特集 —— 均一・不均一系液体の高圧相挙動 ——

水溶液と水のポリアモルフィズム

Aqueous Solutions and Water Polyamorphism

鈴木 芳治

Yoshiharu SUZUKI

From a viewpoint of water polyamorphism, we examined the polyamorphic behaviors of the glass of dilute aqueous solutions, a glycerol-water system and a LiCl-water system, under pressure. The polyamorphic behaviors of aqueous solution are consistent with the water polyamorphism. The solvent water in the glassy aqueous solution is able to be classified as LDA-like or HDA-like solvent waters. A coexistent region of LDA-like and HDA-like solvent waters exists in the polyamorphic diagram of the aqueous solutions, and then the extent of the coexistence region depends on the solute concentration and the solute composition.

[water polyamorphism, aqueous solution, liquid-liquid critical point, glassy water, glycerol, LiCl, segregation]

1. はじめに

自然界の物質は気体、液体、固体の三つの状態で存在している。その中で、液体はその相互作用の複雑さから理解が遅れている。そして、水(H₂O)という液体は身近な物質であるにもかかわらず、複雑液体と呼ばれ、液体の中でも特異な物質として扱われてきた。また、水に関係した生態系や水溶液系で起こる複雑で奇妙な現象は、水の複雑性を理由にその説明を避けてきた傾向がある。しかし、身近に存在する殆どの液体は水か水溶液であり、単純液体と呼ばれる液体はほとんど存在しない。つまり、我々は水を理解して、初めて液体を理解したことになるのであり、複雑液体だからと言って、水の理解を後回しにしているのは、液体の本質を理解したことにはならない。

ところが、最近になって水のポリアモルフィズムという新しい概念が現れたことにより、液体としての水が理解されつつある。そして、水のポリアモルフィズムの理解がさらに進めば、水や水溶液は複雑な液体でなくなるのかもしれない。本稿では、水の

ポリアモルフィズムが正当であることを仮定して、水のポリアモルフィズムの観点から水溶液の高圧挙動について考察し、水のポリアモルフィズムと水溶液との関係について解説する。水のポリアモルフィズムの詳しい説明は他の解説[1,2]に譲る。

2. 水のポリアモルフィズム

水のポリアモルフィズムの研究は、1984年の三島らによる高密度アモルファス氷の発見[3]をきっかけに発展した。彼らは、1気圧の気相蒸着法[4]や液体超急冷法[5]で作られたアモルファス氷(low-density amorphous ice: LDA)とは20%ほど密度が異なる高密度のアモルファス氷(high-density amorphous ice: HDA)が高圧領域に存在することを示した。さらに、その翌年にLDAとHDAは相互に1次の相転移をすることを示した[6]。1990年、Pooleらは、2つのアモルファス氷の存在を2つの液体状態の水(low-density liquid: LDLとhigh-density liquid: HDL)の存在をサポートする実験的根拠と考えたうえで、計算機実験によって水の過冷却領域に液-液臨界点(liquid-liquid critical point:

LLCP)が存在することを提唱した[7]。但し、この臨界点は液相—気相の臨界点とは異なる。つまり、水のポリアモルフィズムとは、水の過冷却温度領域の低压側に LDL が、高压側に HDL が存在し、この 2 つの水に関係した LLCP が存在する (Fig. 1) という、液体の水に於ける新しい考え方である。

LLCP の存在は ST2 や TIP4P/2005 等の水分子のポテンシャルモデルを用いた計算機実験[7-12]によって既に実証されているが、実際の実験ではその存在はまだ確認されていない。何故なら、LLCP は no-man's land と呼ばれる水が急速に結晶化する領域に存在するとされ (Fig. 1)、この領域では液体状態を保持したままの実験ができないためである。しかし、これまでのアモルファス氷や過冷却水の実験結果は、間接的ではあるが、LLCP の存在を示している。むしろ、LLCP の存在を強くサポートしているといえる。著者自身が実験から得た結果も水のポリアモルフィズムと矛盾していない。

