

解 説

ポリオール水溶液のポリアモルフィズム

鈴木 芳治

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

(受取日：2021 年 10 月 21 日，受理日：2021 年 11 月 5 日)

Polyamorphism of Polyol Aqueous Solutions

Yoshiharu Suzuki

National Institute for Materials Science (NIMS)

(Received Oct. 21, 2021; Accepted Nov. 5, 2021)

Liquid water behaves differently from other substances at low temperatures. Recent studies of supercooled liquid water suggest the existence of two liquid waters with different densities, low-density liquid (LDL) and high-density liquid (HDL), at low temperatures, the so-called "water polyamorphism", and the fluctuations between the two waters may be responsible for the anomalous behavior of low-temperature water. Here, in order to understand the effect of solute on the polyamorphic behavior of water, I experimentally investigated the polyamorphic transitions of low concentration polyol aqueous solutions under high pressure, which is related to the polyamorphic transition of pure water. From the temperature, solute concentration, and solute nature dependences of polyamorphic transition, it is found that the state of solvent water in polyol aqueous solutions can be consistently classified by two waters, LDL and HDL. In addition, the OH groups in a polyol molecule seem to stabilize HDL-like solvent water, and conversely the hydrophobic groups may stabilize LDL-like solvent water.

Keywords: water polyamorphism, polyol aqueous solution, polyamorphic transition, glassy water

1. はじめに

通常、物質を冷却するとその体積は収縮する。しかし、水を冷却するとその体積は約 4 °C を境に収縮から膨潤に転ずる。約 400 年前にガリレオは水の振る舞いは他の物質とは違う事に気づいていたようであり、当時の研究者集団アカデミア・デル・チメントは、当時の最先端実験装置であった精密なガラス器具を用いて、水の密度極大の存在を実験的に確認している。¹⁾ しかし、400 年以上を経た現在でも、この水の奇妙な振る舞いは完全に説明できていない。

水の振る舞いを根本的に理解することは重要である。なぜなら、生命活動、地球環境、日常生活、化学工業、農業などのほとんどの分野で水は関係しており、水は我々の生活に欠かせない液体の 1 つであるからである。最近になって、水には過冷却領域に 2 つの液体状態が存在すること(水のポリアモルフィズム)が指摘され、活発に議論されている。^{2,3)} そして、この考え方を利用することで、水の奇妙な振る舞いを説明することができるようになった。

本稿での水のポリアモルフィズムの解説は、ページ数の関係上、基本的な説明だけにする。詳しい解説は他の優れた総説を参照していただきたい。^{2,3)} 本稿は水のポリアモルフィズムと水溶液の関係、特にポリオール水溶液のポリアモルフィズムの紹介に焦点を絞る。

2. 水のポリアモルフィズム

Fig.1の相図に示すように、水は低温で2つのガラス状態、低密度アモルファス氷 (low-density amorph: LDA) と高密度アモルファス氷 (high-density amorph: HDA), を形成する。LDA は低圧側に、HDA は高圧側に存在する。²⁾ LDA は水蒸気の蒸着⁴⁾ や微小水滴の超急冷⁵⁾ などによって作られる。一方、HDA は六方晶氷 (氷 Ih) の低温での圧力誘起非晶質化⁶⁾ や液体の高圧急冷^{7,8)} などによって作られる。LDA と HDA は圧力や温度を変化させることで相互に転移し、その体積変化は見かけ上不連続であることが観測されている。⁹⁾ LDA と HDA はガラスなので、温度を上げると低密度水 (low-density liquid: LDL) と高密度水 (high-density liquid: HDL) に変化する。LDA と HDA は 1 気圧で昇温すると、異なるガラス転移温度 (T_g) を経て液体になることから、LDL と HDL は異なる液体であると考えられる。¹⁰⁾

LDA と HDA の構造は X 線回折,^{11,12)} 中性子散乱,¹³⁻¹⁵⁾ ラマン散乱¹⁶⁻¹⁸⁾ など様々な手法で調べられている。LDA と氷 Ih のスペクトルの形の近似性から、LDA の水素結合ネットワーク構造は高い正四面体性を持っていることが示唆されている。一方で、HDA の水素結合ネットワーク構造の正四面体性は低い。^{19,20)} しかし、LDA と HDA の構造の違いを定量的に表す適当な指標はまだ確立されていない。

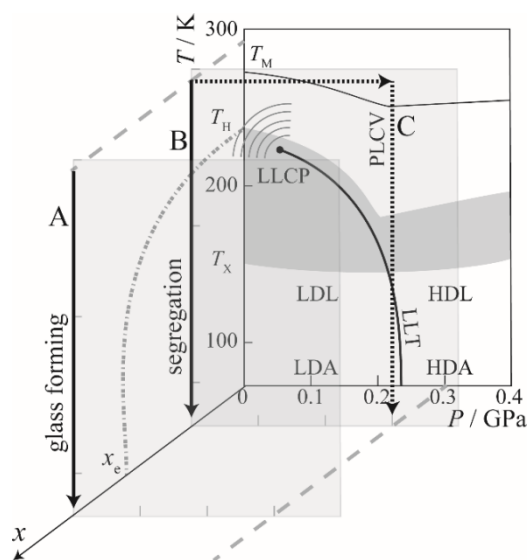


Fig.1 T - P - x polyamorphic phase diagram relating to water and a preparation protocol for the vitrification of dilute aqueous solution (a PLCV method).

