

ナノバイオテクノロジー

液体の水の二相モデル
～実在か，幻か～

『トリフルオロ酢酸ヒドラジニウム水溶液の液液相転移』

S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao, C. A. Angell,
Science, **359**, 1127-1131 (2018)

『低密度氷の静水圧圧縮における高密度氷の不存在』

C.A. Tulk, J.J. Molaison, A.R. Makhluf, C.E. Manning, D.D. Klug,
Nature, **569**, 542-545 (2019)

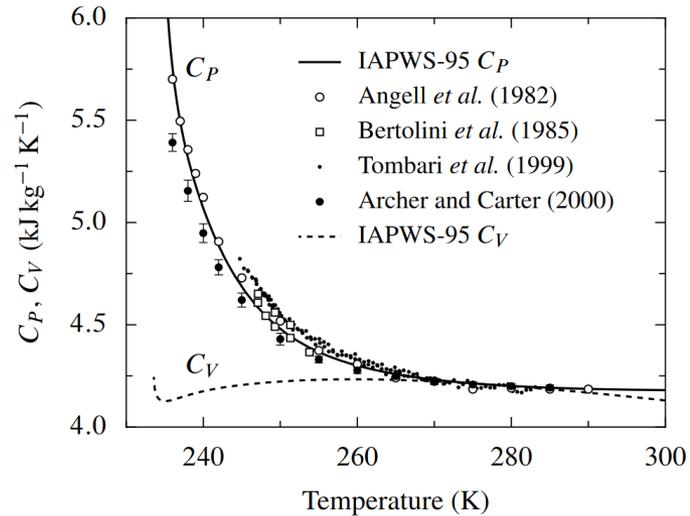
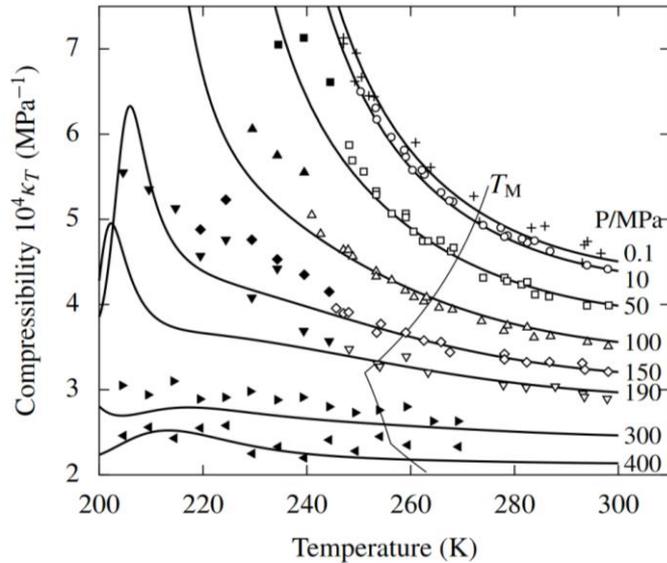
1. 不思議な水の物性と，二相共存モデル

我々にとって最も身近な液体である水。

しかし『水』は，奇妙な性質を数多く示す『異常な液体』であることが知られている。

- 例えば液体の水が凍ると体積が増える。つまり液体のほうが高密度となる。これは，通常の物質は固体のほうが密度が高いのとは対照的である。
- 例えば水は 0°C から温度を上げると密度が増え， 4°C で密度が最大となる。通常の物質は，温度の増加とともに単調に密度が減る。
- 例えば水の圧縮率は 46.5°C で極小をとるため，それ以下の温度では温度の増加とともに圧縮率が低下する。通常の液体では温度上昇とともに圧縮率は単調に増加する。

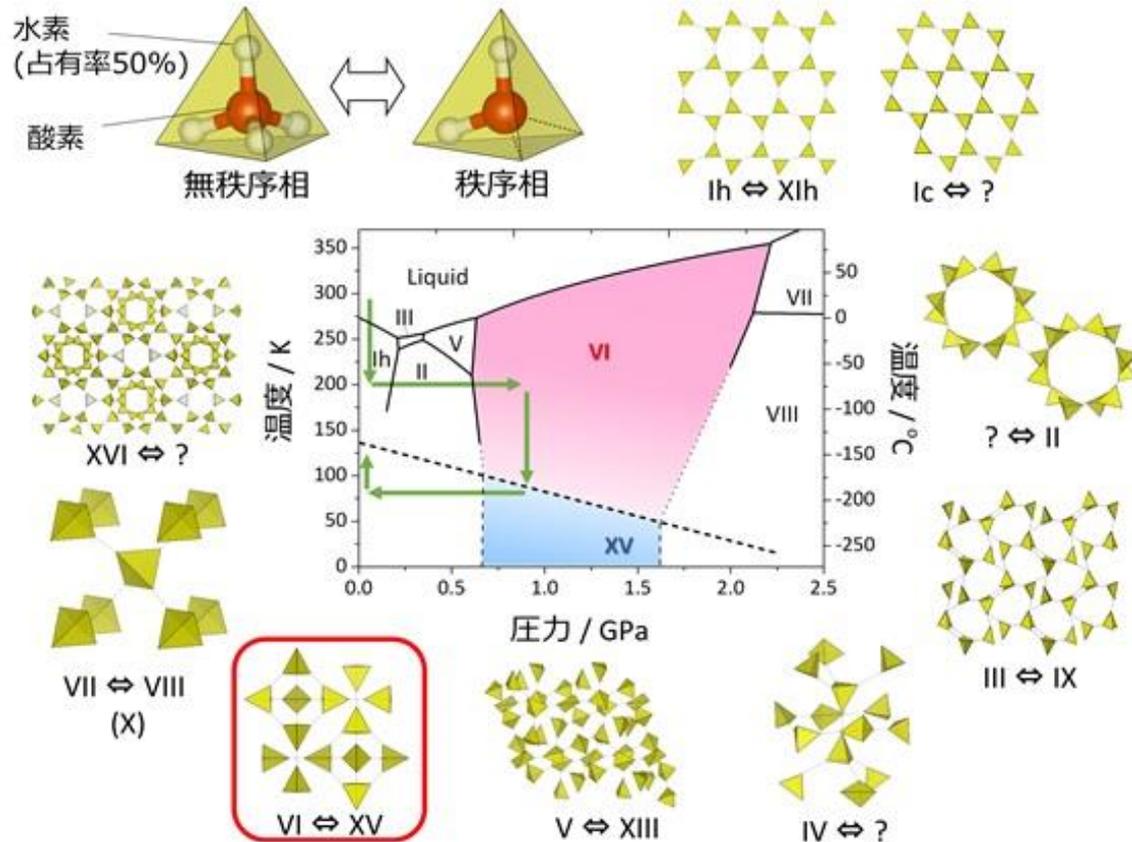
- 例えば水の比熱や圧縮率に，228 K付近で発散するような挙動がみられる → 228 K付近で何らかの相転移？



