

# 過冷却水とその構造

## Supercooled Water and its Structure

横山 晴彦

(横浜市立大学大学院国際総合科学研究科)

### 1 はじめに

水が氷になる温度、すなわち、1気圧下の水の凝固点は $0^{\circ}\text{C}$ であることは誰でも知っている。小学校から高等学校までの理科教育ではそのように教育を受け、水を冷却して行ったとき $0^{\circ}\text{C}$ で凍ると思っている学生が多い。しかし、実験をすれば分かるように、非平衡現象を伴うため、必ずしも教科書通りになるとは限らない。実際に、清浄な容器に入れた水は冷却して行ったとき $0^{\circ}\text{C}$ で簡単に凍らないことが多い。この現象を過冷却といい、そのときの水を過冷却水という。汚れのない試験管に蒸留水などの精製水を少量入れて冷媒中で冷却すると、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下に過冷却することができる。この状態で刺激を加えると、過冷却は終了し、瞬時にシャーベット状の氷が試験管全体にわたって析出し、温度は一挙に $0^{\circ}\text{C}$ に上昇する。これを大学に入学してきて間もない学生に実験して見せると、大抵の学生は大変驚くとともにその現象に興味を抱く。水の凝固点はその一例にすぎないが、教科書に書かれていることは、整理されて明確になっていることがほとんどで、あいまいなことや複雑なこと、説明できないことや説明しにくい現象などについての記述は、教育効率を下げることから意識的に避けられている。それを知らないで学生は教科書の表面的な記述だけを学んでいるのではないかと思われることが多い。既成概念にとらわれず、ときには原点に立ち戻って疑問をもち自ら確認する精神を養い、自然現象の複雑さを感じ取り、自然科学に興味を抱かせる教育が期待される。

話を戻すと、水を過冷却したとき到達できる温度は、冷却速度やその他の条件にも影響を受け、いつも同じ温度になるとは限らない。とくに、十分洗浄していない試験管では、到達可能な過冷却温度は高くなり、 $0^{\circ}\text{C}$ で氷が生成してしまうことが多くなる。低い温度まで過冷却するには、水に含まれる微粒子を除去し、できるだけ少量にして冷却することが必要である。通常、精製水は $-15^{\circ}\text{C}$ 付近まで過冷却可能であり、界面活性剤の存在下で有機溶媒中に水を分散させて生成したエマルジョンの粒子中の水は、 $-38\sim-39^{\circ}\text{C}$ まで過冷却することができる。この温度は実験により到達可能な最低過冷却温度で、均一核生成温度( $T_H$ )と呼ばれる<sup>1,2)</sup>。現実的に到達可能な過冷却温度は、微粒子等の存在や容器壁との接触などによるいわゆる不均一核生成が起こるため $T_H$ より高くなる。いず

れの場合も、氷になるために必要なサイズをもった安定な氷結晶核が生成すると過冷却は終了し氷が形成される。この結晶核生成が起こる確率は、過冷却温度、冷却時間、水の体積に依存し、温度勾配、流れ、振動、微粒子などによりその確率は高くなる。

水は様々な特異的性質をもつ液体である。これは、水分子のサイズが小さく極性が大きいこと、強い水素結合形成ができる酸素原子と水素原子をもつことによる。水分子間の水素結合のネットワークにより構築された1気圧下の氷は、隙間の多い構造をもつことから、融解して液体の水になったとき体積が減少する。体積減少は、液体になった後も4℃まで続き、4℃で水の体積は最小となる（密度が最大になることから、この温度を最大密度温度と呼ぶ）。4℃を越えると、一般の液体と同じように温度が上昇するにつれ体積は増大する。最大密度温度の存在は他の物質ではあまり見られない特異的現象で、氷が解けても液体の水の中に水素結合がかなりの割合で残っていると考えなければ説明がつかない。これは液体の水にも何らかの構造が存在することを示唆しており、とくに、水素結合が発達する低温の過冷却水中ではこの構造はより強められると思われる。液体の水の中に1気圧下の氷結晶と似た構造をもつクラスターが存在するといわれることがある。これが必ずしも正しくないことはX線回折実験の結果を用いて説明する。過冷却水の構造が、結晶核の生成とその構造にどう関係しているかについても大変興味深い。

以下において、まず、水の過冷却可能温度と過冷却水からの氷結晶の析出成長速度に関する簡単な実験とその結果について紹介し、次に、過冷却水のX線回折測定から明らかになったその液体構造について解説する。また、結晶核生成ならびに気体分子を取り込んだガスハイドレート(メタンハイドレートに代表される気体水和物)についても言及する。

## 2 水の過冷却実験

### 2-1 到達可能な水の過冷却温度

超純水製造装置(ミリポア社製)で精製した超純水をきれいに洗浄したガラス試験管に入れて、25℃付近から冷却し、到達できる過冷却温度を調べた結果<sup>3)</sup>を紹介する。

まず、内径12.5 mmの普通の試験管に水を1/3程度入れ冷却したときの結果を図1に示す。実験は繰返し行っているが、冷却槽温度が-7℃までは、すべて、冷却槽温度まで到達(測定点は直線上)しており、-7℃より低温では、冷却槽温度まで到達するときもあれば、途中で過冷却が終わることもある。冷却槽温度が低くなるほど冷却槽温度まで到達する確率は下がり、-14℃以下への到達は見られない。また、冷却槽温度が低くなる

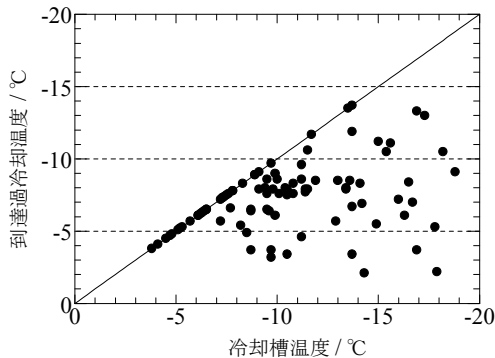


図1 内径 12.5 mm の試験管に入れた超純水を冷却したとき到達した過冷却温度<sup>3)</sup>

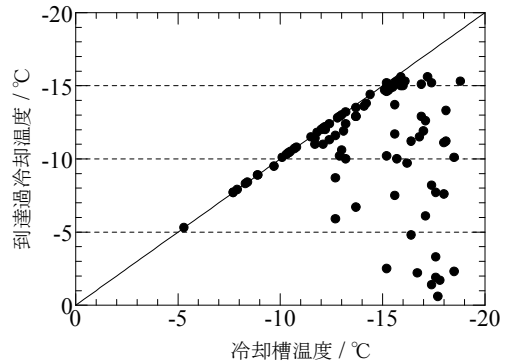


図2 内径 5 mm の試験管に入れた超純水を冷却したとき到達した過冷却温度<sup>3)</sup>

と、高い温度で氷ができてしまうことが多くなる。これは、冷却速度が速まり試験管内で温度勾配による水の対流が激しくなり、器壁との摩擦等の刺激が加わるためと考えられる。つぎに、内径 5 mm のガラス管の片方の端を封じて作った試験管を用いたときの結果を図 2 に示す。この場合は、冷却槽温度が  $-11^{\circ}\text{C}$  より高いときは、すべて、冷却槽温度まで到達している。また、この試験管では  $-15\sim-16^{\circ}\text{C}$  まで過冷却可能であるが、高い温度で氷が生成することも多くなっている。試験管が小さくなり水の体積が減ったため、より安定に過冷却され、到達できる過冷却温度も低くなるということが出来る。

ペットボトル飲料水や水道水はどの程度過冷却可能かを調べるため、内径 7.8mm(外径 10mm)、長さ 90 mm の試験管を用いて実験を行った。その結果、表 1 に示すように、いずれの場合も、 $-14\sim-17^{\circ}\text{C}$  まで過冷却可能であることが分かった。水道水の場合、 $0^{\circ}\text{C}$

表 1 種々の飲料水および超純水に対して到達できた過冷却温度<sup>a)</sup>  
(約10回ずつ実験した結果から温度の低い順に5位までを示す)

水の種類	1位	2位	3位	4位	5位
volvic (フランス)	-16.3	-16.0	-15.4	-15.3	-15.0
天然水(南アルプス)	-16.7	-16.7	-16.0	-14.7	-13.3
evian (フランス)	-16.3	-15.6	-15.5	-15.3	-14.1
はまっ子どうし	-17.1	-15.6	-15.3	-13.7	-13.1
富士山のバナジウム天然水	-14.9	-13.9	-13.5	-13.0	-12.5
クリスタルガイザー(アメリカ)	-14.9	-13.9	-13.0	-12.2	-11.6
水道水(横浜市)	-14.3	-14.2	-13.2	0	0
超純水	-15.0	-14.0	-13.8	-13.2	-13.0

<sup>a)</sup> 試験管(内径7.5 mm、外径10 mm、長さ90 mm)に1/2~1/3まで水を入れ( $20\sim25^{\circ}\text{C}$ )、 $-20^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で冷却

で氷が生成することが多いのは、ペットボトル飲料水や超純水に比べ微粒子が多く含まれ、氷の結晶核が生成しやすいためと思われる。ペットボトル飲料水や水道水には多くの無機イオンが含まれるが、その絶対的濃度は低いため到達できる過冷却温度に影響を及ぼす程度は小さい。このほか調べた水の中で最も低い温度まで過冷却できたのは、Fresenius 社(ドイツ)の精製水(Ampuwa 2 cm<sup>3</sup>アンプル入)で、アンプルごと冷却したところ、-27°Cまで過冷却することができた。