現在, LDA (LDL) と HDA (HDL) の適切なオーダーパラメーターを模索している段階である。

LDA-HDA 間の転移と同様に, LDL-HDL 間で一次の液液転移 (liquid-liquid transition: LLT) が起こることが予測される。そして, LLT 線の終点に LDL と HDL に関係した液液臨界点 (liquid-liquid critical point: LLCP) が存在する可能性が示唆されている。^{2,3,21)} (Fig.1 参照) この LLCP 付近に発生すると考えられる 2 つの水の状態の揺らぎが 1 気圧付近まで伝搬し, その揺らぎの影響が低温・低圧での水の奇妙な振る舞いの要因ではないかと考えられている。

水の LLT と LLCP に関する検証は, 理論, 計算機シミュレーション, 実験と多方面で現在も活発に行われおり, 常に新しい知見の提供と過去の知見の修正が行われ, その正当性が徐々に確立されつつある。しかし, LLT の 1 次性や LLCP の存在の“実験による決定的な証明”はいまだに示されていない。なぜなら, Fig.1 の純水の相図のグレーの領域では, 水は急速に結晶化し, 液体状態を長時間保持した実験が難しいからである。特に, LLCP 付近で予想される 2 つの水の動的な揺らぎが大きいために, 結晶化を避けながらの LLCP の直接観測は不可能だと考えられている。²²⁾

水の結晶化を少しでも回避するために, 水溶液系²³⁻²⁷⁾ や狭い空間に閉じ込められた水 (confined water) の系²⁸⁻³⁰⁾ を利用した水のポリアモルフィズムの実験が行われている。自然界に存在する水は殆どが水溶液の状態であることを考慮すると, 水溶液のポリアモルフィズム研究から得られる知見は大切である。もし, 溶質の存在が 2 つの水の状態や水のポリアモルフィックな振る舞いに与える影響を理解することができれば, 溶液化学の分野だけでなく, 水に関係する広い分野 (例えば, 成層圏での氷雪の形成, 低温生物学, 細胞や食品の凍結保存技術, 惑星や彗星での氷形成) で, 新しい知見を得ることができるかもしれない。

本稿では, 物質と水のポリアモルフィズムの関係を理解するために, 低濃度ポリオール水溶液の圧力変化によるポリアモルフィック転移を実験的に調べた。そして, ポリアモルフィック転移の温度依存性, 濃度依存性, 溶質の種類の依存性などから, 「ポリオール分子が溶媒水の状態やポリアモルフィック転移に及ぼす影響」について考察した。^{25,31-34)}

3. 低濃度水溶液のガラス化

水溶液のポリアモルフィックな振る舞いの観測を可能にしたポイントは, 低濃度水溶液を偏析させずにガラス化させる方法にある。通常の水溶液の場合, 高濃度の水溶液を 1 気圧下で急速に冷却すると, 溶質が均質に分散したガラスが形成される。(Fig.1 のパス A) しかし, 共晶点濃度 (x_c) 以下の低濃度水溶液は, 自然核形成温度 (T_H) 以下で溶媒水の一部が氷 1h に結晶化し, 溶質は氷 1h から排除される。結果として, 水リッチな氷 1h と濃縮された水溶液 (またはガラス) に偏析する。(Fig.1 のパス B) つまり, 低濃度水溶液を冷却した場合, 濃度の不均一な状態が形成され, ポリアモルフィックな振る舞いの濃度依存性を調べるには不都合である。低濃度水溶液を偏析させずに, 溶質が均質に分散したガラス状態を作成するため, 我々は高圧下で水溶液を急冷してガラス化する方法 (高圧液体冷却ガラス化法, pressure liquid cooling vitrification: PLCV 法) を利用した。^{7,35)} (Fig.1 のパス C)

特殊な圧力発生装置を用いれば, エマルション化した純水やバルクの低濃度 LiCl 水溶液を約 0.5 GPa の高圧下で室温から 77 K に $\sim 10^3 \text{ K s}^{-1}$ の冷却速度で冷却することができ, 水は HDA に, LiCl 水溶液は均質な高密度ガラスになることが実験的に示されている。^{7,35)}

本稿で紹介するポリオール水溶液の実験では正確な体積変化を測定するため, 比較的大きな体積の試料 ($1 \sim 2 \text{ cm}^3$) をガラス化する必要がある。そのため, 約 1.5 cm^3 の水溶液を室温で約 0.3 GPa に加圧した後, 約 40 K min^{-1} の冷却速度で冷却した。(Fig.1 のパス C) この冷却速度だと純水は結晶化してしまうが, 0.02 モル分率程度までのポリオール水溶液は均質にガラス化することができる。^{25,31-34)}

この PLCV 法のポイントは, 水を LDA の領域 (Fig.1 のパス B) でガラス化させるのではなく, HDA の領域 (Fig.1 のパス C) でガラス化させる点にある。溶質が HDA-like な溶媒水の中では均一に分散でき, 容易にガラス化している事実から, 溶質と HDA 間の溶解度のような親和性が, 溶質と LDA 間の親和性よりも高いことが推測される。

4. ポリオール水溶液のポリアモルフィック転移

PLCV 法で $x = 0.03$ のグリセロール水溶液をガラス化し (濃度 x は溶質のモル分率), $138 \sim 152 \text{ K}$ の範囲で温度一定にして試料を 0.60 GPa から 0.01 GPa に減圧し, その後, 同じ温度で 0.60 GPa に加圧した。減圧・加圧時の比体積変化を Fig.2 に示す。²⁵⁾ 減圧過程では約 0.18 GPa 以下で比体積が急激に増加し, 低密度状態になる。低密度状態を加圧すると約 0.22 GPa 以上で比体積が急激に収縮し, 元の高密度状態になる。この転移は圧力ヒステリシスを持つ。高密度状態と低密度状態のグリセロール水溶液の溶媒状態は, それぞれ HDA と LDA に関係したガラス状態であることがラマン散乱²⁵⁾ と X 線回折測定³⁶⁾ で確認されている。これは, 減圧・加圧過程におけるステップ状の体積変化が純水の 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。

