水と2つの異なるアモルファス氷の相関係

Phase Relation of Amorphous and Liquid H₂O

三島 修

Mishima, Osamu

Recent high-pressure and low-temperature experiments have properly demonstrated polyamorphism and the first-order transition between the low- and high-density amorphous ices. Experimental and theoretical results further suggested the existence of a phase transition, as well as a critical point, in supercooled liquid water. The phase behavior of these amorphous ices and its relation to the liquid water are discussed.

[high pressure, ice, structure, water, transition, amorphous, glass]

1. はじめに

ガラス/アモルファスの物質科学で、重要な話題の一つにポリアモルフィズム (polyamorphism) がある。ポリアモルフィズムは、結晶の多形 (ポリモルフィズム: polymorphism) と同様、非晶質状態に多形があることを表す言葉で、これがアモルファス氷の高圧実験で適切に証明されたのは、つい最近のことである。

それまでもアモルファス構造の多形が表に現れることはあった。そこで「非晶質状態に異なる構造があるのは当然のことである」と思う人がいるかも知れないが、一方で「非晶質の構造は連続的に変化するべきもので分類はできない」との見方があり、これまでは、適切な実験の不足もあって、非晶質の多形を信じる人もいれば信じない人もいたという状況であった。ポリアモルフィズムが証明されたことは (また、アモルファス構造間の1次相転移が確認されたことは)、例えて言えば、今まではっきりしなかった病状の原因を確かめた様なもので、ガラス/アモルファスの科学を発展させる重要な事柄である。また、これは高圧力実験の大切さを示している。

類似の現象として、ゲルや液晶が1次の相転移を起こすことは良く知られている。また、プラズマ状態にも1次相転移に見えるL-H遷移がある。ゲルの相転移は高分子と溶媒という多元系の現象であり、液晶の相転移は非等方的な現象であり、また、プラズマ

のL-H遷移は (多分本質的に) 流れの変化を伴う。これら非晶相間の相転移と比較し、ここでのポリアモルフィズムは「単体の (多分に) 等方的非晶質 (凝縮) 構造に、区別すべき種類が存在する」ことをいう。例として、液体-気体の1次相転移とヘリウム液体のI-II転移があげられよう。現在、このポリアモルフィズムはもっと一般的な現象であると考えられ、新しいガラス材料創製のための基礎となるだけでなく、広く相転移現象や液体の構造に含蓄がある。

ここで言葉の定義をしておく。この解説では、X線等の回折図形がハローパターンを示すものをアモルファス (非晶質) と呼ぶ。液体をガラス転移温度以下に冷却したものをガラスと呼ぶ。アモルファスは長距離秩序を持たず、微小な結晶の集合体か、或いは全くの無定形な構造か、区別がつかない。この解説では、低密度と高密度の2つのアモルファスの氷が登場するが、低密度アモルファス氷はガラス転移を持ち、ガラスである。一方、高密度アモルファス氷のガラス転移はまだ観測されていない。しかし、これから解説するように、これも無定形ガラスである可能性が高い。

この2つのアモルファス氷について既に本誌に短く解説した [1]。ここでは、これらのアモルファス氷と水の間関係を、更にわかり易く解説する。またAngellの解説 [2] も参照されたい。

〒305 つくば市並木1-1 無機材質研究所

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba, 305

2. 低密度と高密度のアモルファス氷

元来、アモルファス物質は多様な構造とる。氷結晶に電子線や紫外線を照射するなどして作られた一部のアモルファス氷については、その構造が詳しく調べられた訳ではないが、アモルファス氷の密度や構造について最近の10年間の実験から、「アモルファス氷には、大別して、密度が約20%異なる低密度と高密度の2種類があり、それらの間で1次の(非晶-非晶)相転移をする」ことが明らかになった[3-6]。(少なくとも、低密度と高密度の2種類の構造に明瞭に分別できるということで、その中で、多様な低密度のアモルファス構造、また、多様な高密度のアモルファス構造が考えられる。)これが、ポリアモルフィズムの存在を初めて明瞭に(適切に)示す例となった。

