解 説

# 細孔水へのヒドロキシルアミン添加効果: 液-液相転移の発現とその組成・圧力依存性

名越 篤史<sup>a</sup>, 小國 正晴<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学 大学院 理学研究科 構造熱科学研究センター <sup>b</sup>東京工業大学 大学院 理工学研究科 化学専攻

(受取日:2015年2月22日,受理日:2015年3月19日)

## Hydroxylamine-doping Effect on An Anomaly of Pore Water: Findings of A Liquid-Liquid Phase Transition and Its Dependence on Composition and Pressure

Atsushi Nagoe<sup>a</sup> and Masaharu Oguni<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Research Center for Structural Thermodynamics, Graduate School of Science, Osaka university
<sup>b</sup> Department of Chemstry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

(Received Feb. 22, 2015; Accepted Mar. 19, 2015)

We review our calorimetric and thermal-analysis studies on the water and the hydroxylamine (HA) aqueous solutions confined within mesoporous silica MCM-41. Confined water revealed a small heat-capacity maximum at around 230 K, at which the temperature under ambient pressure crosses a Widom line. With doping a small amount of HA into the confined water, the maximum became a clear liquid-liquid phase transition (LLPT). We argue to conclude that the HA-doping into water brings chemically a negative-pressurization effect with making a low-temperature phase stable through enhancement of hydrogen-bond-network formation. As the pressure applied to the  $x_{HA} = 0.03$  aqueous solution increased, the anomalous heat-capacity peak due to the transition became small and moved toward low temperatures. The transition behaviors under high pressure are inconsistent with those predicted previously in LLPT models for bulk pure water. Based on analogy of the behavior of the HA-doped water to pure water, we present a new LLPT scenario for bulk pure water: It predicts that both the first-order LLPT line and its bicritical point exist in a negative pressure region on *p*-*T* surface.

Keywords: water, hydroxylamine, adiabatic calorimetry, nano-confinement, liquid-liquid phase transition, high-pressure



名越 篤史 Atsushi Nagoe E-mail: usiuma401@gmail.com



小國 正晴 Masaharu Oguni moguni8134@gmail.com

## 1. はじめに

水は地球上に存在する最も身近な液体であり,一方で, 最も特異的な性質を示す液体でもある。<sup>1)</sup>大きな比熱や高 い誘電率は,生物やその周りの環境を保全するのに重要な 役割を果たしているし,その偏在性は,発電や輸送など, われわれの生活を豊かにする上でなくてはならないもので ある。また,氷や水蒸気まで含めると,地球上で活動する 上で水が関わらない状況を達成することさえ困難である。 そもそも,われわれの身体の大部分が水である。そのため, 極めて広範な研究者の興味が,(水のもつ特定の現象に集中 しているわけではないが)水に向けられている。それらの 現象を決める上で鍵を握っているのは,おそらく,水素結 合である。<sup>2)</sup>

本解説では、われわれがこれまでに得た過冷却水の相挙 動に関する研究結果について紹介する。研究の大部分は、 断熱型熱量計を用いた細孔水及び細孔内水溶液の熱測定に 基づいている。われわれの研究結果を中心に紹介するため、 紙数の関係で、他の研究グループの結果や見解に触れる機 会が少なくなることについては、前もってお詫びする。

#### 2. 水の液-液相転移と予想されるシナリオ

水に関する諸現象の中で,液体相における熱力学関数の 特異な温度依存性が物理と化学の分野で大きな興味を惹い ている。水は、その定圧熱容量 $C_p$ 、等温圧縮率 $\kappa_T$ が室温以 下では、温度の低下とともに上昇することが知られてい る。<sup>3-5)</sup>この特異な挙動は特に過冷却領域で顕著になる。 エマルションとして結晶成長を制限した水については、均 一核生成温度 $T_{\rm H}$ =235 K まで過冷却すること、<sup>6)</sup> 観測され た $C_p や \kappa_T$ の温度変化が $T_0$ =228 K で発散するような挙動 を示すことが報告されている。<sup>3-5)</sup> Fig.1 は、水および氷の 熱容量の温度依存性を示し、白丸は Angell らが報告したエ マルション中の過冷却水の $C_p$ を表す。<sup>5)</sup>このような過冷却 水の挙動は、多くの研究者にとって、228 K における相転 移の存在を連想させる。しかし、本来、配置・配向が無秩



**Fig.1** Heat capacities of emulsified water in the supercooled liquid state, represented by open circles.<sup>5)</sup> Solid lines stand for equilibrium heat-capacity curves for bulk water/ice and fusion peak.<sup>65, 66)</sup> Dotted and dashed lines represent the  $T_0$  and  $T_{\rm H}$ , respectively, described in text.<sup>3-6)</sup>