グリセロール水溶液のポリアモルフィック転移の振る舞いは温度と濃度に依存する。温度依存性の特徴は, 温度の上昇とともに, ① 高密度状態から低密度状態への転移圧力は高圧側にシフトする。② 低密度状態から高密度状態への転移圧力は低圧側にシフトする。③ 結果としてポリアモルフィック転移の圧力ヒステリシスの幅は狭くなる。

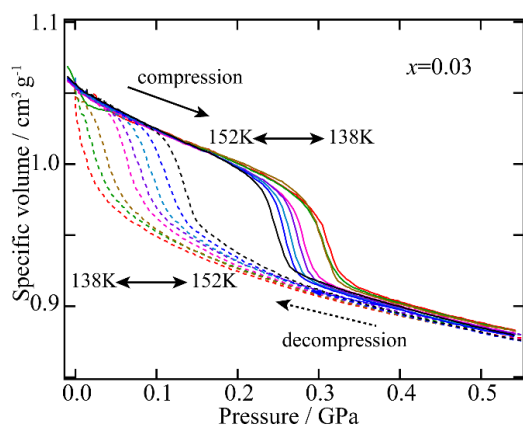


Fig.2 Isothermal specific volume changes of a glycerol aqueous solution of $x = 0.03$ with the change of pressure, and the temperature dependence.²⁵⁾ (Color online).

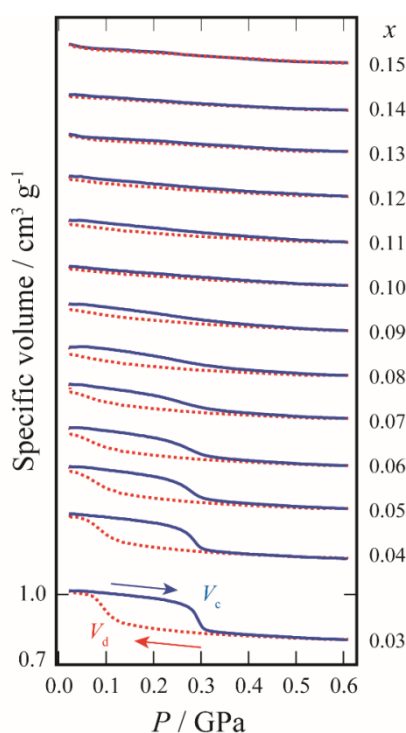


Fig.3 Concentration dependence of polyamorphic transition for glycerol aqueous solutions at 150 K. V_c and V_d are compression curves (solid blue lines) and decompression curves (dashed red lines), respectively.³³⁾ (Color online).

濃度依存性の特徴は、**Fig.3**に示すように、濃度の増加とともに、① 転移圧力は低圧力側にシフトし、② ステップ状の体積変化の段差は小さくなる。③ 濃度が $x = 0.12$ 以上では体積の圧力変化は単調になる。つまり、高濃度領域ではポリアモルフィック転移は観測されなくなる。そして、濃度の増加とともに ④ ポリアモルフィック転移中の体積変化の傾き（ステップ状の傾き）が緩やかになる。水溶液のポリアモルフィック転移の計算機シミュレーションでは、ポリアモルフィック転移中に低密度状態と高密度状態が共存し、圧力変化に伴って2つの状態の割合が連続的に変化していくことが示唆されている。³⁷⁾ 観測されたポリアモルフィック転移中のステップの傾きは低密度状態と高密度状態の共存状態を表しているのかもしれない。

このポリアモルフィック転移は、同じ温度による繰り返しの圧力変化に対して高い再現性を持つ。また、この転移

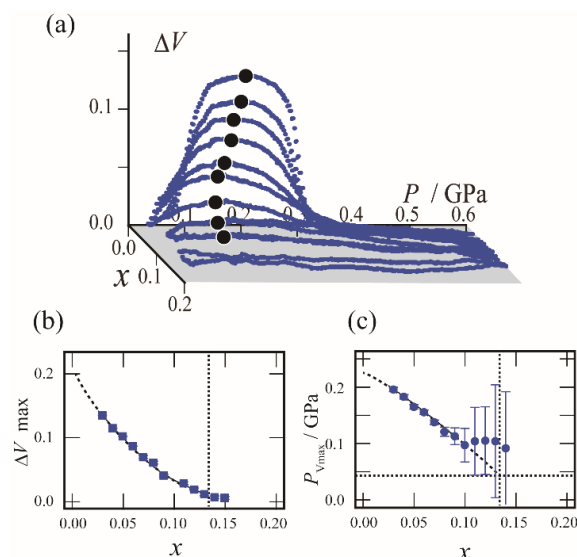


Fig.4 Estimation of LLCP location for a glycerol aqueous solution at 150K. (a) The concentration dependence of ΔV . Black dots are maximum points of ΔV . (b) $\Delta V_{\max}$ - x curve. $\Delta V_{\max}$ becomes zero around $x \sim 0.13$. (c) $P_{V_{\max}}$ - x curve.³³⁾

は温度履歴にも依らない。³⁴⁾ これは、低密度状態でも、高密度状態でも溶質分子が溶媒水中に均質に分散していることを示している。何故なら、ポリアモルフィック転移は濃度に依存するため、もし偏析が起きていれば、ポリアモルフィック転移は再現しなくなるからである。