前に述べたように、界面活性剤の存在下で有機溶媒中に水を分散させて生成した直径1μm程度のエマルション粒子の中の水は、-40°C近くまで過冷却されることが、示差走査熱量測定(DSC)で結晶の生成による発熱ピークがこの温度領域に現れることから分かる。また、エマルション粒子中に生成した固体が通常の氷結晶であることは、温度上昇したとき、0°C付近に吸熱ピークが現れることから確認できる。エマルション粒子中の水は、界面活性剤に隣接する部分を除いて純水中と同じ状態であると考えられている。後述の-15°Cより低い温度の過冷却水に対するX線回折測定はエマルションを用いて行った。エマルションの調製方法についてはそこで説明する。このX線回折測定を行ったとき、-30°Cより低い温度では、X線照射後にイメージングプレート(X線検出器)に現れる液体の回折像に混じって、一部のエマルション粒子中で氷結晶が生成したことによるラウエ斑点が見出されることがある。水がエマルション粒子中に閉じ込められ互いに孤立しているため、氷結晶が生成してもそのエマルション粒子内に止まり、他のエマルション粒子へ伝播することはないことを示している。また、-40°C以下に冷却するとすべてのエマルション粒子中の水が結晶化することは、粉末結晶様のX線回折パターンが現れることから分かる。これはDSCによる観測結果と矛盾しない。エマルション粒子中で到達可能な過冷却温度が低下するのは、1個のエマルション粒子に含まれる水の体積が小さいため氷結晶核が生成する確率が低くなることによる。このエマルション粒子中で到達できる過冷却温度-38~-39°Cが均一核生成温度( $T_H$ )に相当する。実験により到達可能な過冷却温度はこの $T_H$ までと考えられる。

R. J. Speedy<sup>2)</sup>は、-38°Cの過冷却温度から高温に至る幅広い温度範囲のモル定圧熱容量( $C_p$ )の測定値を用いて、 $C_p$ を温度の関数として表した。その結果、水が $T_H$ より低い温度に過冷却されるとしたら、 $C_p$ の値は-46°Cで発散すると推測した。図3に、この関数に基づいた液体水の $C_p$ を示す。-38°Cより低い温度領域(破線部分)の $C_p$ はこの関数を用いた補外値に相当する。 $C_p$ の値が発散する温度は singularity point ( $T_s$ )と呼ばれ、1気圧の水の場合、 $T_s = -45 \sim -46^\circ\text{C}$ と考えられている。また、過冷却水の密度データを用いた補外から、 $T_s$ における水の密度はおよそ  $0.92 \text{ g cm}^{-3}$  と、同温度の氷の密度  $0.923 \text{ g}$

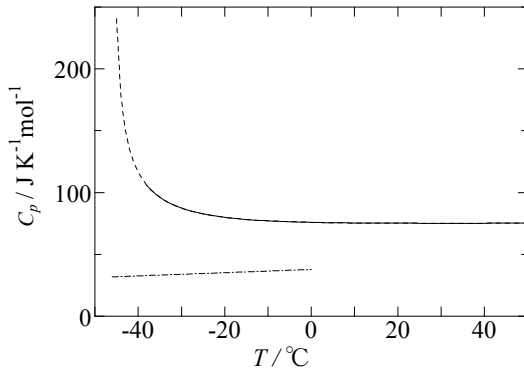


図3 液体の水の定圧熱容量  $C_p$  (実線および破線) と氷の  $C_p$  (一点鎖線)

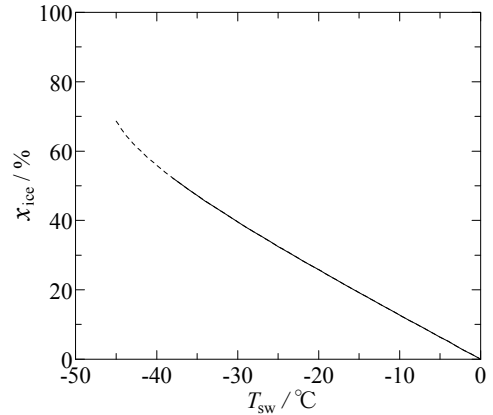


図4 過冷却水が温度  $T_{sw}$  で過冷却が解消されたとき氷となって析出する水の割合  $x_{ice}$

$\text{cm}^{-3}$  に近い値になると推定されている<sup>2)</sup>。

## 2-2 過冷却解消により生成する氷の割合

−10°C付近まで冷却された少量の過冷却水の過冷却状態が終了(過冷却解消)したとき、一瞬のうちに全体が 0°Cのシャーベット状の氷と水の混合物になるのが実験で観測される。このとき、液体の水が氷となって析出する割合 ( $x_{ice}$ ) は、水の融解エンタルピー  $\Delta H_{fus}$  (6.008 kJ mol<sup>-1</sup>) とモル定圧熱容量  $C_p$  を用いて、過冷却解消温度  $T_{sw}$  の関数として見積もることができる。過冷却が解消したとき系の温度は瞬時に 0°Cになることから、この氷が析出する過程を断熱過程と仮定し、1 mol の水が 0°Cから  $T_{sw}$  まで冷却されたときに奪われた熱(エンタルピー変化  $\Delta H_{sw}$ ) は 0°Cで氷が生成して放出される熱に等しいと考えると、 $x_{ice} = -\Delta H_{sw}/\Delta H_{fus}$  と表せる。ここで、 $\Delta H_{sw}$  は  $C_p$  を 0°Cから  $T_{sw}$  まで温度で積分して求めることができる。図4に、見積もられた  $x_{ice}$  を  $T_{sw}$  の関数として百分率で示す。

この結果から、例えば、過冷却解消したとき、−15°Cからは過冷却水の19%、−38°Cからは52%が0°Cの氷になると見積もられる。0°Cの液体水になった部分にも氷の水素結合の45~55%(氷の融解エンタルピー、水の蒸発エンタルピーなどからの推定)<sup>4)</sup>に相当する水素結合が存在すると仮定すると、−15°Cの過冷却水では水の55~64%、−38°Cでは73~79%が0°Cの氷と同等の水素結合を行っている(残りは水素結合していない)と見なすことができる。これほど水素結合が発達しているにも関わらず過冷却状態が維持されることは、過冷却水中の水素結合構造が氷様構造ではないこと、また、核生成に必要なサイズの  $I_h$  構造をもつ氷結晶核が生成しにくいことを示唆している。これは、「水はむしろ他の分子性液体に比べ過冷却されにくい液体の部類に入る」<sup>1)</sup>といわれているこ

と一見矛盾するように思われる。過冷却水中にどのような水素結合構造が形成され、結晶核生成とどう関係しているか大変興味深い。

### 2-3 過冷却水から析出する氷の成長速度

ある程度の温度まで冷却された試験管中の水が過冷却解消したとき、瞬時に全体がシャーベット状になることは既に述べた。このとき析出する多結晶氷の成長速度がどの程度速いかを知るため、図5に示されるような長さ3 m、内径3 mm(断面積:  $0.071 \text{ cm}^2$ )のガスクロマトグラフ用ガラスカラムを用いてその成長速度を測定した。

このカラムを正立させ、刻線位置まで超純水を満たし(水の体積:  $21.2 \text{ cm}^3$ )、片方の入口からサーミスタ温度計をセンサー部が刻線の少し下まで来るように挿入した後、カラムを冷却恒温槽(冷媒にアルコールを使用)に入れ、刻線位置の少し上まで冷媒に浸し冷却した。恒温槽の温度は目標温度( $T_{sw}$ )より少し低めに設定し、過冷却水の温度が  $T_{sw}$  になったところで、温度計センサー部を少し動かすことにより刺激を加えその箇所

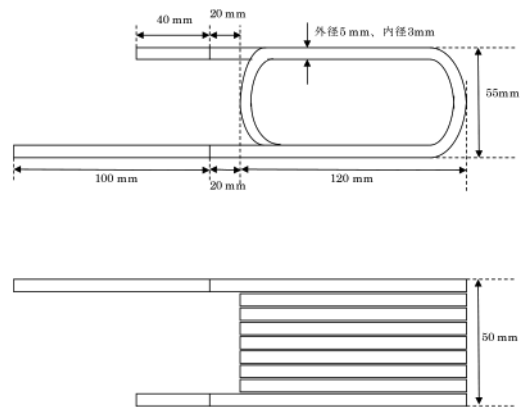


図5 氷結晶の成長速度測定に用いられたガスクロマトグラフ用ガラスカラム: ジーエルサイエンス FE-13、長さ3 m(内径3 mm、外径5 mm)の9回巻蛇管。横にしたときの図で、上は正面図、下は側面図に相当する。

所に氷結晶を析出させた。この結晶の析出をきっかけに多結晶氷の成長が始まり、カラムの中を走るように氷が析出し続ける。この析出先端部がカラムの出口近くにあるもう一つの刻線を通するまでに要する時間を計測して、多結晶氷の成長速度を求めた。析出先端部の位置は、結晶が析出した箇所の透明度が低下することから、目視により確認することができる。

図6に、過冷却解消温度  $T_{sw}$  に対して多結晶氷の先端部がカラム中3 m進むに要した時間を示し、図7にその成長速度を示す。成長速度( $v$ )は、実線(図7)で示されるように、 $T_{sw}$  の3次関数 ( $v = aT_{sw} + bT_{sw}^2 + cT_{sw}^3$ ;  $a = -1.539 \times 10^{-3}$ ,  $b = 3.554 \times 10^{-4}$ ,  $c = -3.651 \times 10^{-5}$ )として表すことができる。多結晶氷の成長速度は  $T_{sw}$  の低下とともに急速に速くなる。