序な液体相において相転移現象の発現を思い描くことは容易でない。<sup>7,8)</sup>

三島らは、液体窒素温度にある氷 Ihに圧力を印加して圧 力融解(結晶構造崩壊?)を引き起こし、その後常圧に戻 すとともに、それを昇温することで、密度が異なる2種類 の非晶質氷(高密度非晶質氷 HDA,低密度非晶質氷 LDA) を作製・発見した。その2種類の非晶質氷間の相転移類似 の現象の発見は、<sup>9,10)</sup>(非平衡の非晶質体を持って、相の相 違を評価できるか?という疑問は残るが)この分野の研究 にとって大きな転換点となった。Poole らは、計算機実験か ら、高圧下の水には、密度が異なる2種類の液体(高密度 水 HDL,低密度水 LDL)の1次の液-液相転移(LLPT) が存在し、前述の HDA,LDA はそれぞれ HDL,LDLのガ ラス相に対応することを提唱した。<sup>11,12)</sup>彼らのモデルでは、 この一次相転移れ常圧よりはるかに高圧の領域に臨界点

(気液臨界点を第一臨界点とするので、第二臨界点と呼ん だ)が存在し、常圧の水はその超臨界状態となる。相転移 線の臨界点から、超臨界領域への補外は、Widom 線と呼ば れるが、それと交差するような実験操作を行うと高次転移 のようなブロードな  $C_p や \kappa_T$ の異常が観測される。過冷却 水で観測された特異挙動がこれに対応すると考えられた。 このモデルは第二臨界点 (2CP)モデルと呼ばれる。<sup>11-22)</sup>こ れ以外にも、さまざまな計算機実験結果に基づいて、臨界 点が存在しない無臨界点 (Singularity-Free, SF)モデル や、<sup>18,23)</sup>必ず一次相転移として現れる無臨界点 (Critical-Point-Free, CPF)モデルが提示されている。<sup>18,24)</sup>

Fig.2 はそれらの模式図を示す。また、上記の 2CP モデルにおいて、その臨界点が高圧ではなく負の圧力領域にあるという推測もある。<sup>25)</sup> Stokely らは、これらの 3 つの相図モデルが『水素結合の共有結合性(異方性の強さ)』と『ネットワークの協同性』という2 つのパラメータを変えるだけで実現可能であることを報告している。<sup>18)</sup> 3 つのモデルの違いは、Fig.2 から理解されるように、臨界点の位置の違いとして把握することができる。



**Fig.2** Schematic illustrations of three scenarios proposed in relation with a liquid-liquid phase transition LLPT: (a), singularity free SF; (b), second critical point 2CP; (c), critical-point free CPF model. Filled circle, solid line, and dashed line represent critical point, coexistence line, and Widom line, respectively. The lines and circle on the p-T surface in each panel are arbitrarily depicted in their locations.

計算機実験による研究は大いに進展したが、いずれのモ デルが正しいかを決定できる実験的な証拠はない。その理 由は、バルク液体の水が  $T_{\rm H}$ 以下では安定に存在できないこ とにある。p-T相図上の高圧氷 IV 相の減圧走査に伴う融解 曲線の異常が、液ー液相転移の存在を示唆するという報告 もあるが、<sup>14)</sup> その状況として、融解した水が、氷 Ih 相の  $T_{\rm H}$ 以下にあれば結晶化してしまう。結晶化することなしに 液体の水の物理的性質を示すことができれば、モデルの妥 当性を確認することが可能である。しかし、実際には、非 晶質氷間の『相転移』と常圧下の特異挙動をつなぐ実験結 果は、 $T_{\rm H}$ 曲線しか得られていない。<sup>17)</sup>

われわれは、以下に述べるように、シリカナノ細孔内に 閉じ込めた水及び水溶液を観測対象として、結晶化を抑制 した。細孔水はバルク水とはその大きさが全く異なること には注意が必要であるが、液体の分子配置構造は長距離的 には無秩序な状態にあり、分子間相互作用が同一の系であ ることは基本的に重要な点である。その相挙動は、熱測定 および熱分析法を用いて調べた。

## 3. 小さい直径のメソシリカ MCM-41 細孔内の 液相水が示す 230 K 付近の熱容量極大

ナノメートルサイズのシリカゲル細孔では結晶化が抑制 されることが知られている。26-33)結晶化の抑制は、融点の 低下と結晶化温度の低下の2つの効果に分類できる。前者 は、細孔壁との強い界面相互作用と、微小化による結晶の 凝集エネルギーの不安定化による。26-32)後者は主に、細孔 壁の存在により結晶が成長できないため、各細孔に結晶核 が形成されなければならないからである。多くの物質で, 両者の効果が強くでて、ナノ細孔中では融点の低下ととも に,結晶化温度が低下して過冷却領域が大きく広がる。26,27) しかし、シリカ細孔内の水は、後者の影響がほとんどない。 細孔内の水の融点が、バルクの均一核生成温度 T<sub>H</sub> = 235 K より低い場合、細孔中でもほとんど過冷却しなくなること が知られている。29,32) このことは、細孔中においても、バ ルク同様、均一核生成という現象が保持されていることを 意味している。したがって、水をナノ細孔に導入して広い 温度域で結晶化を防ぐには、極めて小さな、2 nm 程度の均 ーな1次元細孔に封じる必要がある。われわれが実験で使 用したのは、細孔の鋳型に界面活性剤を用いたメソポーラ スシリカ MCM-41 である。<sup>34)</sup>