図は *J. Chem. Phys.*, **136**, 094507 (2012) より

- しかも，高圧下ではこの異常が消える．これは何を意味しているのか？

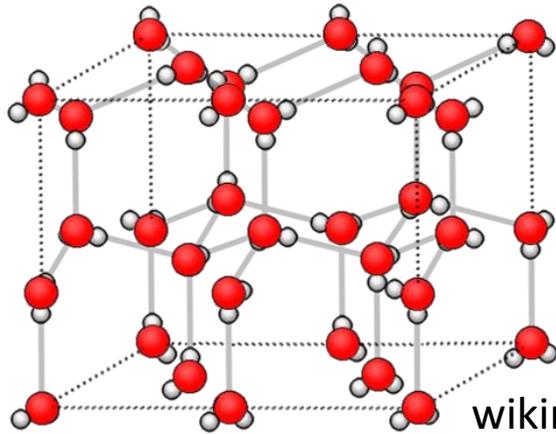
- 例えば水分子の結晶である『氷』には非常に多彩な構造が存在し，17種類以上あることがわかっている。



図は<https://www.jaea.go.jp/02/press2016/p16070401/02.html>より

このような『水』の性質の大部分は、その強い水素結合によるものと考えられている。

水素結合：特定の方向にのみ結合できる。水素結合が十分に作れるようにすると、隙間の多い構造（通常の氷の構造）に近くなる。



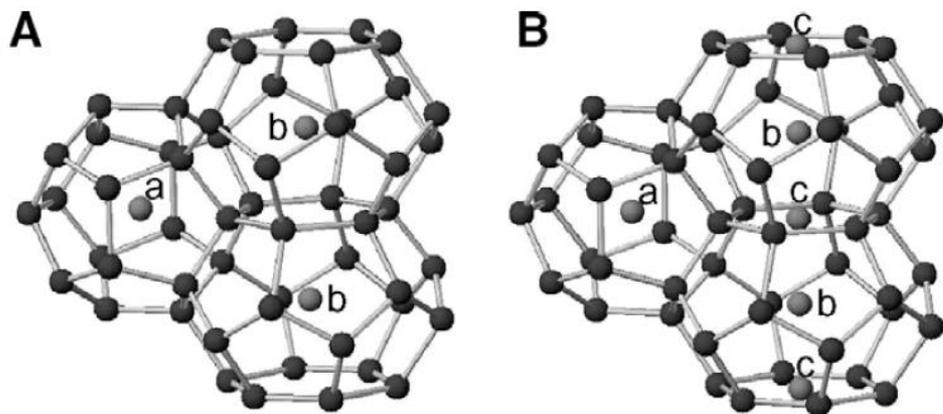
※酸素原子の位置だけに注目すると、ダイヤモンド構造と同等になる。

wikimediaより

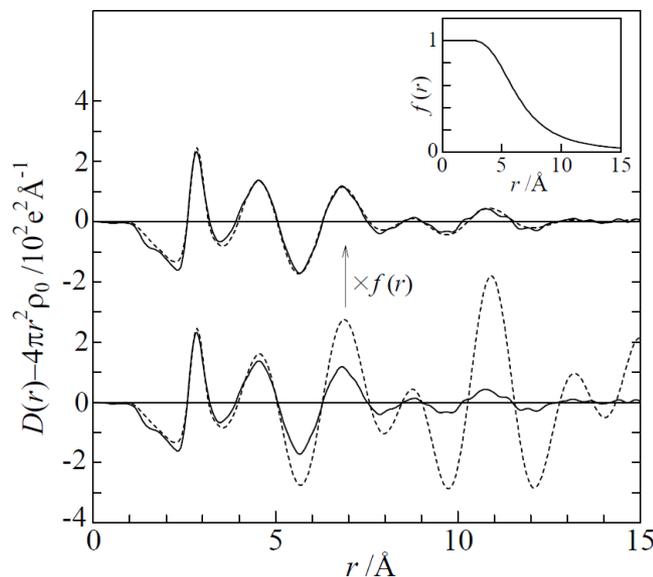
液体の水も、温度が下がるとこの氷の構造に近づいていくため隙間が増え、密度が下がると考えられる。しかし、それだけで水のすべての異常を説明することはできない。

何か別のことが起こっているのではないか？とも言われる。

なお、過冷却水の構造は実は氷とはかなり異なっており、クラスレート構造（水分子が籠状の構造をとり、その中心に他の分子を取り込める）&その中心にほとんど水素結合していない水分子，となっているという報告があります。クラスレート構造を仮定すると，過冷却水でのX線散乱結果を非常に良く説明できます。



Chem. Phys. Lett., **463**, 99-102 (2008)より

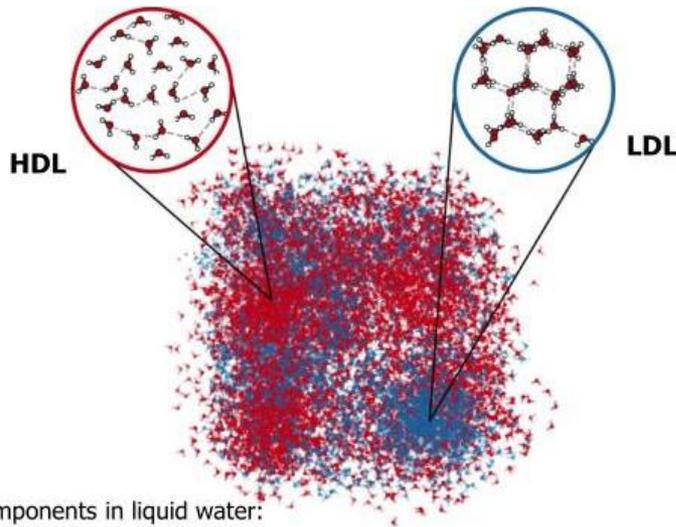


過冷却水とその構造 (横山晴彦) より

※このクラスレート構造が安定にずっとあるわけではなく，これと似た構造が出来たり壊れたりと高速に揺らいでいるのが低温の水の構造だと考えられます（液体なので，構造は変わり続ける）。

水の特異な挙動を説明しようという試みは古く，その中で出てきた仮説（の一つ）が水の二相モデルである。

我々には『水』は均一な一つの溶液に見えるが，実は氷の構造に近い（＝水素結合4本で水分子が結びついた）隙間だらけで低密度の水と，水素結合が一部崩れた（＝だいたい2～3本ぐらいの水素結合で結びついた）隙間の少ない水が同時に存在し，微視的に分離している，というモデルだ。

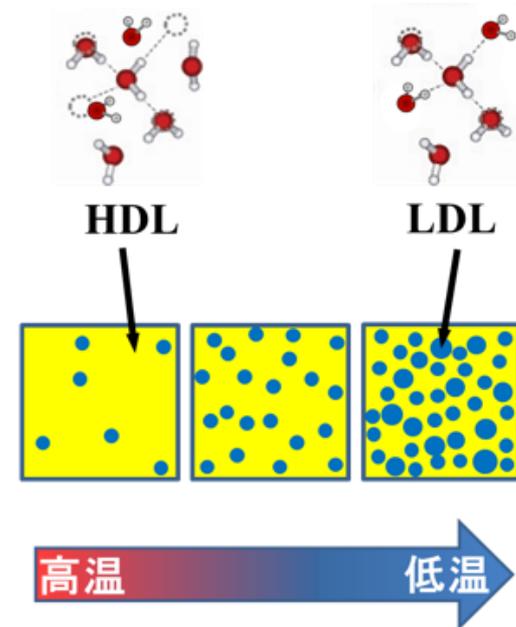


The two components in liquid water:

- High density liquid water (HDL) – disordered
- Low density liquid water (LDL) – ordered

