

解 説

水のポリアモルフィズムからみた 低濃度水溶液ガラスの溶媒状態

鈴木 芳治

物質・材料研究機構 先端的共通技術部門
表界面構造・物性ユニット ポリアモルフィズムグループ

(受取日：2015年11月8日，受理日：2016年2月3日)

Solvent Water of Dilute Glassy Aqueous Solutions Considered from a Viewpoint of a Water Polyamorphism

Yoshiharu Suzuki

Polyamorphism Group, Surface Physics and Structure Unit,
Advanced Key Technologies Division,
National Institute for Materials Science (NIMS)

(Received Nov. 8, 2015; Accepted Feb. 3, 2016)

From a viewpoint of water polyamorphism, we examined the states of solvent water in the glassy dilute LiCl-water solutions and in the glassy dilute glycerol-water solutions and studied the effects of the solute on the polyamorphic behaviors of the solvent water. The states of the glassy solvent water are able to be characterized by the states of low- and high-density amorphous ices, LDA and HDA, respectively. The polyamorphic transition of aqueous solution depends on the solute concentration and the solute component. There exists a region in which LDA-like solvent water and HDA-like solvent water coexist in the pressure-temperature-concentration diagram of aqueous solution. The extent of the coexistence region seems to relate to the difference between the solubility of solute in the two kinds of solvent water. The behaviors of glassy aqueous solution are consistent with the water polyamorphism. This result provides insight not only into the relation between the hydration and the two kinds of water but also into the dynamics of macromolecules surrounded by water.

Keywords: water polyamorphism, polyamorphic transition, glassy aqueous solution, amorphous ice, segregation



鈴木 芳治
Yoshiharu Suzuki
E-mail: suzuki.yoshiharu@nims.go.jp

1. はじめに～水の性質について～

水は我々の生活で最も身近な物質の一つである。そして、最も奇妙な液体でもある。その奇妙な性質の一つが、「水は4℃で密度が極大になる」ことである。通常物質は冷やしていくと縮んで、その体積は小さくなる。ところが水を冷やしていくと、4℃までは水の体積は減っていくが、4℃以下になると増大する方向に転じる。これは、コップの水の底の温度を測れば簡単に確認することができる。¹⁾ 表面の水に接している水(氷と共存している水)の温度は0℃であるのに対し、底にある水の温度は約4℃を示す。体積の温度変化以外の振る舞いでも、水は低温で異常を示す²⁾が、なぜそのような異常な振る舞いを示すのか?については未だに解明されていない。しかし、最近の過冷却水に関する研究から、その謎が少しずつ分かってきた。どうやら、水には低温領域に状態の異なる2つの水が存在し、2つの水の状態が互いに移り変わるために、低温で奇妙な振る舞いが起こるらしいことがわかってきた。²⁻⁴⁾このような単一組成の物質に2つ以上の乱れた状態(2つの液体状態)が存在することを「ポリアモルフィズム」と我々は呼んでいる。本稿では、水のポリアモルフィズムの簡単な紹介と、水のポリアモルフィズムの観点から水溶液の溶媒状態を再検討した我々の実験結果について解説する。

2. 2つのアモルファス氷と水のポリアモルフィズム

1気圧の水(H₂O)は、0℃の融点(T_m)以下でも過冷却液体として比較的安定に存在する。しかし、均一核形成温度(T_H)以下では液体は急速に結晶化し、実験可能な時間スケールで液体の状態を観測することができない。しかし、結晶の核が形成されるより早く液体状態の水をガラス転移温度(T_g)以下に急冷すれば、水は結晶化せずにガラス状態になる。ガラス状態の水は非平衡状態であるが、その構造は液体に関係していると考えられている。実際に、液体超急冷法を用いることで1気圧の水滴(数μm径)を直接ガラス化することができる。⁵⁾このガラス状態の水(hyperquenched glassy water: HGW)の T_g は気相蒸着法で作られたガラス状態の水(amorphous solid water: ASW)⁶⁾の T_g と同じであることから、同一なガラス状態と考えられている。⁷⁾一方、このガラス状態の水より(約20%)密度の高い別のガラス状態の水が存在する。この高密度のガラ

ス状態の水は、結晶氷Ihの77Kでの加圧によるアモルファス化によって作られた。⁸⁾後に高压下の水を急冷することでも高密度のガラス状態の水を作ることができることがわかった。⁹⁻¹⁰⁾氷Ihの圧力誘起アモルファス化で作られたガラス状態の水と高压下の冷却で作られたガラス状態の水の詳しい構造の比較はまだであるが、両者は同じものであると考えられている。1気圧で作られた低密度のガラス状態の水と高压下で作られた高密度のガラス状態の水を区別するため、前者を低密度アモルファス氷(low-density amorphous ice: LDA)、後者を高密度アモルファス氷(high-density amorphous ice: HDA)と呼んでいる。HDAの発見当時の名残りで、今でも“アモルファス氷”と呼んでいるが、LDAもHDAも熱力学的に液体と関係したガラス状態の水である。最近になってLDAとHDAが異なる T_g を持つことが観測された。¹¹⁾そのことからLDAとHDAは異なるガラス状態の水といえる。**Fig.1**に示すように、LDAとHDAは低压領域と高压領域に存在する。

これまでのアモルファス氷の構造解析実験から、LDAとHDAは長距離秩序を持たない異なる状態であることが示されている。¹²⁾LDAは5~7個の水分子の員環状の水素結合ユニットの集合体と考えられ、¹³⁾水素結合ペンタマーの正四面体性は比較的高い。LDAの分子の幾何学的配置は結晶氷Ihよりはむしろクラスレートハイドレートのケージ構造が歪んだ構造に近いと考えられる。一方、HDAは7~9個の水分子の員環状の水素結合ユニットが潰れて折り畳まれた状態と考えられる。¹³⁾従って、HDAを構成する水素結合ペンタマーの四面体性はLDAよりは低い。¹³⁻¹⁴⁾

