集合体というよりもむしろLDAは本当のアモルファスであると考えられている。

一方、HDAの密度は水の密度や高压氷の密度と同程度(1気圧77 Kで 1.17 g cm^{-3})で、回折像やラマン・プロファイルもこれらの構造に似た特徴を示している。中性子回折実験結果の解析から、HDAは高压結晶氷のように水分子の水素結合ネットワークの隙間に別の水素結合ネットワークが入り込む構造をしていると考えられている。HDAを加圧して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が入り込み、更に加圧するとHDAは高压結晶氷(氷VII)に転移する。ところで、隙間の多い氷Ihを押し潰したHDAは微結晶であるとか、液体とは無関係である、と思われるかも知れない。回折実験結果はこのHDAもLDAと同様に本当のアモルファスであり、液体の水の構造に似ていることを示している。⁴⁾

第二臨界点仮説が提唱された後、水の圧力温度相図でno-man's-landより高温側の水の構造が、LDA構造とHDA構

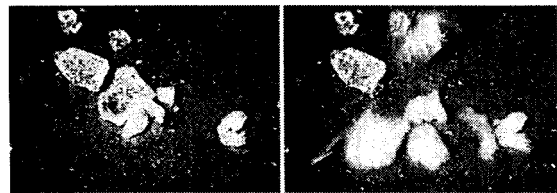


Fig.4 The quick transition from HDA to LDA near 120 K during warming at 1 bar. The HDA ice (center of the left photo) transforms explosively to the LDA ice which flies into pieces due to the sudden volume expansion (right).

造の二つの線型結合で表わせることが分かってきた。^{6,7)} 低温にすると、低压ではLDA成分が、高压ではHDA成分が多くなり、水が低温で相分離することと矛盾しない結果になっている。因みに高温の水も加圧するとHDAと同じように氷VIIに転移する。

4. LDA/HDA 相転移

LDAを約135 Kで加圧すると300 MPa付近で不連続的に密度が約20%増加してHDAに、逆にこのHDAを減圧すると数十MPaで不連続的に密度が減少してLDAに戻る。つまり、約200 MPaを中心にした圧力ヒステリシスを伴う可逆的で急な転移が観測される。圧力ヒステリシスは低温になるほど大きくなり、77 KでLDAを加圧すると、約600 MPaで急速にHDAへ変化する。また、前述したように約120 K以下ではHDAを一気圧に減圧してもLDAに変化しない。これらの結果はLDA/HDA転移が一次相転移である可能性を実験的に暗示している。液体やアモルファス物質は圧力によって構造変化することは知られていたが、アモルファス氷ほど変化の不連続性を顕著に示す例はなかった。⁸⁾ (Fig.4)

アモルファス固体物質の構造は一般にストレスを連続的に緩和して変化する。LDAとHDAの間の変化が不連続に見えても、単に圧力や温度を変えて起こる連続的な構造緩和であるのか、それとも不連続な一次相転移なのか、を明らかにするための実験が行われている。1気圧でHDAを昇温したのち、時間の経過とともにLDAに変化する様子が調べられた。HDAの様な構造緩和の後、突然、割れを作りながら膨張して急速にLDAへ変化し、このとき、HDAとLDAの混合状態となった境界領域が現れて試料内を伝搬する様子が観察された。更にLDAとHDAが相分離を起こす傾向も見られた。相境界領域の存在、相分離の傾向、二相の共存、これらは、転移が一次相転移であることを支持している。⁹⁾ また、核発生と成長の式でこの転移が解析できることが報告されている。このように実験結果はLDA/HDA

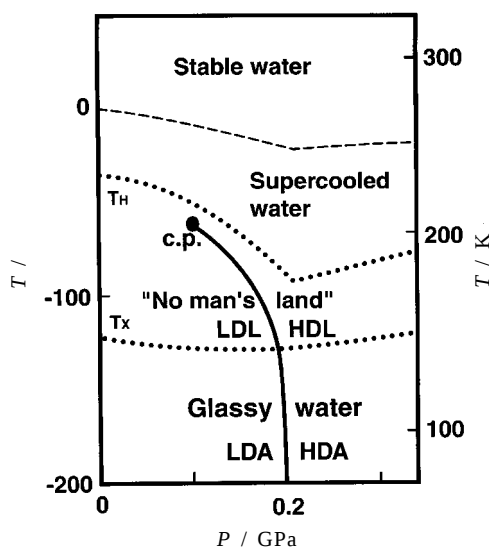


Fig.5 The proposed phase diagram of liquid and glassy water. c.p.: the hypothesized second critical point. T_H : the homogeneous nucleation temperature. T_x : the crystallization temperature. Crystallization occurs easily in the "no-man's land".