Figs.3(a)と 3(b)に、断熱型熱量計を用いた MCM-41 細孔 内の軽水及び重水それぞれの  $C_p$ を示す。 $^{32}$  細孔外に存在 するバルクの水と, MCM-41の寄与は, すでに差し引いて ある。軽水の図の作成に用いたデータの概要は、小國によ り本誌 Vol. 36, No.1 (2009) にすでに報告している。35)報告 した図に示された細孔径の値と Fig.3 の値が異なるのは, シリカ細孔径の再分析と追証実験の結果に基づく。細孔径 は、窒素吸着測定結果から、BJH 法を用いて解析した。<sup>36)</sup> 255-273 K の領域は、細孔外のバルクの水の融解ピークと その裾が存在するため、細孔内水の寄与が不明な領域であ る。その後、この領域に、特別な熱異常がないことは橘高 らによって確認されている。<sup>37)</sup> 2.1 nm および 2.3 nm にお ける軽水と 2.1 nm および 2.4 nm における重水で、低温域 の C, がプロットされていないのは、その温度以下で結晶化 するためである。換言すると、プロットされている温度域 で細孔内の水は液体相にある。

軽水では、233 K 付近、重水では 240 K 付近に  $C_p$ の極大 が観測されている。この熱容量の極大温度  $T_{max}$  は、Fig.4 に示すように細孔径にほとんど依存していない。このこと は、バルクにおいても同じ温度域に極大が存在することを



**Fig.3** Heat capacities of the ordinary water (a) and heavy water (b) confined within mesoporous silica MCM-41: filled circles, 1.7 nm-pore diameter; filled squares, 2.0 nm; open circles, 2.1 nm; open squares, 2.3 nm; open diamonds, 2.4 nm;<sup>32)</sup> asterisks, emulsified water.<sup>5)</sup> Solid lines represent heat capacities of bulk water/ice.<sup>65-68)</sup>

示唆する。つまり、バルクの過冷却水で低温において Cp が上昇する現象は、 $T_{\rm H}$ 以下で発散するのではなく、Fig.3 に示されるようなブロードな極大を示すことが予想される。 実際に、 $T_{max}$ の同位体効果  $\Delta T_{max} = 7 \text{ K}$  は、過去見積もられ たエマルションの $C_p$ の発散温度の同位体効果  $\Delta T_0 = 8 \text{ K}$  と ほぼ等しい。3)一方,バルクや細孔内での融点の同位体効 果は4Kである。<sup>31,32)</sup>このことも、細孔水で観測された極 大が、バルクの過冷却水で観測された特異挙動に対応する ことを示唆している。おそらく、液体の水が低温で一層整 合した水素結合ネットワークを形成しようとする構造変化 に対応すると考えられる。Anisimovらは、Fig.3(a)の Cpデ ータを解析し、彼らが提案したモデルを用いて、C,極大の 形状を細孔径でスケーリングできることを報告した。<sup>21,22)</sup> 彼らのモデルは 2CP モデルに基づき,高温相である HDL を安定化せることで相転移が発現することから、エントロ ピー駆動相転移と呼んでいる。われわれは、極大の大きさ は細孔内部の自由水と細孔壁の影響を受けた界面水との割 合の変化に基づくと考えているが,その実験的証明はない。 しかし、細孔壁近傍と細孔内部が異なる性質であるという ことは広く知られている。

われわれの実験では、この *C*<sub>p</sub>極大は、ブロードであり、 過冷却や潜熱も観測されなかったことから、相転移ではな いと結論した。<sup>32)</sup> したがって、上記のうち、CPF モデルは 細孔水から推測される LLPT のシナリオに妥当しない。SF モデルと 2CP モデルの適否は、高圧下で相転移が存在する か否かを確認すれば分かるはずである。しかし、細孔水の ブロードな熱異常の圧力依存性を高圧下で測定・追跡する ことは困難である。われわれは、圧力印加 DTA を用いて試 みたが、圧力媒体の存在下では常圧でも熱異常を検出する ことができなかった。<sup>38)</sup>



**Fig.4** Inverse pore-diameter  $d^{-1}$  dependence of  $C_p$ -maximum temperature  $T_{\text{max}}$  and fusion temperature  $T_{\text{fus}}$  of confined ordinary and heavy water:<sup>32)</sup> open circles,  $T_{\text{fus}}$  of ordinary water; filled circles,  $T_{\text{fus}}$  of heavy water; open squares,  $T_{\text{max}}$  of confined ordinary water; filled squares,  $T_{\text{max}}$  of confined heavy water. Solid, dashed, and dotted lines are guides for eyes.