2-1. 低密度アモルファス氷の作製法

真空中で水蒸気ガスを低温(例えば液体窒素温度)の基板にゆっくり積もらせると(半)透明で低密度のアモルファス氷(密度は 0.94 g/cm^3 で、通常の水Ihと同じ密度)が堆積する(蒸着法)[7]。また水の微粒を冷媒中に、或いは低温基板上に、高速で噴霧しすると低密度のアモルファス氷ができる(急冷法)[8]。また、高圧下で作製した高密度アモルファス氷(或いは、氷の高圧結晶相である氷VII)を減圧して低温大気圧にクエンチし、更に、大気圧下で徐々にその温度を上げると、約120 K付近で通常は低密度のアモルファス氷に変化する(高圧法)[3, 4]。

蒸着法、急冷法、高圧法の異なる手法で作製された各々の低密度アモルファス氷の構造を、X線(中性子線)回折で動径分布関数を求めて詳しくみると、これら低密度アモルファス氷の構造は実験誤差の範囲で同じものであることがわかっている[9]。

このようにして作製された低密度アモルファス氷は120から140 K辺りで可逆的なガラス転移現象を示し、それ以上の温度では低密度・高粘性の準安定過冷却液体になる[10]。(この低密度水はwater IIとも呼ばれている。)ガラス転移点では密度の変化はなく、比熱の変化は小さい。この低密度水の物性は良く分かっていない。

観測された低密度アモルファス氷のガラス転移温度に”ばらつき”がある点について、「ガラス転移温度は測定時間の実験条件により変わるので、そのためにばらつく」という見方がある一方で、「アモルファス氷の作製法が違えば、できた低密度のアモルファス氷はそれぞれが異なった物質であり、観測

されたガラス転移温度のばらつきは各アモルファス氷の僅かな構造の違いに基づく本質的な現象であり、ガラス転移とその液相について考慮すべき問題がある」という見方[11]がある。

2-2. 高密度アモルファス氷の作製法

通常の実験時間条件では、約140 K以下の一定温度で我々の普通の水(氷Ih)に圧力をかけると、転移して高密度のアモルファス氷(1気圧での密度: 1.17 g/cm^3)の塊ができる[3]。転移する圧力は温度によって違い、140 Kでは約0.6 GPa、77 Kでは約1 GPaで、転移は比較的速やかに進む。できた高密度アモルファス氷の圧力を抜けば、1気圧、120 K以下にこれを回収できる。

また、140 K以下の温度一定で低密度アモルファス氷を圧縮しても、転移して高密度アモルファス氷ができる[4]。転移圧力は氷Ih結晶を圧縮した場合よりも低く(77 Kで約0.5 GPa)、転移は急速に進む。

ところで、1974年に、「水蒸気ガスを真空中で10 Kの基板に蒸着すれば、高密度のアモルファス氷ができた」と報告された[12]。しかし、報告者自身によるそれ以後の多くの同様の実験でこれを再現できないため、この報告は懐疑的に受けとめられた。一方で、高密度アモルファス氷は1984年に高圧法で確実に発見され、それ以後、この氷の研究が進んできた。最近になり、10 Kの基板への蒸着法でも高密度アモルファス氷ができるという論文[13]が出て、蒸着法がこの氷の作製法の一つである可能性が出ている。他にも、氷Ih結晶に電子線を照射して、高密度アモルファス氷ができたという報告[14]があるが、更に実験が望まれる。

3. 非晶相の相関係

3-1. 低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷の相関係：1次相転移

Fig. 1の圧力温度相図に低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷の相関係を模式的に示す。低温では、低密度(lda)と高密度(hda)の2つの準安定な(と考える)アモルファス相は平衡な1次の相境界線で分けられる。Whalleyらは、「熱力学量は実験量であり、低温でも準安定なアモルファス相の間ではクラジウス・クラベイロンの式のような熱力学関係を応用できる」とし、測定された体積や熱量等から考察して、アモルファス間の境界線は温度軸にほぼ平行でわずかに負の傾きを持ち、0.15~0.2 GPa辺りにあると予想した[15]。

Fig. 1. Schematic P-T phase diagram of amorphous ices.