In pure liquid water, LDL and HDL structures interconvert continuously

Huang *et al.*, PNAS 2009, 106, 36



http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2017/171114/より

<https://www.slideserve.com/liv/water>より

2. 急冷による低密度アモルファス氷 (LDA) の発見
三島らによる高密度アモルファス氷 (HDA) の発見
そして "no man's land"

水の2相モデルを検証することはできるだろうか？

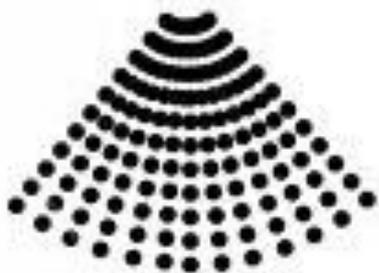
220 K付近で何らかの転移が起こっていきそう（液体から別の構造の液体への液液相転移？）だが、これを調べるのは難しい。なぜなら、高温側から水（0 °C以下の過冷却水）の温度を下げていくと、結晶核になるきっかけが無くてもあちこちで勝手に微細な氷が発生し、それを核として全体が凍ってしまう温度が存在するためだ。

※純粋な氷で-20 °C以上あたり、有機溶媒と懸濁させた微細な水の液滴でも-39 °Cあたりで凍ってしまう。

そのため、高温側からゆっくり冷やしていくと、-39 °C \doteq 230 K以下の液体の水を作ることはいできない。

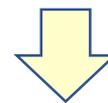
そこで低温での水の構造を調べる手法の一つとして開発されたのが、水蒸気やミクロンレベルの微細な水滴を極低温に冷やした基板上に落として急冷する手法である。

霧状などの微細な水滴

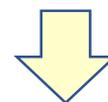


液体窒素などで
冷却している基板

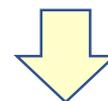
微小な水滴



基板で急冷



結晶化するより早く低温に



低温 = 運動エネルギーが少なく
それ以上構造が変わらなくなる
(液体時の構造が固定される)

『低密度アモルファス氷』
(Low Density Amorphous, LDA)

このようにして,

『LDA』 = 『過冷却水の構造をそのまま凍結したもの』

のつくり方が確立し, 過冷却状態にある水の構造に関する実験がいろいろと行われることとなる.

しかしその一方で, 急速 (10^5 K/s) に冷やさなければならないことから微小な水滴にしか適用できず, 大きなサンプルを得ることはできない. そのため実験もなかなかやりにくい点が問題であった.

さてそんなころ.

カナダで研究員を行っていた三島らは、「圧力をかけると氷の融点が下がる」という点に着目。「もしかすると、十分低温でも大きな圧力をかけると液体の水を作れるのではないか？」という発想から、低温で氷に高い圧力をかける、という実験を行っていた.

※これがうまくいけば、「低温での液体の水の構造」の解明につながる可能性もあった.

その結果発見されたものは、

- ・低温で氷に圧力を加えると、あるところで一気に体積が縮む（何らかの転移が起こっていると考えられる）
- ・生じる高密度の氷は、非晶質（アモルファス）であった
- ・しかしながら、X線の散乱は既存のLDAとは全く別物である

という結果であった.

この結果の解釈として、三島ら（およびそれに続く研究者達）が提案したのが以下のようなものである。

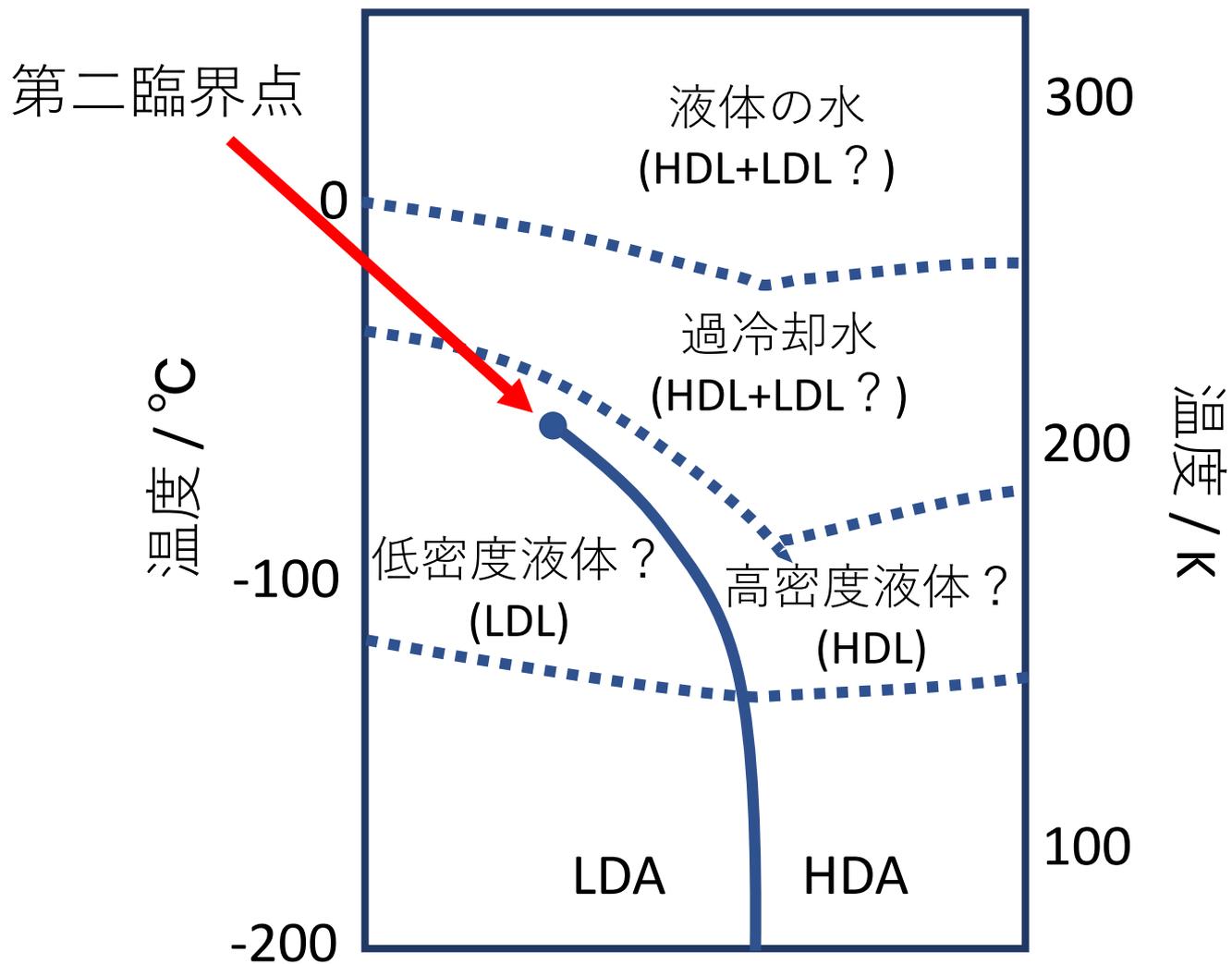
- ・ 高圧の印可により、**LDA**（通常の水と同じ構造を持つアモルファスの氷）とは別の構造のアモルファス氷ができる。
- ・ アモルファスの氷は、液体の水の構造が低温で凍結したものとみなせる。
- ・ ということは、液体の水にも高密度と低密度の**2種類**の異なる構造があるのではないか？

