



Title	アモルファス氷の構造緩和とポリアモルフィック転移
Author(s)	鈴木, 芳治
Citation	低温科学, 71, 111-120
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52361
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_013.pdf



アモルファス氷の構造緩和と ポリアモルフィック転移

鈴木 芳治¹⁾

2012 年 9 月 27 日受付, 2012 年 12 月 28 日受理

水のポリアモルフィズムを理解するために、水の過冷却液体やアモルファス氷に関する研究が進められてきた。特に、ポリアモルフィズムの兆候を示す 2 種類のアモルファス氷の実験的研究は活発に進められてきた。しかし、アモルファス氷は常に非平衡状態下にあるため、アモルファス氷から得られた情報は十分に注意して取り扱う必要がある。本研究では、アモルファス氷の加圧による構造緩和と昇温による構造緩和について実験的に調べ、構造緩和とポリアモルフィック転移の違いを明確に示した。

Structural relaxation and polyamorphic transition of amorphous ices

Yoshiharu Suzuki¹

In order to understand the water polyamorphism, many researchers have been studied the super-cooled liquid water and the amorphous ices. In particular, the experimental studies of the two kinds of amorphous ice, low-density and high-density amorphous ices, which exhibit the polyamorphic phenomena, have been performed actively. However, it is necessary to deal carefully with the experimental information obtained from amorphous ices, because the amorphous ices are always under non-equilibrium conditions. In this study, we examine the polyamorphic transition and the structural relaxation of amorphous ices by the isothermal compression and clarify the differences between the polyamorphic transition and the structural relaxation of general glassy materials.

キーワード: ガラス, アモルファス氷, ポリアモルフィズム, 構造緩和, ポリアモルフィック転移
glass, amorphous ice, polyamorphism, structural relaxation, polyamorphic transition

1. 一般的なガラス

一般に、高温にある液体状態の物質を結晶化させずに冷却した時、その物質は過冷却液体状態を経て、ある温度範囲で急激に粘性が増大し、流動性を失ってガラス化する。このガラス状態での分子（原子）の配置は長距離秩序を持たず、その構造はガラス化する前の液体の状態と関連している。しかし、分子の動きは見掛け上凍結しているので、ガラス状態は準安定な非平衡状態にある。また、加圧によっても、同じ様な液体のガラス化が知られている。

ガラス状態は生成条件や生成過程に大きく依存する。

例えば、ある冷却速度で液体をガラス化した場合、ガラス状態 A（図 1）が形成される。一方、それより遅い速度で液体を冷却した場合、準安定の過冷却液体状態がより低温まで実現でき、より低い温度でガラス化する。この時のガラス状態 C は先の状態 A とは異なる状態になる。従って、生成条件を変えると、図 1 に示すように様々なガラス状態が形成され、それらのガラスの物性は異なる。（Ediger et al. (1996)；直木 (1999)）

ガラス状態の物質は高粘性のため、圧力の変化に状態変化が追従できず、平衡状態の物質の変化とは異なった変化を示す。例えば、図 1 の矢印で示すように、状態 A のガラスを温度一定で加圧した時、このガラスはある圧力で徐々に体積減少を引き起こし、状態 C のようなより安定な状態に向って変化する。（圧力誘起緻密化）このようなステップ状の体積変化は、ガラスがより平衡状態に近づくための構造緩和と関係している。しかし、高粘性下で起こる状態変化であるため、緩和した状態も決し

1) 物質・材料研究機構

¹ National Institute for Materials Science (NIMS), Ibaraki, Japan

E-mail: SUZUKI.YOSHIHARU@nims.go.jp

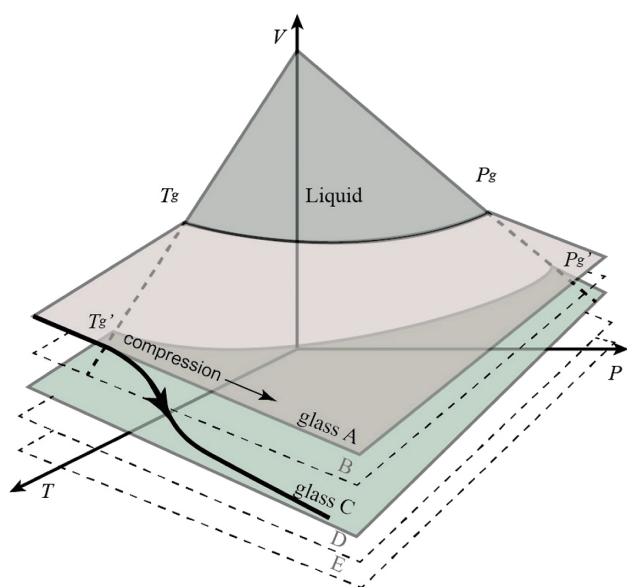


図1：液体とガラスの圧力-体積-温度 (P - V - T) 状態の模式図。ガラスの生成過程により、形成されるガラス状態 (A～E) が異なる。 T_g と P_g はガラス転移温度とガラス転移圧力を表す。

Fig.1 : Schematic pressure-volume-temperature surface of liquid and glassy states. The different glassy states (A～E) are formed by the different preparations. T_g and P_g stand for the glass transition temperature and the glass transition pressure, respectively.

て平衡状態には達していない。

2. 2つのアモルファス氷

水 (H_2O) は非常に結晶化し易い物質であり、1気圧で水を冷却すると 0°C で結晶氷 (氷1h) になる。氷の結晶構造は温度・圧力に依存し、複数の氷の結晶相が確認されている。このような、単一組成で複数の結晶構造が存在することを「ポリモルフィズム」という。一方、水の固体状態には結晶の他に少なくとも2種類のガラス状態、低密度アモルファス氷 (Low-Density Amorphous ice : LDA) と高密度アモルファス氷 (High-Density Amorphous ice : HDA)、の存在が知られている。(Mishima and Stanley (1998); Debenedetti (2003); Poole et al. (1992)) LDA は、水蒸気の冷却基盤への蒸着 (Burton and Oliver (1935)), 小さな水滴の冷却基盤上での超急冷 (冷却速度は約 10^6K/s) (Brüggeller and Mayer (1980)), または HDA からの転移 (Mishima et al. (1985); Mishima (1994)) によって作られる。一方、HDA は低温での結晶氷1hの圧力誘起アモルファス化 (Mishima et al. (1984)), もしくは LDA の加圧 (Mishima et al. (1985); Mishima (1994)) によって作られる。HDA は LDA より約20%ほど密度が高く、全く異なった局所構造を取ることがわかっている。LDA も HDA もその構造に長距離秩序は存在せず、LDA の分子配置は結晶氷1hの構造に似た隙間が多い構