現実の2つのアモルファス氷間の相境界をFig. 2の写真に示す[5]。これは、気相法で作った低密度アモルファス氷の微粒を77 Kでダイヤモンド・セルを用いて(ガスケットを使わずに)直接加圧し、アンビル面内に生じる圧力勾配を利用して、高圧のかかったアンビル中央部に高密度アモルファス氷を、低圧のアンビルの周辺部に低密度アモルファス氷を作り、その相境界を(77 Kから温度を徐々に上げながら)観察したものである。これらが低密度(lda)と高密度(hda)のアモルファス相であることは、顕微ラマン測定による幅広いスペクトルピークで同定された。2つのアモルファス氷の密度の違いにより相境界で光は屈折し、相境界線は写真で黒い線に写る。低温で境界線は(圧力分布がスムーズでないために)ジグザグになっているが、約130 Kを越えて高温になるほど明瞭な1本の細い線になり、急な密度変化のあることを示す。もしアモルファス氷が低密度から高密度へと圧力で徐々に連続的に変化するのであれば、高温になるほど境界線は不明瞭になり消えるはずであるが、実際はその逆になっている。つまり、低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷は分離した全く異なった状態であることが分かる[5]。(ポリアモルフィズムの確認)

この境界線上の圧力と密度変化量(体積変化量)はピストン・シリンダー装置を使った実験で測定された[8]。Fig. 3は、その図のa→b→cの順に、一定温度(約135 K)で加圧・減圧・再加圧を繰り返した時のア

Fig. 2. The lda-hda boundaries during the warming from ~105 K to ~150 K.

Fig. 3. Compression (a), successive decompression (b), and recompression (c) of amorphous H_2O at ~135 K. (d): Compression of ice Ic at ~145 K.

モルファス氷の体積変化である。これらの氷が低密度と高密度のアモルファスであるという同定は、これらの相が示す転移圧力、および、別に行ったX線回折測定から確かめられている。通常の実験の時間スケールで、低密度アモルファス氷(lda)は加圧により約0.3 GPaで高密度アモルファス氷(hda)に転移し(Fig. 3のa)、できた高密度アモルファス氷は減圧で低密度アモルファス氷に逆転移し(Fig. 3のb)、更にこれを再加圧すると低密度から高密度のアモルファスに再度転移する(Fig. 3のc)。即ち、転移は、

Fig. 4. Schematic pressure-hysteresis of the lda-hda transition.

約0.2 GPaの転移圧力を中心に、約20%の体積変化と圧力ヒステリシスを伴って、可逆的且つ急速に(不連続に)起こる。これは「転移が1次の相転移である」ことを示している。温度を変えて同様の実験を行うと、約20%の体積変化は実験誤差の範囲で温度によらず一定であり、圧力ヒステリシスは高温ほど小さい。

圧力ヒステリシスは1次相転移でよく観察される現象で、転移がFig. 4のように境界線を越えてカイネティックに起きることを表す。Fig. 5に実験で求めたアモルファス氷の転移圧力を示すが、低密度から高密度への転移 (lda→hda) と高密度から低密度への逆転移 (hda→lda) は、Whalleyらが予想した平衡相境界線を越えて起きている [6]。

計算機でアモルファス氷を圧縮するシミュレーションをしても、2つのアモルファス氷の間で同じような可逆的な相転移現象が観測された [16]。即ち、ST 2やTIP4Pと呼ばれる現在最も妥当と考えられている水分子間のポテンシャルを仮定した分子動力学計算で、大きな密度変化(体積変化)と圧力ヒステリシスを伴う可逆的で不連続なアモルファス氷間の転移が観測された。温度を変えたシミュレーションでも、転移の密度変化量(体積変化量)は変わらず、また、圧力ヒステリシスは高温になるほど小さい。高圧実験結果とシミュレーション計算結果の良好一致は、アモルファス氷間の変化が確実に起きていることを示し、2つのアモルファス氷の存在とそれらの間の1次相転移を強く支持している。

Fig. 5. The P-T phase diagram of H_2O and observed transitions. Open circles: P-induced transition, arrows: T-induced transition. Heat was evolved at a, b and c. The hda (quenched from A and B to 1 bar, 77 K) and the lda (from C) showed respective halo X-ray patterns.