というものである。

つまり、「ただの氷に低温で圧力をかける」だけで、今までは仮説だった「もう一つの液体の水の相」を得られているのではないか？というものだ。

しかも、作るのが簡単な**HDA**を少し温度を上げて減圧すると、**LDA**相に転移することも発見された。

要するに，こういうことだと考えられたわけだ。



水の二相モデルを推す人々の考え：

- ・ 常温～過冷却の水は，高密度の液体の水（HDL）と低密度の液体の水（LDL）がミクロに混合したもの。
- ・ HDAは，HDLの構造をそのまま凍結したような固体
- ・ LDAは，LDLの構造をそのまま凍結したような固体
- ・ 従ってHDAの温度を上げていくと，HDLになるはずだし，LDAの温度を上げていくとLDLになる

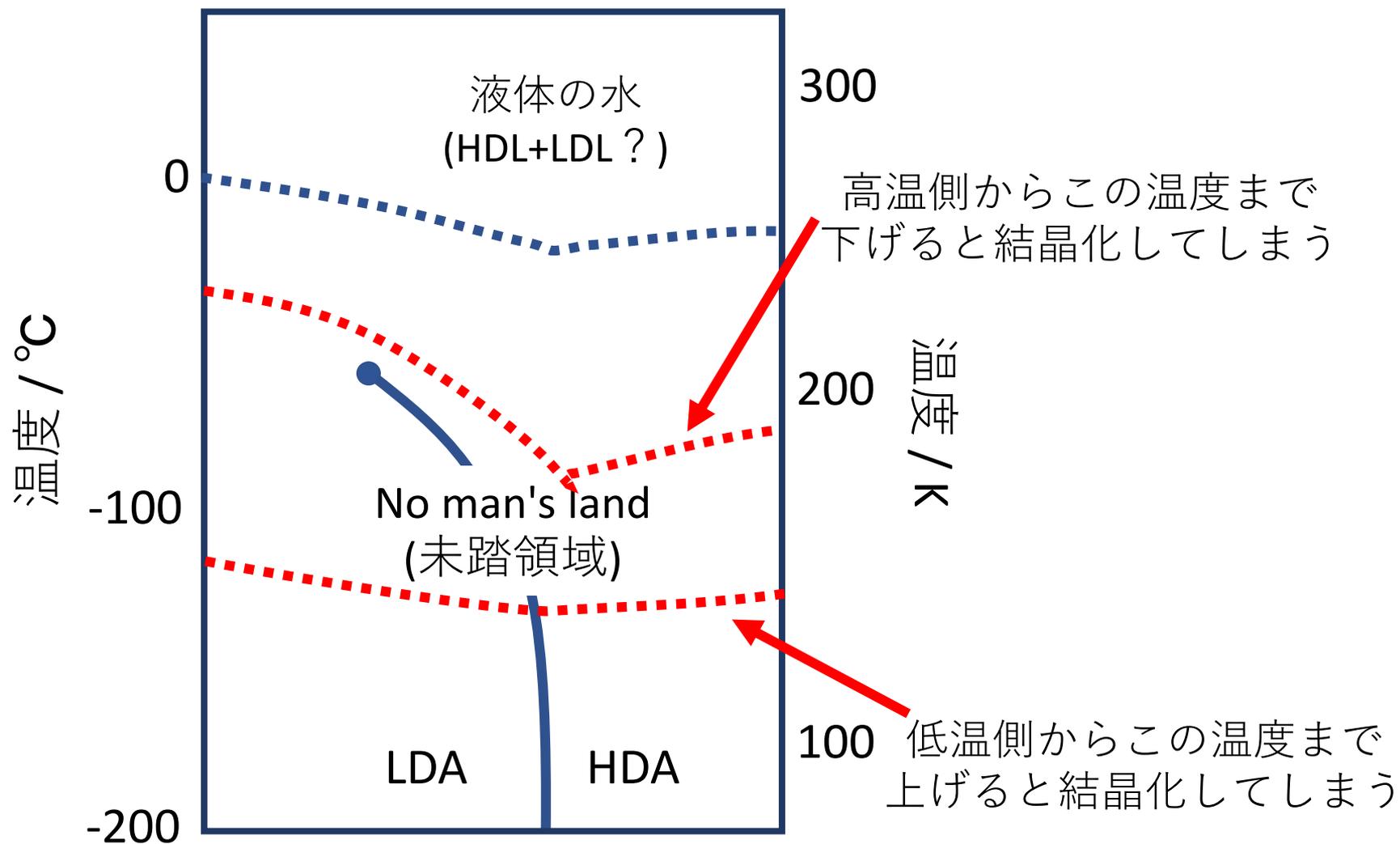
※実際には後述するように不可能である。

- ・ 水の数多くの異常な振る舞いは，液体の水が二種類の異なる構造の液体の混合だと考えるとうまく説明できる。

※なお，この「液体に複数の安定相があり得る」という考え方は衝撃的であり，その後のさまざまな実験と，リンや亜リン酸トリフェニルなど他の系における液液相転移の発見につながった。

HDAとLDAの二種類の氷が作れて、それが液体になれば本当に液体の水が二種類あるかどうかわかるのでは？

→ ところがそう簡単にはいかなかった。



そのため、正攻法ではどうやっても

(純粋な) 「高密度の液体の水」と「低密度の液体の水」

にたどり着くことはできない。

そこで、さまざまな工夫がされることとなる。

例えば、別の物質で類似の液液相転移を探したり、凍る前の一瞬だけを何とか超高速で測定しようとしたり.....

そんな中から今日は『水に不純物を少し混ぜることで結晶化を阻害、液液相転移がみられる低温まで凍らなくする』という研究結果を紹介する。

3. "no man's land"への挑戦

『A liquid-liquid transition in supercooled aqueous solution
related to the HDA-LDA transition』

S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao, C. A. Angell,
Science, **359**, 1127-1131 (2018)

水は実は低温では二つの異なる相がある（可能性がある）。
しかしそれを観測することはできない（no man's land）。

ならばいっそのこと、水そのものは諦めて、水に何かを添加することで「二相の液体状態がある」という特徴は保ちつつ、もっと低温まで凍らないような液体にしてしまえばよいのではないか？

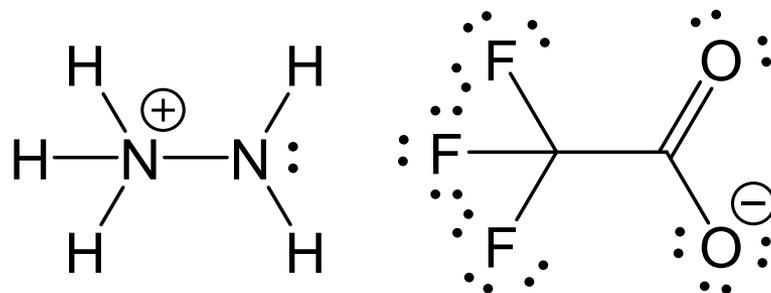
こんな発想からさまざまな溶液が試され、2018年の論文ではついに液液相転移らしきものが発見された。

