

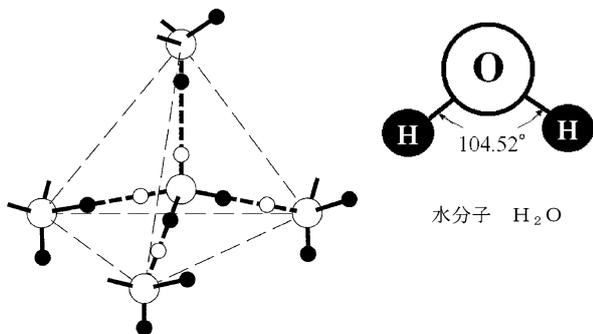


Title	水分子の四面体配置
Author(s)	本堂, 武夫; Hondoh, Takeo
Citation	低温科学, 64, 46-46
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8313
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEI0N046.pdf



水分子の四面体配置

水の固相である氷やクラスレートハイドレートは様々な結晶構造をもっているが、すべてに共通の特徴は、水分子が図のような四面体配置をとることにある。結晶構造によってはかなり変形した四面体になっている場合もあるが、四面体が基本構造であることに変わりはない。この図では、酸素原子を大きな○、水素原子を●で表しており、四面体の頂点にある水分子と重心にある水分子が、水素結合(O—H……O)で結ばれている。正四面体であるならば、結合のなす角度(O—O—O角)は 109.47° であるが、孤立した水分子の原子価角(H—O—H角)は 104.52° であり、両者に約 5° のずれがある。このずれが、氷の結晶構造に様々な変化をもたらす原因でもある。



水分子の四面体配置

また、1個の酸素原子のまわりに2個の水素原子があって、

固相でも H_2O 分子が保たれている。ただし、水素原子の位置は小さい○の位置でも構わないから、各水分子の配向には6通りの異なる配向がある。別の見方をすると、各水素結合上には、水素原子にとって2つの安定位置があって、どちらの位置を占めるかという選択の任意性がある。しかし、好き勝手に選ぶことができるわけではなく、Bernal-Fowler 則あるいは氷の条件 (ice rules) と呼ばれる規則を満足しなければならない。すなわち、1個のO原子の近くに2個のH原子があるという条件と、水素結合上に1個のH原子が存在するという条件を同時に満足しなければならない。氷の条件という制約だけでは様々な配置が可能であり、通常の氷 I_h は配向に周期的な規則性がなく、厳密な意味での結晶ではない。氷 I_h は、分子の位置には規則性があるが、配向には規則性がない、配向無秩序結晶に分類される。水分子の配向は水素原子の配置に他ならないことおよび水素イオンはプロトン(陽子)であることから、プロトン無秩序 (proton disorder) という言い方も良く使われている。

このような配向の無秩序性が絶対温度 0 K でも存在すると、零点エントロピー (zero-point entropy) あるいは残余エントロピー (residual entropy) が生ずることになる。零点エントロピーをもつということは、その構造が低温では安定相ではないことを示唆しており、 0 K に至る前に、なんらかの規則的な配置を持つ秩序層への転移が起こる (本誌 p.157, p.167 参照)。

(本堂 武夫)