断熱条件下で過冷却解消により結晶が析出するとき、水分子間で熱のやり取りが行われる。すなわち、結晶中に取り込まれた水分子が放出する熱は生成した氷と残された液

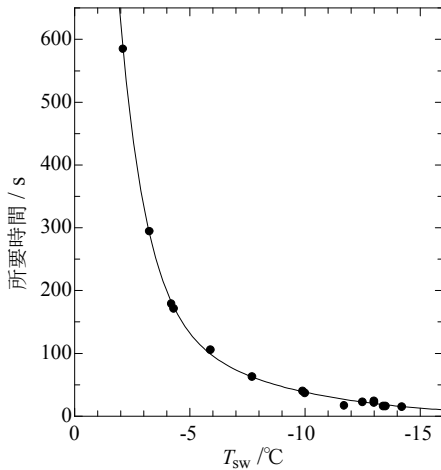


図6 過冷却解消温度  $T_{sw}$  で析出した多結晶氷の先端部が 3 m 進むに要した時間

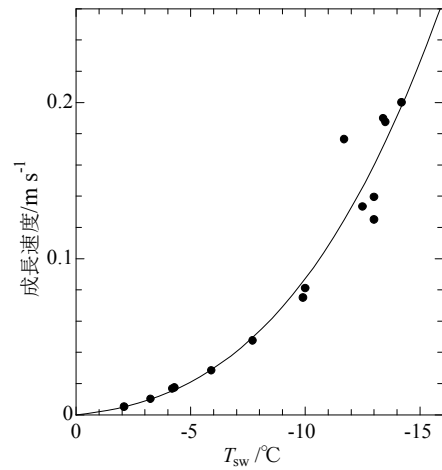


図7 過冷却解消温度  $T_{sw}$  で析出した多結晶氷の成長速度

体水分子に与えられ、その付近は  $0^\circ\text{C}$  の氷と液体の水の混合物になる。このことを仮定して、生成した氷の割合を 2-2 で述べた方法で求め、Speedy による熱力学データ<sup>2)</sup>から、 $T_{sw}$  (過冷却水)  $\rightarrow 0^\circ\text{C}$  (氷と水の混合物) の状態変化に対するギブズ自由エネルギー変化  $\Delta_t G$  を見積もった。一例を示すと、 $\Delta_t G / \text{kJ mol}^{-1} = -0.92$  ( $T_{sw} = -15^\circ\text{C}$ )、 $-1.50$  ( $T_{sw} = -25^\circ\text{C}$ )、 $-2.19$  ( $T_{sw} = -38^\circ\text{C}$ ) となる。これから、 $T_{sw}$  が低いほど過冷却解消により大きな安定化 ( $\Delta_t G$  がより大きな負の値となる) がもたらされることが分かる。これは、非平衡状態が著しくなることによる。また、図 8 のように、 $\Delta_t G$  と多結晶氷の成長速度との間の log-log プロットには良い直線関係が成立する。

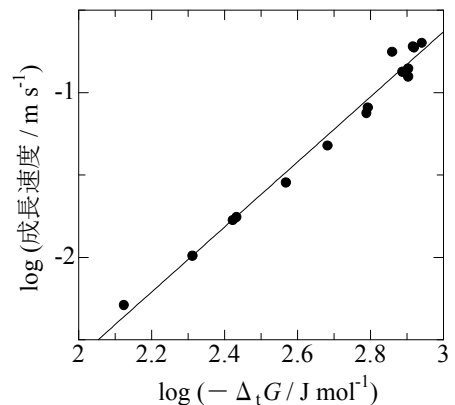


図8 多結晶氷の成長速度と  $\Delta_t G$  の関係

### 3 過冷却温度までの水の液体構造

液体は凝縮系であっても分子の並進運動により乱雑さが大きいことから、明確な構造をもたないように思われがちである。しかし、分子には形や大きさがあるため、隣接分子までの距離や接触可能な分子数には一定の制約がある。分子間に水素結合が働く場合には、更にその制約は大きくなり、何らかの近距離構造が形成されることがある。しかし、液体分子はピコ秒 ( $10^{-12}$  秒) オーダーで位置を変えるためその構造の寿命は短い。短

寿命構造を単独に観測するのは実験的に難しいが、数多くの短寿命構造が生成消滅を繰り返しているため、その平均構造はX線回折法などにより観測することができる。

X線回折法を用いた水の構造に関する研究は古くから行われており、1個の水分子が4個の水分子と水素結合したペンタマーの正四面体構造が存在すると考えられている。更に、複数の正四面体構造間で頂点分子が水素結合して形成された6員環構造も存在すると言われることがある。これらは、1気圧下の氷の構造(I<sub>h</sub>構造)からの類推によるところが大きく、実験的に確証が取れているとはいえない。液体の水は物質との接触において様々な描像を示すことや水素結合構造の多様性を考慮すれば、水の液体構造を再検討する必要がある。例えば、メタンハイドレートのような気体水和物では、正五角形や正12面体など氷の結晶構造には全くない水素結合構造が存在する。液体の水の中の水素結合は温度低下に伴い強まるため、過冷却水の構造を調べることにより水の構造に関する新たな知見が得られることが期待される。均一核生成の問題についても有用な情報もたらされる可能性がある。以下では、X線回折法により得られた水の構造、とくに、過冷却水の構造を中心に述べる。

### 3-1 水のX線回折測定

X線回折測定には、イメージングプレート(IP) (200 mm × 400 mm) 二次元X線検出器(カメラ長 150 mm)、回転対陰極X線(MoK<sub>α</sub>線, 波長 $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )発生装置を装備したリガク製迅速溶液X線回折装置(図9)<sup>5)</sup>を用いた。測定は、直径約2 mmの液体試料用キャピラリセル(X線回折用石英ガラスキャピラリを加工したセルで、同じ状態で繰り返し使用できるため、セルによる散乱誤差を小さくできる)<sup>5)</sup>に注入した超純水あるいはエマルジョン試料に約30分間X線(光束直径1 mm)を照射して行った。温度コントロールは、液体窒素を気化させ温度制御した窒素ガス(室温より高い温度では加熱空気)をキャピラリセルの軸方向から吹き付けて行った。散乱強度は、セルによる吸収・散乱と空気散乱を補正した後、試料による吸収・偏光補

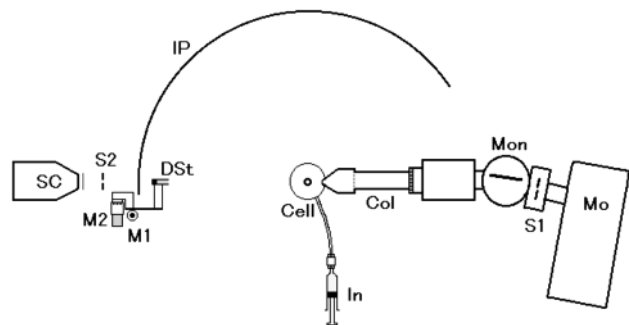


図9 迅速溶液X線回折装置の概略図<sup>5)</sup>

Mo : 回転対陰極X線源 (Moターゲット)、Mon : モノクロメータ、Col : コリメータ、Cell : キャピラリセル、In : 液体試料注入器、DSt : ダイレクトビームストッパー、IP : イメージングプレート、S1,S2 : スリット、M1,M2 : マイクロメータ、SC : シンチレーションカウンタ

ピラリを加工したセルで、同じ状態で繰り返し使用できるため、セルによる散乱誤差を小さくできる)<sup>5)</sup>に注入した超純水あるいはエマルジョン試料に約30分間X線(光束直径1 mm)を照射して行った。温度コントロールは、液体窒素を気化させ温度制御した窒素ガス(室温より高い温度では加熱空気)をキャピラリセルの軸方向から吹き付けて行った。散乱強度は、セルによる吸収・散乱と空気散乱を補正した後、試料による吸収・偏光補



正を行い、散乱角  $2\theta = 1.6 \sim 130^\circ$  ( $s = 4\pi \sin\theta/\lambda = 0.25 \sim 16.0 \text{ \AA}^{-1}$ ) 領域について  $0.2^\circ$  間隔でデータ収集し、KURVLR プログラム<sup>5)</sup>を用いて構造因子  $i(s)$ を求め、フーリエ変換により動径分布関数を導いた。フーリエ変換の補正関数中の減衰因子は  $0.01 \text{ \AA}^2$  とし、シャーピング因子には全て酸素原子の原子散乱因子を用いた。動径分布関数  $D(r)$ は、主として平均電子密度分布からの差  $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$  (RDF と略記) として表した。単位体積(化学量論体積)は水分子を平均 1 個含む体積  $30.0 \text{ \AA}^3$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )とおいた。

過冷却温度の  $-15^\circ\text{C}$  から高温の  $95^\circ\text{C}$  での測定に対しては超純水を用い、 $-15^\circ\text{C}$  より低温 ( $-35^\circ\text{C}$  まで) の過冷却水についてはエマルションを用いて測定を行った。エマルションは、界面活性剤 Span 65 (Sorbitan tristearate) (SIGMA Chem. Co.) を少量溶かしたメチルシクロヘキサン ( $\text{MeC}_6\text{H}_{11}$ ) と超純水を、体積比 (水 :  $\text{MeC}_6\text{H}_{11}$ ) で 1 : 1 ( $\text{H}_2\text{O}:55.2\text{wt}\%$ ,  $\text{M}_2\text{C}_6\text{H}_{11}:41.2\text{wt}\%$ , Span 65:3.6wt%) あるいは 1.7 : 1 ( $\text{H}_2\text{O}:66.7\text{wt}\%$ ,  $\text{M}_2\text{C}_6\text{H}_{11}:29.8\text{wt}\%$ , Span 65:3.5wt%) で混合し、高速回転攪拌器で攪拌し調製した。エマルションに対する RDF には水以外の有機物の寄与が含まれるため、以下に述べる方法でその除去を行った。まず、 $-10^\circ\text{C}$  および  $0^\circ\text{C}$  に対して得られた RDF から、エマルション中に含まれる水の RDF 部分が同じ温度の純水の RDF と同じであると仮定し、その水の分量だけ差し引き有機物部分の  $\text{RDF}_{\text{org}}$  を求めた。得られた  $\text{RDF}_{\text{org}}$  には温度依存性がなかったことから、 $-10^\circ\text{C}$  での  $\text{RDF}_{\text{org}}$  が  $-20^\circ\text{C}$  以下でも変化しないと仮定し、観測された RDF から  $\text{RDF}_{\text{org}}$  を差引くことによりエマルション中の過冷却水の RDF を求めた。