MCM-41 細孔水は,熱測定以外の方法を用いて広範に研究されている。220 K 付近で,O-H 赤外スペクトルや NMR 化学シフトの変化が大きくなることが知られている。<sup>39,40)</sup> その中で,中性子散乱を用いた緩和時間の測定が注目され る。 $^{28,41,42)}$ この実験では,220 K 付近で緩和時間の温度依 存性に折れ曲がりが観測された。この折れ曲がりは、Strong to Fragile Crossover (SFC) と呼ばれる。 $^{43)}$  SFC は,228 K の熱異常との関わりが指摘されているが,高圧下では消失 してしまうことが知られている。消失現象の解釈もまだ確 定していない。 $^{44,45)}$ 

## 過冷却水溶液の低温熱容量と ガラス転移温度 T<sub>g</sub>の挙動

細孔水が実験対象とされる以前から、水の結晶化を防ぐための実験手法として広く用いられてきたのは第二成分を添加した水溶液を用いることである。<sup>46,47)</sup>ただし、低温において結晶核生成を完全に防ぐためには、質量濃度で40%程度の第二成分が必要である。この水溶液は過冷却する一方、その挙動は通常の液体と変わらず、上述の*C*<sub>p</sub>異常を示さない。小國らは、過酸化水素のような非常に親水的な分子種の水溶液でエマルションのDSC 測定を行ったところ、第二成分の濃度の上昇とともに*C*<sub>p</sub>の異常が小さくなり、モル分率で0.13 (質量濃度で22%)で消失してしまうことを報告している。<sup>48,49)</sup>実際には、この水溶液も220 K 付近で結晶化してしまうため、220 K 以下の温度における挙動は不明である。

Debenedetti らは、理論計算により、ある種の第二成分を 添加した水溶液では、純水の LLPT 起源の相分離が起こる 可能性を予想している。<sup>50)</sup> これは、組成が異なる2つの水 溶液への相分離である。第二成分は、通常、水素結合ネッ トワークが発達した LDL には難溶であり、未発達の HDL に溶け込もうとすることは直感的に理解し易い。実験的に は、氷の均一核生成過程が進行するため、希薄な組成での 相分離の観測は、LDA の結晶化温度  $T_{\rm X}$  = 150 K より低い温 度域に限定される。<sup>51)</sup> Widom 線(常圧で約 228 K)から離 れた温度における不可逆な相分離は、そもそも LLPT との 関連性を議論することが困難である。LLPT 由来の相分離 の存在を確認するためには、結晶化を抑制した状態で希薄 水溶液を過冷却させて平衡に近い状態で観測することが必 須である。

われわれは、希薄水溶液の挙動を確認するために、メタ ノール(以下 ME)水溶液を細孔径 1.1 nm シリカゲル細孔 (富士シリシア社製 CARiACT Q3) に封じてガラス転移温 度 T<sub>g</sub>の組成依存性を調べた(Fig.5)。<sup>30,52)</sup> バルクの純水は T<sub>H</sub>以下で結晶化するために、そのT<sub>g</sub>は未だ確定していない が、バルク水溶液の  $T_{\rm g}$ を純水に補外したときの  $T_{\rm g}$ 値が約 136 K に一致することは知られている。 $^{46,47)}$ この  $T_{\rm g}$  = 136 Kは、蒸着非晶質氷 ASW や、上記の LDA で観測されてい る値(観測したものがガラス転移であるかは、現在も議論 されている)とほぼ等しい。<sup>7,53-55)</sup> しかし, 1.1 nm の細孔 内の水のガラス転移は160 K に観測された。30) 細孔内 ME 水溶液は, ME モル分率 x<sub>ME</sub> > 0.3 ではバルク水溶液とほぼ 同じTgの組成依存性を示すが,バルク水溶液では結晶化す る x<sub>ME</sub> < 0.3 では x<sub>ME</sub> の低下に伴って連続的に上昇し,水で 観測される値につながる(**Fig.5**)。<sup>52)</sup> 希薄組成における *T*g の上昇は、 Angell によってすでに予言されていた。40 こ の連続的な上昇は、換言すると、第二成分を添加すること により,相分離が進行するのでなく,水の水素結合ネット ワークが次第に破壊されることを意味する。 すなわち, 細 孔内における ME 添加に伴う Tgの結果は、希薄水溶液にお いて LLPT に起因する相分離が起こらないことを示唆する。

われわれは、MCM-41 細孔水の  $C_p$  極大についても、その ME 添加効果を追跡し、極大強度が ME 添加とともに連続 的に減衰・消失することを観測した。<sup>56)</sup> 細孔内で水の  $C_p$  の特異挙動が観測される一方、ME 水溶液において相分離 が観測されないことは、 $T_g$  の組成依存性から示唆された 「LLPT に起因する相分離は起こらない」ことに整合する。



**Fig.5** Second-component mole-fraction ( $x_{second}$  component) dependence of  $T_g$  for aqueous solutions confined within mesoporous sica-gel with pore diameter of 1.1 nm: open square, pure water; filled circles, ME aqueous solutions;<sup>30, 52)</sup> open circles, HA aqueous solutions.<sup>61)</sup> Asterisks represent the literature values for bulk ME aqueous solutions.<sup>47)</sup> Solid lines are guides for eyes.

