第 9 章

水の相転移 1　～結晶～

9.1　結晶

9.1.1　結晶性固体

液体と固体は気体に比べて共に密度が高い．構成分子が密集しているので**凝集体**と呼ぶこともある．しかし，両者は著しく異なる性質を示す．液体が流動性を持つのに対して，固体は一定の形状を保つ傾向がある．これは，固体中では液体中のように，分子が並進運動できないためである．固体と呼ばれる物質のうち，周期的な構造すなわち原子・分子の間隔が周期的で，各分子の向きも規則正しく揃っているものを結晶という．液体中では 1 個の H_2O 分子の周りにいくつかの分子が水素結合で配置しており短距離の秩序はある．しかし，その先の分子がどのように結合しているかには規則性がない上，隣で結合する相手さえ絶えず変化している．一方，結晶は**単位格子** (図 9.1) という基本構造さえわかれば，10^{24} 個もの分子からなる結晶全体の構造が表現できる**長距離秩序**を持っている．

9.1.2　氷の結晶構造

氷の中では 1 個の H_2O 分子の周囲に 4 個の H_2O 分子が配置した構造が繰り返される．水素結合では 2 個の O 原子が 1 個の H 原子を共有している．隣同士の O 原子の間には H 原子が安定に存在できる場所が 2 か所あり，H 原子はそれぞれの場所の間を行ったり来たりしている．もしも H 原子を無視すれば，O 原子 4 個が正四面体の頂点に位置するように並んでいることがわかる (図 9.2(a,b)．このような四面体の組み合わせでできる構造にダイヤモンドがあるが，これらは共に原子の結合に方向性がある場合に実現する (図 9.2(c))．一方，希ガスや金などの金属では原子間の結合力の方向性が低いので，原子がなるべく密に詰まるような**結晶構造**が実現する (図 9.2(d))．これを**最密充填 (さいみつじゅうてん) 構造**と呼ぶ．氷の結晶はこれに比べるとすき間が多い．

9.1.3　氷の密度

物質は通常，結晶→液体→気体と相転移するにしたがって密度が減少する．しかし水は他の物質と異なり，氷が融解して水になるときに密度が増す (体積が減る) という異常な振る舞いをする (図 9.3)．氷の中で H_2O 分子は水素結合のために他の 4 個の分子に囲まれたすき間の多い配置をしている．一方，液体の中ではこのような構造は壊れてしまい，せいぜい 4-5 個の水分子がクラスター的に結合し合っているだけである．このため，液体中では H_2O 分子が比較的自由に，より詰まった状態で運動している．このため，水が凝固すると体積が増大する．氷の方が水よりも密度が低いので，氷は水に浮く．