### 3-2 水の X 線散乱強度

X 線は原子がもつ電子により散乱され、散乱 X 線の干渉により回折像が現れる。 $-15 \sim 95^\circ\text{C}$  における水の X 線回折像から散乱角-散乱強度データを求め通常の処理を行って得られた干渉性散乱強度を散乱ベクトル

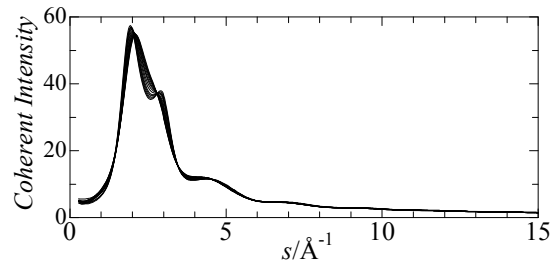


図 10  $-15 \sim 95^\circ\text{C}$  における純水の干渉性散乱強度  
10°C 間隔で、5°C 以下は 5°C 間隔

$s$  に対して図 10 に示し、導かれた構造因子  $i(s)$  を  $si(s)$  曲線として図 11 に示す。温度による  $si(s)$  の変化は連続的であるが、 $s=2 \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$  に顕著な変化が見られる。高温での  $2.23 \text{ \AA}^{-1}$  のピーク ( $\sim 2.8 \text{ \AA}^{-1}$  にシヨルダール) は、温度低下に伴い分裂し、 $-15^\circ\text{C}$  では  $1.98 \text{ \AA}^{-1}$  と  $2.97 \text{ \AA}^{-1}$  の 2 つの鋭い独立したピークとなる。 $si(s)$  の過冷却温度までの連続的な変化は、液体水の密度、定圧熱容量、圧縮率、粘性率などが連続的に変化することと類似している。これは、温度による液体水の構造変化が連続的であることを示唆している。

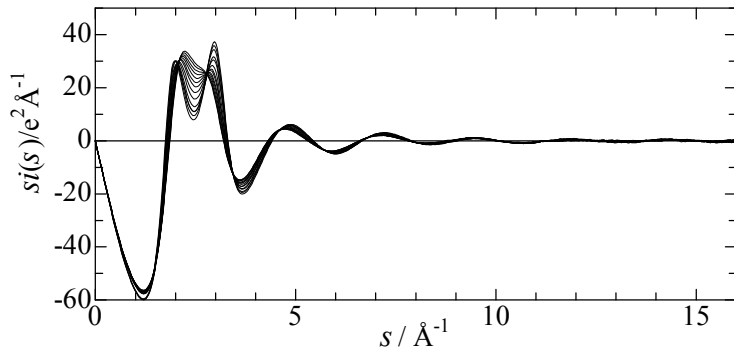


図 11 -15~95°Cにおける純水の  $si(s)$ . 10°C間隔で5°C以下は5°C間隔

### 3-3 水の動径分布関数(RDF)

動径分布関数(RDF)は、 $si(s)$ データをフーリエ変換して得られる。図 12 に、全ての観測温度に対して、原子間距離 ( $r$ ) 15Å までの RDF を  $D(r)-4\pi r^2\rho_0$  として示す。この RDF は、分子構造も液体構造も全くないとしたときの平均電子密度分布 ( $4\pi r^2\rho_0$ ) からのずれに相当する。得られた RDF には幾つかのピークが存在し、温度により大きく変化していることが分かる。RDF に現れたピークは、水分子の酸素原子間の相互作用によるものである。水素原子は電子 1 個しかなく X 線散乱強度が弱いため、RDF には明確なピークとして現れない。また、酸素原子は水分子のほぼ中心に位置することから、RDF における酸素原子間相互作用は水分子間相互作用に相当すると考えることができる。

図 12 の 2.8~2.9 Å のシャープなピーク(ピーク 1)は、互いに接触した最近接水分子間の相互作用に帰せられ、~4.5 Å のピーク(ピーク 2)は、水素結合で連結している 3 個の水分子

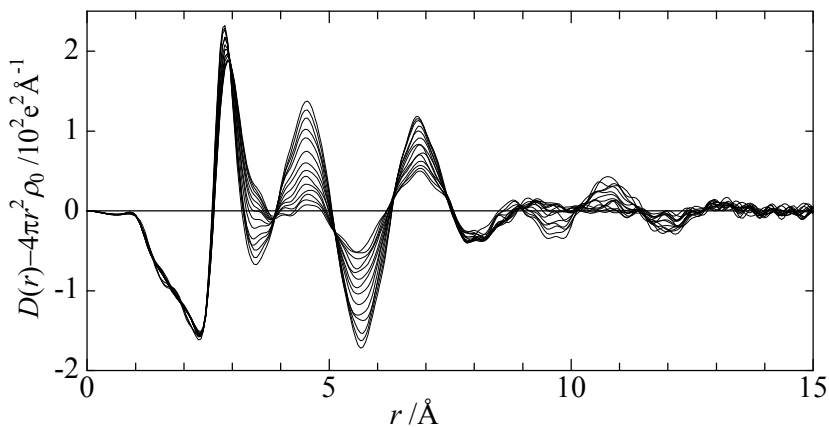


図 12 -15~95°Cの純水の動径分布関数(RDF). 10°C間隔(5°C以下は5°C間隔)で、ピークの高さ・谷の深さは温度低下に従い増大している。

子のうち直接水素結合していない水分子間の相互作用によるものであり、ピーク 2 の高さは水素結合の強さ(発達度)の指標となる。6.8~6.9 Å のピーク(ピーク 3)は水素結合で構築されたネットワーク構造によるもので、幾つかの水分子間相互作用が含まれる。

図 13 に、4 種類の温度における RDF を抜粋して個別に示す。-15°C の過冷却水の RDF には、5 つのピーク(2.83, 4.54, 6.82, 8.8, 10.8 Å)が存在する。~8.8 Å と~10.8 Å のピークは、これまで知られていなかったピークである。~10.8 Å のピークは、25°C でも僅かに存在するよう見え、温度が低下するにつれ強まっている(図 12、図 13)。ピーク 1 の距離  $r$  は、温度低下に伴い、2.91 Å (95°C)、2.87 Å (25°C)、2.85 Å (0°C)、2.83 Å (-15°C)と減少し、最近接水分子間距離が短くなることを示している。温度によるピーク 2 の高さの変化は、低温での水素結合の著しい発達を示唆している。ピーク 2 は 95°C では不明瞭になっているが、水素結合ネットワークの存在を示すピーク 3 は消えていない。これは、 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  の水素結合角が多様化していることを意味する。次項では、-15°C の過冷却水の RDF に対する解析を行い、液体の水、とくに過冷却された水の中にどのような水素結合ネットワーク構造が構築されているかについて述べる。

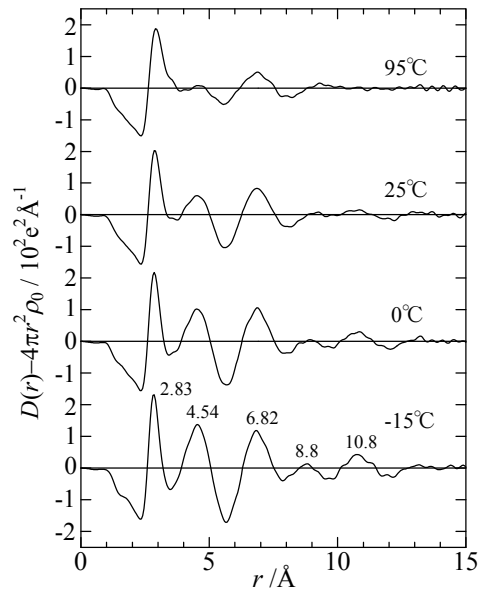


図 13 代表的温度における水の動径分布関数(RDF)

### 3-4 -15°Cの過冷却温度までの水の構造<sup>6)</sup>

最初に、過冷却水中に氷構造に類似した構造が存在するかどうかを RDF の解析により検証する。図 14 に示されるように、1 気圧下の氷の構造( $\text{I}_h$  構造)は、水分子間の水素結合で形成された正四面体構造が基本単位となって構築され、椅子型と舟型の 6 員環構造が存在する。図 15 に、エマルション粒子中に生成した -50°C の氷( $\text{I}_h$ ) の RDF を、-15°C の過冷却水の RDF と比較して示す。氷  $\text{I}_h$  の RDF には、~10.8 Å に対応するピークは存在しなく、むしろその距離に谷が存在する。また、ピーク 3 (6.8~6.9 Å) 近傍は全体的に深く落ち込んでいる。その他の部分についても一致が悪いことから、-15°C の過冷却水中に形成されている水素結合ネットワークは、氷構造のそれとは異なると考えられる。

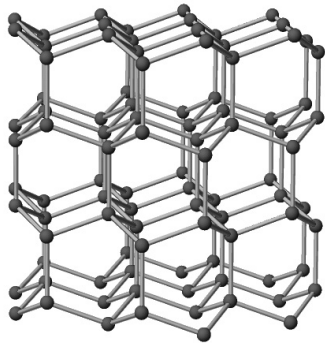


図 14 氷  $I_h$  構造.