造をとり、HDA の分子配置は高圧結晶氷 (例えば氷VI) に似た水素結合ネットワークが互いに入れ子になった密な配置をとると考えられている。そして、この2つのアモルファス氷に関する最も興味深い現象は、LDA と HDA 間で不連続な転移 (ポリアモルフィック転移) が起こることである。(Mishima et al. (1985), Mishima and Suzuki(2002))

LDA と HDA を昇温すればそれぞれのガラス転移温度以上でそれぞれに対応した液体、低密度水 (Low-density Liquid water : LDL) と高密度水 (High-Density Liquid water : HDL)、に転移すると考えられる。(Mishima and Stanley (1998); Debenedetti (2003); Poole et al. (1992)) つまり、2つのアモルファス氷の存在は、水に2つの液体状態が存在することを暗示している。さらに、LDA と HDA の転移の本質が一次 (不連続) 相転移なら、LDL と HDL に関する臨界点 (Liquid-Liquid Critical Point : LLCP) が存在することが示唆される。(Mishima and Stanley (1998); Debenedetti (2003); Poole et al. (1992)) このように、液体のポリモルフィズム (つまり、単一組成で2つ以上の乱れた状態が存在すること) を、「ポリ『ア』モルフィズム」と呼んでいる。図2にポリアモルフィズムによる水の状態図 (模式図) を示す。

水のポリアモルフィズムの実験による直接的な検証は非常に難しい。なぜなら、液体水やアモルファス氷は結晶化領域 (no-man's land) で急速に結晶化してしまうため、アモルファス氷の液体へのガラス転移や LLCP 付近の水の動的状態を直接観測することが難しくなるからである。従って、水のポリアモルフィズムの実験的検証は、その兆候が現れる2つのアモルファス氷に対して中心的に行われてきた。

しかし、アモルファス氷の実験・観測は常に非平衡状態下で行われるため、実際に観測される状態変化や得られた実験結果の解釈には十分な注意を払う必要がある。(Suzuki and Mishima (2009)) アモルファス氷も一般のガラス物質と同様に高粘性であるため、圧力の変化に対してその状態変化は遅れて起こる。例えば、LDA-HDA 転移は実際に不連続な転移として観測されるが、その観測結果が転移の本質が不連続であることの厳密な証拠にはなっていない。同様な理由で、アモルファス氷の体積、圧縮率などの熱力学的な物性値も正確に定めることができない。さらに、HDA は結晶氷の圧力誘起アモルファス化等により作成されるため、液体をそのまま冷却して作る通常のガラス状態とは異なり、HDA の内部には応力や密度、水素結合の欠陥などの局所的な不均一性が残存する。このため、アモルファス氷の状態の安定性、アモルファス氷の微結晶性、アモルファス氷のガラス転移の存在、HDA と液体状態との熱力学的連続性などの議論が現在も続いている。

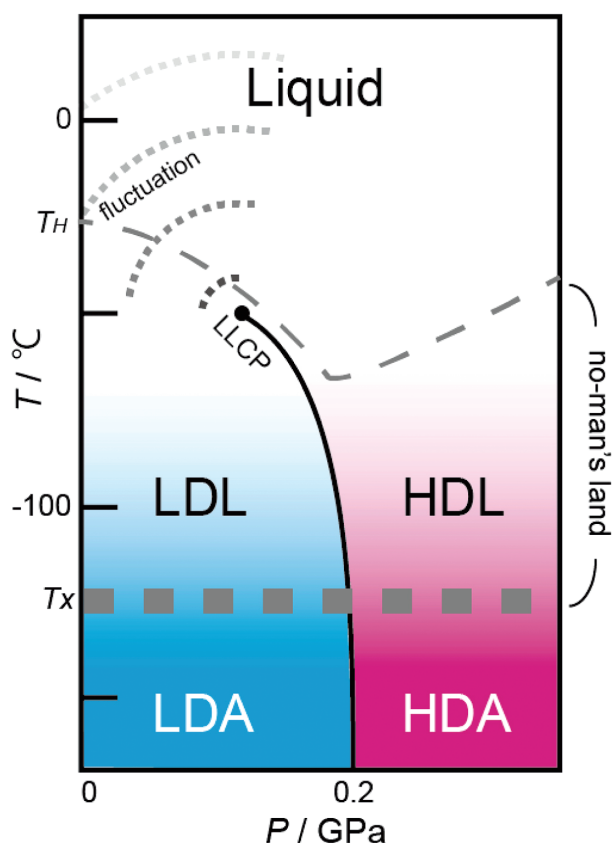


図2：ポリアモルフィズムによる水の液体状態の模式図。水は過冷却液体領域に2つの液体状態、低密度水 (LDL) と高密度水 (HDL) が存在する。また、LDL と HDL に関連した液-液臨界点 (LLCP) が存在する。より低温では、LDL と HDL のガラス状態、低密度アモルファス氷 (LDA) と高密度アモルファス氷 (HDA) が存在する。 T_H は水 (液体) の均一核生成温度、 T_x はアモルファス氷を昇温した時に結晶化する温度を表す。 T_H と T_x の間の no-man's land (結晶化領域) では、すぐに結晶化してしまうため、この領域で水の液体状態を観察することは難しい。no-man's land の存在のため現時点では LDA と HDA のガラス転移温度の位置は実験的に決まっていない。

Fig.2: Schematic state diagram of liquid water from a viewpoint of water polyamorphism. There are two liquid waters, low-density and high-density liquid waters (LDL and HDL), in the super-cooled liquid region. In addition, a liquid-liquid critical point (LLCP) relating to two liquid water exists. When the LDL and the HDL are cooled, they change to low-density amorphous ice, LDA, and high-density amorphous ice, HDA, respectively. It is difficult to examine the liquid water in no man's land between T_H and T_x because of rapid crystallization of liquid water, where T_H is homogeneous nucleation temperature of liquid water and T_x a crystallization temperature of amorphous ices. The location of glass transition temperatures for LDA and HDA is not clarified yet because of the existence of the no man's land.