転移が一次相転移であることを強く支持している。しかし、LDAとHDAの間の転移は低温の非平衡条件下で速度論的に起きており、相境界線上で熱平衡になったLDAとHDAの共存を観測しているのではない。このため、転移が100%一次相転移であるとは現時点では断言できない。

5. 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、LDAとHDA、が存在すれば、高温でそれぞれが液体となり、二つの液体の間に一次相転移を起こすかも知れない。Poole等は、分子間ポテンシャルを仮定した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、そこで低密度水(LDL)と高密度水(HDL)に分かれることを初めて具体的に示した。¹⁰⁾ 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。これと実験結果を合わせてFig.5で示されるような第二臨界点のある水の相図が考えられている。第二臨界点より高い温度領域では水は様な一つの液体である。シミュレーション結果はこの液体が、LDLに似た状態とHDLに似た状態の二つが揺らいで様に混じり合った状態であることを示しており、¹¹⁾ これは液体の水の構造がLDA構造とHDA構造の線形結合で表せるという回折実験結果と一致している。

no-man's-landで液体の水の詳細な実験を行って第二臨界点やLDL/HDL転移を直接観察することは容易ではなく、

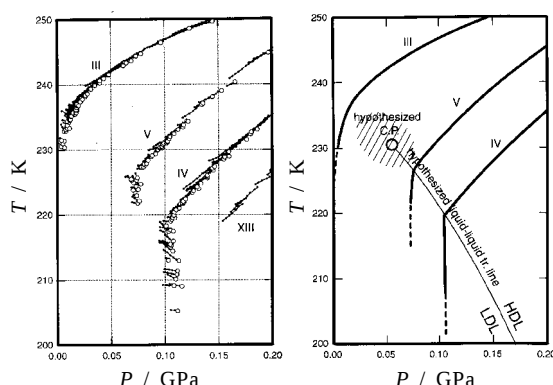


Fig.6 Melting lines of D_2O ice phases (III, V, IV, XIII). Left: experimental results. Right: schematic representation of the hypothesized first-order LDL/HDL transition and the second critical point (c.p.). The c.p. is thought to exist in the hatched area.

臨界点の存在と液体-液体一次相転移を示す直接的で決定的な実験的証拠は未だない。このため、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。例えば、LDLとHDLの間の変化は連続的であって臨界点は存在しないとする考え方(無特異点仮説)がある。¹²⁾ 間接的ではあるが、no-man's-landの中の過冷却水を調べる実験が行われ第二臨界点仮説を強く支持する結果が得られたが、無特異点仮説を完全に否定するまでには至っていない。この実験ではno-man's-land領域の温度と圧力に氷の結晶状態を作り、そこで結晶を融解させて水の液体状態が調べられた。次にこの実験について述べる。

6. 氷の準安定融解曲線

氷の結晶(氷1h)が圧力融解することはよく知られているが、一般に、結晶に圧力を加えたり高圧結晶相の圧力を抜いたりして結晶を融解させることができる。温度が低いと結晶は圧力で融ける前に別のより安定な結晶に相転移してしまうが、氷の場合、油の中の数 μm の氷の結晶(エマルジョン氷)を使うことで他の結晶の核発生と成長を抑え、低温でも結晶から過冷却水への融解を観測できる。no-man's-landの中では、融けてできた過冷却水の中に結晶が自然発生して、実際には結晶から別のより安定な結晶への転移が融解曲線上で観測される。氷には多くの高圧氷の結晶があるが、これらの微結晶を圧力で融かして融解曲線を求め、その曲線がno-man's-landの中ではどのように続いていくのかを調べ、融解曲線の曲がり具合から間接的にno-man's-landの中での水の状態が推測された。¹³⁾ 高圧氷の融

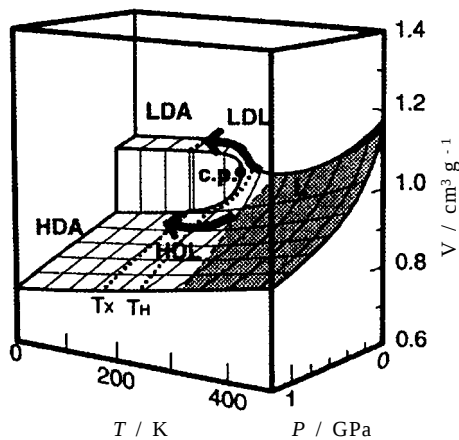


Fig.7 The P - V - T relation on the basis of experiment and the interpretation according to the second-critical point hypothesis.

