

水の奇妙な振る舞いを解き明かす、二つの水の臨界点

～ 氷の非結晶間転移の不連続性の証明～

平成14年10月10日

独立行政法人物質・材料研究機構

【概要】

独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）物質研究所（所長：渡辺 遵）の三島 修主席研究員と鈴木芳治特別研究員は、低温で起こる2つのアモルファス氷（低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷）（注1）の間の転移が不連続であることを非常に強く示唆する実験結果を示した。このことは、低温で2つの水（低密度水と高密度水）が完全に異なる液体状態で存在し、水の液体-液体臨界点（注2）が存在することを示している。

今回の研究成果により、4 Kで水の密度が最大になることなど、今まで未解明であった水の特異な振る舞い（注3）を説明するだけでなく、生態系や水溶液系などの水の構造が関係した幅広い分野での応用・展開が期待される。

なお、今回の研究成果は10月10日付け英国科学誌「ネイチャー」で発表される。

1. 研究の経緯

水（ H_2O ）は細胞内から宇宙空間まで広範囲に存在し、様々な分野で重要な役割を果たしている。また、我々の一般生活においても欠かせない物質である。例えば、4 Kで水の密度が最大になることは、既に300年前から知られていたが、この水の奇妙さは、その単純な分子構造にもかかわらず、現在でも十分に理解されていない。

この水の性質を理解するため、ここ数十年間、理論計算や実験を通じて「水のポリアモルフィズム（注4）」の考え方を中心とした水の研究が進められてきた。これらの研究成果は、水には低温で密度が異なる2つの液体状態とそれらに対応した2つのアモルファス氷が存在することを示している。しかし、低温の水が結晶になり易いために、またアモルファス氷間の転移現象に現存の理論が使えないことから、「水のポリアモルフィズム」の考え方に不明確さが残されている。その1つに、「2つの水の間での転移が不連続に起こるのか？連続的に起こるのか？」という問題がある。もし、この転移が不連続ならば、水が2つの状態に分かれ始める臨界点が低温で存在し、その臨界点近傍で生じる揺らぎの影響が水の特異な性質を引き起こすことになるといえる。最近、2つのアモルファス氷の中間構造をもつアモルファス氷が存在し、2つのアモルファス氷間の連続性を、さらには2つの水の間での連続性を主張する研究報告（注5）が示されたが、今回の実験結果はその報告に反し、低温における2つの水の転移が不連続であることを強く示唆している。今回の研究成果は、今までの低温の水の様々な問題に決着を与えることが期待される。

2. 今回の研究成果

アモルファス氷間の転移の連続・不連続性を解明するために、高密度アモルファス氷（HDA）から低密度アモルファス氷（LDA）への変化の様子を調べた。HDAは一気圧下で長時間、かつ一定の温度で試料を保持（アニール（注6）という）し、アニール温度を77K（-196℃）からゆっくりと段階的に上げ、その都度、HDA試料の表面状態をラマン分光法（注7）で調べた。HDAは115K（-158℃）以下では試料全体に渡って均一に膨張し、115Kで不均一な体積変化を伴いLDAへ急激に転移する。このHDA→LDA転移の過程で、HDAとLDAの2つの成分が共存する幅広い境界が部分的に出現し、この境界が試料内を伝播する様子が観測された。図2は115.4Kでアニールされている試料表面上の各点での状態の時間変化を示したものである。状態の変化は試料の左下（X）から始まり、右中央（X'）へと伝播することがわかる。また、この伝播する境界の幅は時間とともに狭くなり、HDAとLDAが相分離を引き起こす傾向が観測された。さらに、HDA→LDA転移の起こる温度を高くした場合でも、中間領域の幅が狭くなることが観測された。

これらのHDA→LDA転移過程で観測された現象は、「HDA→LDA転移が不連続である」ことを今まで以上に強く示唆する結果であり、この結果は水の液体-液体臨界点の存在を強く支持している。

3. 今後の展開

今回の研究結果は、様々な分野に残されている水の諸問題を解き明かすためのブレークスルーになるかもしれない。また、理解の遅れている過冷却液体やガラスの研究分野に大きな影響を与える。今後、成層圏の雲の中や氷点下で活動する動植物の細胞内に存在する過冷却水の研究が進み、もし、2つの水の臨界点近傍の揺らぎを制御することができれば、水の結晶化を自在に制御できるようになるため、本研究結果が地球環境の制御や生物の冷凍保存技術に展開できるであろう。さらに、2つの水の間揺らぎを水溶液系に適用することで、タンパク質の塩析や折り畳みなどの生体内で起きるタンパク質分子の挙動の理解が進み、生体機能のメカニズムの解明に貢献すると考えられる。

