最近の研究から

過冷却水の構造と液-液相転移

田 中 秀 樹

1. 水の過冷却状態における特異性

水は気象など地球規模の現象から、タンパク質の安定性や機能の発現などミクロな現象に至るまで、我々の生命活動に欠くことができない重要な物質である。このことは、水が物理化学的に特異な液体であることと密接な関連がある。例えば大気圧の下では密度は H_2O で 4°C また D_2O は 11°C で最大となる。また通常の液体では温度の上昇と共に圧縮し易くなり等温圧縮率は増加するが、水では 46°C 付近で極小値をとり低温になっても増大する。この特異な性質は、液体状態における水の構造が氷の構造に似ていること、つまり液体状態でも水素結合は切断されずに残っていることに由来するものと一般に信じられている。氷点(T_m)以下に冷却した準安定な液体状態ではさらにそれらは顕著になる。等圧熱容量は(等温圧縮率も)過冷却状態では非常に大きな値となり、 $T_g = 228\text{ K}$ で $C_p = X + A(T - T_g)^{-1}$ のように発散する兆候が見られる。しかし、大気圧下では水を過冷却できる限界は T_1 (233 K)であり、これ以下では均一核生成が起こり氷への転移を避けることができない。そのために発散が実際に起きるのかあるいは T_g でも有限であるのか、またその原因についても多くの推測がなされてきた(例えば Ohmine and Tanaka, 1993)。融点に対する過冷却が実現出来る温度($\Delta T = T_m - T_1$)の比は、一般の液体では0.3程度であるが、水は0.14と小さい。そこで、水を通常の方法で急冷してガラス状態に到達することは実験的には困難である。水は結晶になり易く無秩序な状態を低温まで維持しにくい。特殊な方法により作った低密度非晶質(LDA)氷は T_g (136 K)でガラス転移を示し、また加熱により T_2 (150 K)付近で氷に転移する。つまりLDAは T_g 以上 T_2 以下では液体である。実験的に

は T_1 から T_2 までの水としてしか存在しない温度範囲での準安定な液体の相変化を推測することになるので、このLDAと過冷却の水(以下ではNormal Waterと呼ぶ)が同一の相であるかどうかは長い間論争的であった。これらの問題を解決するためには、核形成が起きる以前の非常に短い時間(10^{-6} 秒以下)での熱力学量の測定を行う必要がある。このためには通常の実験ではなく計算機を用いたシミュレーションが有力な手段となってくる。計算機シミュレーションでは、距離と配向の関数としてあらわした水分子間の相互作用を仮定し、分子間に働く力を計算しながら運動方程式を解いて、分子運動の軌跡を求める。水分子間の相互作用の詳細は本誌における河村(1995)による解説を参照されたい。計算機で取り扱える水分子は $10^2 \sim 10^4$ であり、また時間も 10^{-8} 秒程度までである。

2. シミュレーションから得られた過冷却水の相図

上記の問題を解決すべく計算機シミュレーションが行われ、準安定状態の過冷却水の相図が提案された(Poole *et al.*, 1992; Tanaka, 1996 a·b)。ここでは、過冷却水に関する相平衡および構造の特徴を紹介する。最新の相図ではNormal Water-LDAの臨界点の位置が負の圧力領域にあり、Normal WaterとLDAは大気圧下では異なる相であると考えられている(図1)。水は相転移を経てLDAになる。(LDAは T_g 以上の温度では液体)このLDAと呼ばれる相は、どのような性質を持つのであろうか？まず、最も簡単に計算できる系のポテンシャルエネルギーを図2に示す。ポテンシャルエネルギーのうち簡単な温度依存性のある調和振動のエネルギーは差し引かれている。全ての圧力下で、温度の低下と共にポテンシャルエネルギーは減少しているが、大気圧では明らかに213 Kで不連続になり、大きく減少している。2000気圧でも不連続は認められるが、そのギャップは大気圧の場合と比較して小さくなり、また低温側にシフトしている。一方、2000気圧では不連続は見られず、低温ではエネルギーの減少はむしろ緩やかになっている。密度に関す