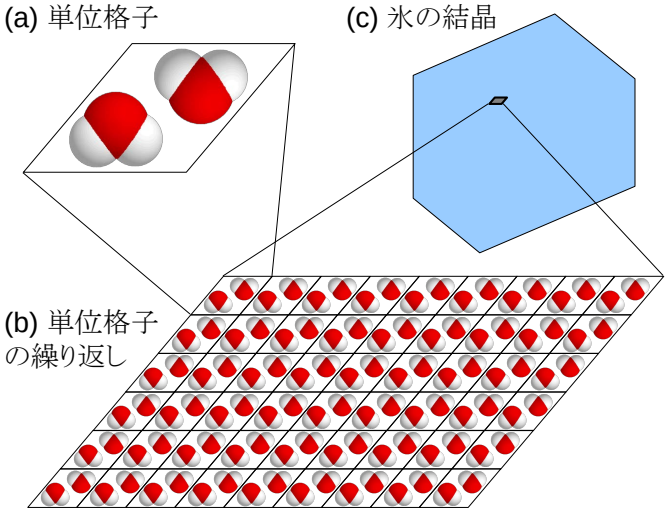

図 9.1　単位格子の模式図と単位格子の繰り返しで結晶が構成されることを二次元的に表現した様子．実際の結晶は三次元なので，単位格子も立方体などの多面体になる．

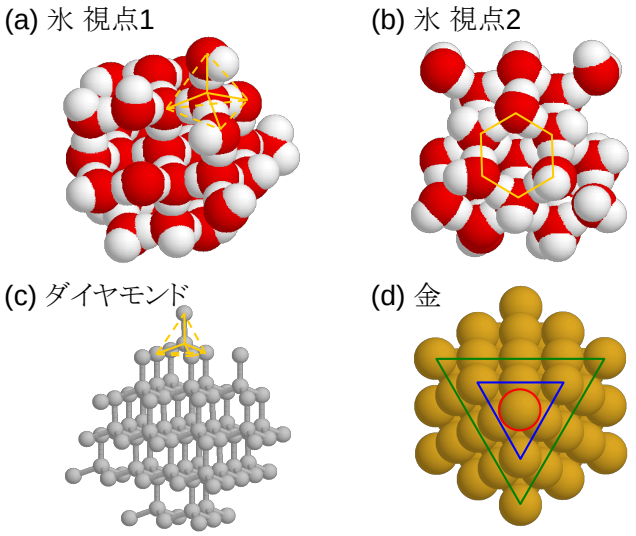

図 9.2　(a) および (b) 氷の結晶構造．視点 1 では赤で示した酸素原子が正四面体の頂点にあることを示している．視点 2 は酸素原子が六角形の頂点にくるような向き．(c) ダイヤモンドの結晶構造．正四面体型構造の繰り返し．(d) 金の結晶構造．球 (原子) が最も密に詰まる構造 (最密重点構造) の一つ．

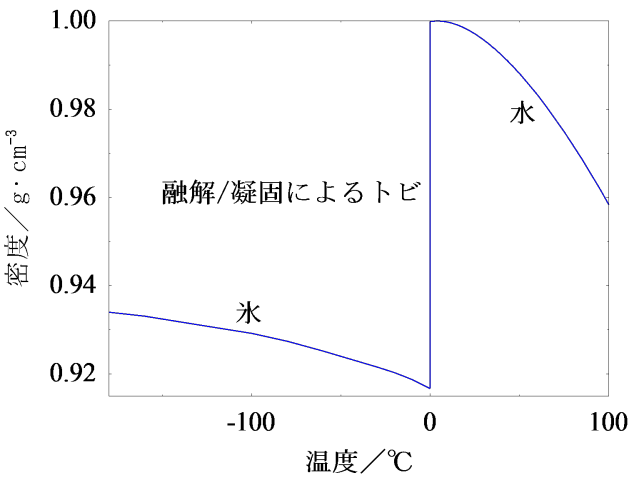

図 9.3　水の密度の温度依存性．0 ℃では相転移のために不連続に変化する．

9.2　結晶構造

9.2.1　光の回折と干渉

水の表面の波紋，空気の粗密が伝わる音波，電場と磁場の振動が空間を伝わる電磁波など，**波**にも種類があるが，全ての波には共通の性質がある．波には山と谷があり，ある山と隣の山との間隔を波長，山と谷の高さの差の半分を**振幅**という．進行する 2 つの波が重なると，山と山は強め合い，山と谷は打ち消し合う．これを波の**干渉**という．また，粒子と異なり，波は**回折**して障害物を回り込むことができる (図 9.4(a))．これは波長が長いほど顕著で，音が壁を回り込んで伝わるのも回折ためである．波長と同程度の間隔で並んだ散乱体 (例えば池の杭の列) に対して，**平面波**が進行すると回折した波同士の干渉が起こる (図 9.4(b))．この干渉パターンは杭の間隔を変えると変化する．

