

水の液液相転移と微視的構造

(名大・物質国際研) ○松本 正和

水を過冷却すると、 -45°C に近付くにつれて、様々な熱力学量が発散的挙動を示す。[1] また、常温の水の物性は動的構造的に不均一で、2 状態モデルがうまくあてはまることが経験的に知られている。[1] この原因については現在も議論が続いているが、三島のアモルファス氷の実験[2]、シミュレーションによる過冷却水の相図の再現[3]、多孔質ガラス内の水の観察[4]など数多くの実験から、水が 2 つのアモルファス(液体)状態の間で一次相転移するという仮説が最も矛盾なく現象を説明するようと思われる。[5] この仮説では、水は過冷却領域に 2 つの液相(アモルファス相)を分ける液液共存線と準安定臨界点を持つために、常温においては超臨界的な揺らぎが観察される。常温の水が超臨界的な性質を持つなら、溶質分子や器壁などの弱い外場で大きく構造が変化するのも不自然でない。水溶液中の水の構造化と、過冷却水の液液相転移は表裏一体の現象かもしれない。

低密度アモルファス氷(LDA)は高密度アモルファス氷(HDA)よりも秩序立った構造と高い粘性を持つ。また、中性子散乱等により構造因子の違いも明らかになっている。これらの実験観測量はシミュレーションでも再現できる。液液共存が起こる密度温度条件でシミュレーションを行えば、構造化した領域(氷とは異なる)がほかに比べ 10 倍以上の時間持続する様子が観察できる。(Fig.1) しかし、同一の空間対称性を持ち、密度も 15%ほどしか違わない 2 つの液相が、なぜ界面を挟んで共存できるのかは不明である。

本研究では LDA 氷の水素結合ネットワーク、および水と同様過冷却域で液液相転移すると考えられているシリコンの LDA のネットワークを詳細に解析し、構造を組み立てる規則や、結晶的な安定秩序構造が両者に共通して存在することが明らかになった。[6] また、LDA 構造を形成することで、その隣もまた LDA 構造になりやすくなるという、自己秩序能を持つことがわかった。これらの知見に基き、液液共存状態、水溶液中での構造化、氷の融解過程などの、水の構造が関与する様々な現象に一貫した説明を与えたいと考えている。

[1] C. A. Angell, in *Water: A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks, Plenum, New York, 1981, Vol. 7, 360 (1994).

[2] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* 310, 393 (1984).

[3] Dietmar Paschek, *Phys. Rev. Lett.* 94, 217802 (2005).

[4] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel and S.-H. Chen, *Europhys. Lett.* , 71, 91-97 (2005).

[5] O.Mishima and H.E.Stanley, *Nature* 396, 329-335 (1998)

[6] M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* 127, 134504 (2007).

Liquid-liquid phase transition of water and its microscopic structure

M. Matsumoto (Nagoya Univ. Research Center for Materials Science, matto@nagoya-u.jp)

Structure and topology of hydrogen bond network of supercooled water / amorphous ice is elucidated with the use of graph matching and pattern classification. Its structure is found to be an aggregate of network motifs without frustration. The mechanism of self organization leading to the liquid-liquid coexistence of water and silicon is explained in terms of matching and packing of these network motifs.

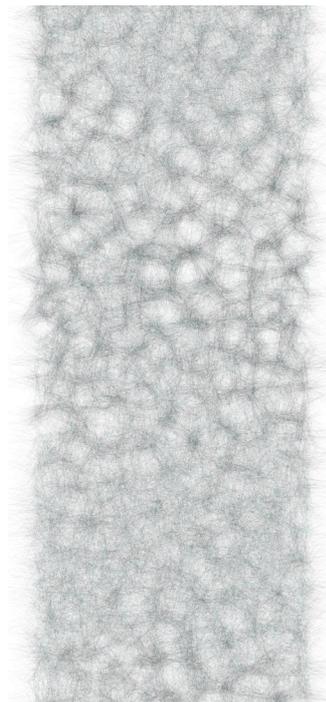


Fig.1 Hydrogen bond network of supercooled water under pressure is superposed over 400 ps. Stable and ordered domain of low density liquid is apparent.