## 5. 細孔直径 1.1 nm シリカゲル細孔中のヒドロキ シルアミン (HA) 水溶液の *T*gの組成依存性

前章で、ME は親水的な溶媒であるが、純水が低温で形 成する水素結合ネットワークを破壊することを述べた。で は、水と整合して水素結合ネットワークを形成できる分子 は存在するだろうか。プロピレングリコール重合体や、グ リセロールについてはそのような報告がある。<sup>57,58)</sup>しかし, 前者は、希薄水溶液での実験から否定され、<sup>59)</sup>後者も相図 と比較すると、水の部分的な結晶化を誤認した可能性があ る。60) 過酸化水素でさえ、水の特異挙動が減衰・消失した こと <sup>48,49)</sup> を考慮すると, ネットワークに組み込まれるため には極めて厳しい条件が存在すると考えられる。われわれ は、水のネットワークに整合するためには、水と同じよう に孤立電子対と水素原子が分子に同数存在する必要がある と予想し、その条件を満たす第二成分として HA を選んだ。 HA の分子構造の模式図を Fig.6(a)に示す。ちょうど、HA 分子は水素結合している水分子二量体に似ており、孤立電 子対と水素原子が3個ずつ存在する。Fig.5に,細孔径1.1 nm シリカゲル細孔内の HA 水溶液の Tg を白丸で示す。<sup>61)</sup> ME の添加で観測された希薄組成での Tgの急激な低下は,水素 結合ネットワークの破壊に基づくものと理解した。HA の 添加では、そのような低下が存在しない。つまり、純水に 存在する水素結合ネットワークが HA 水溶液でも維持され ることを示唆する。例えば、水素結合6員環構造を考えた 場合にも,水分子二量体に対応する形で組み込まれるもの と予想される (Fig.6)。



**Fig.6** Schematic illustrations of a single HA molecule (a) and a hydrogen-bond network forming a six-oxygen ring (b) in HA aqueous solution.

#### 6. MCM-41 細孔内の HA 水溶液が示す液-液相転移

前章で HA 分子が,水と整合して水素結合ネットワーク を形成することを述べた。そこで,この HA 分子を添加す ることで,細孔水の特異挙動がどのように変化するかに注 目した。Fig.7 に,断熱型熱量計を用いて測定した,直径 1.9 nm の MCM-41 細孔内 HA 水溶液の  $C_p$ を示す。<sup>62)</sup> 純水 で観測された 230 K 付近の  $C_p$ 極大が HA 添加とともに高温 側にシフトし,また,ピーク強度が急激に増大した。純水 の場合と異なり,このピークは,過冷却現象を明瞭に示す ことから,1次相転移に基づくことが明らかである。<sup>62)</sup>細 孔径 1.9 nm では,氷の結晶化・融解はあり得ない (2.1 nm で融点が 214 K である)。<sup>32)</sup>  $C_p$ ピークは,1次の液体 - 液 体相転移であると結論される。また,HA 分子が極めて親 水的であることと,このピークが純水で観測された  $C_p$ 極大 から成長したことは,重要である。純水でその存在が予想 されていた LLPT が,HA 添加により常圧下で実現したと 理解される。転移温度  $T_{trs}$ の HA モル分率  $x_{HA}$ 依存性と同じ  $T_{trs}$ の  $x_{HA}$ = 0.06, 0.12 における細孔径依存性をそれぞれ **Figs.8(a)**と **8(b)**に示す。細孔径依存性は、純水の極大温度 と同様に細孔径にほとんど依存しない。特徴的なのは、 $x_{HA}$ < 0.12 の領域で、ピーク温度が上昇していることである。



**Fig.7** Heat capacities of HA aqueous solutions, with various  $x_{\text{HA}}$  values, confined within MCM-41 pores with a diameter of 1.9 nm:<sup>62)</sup> open circles,  $x_{\text{HA}} = 0$ ; open triangles,  $x_{\text{HA}} = 0.01$ ; open squares,  $x_{\text{HA}} = 0.03$ ; filled circles,  $x_{\text{HA}} = 0.06$ ; filled triangles,  $x_{\text{HA}} = 0.12$ .



