

モル・タロウで高圧の氷の分子模型を作る

Molecular models of high-pressure ices using MOL-TALOS

川本 竜彦 [1]; # 高松 尚久 [2]; 黒岩 健一 [3]

Tatsuhiko Kawamoto[1]; # Tadahisa Takamatsu[2]; Ken'iti Kuroiwa[3]

[1] 京大・理・地球熱学; [2] タロウ; [3] 京大・理・地物

[1] Inst. for Geothermal Sciences, Kyoto Univ.; [2] TALOU Co.,Ltd; [3] Earth and Planetary Sciences, Kyoto Univ.

<http://www.vgs.kyoto-u.ac.jp/InetHome/kawamoto/>

水と氷の分子構造

水は身近な物質である一方、思いのほか複雑な性質を持つため、古来より現在に至るまで科学者たちの関心を引きつけてきた。物質の性質は構造と密接に関連しているので、水の分子構造を理解することは、物理学や化学のみならず、生物学や地球惑星科学までの広い領域で利益をもたらすと考えられる。その水の構造を理解するために、水の結晶型である氷の構造を参考にすることが多い。

氷は温度や圧力の条件によりさまざまな構造に変化する。氷にはこれまでに構造の異なる14種類以上の多形が知られているほか、結晶以外にも二つのアモルファスが知られている。水や氷の構造を頭の中で想像できるとよいが、紙に書かれた絵から実際の構造を想像することは難しく、実際に模型を手にとると容易にわかることが多い。そのため、簡単に工作できる分子模型があるとよいと考え、私たちは市販されている分子構造模型のモル・タロウ (<http://www.talous-world.com/>) を用いて、高圧の氷の構造模型を新たに作製した。

氷 Ih 構造

日常目にする氷は氷 Ih とよばれ、水分子が六つリング状につながった隙間の多い構造をしている。氷が水に浮かぶことは子供のころから知っているが、それはこの隙間の多い構造が原因である。一般に、固体が溶けて融解するとき密度は下がるが、 H_2O の場合、氷 Ih が溶けて水になる際に密度は上がる（だから氷 Ih は水に浮かぶ）。さらに水は4℃まで密度が上がり続け、その後は温度上昇とともに密度が下がるが、水の中で最も密度の低い100℃の水でさえ0℃の氷の密度よりも高いのである。そのため、氷 Ih は圧力が加わると、溶けてより密度の高い水に変化する。多くの液体に圧力を加えると結晶化すると対照的である。

水は氷 Ih より密度が高いことから、水分子が互いに水素結合でつながった密な構造をもっているはずだ。水の構造はまだ完全に理解されていないが、水の中では、水分子が四つ結合した4量体や、五つ結合した5量体、六つ結合した6量体などが存在すると考えられている。その6量体は、氷 Ih のようにリング状構造をしておらず、より密度の高い籠状構造の6量体をつくっていると考えられている (Liu et al., 1996 Nature)。

氷 VI 構造

室温の水に圧力を加えていくと、密度が高くなっていき、1万気圧を超えたところで、氷 VI という高圧氷が結晶する。氷 VI は氷 Ih とは異なり、共存する水よりも重く水に沈む。うまくやると水の中を氷 VI が落下する様子を撮影することができる。東京大学物性研究所八木健彦先生によると、氷 VI が水の中を落下する様子の映像を撮るためには強力なライトが必要だが、ライトが強すぎると水と共存する氷 VI は溶けてしまうので、その加減が難しいそうである。この氷 VI の構造は、それぞれが水素結合でつながっている水分子の構造単位が、二つ互いに、はめあわせる格好（嵌入（かんにゆう）構造）をしている。

氷の VI の分子模型を手にとると、面白いことに大気圧の水で存在すると考えられている6量体がこの氷 VI の最小構造単位になっていることに気づく。なぜ面白いかということ、1万気圧にならないと結晶で安定につくることのできない6量体を、大気圧で水がつくっていることである。このように液体の構造は固体の構造を低い圧力で先取りすると考えられている。なぜかということ、液体は長距離秩序構造を保つ必要がないので、構造により大きな自由度をもつと考えられているためだ。

氷 VII 構造

氷 VI をさらに加圧すると2万気圧付近で氷の VII に変化する。この氷 VII の構造は、大気圧下で極低温環境でつくられる氷 Ic の構造が二つ互いに嵌入構造をしている。氷 VII の密度は氷 Ic の2倍にはならず、実際には、氷 VII の構造単位の水素結合距離は氷 Ic よりも伸びているため、1.68倍にとどまっている。それでも、水分子の周りに数多くの水分子が存在できる構造になっている。

おわりに

私たちが作製した分子模型は、近接する原子の位置や数を数えたり、原子間距離などを測定したりすることを容易にする。このため、容易に作製できる分子模型がある意義は高く、学生や一般の人に、物質の構造や相転移を理解してもらう際に大いに役に立つ。高圧の水の構造を理解するために氷の構造をよく知ることは重要で、実際に模型を手にとれば、氷 VI の構造単位が大気圧の水の6量体と同じものであることは、文字通り手に取るようにわかる。現在、計算機科学の

発展により水の構造の理解は急速に進んでいる．計算機から得られる複雑な水の構造は数字の羅列である。これをまさに手に取るように理解するためにも，このような分子模型が役立つことを期待する（現代化学 2008 年 3 月号に掲載）