著者らが用いたのは、

『水に14.4 mol%トリフルオロ酢酸ヒドラジニウムを加えた溶液』

である。

トリフルオロ酢酸ヒドラジニウムはトリフルオロ酢酸イオンとヒドラジニウムカチオンからなる塩である。

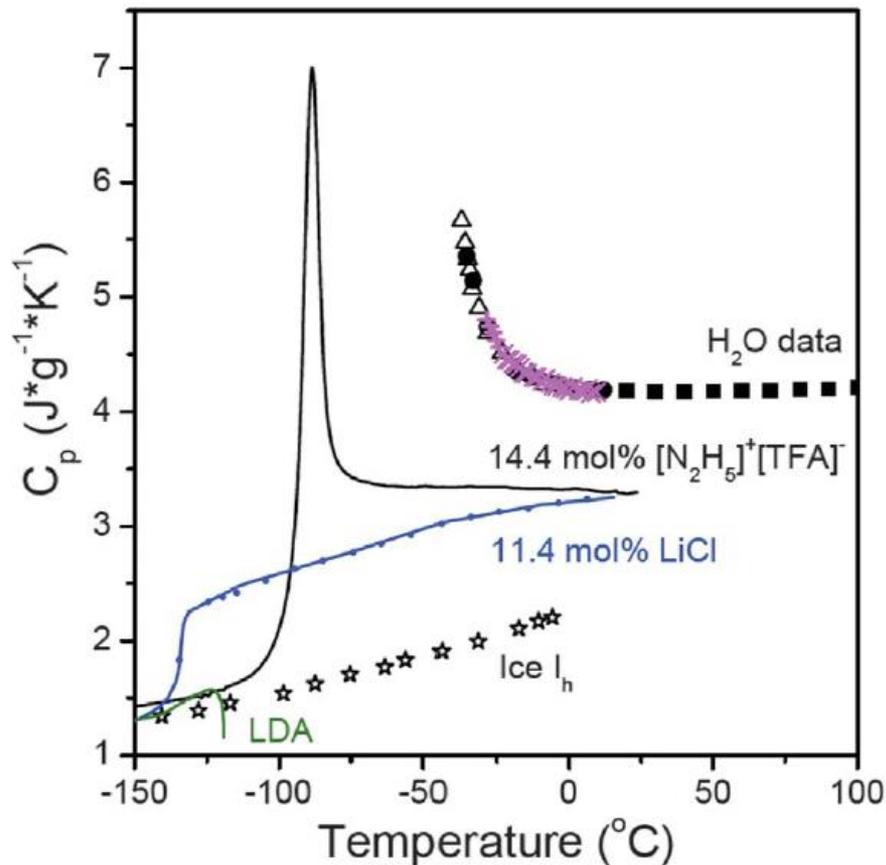


トリフルオロ酢酸イオンは CF_3 のフッ素原子とカルボキシ基の2つの酸素原子を使って水素結合を受け入れることが可能であり、水分子と置き換えても水素結合のネットワークを壊しにくい（=水に近い性質を保つ）。

ヒドラジニウムも5つの水素原子で水素結合を作ることが可能で、窒素原子上の一つの非共有電子対で水素結合を受け入れることも可能であり、こちらも水の水素結合ネットワークを保ちやすい。