もし LLCP が存在するなら、LLCP の周辺では 2 つの水の状態の揺らぎが大きくなるはずである。そして、この揺らぎの影響が 1 気圧の水に反映され

[13]、低温で観測される水の奇妙な振る舞い（例えば 4°C での密度極大や比熱の増大など）の原因と考えられている。つまり、低温・常圧で起こる水の奇妙な振る舞いは、水の状態が高密度状態から低密度状態に移り変わる過程で起こる現象と関係しているのかもしれない。

一方で、2 つの水の存在と LLCP の存在は、純水の振る舞いだけでなく、水に関わる現象、主に水溶液の構造や機能に大きな影響を及ぼすことが予想される。例えば、物質の表面に接している水の状態が LDL と HDL のそれぞれの場合で、物質の構造や機能は異なるかもしれない。逆に、物質（溶質）が水に添加されることで 2 つの水の状態や LLCP の位置が影響を受けるかもしれない。このような水のポリアモルフィズムの観点から水と物質の相互作用を考察することは重要である。しかし、これまでに物質と 2 つの水との相互関係を調べた研究は少なく、水溶液のポリアモルフィズムはほとんど理解されていない。本稿では、これまでに観測された低濃度塩化リチウム (LiCl) 水溶液ガラス[14-16]と低濃度グリセロール水溶液ガラス[17]の低温・高圧力下でのポリアモルフィックな振る舞いに関する実験結果について解説する。特に、溶質の添加が純水のポリアモルフィックな振る舞いに与える影響を考える。つまり、Fig. 2 で示すように、純水のポリアモルフィックな圧力-温度 (P - T) 状態図に溶質の濃度軸 (c) を加え、溶質の濃度や組成を変えた時の溶媒水のポ

Fig. 1. (Color online) Schematic phase diagram of water (H_2O) from a viewpoint of water polyamorphism.

Fig. 2. (Color online) Effect of external field (X), for example solute concentration (c), electric field (E) and magnetic field (H), on the polyamorphic behaviors of pure water.

リアモルフィックな P — T 状態図の変化について考察する。

3. 水溶液のガラス化とその溶媒状態

3.1 1 気圧での水溶液のガラス化

1 気圧の水を冷却すると、通常は氷 Ih に結晶化する。液体から直接ガラス化する場合は液体超急冷法を用いて 10^6 K sec^{-1} 以上の冷却速度で急冷する必要がある[5]。液体超急冷法で作られたガラス状態の水は LDA に相当する。このことから、低圧の水と LDA は熱力学的に連続していると考えられる。

一方、親水性の物質が水に溶けていると、一般的に溶質は水の結晶化を阻害すると考えられている。例えば、グリセロールなどの多価アルコール類や糖類、電解質などの水溶液の場合、水溶液中の氷 Ih の均質核形成温度 (T_H) は、溶質の濃度の増加とともに低くなる[18](Fig. 3)。ちなみに純水の T_H は圧力とともに低くなり[19]、溶質の添加と同じ傾向を示す。このことから、溶質が水に与える影響と圧力が水に与える影響は同じであると考えられている[20]。

1 気圧の水溶液を冷却した時に形成される状態は濃度によって大きく 2 つに分類できる。例として Fig. 3 に LiCl 水溶液の場合を示す。低濃度水溶液

を 1 気圧でゆっくり冷却すると、 T_H 以下で溶媒水の一部は氷 Ih に結晶化する。この時、水溶液は溶質を殆んど含まない結晶水 Ih と溶質が濃縮された高濃度水溶液（もしくは高濃度水溶液ガラス）に分離する。この現象を偏析現象という。この試料の外見は、濃度が不均一であるために白濁している。1 気圧の低濃度水溶液をガラス化する時は、やはり液体超急冷法を用いる。液体超急冷法で作られた低濃度 LiCl 水溶液ガラスは、溶質を殆んど含まない LDA と高濃度 LiCl 水溶液ガラスに分離した状態になっていた[14](Fig. 3 の A)。つまり、2 種類のガラス状態が混在した不均質なガラス状態となる。このガラス状態の分離現象は一般的な偏析現象（結晶水 Ih と高濃度水溶液（ガラス）との分離）の前駆現象なのかもしれない。

一方で、水溶液の濃度が大きくなり、 T_H がガラス転移温度 (T_g) に近づき、その濃度以上の水溶液を 1 気圧で冷却した時、その水溶液は結晶化せずに均質なガラス状態になる (Fig. 3 の B)。溶質は空間的に均一に分布しているため、ガラス化した試料の外見は通常は透明になる。