ポリアモルフィック転移の体積変化から LLT 線の位置と LLCP の位置を定量的に見積もるために、比体積の加圧曲線 (V_c) と減圧曲線 (V_d) の差 ($\Delta V = V_c - V_d$) を求め、得られた Ω 型の曲線の解析を行った。³³⁾ (**Fig.4(a)**) ΔV の最大値 ($\Delta V_{\max}$) の圧力 ($P_{V_{\max}}$) は平衡 LLT 線の位置に関係している。**Fig.4** にグリセロール水溶液の 150 K の ΔV の濃度依存性と、その $\Delta V_{\max}$ と $P_{V_{\max}}$ の濃度依存性を示す。濃度の増加とともに ΔV の Ω 型の形はつぶれ、 $\Delta V_{\max}$ は $x = 0.135$ でほぼ 0 になる。**(Fig.4(b))** これは、加圧曲線と減圧曲線のステップ状の段差がなくなり、ポリアモルフィック転移が消滅したことを意味する。従って、この濃度を LLCP の濃度 (x_{LLCP}) とした。次に、 $P_{V_{\max}}$ は濃度の増加とともに低圧側にシフトする。**(Fig.4(c))** そして、 $P_{V_{\max}}$ を x_{LLCP} に外挿した圧力 (P_{LLCP}) が LLCP の圧力となる。この解析方法から見積もられた 150 K のグリセロール水溶液の LLCP の位置は、 $P_{\text{LLCP}} = 0.045$ GPa, $x_{\text{LLCP}} = 0.135$ となる。

一方で、 $P_{V_{\max}}$ の $x = 0$ への外挿値は約 0.23 GPa になり、これまでに予測されている純水の LLT 線の圧力位置 (~ 0.2 GPa) に接近する。圧力位置は純水より少し大きい、この結果は x_e 以下のグリセロール水溶液のポリアモルフィック転移はバルクの純水のポリアモルフィック転移と連続的に関連していることを示唆している。

5. 水のポリアモルフィズムの観点から見たグリセロール水溶液の溶媒状態

水のポリアモルフィズムの観点から見た、グリセロール水溶液の溶媒状態の相図を考察する。**Fig.5** の底面 (P - x 面) は 150K の P - x 相図 (**Fig.4(c)**) に相当する。ポリアモルフィック転移中の低密度状態と高密度状態の共存領域 (灰色の領域) は推測で描かれている。LLT 線は濃度の増加とともに低圧側に曲がり、 $P_{\text{LLCP}} \sim 0.045$ GPa, $x_{\text{LLCP}} \sim 0.135$ 付近 (LLCP) で途切れる。 P_{LLCP} の値は純水の P_{LLCP} (~ 0.050

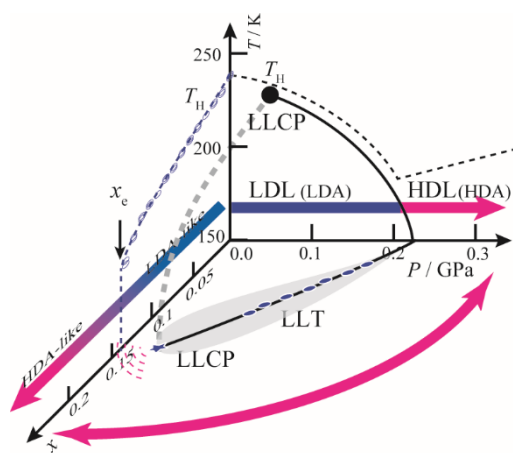


Fig. 5 Polyamorphic P - T - x diagram of a glycerol aqueous solution.³³⁾ (Color online).

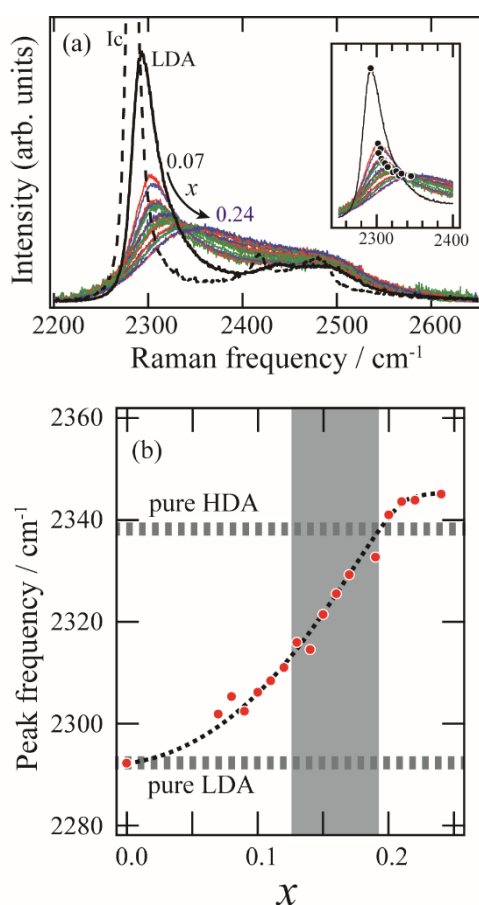


Fig. 6 Change in the polyamorphic state of solvent water in a glycerol aqueous solution at 150 K at ambient pressure with the change of concentration. (a) The Raman spectra of OD-stretching modes. The black broken and black solid Raman spectra stand for those of ice Ic and LDA, respectively. The inset is the expanded Raman spectra between 2260 and 2400 cm^{-1} . (b) The change of central frequency of peak around 2300 cm^{-1} with the change of concentration.³³⁾ (Color online).

