最近の研究から

アモルファス氷の多形

三 島 修

1. はじめに

結晶に種々の結晶構造があるのと同様に、アモルファス氷に高密度と低密度の二つの多形があり、それらの間でおそらく一次の相転移を起こすことが低温高圧実験でかなりはっきりと分かってきた。

アモルファス状態(不定形構造)に異なる構造のあることをポリアモルフィズム(Polyamorphism)と呼ぶ(Wolf *et al.*, 1992)。例えば半導体や金属では圧力や温度の条件で絶縁体-半導体-金属の異なる液体状態が出現する。これらの液体間の変化は(体積が1-2%不連続的に変化すると報告もあるが)一般に連続的に移り変わるものと考えられている。一方、液晶やゲルは不連続な一次の相転移を起こす。しかし、これらの一次相転移は通常は非等方的な現象であったり、高分子と溶媒の相互作用によるものである。これらの相転移と比べ特にアモルファス氷が重要なのは、二つのアモルファス氷の間の変化が急激で20%を超える大きな体積変化とヒステリシスを伴う点にある(Mishima, Calvert and Whalley, 1985; Mishima, 1994)。気体-液体の一次相転移を除き、アモルファス氷は単純な物質の二つのアモルファス状態の間の一次相転移を示す最初の例と思われる(Mishima, Calvert and Whalley, 1985; Poirier, 1985)。

さらに、これらのアモルファス氷の温度を上げて水との関係を調べていけば、高密度水/低密度水の二つの水の存在とそれらの間の臨界点の存在が想像される。もしこのような液体-液体の臨界点が存在すれば、あの有名な4度Cの水の密度極大など、室温付近の水の奇妙な振る舞いが解明できるかも知れないという期待が生まれている(Poole *et al.*, 1992)。アモルファス状態間の一次相転移は、物質の転移現象や液体の構造を考える上で重要な概念となるため、ガラス/アモルファス/液体の物質科学で最近の興味深い話題の一つになってきている(Angell, 1995; Debenedetti, 1996)。この一次相転移

をどう理解して良いのか、まだその物理的基礎がしっかり固まったわけではないが、ここでは氷のポリアモルフィズムを紹介する。

アモルファス氷は宇宙の水や生体の低温冷凍保存の研究で重要であり、その作製法はいくつか知られている。水蒸気を低温基板に積もらせる蒸着法(Burton and Oliver, 1935)、細かい水滴を低温物質に高速でぶつける急冷法(Bruggeller and Mayer, 1980)、それに氷の結晶を低温で圧力で押しつぶす高圧法(Mishima, Calvert and Whalley, 1984)などである。原子・分子が不規則に配置したアモルファス物質では、元来多様なアモルファス構造を考えることができるが、アモルファス氷については、大別して、密度が約20%異なる低密度と高密度の2種類に分けられ、それらの間で1次と考えられる相転移をすることが約10年前より徐々にわかってきた(図1)(Mishima, Calvert and Whalley, 1985; Mishima, Takemura and Aoki, 1991; Mishima, 1994)。蒸着法と急冷法では低密度のアモルファス氷

図1 低密度アモルファス構造(LDA)と高密度アモルファス構造(HDA)の二つのくぼみ[megabasin (Angell, 1995)]を持ったH₂Oのポテンシャル面の予想図。

($0.94\text{g}/\text{cm}^3$) ができ、高圧法では高密度のアモルファス氷 ($1.17\text{g}/\text{cm}^3$) ができる。低密度アモルファス氷を圧縮すると高密度アモルファス氷に変化し、また高圧の高密度アモルファス氷の圧力を抜くと低密度アモルファス氷に変わる。

この変化は、約150k以下、約2千気圧 (0.2GPa) の低温高圧下で、不連続かつ可逆的に起き、このとき氷の体積は約20%変化する。(図2) (Mishima, 1994). 低温になるほどこの転移は起きにくく、例えば液体窒素温度で高密度アモルファス氷を1気圧に戻しても低密度アモルファス氷に変化せず、高圧容器から液体窒素の中にこの高密度の水を取り出して観察することができる。このような実験結果は、低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷の間の変化がヒステリシスを持った1次の相転移であることを示している。

図2 約135Kで、低密度アモルファス氷 (LDA) の圧縮 (a), できた高密度アモルファス氷 (HDA) の減圧 (b), 戻った低密度アモルファス氷の再加圧 (c) を行ったときの氷の体積。(Mishima, 1994)

一方、分子動力学法でアモルファス氷を圧縮するシミュレーション計算が行われ、低密度と高密度のアモルファス氷の体積が大きく不連続に変化して可逆的な1次の相転移現象が観測された。(Poole *et al.*, 1992). 実験結果と計算結果の良い一致は、低密度と高密度の2つのアモルファス氷の間で1次の相転移が起きることを強く示し、これ以後ポリアモルフィズムは広く知られ始めている (Angell, 1995).