4. 研究の意義

水の研究分野では、低温での水の実験が困難なことから計算機シミュレーションによる研究が中心に行われてきたが、本研究で主張する「液体-液体臨界点仮説の妥当性」については様々な論争があり、液体-液体臨界点に疑問を呈する専門家もいた。当機構では液体-液体臨界点があるとする研究発表をこれまで行ってきたが、今回の実験で、液体-液体臨界点の存在を、決定的とは言えないまでも、これ以上は望めないほど強く支持する証拠を得た。当機構では、液体-液体臨界点の存在に慎重な立場の専門家をも納得させうる状況証拠を示すことができ、これで水に液体-液体臨界点があるという認識が大勢になると考えている。

用語説明

1. アモルファス氷

分子配列が無秩序な氷（非結晶氷、非晶質氷）で、結晶氷とは異なる。アモルファス氷は約-120℃以下で比較的安定に存在し、密度の異なる2つのアモルファス氷に大別される。低圧側で低密度アモルファス氷、高圧側で高密度アモルファス氷が存在する（図1）。

2. 液体 - 液体臨界点

臨界点とは二つの相の区別がつかない場所。二つの水（水の低密度状態と高密度状態）の臨界点は-40℃、500気圧付近にあると予想されている（図1）。ちなみに、水の気体 - 液体臨界点は約374℃、約218気圧に存在する。

3. 水の特異な振る舞い

たとえば、「4℃密度極大」が挙げられる。通常の液体は温度を下げると単調に体積が縮む（密度が増大する）。しかし、水は4℃で体積がもっとも小さくなり（密度が最大になり）、4℃以下では膨らんでいく。他の奇妙な現象として、水は低温になるほど圧縮されやすくなることが挙げられる。このような振る舞いは液体シリコンなど一部の例外的な液体で起きるとされているが、その奇妙さの原因はまだ完全には理解されていない。

4. 水のポリアモルフィズム

異なる構造の液体（またはアモルファス状態）が二つ以上存在することを、一般にポリアモルフィズムという（非結晶の多様性）。通常、水は0℃で氷になる。しかし、水は0℃以下でも液体状態（過冷却液体）として存在することができる。もし、この液体を凍らせずに冷やすことができれば、臨界点以下の温度で水は密度が異なる二つの水（液体状態）に分離すると考えられている（図1）。（最近の研究では、隣（りん）にも二つの液体状態が存在すると報告されている）

5. C.A. Tulk *et al.*, Science 297, pp1320-1323 (2002). (8月23日号)

6. アニール

一定の温度で試料を保持すること。アニールにより、試料内にあるストレス（歪み）などが緩和し、より均一で安定な状態になる。

7. ラマン分光法

物質に光を照射し、そこから散乱される光（ラマン散乱光）には分子の振動に関する情報が含まれている。分子の振動は物質の構造や状態を反映するため、ラマン散乱光を調べることにより、物質の状態や構成成分、結合力などを知ることができる。

(問い合わせ先)

独立行政法人 物質・材料研究機構
広報・支援室 TEL:0298-59-2026

(研究内容に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構
物質研究所 主席研究員 三島 修
TEL:0298-51-2316、E-mail MISHIMA.Osamu@nims.go.jp
物質研究所 特別研究員 鈴木 芳治
E-mail SUZUKI.Yoshiharu@nims.go.jp