3.2 高圧力下での水溶液のガラス化

純水を高圧力下で冷却すると通常は高圧氷に結晶化し、その結晶構造は圧力と冷却速度に依存する。高圧力下で水をガラス化する場合も、ある程度の急冷速度が必要である。約 $0.3 \sim 0.5 \text{ GPa}$ で水をガラス化する場合に 10^3 K sec^{-1} 以上の冷却速度が必要であった[21]。この冷却速度は 1 気圧の水のガラス化で求められている冷却速度よりも遅い。そして、高圧力下でガラス化された水は HDA に似た高密度ガラスになることがわかった[21,22]。現時点では、高圧急冷で得られた高密度ガラス状態の水と、氷 Ih の圧力誘起アモルファス化で得られた HDA[3] との構造の詳しい比較はなされていないが、高圧力下の水を急冷することで HDA に似たガラス状態が形成されたことは、高圧の水と HDA は熱力学的に連続であることを示唆する。つまり、水のポリアモルフィズムの考え方と矛盾していない。

高圧力下で低濃度の水溶液をガラス化する時も、純水のガラス化と同じように急冷する必要がある。高圧力下で作られた低濃度水溶液ガラスの溶媒状態は、1 気圧でガラス化した時と顕著に異なる。例えば、高圧下で低濃度 LiCl 水溶液や低濃度グリセロール水溶液を急冷してガラス化した時、溶質は偏

Fig. 3. (Color online) The states of dilute LiCl aqueous solution at low temperatures at 1 atm and at high pressure. T_H and T_g are homogeneous nucleation temperature of ice Ih and glass transition temperature, respectively. The HC glass stands for glass of highly concentrated LiCl aqueous solution.

析せず、均質で透明なガラスが形成された[16,17,23] (Fig. 3 の C)。そして、この時の水溶液ガラスの溶媒状態は HDA に近い状態であることがわかった。高圧力下で作られた低濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒水の OH 伸縮振動スペクトルの形は、濃度が低くなるにつれ、純水の HDA のスペクトルの形へと連続的に変化する[23]。これらのラマンスペクトルには、1 気圧でガラス化された低濃度 LiCl 水溶液ガラスに観測されたような LDA のスペクトル成分は存在しない。この濃度変化に対する LiCl 水溶液ガラスのラマンスペクトルと HDA のラマンスペクトルの連続性 (Fig. 3 の D) は、高圧力下でガラス化された水溶液ガラスの溶媒状態が HDA のグループに属していることを意味する。

次に、高圧力下でガラス化された高濃度水溶液ガラスと 1 気圧でガラス化された高濃度水溶液ガラスの溶媒状態を比較した (Fig. 3 の E)。1 気圧で作られた高濃度 LiCl 水溶液ガラスを加圧すると、ある圧力で大きな体積変化を伴い緻密化した[24]。この緻密化は純水の LDA-HDA 転移のような不連続なポリアモルフィック転移ではなく、非平衡状態下にあるガラス特有の構造緩和現象であることがわかった[15,24]。この結果は、圧力に関係なく高濃度水溶液ガラスの溶媒状態は HDA と同じカテゴリーに属していることを示唆している。

これらの結果を考慮すると、先に述べた 1 気圧の低濃度 LiCl 水溶液の超急冷で形成されたガラス状態が LDA と高密度水溶液ガラスに分離した状態であるという結果は、溶媒状態が LDA と HDA に分離したポリアモルフィックな偏析現象[25]とみなすことができる。但し、この低濃度 LiCl 水溶液に見られるポリアモルフィックな偏析は水溶液に一般的現象とは限らない。

4. 高圧力下での低濃度水溶液ガラスのポリアモルフィック転移

圧力変化による HDA-LDA 間の相互の転移を実際に観察することは、LDA が容易に結晶化してしまう温度領域にあるため、難しい[26]。純水の場合には、Fig. 4a に示すように、135 K で LDA を加圧すると約 0.35 GPa で急激に体積が減少し、HDA に転移する。この HDA を同じ温度で減圧すると、約 0.05 GPa で急激に体積が増加して LDA に転移し、LDA-HDA 転移にヒステリシスがあることが