GPa)²⁾とほぼ同じであることから、グリセロール水溶液の P_{LLCP} は濃度に依存しないのかもしれない。つまり、LLT 線は負の圧力領域に侵入せず、LLCP は正の圧力領域に存在する。また、150 K の P - x 面内で LLT 線を x 軸 ($P=0$) に延長した値は $x \approx 0.15$ であり、1 気圧の T_{H} 線が x 軸に交差する値 ($x_e \approx 0.13$) とほぼ同じ濃度領域で一致する。

この相図から、グリセロール水溶液の溶媒水の状態を次のように特徴づけることができる。① 1 気圧でグリセロール水溶液が結晶化しやすい x_e 以下の濃度領域は、低圧で LDA-like な溶媒状態が形成される濃度領域と一致している。これは、氷 Ih の核形成に LDA (LDL) の形成が関与していることを示唆している。この示唆は、過去のシミュレーションの研究結果と矛盾していない。³⁸⁻⁴¹⁾

② 1 気圧の溶媒水の状態は、濃度が増加するに従い、LDA-like な溶媒水の状態から HDA-like な溶媒水の状態に連続的に変化している。(Fig. 5 の x 軸上の矢印) これを確認するために、重水を用いたグリセロール水溶液の 150 K の溶媒状態を 30 K に冷却してフリーズし、溶媒状態の OD 伸縮振動ラマンモードの変化を調べた。³³⁾ Fig. 6 に、ラマンスペクトルの濃度変化と、2290 cm^{-1} 付近のピークの中心周波数の濃度変化を示す。濃度の増加とともに LDA-like なラマンスペクトルは連続的に HDA-like なラマンスペクトルに変化している。2290 cm^{-1} 付近の中心周波数の変化も、S 字カーブを描きながら増加し、灰色の濃度領域 ($x = 0.13 \sim 0.19$) で急激に LDA の状態から HDA の状態へ変化していることを示している。灰色の濃度領域が LLCPP の延長線上にあることを考慮すると、この濃度領域の溶媒状態は、気相-液相の臨界点周辺の超臨界状態と同じように、LDL と HDL (LDA と HDA) の超臨界状態とみなすことができる。

③ Fig. 5 の相図は、溶質の存在が水の状態に与える効果と圧力が水の状態に与える効果が同じであることを示唆している。つまり、圧力の印加は、純水を LDA から HDA に不連続に変化させる (Fig. 5 の圧力軸上の矢印)。同様に、濃度の増加 (または、溶質の添加) は、水溶液の溶媒水を LDA-like な水から HDA-like な水に連続的に変化させる。

(Fig. 5 の濃度軸上の矢印) そして、高濃度の水溶液の溶媒状態は高圧の純水の状態 (HDA) にカテゴライズされることを意味している。(Fig. 5 の P - x 面上の弧の矢印) この結果は、Soper 等が指摘した室温での高圧の水の状態と高濃度電解質水溶液の溶媒水の状態の類似性と矛盾しない。⁴²⁾

6. ポリアモルフィック転移の溶質依存性

次に、溶質の親水基と疎水基が水のポリアモルフィックな振る舞いに及ぼす影響を明らかにするために、グリセロール以外のポリオール水溶液のポリアモルフィック転移を調べた。³²⁻³⁴⁾

最初に、主鎖の長さと OH 基の数を系統的に変化させたポリオール (エチレングリコール (EG: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), グリセロール (GL: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$), *meso*-エリトリール (ER: $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$), キシリトール (XL: $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$), D(-)ソルビトール (SO: $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$)) の水溶液のポリアモルフィック転移を調べた。^{32,33)} 4 章で示した LLT 線と LLCPP の位置の導出方法を用いて、各水溶液の 145~150 K の LLT 線と LLCPP の位置を見積もった。(Fig. 7(a) と Table 1)

各ポリオール水溶液の LLT 線は、濃度の増加とともに LLT 線の圧力位置は低圧側にシフトし、0.05 GPa 付近で LLCPP に達している。LLT 線の $P=0$ への外挿値は、それぞれのポリオール水溶液の x_e 付近に外挿されるように見える。これは、4 章で指摘したように、氷 Ih の核形成と LDA (LDL) の形成が関係していることを示している。 x_{LLCP} はポリオール分子のサイズに依存し、EG-GL-ER-XL-SO の順で低濃度側にシフトしている。一方で、これらのポリオール水溶液の LLT 線の $x=0$ への外挿値はほぼ同じ圧力の値 (~ 0.23 GPa) を示している。

次に、各ポリオール水溶液の LLT 線を、溶質分子に寄与する OH 基の濃度 (x_{OH}) と炭素の濃度 (x_{C}) でプロットした。(Fig. 7(b),(c)) 全ての LLT 線はほぼ同一曲線上に重なる

Table 1 Location of LLCP for polyol aqueous solutions.

Solute		T/K	x_{LLCP}	P_{LLCP}/GPa	x_c
EG	Ethylene Glycol	145	0.145	0.055	0.17
GL	Glycerol	150	0.135	0.045	0.13
ER	<i>meso</i> -Erythritol	150	0.08	0.05	-----
XY	Xylitol	150	0.065	0.055	0.11
SO	D-sorbitol	150	0.055	0.050	0.10
PD12	1,2-Propanediol	150	0.125	0.145	0.105
PD13	1,3-Propanediol	145	0.140	0.055	0.165

ことがわかった。若干のずれは分子の形状の違いによる影響かもしれない。この結果は、溶媒水のポリアモルフィックな振る舞いの変化は溶質の OH 基の影響によって引き起こされている可能性を示唆している。