本論文では、非平衡状態下で起こるアモルファス氷の状態変化の取り扱いについて考える。特に、HDA の温度変化と圧力変化による構造緩和に関する実験結果について考察する。そして、構造緩和とポリアモルフィック転移の比較から、HDA の状態の本質について議論する。尚、本論文では水のポリアモルフィズムの正当性に関して詳しく論じないが、現時点 (2012 年時点) では

「2つの液体状態の水の存在」と「LLCP の存在」がもっともらしいことが、実験、理論、計算機実験などで指摘されている。(Murata and Tanaka (2012); Mishima (2010); Cuthbertson and Poole (2011); Holten et al. (2012))

3. 実験方法

本研究の低温高圧実験 (温度一定での加圧・減圧による体積変化測定と圧力一定での昇温による体積変化測定) はピストン-シリンダー型圧力装置を用いて行われた。室温で試料が一定量のインジウム容器に封入され、試料と容器の重量を測定した後、シリンダー内に設置される。試料はピストンシリンダーと一緒に液体窒素で冷やされた雰囲気内に置かれ、試料の温度はシリンダーに取り付けられたヒーターによって調整される。試料温度の精度は ± 2 K である。試料の比体積値は、測定されたピストンの変位からあらかじめ測定されていた容器だけのピストンの変位 (温度と圧力の関数) を差し引いた値から換算された。この時の比体積値の精度は 1 % 以内である。高圧実験での加圧速度は約 2 MPa/s であり、圧力の絶対精度と相対精度は ± 0.01 と ± 0.05 GPa である。

試料のラマン分光測定は顕微ラマン分光器 (Jobin Yvon T-64000) によって行われた。レーザー光源はアルゴンイオンレーザー (波長 488 nm : 出力 : 400 mW) が使われた。77 K, 1 気圧で回収された試料は、温度コントローラー付きの冷凍装置に設置され、試料のラマン分光測定は約 35 K で行われた。

4. 加圧によるガラスの構造緩和とポリアモルフィック転移

ガラスには加圧によりステップ状の体積変化を示す現象が少なくとも 2 種類あることが知られている。1 つは「圧力誘起緻密化」であり、もう一つは「ポリアモルフィック転移」である。ガラスの圧力誘起緻密化は少なくとも 1950 年代には知られていた構造緩和の一種である。(Bridgman and Simon (1953); Mackenzie and Laforce (1963)) 一方でポリアモルフィック転移は 1985 年に発見された 1 次の相転移現象であり (Mishima et al. (1985)), 構造緩和とは本質的に異なる現象である。しかし、両者の体積変化は非平衡状態下で観測されるため、混同されやすい。

本章では、両者の違いを明確に示すため、塩化リチウム (LiCl) 水溶液ガラスの圧力誘起緻密化とアモルファス氷のポリアモルフィック転移を比較し、両者の判断基準を提案する。(Suzuki and Mishima (2009))

ガラスの圧力誘起緻密化の特徴を以下にまとめる。

- ①ステップ状の体積変化は連続的である．
- ②ステップ状の体積変化前後の幾何学的分子配置に大きな差はない．
- ③ステップ状の体積変化の振る舞いは緻密化前のガラスの状態に大きく依存する．

図3-aは11.1 mol%のLiCl水溶液とLiCl水溶液ガラスを温度一定で加圧した時の体積変化の様子を示している．このLiCl水溶液の1気圧(0.1 MPa)でのガラス転移温度(T_g)は約138 Kである．138 K以上のLiCl水溶液(液体状態)を加圧した時、ある圧力(P_g)でガラス化することがわかる．一方、138 K以下のLiCl水溶液ガラスを加圧すると、ある圧力付近で徐々に体積を収縮し始めて、ある圧力でステップ状の緻密化を示す．この緻密化したガラスを1気圧(0.1 MPa)に減圧しても状態は復元しない(図3-b)．

ステップ状の緻密化の特徴をさらに見るために、図4-aの右のパネルに77 Kで11.1 mol%のLiCl水溶液ガラスを加圧した時の体積変化を示す．この場合、ステップ状の体積減少は約0.6 GPa付近で始まるが、その変化は連続的である(①)．このステップ状の緻密化が始まる圧力は温度が低くなるにつれ高圧力側にシフトすることが図3-aからわかる．図4-aの左のパネルに、1気圧(0.1 MPa)におけるLiCl水溶液ガラス(上)と1 GPa近くまで加圧して緻密化した後のLiCl水溶液ガラス(下)のOH伸縮振動モードのラマンスペクトルを示す．VVラマンスペクトルの3100 cm^{-1} 付近のモード(OH全対称伸縮振動モード)は緻密化のため若干高振動数側に移動するが、スペクトルの外形(外郭)には大きな変化は見られない．VHラマンスペクト

ルも大きな変化は見られない．この結果は、ステップ状の緻密化が起こる前後のLiCl水溶液ガラス内の水分子の幾何学的分子配置が大きく変化していないことを意味している(②)．つまり、LiCl水溶液ガラスの緻密化の本質は相転移ではなく「構造緩和」であることを示唆している．

次に、我々は77 Kで1 GPaまで加圧して緻密化したLiCl水溶液ガラスを、1気圧(0.1 MPa)で昇温し、体積が復元する途中で試料を77 Kに冷却することで、体積の異なるガラスを作った．これらの初期状態の異なるガラスのステップ状の緻密化の振る舞いは、図5に示すようにそれぞれ異なっている(③)．

さらに初期状態のステップ状の緻密化への影響を調べるため、室温で0.1 GPaに加圧した後、冷却してLiCl水溶液ガラス作り、その圧力誘起緻密化の様子(図6の青い曲線)を1気圧(0.1 MPa)で作ったLiCl水溶液ガラスの結果(図6の赤い曲線)と比較した．両者とも140 K以上では液体状態であるため、その体積変化はほぼ同じ変化を示す．しかし、140 K以下のガラス状態では、0.1 GPaで作られたLiCl水溶液ガラスのステップ状の緻密化は、1気圧(0.1 MPa)で作られたLiClガラスより高い圧力で起こる．この結果も、ガラスのステップ状の緻密化がその初期状態に依存していることを示唆している．

HDAにも①～③に当てはまる緻密化現象が観測される．1気圧の昇温による緩和過程の途中でHDAを冷却することで、体積が異なる状態のHDAを作った．その状態の異なるHDAの77 Kでの加圧によるステップ状の緻密化の様子を図7-aに示す．HDAのステップ状の

