

受験生のために
応用化学科 応用無機化学研究室
～水に沈む“熱い”氷の話～

1. はじめに

我々が普段冷蔵庫などで目にしている氷(I)は、水に入れると浮かぶことはだれでも知っている事実ですが(図1)、良く考えて見ると水以外の普通の物質では通常、固体の方が液体よりも密度が大きいので、実は異常な現象であると言えます。自然は良くできていて、このことが冬季に湖沼や海で水面から氷が張って内部や底の方では0 になることを妨げるので、水中に住んでいる生物が死滅することなくやっていける原因となっています。

ところで水や氷は身の回りにありふれているので、それらの性質は完全に理解されていると思うかもしれませんが、例えばこの4 密度最大をはじめとする水の諸性質は未だに謎です。我々の研究室では、主要な研究テーマのひとつとして、低温の水や氷で何が起きているのか?を色々な手段を用いて調べています。水は身の回りに豊富に存在し我々の生活にとって欠かせない物質であり、また生体の中でタンパク質などの構造や機能発現のためにきわめて重要な物質であるからです。

本稿では中でも、あまり知られていない氷の“本当の姿”について紹介してみようと思います。



図1. ちょっとした“台所”実験
水に浮かんでいる氷(I): ピーカー底部は0 ではない(~4)。

2. 氷の相図（状態図）

図 2 に示すように、氷はただ一種類だけしかないのではなくて、実は通常氷（I）に色々な温度条件下で圧力を加えることで、現在までに少なくとも十二種類の構造の異なる氷が存在することが知られています。ちなみに、発見された順番に従ってロ - マ数字でそれぞれの氷が区別されています。XII 番目の氷が発見されたのは最近（1998 年）のことです。相図（状態図）から分かるように、0（273 K）以下では約 2000 気圧（0.2 GPa）までは（氷 I の）融点が下がっていきます。つまり圧力を加えると氷が“解けて”水になることとなります。この水が潤滑油となり、氷の上でスケ - トなどが滑りやすい原因の一つになるという説があります。

では、100（373K）近くの温度で水を加圧し続けていくとどうなるのでしょうか？実験結果からは、約 2 万 2000 気圧（2.2 GPa）付近で高压氷（VII 相）に転移することが報告されています。このように高压力下の世界では、我々の持っている知識とは異なり“氷を触ると熱い”ことが常識なのかも知れません。また、氷 I 以外の（高压）氷は密度が高く、全て水に“沈む”ことが分かっています。

このように、氷は高压力下で色々な構造をとり比較的低压力下では相図は複雑ですが、およそ 2 万気圧以上では単純になります。氷 I はきわめて隙間の多い構造を持つことが知られていますが（このため密度が小さい）、2 万気圧以上では圧縮される事に伴い、この隙間に別の氷 I が少し角度を変えてすっぽり入りこんでしまう、いわゆる貫入氷構造（氷 VII, VIII）を形成することが知られています。つまり、入れ物としてのホスト構造中に第三者であるゲスト分子が取り込まれるのですが、ホストとゲストは同一の構造を持っているため両者の間に区別がないということです。

では、この貫入氷構造をさらに加圧し続けていくとどのようになるのか？は大変興味のあるところです。氷は水分子同士が水素結合という弱い結合でつながってできており（O - H.....O; ...の部分の水素結合）、一気圧下の氷 I 中では O - H 間の距離は H.....O 間の距離の約半分程度です。圧力が加わると主に水素結合部分の距離（H.....O）が縮まりますので、水素原子（H）の位置は酸素原子（O）と酸素原子（O）の間の中点に徐々に移動し、ついには約 60 万気圧以上で中点位置を占めるようになります。この状態ではもはや水分子という単位でお互いが区別できないこととなります。（分子の原子化現象）この氷を対称氷 X（相図には示していない）と呼んでいます。

このように、温度軸の他に圧力軸も加えることで、本来物質が持っている構造や物性（本当の姿）が明らかになるものと期待されます。実際、地球の内部や広く宇宙まで目を広げれば、このような環境は決して特殊なものではなく普通に存在するものであるとされているのです。ちなみに、氷 VI, VII, VIII 相は太陽系では木星以遠の惑星で主要な星の構造体になっているという研究報告例があります。

ここまで述べたように、氷は比較的結合の角度や長さが圧力などの外部因子により変化しやすい水素結合からできていることから、氷を生成する際の温度・圧力の通り道を工夫するとまた違った構造の氷を発見できることが充分期待されます。この高压力をツ