ポリアモルフィック転移と OH 基の関係をさらに明らかにするために、1,2 プロパンジオール (PD12: $C_3H_6(OH)_2$) と 1,3 プロパンジオール (PD13: $C_3H_6(OH)_2$) の水溶液のポリアモルフィック転移を調べた。³⁴⁾ PD12 と PD13 は 2 個の OH 基と 3 個の炭素を含んでいる。GL の一端の OH 基が H に置き換わった分子が PD12 で、GL の中央の OH 基が H に置き換わった分子が PD13 である。(PD の添え字は OH 基の位置を表している。) もし、OH 基がポリアモルフィック転移の変化に影響を及ぼしているなら、 x_{OH} でプロットした PD12 水溶液と PD13 水溶液の LLT 線は他のポリオール水溶液の LLT 線と重なり、 x_c でプロットした LLT 線は重ならないはずである。

Fig.7(b)に x_{OH} でプロットした LLT 線を示す。PD13 水溶液の LLT 線はほぼ他の水溶液の LLT 線と重なっている。PD12 水溶液の LLT 線は $x_{OH} = \sim 0.12$ 以下では他の LLT 線と重なるが、 $x_{OH} = \sim 0.12$ 以上では他の LLT 線から逸脱する。一方、 x_c でプロットした LLT 線を **Fig.7(c)**に示す。PD12 水溶液と PD13 水溶液の LLT 線はどちらも他の水溶液の LLT 線から大きく上方 (高压側) にシフトし、重ならない。この結果は、水のポリアモルフィックな振る舞いは OH 基の影響を大きく受けていること、つまり水分子と溶質間の水素結合相互作用が影響していることを示している。

溶質濃度の増加とともに、**Fig.7(a)**に示した全てのポリオール水溶液の LLT 線が、低压側へ曲がり、HDA-like な溶媒水が存在する圧力領域が広がっている。これは、OH 基が HDA-like な溶媒状態を安定化していることを示している。一方で、PD12 水溶液の LLT 線が $x_{OH} = \sim 0.12$ 以上で他のポリオール水溶液の LLT 線から逸脱し、低压側への曲がり方が少ない。そして、 P_{LLCP} は他のポリオール水溶液の P_{LLCP} よりも大きい。これは、PD12 分子の CH_3 基 (疎水基) の影響なのかもしれない。この PD12 水溶液の実験結果だけから、疎水基と水のポリアモルフィック転移との関係を結びつけることは早計だが、疎水基は OH 基の影響とは逆の影響を示しているのかもしれない。つまり、 CH_3 基の存在は LDA-like な溶媒状態を安定化 (もしくは HDA-like な溶媒状態を不安定化) させ、LLT 線の曲がり方を抑えているのかもしれない。疎水基と水のポリアモルフィックな振る舞いとの関係は、今後のさらなる研究に期待したい。

7. 水のポリアモルフィック転移の溶質への影響

ここまでは、ポリオール分子の存在が溶媒水のポリアモルフィックな状態に与える影響について述べてきた。逆に、溶媒水のポリアモルフィックな状態変化は、溶質分子の動

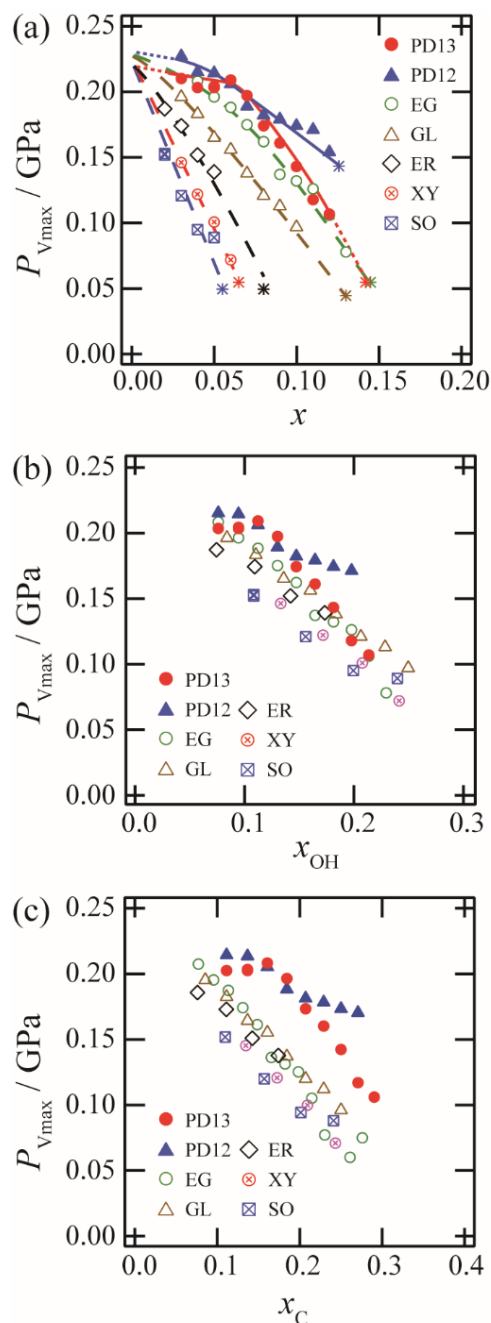


Fig.7 The LLT lines of various polyol aqueous solutions. (a) P_{Vmax} plotted by x . (b) P_{Vmax} plotted by x_{OH} . (c) P_{Vmax} plotted by x_c . The x_{OH} and x_c are the concentration of OH-group relating to solute and the concentration of carbon relating to solute, respectively. ³⁴⁾ (Color online).