LDAとHDAは圧力や温度の変化によって相互に不連続なアモルファス→アモルファス転移を示す。¹⁵⁾HDAを1気圧で昇温すると、測定条件(昇温速度やHDAの緩和状態)で転移温度は異なるが、125~130Kで急激に体積増加を伴いながらLDAに転移する。¹⁾また、約135KでLDAを加圧すると0.35GPa付近でHDAに不連続な体積変化を伴って転移し、このHDAを減圧すると0.05GPa付近で不連続な体積変化を伴ってLDAに転移する¹⁶⁾など、一見、LDA-HDA転移はヒステリシスを示す。しかし、LDA-HDA転移は非平衡状態下で起こるために、その不連続性の実証は難しい。現時点では、転移領域にLDAとHDAの2状態だけが存在し、それらの中間状態が存在しないことなどから、LDA-HDA転移は1次であると考えられている。¹⁷⁻¹⁹⁾

水に2つの異なるガラス状態が存在し、その2つの状態が相互に1次転移をするという実験事実は、液体論を考える上で非常に興味深い。何故なら、ガラスは T_g 以上で液体状態になることから、LDAとHDAは高温で異なる液体状態、low-density liquid (LDL)とhigh-density liquid (HDL)になるはずである。**(Fig.1)**そして、その2つの液体は互いに1次転移、液-液転移(liquid-liquid transition: LLT)、をすることが予想できる。さらに、LLTの共存曲線には T_H 以下の領域のどこかで終端、液-液臨界点(liquid-liquid critical point: LLCP)、が存在するはずである。**(Fig.1)**計算機実験では実際に観測している時間領域が実時間にして極めて短く、水の結晶化を防ぐことができるため、水のST2ポテンシャルモデルを用いた計算機実験は、2つの水の存在と、LLCPの存在を示唆している。^{4,20)}実際の実験では、 T_H とアモルファス氷の結晶化温度、 T_X 、の間の結晶化領域(no-man's land)の存在のため**(Fig.1)**、no-man's landでの液体を直接観測することは難しい。それでも、これまでのアモルファス氷や過冷却水に関する実験は、²¹⁻²⁷⁾間接的な証拠ではあるが、2つの液体相の存在とLLCPの存在の兆候を示しており、実験結果の多くはLLCPが存在することと矛盾しない。例えば、no-man's landでの高压氷(氷IIIとIV)の融解曲線がLLTと交差した時の折れ曲がりの有無は

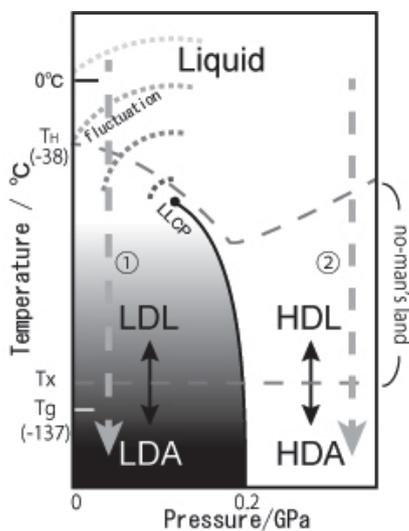


Fig.1 Schematic polyamorphic diagram of pure water. T_g of -137℃ stands for T_g of LDA at 1 atm. (ref. 11)

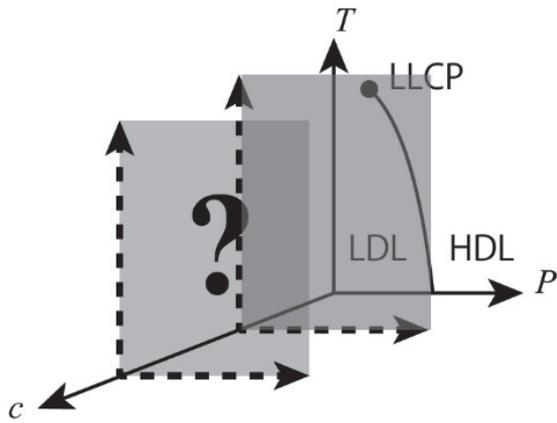


Fig.2 Effects of solute on the polyamorphic behavior of pure water.

LLCP の存在の可能性とそのおおよその位置を示している。²¹⁻²²⁾ 現時点では、水の LLCPP の位置は 0.02~0.05 GPa, 221~225 K と見積もられている。²⁷⁻²⁸⁾

LLCP の存在は、狭い空間に閉じ込められることで結晶化を阻害した水 (confined water) の実験からも示唆されている。²⁹⁻³²⁾ Confined water の実験では、220 K 付近で水のダイナミックスのクロスオーバー²⁹⁻³⁰⁾ や比熱の発散傾向³¹⁻³²⁾ が観測されており、こうした水の振る舞いは LLCPP 近傍での水の 2 つの状態間の揺らぎに起因していると考えられる。

Confined water とバルク水との関連、非平衡下で起こるポリアモルフィックな現象の取り扱い、ガラス転移後の液体状態の議論の正当性、極めて短時間領域に焦点を当てた計算機実験など、議論すべきことはまだ多く、2 つの水の存在や LLCPP の存在の決定的な証拠は示されていない。そのため、水のポリアモルフィズムの正当性の議論は現在も活発に行われている。³³⁻³⁴⁾ しかし、これまでのアモルファス氷や過冷却水に関する蓄積された実験結果は、2 つの水の存在と LLCPP の存在に矛盾するものではなく、むしろそれらの存在を強く支持している。また、主観ではあるが、アモルファス氷や過冷却水の実験を通して私が得る感触も、「2 つの水と LLCPP の存在は確からしい」という実感である。そこで、本稿では「水の LLCPP の存在」を仮定した上で、水のポリアモルフィズムの視点から水溶液ガラスの溶媒水の状態について議論を進めていく。

3. 水のポリアモルフィズムと水溶液

もし LLCPP が存在すれば、LLCP 近傍では 2 つの水の状態の揺らぎは大きくなり (Fig.1), その影響は水溶液の構造や機能に及ぶはずである。例えば、溶質分子の静的・動的構造は分子を取り囲む水の状態が LDL の時と HDL の時とで異なるのかもしれない。しかし、水のポリアモルフィズムの観点から水溶液の性質を取り扱った研究は少なく、水和水のダイナミックスと水のポリアモルフィズムとの関係は明らかになっていない。そこで、我々は、「溶質が水へ添加された時、2 つの水の状態や LLCPP の位置がどのように変化するか?」、つまり、Fig.1 の純水の P - T 状態図に溶質の濃度軸 (c 軸) を新たに加え (Fig.2), 溶質の濃度や組成を変化させた時の溶媒水の P - T 状態図の変化を調べた。また、溶質の添加は水の結晶化を阻害し、ガラス化する傾向を強くするため、水溶液系は水のポリアモルフィズムの実験的な検証に対して適した系の 1 つになる。

