

# イオンの小さな森

加治屋大介

共通教育センター 化学

## Micro Garden Made of Ions

Daisuke KAJIYA

### Abstract

This paper reports a method to prepare ubiquitous structures observed when looking under a microscope. Leaf-like and branch-like natural patterns appear by drying a droplet of an aqueous solution of readily available ionic compounds.

**Keywords:** Natural Science; Materials Chemistry; Experiment Demonstration

### Introduction

物質を構成する原子は互いに化学結合し、正負の電荷をもつ単原子イオン間ではイオン結合がおきる。Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>は、海水や体液のイオン主成分であり、食塩としても身近な存在である。Na 3s と Cl 3p のエネルギー差（図 1）を駆動力とする電子移動でイオン性が高い Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>は、交互に規則的に三次元で配列できる<sup>1</sup>。実際に食塩水を

ゆっくり乾燥させてサイコロ型結晶を作るのは人気自由研究テーマの一つであり、1 mm サイズの直方体の結晶ができれば1辺に数百万個のNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>が整然と並んでいることになる。一方、早く乾燥すると巨大結晶は得られず析出物は一見ただの粉に見える。子ども達は落胆するかもしれない。しかし、ルーペや顕微鏡で覗いてみると、ミクロの庭園が広がっている。

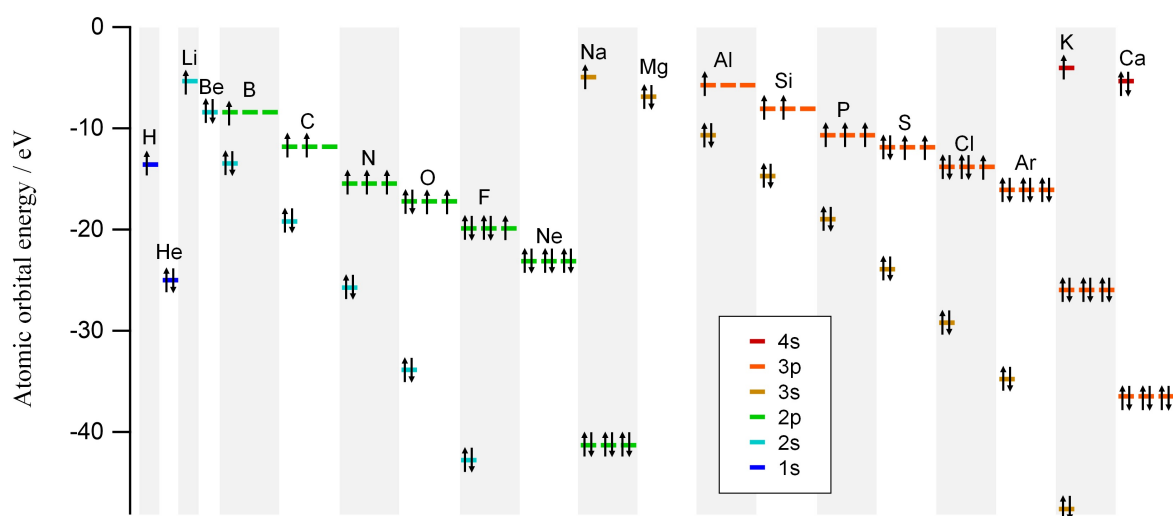


図 1. 原子番号 1 番から 20 番までの原子軌道エネルギー<sup>2</sup>。原子番号の増加と共に、エネルギーは低くなる。原子番号増加で、原子核に正電荷の陽子の数が増え、負電荷の電子は原子核により強く引き付けられるからである。Na 3s 軌道占有電子は図中で高エネルギーに位置している<sup>3</sup>。