なお、実際の実験ではより高い温度で液液相転移が起こる（と考えられている）重水を使用しているが、以下では単に「水」と呼ぶ。

比熱の測定：液液相転移は起こるか？



純水：

低温に向け発散傾向（相転移を示唆）。しかし転移前に結晶化。

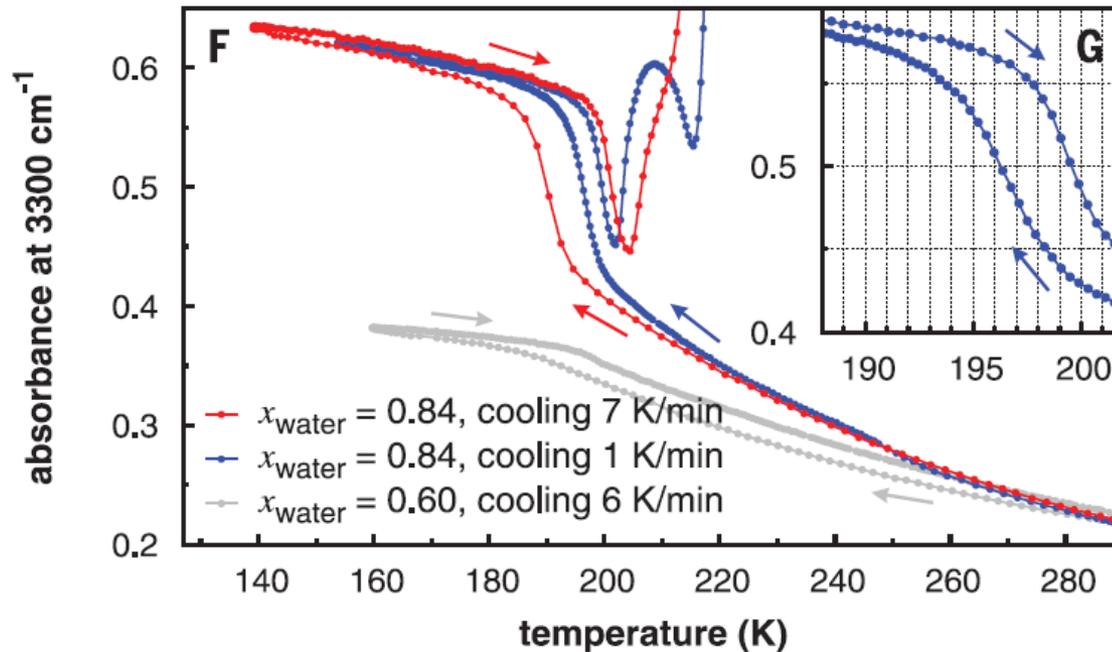
今回の系：

もう少し低温で発散傾向。
そのまま鋭いピークを持ち、
何らかの相転移を起こすが、
低温まで液体のまま。

対照実験（同程度の塩，LiCl）：

特に発散は示さず低温で凍る。
（水素結合を壊しすぎて、水としての性質が失われる）

過冷却状態と、昇温による結晶化

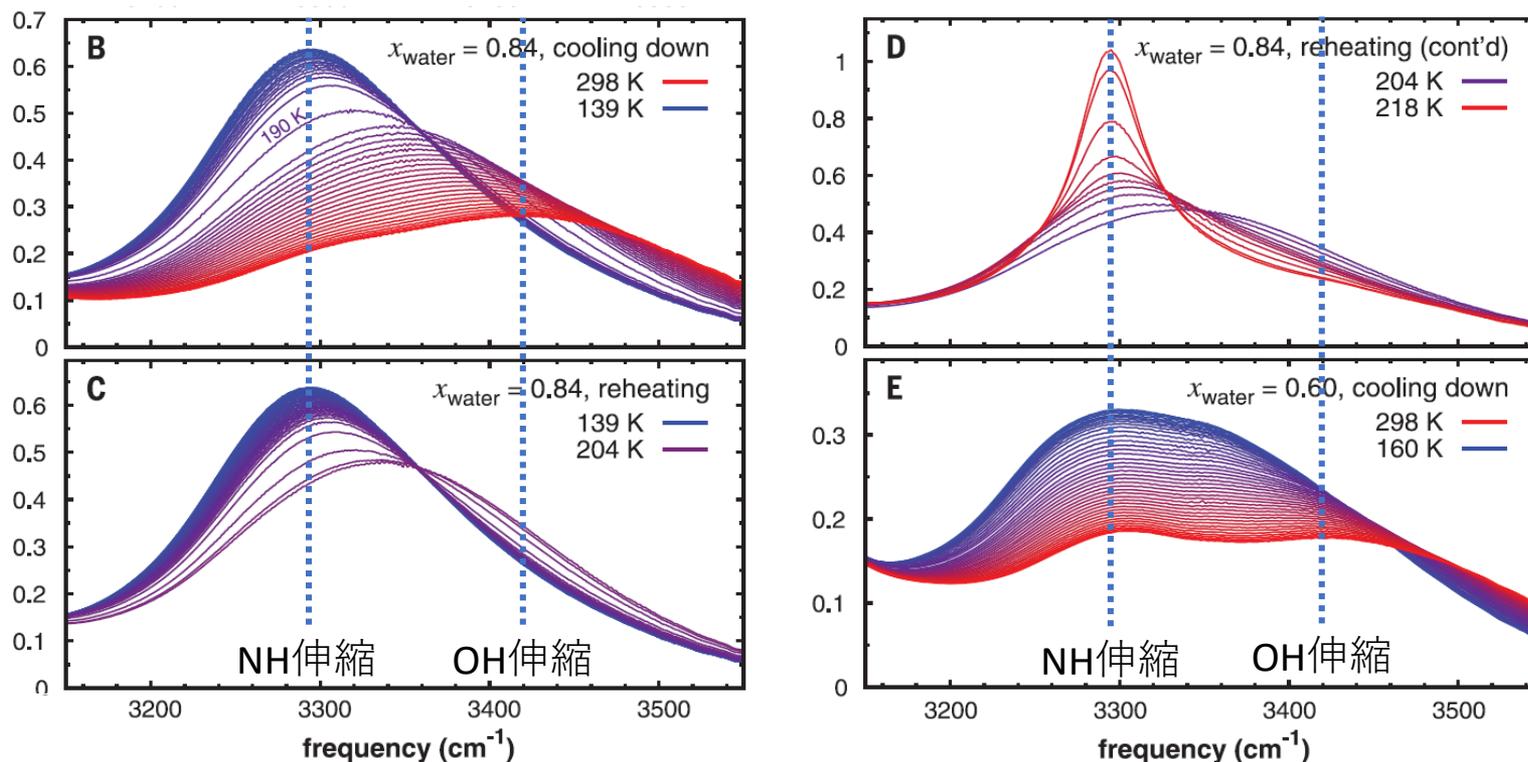


※赤外でのOH振動の
モニタリング

室温 —(冷却)→ 過冷却液体 —(冷却)→ 190 Kで液液相転移
—(加熱)→ 200 Kあたりで再転移 —(加熱)→ 220 Kあたりで結晶化

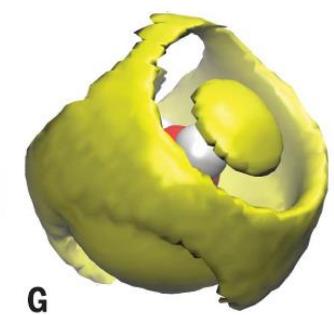
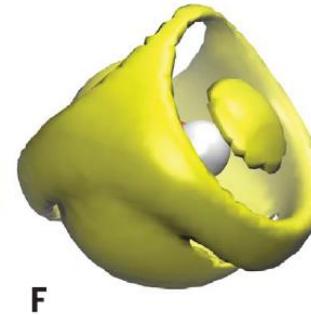
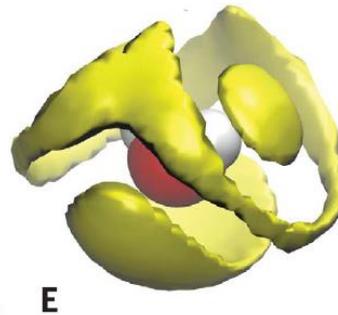
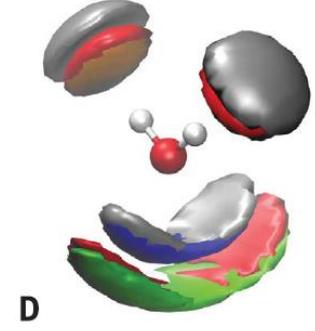
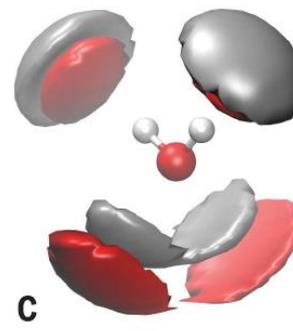
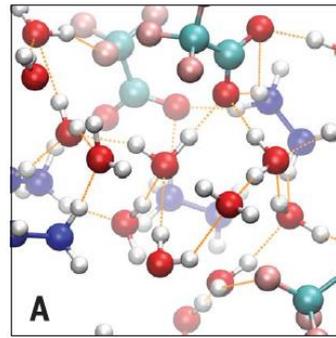
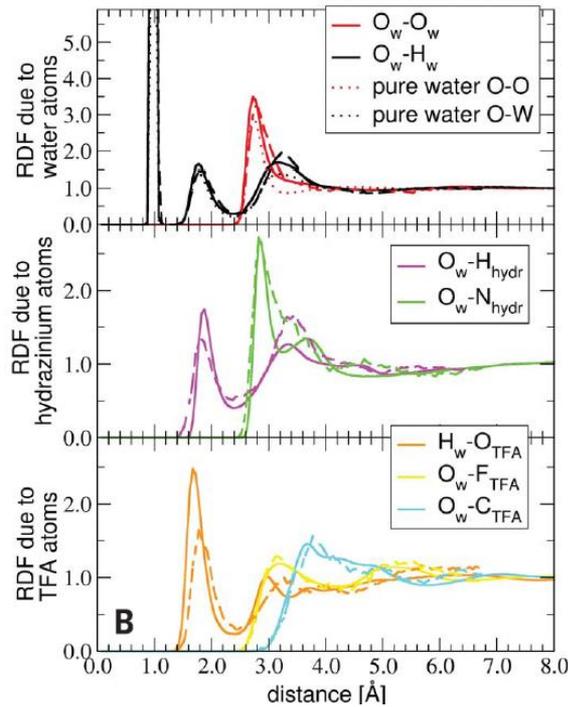
本当に水と同じ振る舞いなのか？：赤外による振動分光

※見やすくするため、重水中にほんの少しだけ普通の水を入れ、そのOH伸縮振動を測定。



OH伸縮の位置と線幅は水と一致 → 水素結合は水と同じ状態を維持
190 KあたりでOH伸縮のピークが大きく変化 → 液液相転移に対応
塩の濃度を上げる（水の割合を60%に減らす）と転移は消失