4. アモルファス氷のラマンスペクトル

水分子の水素結合によるネットワーク構造の違いは水分子の振動に現れるため、ラマン分光法は 2 つのアモルファス氷の状態を調べる手法の 1 つとして有効である。本研究ではラマン分光法を用いて水溶液ガラスの溶媒水 (H_2O または D_2O) の状態を調べた。主に、OH (OD) 伸縮振動モードのスペクトルを LDA と HDA のスペクトルと比較することで、そのガラス状態を判別した。測定温度の振動モードへの影響を減少させ、LDA と HDA のブロードなスペクトルの差をより明確にするため、本稿で示す殆どのラマンスペクトルは 1 気圧、約 30 K で測定された。Fig.3 に純水 (H_2O と D_2O) の HDA, LDA と氷 Ic (Ih) の OH (OD) 伸縮振動モードを示す。³⁵⁻³⁶⁾ HDA, LDA, 氷 Ic の特徴的なバンドの中心周波数はそれぞれ約 3165, 約 3110, 約 3080 cm^{-1} (D_2O の場合は約 2360, 約 2300, 約 2280 cm^{-1}) であり、これらのピーク位置とスペクトルの概形の類似性から総合的に溶媒水のポリアモルフィックな状態を決めた。

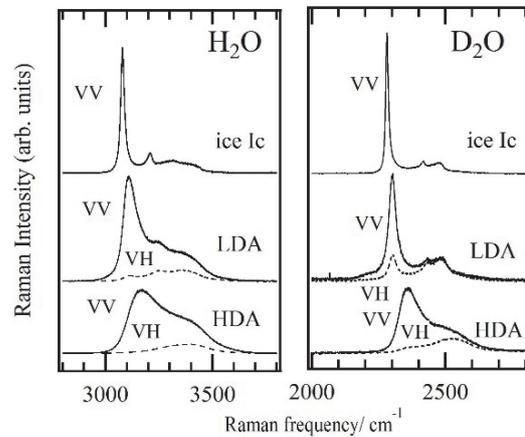


Fig.3 Polarized Raman spectra of amorphous ices (HDA and LDA) and crystalline ice Ic at ~30 K.

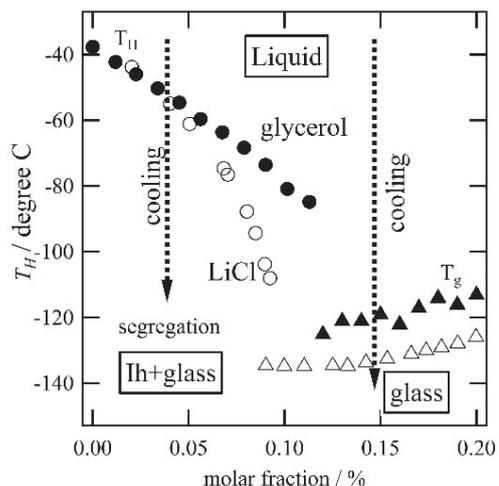


Fig.4 Concentration dependences of T_H and T_g for LiCl aqueous solution and for glycerol aqueous solution at 1 atm. T_H of LiCl aqueous solution (ref.47) and glycerol aqueous solution (ref.37) are presented by \circ and \bullet , respectively. T_g of LiCl aqueous solution (ref.48) and glycerol aqueous solution (our work) are presented by \triangle and \blacktriangle , respectively.

5. 低濃度水溶液のガラス化

1 気圧の水溶液の T_H は一般に濃度とともに低くなる。³⁷⁾ (Fig.4) そして、水溶液の濃度が増し、 T_H が T_g に近づいた時、その水溶液は比較的容易にガラス化する。よって、濃度が高い水溶液は均一にガラス化することができる。一方、低濃度の水溶液を冷却した場合、溶媒水の一部は溶質を殆んど含まない氷 Ih に結晶化し、残りの部分は高濃度の水溶液ガラスになる。つまり、低濃度水溶液は偏析現象が起き、溶媒状態は結晶とガラスが混在した不均質な状態になる。

水のポリアモルフィズムの観点から水溶液の実験をする上で、溶媒水の結晶化が大きな問題になる。我々は低濃度の水溶液をガラス化するために、液体超急冷法⁵⁾と高压液体急冷法⁹⁾の2つの方法を用いた。液体超急冷法は、1気圧で数 μm 径の液滴を 10^6 K s^{-1} で急冷してガラス化する方法である。⁵⁾ (Fig.1 のパス①) 一方、高压液体急冷法は、我々が開発した圧力デバイスを用いて少量の液体を 0.3~0.5 GPa に加圧し、 10^3 K s^{-1} で冷却してガラス化する方法である。⁹⁾ (Fig.1 のパス②) この方法でエマルジョン水をガラス化すると HDA ライクなガラス状態が形成される。⁹⁾ (Fig.5(c))

6. 低濃度塩化リチウム水溶液ガラスの溶媒状態

溶媒水の結晶化を避けるため、液体超急冷法と高压液体急冷法を用いてモル分率 0.12 (0.12 mf: 溶質/(水+溶質) = 0.12) 以下の低濃度塩化リチウム (LiCl) 水溶液をガラス化し、その溶媒状態を調べた。Fig.5(b), Fig.5(c) に 1 気圧と高压下でガラス化した LiCl 水溶液の溶媒状態の OH 伸縮振動モードのラマンスペクトルとその濃度依存性を示す。スペクトルは約 30 K で測定された。比較のために、1 気圧、室温の LiCl 水溶液のラマンスペクトルを Fig.5(a) に示す。

1 気圧でガラス化した 0.1 mf 以下の LiCl 水溶液ガラス (Fig.6 のパス①) の OH 伸縮振動モードの特徴は、LDA のスペクトルに特徴的な 3110 cm^{-1} のピークの存在である。³⁸⁾ そのピーク強度は濃度とともに小さくなる。また、これらの OH 伸縮振動モードは純水の LDA (HGW) と高濃度 LiCl 水溶液ガラス (0.111 mf) の OH 伸縮振動モードの線形結合で再現でき (Fig.5(b) の破線)、その線形結合の強度比は濃度に対して線形関係であることがわかった。³⁸⁾ これらの結果は、1 気圧で作った低濃度 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の2つのガラス状態の共存状態であり、濃度が不均一になっていることを示している。シミュレーションでは、この不均一性の特徴的なサイズは十数 nm と報告されているが³⁹⁾、実験的には確認されていない。液体超急冷法で作成される試料は多孔性であるため、その外見は不透明になる。従って、試料の本来の外見の透明性は不明である。