的構造にもなんらかの影響を及ぼすはずである。ここでは、グリセロール水溶液のポリアモルフィック転移前後で起こるグリセロール分子の振動モードの変化について議論する。³¹⁾

$x = 0.07$ のグリセロール水溶液の高密度ガラスを 1 気圧である温度 (T_1) に昇温した後、すぐに 30 K に冷却し、 T_1 の状態を凍結させ、ラマン分光測定を行った。各温度における水溶液の状態を変化させるため、温度は段階的に上げられ (例えば、 $T_n > \dots > T_3 > T_2 > T_1$)、その都度 30 K に冷却して状態を凍結し、ラマン測定を行った。ここでは、水とグリセロールの OH 伸縮振動モードを区別するために H_2O の代わりに D_2O が用いられた。溶媒水の状態変化は $2280 \sim 2320 \text{ cm}^{-1}$ の OD 伸縮振動モードの周波数の変化から、グ

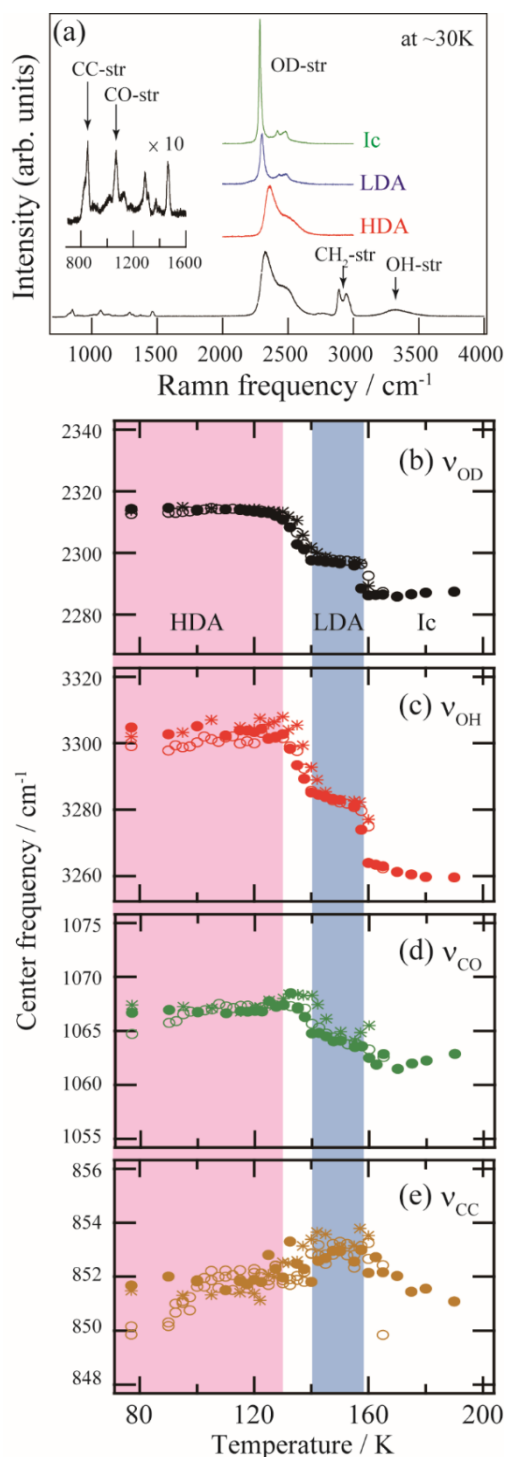


Fig.8 The change in molecular vibrations of glycerol in a glycerol aqueous solution of $x = 0.07$. (a) Raman spectrum of high-density glassy glycerol aqueous solution at 30 K. (b) The change in OD-stretching mode of solvent water (D₂O). (c), (d) and (e) are the changes in OH-stretching mode, CO-stretching mode and CC-stretching mode of glycerol, respectively. ³¹⁾ (Color online).

リセロールの状態変化は、OH 振動振動モード (～3300 cm⁻¹), CO 伸縮振動モード (～1065 cm⁻¹), CC 伸縮振動モード (～852 cm⁻¹) の分子内振動の変化から求めた。

(Fig.8(a)) 溶媒水は 130～140 K で高密度状態から低密度状態にポリアモルフィック転移し、～158 K で結晶化する。

(Fig.8(b)) 溶媒水のポリアモルフィックな状態変化と連動して、グルセロール分子の各振動モードも変化しているこ

とがわかる。(Fig.8(c)-(e)) このように、溶媒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何らかの影響を与えていることがわかる。Kim 等のグループも溶媒水のポリアモルフィックな状態変化がたんぱく質の構造変化を誘起していることを報告している。⁴³⁾

三島等によると、純水の LLCP は～50 MPa, ～220 K 付近に存在すると考えられ、²⁾ Fig.1 の純水の相図上の波紋で示されるように、LLCP 近辺の 2 つの水の揺らぎは 1 気圧の室温の領域まで伝搬していることが考えられる。つまり、水のポリアモルフィズムは低温・高圧下だけで起こる現象ではなく、室温・1 気圧の水の状態にも関係している。これは、室温の水溶液の性質や溶質の構造も水のポリアモルフィックな状態変化の影響を受けている可能性を示している。そして、この実験結果は室温の水溶液を理解するうえで水のポリアモルフィズムの影響を考慮する必要性があることを示唆している。

8. まとめ 今後の展望

ポリオール水溶液のポリアモルフィズムの研究を通して、物質は水のポリアモルフィックな振る舞いに影響を与えることが分かった。逆に、2 つの水は物質にもそれぞれ異なる影響を与えていることも分かった。最近では物質の周りに形成される局所的な水の状態を LDL と HDL によって特徴づける試みが行われている。⁴⁴⁾ このような水のポリアモルフィズムと物質の相互の関係を理解することは、生体内や水溶液中での化学反応、構造変化、機能の発現を理解するうえで重要であると考えられる。