3-2. 2つのアモルファス氷と過冷却液体：2つの過冷却水？

Fig. 6のaに示すように、圧力-温度-体積の3次元座標で1つの非晶質状態の面を考える。この図の縦軸は、ある圧力・温度における物質1 gの占める体積を cm^3 で示すが、はさみをこの面の低温側から入れて低密度と高密度の2つの面に分ける (Fig. 6のb)。これらは低密度アモルファス氷 (lda) と高密度アモルファス氷 (hda) に相当し、境界は1次の平衡相境界にあたる。この面の高温側は高温の液体の水に対応し、圧力を変えると連続的に変化する。低密度アモルファス氷はガラス転移温度 (T_g) 以上で低密度の過冷却水 (water II) になる。

さて、問題は2つのアモルファス氷と高温の水の関係であるが、Fig. 6のbのように臨界点 (c. p.) を持たせることや、Fig. 6のcのように1次転移で2つの状態に分けるなど、いろいろな関係を考えることができる。Fig. 6のdに、体積測定の実験結果を模式的に示すが、アモルファス氷と水の間で温度領域は非晶質構造が容易に結晶化するために測定ができず、

Fig. 6. Schematic phase relations between lda, hda and liquid water. (a): an amorphous surface, (b): the plausible phase relation of H_2O , (c): the possible phase relation of H_2O , (d): the observed relation of H_2O .

アモルファス氷と水の関係を特定できない。しかし、これまでの実験結果と、この空白の温度領域を埋める計算機実験から、アモルファス氷と水の関係を議論できる。

まず、Fig. 6のdを見る目の視点を、面に平行になるくらいに低くして見たときのものをFig. 7に示す[6]。これは、低密度(lda)と高密度(hda)のアモルファス氷、及び、水の、それぞれの体積の実験値である。高圧の水の体積は、高密度アモルファスの体積に等しく、この2つの状態は高圧下でスムーズにつながる。事実、中性子回折実験(および、解析された動径分布関数)によると、高圧の水の構造と高密度アモルファス氷の構造は実験誤差の範囲で一致する[17]。そこで以下では、「高密度アモルファス氷はガラス転移を持つ無定形ガラスであり、高温では高圧の水になる」と仮定して、水と2つのアモルファス氷の関係を推測する。(高密度アモルファス氷が高圧の水のガラスであれば、氷Ih結晶が高密度アモルファス氷になる現象(圧力誘起アモルファス化)は、氷Ihの低

Fig. 7. Volume of lda, hda and liquid water at various P-T conditions.

温『融解』現象とみなすことができる。)

低圧では、ガラス転移温度以上で、低密度アモルファスの氷は低密度の過冷却液体になり、高圧では高密度アモルファスの氷は高密度の液体になる(と仮定した)。(Fig. 6のb) ガラス転移温度以下では、2つのアモルファス氷は0.2 GPaの圧力で20%の急激な体積変化を起こし、低密度と高密度の中間密度を持つアモルファス氷が見つからなかった。このことは、「中間密度のアモルファス氷に相当する非晶質構造を作りにくいこと」、即ち「ガラス転移温度の直上の温度で、過冷却液体の構造(体積)も0.2 GPa付近で大きく変化している可能性(即ち、液体-液体の1次相転移の可能性)」を(実験的に)示唆している。