一方、高压下 (約 0.3 GPa) で作った低濃度 LiCl 水溶液ガラス (Fig.6 のパス②) を 1 気圧で回収し、約 30 K でラマンスペクトルを測定した。(Fig.5(c)) これらのスペクトルには、LDA に特徴的な 3110 cm^{-1} のピークがない。高压下での構造緩和の違いで HDA のラマンスペクトルが異なるために、HDA と高濃度 LiCl 水溶液ガラスの2つのスペクトルの線形結合による解析結果から厳密な判断はできないが、濃度が低くなるにつれ、スペクトルの概形は HDA のスペクトルに連続的に近づくように見える。⁴⁰⁾ 目視でも、この試料の外見は透明であり、高压下でガラス化された LiCl 水溶液ガラスが均一なガラスであることを示している。また、この後で議論するように、高压下で作られた LiCl 水溶液ガラスの T_g が高濃度 LiCl 水溶液ガラスの

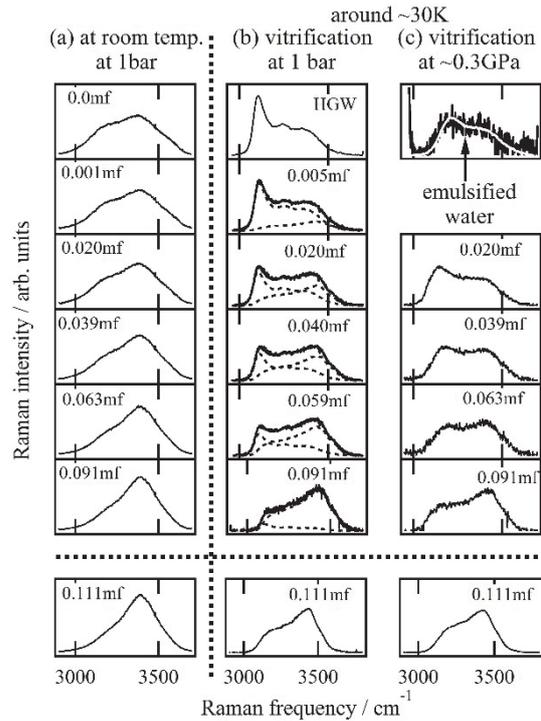


Fig.5 OH-stretching modes of dilute glassy LiCl aqueous solutions. (a) LiCl aqueous solution at 1 bar at room temperature. (b) Glassy samples vitrified at 1 bar. Broken curves stand for the OH-stretching modes of LDA and of LiCl aqueous solution of 0.11 mf. (c) Glassy samples vitrified at high pressure. The sample of 0.0 mf in (c) is the emulsified pure water. The Raman spectrum of HDA (H₂O) made by the amorphization of ice Ih is presented by a white curve.

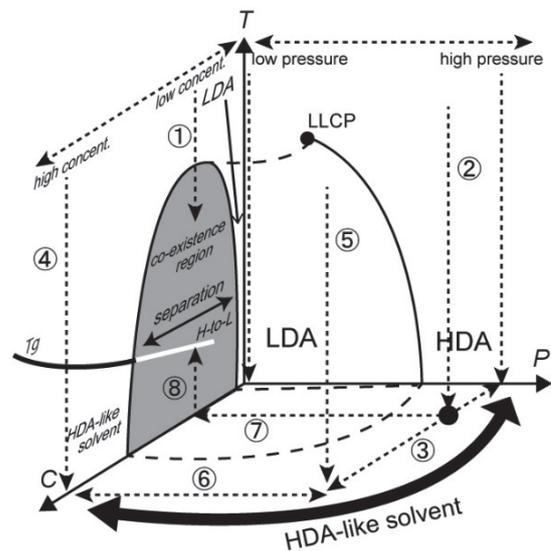


Fig.6 Schematic polyamorphic P - T - c diagram of solvent water in the glassy LiCl aqueous solution.

T_g とスムーズに繋がっていることがわかった。これらの結果を総合的に考えると、高压下で作られた LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態は HDA の状態と熱力学的に連続している (Fig.6 のパス③) と考えられる。

次に、水のポリアモルフィズムの観点から 0.10 mf 以上の高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態について考えてみる。高濃度の場合、溶媒水の殆どは溶質 (イオン) の水和

に寄与していると考えられ、この LiCl 水溶液は 1 気圧でも高圧下でも冷却することで均一なガラス状態になる。

(Fig.4 及び Fig.6 のパス④と⑤) これは、高濃度 LiCl 水溶液ガラスが高温の水溶液と熱力学的に連続していることを意味する。また、1.0 GPa までの圧力変化に対して (Fig.6 のパス⑥)、高濃度 LiCl 水溶液ガラスの状態変化は構造緩和以外の状態変化は観測されない。⁴¹⁾ また、1 気圧と高圧下でガラス化した 0.11 mf の LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動モードのスペクトルの概形 (Fig.5 の下部) はほとんど同じである。さらに、高圧下で作られた高濃度 LiCl 水溶液ガラス (0.11 mf) を 1 気圧で昇温した時、構造緩和とガラス転移以外の状態変化は観測されなかった。(Fig.7(c)) これは、低圧下で作られた高濃度 LiCl 水溶液ガラスと高圧下で作られた高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態は連続していること (Fig.6 のパス⑥) を意味している。Fig.6 のパス③とパス⑥の連続性から、高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態が HDA の状態と関係していること、つまり、イオンの水和に寄与した水の状態は HDA の構造に関係していると考えられる。この結論は、室温の電解質水溶液で、イオンが水の構造に与える効果と圧力が与える効果が等価であるという報告⁴²⁾ と矛盾しない。