わかる。しかし、0.05 GPa 以下の減圧過程での LDA の体積変化の様子は十分に観測できない。また、135 K より高い温度での HDA から LDA への転移は、転移中の発熱で LDA は結晶化してしまい、やはり減圧過程での LDA の体積変化の様子は観測できない。

一方、Fig. 4b に約 150 K の低濃度グリセロール水溶液ガラスの圧力変化によるポリアモルフィック転移の様子を示す。この減圧過程での低密度状態のガラスの体積変化の様子は、低濃度グリセロール水溶液を高圧急冷して高密度状態のガラスを作り、低温下での圧力変化により初めて観測することができた[17]。グリセロール濃度 0.02 モル分率 (溶質の

Fig. 4. (Color online) The polyamorphic volume changes of pure water at 135 K (a) and of glassy glycerol aqueous solutions at 150 K (b) under pressure. Red solid lines and blue broken lines stand for the P - V curves of compression process and of decompression process, respectively. The P - V curves for glassy glycerol-water solutions of 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, and 0.12 mf in (b) are shifted vertically for clarity.

モル数/(溶質のモル数+溶媒(水)のモル数)=0.02 mf)の試料の場合、152 K 付近までは溶媒の結晶化は起こらなかった。Fig. 4b に示すように、150 K の減圧過程では、高密度状態は約 0.13 GPa で急激に体積が増大し低密度状態になり、減圧過程での低密度状態の体積変化を観測することができる。グリセロール分子の添加は LDA の結晶化も抑制していると考えられ、比較的高い温度領域でのポリアモルフィックな振る舞いの観測を可能にしている。

このグリセロール水溶液のポリアモルフィック転移は、村田らが観測したグリセロール水溶液ガラスの液-液転移[27]とは本質的に異なる現象である。村田らが報告した液-液転移は、グリセロール水溶液ガラスの結晶化に関係した現象なのかもしれない[17,28,29]。液-液転移などのポリアモルフィックな現象の判断は、転移前後の2つの状態が明確に異なることを示す必要があるが[24]、2つの乱れた構造間の明確な差異を示すことは難しく、慎重に検証しなければならない。グリセロール水溶液の場合、本稿で示すように、高圧実験で初めて2つのガラス状態の違いが明確に現れ、グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移の全体像を把握することができた。今後、他の系でのポリアモルフィックな現象の正確な検証と理解は、高圧力下での観測が重要になると思われる。

グリセロール分子の添加によるポリアモルフィック転移への特徴的な影響は、ステップ状の体積変化に現れる[17]。純水の場合 (Fig. 4a), LDA と HDA 間のステップ状の体積変化は急激であり、不連続にみえる。一方、グリセロール水溶液の場合 (Fig. 4b), ステップ状の体積変化は傾きをもち、濃度の増加とともにその傾きは緩やかになり、その段差のギャップは小さくなる。そして、0.12 mf の水溶液ガラスは単調な体積変化を示し、ステップ状の体積変化を伴うポリアモルフィック転移は観測されなくなる。

このポリアモルフィック転移時の体積変化に傾きが生じる現象は、転移中に Fig. 5a で示すような低密度状態と高密度状態が共存し、その共存領域は溶質の濃度に依存していることを示唆している[17,30,31]。例えば、低密度状態を加圧すると、ある圧力で溶媒の一部が高密度状態に転移し、圧力の増加とともに高密度状態の領域が徐々に増加し、最終的に全ての溶媒状態が高密度状態に変化する、と我々はイメージしている。LLCP 仮説の再現に適し

Fig. 5. (Color online) Speculated drawings of the polyamorphic phase separation of solvent water in dilute glassy aqueous solutions during the polyamorphic transition ((a) glycerol-water system and (b) LiCl-water system). Red area and blue area stand for HDA-like and LDA-like solvent waters. Dots are solute molecules.