**Fig.8**  $x_{\rm HA}$  dependence of  $T_{\rm trs}$  or  $T_{\rm max}$  (a) and inverse pore-diameter  $d^{-1}$  dependence of  $T_{\rm fus}$  and  $T_{\rm trs}$  (or  $T_{\rm max}$ ) (b) in the HA aqueous solutions confined within MCM-41 pores.<sup>62)</sup> In panel (a), open circles, diamond, and square represent the results for 1.9 nm, 2.2 nm, and 2.7 nm-diameter pores, respectively. In panel (b), open circles, open squares, and open diamonds represent the results for  $x_{\rm HA} = 0$ , 0.06, and 0.12 aqueous solutions, respectively, and filled circles represent  $T_{\rm fus}$  values for pure water. Solid and dotted lines are guides for eyes. Error bars are attached to the  $T_{\rm trs}$  or  $T_{\rm max}$  values on considering broadness of the heat-capacity anomaly.

ME の添加では、極大温度が低温にシフトしている。これは、ネットワーク形成が阻害されることで低温相が不安定になったと理解された。一方、HA では希薄領域においてピーク温度が上昇しており、低温相中のネットワーク構造形成を促進させていることが予測される。*x*<sub>HA</sub> > 0.12の領域で、*T*<sub>trs</sub>が低下するのは、水分子二量体とHA 分子ではサイズが異なることから、HA 組成が高いとネットワークをうまく形成できないものと推論される。低下に転じた *x*<sub>HA</sub> = 0.27 では、HA 分子同士が水素結合する確率が高くなり、HA 分子に由来する歪みを解消できず、水本来の水素結合ネットワークが壊されるものと推測される。

## MCM-41 細孔内 HA 水溶液が示す液-液相転移の 高圧 DTA 挙動と予想される p-T相図

細孔内の HA 水溶液が LLPT を示すことを,前章で述べた。純水の LLPT の有無は結晶化のため確認できず,また,細孔水では C<sub>p</sub>ピーク形状が不明瞭なために,確定的なことは言えない。しかし,細孔内 HA 水溶液のピークは,明瞭な1次転移であり,その強度は,高精度の断熱型熱量計を用いずとも,一般的な DTA や DSC で確認できる。したがって,希薄な細孔内 HA 水溶液の LLPT の圧力依存性を調べることによって,その p-T 面上での相挙動を明らかにし,バルク純水の相挙動を推論することを試みた。<sup>38)</sup>



**Fig.9** DTA curves, at different pressures, of HA aqueous solutions ( $x_{HA} = 0.03$ ) confined within 2.0 nm-diameter pores.

実験に用いた高圧 DTA は,千葉大学東崎健一教授製作の 装置であり, 圧力媒体 2,3-ジメチルペンタンを用いた。<sup>63)</sup> 測定は、p=0.1, 50, 100, 150 MPa で行った。直径 2.0 nm の 細孔水の C, 極大は検出できなかったが、細孔外のバルク水 の融解ピークは文献結果と同じ圧力依存性を示すことが確 認された。直径 2.5 nm の細孔水の融解では、圧力印加に伴 う融点の低下が観測され、一方、ピーク強度は圧力に伴っ て大きく変化しなかった。このことは、細孔内に圧力が加 わっていることと, 高圧下でも測定結果について定量的に 取り扱えることを意味している。直径 2.0 nm 細孔内の HA 水溶液 (x<sub>HA</sub> = 0.03)の測定結果を Fig.9 に示す。圧力の増 大とともに転移ピークが低温側へシフトした。このことは, 低温相が低密度相である LDL に対応することを意味して おり、バルクの純水で想定されている LLPT と同じ挙動で ある。一方, 潜熱に対応するピーク面積は, 圧力印加とと もに急激に減少した。ピーク面積と転移温度の変化は、ク

ラウジウスークラペイロンの関係式から、LDL-HDL 間の 密度差へ変換できる。導出された密度差と潜熱は、圧力の 増大とともに次第に減少し、150 MPa 以上にさらに高圧に すれば、消失することを示した。つまり、細孔内 HA 水溶 液の LLPT は、高圧で臨界点に近づき、より高圧下では超 臨界状態となることを示唆する(Fig.10(a))。これは、これ まで純水で推論されていた,いかなる LLPT のシナリオと も異なる挙動である。<sup>18)</sup> ここで、常圧下において HA 添加 により転移温度が上昇したことが注目される。これは, 圧 力印加の逆の効果である。HA 添加が低温相を安定化した ことは、ネットワーク構造への影響としては、水に負の圧 力を掛けることに対応するものと理解される。それ故, HA 分子の存在は化学的に負の圧力印加効果を水に与えるもの と解釈した。ME など、通常の第二成分が水の水素結合ネ ットワーク形成を阻害し、極大温度を低下させるのは化学 的に正の圧力印加効果を与えるものとして理解でき る。<sup>50,51)</sup>



**Fig.10** Expected schematic illustrations of LLPT behavior for the confined  $x_{HA} = 0.03$  aqueous solution (a) and pure water (b): filled circle, bicritical point; solid line, coexistence line; dashed lines, Widom line. The lines and circle on the *p*-*T* surface in each panel are arbitrarily depicted in their locations.