なぜトリフルオロ酢酸ヒドラジニウムを入れても水とよく似た性質を維持できたのか？ → 分子動力学計算で検証

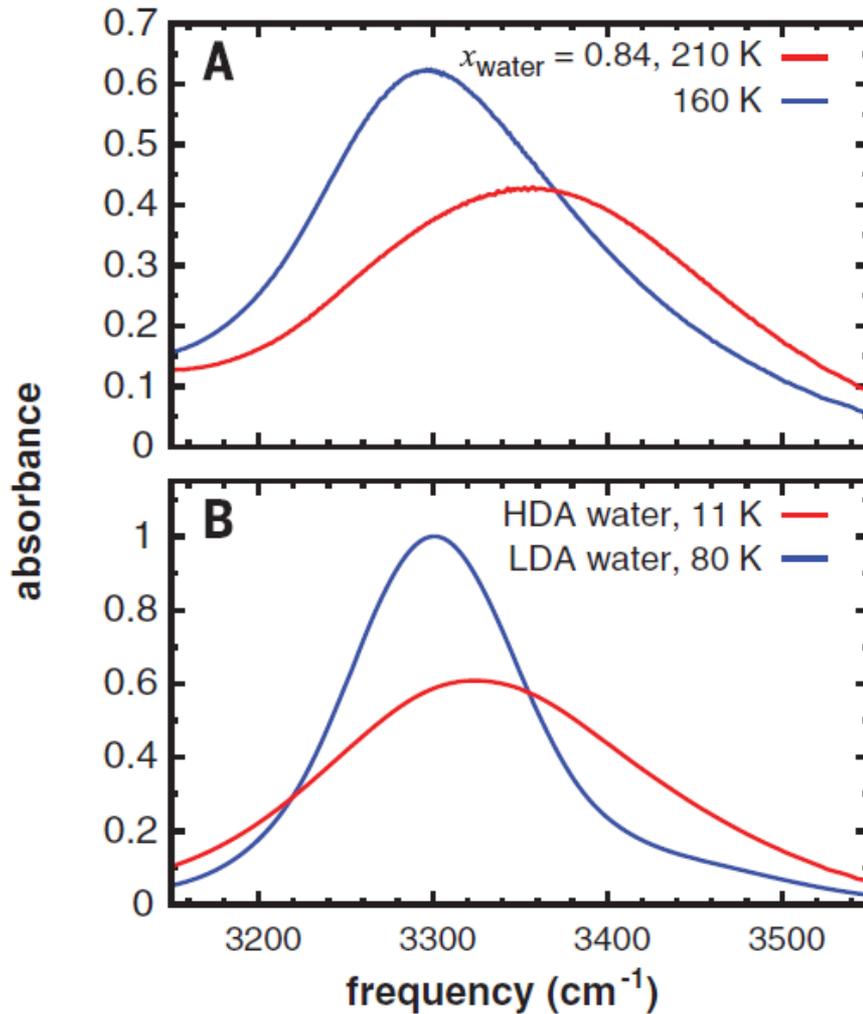


計算された動径分布関数を見ると.....

水のO-O距離と、水のO-ヒドラジニウムのNの距離分布が同一
水のO-H距離と、水のO-TFAのFや水のH-TFAのOの距離がほぼ同一

つまり「塩を加えても、局所的にはほとんど構造が変わらない」
∴水の性質をほとんど邪魔しない、のではないか？

塩を加えて観測できた液液転移前後の赤外を，アモルファス氷の赤外と比較



今回の実験の相転移前後の赤外

純粋な水（アモルファス氷）の
LDAとHDAのときの赤外

ほぼ同じ結果 → LDAとHDAはやはり液体の水の二つの相を反映？

4. 低密度アモルファス氷の静水圧的圧縮 液体の水の二相モデルは幻か？

『Absence of amorphous forms

when ice is compressed at low temperature』

C.A. Tulk, J.J. Molaison, A.R. Makhluף, C.E. Manning, D.D. Klug,
Nature, **569**, 542-545 (2019)

さまざまな実験により水の2相モデルの証拠が積みあがっていったのだが、今年に入って衝撃的な論文が発表された。

その論文の主張は「液体の水の異なる二相を凍結した構造」と考えられてきたLDA（低密度アモルファス氷）とHDA（高密度アモルファス氷）のうち、HDAは実は単なる実験上の問題で生じたものなのではないか？（本質的なものではなく、実験が完璧ではないせいで生じた人為的なものではないか？）というものである。

もともと、HDA相に関しては、

「氷に対する圧縮が十分に静水圧的ではない（＝均一ではない）
ことで生じる相であって、本当の安定相ではないのでは？」

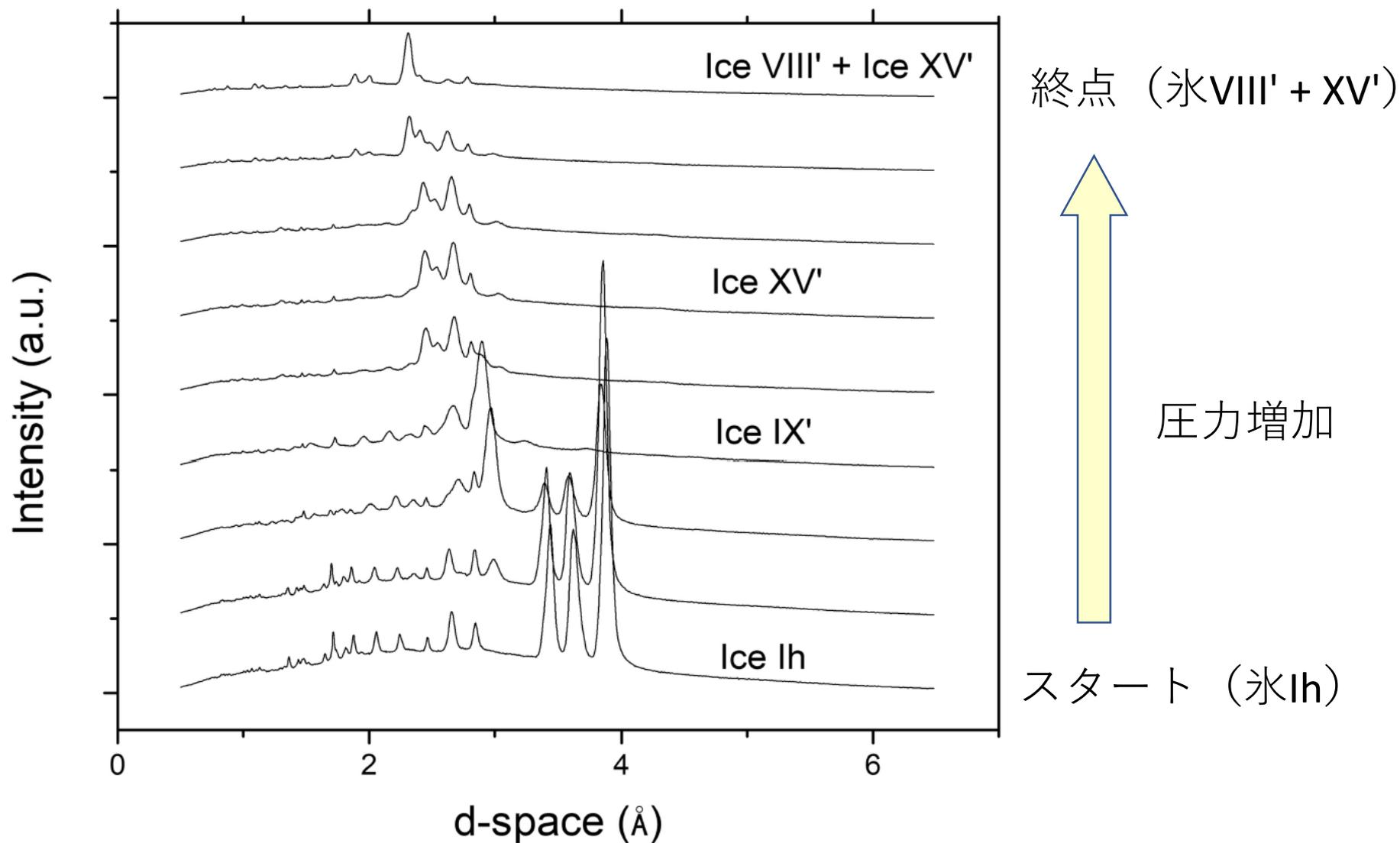
という指摘もあった。

そこでTulkらのグループは、

- ・半球状の柔らかいガasket内を氷で満たす
- ・それを組み合わせ球形とし、周囲の多方向から均一に圧縮
- ・できるだけゆっくりと圧縮することで、圧力の均一性を向上