9.2.2　X 線結晶構造解析

波の回折は，散乱体の間隔が波長と同程度のときに顕著になる．結晶にも**周期性**が存在するが，その波長は 1 Å$= 10^{-10}$ m の程度なので，同程度の波長の光，すなわち X 線を用いると回折パターンを観測することができる．X 線は電磁波なので，結晶の周期性にしたがって分布している電子によって散乱されて回折パターンを形成する．回折パターンは結晶の周期性を反映した格子になっており，結晶を X 線に対して回転させることで三次元的な回折格子の位置と強度を測定することができる．各**回折点**の位置と強度からコンピュータを用いた計算を行うことによって，結晶内での原子の配置を決定することができる．これが **X 線結晶構造解析**であり，現代の物質の開発・研究には欠かせない手段となっている (図 9.5)．

9.2.3　秩序と無秩序

結晶中で分子は並進運動も**回転運動** (**配向**の変化) も許されない**秩序状態**にあるが，原子間の結合の長さや角度，そして分子全体の位置や配向は，平衡位置の周りで**熱振動**している．X 線結晶構造解析によって振動している原子の平均的な位置が決定できる．一方，液体中の H_2O 分子はより激しく熱運動しており，周囲の分子との摩擦 (ファン・デル・ワールス力と水素結合による相互作用) はあるものの，振動に加えて並進や回転も行いながら無秩序に運動している．通常の物質は固体から液体に相転移する際に，位置と配向の秩序が同時に壊れて無秩序な状態に変化するが，棒状分子からなる**液晶**物質の場合は，位置と配向が異なる温度で無秩序になるという興味深い相転移が起きる (図 9.6)．

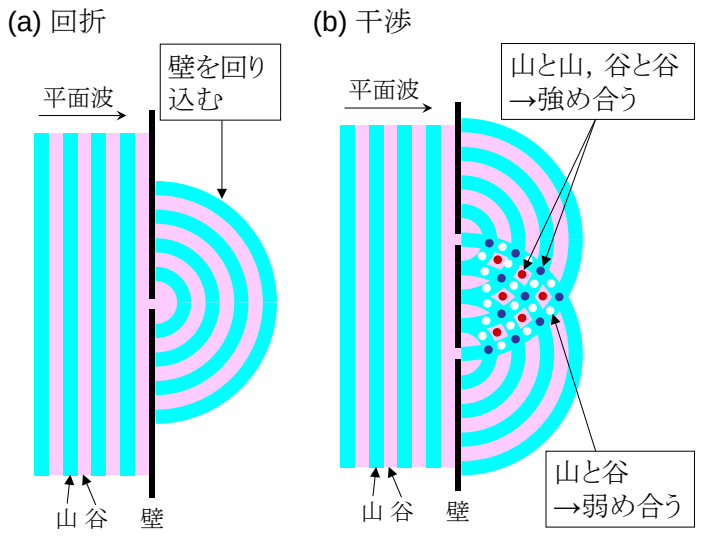

図 9.4　波の (a) 回折と (b) 干渉.

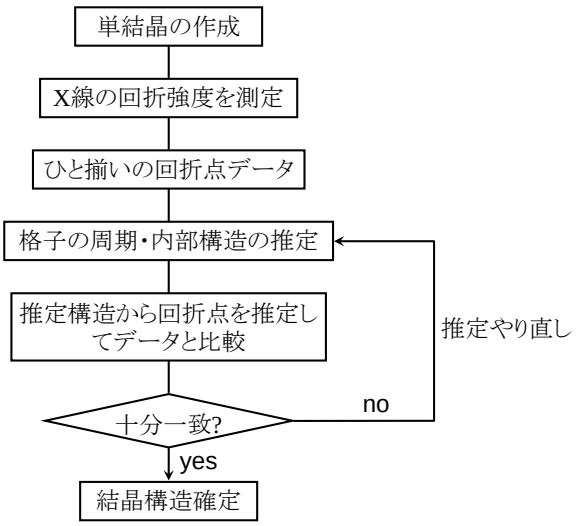

図 9.5　X 線結晶構造解析の流れ.