例えば、物質の LDL と HDL に対する溶解度や親和性はそれぞれで異なるはずである。一般に親水性の物質は高温の水に溶けやすく、低温で溶けにくい。逆に、疎水性の物質は低温の水に溶けやすく、高温で溶けにくい。水のポリアモルフィックな相図が示すように、1 気圧下では、高温の水は HDL が主成分であり、温度が低くなると LDL の成分が出現し始め、LDL の成分の割合が増加する。この傾向に従えば、(少し乱暴ではあるが) 親水性の物質は HDL に、疎水性の物質は LDL に溶け易い、と現象論的に説明ができる。このことから、水のポリアモルフィズムの考え方は、溶質の水和現象を統一的に説明できる可能性を秘めているのかもしれない。

また、今後の研究がさらに進み、水のポリアモルフィックな状態を自在に制御することで、分子の構造や状態、分子の機能の発現のタイミングなどをコントロールすることができれば、非常に面白いだろう。

すべての水溶液の現象が水のポリアモルフィズムによって単純に説明できるとは思っていない。しかし、水のポリアモルフィズムという新しい視点から、これまでに残された水溶液の諸問題、例えば疎水性相互作用やたんぱく質の folding などを検討し直してみることは、無駄ではないだろう。水のポリアモルフィズムの考え方が水溶液の問題解決の新しい糸口になるかもしれない。しかし、現段階では水溶液のポリアモルフィズムに関する研究は始まったばかりであり、わからないことが多い。水のポリアモルフィズムの理解とその水溶液への応用がさらに進められることを期待したい。

謝 辞

本研究では三島修氏 (NIMS)、竹谷敏氏 (AIST) のご協力をいただきました。この研究は JSPS 科研費 20K03888 の助成のもと実施されました。

文 献

- 1) I. Brovchenko and A. Oleinikova, *ChemPhysChem* **9**, 2660–2675 (2008).
- 2) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329–335 (1998).
- 3) P. Gallo, *et al.*, *Chem. Rev.* **116**, 7463–7500 (2016).
- 4) E. F. Burton and W. F. Oliver, *Proc. R. Soc. Lond. A* **153**, 166–172 (1935).
- 5) P. Brügger and E. Mayer, *Nature* **288**, 569–571 (1980).
- 6) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393–395 (1984).
- 7) O. Mishima and Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **115**, 4199–4202 (2001).
- 8) C. U. Kim, Y.-F. Chen, M. W. Tate, and S. M. Gruner, *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 1–7 (2008).
- 9) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76–78 (1985).
- 10) K. Amann-Winkel, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 17720–17725 (2013).
- 11) L. Bosio, G. P. Johari, and J. Teixeira, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 460–463 (1986).
- 12) A. Bizid, L. Bosio, A. Defrain, and M. Oumezzine, *J. Chem. Phys.* **87**, 2225–2230 (1987).
- 13) I. A. Beta, *et al.*, *Can. J. Phys.* **81**, 367–371 (2003).
- 14) M.-C. Bellissent-Funel, J. Teixeira, and L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **87**, 2231–2235 (1987).
- 15) M. A. Floriano, E. Whalley, E. C. Svensson, and V. F. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3062–3064 (1986).
- 16) D. D. Klug, O. Mishima, and E. Whalley, *Phys. B+C* **139–140**, 475–478 (1986).
- 17) H. Kanno, K. Tomikawa, and O. Mishima, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 412–416 (1998).
- 18) Y. Suzuki and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133**, 164508 (2010).
- 19) A. K. Soper and M. A. Ricci, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2881–2884 (2000).
- 20) P. H. Poole, I. Saika-Voivod, and F. Sciortino, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, L431–L437 (2005).
- 21) P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324–328 (1992).
- 22) K. Binder, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 9374–9375 (2014).
- 23) Y. Suzuki and O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1322–1325 (2000).
- 24) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **138**, 084507 (2013).
- 25) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **141**, 094505 (2014).
- 26) J. Bachler, P. H. Handle, N. Giovambattista, and T. Loerting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 23238–23268 (2019).
- 27) O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **123**, 154506 (2005).
- 28) A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, and S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.* **121**, 10843 (2004).
- 29) L. Liu, S.-H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen, and C.-Y. Mou, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117802 (2005).
- 30) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba, *J. Phys. Chem. B* **114**, 13940–13943 (2010).
- 31) Y. Suzuki and O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **145**, 024501 (2016).
- 32) Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **147**, 064511 (2017).
- 33) Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **149**, 204501 (2018).
- 34) Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **150**, 224508 (2019).
- 35) Y. Suzuki, O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **117**, 1673–1676 (2002).
- 36) Y. Suzuki and S. Takeya, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 9432–9438 (2020).
- 37) J. W. Biddle, V. Holten, and M. A. Anisimov, *J. Chem. Phys.* **141**, 074504 (2014).
- 38) T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **89**, 020301 (2014).
- 39) G. Bullock and V. Molinero, *Faraday Discuss.* **167**, 371 (2013).
- 40) E. B. Moore and V. Molinero, *Nature* **479**, 506–508 (2011).
- 41) R. S. Singh and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 164503 (2014).
- 42) R. Leberman and A. K. Soper, *Nature* **378**, 364–366 (1995).
- 43) C. U. Kim, M. W. Tate, and S. M. Gruner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**, 20897–20901 (2011).
- 44) A. Eltareb, G. E. Lopez, and N. Giovambattista, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 19402–19414 (2021).



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