六方晶構造：それぞれの水分子は 4 個の水分子(正四面体の各頂点に位置する)と水素結合。椅子型、舟型の 6 員環をもつ。

●は酸素原子(水素原子は省略)

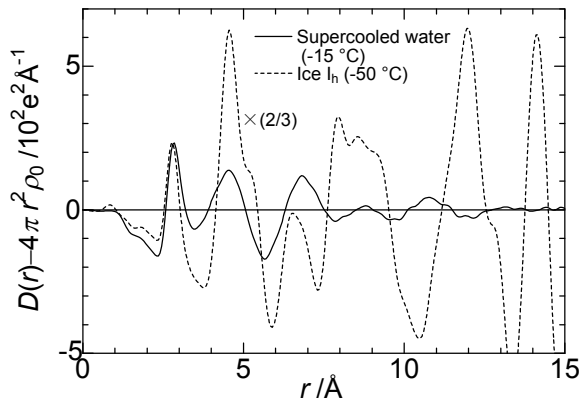


図 15  $-15^{\circ}\text{C}$ の過冷却水の RDF(実線)と $-50^{\circ}\text{C}$ の氷結晶( $I_h$ 構造)の RDF(破線)の比較

図 14 に示される構造をもった 96 分子から成る水分子クラスターや、A.H.Narten ら<sup>7)</sup>が提唱する貫入モデル( $I_h$  構造の隙間に水素結合していない水分子が入り込んだ水構造モデル)を仮定しても実測の RDF を全く説明することはできなかった。

次に、「過冷却水中でクラスレート様構造(5 員環の正五角形水素結合構造を基本単位にもつ)が形成されている」という主張<sup>8)</sup>があることを考慮し、正 12 面体水素結合構造(20 個の水分子で構成され、12 の正五角形面から成る)をもつクラスレート様のクラスターを仮定し、その理論動径分布関数  $D(r)$  を求めた。図 16 に示されるように、クラスターとして正 12 面体の会合体(B~E)を仮定したとき、実測 RDF の $\sim 10.8 \text{ \AA}$ のピークに近い  $10.6 \sim 10.9 \text{ \AA}$  にピークが現れ、構造 C~E では実測の $\sim 8.8 \text{ \AA}$ に近い  $8.9 \sim 9.0 \text{ \AA}$  にもピークが現れる。ピーク 2、ピーク 3 に対しても対応する理論ピークが存在する。これらの結果は低温の液体の水の中にこの種のクラスレート様構造が形成されている可能性を示唆する。実測の RDF には、クラスター内の相互作用だけでなく、周辺の水分子との相互作用やバルク水中の水分子間相互作用など、液体全体の構造が反映されることを考慮し、クラスレート構造をもつガスハイドレートの結晶構造から類推した水構造モデルを仮定して理論計算を行い、過冷却水の RDF を説明できるかどうかを調べた。

図 16 に示される正 12 面体の会合体構造(B~E)を含む水素結合ネットワーク構造をもつ代表的物質にガスハイドレート結晶がある。図 17 に、その I 型構造と II 型構造を示す。メタンハイドレートは I 型構造をとり、メタン分子は多面体ケージ中に存在する。I 型構造には、2 つの正六角形面をもつ 14 面体も存在し、図 16 の B に相当する会合構造も含

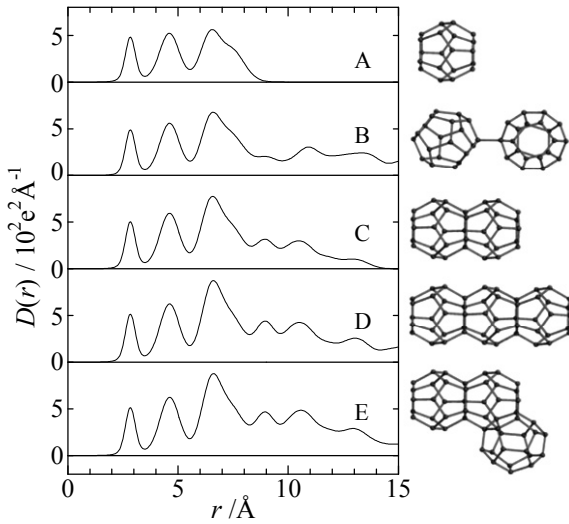


図 16 種々の正 12 面体水素結合クラスター(A~E) に対する理論動径分布関数  $D(r)$ . 最近接水分子間相互作用は  $2.82 \text{ \AA}$ 、根平均二乗変位( $\sigma$ ) は  $\sigma = 0.16 \text{ \AA}$  とし、その他の相互作用に対しては  $\sigma = 0.4 \text{ \AA}$  とした.

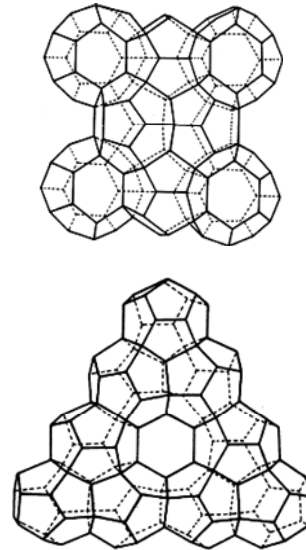


図 17 ガスハイドレートの結晶構造における水素結合ネットワーク<sup>9)</sup>. 上: I 型構造 下: II 型構造

まれる。単位格子当たり水分子 46 個、正 12 面体 2 個、14 面体 6 個が含まれる。単位格子の立方体中心に正 12 面体が位置し、各頂点に位置する 8 個の正 12 面体と水素結合で結ばれ、また、立方体の各面に 2 個ずつ存在する合計 12 個の水分子とも水素結合している。後者の水分子間の距離は、少し長く、正 12 面体内および正 12 面体間で水素結合している水分子間の距離の 1.069 倍である。一方、II 型構造には、図 16 の C~E の会合構造が含まれ、4 つの正六角形面をもつ 16 面体も存在する。その単位格子は I 型構造の場合より大きく、水分子 136 個、正 12 面体 16 個、14 面体 8 個が含まれる。

L. Pauling<sup>10)</sup>は、水の基本構造として I 型構造を仮定し、正 12 面体と 14 面体ケージの中心に水素結合に与らない水分子を 1 個ずつ配置した水構造モデル(図 18A)を提出した。まず、Pauling モデルに基づいて行った理論計算について説明する。最近接水分子間距離を  $2.82 \text{ \AA}$  ( $-15^\circ\text{C}$  の  $D(r)$  のピーク解析による値)、その根

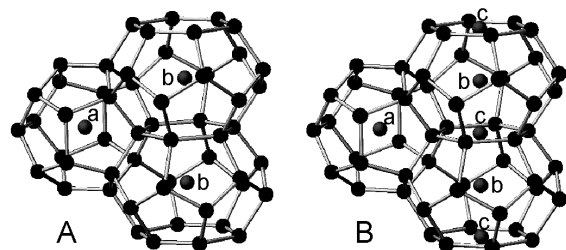


図 18 ガスハイドレート I 型構造に基づく水構造モデル. A: Pauling モデル, B: 改良モデル. a, b, c: 多面体ケージ中の非水素結合水分子.

平均二乗変位(rms)を $\sigma = 0.11 \text{ \AA}$ 、その他の水分子間相互作用は $\sigma = 0.6 \text{ \AA}$ とし、各水分子の座標はI型構造に完全に従うと仮定して理論計算を行った。得られた理論動径分布関数(RDF)は、図19に示されるように、必ずしも十分とは言えないが、過冷却水のRDFのピーク位置をほぼ再現することができる。

Paulingモデルでは、単位格子(最近接水分子間距離が $2.82 \text{ \AA}$ のとき、一辺が $12.38 \text{ \AA}$ の立方体)当たりの水分子は54個であることから、水の密度は $0.851 \text{ g cm}^{-3}$ と非現実的な値になる( $-15^\circ\text{C}$ の過冷却水の密度 $\rho$ は $0.996 \text{ g cm}^{-3}$ )。これを改善するため、図18Bに示すように、14面体を構成する正六角形の中央に1個ずつ水分子を追加した改良モデルを設定した。単位格子当たりの水分子は60個となり、水の密度は $0.946 \text{ g cm}^{-3}$ と改善される。最近接水分子間距離を $2.82 \text{ \AA}$ 、rmsは $\sigma = 0.11 \text{ \AA}$  ( $r = 2.82 \text{ \AA}$ ),  $0.35 \text{ \AA}$  ( $2.82 < r \leq 3.10 \text{ \AA}$ ),  $0.60 \text{ \AA}$  ( $r > 3.10 \text{ \AA}$ )として理論計算を行った。

図20に示されるように、得られた理論RDFはPaulingモデルの場合(図19)より改善され、RDF(下部破線)の各ピークの位置は、 $-15^\circ\text{C}$ の過冷却水のRDFの各ピークの位置と非常に良く一致する。一方、ピークの高さや谷の深さについては、距離 $r$ の増大とともに実測RDFと理論RDFの間で開きが拡大している。実際の液体中では距離が増すにつれ水分子の動きによる位置の不確かさが大きくなる(位置の相関性が低くな

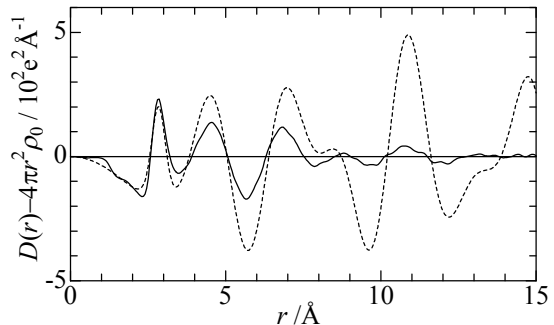


図19 Paulingの水構造モデルに基づいた理論計算によるRDF(破線)と $-15^\circ\text{C}$ の過冷却水のRDF(実線). 理論計算では、最近接水分子間相互作用は、 $r = 2.82 \text{ \AA}$ 、 $\sigma = 0.11 \text{ \AA}$ とし、その他の相互作用に対しては $\sigma = 0.6 \text{ \AA}$ とした。