われわれは、上記の化学的圧力印加効果と実験に用いた 水溶液が $x_{HA} = 0.03$ と希薄なことから、純水における相挙 動を Fig.10(b)に示すように予想した。細孔内 HA 水溶液と 異なり、細孔水では、常圧下で超臨界状態であることが予 想される。したがって、臨界点は 0.1 MPa 以下、すなわち 負の圧力領域に存在するものと推測される。負の圧力領域 における実験の困難さを考慮すると,<sup>64)</sup>実験的に観測でき る範囲では,SFモデルと同じように見える。しかし,臨界 点及び LLPT 線が負圧領域に存在することを予言する点で, その本質はSFモデルと全く異なる。Anisimovらは,2CP モデルに基づいて LLPT を議論し,高温相である HDL が高 圧下で安定化することで転移が出現すると判定して,エン トロピー駆動転移と呼んだ。<sup>21,22)</sup>一方,われわれが提示し たシナリオでは,相転移は低温相を安定化することで出現 する。その視点からはエンタルピー駆動転移と言えるが, 両相のエンタルピーとエントロピーの釣り合いを考慮した ギブズエネルギーに基づいて安定な相が決まり,相転移す ることは言を俟たない。

### 8. まとめ

われわれは、過冷却水の特異挙動を観測するために、シ リカ細孔に水を封入して結晶化を防ぐ手法を用いた。これ により、熱容量の極大を観測することに成功したが、その 熱異常は極めて小さく、相挙動モデルと比較するために必 要な高圧下 DTA では確認できなかった。その後、純水の小 さな熱異常は、HA を添加することで明瞭な相転移となる ことを発見した。そして、HA 添加細孔水の相挙動を高圧 DTA で追跡し、細孔水の LLPT 相図を描くことに成功した。

われわれが用いたナノ細孔水は、その空間的拡がりにお いてバルク水と異なる。一方で、「両水は同じ分子間相互作 用に基づく」という点で、均一結晶核生成温度以下の挙動 に関して、現状においてバルク水に最も近い情報を与えて いる。水が、均一核生成温度以下で結晶化するのは自然の 摂理であって、結晶化しない、平衡のバルク水は存在しな い限り、過冷却水の謎を実験的に確認する術は存在しない。 バルク水の仮想的挙動の真実にいかに近づくかは、今後も、 知恵の出し所である。

#### 謝 辞

本研究を行うに当たって MCM-41 試料をご提供いただい た帝京科学大学教授(当時)難波征太郎氏,高圧実験装置 をご提供いただいた千葉大学教授(当時)東崎健一氏,ま た,共同研究者である若林健二氏,丸山智氏,菅家康弘氏, 岩城信二氏に心から感謝いたします。

#### 文 献

- 1) R. Ludwig, Angew. Chem., Int. Ed. 40, 1808-1827 (2001).
- P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, and C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1632-1635 (1994).
- D. H. Rasmussen and A. P. MacKenzie, J. Chem. Phys. 59, 5003-5013 (1973).
- R. J. Speedy and C. A. Angell, J. Chem. Phys. 65, 851–858 (1976).
- C. A. Angell, M. Oguni, and W. J. Sichina, J. Phys. Chem. 86, 998–1002 (1982).
- H. Kanno, R. J. Speedy, and C. A. Angell, *Science* 189, 880-881 (1975).
- M. Sugisaki, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41, 2591-2599 (1968).
- 8) R. J. Speedy, J Phys Chem. 86, 3002-3005 (1982).
- O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* 310, 393 (1984).
- O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
- P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* 360, 324–328 (1992).