一方、理論でも、水素結合を考慮したファン・デル・ワールズ方程式を用いたモデル計算結果は、低密度水-高密度水の一次相転移の存在を示している[18]。更に、水のシミュレーション計算(分子動力学法)は、この非晶-非晶1次相転移が臨界点を持ち、さらに高温で水の体積が連続的に変化することを示している[19]。(Fig. 6のb)

ところで、Fig. 5で見られるように、高温の水Iと氷II、あるいは氷IIと氷VI、の結晶間転移圧力がカイネティクスにより大きくばらつくのに比べ、アモルファス氷間の転移圧力のばらつきが小さい。これはアモルファス相がある圧力・温度のしきい値を越えると常に不安定になり変化を起こすこと、即ち、いわゆるスピノダル限界近傍で転移が起きている可能性を示唆している。(もしアモルファス氷間の転移がスピノダル線近傍で起きているのであれば、Fig.

5でhda→ldaのスピノダル線とlda→hdaのスピノダル線は約0.2 GPa、160 K辺りで交わり、そこで臨界点を持つことになる[16].)

4. 水の構造について

「ポリアモルフィズム」は水の構造にどう係わるのだろうか？ 少なくとも、圧力の違いで高密度と低密度の2種類のアモルファス氷があり、その間の急激な転移がある。更に、2つのアモルファス氷に対応する低密度と高密度の2種類の過冷却水の存在とその臨界現象が次第に浮かび上がっている。では、もっと高温で低密度水から高密度水へ、その構造はどう移り変わっているのか？

Fig. 8に示す2つの実線は、低密度と高密度のアモルファス氷の中性子回折のデータ[20]で、点線はこの2つの実線の強度の比率を変えて和を取った計算値である。1気圧、摂氏11度の水のデータ[20]もFig. 8に示すが、これは5:5辺りの点線の形と良く似ている。また、5:5の比率で低密度と高密度のアモルファス構

Fig. 8. Weighted pair-correlation functions of lda, hda, liquid water (solid lines) and hda-lda mixtures (dotted lines). The curves were obtained by using the data of ref. 20 and smoothed graphically.

造を混ぜたものの密度は、(熱膨張を考慮した上で)この11度の水の密度にほぼ等しい。これらの一致は「水の構造は、(主として)低密度と高密度アモルファス氷の構造の重ね合わせになっている可能性(水の混合モデルの中の2状態モデルで、2状態が低密度と高密度アモルファス氷の構造である可能性)」を示唆している。(最近、水の挙動を低密度と高密度アモルファス構造の2成分混合で説明する試みが報告された[21].)

種々の水の構造モデルが今までに提唱されているが、「ポリアモルフィズム」と「非晶相間の1次相転移」は水の構造解明への糸口の一つとなる可能性がある。アモルファス状態を分類する考え方、各状態の空間的な大きさ・均一性・ゆらぎの考え方、相律との整合性などに更に吟味が必要である。

5. おわりに

アモルファス氷のポリアモルフィズムと1次相転移を紹介し、液相との関係を議論した。ここでは高圧力実験が大きな役割を演じている。ポリアモルフィズムは、水の構造だけでなく、類似の現象が見られるSiO₂[22]やGeO₂[23]などのガラス/融液の構造にも係わる。最近、GeO₂ガラスの構造を低密度と高密度の2つの非晶構造の2状態モデルで解析する試み[24]が報告された。また、YAG(Y₃Al₅O₁₂)の材料となる酸化物が(同じ組成で)密度の異なる2つの液相を持つという報告[25]も出ている。

最後に、ダイヤモンド・セル実験の協同実験者である竹村健一、青木勝敏の両氏、また熱力学の議論していただいた松尾隆祐、沢井友次の両氏に謝意を表する。

参考文献

- [1] 三島修: 高圧力の科学と技術, 3, 134-141 (1994), "氷の高圧物性".
- [2] C. A. Angell: Science, 267, 1924-1935 (1995), "Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers".
- [3] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley: Nature, 310, 393-395 (1984), "'Melting ice I' at 77K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids".
- [4] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley: Nature, 314, 76-78 (1985), "An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure".