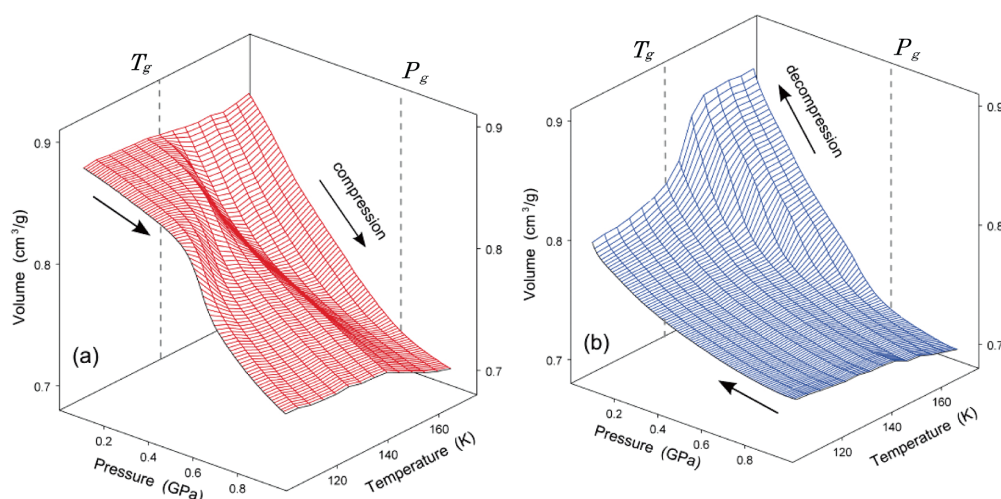


図3：11.1 mol%のLiCl水溶液とLiCl水溶液ガラスの圧力による等温体積変化．縦軸は比体積を表す．(a) 1気圧(0.1 MPa)から1.0 GPaまでの加圧による体積変化．(b) 1.0 GPaから1気圧(0.1 MPa)までの減圧による体積変化． T_g (~ 138 K)は1気圧(0.1 MPa)でのガラス転移温度． P_g (~ 0.63 GPa)は170 Kでのガラス転移圧力．

Fig.3: The pressure-temperature-volume surfaces of 11.1 mol% LiCl aqueous solution and glassy LiCl aqueous solution during compression (a) and during decompression (b). Broken lines stand for the glass transition temperature ($T_g \sim 138$ K) at 1 atm and the glass transition pressure ($P_g \sim 0.63$ GPa) at 170 K.

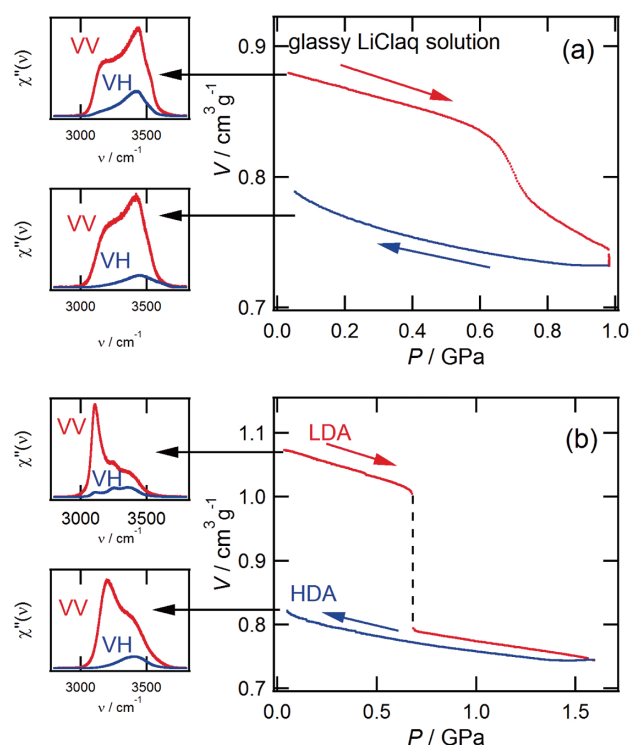


図4：圧力誘起緻密化とポリアモルフィック転移の比較。

(a) 77 K における 11.1 mol% の LiCl 水溶液ガラスの圧力誘起緻密化 (右図) と 1 気圧 (0.1 MPa) における LiCl 水溶液ガラス (緻密化前) と 1 GPa まで加圧して緻密化した後の LiCl 水溶液ガラスの OH 伸縮振動モードの偏光ラマンスペクトル (左図)。赤のラマンスペクトルは入射光の偏光方向に対して並行方向に偏光した散乱スペクトル (VV)、青のスペクトルは垂直方向に偏光した散乱スペクトル (VH) を示す。ラマンスペクトルは全て 1 気圧、35 K で測定された。(b) 加圧による LDA のポリアモルフィック転移 (右図) と転移前後の OH 伸縮振動モードの偏光ラマンスペクトル (左図)。LDA が 77 K で 1.5 GPa まで加圧され (右図の赤線)、そのあと 77 K で 1 気圧 (0.1 MPa) に減圧された (右図の青)。左図にポリアモルフィック転移前の LDA と転移後の HDA の OH 伸縮振動モードの偏光ラマンスペクトルを示す。HDA の加圧時と減圧時での比体積のずれはピストンとシリンダー間の摩擦の影響である。

Fig.4: Comparison between the pressure-induced densification of glassy LiCl aqueous solution and the polyamorphic transition of amorphous ice. (a) The P - V curves of glassy LiCl aqueous solution of 11.1 mol% at 77 K (right column) and the polarized Raman spectra of the OH-stretching vibrational mode for the glassy LiCl aqueous solution before and after the densification (left column). The polarized (VV) Raman spectra and the depolarized (VH) Raman spectra are drawn by red and blue, respectively. All the Raman spectra are recorded at 35 K. (b) The P - V curves of amorphous ices (right column) and the polarized Raman spectra of the OH-stretching vibrational mode for amorphous ices before and after the polyamorphic transition (left column). The difference between the P - V curve of HDA during compression and during decompression is caused by the friction between a piston and a cylinder.

体積変化は滑らかで連続的であり (①), ステップ状の緻密化が始まる圧力は初期状態に依存している (③) ことがわかる。また, 1 気圧 (0.1 MPa) における HDA と 1 GPa 近くまで加圧して緻密化した HDA のラマン

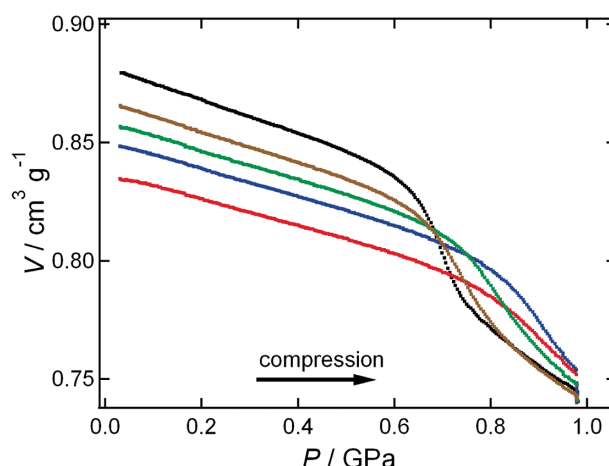


図5：初期状態が異なる LiCl 水溶液ガラスの圧力誘起緻密化。

Fig.5: Pressure-induced densification of glassy LiCl aqueous solutions which are under the different initial state.