次に、低温における2つのアモルファス氷の存在とそれらの間の相転移は、比較的高温での水の状態にどう関

係するのか? 図3は水の圧力-温度-体積の関係を表す。この図の縦軸はある圧力・温度におかれた水 (あるいは過冷却水, またはアモルファス氷) 1グラムの体積 (即ち、密度の逆数) を示したもので、上の面の色の薄い部分はその体積を予想して描いてある。低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷は約2千気圧 (0.2GPa) で体積が変わり、相転移を起こす。この図では、この相転移が高温で臨界点を持つように描かれている。つまり、ちょうど液体-気体の臨界点 (第一臨界点) の場合と同じように、転移は低密度アモルファス氷 (低密度水) / 高密度アモルファス氷 (高密度水) の臨界点で消滅している。水におけるこのような第二臨界点が起こり得ることは理論的にも示されている (Poole *et al.*, 1994; Roberts, Panagiotopoulos and Debenedetti, 1996).

図3 ある圧力と温度における水、低密度アモルファス氷 (LDA)、高密度アモルファス氷 (HDA) の体積。色の濃い部分は実験の行われた領域。色の薄い部分は推測される体積。

この図3で、水、低密度アモルファス氷、高密度アモルファス氷の3つの濃く塗られた領域が実際に高圧実験が行われたところで、従来の実験による水の体積と、我々の求めた低密度と高密度のアモルファス氷の体積である。残念ながら、低温のアモルファス氷と高温の水の中間の温度領域では、氷の結晶相が出現し易いため、水やアモルファス状態に関する実験がほとんど行われていない。低密度アモルファス氷と水、また、高密度アモルファス氷と水の間を実験的に明らかにすることが現在の課題になっている。

低圧で低密度アモルファス氷の温度を上げるとガラス転移温度以上で低密度で高粘性の過冷却水になると考え

られており、この低密度の水と室温付近の高密度の水の関係が現在議論されている (Tanaka, 1996). 図3で見ると、1気圧4℃(～0 GPa, 277K)における水の密度極大(体積の極小)は、高温の高密度の水から低温の低密度の水への変化が原因であると考えられる。

一方、高压下での高密度アモルファス氷と水との関係は、この図に示されているように、水の体積から高密度アモルファス氷の体積にスムーズにつながり、この2つの状態が同じものであることを暗示している。実際、高压の水の構造と高密度アモルファス氷の構造がほとんど同じであることがX線と中性子線の回折実験で示された (Floriano *et al.*, 1986; Bellissent-Funel and Bosio, 1995). しかし、水と高密度アモルファス氷を直接結びつける実験は高压結晶氷の出現にじゃまされて今までになかった。筆者は高密度アモルファス氷と高密度の水との間の橋渡しとなる現象を最近見つけた。これは氷の圧力融解(結晶と液体のギブスのエネルギーが等しい条件で起きる熱力学的な融解)と圧力アモルファス化(原子・分子レベルでの結晶の崩壊で、結晶が力学的に不安定になって起きる液相の関与しない融解: ボレンの融解などとして知られている)に関係する (Mishima, 1996)。

ice lhの結晶に圧力をかけると、良く知られているように、氷は圧力融解する。一方、液体室素温度の77Kで氷の結晶を圧力で押しつぶすと高密度のアモルファス氷になる(アモルファス化)。この融解とアモルファス化の関係を調べるために、高温の圧力融解から低温の圧力アモルファス化に至るまで、いろいろな温度で氷の結晶を圧縮した。このとき、氷が圧力で融ける前に他の高压氷の結晶にならないように、他の高压氷の結晶の核発生を抑えるために氷のエマルジョン(油の中の約5 μmの水lhの微結晶)を圧縮した。