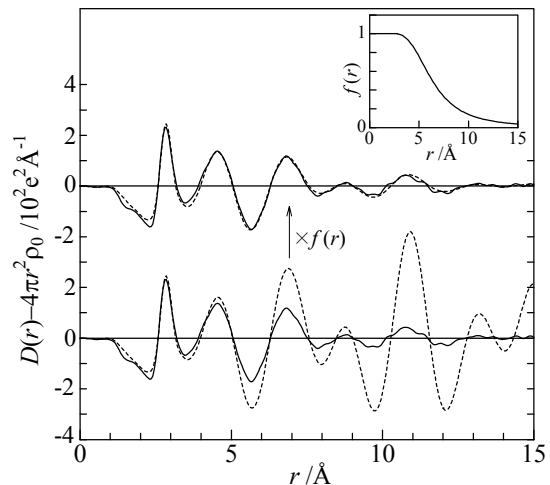


図20 過冷却水( $-15^\circ\text{C}$ )のRDF(実線)と、改良Paulingモデルによる理論RDF(下部破線)および減衰関数 $f(r)$ を掛けた理論RDF(上部破線)との比較. 挿入図は $f(r)$ を示し、 $r > 2.82 \text{ \AA}$ のとき、 $f(r) = (1 + ar + br^2 + cr^3)^{-1}$  ( $a = 0.07677$ ,  $b = -0.05905$ ,  $c = 0.01129$ )、 $r \leq 2.82 \text{ \AA}$ のとき $f(r) = 1$ 。

る)ため、RDF に現れる構造は距離とともに減衰する。理論計算では、計算の複雑化や任意性を避けるため、3.1 Å より距離の長い水分子間相互作用に対して rms を一定( $\sigma = 0.60$  Å)にしたことがこのようなずれをもたらしたと考えられる。図 20 の挿入図に示される距離とともに単調減少する減衰関数を仮定すると、図 20 の上部に示されるように、実測の RDF とほとんど完全に一致する。

過冷却水の RDF の $\sim 10.8$  Å のピークの距離は、I 型構造中の隣接する正 12 面体の中心間距離 $\sim 10.7$  Å に非常に近い。図 20 の理論 RDF に現れた $\sim 10.9$  Å のピークは、図 16 の B の会合構造に対する理論  $D(r)$  にも存在することから、隣接正 12 面体間の水分子間相互作用が主として反映されていると考えられる。

II 型構造の場合には、その骨格水分子(単位格子当たり 136 個)に加えて、正 12 面体と 16 面体ケージの中心に 1 個ずつ、16 面体の正六角形面の中央に 1 個ずつ水分子を置いた水構造モデルを設定し理論計算を行った。単位格子(最近接水分子間距離が 2.82 Å のとき、一辺が 17.51 Å の立方体)当たりの水分子は 176 個で、水の密度は  $0.981 \text{ g cm}^{-3}$  となる。

骨格の水分子の座標は、II 型構造をもつ硫化水素・テトラヒドロフラン水和物( $16\text{H}_2\text{S}\cdot 8\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot 136\text{H}_2\text{O}$ )の結晶座標<sup>11)</sup>を、最近接水分子間距離が平均 2.82 Å になるように座標を換算して用いた。図 21 に、得られた理論 RDF を示す( $\sigma$  値には改良 Pauling モデルの場合と同様の値を用いた)。この場合も、理論 RDF に現れたピークは過冷却水の RDF のピーク位置を良く再現できる。

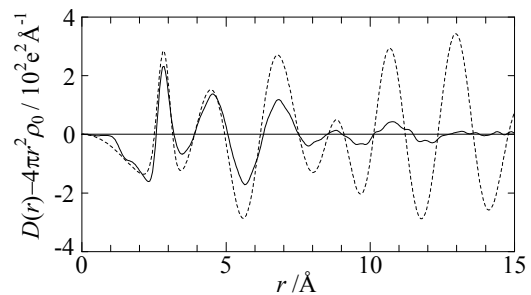


図 21 過冷却水( $-15^\circ\text{C}$ )の RDF(実線)とガスハイドレート II 型構造を仮定した水構造モデルに基づいた理論 RDF(破線)の比較

以上の結果をまとめると、過冷却水の RDF は氷様構造では説明できなく、I 型あるいは II 型のガスハイドレート様構造を仮定することにより良く説明することができることが分かった。これらの構造における共通点から、過冷却水中に、水素結合で形成された 5 個の水分子から成る正五角形を基本とする正 12 面体構造等の多面体構造とその会合構造をもつクラスレート様構造が形成されているということが言える。

過冷却水の構造についての結果を考慮して、より高い温度における水の構造について考察する。 $\sim 10.8$  Å のピークは、図 12 あるいは図 13 において、 $25^\circ\text{C}$  付近でも僅かにその存在が認められる。 $-15^\circ\text{C}$  の過冷却水の RDF に現れた各ピークとその位置は、 $25^\circ\text{C}$  においても本質的には変わっていない。このことから、 $25^\circ\text{C}$  付近でも水の中にはクラスレ

一様構造が含まれ、正 12 面体の会合構造も存在していると言うことができる。一方、もっと広い温度範囲で見たとき、奇異な点がある。温度を下げて行ったとき、 $\sim 10.8 \text{ \AA}$  のピークはピーク 2 ( $\sim 4.5 \text{ \AA}$ ) の成長に伴い成長するが、ピーク 3 ( $6.8 \sim 6.9 \text{ \AA}$ ) の変化の程度は小さい。また、ピーク 3 は、ピーク 2 が不明瞭になる  $95^\circ\text{C}$  においても明確に存在する。高温でピーク 2 が不明瞭になるのは、水素結合の結合角が熱運動により多様化するためと考えられるが、ピーク 3 が明確であることは、この状態においても水の中に何らかのネットワーク構造が存在することを示唆する。実測の RDF におけるピーク 3 は、図 16 の A に示される正 12 面体モノマーの理論動径分布関数に現れた 3 番目のピークに相当するとすれば、高温でも正 12 面体構造が消滅しないで残っていると考える必要がある。この場合、温度が高く水分子の熱運動が盛んなため、正五角形も正 12 面体も構造的にかなり歪んでいることが考えられる。

ここで、誤解を招かないよう断わりをしておきたい。水分子は並進運動しているため水素結合構造の寿命は非常に短く、正 12 面体や会合体等の構造も必ずしも完全なものとは言えない。液体中のあちこちでこれらの構造の断片に相当する様々な部分構造が生成消滅を繰り返しており、それらの部分構造の重ね合わせも RDF に反映される。結晶構造から類推した水構造モデルにおける水分子の座標は、並進運動している水分子の平均位置を表すのに使用され、決して結晶中のようにその位置を固定して考えてはいない。正五角形構造や正 12 面体等の多面体構造とその会合構造等の言葉も液体中の平均構造の意味として用いている。これらは以下の記述においても同様である。

### 3-5 $-35^\circ\text{C}$ 付近の過冷却水の構造

$-15^\circ\text{C}$  より低い温度の過冷却水については、エマルションを用いて X 線回折測定を行い、その粒子中の過冷却水の RDF を求めた<sup>12)</sup>。図 22 に、 $0 \sim -35^\circ\text{C}$  におけるエマルションの散乱強度を示す。いずれの場合も、エマルションを構成している有機物によるピークが  $s = 1.22 \text{ \AA}^{-1}$  付近に現れるが、強度も含め温度依存性はほとんどないことから、有機物部分の構造の変化はないと見なして有機物部分の  $\text{RDF}_{\text{org}}$  を求め、

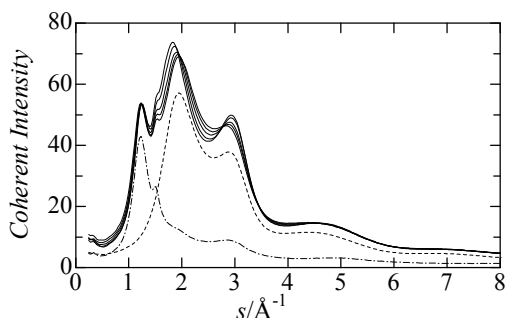


図 22 エマルション ( $\text{H}_2\text{O} : \text{MeC}_6\text{H}_{11} = 1.7:1$ ) の干渉性散乱強度  
 実線： $0, -10, -20, -30, -35^\circ\text{C}$  のエマルション  
 破線： $-10^\circ\text{C}$  の純水  
 一点鎖線：有機物部分



これを各温度の RDF から差し引き、 $-35^{\circ}\text{C}$ までの過冷却水の RDF を求めた。

図 23 に、エマルションの測定から得られた $-35^{\circ}\text{C}$ までの結果の一部を示す。ピーク 2 は依然として温度低下とともに強まっていることから、水素結合が益々発達していることは明らかである。その割には、 $\sim 10.8 \text{ \AA}$

のピークの成長が小さいように見える。最も大きな特徴は、ピーク 3 ( $6.8\sim 6.9 \text{ \AA}$ ) の高さが $-20^{\circ}\text{C}$ 以下でほとんど変わっていないこと、 $8\sim 9 \text{ \AA}$  領域の状態が大きく変動し、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で  $8.5\sim 8.8 \text{ \AA}$  のピークが急成長していることである。また、 $3.4\sim 3.5 \text{ \AA}$ 、 $5.6\sim 5.7 \text{ \AA}$ 、 $9.6\sim 9.7 \text{ \AA}$  に極小をもつ谷が温度低下とともに深くなるのに対し、 $\sim 8 \text{ \AA}$  の谷は短距離方向にシフトし、 $\sim 12 \text{ \AA}$  の谷はほとんど変化していないことも特徴的である。図 24 に、測定を行った全温度領域 ( $95^{\circ}\text{C}$ から $-35^{\circ}\text{C}$ まで)における各ピークの高さや谷の深さの温度による変化を示す。

上で述べたことは、この図からも明らかである。

$-15^{\circ}\text{C}$ 以下でも温度が低下するにつれて、 $\sim 10.8 \text{ \AA}$  のピークは徐々に高まっていることから、正 12 面体の会合構造も漸増していると考えられる。しかし、ピーク 3 ( $6.8\sim 6.9 \text{ \AA}$ ) の成長が止まっているため、正 12 面体構造の新たな形成は多くないと思われる。その一方で、ピーク 2 の変化は急であり水素結合の顕著な発達が見られることは、新たなタイプの水素結合構造の形成が始まった可能性を示唆している。ここで、RDF 全体について温度による変化を見るため、 $25^{\circ}\text{C}\rightarrow 5^{\circ}\text{C}$ 、 $5^{\circ}\text{C}\rightarrow -15^{\circ}\text{C}$ 、 $-15^{\circ}\text{C}\rightarrow -35^{\circ}\text{C}$  の 3 種類の温度間に対して RDF の変化 ( $\Delta\text{RDF}$ ) を求め図 25 に示す。このうち、 $\Delta\text{RDF}(-15^{\circ}\text{C}$