スペクトルの外形には極端な変化がなく, ステップ状の緻密化が起こる前後で, 水分子の幾何学的配置に大きな変化がないこと (②) が確認された。(Suzuki and Mishima (2009), Suzuki and Tominaga (2010)) このように, HDA にも, 構造緩和に関連した緻密化現象が存在する。

次に, LDA-HDA 転移のようなポリアモルフィック転移の特徴を以下にまとめる。

- ① ステップ状の体積変化は不連続である。
- ② 転移前後の幾何学的分子配置が大きく異なる。
- ③ 転移圧力はガラスの状態にほとんど依存しない。

図 4-b に LDA を 77 K で加圧した時の LDA-HDA ポリアモルフィック転移を示す。LDA は約 0.7 GPa で HDA に転移する。この時の転移は不連続な体積変化を示す (①)。図 4-b に示すように LDA と HDA のラマンスペクトルは全く異なる形をし, このスペクトルの外形はポリアモルフィック転移時に劇的に変わる。(Mishima and Suzuki (2002)) これは, ポリアモルフィック転移時に水分子の幾何学的な配置が急激に変化していることを示している (②)。次に, HDA を 1 気圧 (0.1 MPa) で昇温し, HDA の一部が LDA に転移した試料を冷却し, 77 K で加圧した時の体積変化の様子を調べた。図 7-b に示すように, 不連続な体積変化転移がほとんど同じ圧力 (～0.7 GPa) で起こった。これは, LDA-HDA ポリアモルフィック転移は LDA の初期状態にほとんど影響されないことを示している (③)。ちなみに, 図 7-b の転移後で見られるなだらかな体積変化は LDA に転移していない一部の HDA の緻密化の影響と考えられる。これらの結果からポリアモルフィック転移は先に述べた構造緩和に関連したステップ状の緻密化とは異なり, ある相から別の相への相転移現象であるといえる。

以上の結果から, 圧力誘起緻密化にみられるステップ

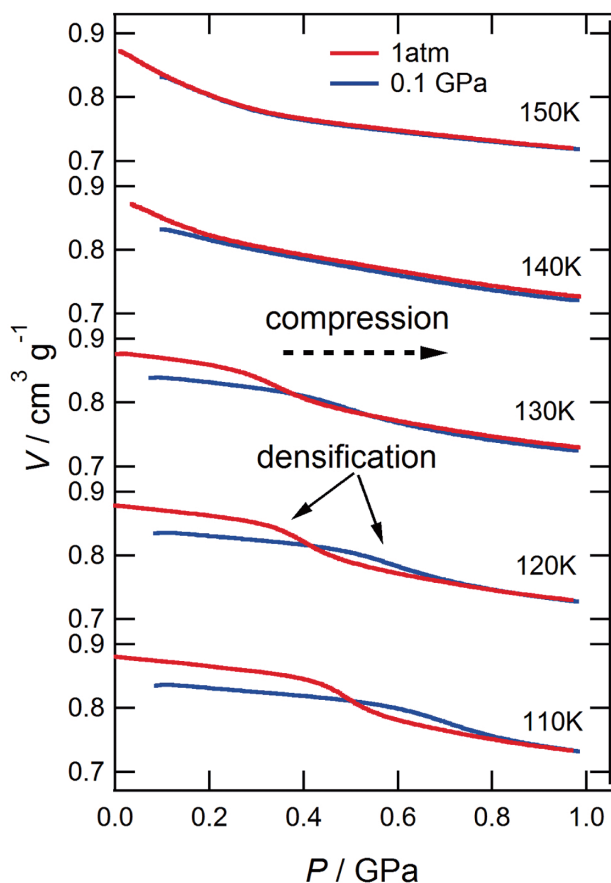


図6：1気圧 (0.1 MPa) (赤) および0.1 GPa (青) の压力下で急冷して作った LiCl 水溶液ガラスの圧力誘起緻密化の比較.

Fig.6: Comparison between the pressure-induced densification of glassy LiCl aqueous solution which is made by cooling at 0.1 GPa (blue) and the densifications of glassy LiCl aqueous solution which is made by cooling at 1 atm (red).

状の緻密化は構造緩和現象であり、一方、ポリアモルフィック転移は“一次”の相転移現象に分類できる。そして、両者は本質的に異なる現象であるといえる。上記の比較から、ガラス状態の物質のポリアモルフィック転移を実験的に判断する時は、そのガラス物質の大きな体積変化の不連続性を示すだけでなく、転移前後の状態(相)の明確な違いを同時に示すことが必要であるだろう。

5. 昇温によるアモルファス氷の構造緩和

通常のガラスは液体を冷却して作られるため、乱れた状態は比較的均質である。しかし、HDAは、前述したように、結晶氷 Ih の低温での圧力誘起アモルファス化等によって作られる。そのため、乱れた状態の不均質性(例えば、応力、密度、分子間の結合の強さなどの不均一性)が存在する。これらの不均質性は高い温度でアニールすることによって緩和し、比較的均質なガラス状態になることが知られている。(Nelmes et al. (2006), Suzuki and Tominaga (2010), Winkel et al. (2011),

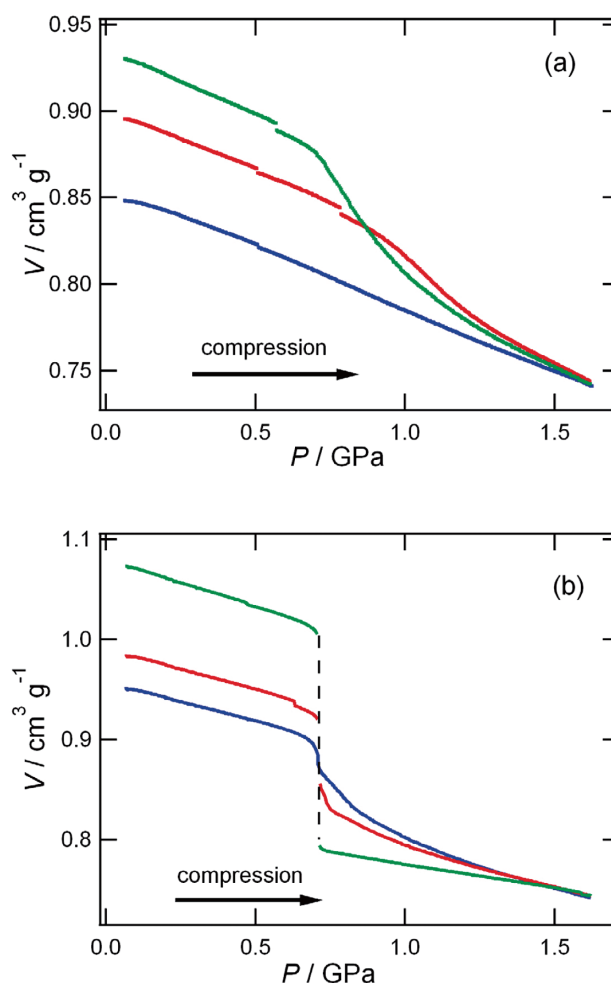


図7：HDA の圧力誘起緻密化と LDA を含んだ HDA のポリアモルフィック転移。(a)初期状態が異なる HDA の圧力誘起緻密化。(b) LDA を一部含んだ HDA の圧力による体積変化。(a)の0.5 GPa 付近と0.8 GPa 付近の P - V 曲線の途切れと、(b)の0.6 GPa 付近の P - V 曲線の途切れは、測定時のエラーである。

Fig.7: The pressure-induced densification of HDA and the polyamorphic transition of HDA including LDA partially. (a) The pressure-induced densification of HDAs with different states. (b) the polyamorphic transition of HDA including LDA partially. The gaps around 0.5 GPa (and 0.8 GPa) in the P - V curves of (a) and the gaps around 0.6 GPa in the P - V curves of (b) are caused by measurement errors.

