

「水らしさ」はどこからくるのか

水は通常の液体と比べて、いろいろ変わった性質を持っているということは、中学校でも教えているようです。Martin Chaplin の水研究のサイト (<http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>) に行くと、実に 60 種類を超える異常な物性が列挙され、逐一説明が与えられています。

しかし、水分子自体は、ほかの分子と同じように、数種の原子が化学結合してできた、小さな分子であることに違いはありません。水と、水以外の分子で本質的に違うところは何なのでしょう。言い方を変えれば、水分子の性質をどのようにいじると、「水らしさ」が失われて、ほかの物質と同じような物性を持つようになるでしょうか。

水分子は、たった 2 種類、3 個の原子からなる、1nm にも満たない小さな分子です。この分子の性質をいじると言っても、ほとんどいじれるパラメータがありません。例えば、水は双極子が大きいとよく言われますが、双極子の大きさをスケールしても、それは分子間相互作用の強さを定数倍するだけのことであり、温度をスケールするのと本質的には大きな違いはないでしょう。分子の結合距離を変えるのも、距離スケールを変えることとそう変わらないでしょう。だとすれば、調節可能なパラメータは H-O-H 角ぐらいしかないということになります。

もともと、水分子の H-O-H 角は、正四面体角 109.5 度に非常に近いため、1 つの水分子の周囲の 4 つの水分子はほぼ正四面体の頂点方向に配位しており、このことが水の構造のすきまを大きくし、結晶のほうが液体よりも密度が低いという性質を生みだします。実際、やゲルマニウムのように正四面体型配置を好む物質も水と同じように、液体よりも固体のほうが密度が低いという特徴を持っています。水分子の角度が 109 度から広くなっても狭くなっても、次第に低温で膨張する傾向は失われていくことが予想できます。一方で、水素結合の強さは角度とは直接関係ありませんから、水の「沸点が異常に高い」「表面張力が大きい」といった性質には影響を与えないでしょう。このように考えていくと、水の異常な物性を、H-O-H 角度に原因があるもの、水素結合の強さに原因があるもの、という風に分類して別々に説明を与えることができるようになります。

水の H-O-H が、もしもっと広がったり狭かったりすると、水の物性は変化するでしょうか。現実の水分子の H-O-H を変化させることは不可能ですから、実験的にこの疑問に答えることはできません。せいぜい、水と同じように 2 種類 3 原子からなる、屈曲した分子をさがしてきて、物性を比較するしかありませんが、その場合には分子内の角度だけでなく、様々な分子間相互作用の違いがあるため、何が本質的に重要かを知ることは難しくなります。しかし、コンピュータであれば、人為的に H-O-H 角を変えることは容易です。

実際に H-O-H 角を変化させた水分子のを行うと、驚くべき結果が得られます。水を冷却すると、ある温度から膨張しはじめるという性質は、H-O-H 角度を多少広くしても、失われるどころか、むしろより明確に現れるようになります、一方、H-O-H 角を狭くすると、水の物性は劇的に変化し

ます。わずかの角度変化で、水はもはや低温で膨張しなくなり、ほかの液体と同じように冷却するとひたすら収縮しつづけるようになります。

面白いのは、このようにマクロな物性は大きな変化をおこしていても、微視的な構造は一見するとほとんど変化していないように見えることです。例えばはH-O-H角が変化してもほとんど4配位が保たれますし、1つの水分子と、2つの隣接分子が作る角(配位角?)も連続的に変化するようにしか見えません。ところが、中距離構造(10~20分子の水が作る構造)には明確な変化が現れてきます。H-O-H角が変化することにより、隣接分子の配置に微妙な変化が生じ、それがさらに中距離構造では大きな違いに増幅され、結果的にマクロな物性にまで違いが生じると推察されます。

このサイトで何度も指摘しているように、水はネットワーク性物質であり、水の性質は水分子が決めているというよりむしろ、水分子の作るのトポロジーが決めています。(ネットワーク主体論) 短距離構造の微妙な違いは、水の少なからず変化をおこし、水の性質を大きく変化させてしまうのです。

このように、水分子のH-O-H角を変えるという操作は、単なる絵空事と思われるかもしれませんが、しかし、水の性質を決めているのが水分子ではなく、水分子のネットワークの構造であるなら、例えば、水にほかの物質を溶かすことで、水のネットワークを恣意的に変化させることができるかもしれません。そうすれば、低温でも膨張しない水(溶液)や、水に沈む氷を作ることにも可能になるでしょう。

このストーリーは、平成20年度卒業生の江口加奈さんの卒業研究に基づいています。

[5日前(今月5日)14時]