Structure of supercooled water and liquid-liquid phase transition

京都大学大学院工学研究科

〒606-01 京都市左京区吉田本町

(Hideki TANAKA, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku 606-01, Japan)

図1 水の相図。細線は安定相，太線は準安定相の境界，太い実線は共存線，破線はスピノーダル線をあらわす。Cは気液平衡の臨界点，C'はLDAとHDAの臨界点。1気圧でNormal Waterはスピノーダル線Lを越えた低温側では不安定でLDAになる。

図2 調和振動の $3RT$ を差し引いたポテンシャルエネルギー。三角；圧力 $p=0.1$ MPa，丸；圧力 $p=+200$ MPa，四角；圧力 $p=-200$ MPa。

る同様なプロットを図3に示す。大気圧でも高压でもポテンシャルエネルギーに不連続が現れた温度において密度の不連続もあることが分かる。またこの位置は実験による T_g と比較すると15 K程低温であるが、密度が最大である温度も同程度にシフトしていることから、213 K付近の不連続が T_g に対応していることを示している。ポテンシャルエネルギーの場合とは異なり、高压では密度

の不連続性は大きくなる。一方、負の圧力では密度の温度依存性は見られない。

以上の結果は、高压から大気圧までは異なる二相の液体があり、高温側では高密度相また低温側では低密度相が安定であることを意味している。通常の液体では単一相しか存在せず、しかも密度と温度の関係が逆である。LDAは氷よりも1 kJ/molエネルギーが高いだけであり、この差はNormal WaterとLDAの差1.5 kJ/molよりも小さい。また相平衡を仮定した自由エネルギーの計算からLDAは氷よりわずかにエントロピーが大きい状態であり、過冷却の水と比べてこれまで想像されていた以上に水素結合の欠陥が少ないものと予想される。事実、シミュレーションから得られた水素結合数の分布に非常に大きな差が見られる(表1)。氷では1分子の水は周囲4分子と強く水素結合している。液体の水でも室温以下では水素結合はほとんど残っていることが水と他の液体との差を際立たせる原因であるが、このNormal Waterでは完全な水素結合をしている水は84%程度である。一

図3 水の密度。三角；圧力 $p=0.1$ MPa，丸；圧力 $p=+200$ MPa，四角；圧力 $p=-200$ MPa。

表1 水素結合数分布。水素結合エネルギーは -12 kJ mol $^{-1}$ 以下。

T	1	2	3	4	5
298	0	0.008	0.145	0.776	0.070
233	0	0.005	0.101	0.838	0.055
213	0.0	0.001	0.040	0.939	0.020
193	0.0	0.001	0.041	0.934	0.023

方, 213 K以下のLDAでは10%も増えて, 水素結合の欠陥は極端に減少している。

最後に, 液液の相平衡は水に限られた現象ではなく, 三次元ネットワークを形成するSi, GeやSiO₂などでは実験的にも観測されることもあることを付け加えておく(Angell, 1995)。これらの物質は結晶では4面体構造をとり, エネルギーは低いが空間充填率は低いという共通の特徴を有する。また, このような低温での水溶液の物性の研究は, 細胞の低温での結晶化による破壊からの防御機構や, 低温での食品の保存方法の開発という生物学や工学などとの関連からも重要となるであろう。

文 献

- Angell, C. A., 1995: Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*, **267**, 1924-1935.
- 河村雄行, 1996: 水に関する最近の分子動力学シミュレーション. 雪氷, **58**, 339-342.
- Ohmine, I and Tanaka, H., 1993: Fluctuation, Relaxations, and Hydration in Liquid Water. Hydrogen-Bond Rearrangement Dynamics. *Chem. Rev.* **93**, 2545-2566.
- Poole, P.H., Sciortino, F., Essmann, U., Stanley, H.E., 1992: Phase behaviour of metastable water. *Nature*, **360**, 324-328.
- Tanaka, H., 1996 a: A self-consistent phase diagram for supercooled water. *Nature*, **380**, 328-330.
- Tanaka, H., 1996 b: Phase behaviors of supercooled water: Reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability. *J. Chem. Phys.* **105**, 5099-5111.

(1997年3月6日受付)