

特集「氷物性と新しい物質科学」

結晶水の表面構造と機能

深澤 倫子¹

(要旨) 宇宙には大量の H_2O が存在し、物質進化の謎を解く鍵の一つとして注目される。 H_2O は、気相・液相の他、結晶氷や、アモルファス氷、クラスレートハイドレート等、温度・圧力等の条件に応じて様々な形態をとる。 H_2O から成るこれらの物質表面に吸着した様々な分子は、紫外線等の照射を受けて分子合成・分解の反応を起こす。従って、宇宙における物質進化の過程を探る上で、これらの物質表面がどのような構造をとり、どの程度の触媒機能を持つのかを理解することが重要となる。本稿では、 H_2O から成る様々な物質の中でも特に、結晶氷に焦点を絞り、ミクロな視点から見た構造とダイナミクスについて、最近の分子動力学計算による研究を中心に紹介する。

1. はじめに

結晶氷表面には、融点以下の低温においても分子配列が無秩序な層(以降、無秩序層とよぶ)が存在する(図1)。この無秩序化した表面層のうちでも特に、融点近傍の状態については、その構造や物性が液体の水に似ていることから、擬似液体層と呼ばれている。結晶氷は、その表面に擬似液体層を持つことによって、低摩擦や触媒効果等、様々な興味深い性質を示すことが知られている。特に、触媒効果については、成層圏におけるオゾン破壊促進の要因となり得ることから、幅広い分野で注目されてきた[1-3]。

固体の表面融解は、1859年にFaraday[4]によって氷について提唱されて以来、金属、半導体、分子性結晶等、様々な物質でもその存在が確認されてきた[5]。固体の表面融解は、表面層に存在する原子の熱振動の振幅が臨界値を越えた場合に起こる一種の相転移現象として理解されることが多い。しかし、原子分子レベルのミクロな視点から、その現象を観察すると、臨界点を持つ相転移というよりはむしろ、零点近傍から連続

的に起こる原子配列の無秩序化として捉えられる。例えば、結晶氷の場合、約220 K以上の温度になると表面第一層の水分子の熱振動の振幅が融点の値を越える(図2) [6]。しかし、表面層のダングリングボンドの傾き角(O-Hボンドが{0001}面と成す角)の温度変化(図3)

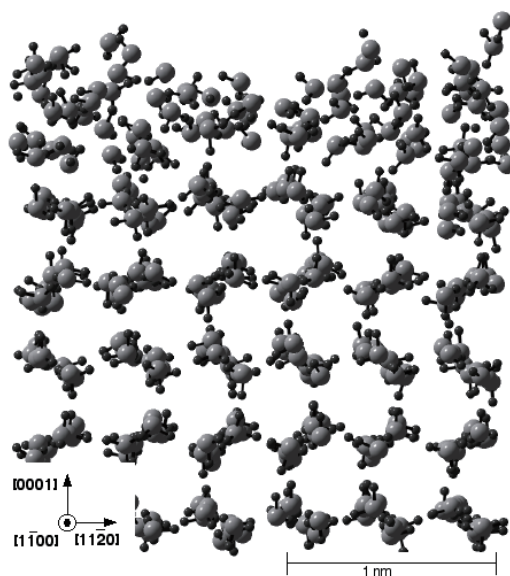


図1：分子動力学計算によって捉えた270Kの水表面の構造[6]。大きな球は酸素原子を、小さな球は水素原子を示す。表面近傍で水分子の配置が無秩序化している。

1. 明治大学理工学部応用化学科

には、臨界点が存在しないことから、分子配列の無秩序化が零点近傍からおきていることが分かる[6].

固体表面で分子配列が無秩序化した層は、分子合成・分解の反応過程で触媒として機能する[5]. 無秩序化した表面は、欠陥やダングリングボンドの密度が高くなり、分子が吸着しやすい状態になる. さらに、吸着した分子は局所構造が変化するため、反応の活性化エネルギーが気相反応に比べて低下する. 氷についても、最近になってWatanabe et al.[7]が、アモルファス氷表面において一酸化炭素の水素化反応速度が増加することを示し、触媒作用の可能性を示唆した. さらに、Xie et al.[8]は、第一原理計算により HC_3N の酸化反応の活性化エネルギーが氷表面で減少することを示した.

宇宙における物質進化の過程を探る上でも、氷表面がどのような構造をとり、どの程度の触媒機能を持つのかを理解することが重要と考えられる. しかし、氷表面における吸着分子の存在状態や、吸着に伴って起こる局所的な構造変化のメカニズムについては、ほとんど明らかになっていない.