図4に結果を示す。約190K以上では氷は過冷却水に融解する。160K-190Kでは、融解と高压氷への凝固が同時に起きる。150K付近ではアモルファス化と結晶化、約140K以下ではアモルファス化が起きる。150-160Kで、高温の融解から低温のアモルファス化に移り変わるが、①この変化が約165Kから徐々に始まること②高压の水のガラス転移温度がこの辺りにあると考えられることから、融解からアモルファス化へスムーズに移り変わると考えている。言い換えれば、氷が融けた後の高压水の状態とアモルファス化した後の高密度アモルファス氷の状態に何らかの関連性があると考えている。

このように、低密度アモルファス氷-低密度水-通常の水、そして、高密度アモルファス氷-高密度水-通常の水という関係が少しずつ実験で明らかになり、図3に予

図4 氷lhエマルジョンの圧力融解曲線と圧力アモルファス化曲線の関係。(Mishima, 1996)

想した第二臨界点の存在が徐々に浮かび上がってきている。低温高压下で低密度水と高密度水の異なる液体が本当にあるのか、また第二臨界点が本当にあるのか、そして、そのことが水の奇妙な性質を説明するのか?

(Stanley *et al.*, 1994). 今後の研究が期待される。また、SiO₂やGeO₂などの融液/ガラスの状態では、水/アモルファス氷と類似の現象が起きている可能性があり、ポリアモルフィズムとその液相に関する研究に広がりが出てきている (Angell, 1995)。

文 献

- Angell, C. A., 1995: Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, **267**, 1924-1935.
- Bellissent-Funel, M. C. and Bosio, L., 1995: A neutron scattering study of liquid D2O under pressure and at various temperatures. *J. Chem. Phys.*, **102**, 3727-3735.
- Bruggeller, P. and Mayer, E., 1980: Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature*, **288**, 569-571.
- Burton, E. F. and Oliver, W. F., 1935: The crystal

- structure of ice at low temperatures. *Proc. Roy. Soc. A.*, **153**, 166-172.
- Debenedetti, P. G., 1996: *Metastable liquids*. Princeton University Press, New Jersey.
- Floriano, M. A., Whalley, E., Svensson, E. C. and Sears, V. F., 1986: Structure of high-density amorphous ice by neutron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 3062-3064.
- Mishima, O., Calvert, L. and Whalley, E., 1984: 'Melting' ice I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature*, **310**, 393-395.
- Mishima, O., Calvert, L. and Whalley, E., 1985: An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature*, **314**, 76-78.
- Mishima, O., Takemura, K. and Aoki, K., 1991: Visual observations of the amorphous-amorphous transition in H₂O under pressure. *Science*, **254**, 406-408.
- Mishima, O., 1994: Reversible first-order transition between two H₂O amorphous at ~0.2 GPa and ~135 K. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910-5912.
- Mishima, O., 1996: Relationship between melting and amorphization of ice. *Nature*, **384**, 546-549.
- Poirier, J. P., 1985: First-order phase transitions between amorphous ices. *Nature*, **314**, 12-13.
- Poole, P. H., Sciortino, F., Essmann, U. and Stanley, H. E., 1992: Phase behaviour of metastable water. *Nature*, **360**, 324-328.
- Poole, P. H., Essmann, U., Sciortino, F. and Stanley, H. E., 1993: Phase diagram for amorphous solid water. *Phys. Rev. E.*, **48**, 4605-4610.
- Poole, P. H., Sciortino, F., Grande, T., Stanley, H. E. and Angell, C. A., 1994: Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1632-1635.
- Reberts, C. J., Panagiotopoulos, A. Z. and Debenedetti, P. G., 1996: Liquid-liquid immiscibility in pure fluids: polymorphism in simulations of a network-forming fluid. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4386-4389.
- Stanley, H. E., Angell, C. A., Essmann, U., Hemmati, M., Poole, P. H. and Sciortino, F., 1994: Is there a second critical point in liquid water? *Physica A*, **205**, 122-139.
- Tanaka, H., 1996: A self-consistent phase diagram for supercooled water. *Nature*, **380**, 328-330.
- Wolf, G. H., Wang, S. W., Herbst, C. A., Durben, D. J., Oliver, W. F., Kang, Z. C. and Halvorson, K., 1992: Pressure induced collapse of the tetrahedral framework in crystalline and amorphous GeO₂. "in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*" (eds Shono, Y. and Manghnani, M. H). Terra Science, Tokyo /Am. Geophys. Union, Washington, D. C., pp. 503-517.