たポテンシャルモデルを用いたシミュレーションでは、水溶液中に2つの溶媒状態の共存領域の存在が示唆されており[30,31]、その存在自体は非現実的な現象ではない。しかし、実際の実験では共存領域の相境界の状態やドメインサイズなどの微視的な構造は観測されておらず、今後のさらなる研究が期待される。

グリセロール水溶液ガラスの場合、加圧・減圧を繰り返してポリアモルフィック転移を繰り返し起こさせても、ほぼ同じ圧力で転移が観測された。この高い再現性は、高密度状態でも低密度状態でもグリセロール分子が比較的均一に分散し、濃度の空間的な不均一性がないことを示唆している (Fig. 5a)。これは、グリセロール分子の LDA と HDA への溶解性の差が小さいことを意味する。もし、LDA と HDA への溶解性の差が大きければ、転移中に濃度の不均一性が生じ、繰り返しの圧力変化によるポリアモルフィック転移は最初の振る舞いと異なるはずである。

一方、LiCl 水溶液ガラスのポリアモルフィック転移はグリセロール水溶液ガラスの場合と異なる。低濃度 LiCl 水溶液を高圧力下で冷却して作った高密度状態の LiCl 水溶液ガラスを1気圧、77 K で回収し、1気圧で昇温した時の状態変化を調べた[16]。その結果、高密度状態の LiCl 水溶液ガラスはガラス転移直後に溶媒の一部が LDA に転移し、溶質を殆んど含まない LDA と濃縮された高濃度 LiCl 水

溶液ガラスに分離することがわかった。この分離した状態は、3章で述べた1気圧で低濃度LiCl水溶液を超急冷して作ったガラス状態[14]とほぼ同じ状態である。いま、分離した一方の高濃度水溶液ガラスの溶媒状態をHDAに近い状態とみなせば、分離した状態はLDAとHDAが共存した状態と解釈することができる。この点において、グリセロール水溶液のポリアモルフィック転移時の相分離と同じ現象である。しかし、LiCl水溶液ガラスの場合、濃度の不均一性が生じている(Fig. 5b)。つまり、LiClはHDAに近い状態の水には均一に分散できるが、LDAに近い状態の溶媒水には分散できないことを示唆している。これは、LiClのLDAとHDAへの溶解性が大きく異なることを意味している。この溶質濃度の不均一性の点で、LiCl水溶液ガラスの相分離はグリセロール水溶液ガラスの相分離とは大きく異なっている。

5. 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水溶液ガラスの溶媒状態を考察した時、水溶液の溶媒状態はLDAに近い状態とHDAに近い状態の2種類に分類でき、水のポリアモルフィズムと矛盾しない振る舞いを示している。溶質の添加による水のポリアモ

ルフィズムへの影響の1つは、2つの溶媒状態が共存する領域が存在することである。そして、この共存領域の形状と範囲は溶質の濃度と組成に依存していることが明らかになった。

これまでに観測された低濃度グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移の温度依存性と濃度依存性から[17]、グリセロール-水系の溶媒状態の模式的な圧力-温度-溶質濃度(P - T - c)状態図を構築した(Fig. 6a)。グリセロール-水系の場合、グリセロール濃度の増加とともにLLCPの位置は低温側にシフトすること、そして、共存領域は存在するが1気圧の T - c 面まで達していないことが予想される。

一方で、低濃度LiCl水溶液の1気圧での超急冷によるガラス化の実験[14]と、高圧力下で作られた高密度状態の低濃度LiCl水溶液ガラスの1気圧での昇温実験[16]の結果から、1気圧でのLiCl-水系の模式的な P - T - c 状態図を作った(Fig. 6b)。どちらの水溶液系も、溶質の添加によりLDA-HDA転移時に2つの溶媒状態が共存する領域が存在することが共通している特徴である。大きな違いは、グリセロール水溶液の場合、共存領域は狭く、共存領域内でグリセロール分子は比較的均一に分散していることが予想される。一方で、LiCl水溶液の場合、共存領域は大きく、共存領域でポリアモルフィック

Fig. 6. Schematic P - T - c phase diagram of (a) the glycerol-water system and of (b) the LiCl-water system from a viewpoint of water polyamorphism. The grey area stands for the coexistence region of LDA-like and HDA-like solvent waters.