2. 結晶氷表面の構造とダイナミクス

結晶氷の表面は、Faraday[4]によって無秩序層の存在が提唱されて以来、一世紀以上にわたりX線回折[9]や偏光解析[10]、走査作型トンネル顕微鏡[11]、原子間力顕微鏡[12]、低速電子線回折[13]、分子動力学計算[14]等、様々な手法を用いて研究されてきた. しかし、その構造や層厚、臨界点（無秩序化が起こる温度）等が測定手法や試料によって大きく異なるため、系統的な現象の理解には至っていない. この原因は、無秩序層が、隣接する気相の状態（圧力や気体の組成等）や、不純物の有無、試料生成法等に非常に敏感なことにある[15].

結晶氷表面の面方位は、成長条件（温度、圧力等）に依存するが、低温で金属基板上にゆっくりと気相成長した結晶氷の場合は、{0001}面が表面となる[13] (図4). 氷結晶の{0001}面は、凹凸のある六員環で構成さ

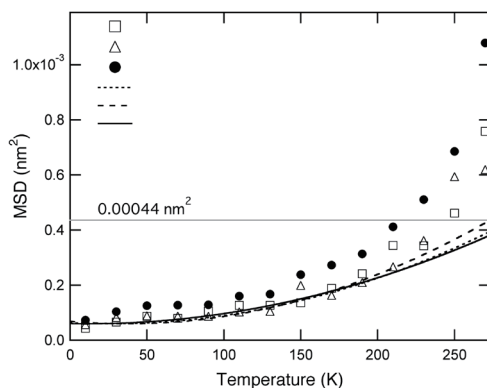


図2：結晶氷の表面第一層の酸素原子の平均二乗変位 (MSD) の温度依存性 [6]. 記号 (□△●) は表面層の値を、線は結晶内部の値を示す. 表面 [0001] 方向の MSD 値は、220K 以上になると融点における結晶内部の値 (0.00044nm^2) を超えている.

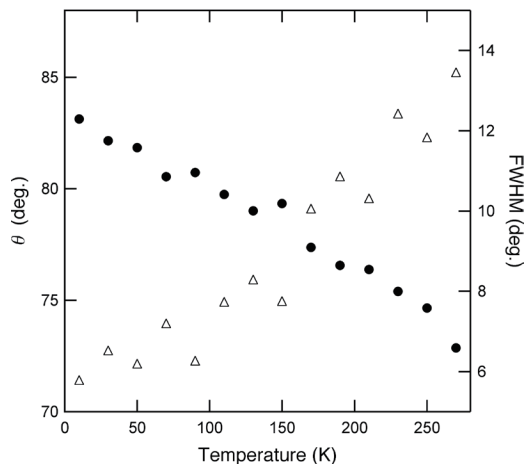


図3：ダングリングボンドが {0001} 表面と成す角度 θ の分布の温度依存性 [6]. ●はピークの角度を、△は半値幅を示す.

れる. 六員環は、[0001]軸方向に僅かにずれた2つの面（バイレイヤー）を構成する3個ずつの水分子から成る. 従って、{0001} 面を表面とする氷の構造には2種類の可能性がある. 図4に示すフルバイレイヤーターミネション構造とハーフバイレイヤーターミネション構造である. フルバイレイヤーターミネション構造は、バイレイヤーの上側の層を表面第一層とし、第一層の水分子は3本の水素結合を持つ. 一方、ハーフバイレイヤーターミネション構造は、バイレイヤーの下側の層を表面第一層とし、第一層の水分子の持つ水素結合は

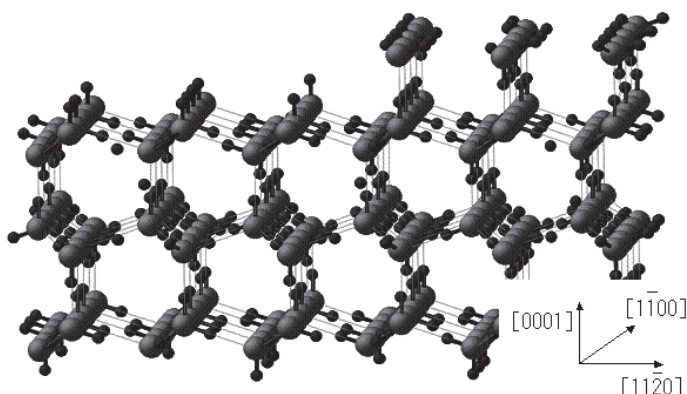


図4：{0001}面を表面とする氷の構造モデル[6]。右側に示した[0001]方向ベクトルに垂直な面が{0001}面である。大きな球は酸素原子を，小さな球は水素原子を示す。左半分の構造がフルバイレイヤーターミネーション構造，右半分の構造がハーフバイレイヤーターミネーション構造と呼ばれる。