今、高圧下で作られた低濃度 LiCl 水溶液ガラス (0.063 mf) を 77 K、1 気圧で回収し (Fig.6 のパス⑦)、1 気圧で昇温した時 (Fig.6 のパス⑧) の溶媒の状態変化を示差走査型カロリメトリー (DSC) とラマン分光法で調べた。⁴³⁾ (Fig.7(b)) 比較のために十分に緩和した状態の HDA, LDA, Ic と Ih

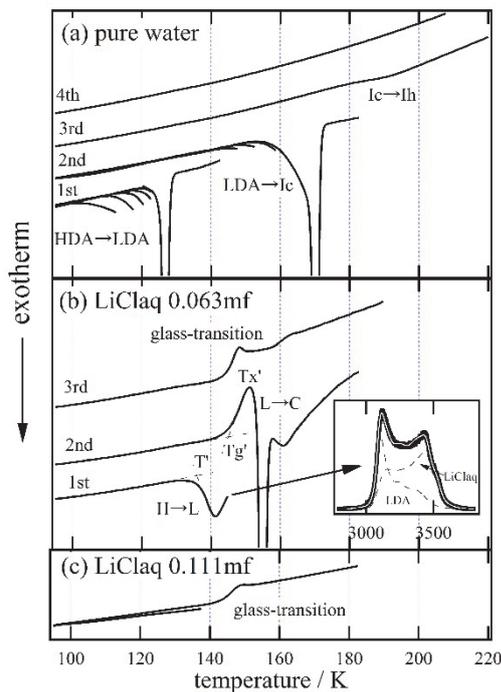


Fig.7 DSC curves of amorphous ice and DSC curves of glassy dilute LiCl aqueous solution made by cooling at 0.3 GPa. The heating rate is 0.17 K/s. (a) DSC curves of pure water. The 1st, 2nd, 3rd and 4th scans are for HDA, LDA, Ic and Ih, respectively. (b) DSC curves of glassy LiCl aqueous solution (0.063 mf) made by cooling at 0.3 GPa. The 1st, 2nd and 3rd scans are curves for the high-density, low-density and partially crystallized sample. The Raman spectrum in an inset is of low-density sample. The white spectrum is a spectrum fitted by a linear combination of LDA and LiCl aq spectra (broken curves). (c) DSC curves of glassy LiCl aqueous solution (0.11 mf) made by cooling at 0.3 GPa.

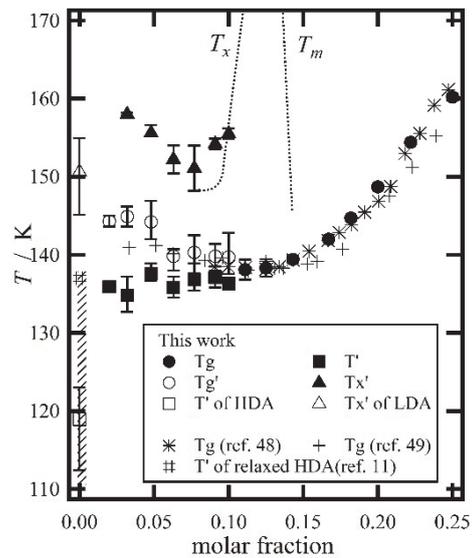
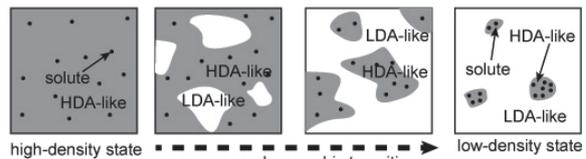


Fig.8 Concentration dependences of T_g , T_g' , T_x' for the dilute LiCl aqueous solution glass and of T_g for the highly concentrated LiCl aqueous solution glass.

(a) LiCl-water system



(b) glycerol-water system

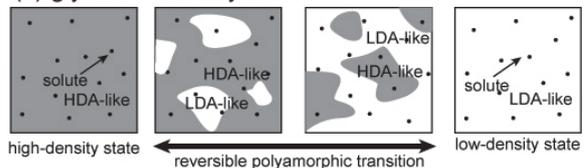


Fig.9 Speculated drawings of the polyamorphic phase separation of solvent water in glassy dilute aqueous solutions. (a) LiCl-water system. (b) Glycerol-water system.

の DSC カーブを Fig.7(a) に示す。この試料を昇温すると $T \approx 135$ K で HDA から LDA へのポリアモルフィック転移に関係した発熱が観測された。(Fig.7(b) の 1st スキャン) 転移後の状態のラマンスペクトルは LDA に特徴的なピークがあり (Fig.7(b)), LDA と約 0.11 mf の LiCl 水溶液ガラスのラマンスペクトルの重ね合わせで再現できる。つまり、 $T' \approx 135$ K で、均一な HDA ライクな溶媒状態の一部がポリアモルフィック転移を経て LDA ライクな状態に転移し、同時に LiCl 濃度の低い LDA ライクな状態と 0.10 ~ 0.12 mf 程度の高濃度の LiCl 水溶液ガラスの状態に分離したことが推測できる。この高濃度 LiCl 水溶液ガラスの存在は、この分離した後の試料の DSC 測定で (Fig.7(b) の 2nd スキャン)、高濃度 LiCl 水溶液ガラスに対応したガラス転移 (吸熱イベント) が観測されること (Fig.7(c)) からも確認できる。分離した試料の更なる昇温で、LDA 部分は T_x' で結晶化する。(Fig.7(b) の 2nd スキャン)

1st スキャンで観測されたポリアモルフィック転移の温度 (Fig.7(b) の T') の濃度依存性 (Fig.8) は、高濃度 LiCl 水溶液ガラスの T_g の濃度依存性とスムーズにつながっていることがわかった。⁴³⁾ これは、溶媒水の高密度から低密

度状態への転移は高密度状態のガラス転移に起因していることを示している。つまり、高密度 LiCl 水溶液ガラスの T_g 近傍で、溶媒の粘性が下がり分子が動き易くなったため、より安定な低密度状態への転移が誘発されたと考えられる。また、濃度の偏析はポリアモルフィック転移と同時に起こっているように見える。Fig.9(a)に示すように、イオン近傍の溶媒水の状態が比較的安定な HDA 状態であることを考えれば、水和に寄与していない溶媒が LDA に転移した時、HDA に囲まれたイオン同士が協同的に凝集し、結果として、低濃度の LDA ライクな領域と高濃度の HDA ライクな領域に分離したと考えられる。この濃度の不均一性のために、非平衡状態下では低濃度 LiCl 水溶液ガラスのポリアモルフィック転移は非可逆になる。この分離のメカニズムは、液体超急冷法で作られた低濃度水溶液ガラスの溶媒状態が LDA と高濃度水溶液ガラスに分離する現象 (Fig.6 のパス①) と矛盾していない。