Koza et al. (2007))

昇温による HDA の均質化は偏光ラマンスペクトルの 3100 cm^{-1} 付近の OH 全対称伸縮振動モード (以後 g_1 モード) に顕著に表れる。(Suzuki and Tominaga (2010)) 図8に、77 K の氷 Ih の圧力誘起アモルファス化で作ったままの「アニールしていない HDA (unannealed HDA: uHDA)」と uHDA を 1.5 GPa と 0.2 GPa でアニールした HDA の偏光ラマンスペクトル (VV: 左, VH: 右) を示す。VV スペクトルの各モードの中心周波数は密度差による若干の違いはあるが、3つの HDA の VV スペクトルの外形はどれも似ている。しかし、uHDA の VH ラマンスペクトルはアニールされた HDA の VH スペクトルとは異なり、比較的大き

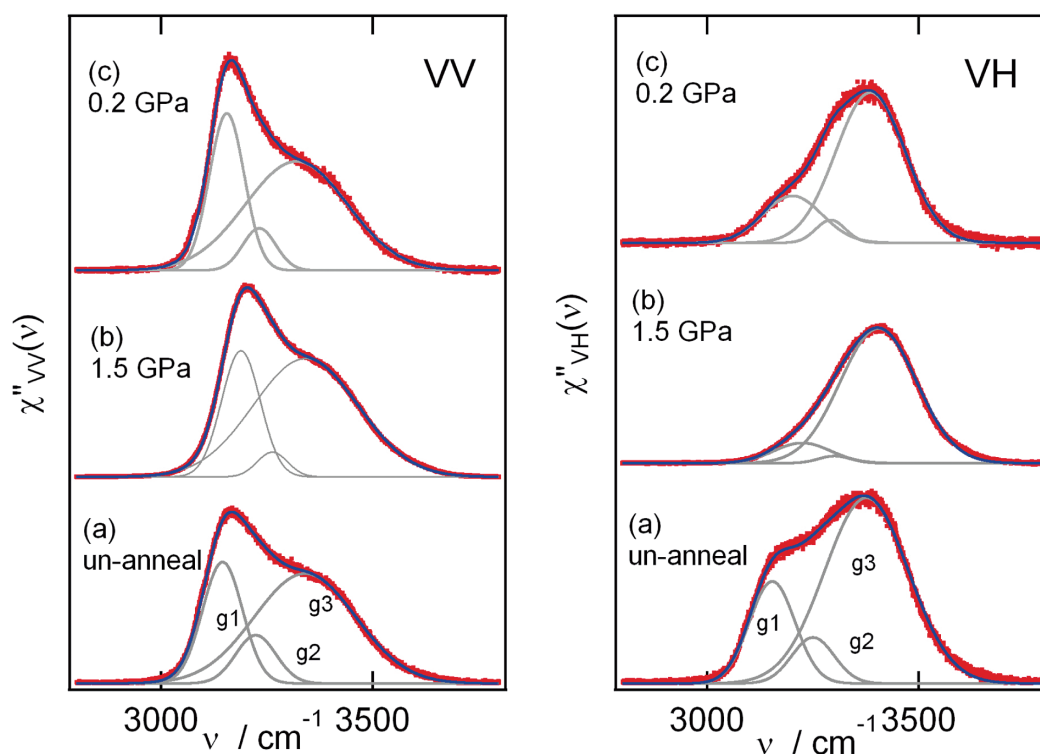


図8：アニールされたHDAの偏光ラマンスペクトル。(a)アニールされていないHDA。(b)1.5 GPaでアニールされたHDA。(c)0.2 GPaでアニールされたHDA。左にVVラマンスペクトル、右にVHラマンスペクトルを示す。これらのスペクトルは3つのガウス関数（グレー）、 g_1 、 g_2 、 g_3 の線形結合によって再現（青のスペクトル）された。全てのスペクトルは1気圧、35 Kで観測された。

Fig.8: The polarized Raman spectra of the annealed HDA. (a) the un-annealed HDA. (b) the 1.5 GPa-relaxed HDA. (c) the 0.2 GPa-relaxed HDA. The VV Raman spectra are shown in the left column and the VH Raman spectra are shown in the right column. Blue spectra are results expressed by a linear combination of three Gaussian functions (g_1 , g_2 and g_3).

な g_1 モードが存在する。通常、水（液体）や水溶液ガラスのような等方的、且つ、均質に乱れた状態のOH全対称伸縮振動モードは、その振動の高い対称性のためにVHに偏光されたモードは極端に小さくなる。uHDAのVHラマンスペクトルに比較的大きな g_1 モードが存在することは、uHDA内の分子配置の乱れ方が不均質であることを示唆している。つまり、密度やストレスの偏りが存在することを示唆している。そして、uHDAがアニールされたことで乱れ方の不均質性が緩和し、均質になったと考えられる。このアニールによるuHDAの構造緩和の傾向は、中性子散乱実験やX線回折実験、熱測定などでも観測されている。(Nelmes et al. (2006), Winkel et al. (2011), Koza et al. (2007))

以上のことから、結晶化する直前の温度で十分にアニールされたHDAの状態は、十分に緩和した状態と考えてもよいのかもしれない。いま、1気圧（0.1 MPa）から1.5 GPaの圧力領域で128 Kと140 KでアニールされたHDAの比体積をプロットした（図9）。0.3 GPaより低い圧力領域ではHDAは140 K以上で結晶化もしくはLDAに転移するため、0.3 GPa以上の圧力領域の結果をプロットした。1気圧付近での圧力変化による体積変化は高圧側に比べて大きいが、緩和したHDAの比体積の変化は圧力の変化に対して滑らかであ