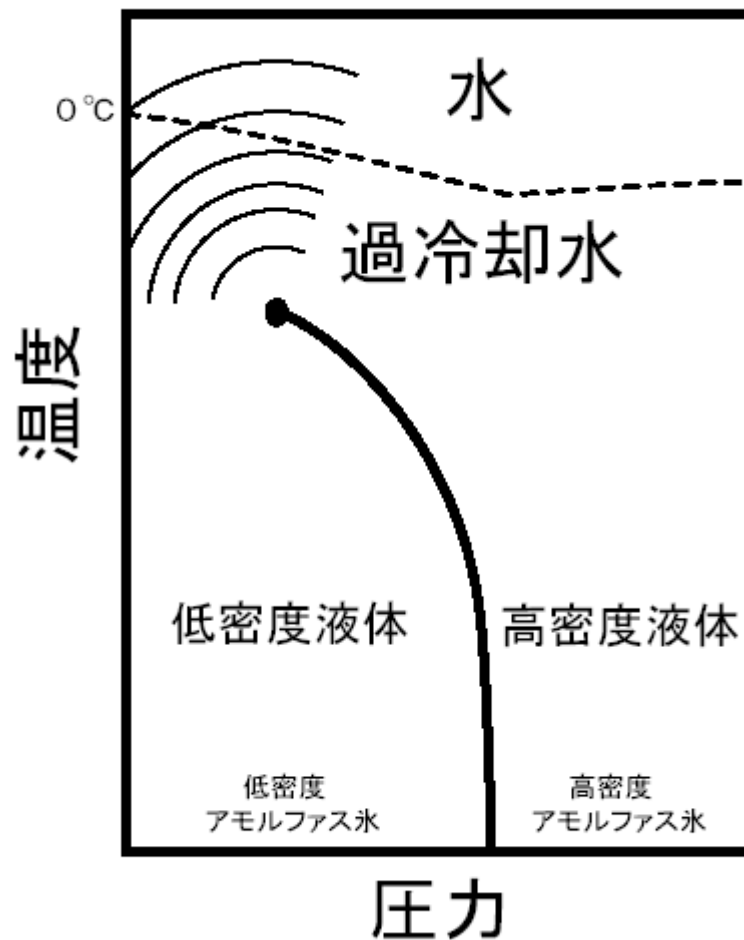


図1：ふつう、水は低温（破線以下）で氷（結晶）になる。しかし、水は氷点下でも比較的安定に液体（過冷却水）として存在できる。もし、過冷却水を凍らせずにさらに低い温度に冷やすことができれば、この液体は低密度液体と高密度液体の2つの水に分かれると考えられている。（水のポリアモルフィズム）2つの水に分かれ始める点（：臨界点）近くでの揺らぎが水の奇妙な振る舞いの原因になっているのかも知れない。

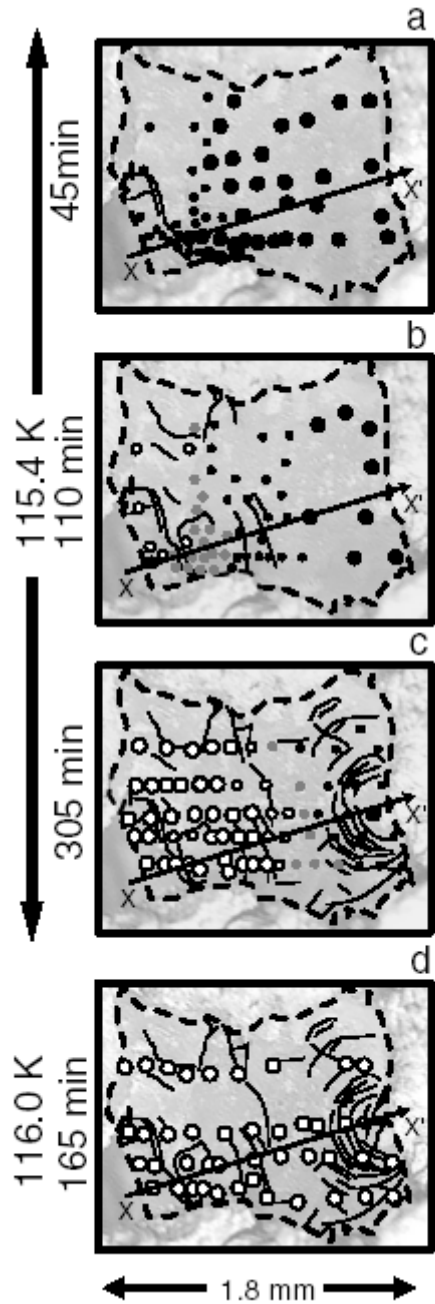


図 2 : 115.4K (-158) でアニールされた HDA 試料内の状態変化。
 破線内が HDA 試料。各ポイントでの HDA 成分と LDA 成分の割合が調べられた。(ほど HDA 成分が多く ほど LDA 成分が多い) 転移は X あたりで始まり、時間とともに (a d) X' へと伝播していることがわかる。