これらの結果をもとに、水のポリアモルフィズムの観点から LiCl 水溶液ガラスの溶媒水の T - P - c 状態図を構築した。

(Fig.6) 高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態は高压のガラス状態の水、つまり HDA と関係している。(パス③と⑥) 一方、低濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態には HDA ライクな溶媒状態と LDA ライクな溶媒状態が共存する領域が存在する。この共存領域では、溶質の 2 つの水への溶解性の違いのために、溶質をほとんど含まない LDA ライクな状態と溶質を多く含む HDA ライクな状態への分離が起こると考えられる。この解釈は今後の検証が必要になると思うが、電解質イオンは LDL には溶けにくく、HDL には溶けやすいと解釈することができるだろう。このことは、水溶液の冷却で起こる一般的な偏析現象に水のポリアモルフィズムが深く関与していることを示唆している。電解質水溶液の計算機実験でも、本実験結果と矛盾しない結果が報告されている。³⁹⁾

7. グリセロール水溶液ガラスの溶媒状態

次に、グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移とその溶媒状態について考える。³⁶⁾ Fig.4 で示すように、低濃度グリセロール水溶液も 1 気圧では低温で溶媒の一部が結晶化してしまうため、本実験では 0.12 mf 以下のグリセロール水溶液を 0.3 GPa で冷却して高密度のグリセロール水溶液ガラスを作った。この高密度水溶液ガラスを温度一定で減圧・加圧し、その圧力変化に対する体積変化を測定した。(Fig.10) 0.02 mf の高密度溶液ガラスを 142 K で 0.6 GPa から減圧すると、 $P_{H \rightarrow L} \sim 0.1$ GPa で急激に体積が増加し低密度状態になる。(Fig.10(a)) この低密度の試料を同じ温度で加圧すると $P_{H \rightarrow L}$ より高い圧力 $P_{L \rightarrow H} \sim 0.35$ GPa で急激に体積が減少し、再び高密度な状態に戻る。この体積変化の温度依存性は、温度の上昇とともに、 $P_{H \rightarrow L}$ は高压側に、 $P_{L \rightarrow H}$ は低压側にシフトし、ヒステリシスの幅は小さくなる。また、この転移のグリセロール濃度依存性 (Figs.10(a)-(e)) は、濃度が増すにつれ、階段状の体積変化の傾きは小さくなり、階段状の体積変化のギャップも小さくなる。そして、濃度が 0.12 mf になると階段状の体積変化はなくなり、単調な体積変化になる。

今、高密度状態と低密度状態の溶媒状態を調べるため、グリセロール - D₂O 溶液ガラス (0.07 mf) の OD 伸縮振動モードのラマンスペクトルを測定し、純水 (D₂O) のアモルファス氷 (HDA と LDA) と氷 Ic のスペクトルと比較した。(Fig.11) グリセロール分子と H₂O の OH 伸縮振動モードの重なりを避けるため、H₂O の代わりに D₂O を用いた。HDA と LDA のスペクトルの特徴的なピークの位置とスペクトルの概形の類似性から、溶媒状態を判断した。高密度

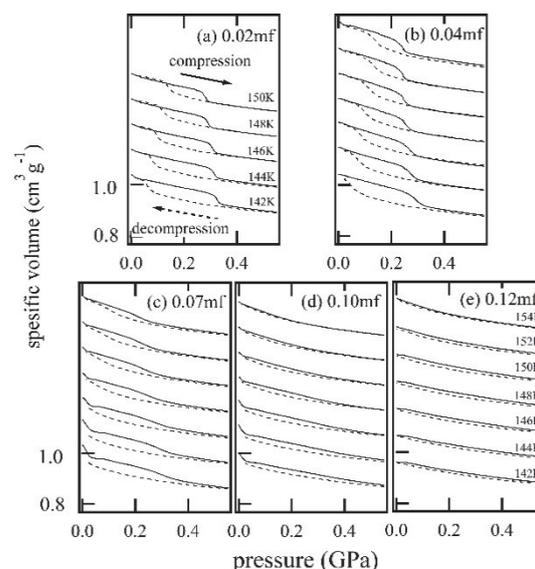


Fig.10 P - V curves of glassy glycerol aqueous solutions. The decompression and compression curves are drawn by broken and solid lines, respectively. The curves except for one of 142 K are shifted vertically for clarity.

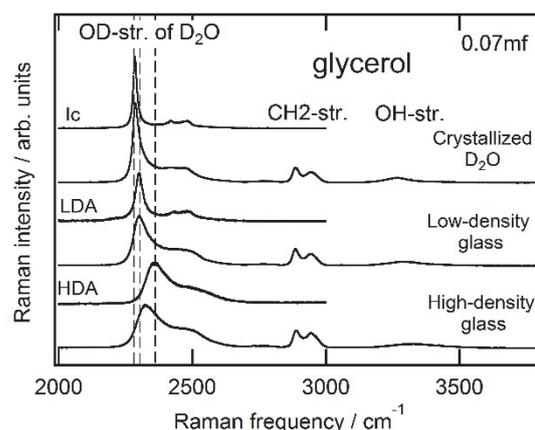


Fig.11 Raman spectra of glassy glycerol-D₂O solution (0.07 mf) and amorphous ices of D₂O (HDA and LDA) at 30 K at 1 atm. Vertical broken lines stand for the characteristic peak position of Raman spectra for HDA (~ 2333 cm⁻¹), LDA (~ 2300 cm⁻¹) and ice Ic (~ 2285 cm⁻¹).