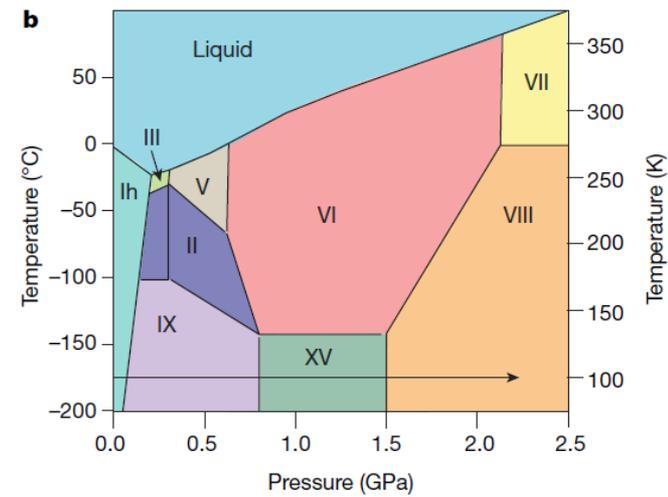
と実験に十分気を配ることで均一な圧縮を実現、そこで起こる構造変化を中性子線回折で調査した。

その結果何が観測されたのか？

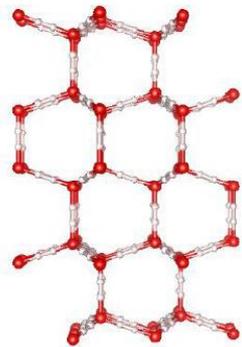


氷は結晶相間で転移。アモルファス相は一切現れない！

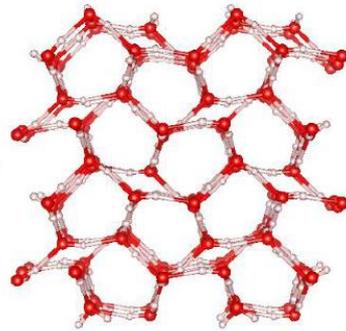
実際の構造変化 (ゆっくり圧縮した場合)



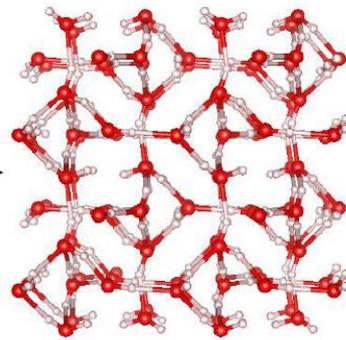
(通常の氷)



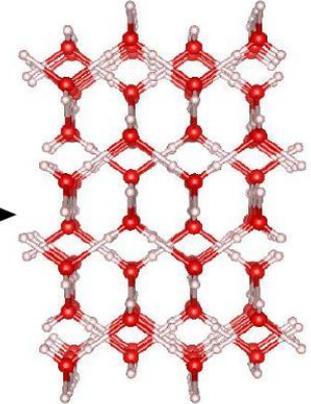
Ice Ih



Ice IX'



Ice XV'



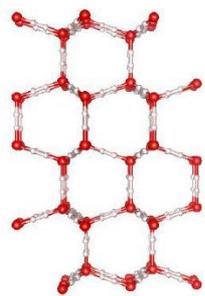
Ice VIII'

Ice IhからIce IX' : 水素結合の大幅な繋ぎ変えが必要なため、構造転移に時間が必要

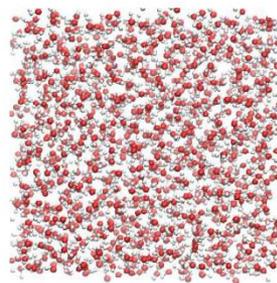
→ 早い圧縮では転移が間に合わない

実際の構造変化（素早く圧縮した場合）

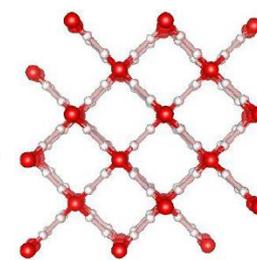
(通常の氷)



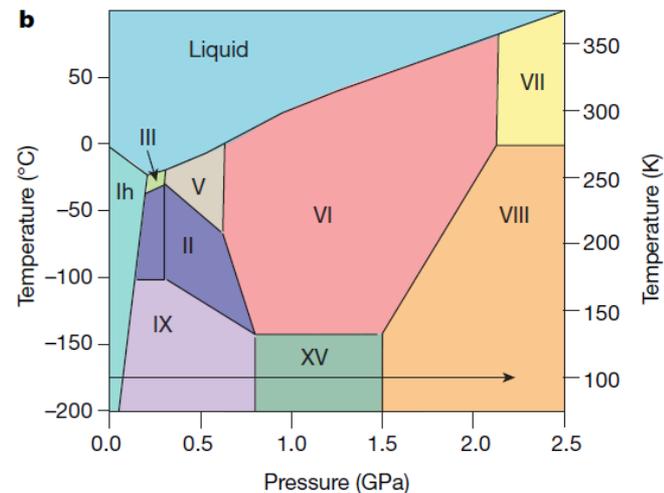
Ice Ih



HDA



Ice VII'



Ice IhからIce IX'への水素結合の繋ぎ変えが間に合わず、中途半端に水素結合が切れたり繋ぎなおされたりした構造で固まってしまう。

(=アモルファス構造)

その後更なる加圧により、水素結合を連続的に組み換え直せる範囲で構造転移が起こり、Ice VII'が生じる。

つまり（今回の論文の著者らの主張が正しければ），これまで

『氷を圧縮すると高密度のアモルファス相になる』

と思われていたのは単に圧縮が早すぎたために中途半端に構造が崩れた状態になっていただけであり，本当にそういう構造の安定相があったわけではない，ということになる．

これは，

『HDA相は液体の水の高密度相と同じ構造が凍結されたものだ』

という仮定のもと研究を行っていた多くの研究者にとってはかなりのダメージとなる．

今後、水の構造に関する研究はどのように変化するのだろうか？

- ・ 今回の報告は本当に正しいのか？
- ・ 正しかったとして、HDA相と別構造の水の高密度相はあるのか？
- ・ それとも、そもそも液体の水の2相モデルから間違いなのか？

などに関しては、今後より多くの研究や追試を待たねばならないだろう。水の奇妙な性質には水の2相モデルを使うことでうまく説明できるものも多かったし、今回の結果で水の2相モデルそのものが消え去るわけではないが、それを支えてきた重要な柱の一つが大きなダメージを受けた可能性はある。