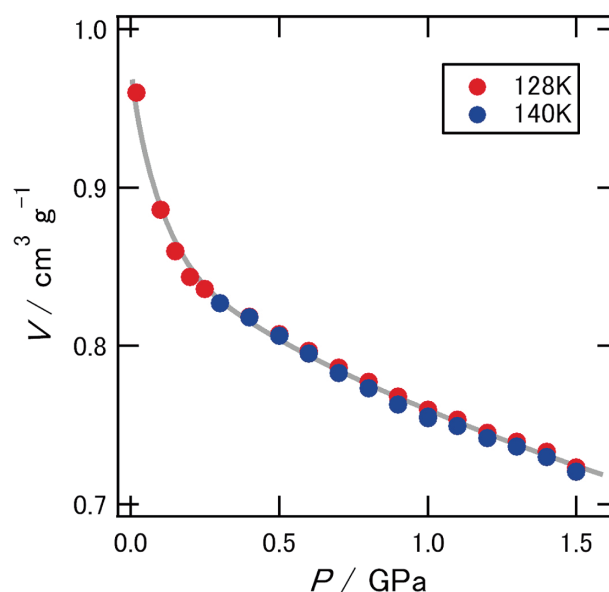


図9：十分に緩和したHDAの圧力-比体積曲線。赤は128 KでアニールされたHDAのP-V曲線。青は140 KでアニールされたHDAのP-V曲線。

Fig.9: The P-V curves of the well-relaxed HDA. The volume changes of HDA relaxed at 128K and at 140K are shown by red and blue circles, respectively. A solid curve is drawn to guide eye.

り、報告されているような VHDA (very-high-density amorphous ice) の存在を示す不連続な折れ曲がり (Salzmann et al. (2006)) は見当たらない。つまり、この圧力領域 (1 気圧 (0.1 MPa) から 1.5 GPa) の HDA の体積変化の連続性は、高压側の高密度な HDA と低压側の低密度な HDA は同じ HDA のカテゴリー (同じ HDA の相) に属していることを示唆している。(Suzuki and Mishima (2009); Suzuki and Tominaga (2010), Giovambattista (2005))

一方で、LDA は、HDA ほど大きな緩和を示さないが、アニールにより構造緩和を引き起こすことが確認されている。(Suzuki and Mishima (2003), Koza et al. (2006)) また、十分に緩和した LDA が氷 Ic に結晶化する時、結晶化の途中で LDA と結晶 Ic が共存することも観測されている。(Suzuki and Mishima (2003)) つまり、LDA は結晶氷 Ic とは別の (準) 安定相として存在していると考えられる。

6. エネルギーランドスケープによる解釈

ガラスの状態変化を理解するために、しばしばエネルギーランドスケープの描像が利用される。(Stillinger (1995); Angell (1995)) この描像はガラスの状態や動的变化を直観的、且つ視覚的に理解するには便利であるが、厳密にエネルギーランドスケープの形を計算することは非常に難しい。今、図 10 で示すように、縦軸をポ

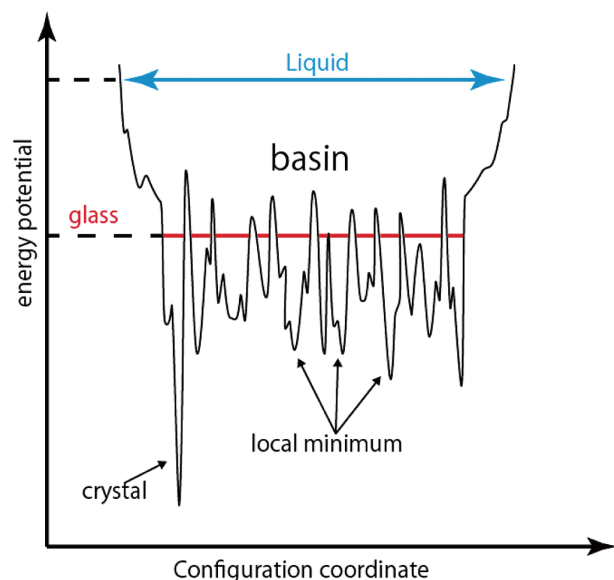


図 10：一般的なガラスのエネルギーランドスケープ描像。液体状態（温度が高い時）では、ローカルミニマムの形の影響を受けない。ガラス転移温度以下の低温のガラス状態では、ローカルポテンシャルにトラップされる。

Fig.10: Simplified description of the potential energy surface of general glass. In the case of liquid state at high temperatures, the state is not almost affected by a feature of the potential energy surface. In the case of glassy state at low temperatures, the state is trapped in local minimum in the bottom of basin.

テンシャルエネルギー、横軸を状態を特徴づけるパラメータ（例えば、密度、分子配置など）とした時、ガラス状態のエネルギーランドスケープは大きな鉢状の窪み（ベイスン：basin）とそれを構成する様々な状態のローカルミニマムの集合で模式的に表現される。また、圧力などの外場の影響はエネルギーランドスケープの形状（ベイスンの形状やローカルミニマムの形状）の変化として現れる。図 10 の場合、高温の液体状態はローカルミニマムにトラップされることなく様々な状態を連続的に取ることが許される。一方で、低温のガラス状態は、様々なローカルミニマムにトラップされた状態を取るようになる。

エネルギーランドスケープによる 2 つのアモルファス氷の解釈は、図 11 に示すように LDA と HDA に対応した 2 つのメガベイスン (mega-basin) によって特徴づけられる。(Stillinger (1995); Angell (1995); Loerting et al. (2011)) 図 11 の場合、LDA は左側のメガベイスンにトラップされたガラス状態であり、HDA は右側のメガベイスンにトラップされたガラス状態と考えることができる。LDA-HDA 間の不連続な転移（ポリアモルフィック転移）は 2 つのメガベイスン間の遷移として説

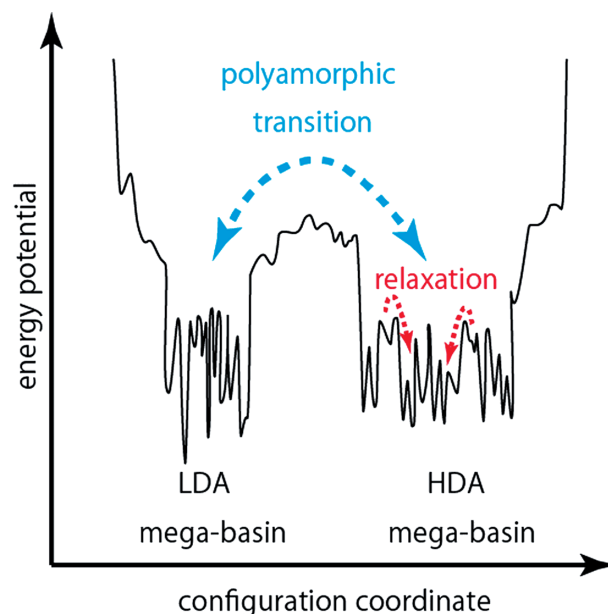


図 11：アモルファス氷のエネルギーランドスケープ描像。2 つのアモルファス氷、LDA と HDA、は 2 つの大きな鉢状の窪み (mega-basin) で特徴づけられる。ポリアモルフィック転移は LDA のメガベイスンと HDA のメガベイスン間の遷移によって説明される。HDA の構造緩和は HDA のメガベイスン内のローカルポテンシャル間の遷移で説明される。

Fig.11: Simplified description of the potential energy surface of amorphous ices. The LDA state and HDA state are characterized by two mega-basins. The polymorphic transition is explained by a transition between the LDA mega-basin and the HDA mega-basin. The structural relaxation of HDA is explained by the transition between local minimums which exist in the HDA mega-basin.