水溶液ガラスのスペクトルは HDA より低振動数側にシフトしているが、その概形は HDA に似ている。このことから高密度水溶液ガラスの溶媒状態は HDA ライクであると考える。一方、低密度水溶液ガラスのスペクトルは高密度水溶液ガラスのスペクトルより低振動数側に位置し、2300 cm⁻¹ の特徴的なピークの位置は LDA のものとほぼ一致している。スペクトルの概形は LDA のスペクトルと似ている。これは、低密度水溶液ガラスの溶媒状態が LDA ライクであることを示す。低密度水溶液ガラスのスペクトルの概形は LDA よりブロードであるが、これはグリセロール分子の存在により溶媒水のネットワーク構造が歪み、正四面体性が低下していることが推測される。これらの結果は、低濃度グリセロール水溶液ガラスの階段状の体積変化は、純水の LDA-HDA 転移に関係したポリアモルフィック転移であることを示している。

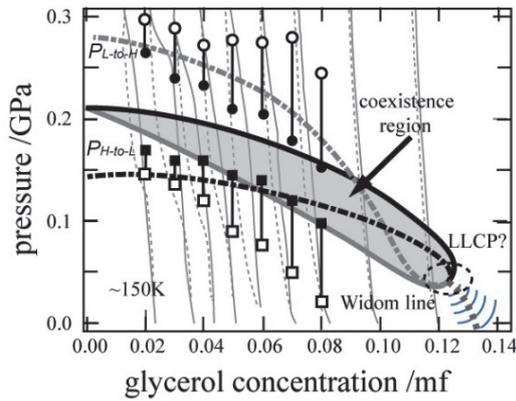


Fig.12 Concentration dependence of polyamorphic transition of glycerol aqueous solution of 150 K. ● and ○ are onset and offset P_{L-to-H} . ■ and □ are onset and offset P_{H-to-L} . The grey area is a supposed co-existence area of high-density and low-density states. According to Ref. 44, the thick dashed lines stand for the thermodynamic stability limit of HDA-like and LDA-like states. The thin solid and broken curves are the P - V curves of 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.10 and 0.12 mf samples at 150 K during compression and decompression.

次に、各濃度の 150 K でのポリアモルフィック転移を抜き出し、転移圧力 (P_{H-to-L} と P_{L-to-H}) のオンセットとオフセットを濃度に対してプロットした。(Fig.12) 0.1 mf 以上の試料の階段状の体積変化は小さいため、転移圧力を決定することはできなかった。濃度の増加とともに、転移のヒステリシスの幅 (オンセット P_{H-to-L} とオンセット P_{L-to-H} の間隔) は小さくなる。0.1 mf の試料の体積変化には若干のヒステリシスが確認されるが、0.12 mf の試料の体積変化は単調になり、ヒステリシスは観測されない。これは、0.12 mf 付近の濃度領域でポリアモルフィック転移が消滅すること、つまり、LLCP が存在することを示唆している。我々は Fig.12 から 150 K のグリセロール水溶液の LLCP の位置を 0.12~0.15 mf, 0.03~0.05 GPa と見積った。一方、ポリアモルフィック転移のオンセット転移圧力とオフセット転移圧力の間隔は濃度とともに大きくなる。(Fig.12) これは、Fig.9(b) で示すような、ポリアモルフィック転移途中で高密度状態と低密度状態が共存し、徐々に転移が進行していることを示唆している。⁴⁴⁾ つまり、Fig.12 の実線で囲まれたグレーの領域で示した HDA ライクな溶媒状態と LDA ライクな溶媒状態の共存領域が存在するのかもしれない。これは、Biddle 等の理論⁴⁴⁾ と矛盾しない。また、彼らの理論に従えば、準安定曲線は Fig.12 の一点鎖線のように描けるのかもしれない。

本実験で、グリセロール水溶液のポリアモルフィック転移は圧力に対して可逆であり、繰り返しの圧力変化に対してポリアモルフィック転移の再現性が高いことがわかった。³⁶⁾ このポリアモルフィック転移の高い再現性は、HDA ライクな溶媒状態でも LDA ライクな溶媒状態でもグリセロール分子は均一に分散していることを意味している。

(Fig.9(b)) これは LiCl 水溶液と異なり、グリセロール分子は HDL にも LDL にも比較的容易に溶けることを示唆している。たぶん、溶質の 2 つの水に対する溶解性の差が共存領域の範囲や偏析の程度に関係している⁴⁴⁾ と考えられる。

以上の実験結果をもとに、ポリアモルフィックな観点からグリセロール水溶液の溶媒水の P - T - c 状態図 (Fig.13) を構築した。グリセロール水溶液の 150 K の LLCP の圧力 (0.03~0.05 GPa) が、純水の臨界圧力 (0.02~0.05 GPa)

とほとんど同じであることを考慮すると、グリセロール水溶液の LLCP の濃度・温度に対する変化 (Fig.13 の破線 LLCL), は 1 気圧の P - c 面と平行に変化するだろう。これは、1 気圧のグリセロール水溶液には、150 K 以上の温度領域で LLCP は存在せず、LLT は起きないことを示唆している。

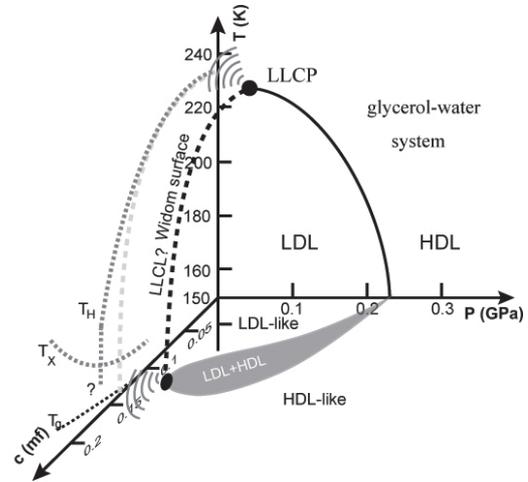


Fig.13 Schematic polyamorphic P - T - c diagram of solvent water in the glycerol aqueous solution.