ールとした実験研究は、我々の研究室の特徴の一つであります。

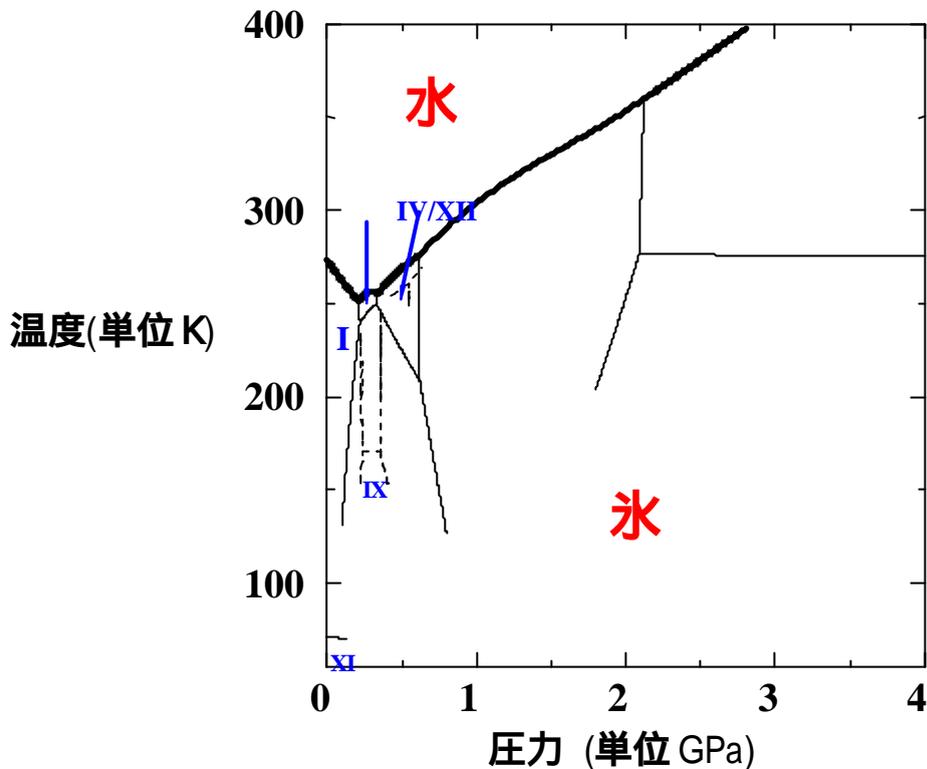


図 2. 氷と水の相図 (状態図)

1 GPa (ギガパスカル) = 1 万気圧、273 K (ケルビン) = 0

3. ダイヤモンドアンビルセル

では、どのようにして一万気圧を大きく超えるような超高圧力を発生するのでしょうか？ 現在このような目的の為に、図 3 の写真のようなダイヤモンドアンビルセル (アンビル = (かじ屋が使う) 金敷き, 金床のような形のもの、セル = 小さな部屋) という大変小型 (2.5 センチ角、高さ 10 センチ程度) の装置を使います。これは、一对のダイヤモンドを対向させて (写真左上の小さな丸い窓からのぞいている部分。写真右は拡大したもの) 試料をその間に挟みこんで加圧する装置です。原理としては、同じ体重の人でも、運動靴よりも女性のハイヒールで足を踏んづけられたときのほうが痛い思いをすることをイメージしてもらおうと良いかも知れません。つまり、発生最大可能圧力はダイヤモンドの先端直径により調節可能ということです。現在では、最高発生 (静的) 圧力は 300 万気圧以上が可能です。余談ですが、高圧実験用のダイヤモンド (天然) はいわゆる宝石等の用途に使われるものと比較して、不純物 (主として窒素、宝石が青白く見えるのは不純物が含まれているせいです。) が極めて少ない物を使用しています。(透明度が高い分、かなり割高ですが、...)

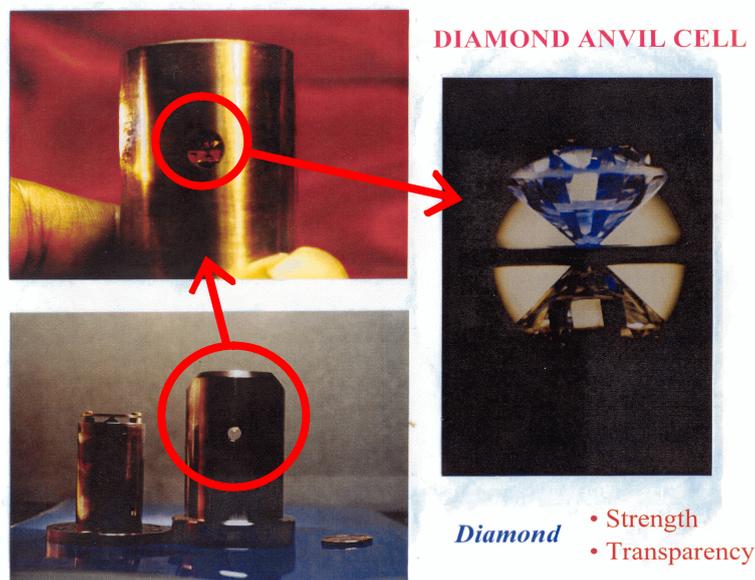


図3. 圧力発生装置（ダイヤモンドアンビルセル）

4. . 最後に

化学というと、いろんな元素記号や複雑な構造式が出てくることをイメージされる方が多いかも知れませんが、 H_2O という非常に単純な分子一つをとっても分からないことだらけだと言えます。我々は、このような物質の多様でありながらときには予想を超えた変化（物理・化学現象）がなぜ起こるのか？に興味を持っています。また、単純にサイエンス的な探求だけでなく、現実の環境や実社会との関連も意識しながら研究を進めています。圧力は温度とともに物質の状態を支配する重要なパラメータであり、……という一文は圧力を可変して研究することの重要性を示す決まり文句として大学の教科書や専門書等にしばしば登場します。実際、温度だけ、あるいは圧力だけを変えた実験からは見られなかったユニークな結果がこれからも得られることが充分期待されます。このことこそが、我々のように高圧力を手段として研究することの醍醐味の一つであると感じています。次はこうしてみたら、ああしてみたらどうなるだろう？と、非常に楽しみながら結果を得る毎日です。氷の相図一つをとってもまだまだ奥が深そうです。さらなる研究の積み重ねが必要でしょう。

本稿が、日常当たり前に感じている事象でも科学の対象になりうることを知り、色々な事になぜだろうと感じて、将来科学的な事柄に興味をいただくようになるきっかけの一つになると幸いです。

（文責：応用化学科 助教授 吉村幸浩）