な偏析が起きている。

この共存領域の形状と範囲の違いやポリアモルフィックな偏析の有無の違いは、溶質の LDL と HDL に対する親和性、もしくは溶解性、の差によって生じるのかもしれない[25]。つまり、グリセロール分子は LDL にも HDL にも親和性が高く、2つの水に比較的良好に溶けていると考えられる。一方で電解質イオンは LDL との親和性が低く、HDL との親和性は高いと考えられる。以前、溶媒水のすべてがイオンの水和に寄与している高濃度 LiCl 水溶液ガラスの溶媒状態は高圧力下の HDA と類似した状態であることを実験的に示した[15,16]。この結論は、電解質が水に与える影響と圧力の影響は等価であるという Leberman らの主張[20]と矛盾しない。イオンと水との間の静電相互作用が比較強いいため、イオンに近接した水は比較的安定に HDA に近い高密度状態で維持されると考えられる。そのため、HDA に近い状態の水にコーティングされたイオンは HDA に近い状態の溶媒水の中では容易に分散できるのだろう(Fig. 5b)。しかし、溶媒が LDA に近い状態に変わった時、HDA に近い状態の水にコーティングされたイオンは LDA に近い状態の溶媒水には分散できず、それらは協同的に凝集することが予想される。凝集した部分の濃度は増加するため、その領域は再ガラス化し、結果として、高濃度水溶液ガラスの領域と低濃度な LDA の領域に分離すると推測される。計算機実験でも同様な相分離が確認されており[25]、この推測と矛盾していない。また、この結果は、水溶液の通常の偏析現象の濃度の濃縮は、結晶化の前に起こる溶媒の LDA と HDA の相分離の段階で起こっていることと示唆している。つまり、水溶液の偏析現象は水のポリアモルフィズムと深く関係していると考えられる。

さらに、LiCl 水溶液ガラスのポリアモルフィックな偏析現象は、氷 Ih の結晶化の前段階に LDL の形成が必要であることを示唆している。この氷 Ih の核形成と LDL の形成との関係は、純水や水溶液の T_H 線がそれぞれの液-液転移線もしくは Widom 線に平行に位置していること (Fig. 1 と Fig. 6) から伺い知ることができる。つまり、氷 Ih の核形成というカイネティックな現象は水の LDL と HDL の揺らぎに関係した熱力学的現象と関係しているのかもしれない[32]。

今、イオンの周りの水の状態が静電相互作用によって HDA に近い状態になっていることを考慮すれ

ば、電解質の添加が水に与える影響と圧力が与える影響の等価関係[20]は、電場と圧力との等価関係に置き換えることができる[16]。つまり、電場も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でき、Fig. 2 の第3の軸に電場という外場の軸を設けることができるだろう。さらに、第3の軸を他の外場、例えば、溶質組成、電場、磁場、Confined water の空間サイズ、溶質の形状など、に置き換えることも可能かもしれない。今後、水のポリアモルフィズムと圧力以外の外場の関係に関する研究は重要な課題の一つになるだろう。

ここまでは、溶質が水のポリアモルフィックな振る舞いに与える影響について述べてきた。この視点を 180 度変えて、水のポリアモルフィックな現象が溶質の構造や機能に与える影響を考えることも重要である。何故なら、水には2つの水の状態が急激に変化する領域が存在する。例えば、液-液転移線上や LLCPP 近傍の領域では、2つの水の状態が劇的に変化するはずである。また、臨界現象の考え方では、LLCCP 周辺では2つの水の状態の揺らぎは大きいと考えられ、その揺らぎの影響は Widom 線に沿って 1 気圧の領域まで達していると予想されている[13]。このような領域に蛋白質などの高分子が存在した場合、溶媒水の劇的な状態変化が高分子の構造や機能に大きな影響を及ぼすことが考えられる[33-37]。近い将来、溶質と水のポリアモルフィズムとの関係が分子レベルで理解され、そして、高分子に接する水の局所的な状態を LDL と HDL の2つの水の状態で特徴づけることができれば、溶媒水のポリアモルフィックな変化を利用して高分子の構造転移や機能発現を制御できるかもしれない。

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ものであり、本稿を執筆するにあたって三島氏には多くの助言をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- [1] P. Gallo, K.A. -Winkel, C.A. Angell, M.A. Anisimov, F. Caupin, C. Chakravarty, E. Lascaris, T. Loerting, A.Z. Panagiotopoulos, J. Russo, J.A. Sellberg, H.E. Stanley, H. Tanaka, C. Vega, L. Xu,