8. まとめと今後の展望

水のポリアモルフィズムの観点から、LiCl 水溶液ガラスとグリセロール水溶液ガラスの溶媒状態を調べた。これらの水溶液ガラスの溶媒状態は 2 つのガラス状態の水、LDA と HDA、で特徴づけることができ、水のポリアモルフィズムと矛盾しないことがわかった。そして、溶媒水のポリアモルフィック転移は溶質の濃度と組成に依存することがわかった。また、偏析のような水溶液の一般的な振る舞いに水のポリアモルフィズムが関係していることがわかった。本結果は、水溶液の水と水の状態を 2 つの水の構造で特徴づけることができることを示唆している。水のポリアモルフィズムの視点からの水溶液の理解がさらに進展すれば、複雑な水和構造を 2 つの水でより単純に説明できるのかもしれない。

本稿での研究目的の 1 つは、溶質が溶媒水のポリアモルフィックな構造や振る舞いに及ぼす影響を理解することであったが、見方を 180 度変えると、溶媒水のポリアモルフィックな状態変化が溶質分子の動的な振る舞いに及ぼす影響を理解することも重要である。Fig.1 に示すように純水には LLT 上や LLCP 近傍 (例えば Widom 線上) で劇的な状態変化が起こる特別な温度-圧力領域が存在する。もし、水のポリアモルフィックな状態変化が溶質の動的構造に影響を及ぼすなら、この特別な領域で水のポリアモルフィズムの影響は無視できなくなる。最近の報告では、水の LLCP による 2 つの水の構造的な揺らぎがタンパク質の 220 K 付近のソフト化に関係している可能性が指摘されている。⁴⁵⁻⁴⁶⁾ しかし、水和水のダイナミクスと水のポリアモルフィックな振る舞いとの関連性については、バルク水の結晶化のため実験的に不明である。今後、水のポリアモルフィズムの視点による水溶液の動的構造の研究は重要になると思われる。そして、水のポリアモルフィズムの研究が、複雑な水和水の振る舞いの簡素化や、生体分子の動的構造の安定性や機能発現の解明へと発展することを期待したい。

謝 辞

本研究は物質・材料研究機構の三島修氏との共同研究として行われた。また、この研究の一部は JSPS 科研費 25400432 の助成を受けた。

文 献

- 1) <http://www.nims.go.jp/water/> 水のポリアモルフィズムに関する動画.
- 2) P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1669-R1726 (2003).
- 3) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature*, **396**, 329-355 (1998).
- 4) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Staley, *Nature* **360**, 324-328 (1992).
- 5) P. Brüggeller and E. Mayer, *Nature*, **288**, 569-571 (1980).
- 6) E. F. Burton and W. F. Oliver, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **135**, 166-172 (1935).
- 7) I. Kohl, L. Bachmann, E. Mayer, A. Hallbrucker, and T. Loerting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3210-3220 (2005).
- 8) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393-395 (1984).
- 9) O. Mishima and Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **115(9)**, 4199-4202 (2001).
- 10) C. U. Kim, Y.-F. Chen, M. W. Tate, and S. M. Gruner, *J Appl Crystallogr* **41**, 1-7 (2008).
- 11) K. Amann-Winkel, *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110(44)**, 17720-17725 (2013).
- 12) J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, and D. T. Bowron, *Phys. Rev. Lett.* **88(22)**, 225503 (2002).
- 13) B. Santra, R. A. DiStasio, F. Martelli, and R. Car, *Mol. Phys.* **113(17-18)**, 2829-2841 (2015).
- 14) T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **89(2)**, 020301(R) (2014).
- 15) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76-78 (1985).
- 16) O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100(8)**, 5910-5912 (1994).
- 17) O. Mishima and Y. Suzuki, *Nature* **419**, 599-603 (2002).
- 18) S. Klotz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94(2)**, 025506 (2005).
- 19) K. Winkel, E. Mayer, and T. Loerting, *J. Phys. Chem. B* **115(48)**, 14141-14148 (2011).
- 20) J. C. Palmer, F. Martelli, Y. Liu, R. Car, A. Z. Panagiotopoulos, and P. G. Debenedetti, *Nature* **510**, 385-388 (2014).
- 21) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **392**, 164-168 (1998).
- 22) O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85(2)**, 334-336 (2000).
- 23) Y. Zhang, A. Faraone, W. A. Kamitakahara, K.-H. Liu, C.-Y. Mou, J. B. Leão, S. Chang, and S.-H. Chen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108(30)**, 12206-12211 (2011).
- 24) J. A. Sellberg *et al.*, *Nature* **510**, 315-384 (2014).
- 25) M. E. M. Azouzi, C. Ramboz, J.-F. Lenain and F. Caupin, *Nature Phys.* **9**, 38-41 (2013).
- 26) D. Liu *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104(23)**, 9570-9574 (2007).
- 27) O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **133(14)**, 144503 (2010).
- 28) V. Holten, C.E. Bertrand, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **136(9)**, 094507 (2012).
- 29) A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, and S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.* **121(22)**, 10843-10846 (2004).
- 30) L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen, and C.-Y. Mou, *Phys. Rev. Lett.* **95(11)**, 117802 (2005).
- 31) M. Oguni, Y. Kanke, and S. Namba, *AIP Conf. Proc.* **982**, 34-38 (2008).
- 32) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba, *J. Phys. Chem. B* **114(44)**, 13940-13943 (2010).
- 33) T. D. Limmer and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **135(13)**, 134503 (2011).
- 34) Y. Liu, J. C. Palmer, A. Z. Panagiotopoulos, and P.G. Debenedetti, *J. Chem. Phys.* **137(21)**, 214505 (2012).
- 35) Y. Suzuki and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133(16)**, 164508 (2010).
- 36) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **141(9)**, 094505 (2014).
- 37) K. Miyata, S. Hayakawa, K. Kajiwara, and H. Kanno, *Cryobiology* **65**, 113-116 (2012).
- 38) Y. Suzuki and O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85(6)**, 1322-1325 (2000).
- 39) L. Le and V. Molinero, *J. Phys. Chem. A* **115(23)**, 5900-5907 (2011).
- 40) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **117(4)**, 1673-1676 (2002).
- 41) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 155105 (2009).
- 42) R. Leberman and A. K. Soper, *Nature* **378**, 364-366 (1995).
- 43) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **138(8)**, 084507 (2013).
- 44) J. W. Biddle, V. Holten, and M. A. Anisimov, *J. Chem. Phys.* **141(7)**, 074504 (2014).
- 45) S.H. Chen *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103(24)**, 9012-9016 (2006).
- 46) F. Mallamace, C. Corsaro, P. Baglioni, E. Fratini, and S.-H. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 064103 (2012).
- 47) D. R. MacFarlane, R. K. Kadlyala, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **87(2)**, 235-238 (1983).
- 48) C. A. Angell and E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* **52(3)**, 1058-1068 (1970).
- 49) B. Prével, J. F. Jal, J. Dupuy-Philon, and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **103(5)**, 1886-1896 (1995).