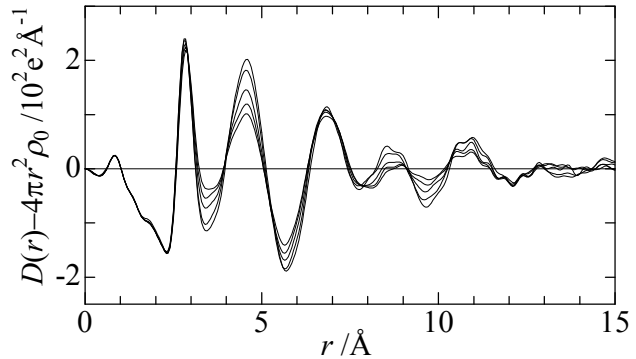


図 23 過冷却水 ( $0\sim -35^{\circ}\text{C}$ ) の動径分布関数 (RDF).  
 $0^{\circ}\text{C}$  と  $-10^{\circ}\text{C}$  は純水の RDF ;  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-35^{\circ}\text{C}$  はエマルション粒子中の水の RDF

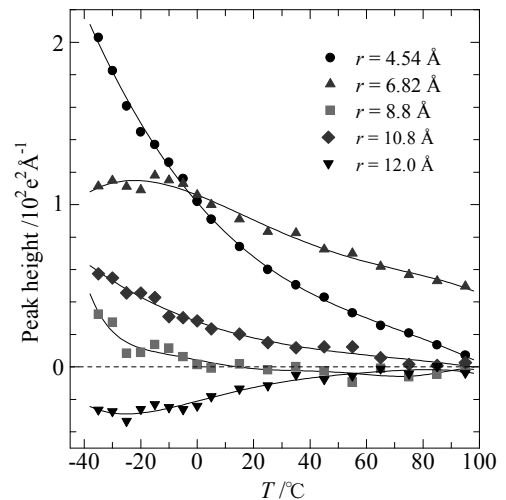


図 24 水の RDF のピークの高さと谷の深さの温度による変化

→-35°C)は、他の温度間の $\Delta$ RDF の変化パターンと異なり、6~10 Å 領域の変化は図 25 の最下部に示す氷(I<sub>h</sub>)の6~10 Å 領域の RDF のパターンに類似している。これは、過冷却が深くなるに伴い氷様構造を有すクラスターが生成していることを示唆している。RDF の~12 Å の谷が見かけ上変化していないのは、図 20、図 21 に示さる理論 RDF に~12 Å を中心とする谷があり、氷(I<sub>h</sub>)構造では逆にこの距離にピークがあることによる打ち消し合いが起きているためと考えられる。ピーク 2(~4.5Å)から推定される水素結合の著しい発達はこの氷様クラスターの生成が関係していると思われる。

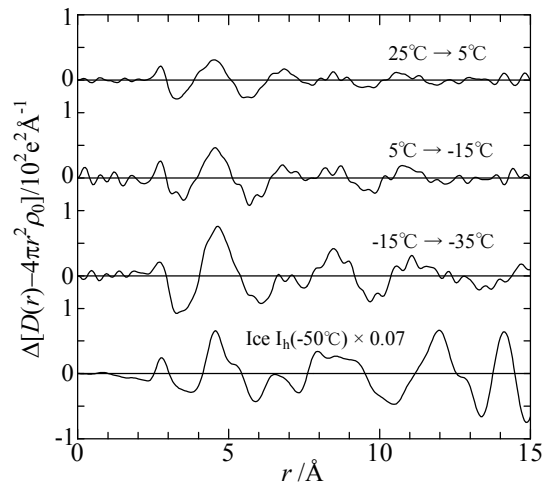


図 25 温度低下による RDF の変化( $\Delta$ RDF).  
25°Cから-35°Cまでの20°C間隔  
最下部は-50°Cの氷(I<sub>h</sub>)の RDF

### 3-6 過冷却水の構造から推測される氷結晶核生成

-15°C付近の過冷却温度までは、冷却により新たに形成された水素結合はクラスレート様構造の形成に向けられるため、結晶核生成は結果的に阻害されていることになる。しかし、-15°Cより低い温度に冷却されると氷 I 様構造をもつクラスターの生成が始まり、次第にその数が増えるとともにサイズも大きくなり、均一核生成温度( $T_H \approx -38 \sim -39^\circ\text{C}$ )で安定な結晶核が生成するに至ると考えられる。しかし、なぜ均一核生成温度が-38~-39°Cであるかについて以下に考察する。

いま、過冷却水中でクラスレート様構造としてガスハイドレート構造だけが構築され、その構造が100%完成したとする仮想的状態を考える。このとき、I型構造を仮定した改良 Pauling モデルでは、水素結合している水分子46個に対し水素結合していない水分子は14個となるので、前者の割合(46/(46+14))は76.7%、II型構造を仮定した水構造モデルでは、その割合(136/(136+40))は77.3%となり、水素結合している水分子は平均77%(水素結合していない水分子は平均23%)と見積もられる。一方、2-2 では、-38°Cの過冷却水では水分子の73~79%が0°Cの氷と同等の水素結合を形成しており、残りは水素結合していないと推測した。この73~79%は、ガスハイドレート様構造が100%完成したときの77%と同程である。もし、ガスハイドレート様構造における水素結合と0°Cの

氷結晶における水素結合の強さに大きな差がないとすれば、 $-38^{\circ}\text{C}$ の過冷却水を更に冷却すると、水素結合の数を増加させるため構造変化が起きる可能性がある。すなわち、多面体ケージ内の水分子が水素結合できるように水素結合構造が再編され、全体として、より多くの水分子が対等に水素結合できる氷 I 様構造へと変化すると考えられる。この水素結合構造の再編が、 $-35^{\circ}\text{C}\sim-38^{\circ}\text{C}$ で起き、一挙に数多くの氷 I 様クラスターが生成し、それらが会合することにより安定な氷結晶核が生成するものと推測される。

### 3-7 液体水中のクラスレート様構造の安定性

液体の水の中で、正五角形構造をもつクラスレート様構造が氷 I 様構造より形成されやすいのは次の二つの理由によると考えられる。第一に、クラスレート様構造の基本要素である正五角形水素結合構造では、水素結合角は  $108^{\circ}$  で、氷 I 様構造の基本要素である正四面体水素結合構造では  $109.5^{\circ}$  であることから、水分子の H-O-H 結合角 ( $104.5^{\circ}$ ) に近い正五角形構造の水素結合の方がより安定であると考えられる。第二に、クラスレート様構造における 5 員環 (正五角形) 構造の方が、氷 I 様構造における 6 員環構造より、その生成においてエントロピー的に有利であると考えられる。

### 3-8 ガスハイドレートの骨格構造をもつ氷

液体水中でガスハイドレート様構造が形成されやすいにもかかわらず、その構造をもった結晶ができない理由は、3-6 で述べたように、多面体ケージ内にある水分子が最終的に水素結合に参加することにある。もし、この水分子がケージ外に出て別のケージを構築すれば、すべての水分子が水素結合に与るガスハイドレートの骨格構造が完成する。最近接水分子間の距離を結晶中<sup>11)</sup>と同等の  $2.78 \text{ \AA}$  とすると、その密度は I 型構造では  $0.757 \text{ g cm}^{-3}$ 、II 型構造では  $0.733 \text{ g cm}^{-3}$  となる。密度が小さいのは多面体ケージが空隙になることによるものであるが、このようなガスハイドレート構造をもつ氷の生成が見られないのは圧力に耐えられないためと思われる。気体分子を取り込んだガスハイドレートが存在するのは、気体分子が多面体ケージを満たしその構造を安定化させることによる。液体中では、気体分子や疎水性分子が溶解しているとき、その分子やイオンの周辺ではガスハイドレート様構造が純水中あるいはバルク水中に比べ安定化されると考えられる。気体分子を含まないガスハイドレートの骨格構造をもつ氷は大変興味深い、特殊な条件下で生成される可能性も考えられる。

### 3-9 過冷却重水

重水の 1 気圧下における融点は  $3.82^{\circ}\text{C}$ 、沸点は  $101.4^{\circ}\text{C}$ 、最大密度温度は  $11.6^{\circ}\text{C}$ である。これらの温度が軽水(通常の水)より高いのは、モル質量が大きいだけでなく、水分子間の水素結合が軽水の場合より強いことによると考えられている。この重水についても過冷却温度まで X 線回折測定を行った。重水の過冷却解消温度は軽水の場合より少し高く、測定は  $-13^{\circ}\text{C}$  が限界であった。より低温の過冷却水に対する測定はエマルションを用いて  $-30^{\circ}\text{C}$  まで行った。重水の動径分布関数(RDF)に現れたピークの種類とその距離は、同じ温度で比較したとき、軽水の場合とほとんど変わらなかったことから、水素結合構造については軽水の場合と同じ結論が得られた。しかし、重水の RDF に現れたピークの高さについては、同一温度で比較すると軽水の場合より高く、約  $5^{\circ}\text{C}$  低い温度の軽水の RDF のピークの高さと同程度であった。このことから、水素結合に関しては、重水の方がより強いと結論することができる<sup>12)</sup>。

## 4 おわりに

筆者は、名古屋大学の学生のと看、山寺秀雄先生(名古屋大学名誉教授)に師事し、それ以後、長年にわたり電解質水溶液におけるイオン会合の研究を行ってきた。溶液の研究に関心をもったのは、その当時名古屋大学に助教授として教鞭をとっておられた故大瀧仁志先生(東京工業大学名誉教授)の学部における講義を受けたときからである。筆者が横浜市立大学で X 線回折測定による溶液の構造の研究を始めたのも大瀧先生の溶液構造の研究に刺激を受けたことによる。溶液の構造を本格的に始めたのは、大瀧先生から紹介いただいたスウェーデン王立工科大学のヨハンソン教授のところで、昭和 63 年 8 月から 1 年間旧文部省の在外研究員として X 線回折法による電解質溶液の構造の研究を行ってからである。