- L.G.M. Pettersson: Chem. Rev., **116**, 7463 (2016).
- [2] O. Mishima, H.E. Stanley: Nature, **396**, 329 (1998).
- [3] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: Nature, **310**, 393 (1984).
- [4] E.F. Burton, W.F. Oliver: Proc. R. Soc. Lond. A, **135**, 166 (1935).
- [5] P. Bruggeller, E. Mayer: Nature, **288**, 569 (1980).
- [6] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: Nature, **314**, 76 (1985).
- [7] P.H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley: Nature, **360**, 324 (1992).
- [8] J.C. Palmer, F. Martelli, Y. Liu, R. Car, A.Z. Panagiotopoulos, P.G. Debenedetti: Nature, **510**, 385 (2014).
- [9] R.S. Singh, J.W. Biddle, P.G. Debevebetti, M.A. Anisimov: J. Chem. Phys., **144**, 144504 (2016).
- [10] J.L.F. Abascal, C. Vega: J. Chem. Phys., **123**, 234505 (2005).
- [11] T. Sumi, H. Sekino: RSC Adv., **3**, 12743 (2013).
- [12] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka: Phys. Rev. E, **89**, 020301 (2014).
- [13] L. Xu, P. Kumar, S.V. Buldyrev, S.-H. Chen, P.H. Poole, F. Sciortino, H.E. Stanley: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **102**, 16558 (2005).
- [14] Y. Suzuki, O. Mishima: Phys. Rev. Lett., **85**, 1322 (2000).
- [15] Y. Suzuki, Y. Tominaga: J. Chem. Phys., **134**, 244511 (2011).
- [16] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., **138**, 084507 (2013).
- [17] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., **141**, 094505 (2014).
- [18] K. Miyata, S. Hayakawa, K. Kajiura, H. Kanno: Cryobiology, **65**, 113 (2012).
- [19] H. Kanno, C.A. Angell: J. Chem. Phys., **81**, 2639 (1977).
- [20] R. Leberman, A.K. Soper: Nature, **378**, 364 (1995).
- [21] O. Mishima, Y. Suzuki: J. Chem. Phys., **115**, 4199 (2001).
- [22] C.U. Kim, Y.-F. Chen, M.W. Tate, S.M. Gruner: J. Appl. Cryst., **41**, 1 (2008).
- [23] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., **117**, 1673 (2002).
- [24] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 155105 (2009).
- [25] L. Le, V. Molinero: J. Phys. Chem. A, **115**, 5900 (2011).
- [26] O. Mishima: J. Chem. Phys., **100**, 5910 (1994).
- [27] K. Murata, H. Tanaka: Nature Materials, **11**, 436 (2012).
- [28] L.-S. Zhao, Z.-X. Cao, Q. Wang: Sci. Rep., **5**, 15714 (2015).
- [29] I. Popov, A. Greenbaum, A.P. Sokolov, Y. Feldman: Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 18063 (2015).
- [30] J.W. Biddle, V. Holten, M.A. Anisimov: J. Chem. Phys., **141**, 074504 (2014).
- [31] S. Chatterjee, P.G. Debenedetti: J. Chem. Phys., **124**, 154503 (2006).
- [32] T. Koop, B. Luo, A. Tsias, T. Peter: Nature, **406**, 611 (2000).
- [33] S.-H. Chen, L. Liu, E. Fratini, P. Baglioni, A. Faraone, E. Mamontov: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **103**, 9012 (2006).
- [34] F. Mallamace, C. Corsaro, P. Baglioni, E. Fratini, S.-H. Chen: J. Phys.: Condens. Matter, **24**, 064103 (2012).
- [35] F. Mallamace, P. Baglioni, C. Corsaro, S.-H. Chen, D. Mallamace, C. Vasi, H.E. Stanley: J. Chem. Phys., **141**, 165104 (2014).
- [36] C.U. Kim, M.W. Tate, S.M. Gruner: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, 20897 (2011).
- [37] Y. Suzuki, O. Mishima: J. Chem. Phys., **145**, 024501 (2016).

[2016年6月13日受付, 2016年9月28日受理]

© 2016 日本高圧力学会