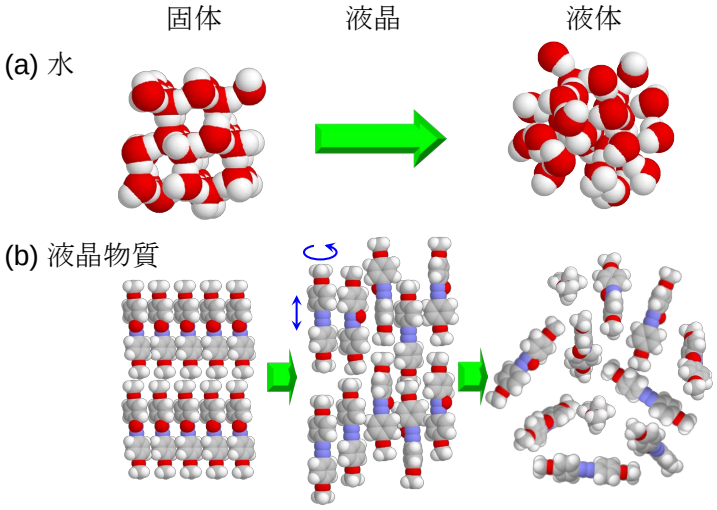

図 9.6　(a) 水や通常の物質は固体から液体に相転移し，位置と配向の秩序が同時に融解する．(b) 棒状分子の液晶物質では，固体から液晶に相転移し，配向や位置の秩序の一部が融解し，残りの秩序は液晶から等方性液体に相転移するときに融解する．

9.3　雪とフラクタル

9.3.1　単結晶と多結晶

結晶といえば水晶のように**透明**なものを想像しがちだが，分子性物質であれ，共有結合やイオン結合，さらには**金属結合**でできていても，構成原子や分子が**結晶軸**に沿って規則正しく配列している固体は全て結晶である．この配列=周期性の結果，結晶には「今，結晶軸がどちらを向いている」といった向きが生じる．結晶を拡大してどの部分を見ても向きに乱れがないものを**単結晶**．小さな単結晶がいろいろな向きでモザイク状にくっついているものを**多結晶**と呼ぶ．宝石などの結晶はともかく，我々の身の回りにある結晶は通常は多結晶である．一方，構造解析のためには回折点の位置と強度を正確に測定する必要があるので，単結晶を用いることが多い．氷の単結晶に X 線を照射すると生じる回折点をちょうど良い向きで撮影すると，六角形の**対称性** (**六回対称**) を見せる (図 9.7).

9.3.2　雪の結晶

液体の水と平衡状態にある水蒸気の濃度が**飽和水蒸気圧**である．海から蒸発した水蒸気が上空で冷やされた場合は，近くに液体がないので，水蒸気は飽和蒸気圧を越えても液体にならない (8.2.3 節)．この**過飽和**の状態に塵などの**凝結核**がやってくると，水蒸気が凝集して凍りつき，雪の結晶が成長する．回折点の観察からわかるように，氷は六回対称を持つ．これを反映して雪も基本的には六回対称を持つものが多い．日本の中谷宇吉郎は人工雪の製作に初めて成功し，雪の形状が成長する際の水蒸気濃度と温度に影響されることを明らかにした．結晶成長の間にもその条件が変化するため，微視的に見た H_2O 分子の正四面体配置は同じでも，巨視的に見た雪の形状は千差万別となる (図 9.8).