明される。結果として、遷移による状態の変化量は非常に大きく、不連続な体積変化として観測される。一方、アモルファス氷の構造緩和はメガベイスン内のローカルミニマム間での遷移で説明される。つまり、同じメガベイスン内での状態変化であり、遷移による状態の変化量は小さい。従って、その体積変化は見掛け上連続的な変化として観測される。さらに、5章で示したようなアニールによるHDAの均質化は、構造緩和によりメガベイスン内の特定のローカルポテンシャルに状態が集約されることで説明できるだろう。また、ローカルミニマム間の遷移の確率はローカルミニマムの形状や位置に依存すると考えられるので、トラップされたローカルミニマムの位置によって構造緩和の振る舞いが異なることが推測される。つまり、ガラスの初期状態が異なると構造緩和の振る舞いも異なり、ガラスの緻密化に関する実験結果(4章)を都合よく説明することができる。

エネルギーランドスケープの考え方では、LDAとHDA以外にも第3、第4のアモルファス氷が存在してもよい。(Loerting et al. (2011)) 現在実験的に測定されていない極低温領域や超高圧力領域に、新たなメガベイスンが存在し、新たな水のアモルファス状態が存在しても不思議ではない。しかし、現時点では、4章で定義したポリアモルフィック転移の条件を満たすような新しいアモルファス氷の存在は実験的に確認されていない。(Suzuki and Mishima (2009); Suzuki and Tominaga (2010))

7. 謝辞

本研究は物質・材料研究機構の三島修フェローおよび、お茶の水女子大学の富永靖徳教授(現名誉教授)との共同研究が中心になっています。三島氏には本稿を精読していただきましたことに感謝しております。

8. 参考文献

- Angell C. A. (1995) Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science* **267**, 1924–1935.
- Bridgman, P. W., and I. Simon (1953) Effects of very high pressures on glass. *J. Appl. Phys.* **24**, 405–413.
- Brüggeller, P., and E. Mayer (1980) Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature (London)* **288**, 569–571.
- Burton, E. F., and W. F. Oliver (1935) The crystal structure of ice at low temperatures. *Proc. R. Soc. Lond. A* **135**, 166–172.
- Cuthbertson, M. J., and P. H. Poole (2011) Mixturelike behavior near a liquid-liquid phase transition in simulations of supercooled water. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 115706.
- Debenedetti, P. G. (2003) Supercooled and glassy water. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R1669–R1726.
- Ediger, M. D., C. A. Angell and S. R. Nagel (1996) Supercooled liquids and glasses. *J. Phys. Chem.* **100**, 13200–13212.
- Giovambattista, N., H. E. Stanley and F. Sciortino (2005) Relation between the high density phase and the very-high density phase of amorphous solid water. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107803.
- Holten, V., C. E. Bertrand, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers (2012) Thermodynamics of supercooled water. *J. Chem. Phys.* **136**, 094507.
- Koza, M. M., T. Hansen, R. P. May and H. Schober (2006) Link between the diversity, heterogeneity and kinetic properties of amorphous ice structure. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4988–4993.
- Koza, M. M., R. P. May and H. Schober (2007) On the heterogeneous character of water's amorphous polymorphism. *J. Appl. Cryst.* **40**, s517–s521.
- Loerting, T., K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney and D. T. Bowron (2011) How many amorphous ices are there? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8783–8794.
- Mackenzie, J. D., and R. P. Laforce (1963) High-pressure densification of glass and the effects of shear. *Nature (London)* **197**, 480–481.
- Mishima, O., L. D. Calvert and E. Whalley (1984) 'Melting' ice I at 77K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature (London)* **310**, 393–395.
- Mishima, O., L. D. Calvert and E. Whalley (1985) An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature (London)* **314**, 76–78.
- Mishima, O. (1994) Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at ~0.2 GPa and ~135 K. *J. Chem. Phys.* **100**, 5910–5912.
- Mishima, O., and H. E. Stanley (1998) The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature (London)* **396**, 329–335.
- Mishima, O. and Y. Suzuki (2002) Propagation of the polyamorphic transition of ice and the liquid-liquid critical point. *Nature (London)* **419**, 599–603.
- Mishima, O. (2010) Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point. *J. Chem. Phys.* **133**, 144503.
- Murata, K., and H. Tanaka (2012) Liquid-liquid transition without macroscopic phase separation in a water-glycerol mixture. *Nature Materials* **11**, 436–443.
- 直木基祐 (1999) ガラス状態と二つのタイプのアモルファス多形. *高圧力の科学と技術* **9**, 109–116.
- Nelmes, R. J., J. S. Loveday, T. Strassel, C. L. Bull, M. Guthrie, G. Namel and S. Klotz (2006) Annealed high-density amorphous ice under pressure. *Nature Physics* **2**, 414–418.
- Poole, P. H., F. Sciortino, U. Essmann and H. E. Stanley (1992) Phase behavior of metastable water. *Nature (London)* **360**, 324–328.
- Salzmann, C. G., T. Loerting, S. Klotz, P. W. Mirwald, A. Hallbrucker and E. Mayer (2006) Isobaric annealing of

- high-density amorphous ice between 0.3 and 1.9 GPa: *in situ* density values and structural changes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 386–397.
- Stillinger, F. H. (1995) A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science* **267**, 1935–1939.
- Suzuki, Y. and O. Mishima (2003) Raman study of the annealing effect of low-density glassy waters. *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 3128–3131.
- Suzuki, Y. and O. Mishima (2009) Differences between pressure-induced densification of LiCl-H₂O glass and polyamorphic transition of H₂O. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 155105.
- Suzuki, Y. and Y. Tominaga (2010) Polarized Raman spectroscopic study of relaxed high density amorphous ices under pressure. *J. Chem. Phys.* **133**, 164508.
- Winkel, K., E. Mayer and T. Loerting (2011) Equilibrated high-density amorphous ice and its first-order transition to the low-density form. *J. Phys. Chem. B* **115**, 14141–14148.