- [5] O. Mishima, K. Takemura, K. Aoki: *Science*, **254**, 406-408 (1991), "Visual observations of the amorphous-amorphous transition in H_2O under pressure".
- [6] O. Mishima: *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910-5912 (1994), "Reversible first-order transition between two H_2O amorphs at ~ 0.2 GPa and ~ 135 K".
- [7] E. F. Burton, W. F. Oliver: *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **153**, 166-172 (1935), "The crystal structure of ice at low temperatures".
- [8] P. Brugeller, E. Mayer: *Nature*, **288**, 569-571 (1980), "Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions".
- [9] M. C. Bellissent-Funel et al.: *J. Chem. Phys.*, **97**, 1282-1286 (1992), "X-ray and neutron scattering studies of the structure of hyperquenched glassy water".
- [10] G. P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer: *Nature*, **330**, 552-553 (1987), "The glass-liquid transition of hyperquenched water", Y. P. Handa, D. D. Klug: *J. Phys. Chem.*, **92**, 3323-3325 (1988), "Heat Capacity and Glass Transition Behavior of Amorphous ice".
- [11] A. Hallbrucker, E. Mayer, G. P. Johari: *J. Phys. Chem.*, **93**, 7751-7752 (1989), "Glass Transition in Pressure-amorphized Hexagonal Ice. A Comparison with Amorphous Forms Made from the Vapor and Liquid", G. P. Johari: *J. Chem. Phys.*, **102**, 6224-6229 (1995), "Phase transition and entropy of amorphous ices".
- [12] C. G. Venkatesh, S. A. Rice, A. H. Narten: *Science*, **186**, 927-928 (1974), "Amorphous Solid Water: An X-ray Diffraction Study".
- [13] P. Jenniskens, D. F. Blake: *Science*, **265**, 753-756 (1994), "Structural Transitions in Amorphous Water Ice and Astrophysical Implications".
- [14] H. -G. Heide: *Ultramicroscopy*, **14**, 271-278 (1984), "Observations on ice layers".
- [15] E. Whalley, D. D. Klug, Y. P. Handa: *Nature*, **342**, 782-783 (1989), "Entropy of amorphous ice".
- [16] P. H. Poole, U. Essmann, F. Sciortino, H. E. Stanley: *Phys. Rev. E*, **48**, 4605-4610 (1993), "Phase diagram for amorphous solid water".
- [17] M. -C. Bellissent-Funel, L. Bosio: *J. Chem. Phys.*, **102**, 3727-3735 (1995), "A neutron scattering study of liquid D_2O under pressure and at various temperatures", M. A. Floriano et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 3062-3064 (1986), "Structure of High-Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction".
- [18] P. H. Poole et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1632-1635 (1994), "Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water".
- [19] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley: *Nature*, **360**, 324-328 (1992), "Phase behaviour of metastable water".
- [20] M. -C. Bellissent-Funel, J. Teixeira, L. Bosio: *J. Chem. Phys.*, **87**, 2231-2235 (1987), "Structure of high-density amorphous water. II. Neutron scattering study".
- [21] E. G. Ponyatovskii, V. V. Sinityn, T. A. Pozdnyakova: *JETP Lett.*, **60**, 360-364 (1994), "Second critical point and low-temperature anomalies in the physical properties of water".
- [22] M. Grimsditch: *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2379-2381 (1984), "Polymorphism in Amorphous SiO_2 ".
- [23] J. P. Itie et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 398-401 (1989), "Pressure-Induced Coordination Changes in Crystalline and Vitreous GeO_2 ".
- [24] K. H. Smith, E. Shero, A. Chizmeshya, G. H. Wolf: *J. Chem. Phys.*, **102**, 6851-6857 (1995), "The equation of state of polyamorphic germania glass: A two-domain description of the viscoelastic response".
- [25] S. Aasland, P. F. McMillan: *Nature*, **369**, 633-636 (1994), "Density-driven liquid-liquid phase separation in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 ".

[1995年7月7日受理]