9.3.3　フラクタル

通常の図形は一見複雑でも拡大すると輪郭は単純になる．例えば宝石を複雑にカットしても，これは有限な数の面の組み合わせである．しかし，**フラクタル**の一種である**自己相似図形**と呼ばれるものは，拡大しても全体と同じ構造が次々に現れて単純な構造に還元できないという性質がある．一例を挙げると，**コッホ曲線**は，元の三角形の各辺を三等分して真ん中の辺に 1/3 の大きさの三角形を乗せる，という作業を繰り返すとできあがる (図 9.9(a)). 六角星形から出発してコッホ曲線を描くと雪の結晶のようになる (図 9.9(b)). つまり雪の結晶は自己相似図形の一種なのである．フラクタルは雲の形や海岸線の形など自然界にもしばしば現れる他，相転移の研究でも重要な役割を果たす概念である．

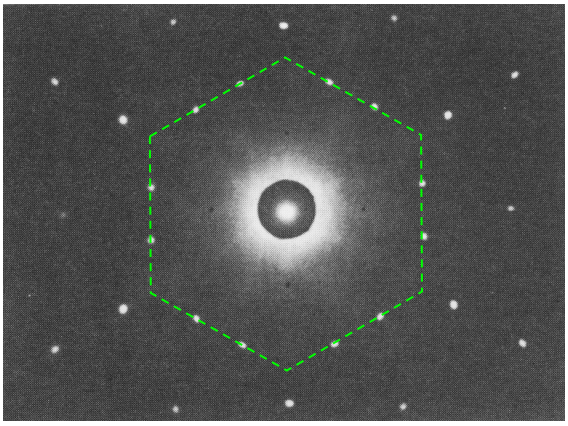

図 9.7　氷の X 線回折写真 (ラウエ写真)[9]．緑色の六角形は補助線．

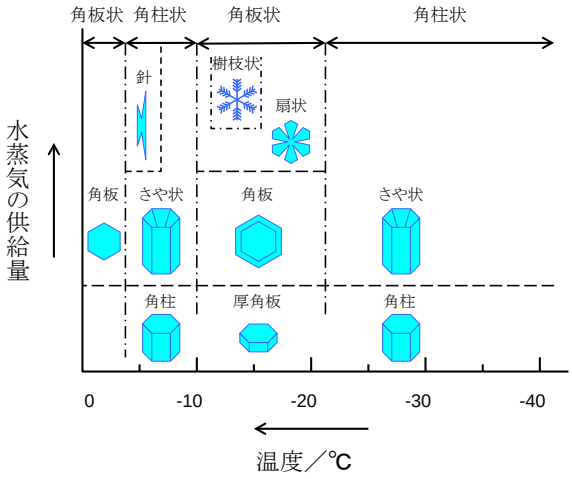

図 9.8　雪の結晶の成長条件の概念図 (小林ダイヤグラム [9] を改変して掲載)．

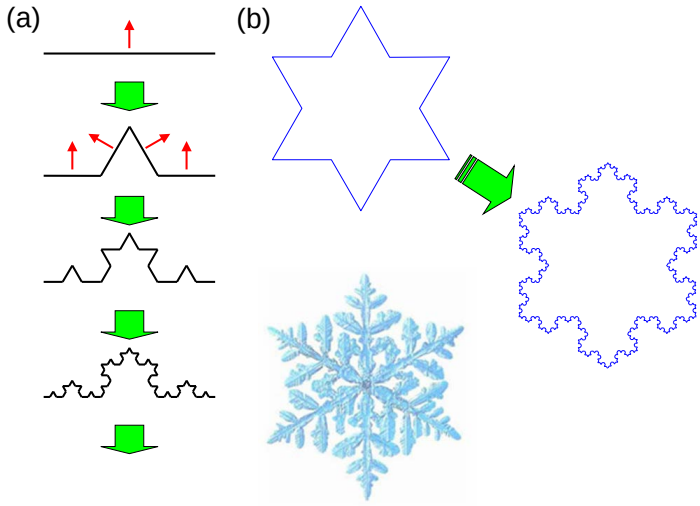

図 9.9　(a) コッホ曲線の作成手順．(b) コッホ曲線と雪の結晶の類似．雪の結晶の写真は [9] より．

オアフ島
ハワイ州
(アメリカ)
2007 年 8 月