解曲線は予想される LDL と HDL の相境界線上で折れ曲がることが分かった。(Fig.6) これは高压氷が低密度水と高密度水で融け方が違うために生じたと考えられ、水は LDL と HDL に分離していることを示唆した。更に、種々の氷の融解曲線の折れ曲がりの程度から、臨界点がおよそ 50 MPa, 230 K 付近に存在すると推定された。ただし、融解曲線が不連続に折れ曲がっているように見えても連続的に強くカーブしている可能性もあり、二つの水は連続的に変わるとする無特異点仮説が正しい可能性も残っている。

氷の融解曲線と氷のギブス・エネルギーがわかれば液体の水のギブス・エネルギーを推測することができ、更に水のギブス・エネルギーを圧力と温度で偏微分して水の体積やエントロピーのおよその見当をつけることができる。これらの熱力学量は高温の水が相分離して低温の LDA と HDA に矛盾無くつながることを示している。(Fig.7)

7. 水とアモルファス氷の体積

水の体積はギブス・エネルギーから推測できるだけではない。260 ~ 1100 K の温度域で 3 GPa までの水の体積が実験で精度よく測定されており (Fig.7 の灰色の部分), 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。この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。この式の低温側への外挿結果を鵜呑みにはできないが, 過冷却水の体積と理論計算の結果は, 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。また, 高压下では高温の水の体積から HDA の体積にスムー

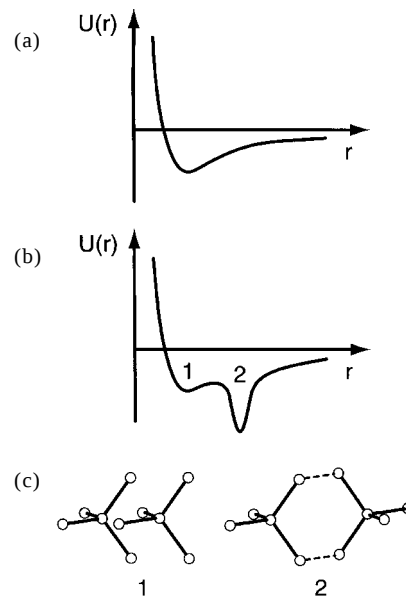


Fig.8 A pair interaction potential with a single attractive well (a) and a potential with two sub-wells (b). c: two interaction clusters of water molecules corresponding to the sub-wells of b. Solid and broken lines represent the hydrogen bonding between water molecules.

ズにつながる。

8. おわりに

水の第二臨界点仮説の証明にはさらなる実験的証拠が求められているが, 二つのアモルファス構造の存在はまず間違いない。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らると思われる。

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が, この斥力を変化させてポテンシャルの形に段差をつけると液体 - 液体臨界点が生じることが示された。¹⁴⁾ 水の第二臨界点仮説が提唱された後, より複雑な粒子間ポテンシャルを持った液体の研究が活発化した。水では, 方向性をもつ構成要素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。(Fig.8) 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, 第二臨界点仮説は現実性を帯びている。一般に方向性を持った粒子間ポテンシャルの形は単純

ではないので、液体の臨界現象は普遍的な現象であろう。この臨界現象は水のように過冷却液体で起きる可能性が高いが、水以外にもシリコン、ガリウムアンチモン、炭素、ゲルマニウムセレン、二酸化シリコン、二酸化ゲルマニウム、燐などで起きているのかも知れない。特に燐で二つの液体間の一次相転移を確かに示す証拠がでてきている。¹⁵⁾ これまで粒子間の相互作用は引力と斥力だけであったが、それに方向性を考慮して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な現象なのである。

水のポリアモルフィズムは水溶液の研究にも大きな影響を及ぼすであろう。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。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。これは水のポリアモルフィズムと関連するのもかも知れない。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、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につながるかも知れない。

文 献

- 1) P. G. Debenedetti and H. E. Stanley, *Phys. Today* **56**, 40 (2003).
- 2) P. G. Debenedetti, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
- 3) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
- 4) C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- 5) J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 205503 (2002).
- 6) M.-C. Bellissent-Funel, *Europhys. Lett.* **42**, 161 (1998).

- 7) A. K. Soper and M. A. Ricci, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2881 (2000).
- 8) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
- 9) O. Mishima and Y. Suzuki, *Nature* **419**, 599 (2002).
- 10) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).
- 11) E. Shiratani and M. Sasai, *J. Chem. Phys.* **108**, 3264 (1998).
- 12) S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **53**, 6144 (1996).
- 13) O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 334 (2000).
- 14) P. C. Hemmer, G. Stell, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1284 (1970).
- 15) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170 (2000).

要 旨

水は4 密度極大など低温で奇妙な性質を示す。アモルファス氷もポリアモルフィズムとして知られる特異な現象を示す。Poole 等は水の第二臨界点仮説を提唱してこれらを説明した。その仮説は実験や理論研究で支持されているが、更なる証明が要求されている。

三島 修 Osamu Mishima
物質・材料研究機構 物質研究所,
Advanced Materials Laboratory (AML),
National Institute for Materials Science
(NIMS), TEL./FAX. 029-851-2316, e-
mail: mishima.osamu@nims.go.jp
研究テーマ：水のポリアモルフィズム