過冷却水の構造の研究を開始したのは平成 12~13 年である。それまで時々測定していた純水の動径分布関数の  $9\sim 12\text{\AA}$  領域の電子密度にいつも少し乱れがあることに気が付いていた。最初の頃は、それがノイズだろうと思っていたが、再現性があることが分かり、明確にするため温度を下げた測定を行うことになった。その結果、 $10.8\text{\AA}$  付近にピークが存在することがわかり、低温の過冷却状態で測定を行えば、より詳しい情報が得られると考えたことが、過冷却水の構造の研究を行うきっかけとなった。それまでは、水の構造は、講義でも学ぶ氷様構造を含む液体構造が正しいと思ひ、それほど関心を持っていなかった。過冷却水の構造の研究を行って、既成概念に誤りがあることが分かり、学ぶところが多かった。

「水科学研究会第 100 回記念随筆集」(2009 年 1 月)の中で、「私と水科学研究会—水との関わり」(横山晴彦執筆)に過冷却水の構造に関する研究の経緯等を詳しく書いているので、関係箇所を抜粋して以下に紹介させていただく。ちなみに、水科学研究会は、筆者が平成 16 年から 21 年まで世話し、その第 100 回記念として横浜市立大学エクステンション講座「水の科学」(平成 21 年 1 月 10 日)を共催した。水科学研究会第 100 回記念随筆集はその記念として出された。

—— 水科学研究会第 100 回記念随筆集(2009)からの抜粋(原文通り) ——

<私と水の研究>

(中略)

当初の私の溶液構造の研究は水溶液を中心としていて、X 線回折により求められた水の動径分布関数については、Narten らの水構造モデル(貫入モデル:氷の  $I_h$  構造の隙間に水素結合が切れた水分子が入り込んだ構造)によって説明できるものだと考えていました。迅速溶液 X 線回折装置が入り、必要に応じて純水の測定を行うようになってから、得られた水の動径分布関数に通常のピーク(2.85 Å, 4.50 Å, 6.85 Å)以外に 10.8 Å 付近にいつも同じような小さなピークが現れることに気が付きました。最初は、ノイズかもしれないと思っていましたが、毎回、同じ距離に出現したため、非常勤講師で来られていた菅野等先生(当時、防衛大学教授)にその話をしましたら、温度を下げた実験をしてみたらどうかという助言をいただき、本格的な温度変化測定を開始しました(1999 年)。過冷却温度(−15°C)までの測定を行った結果、温度低下につれて 10.8 Å のピークは明確になり、実在のピークであることを確認することができました。このピークはどのような構造を反映しているかを明らかにするため、まず、椅子型や舟型の 6 員環水素結合構造をもつ氷の  $I_h$  構造および Narten らの貫入モデル( $I_h$  構造中の隙間に水素結合していない水分子が入り込んだ構造)を仮定した説明を試みましたが、しかし、10.8 Å のピークどころか、6.8 Å のピークや低温で出現してくる 8.8 Å のピークに対しても全く説明できないことが判明しました。そのため、色々な水素結合構造を仮定して計算を行って見ましたが、簡単には説明することができませんでした。そのとき、菅野先生が過冷却状態でクラスレート様構造が形成されるという考え方があるので、その構造を仮定してみたらと言われました。この構造は、氷構造に見られる 6 員環水素結合構造ではなく、正五角形水素結合構造が基本となることから、当初は半信半疑でしたが、正 12 面体(正五角形 12 面から構成される)とその会合体の水素結合構造を仮定して理論計算を行って見たところ、8.8 Å、10.8 Å 付近にピークが出現することが分かり、色めき立ちました。しかし、バル

クの水の構造も考慮した水全体について計算を行わなければ動径分布関数が説明できたということにはならないため、クラスレート構造をもつメタンハイドレートなどの気体水和物の結晶構造(I型構造)をモデルにした計算を行うことにしました。このとき、気体水和物の結晶を構成している正12面体や14面体の骨格構造(単位格子中に46個の水分子を含む)だけでは密度が非現実的な値( $0.725 \text{ g cm}^{-3}$ )になることから、その空孔中に水分子を置く必要が出てきました。少し経ってからだと思いますが、Paulingが、空孔中に1個ずつ水分子を置いたI型構造を基本にした水構造モデル(単位格子中に54個の水分子を含む)を1959年に提出していたことに気が付きました(Nartenらがこのモデルを否定していたためあまり注目されていなかった)。このモデルでも、水分子間の最近接距離( $-15^\circ\text{C}$ において $2.82 \text{ \AA}$ )を基準にして密度計算を行うと、 $0.85 \text{ g cm}^{-3}$ 程度にすぎませんが、とりあえず、この構造を仮定した計算を行ってみた結果、 $10.8 \text{ \AA}$ のピークだけでなく、他のピークもよく説明できることが分りひどく興奮し、Paulingの偉大さを改めて知った次第です。Paulingが水の水構造モデルを提出して動径分布関数との比較について行わなかった理由はよく分かりませんが、 $10.8 \text{ \AA}$ のピークをあらわにした動径分布関数が報告されていなかったことによるかもしれません。実際の密度により近づけるため、14面体の連結構造部分に1個ずつ水分子を追加したポーリングモデルに対する修正モデル(単位格子中に60個の水分子を含む)(密度は $0.946 \text{ g cm}^{-3}$ と計算される)を仮定して理論計算を行って得られた動径分布関数は実測の動径分布関数の全てのピークを非常によく説明することができました。この結果は、2000年8月のGordon Research Conference、2000年11月の第23回溶液化学シンポジウム、2002年9月の5th Liquid Matter Conferenceにおいて報告し、水科学研究会では2004年1月の講演で紹介しました。論文としては、Natureなどに投稿しましたが、不本意にも受理されませんでした。その理由としては、測定結果を信用してもらえなかった可能性のほかに、これまでのNarten等の水構造モデルに基づく固定概念と、近年の分子動力学計算への過信に基づく構造の具象化を否定する考え方を審査員がもっていたことによるのではないかと思います。このとき、新たな実験結果やこれまでと異なる考え方を提出することの難しさを痛切に感じました。亡くなられた大瀧先生にも、最初の頃は、私達の結果を信じてもらえませんでした。何回か発表を繰り返し説明しているうちに、信じて良いかもしれないというようなことを言われました。8年近くかかりましたが、幸い、上記の過冷却水の構造に関する結果は、今年、菅野先生との共著論文(H. Yokoyama, M. Kannami, H. Kanno, *Chemical Physics Letters*, **463**, 99-102 (2008))として発表することができました。私達は、この論文の発表により、水の水構造に対する考え方に一石を投じることができたのではないかと考えてお

り、今後、世界の水の研究において、この結果に基づいた新たな展開が見られることを期待している次第です。

過冷却水の動径分布関数によって明確になった  $10.8 \text{ \AA}$  のピークは、室温付近でも僅かに観測されることから、過冷却水中のクラスレート様構造はかなり高い温度でもある程度は存在しているということが出来ます。しかし、氷  $I_h$  構造中の椅子型あるいは舟型の6員環水素結合構造ではなく、5員環水素結合構造がより形成されやすい理由については今後の検討課題と思っています。また、クラスレート様構造は、1気圧下における氷の  $I_h$  構造とは異なる構造をもち氷核にはなり得ないことから、氷核形成の問題は別に考える必要があると思います。ここでは詳しくは述べませんが、エマルションを用いた  $-35^\circ\text{C}$  までの X 線回折測定から、この問題を解くヒントが得られたのではないかと考えています。(以上、水科学研究会第100回記念随筆集(2009)より)

## 謝辞

過冷却水の研究を進めるに際して色々ご助言頂いた菅野等先生(元防衛大学校副学校長)に心から感謝いたします。測定に用いた X 線回折装置の立ち上げに尽力された多田豊氏、過冷却水の X 線回折測定を行ってくれた梶原(旧姓神南)みよ子氏と田辺誠氏(いずれも、本学大学院総合理学研究科修士課程修了)、最終講義向けに行った過冷却実験を補助してくれた佐藤悠輔氏(本学国際総合科学部卒業)に感謝いたします。

最後に、恩師である山寺秀雄先生、故大瀧仁志先生にご指導いただいたことに対し深く感謝の意を表します。また、水科学研究会関係で長年お世話になり様々なご助言をいただいた上平恒先生(元北海道大学教授)に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) C. A. Angell, in "Water, A Comprehensive Treatise" (ed. F. Franks), Vol.7, Chap. 1, Plenum Press, New York (1982).
- 2) R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3354-3358 (1987).
- 3) 松本嵩、横浜市立大学理学部平成12年度卒業論文 (2001).
- 4) D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Chap. 4, Clarendon Press, London (1969).
- 5) 横山晴彦、迅速溶液 X 線回折装置を用いた X 線解説実験法とデータ処理法、横浜市立大学論叢 自然化学系列, **52**, 1.2 合併号, 31-51 頁(2001).

- 6) H. Yokoyama, M. Kannami, H. Kanno, *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 99-102 (2008).
- 7) A. H. Narten and H. A. Levy, *Science*, **165**, 447-454 (1969).
- 8) H. Kanno, H. Yokoyama, Y. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2019-2026 (2001).
- 9) 荒田洋治, 水の書, 共立出版 (1998).
- 10) L. Pauling, in “Hydrogen Bonding” (ed. D. Hadzi), 1-5, Pergamon Press, London (1969).
- 11) T. C. W. Mak and R. K. McMullan, *J. Chem. Phys.* **42**, 2732-2737 (1965).
- 12) 神南みよ子、横浜市立大学大学院総合理学研究科平成 13 年度修士論文 (2002).