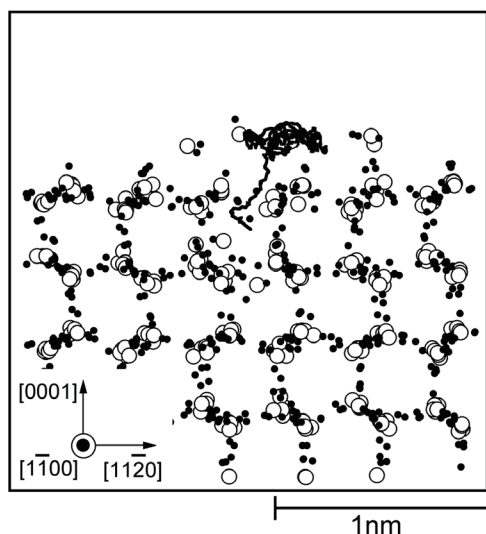


図5：分子動力学計算によって捉えた270Kの結晶氷表面における NO_3^- の軌跡[16]。白と黒の丸は氷格子を構成する酸素原子と水素原子を，黒線は NO_3^- 窒素原子の中心の軌跡を示す。 NO_3^- は格子間のサイトから表面に移動している。

1本である。Matererら[13]は，低速電子線回折と分子動力学計算の結果を基に，{0001}氷表面は，フルバイレイヤーターミネーション構造であることを示した。

表面第一層を構成する原子の熱振動の振幅は，100K以上になると著しく増加する[6]。第一層の水分子を束縛する3本の水素結合が温度上昇と共に弱くなるためである。高温になると，表面層の水分子は次第に自由に回転できるようになり，この結果として，ダングリ

ングボンドは結晶内部の方向に傾いた状態になる。

融点近傍で起こる氷の表面融解は，ダングリグボンドの傾き角（O-Hボンドが{0001}面と成す角）の温度変化（図3）によって理解することができる。10K程度の低温域では，ダングリグボンドの傾き（平均値 84.92° ）は，結晶内部における角度とほとんど変わらないが，温度上昇に伴って，この角度は徐々に減少し，270Kでは 74.58° に達する[6]。ダングリグボンドの傾き角の変化に伴い，表面層の水分子と水素結合を形成する結晶内部の水分子の配置にも変化が起こる。つまり，水分子の配置の変化は，水素結合を介して結晶内部まで伝播していくのである。この結果として起こるのが，擬液体層と呼ばれるナノメートルオーダーの厚さをもつ構造無秩序層の形成である。

3. 吸着イオンの効果

結晶氷が生成する際に結晶内部に取り込まれた不純物は，格子中または結晶粒界を通過して，表面に析出する（図5）。析出した不純物の中でも特にアニオン（陰イオン）については，表面層の無秩序化を促進する効果があることが，最近になって分かった[16]。

天然の水結晶中には様々な分子が不純物として存在するが，気体分子等の中性の分子の場合は，氷表面に析出した際に大部分が気相中に放出される。しかし，

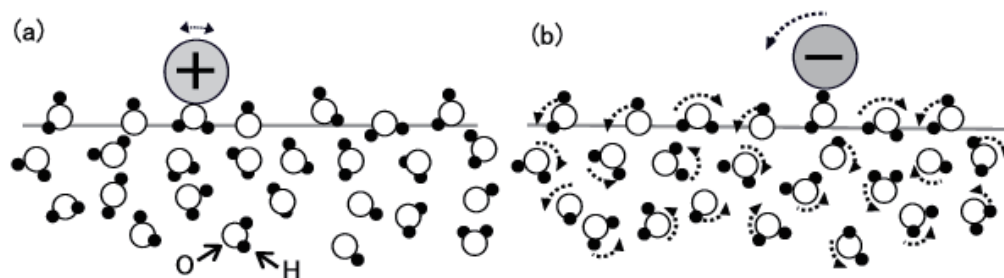


図6：(a) カチオンと (b) アニオンを吸着した結晶氷表面の模式図。カチオンは、水を構成する酸素原子と結合するため、回転振動の振幅は小さい。アニオンは、水の未結合水素と結合し、大きく振動する。アニオンの振動に伴って周囲の水分子の協調的回転振動が励起され、水素結合ネットワークが破断されるため、無秩序化が増大すると考えられる。

イオンの場合は、表面層の水分子と結合を形成するため、その多くが吸着分子として表面に残る。イオン分子のうちでも特に、アニオンについては、ダングリングボンドの未結合水素と結合し、大きく振動する（図6）。この振動に伴って周囲の水分子の協調的回転振動が励起されることになる。