- 12) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* 48, 3799–3817 (1993).
- 13) O. Mishima and H. E. Stanley, Nature 392, 164–168 (1998).
- 14) O. Mishima and H. E. Stanley, Nature 396, 329–335 (1998).
- 15) Y. Liu, A. Z. Panagiotopoulos, and P. G. Debenedetti, J. Chem. Phys. 131, 104508 (2009).
- 16) O. Mishima, J. Chem. Phys. 133, 144503 (2010)
- 17) H. Kanno, K. Kajiwara, and K. Miyata, J. Chem. Phys. 132, 194503 (2010).
- 18) K. Stokely, M. G. Mazza, H. E. Stanley, and G. Franzese, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 1301 (2010).
- 19) F. Sciortino, F. Saika-Voivod, and P. H. Poole, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 19759 (2011).
- 20) L. Xu, N. Giovambattista, S. V. Buldyrev, P. G. Debenedetti, and H. E.Stanley, J. Chem. Phys. 134, 064507 (2011).
- 21) C. E. Bertrand and M. A. Anisimov, J. Phys. Chem. B 115, 14099 (2011).
- 22) V. Holten, and M. A. Anisimov, Sci. Rep. 2, 713 (2012).
- 23) S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* 53, 6144 (1996).
- 24) C. A. Angell, Science 319, 582 (2008).
- 25) H. Tanaka, Nature 380, 328 (1996).
- 26) C. L. Jackson and G. B. Mckenna, J. Chem. Phys. 93, 9002-9011 (1990).
- 27) K. Morishige and K. Kawano, J. Chem. Phys. 112, 11023-11029 (2000).
- 28) A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, and S.-H. Chen, J. Chem. Phys. 121, 10843 (2004).
- 29) S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 3223–3231 (2006).
- 30) M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, and A. Nagoe, *Chem. Asian. J.* 2, 514–520 (2007).
- 31) S. Jahnert, F. VacaChavez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schonhoff, and G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6039–6051 (2008).
- 32) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba, J. Phys. Chem. B 114, 13940 (2010).
- 33) M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, and S. Namba, J. Phys. Chem. B 115, 14023 (2011).
- 34) S. Namba, A. Mochizuki, and M. Kito, *Chem. Lett.* 7, 569 (1998).
- 35) M. Oguni, Netsu Sokutei 36 (1), 2 (2009).
- 36) E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951).
- 37) S. Kittaka, S. Takahara, H. Matsumoto, Y. Wada, T. J. Satoh, and T. Yamaguchi, J. Chem. Phys. 138, 204714 (2013).
- 38) A, Nagoe, S. Iwaki, M. Oguni, and K. Tôzaki, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 094601 (2014).
- 39) F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, D. Majolin, V.Venuti, L. Liu, C.-Y. Mou, and S.-H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A.* 104, 424 (2007).
- 40) F. Mallamace, C. Corsaro, M. Broccio, C. Branca, N. Gonzalez-Segredo, J. Spooren, and S.-H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 12725 (2008).
- 41) L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen, and C.-Y. Mou: *Phys.Rev. Lett.* **95**, 117802 (2005).
- K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M-C. Bellisent-Funel, and P. Fouquet, *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 064101 (2012).
- 43) C. A. Angell, J. Phys. Chem. 97, 6339-6341 (1993).
- 44) J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, and S. Kittaka, *Eur. Phys. J. Special Topics* 141, 53–56 (2007).
- 45) G. P. Johari, E. Tombari, G. Salvetti, and F. Mallamace, *J. chem. Phys.* **130**, 126102 (2009).
- 46) C. A. Angell, Chem. Rev. 102, 2627 (2002).

- 47) D. H. Rasmussen and A. P. Mackenzie, J. Phys. Chem. 75, 967 (1971).
- 48) M. Oguni and C. A. Angell, J. Chem. Phys. 73, 1948 (1980).
- 49) M. Oguni and C. A. Angell, J. Chem. Phys. 78, 7334 (1983).
- 50) S. Chatterjee and P. G. Debenedetti, J. Chem. Phys. 124, 154503 (2006).
- 51) O. Mishima, J. Chem. Phys. 126, 244507 (2007).
- 52) A. Nagoe, Y. Kanke, and M. Oguni, J. Phys.: Condens. Matter, 22, 365105 (2010).
- 53) A. Hallbrucker, E. Mayer, and G. P. Johari, J. Phys. Chem. 93,7751 – 7752 (1989).
- 54) D. R. MacFarlane and C. A. Angell J. Phys. Chem. 88, 759-762 (1984).
- 55) V. Velikov, S. Borick, and C. A. Angell, *Science* **294**, 2335–2338 (2001).
- 56) A. Nagoe, Y. Kanke, and M. Oguni, *The 2012 International Conference on Chemical thermodynamics and the 67-th Calorimetry Conference*, Buzios, Brazil, August, 2012; 名 越篤史, 菅家康弘, 小國正晴, 第 47 回熱測定討論会 予 講集
- 57) S. Cerveny, G. A. Schwartz, A. Alegría, R. Bergman, and J. Swenson, *J. Chem. Phys.* **124**, 194501 (2006).
- 58) K. Murata and H. Tanaka, Nat. Mater. 11, 436 (2012).
- 59) S. S. N. Murthy and G. Singh, *Thermochim. Acta* **469**, 116 (2008).
- 60) O. D. C. Palacios, A. Inaba, and O. Andersson, *Thermochim. Acta* **500**, 106 (2010).
- A. Nagoe and M. Oguni, J. Phys.: Condens. Matter 25, 465110 (2013).
- 62) A. Nagoe and M. Oguni, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 124606 (2013).
- 63) A. S. Pensado, M. J. P. Comuňas, L. Lugo, and J. Fernández, J. Chem. Eng. Data 50, 849 (2005).
- 64) F. Caupin, A. Arvengas, K. Davitt, M. El. M. Azzousi, K. I. Shmulovich, C. Ramboz, D. A. Sessoms, and A. D. stroock, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 284110 (2012).
- 65) A. Braibanti, E. Fisicaro, A. Ghiozzi, and C. Compari, *Thermochim. Acta* 286, 51 (1996).
- 66) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, J. Chem. Thermodyn. 6, 815–825 (1974).
- 67) K. T. Gillen, D. C. Douglass, and M. J. R. Hoch, J. Chem. Phys. 57, 5117 (1972).
- 68) F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H.-D. Lüdemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 1111 (1988).