図7に、分子動力学計算によって求めた結晶氷表面層の振動スペクトルを示す[16]。実線は NO_3^- を吸着した氷のスペクトルを、点線は Na^+ を吸着した氷のスペクトルを示す。両方のスペクトルに共通して見られる 3300cm^{-1} 付近の幅広いバンドと 3600cm^{-1} 付近のピークは、不純物を含まない純氷表面のスペクトルにも存在し、水素結合を形成する水分子のO-H伸縮振動モー

ドとダングリングボンドの伸縮振動モードに帰属される[6]。

NO_3^- を吸着した氷のスペクトルのみに見られる 3540cm^{-1} 付近のピークは、ダングリングボンドの先端に結合したアニオンの影響による。アニオンを吸着することにより、O-Hボンドの伸縮振動エネルギーは低下する。この変化に伴い、周囲に存在するダングリングボンドも協調的に振動エネルギーが低下するのである。

表面層の水分子の協調的な振動には、結晶氷の無秩序化を増大する効果がある[16]。水分子の協調振動に伴って、水素結合ネットワークが破断され、より液体に近い状態になるためである。従って、分子量の大きなアニオンほど氷表面の構造に及ぼす影響は大きくないと考えられる。

4. おわりに

冒頭にも述べたように、氷表面は、一世紀以上にわたり、多くの研究者の興味を惹き続け、様々な観点から研究されてきた。その成果として、氷表面の平均構造や物性は次第に解明されつつある。しかし、宇宙氷の触媒機能を理解するためには、極微量成分として表面層に存在する吸着分子の周辺から起こる局所的な構造変化のメカニズムを解き明かすことが不可欠となる。また、これまで氷表面は比較的高温の状態について研

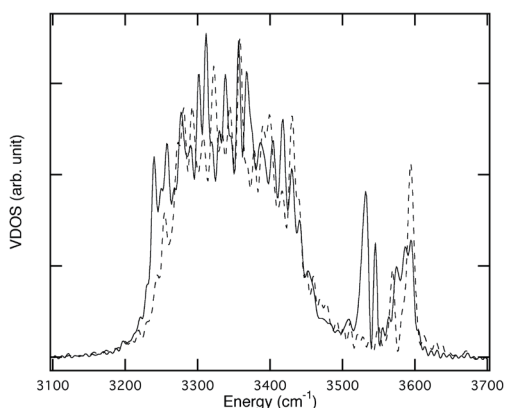


図7：イオンを吸着した氷表面の振動スペクトル[16]。実線は NO_3^- を吸着した氷を、点線は Na^+ を吸着した氷を示す。 NO_3^- を吸着した氷は、 3540cm^{-1} 付近に新たなピークを持つ。

究されてきたが、宇宙水の触媒機能を議論するためには、より低温での結晶水およびアモルファス氷の表面を研究することが重要になる。筆者らは、氷表面が引き起こす様々な自然現象の真相究明を目指し、氷表面の構造と物性を原子分子レベルのミクロな視点から解き明かそうとする研究を進めている。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、大変有益なご助言を頂きました北海道大学の香内晃教授に、心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Molina, M.J. et al., 1987, *Science* 238, 1523.
- [2] Clary, D.C., 1996, *Science* 271, 1509
- [3] Gettner, B. J. and Hynes, J. T., 1996, *Science* 271, 1563.
- [4] Faraday, M., 1859, *Philos. Mag.* 17, 162.
- [5] Somorjai, G. A., 1994, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (New York: John Wiley & Sons Inc.).
- [6] Ikeda-Fukazawa, T. and Kawamura, K., 2004, *J. Chem. Phys.* 120, 1395.
- [7] Watanabe, N. et al., 2006, *Planet. Space Sci.* 54, 1107.
- [8] Xie, H. B. et al., 2006, *Astrophys. J.* 643, 573.
- [9] Kouchi, A. et al., 1987, *J. Physique. Colloq.* 48, 675.
- [10] Furukawa, Y. et al., 1987, *J. Cryst. Growth.* 82, 665.
- [11] Morgenstern, M. et al., 1997, *Z. Phys. Chem.* 198, 43.
- [12] Doppenschmidt, A. et al., 1998, *J. Phys. Chem. B* 102, 7813.
- [13] Materer, N. et al., 1997, *Surf. Sci.* 381, 190.
- [14] Weber, T. A. and Stillinger, F. H., 1983, *J. Phys. Chem.* 87, 4277.
- [15] Wettlaufer, J. S., 1999, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2516.
- [16] Ikeda-Fukazawa, T. and Kawamura, K., 2006 *Chem. Phys. Lett.* 417, 561.