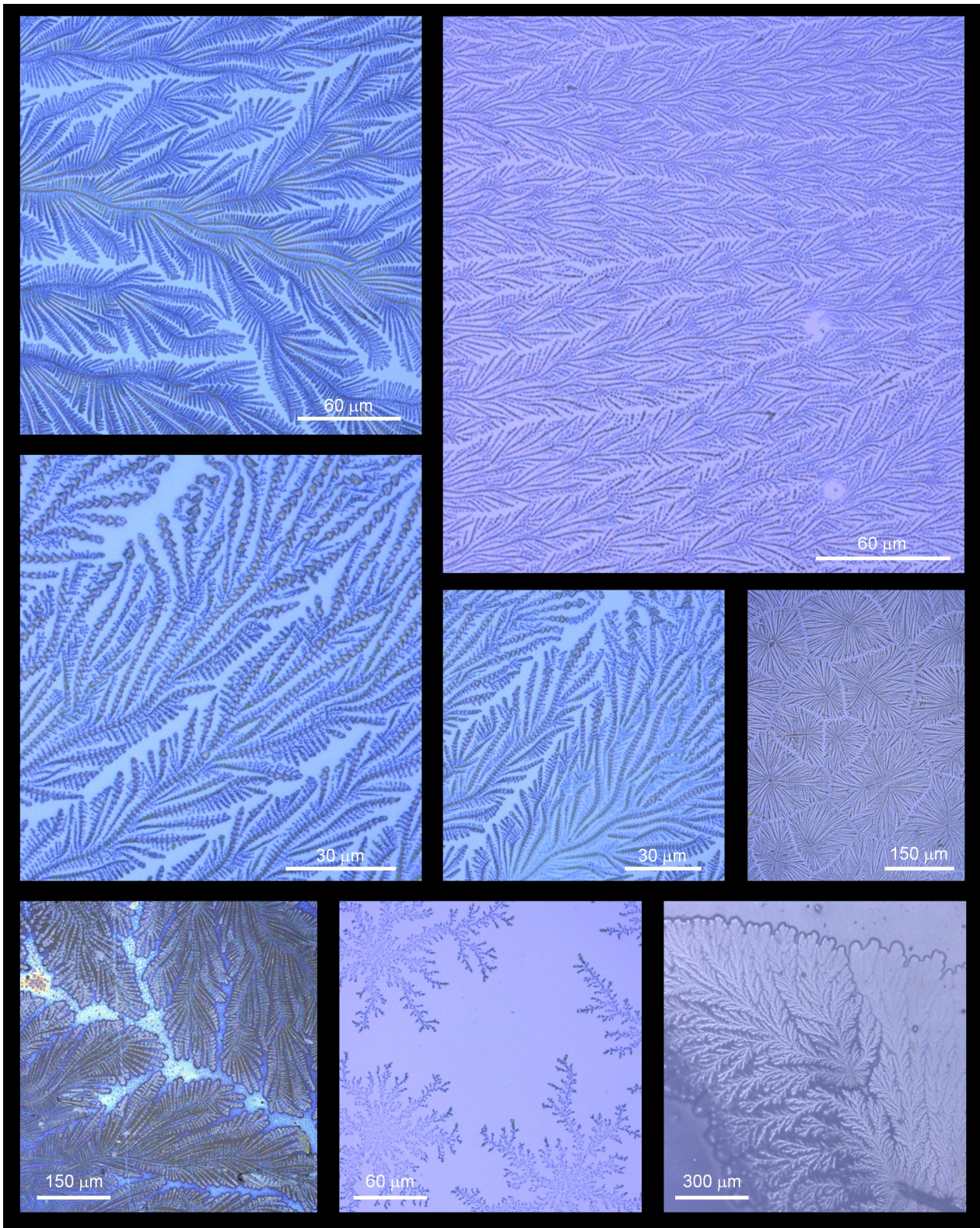


図 2. 樹枝状に析出した瀬戸内塩の顕微鏡写真. スライドガラス上で乾燥. 写真内の濃青色に見える箇所は塩が析出しており, 水色はスライドガラス表面. ただし右下写真と左下写真は, 白色箇所が析出食塩であり, 明度が低い箇所は影である.

## Experimental

瀬戸内の塩（食品）を水に溶かした水溶液を、滴下・乾燥し、顕微鏡写真を撮影。

## Results

図 2 に典型的な顕微鏡写真を示す。植物の枝葉に似た形が見られる。スライドガラス上で乾燥させている。

図 3 は高分子ゲルを用いて乾燥させた結果である。用いたゲルは製菓コーナーで購入できるアガーである。樹枝状の形状が観測されている。ゲルの網目構造で液中のイオンを移動しづらくすることができる。

図 4 左上は高濃度水溶液からの析出物である。キュビズム幾何学模様に見える。図 4 左下と図 4 右は速乾であり、同心円になっている。同心円の形成過程を顕微鏡で観察すると、液膜が薄くなるにつれ核が現れ、核から放射状に乾燥していく。

## Discussion

樹枝状形状の代表的形成機構は拡散律速凝集である。溶解イオンが水中を拡散して固体表面へ吸着して最安定配置をとるより早く溶媒が蒸発乾燥。その結果、イオンは最安定配列する時間がなく、固体先端部分に到着できたイオンが次々析出。固相成長を顕微リアルタイム観察すると、図 2 左上の写真であれば、写真左側から右側へ溶媒蒸発・析出。時系列は植物に例えると、まず幹ができ、次に枝が生え、最後に葉が伸びる。木々の成長を早送り再生するダイナミクスとなる。理論的二次元拡散律速凝縮クラスターモデルでのフラクタル次元  $D$  の値は 1.7 と報告されており、本

稿の樹枝状形状の  $D$  値の  $1.7 \pm 0.1$ （図 5）と一致する。

顕微鏡を覗いて広がるマイクロ世界は、森に分け入ったようにシダ植物の形象や、もみの木を形容する微細構造、マツの木やヤナギを思い浮かべる観測領域もある。用いた材料は食塩であり、試薬グレードの NaCl で同実験を行うと滑らかな曲線は得られなかった。共時的かつ多義的におきている非平衡ダイナミクスの集合体として、自然現象や生命現象が本質的に非平衡であるという点において、自然の秩序と多様性の交差点に宿る多成分混合物複雑系の動的な美を観察できる。

木と葉ができるなら花は？ 材料を食塩から重曹へ変え、濃度と乾燥条件を調律し、図 4 造形物の角を取ると、ふっくらと丸みを帯びた花形構造がデザインできる<sup>5</sup>。放射状乾燥過程においてイオンの濃縮・析出が交互におきる律動を起し、リズムを僅かに乱す変調を加えると、椿の花のような形となる<sup>5</sup>。

バイエルン地方の石灰岩に見つかったデンドライトは樹木の形状に酷似しており、植物の化石を連想させたという。化石ではなく酸化マンガンの化学堆積物であったが、長い年月を経て形成された繊細で生命を感じさせる流動が刻まれた天然石は科学博物館などで販売もされている。短時間で作製できるデンドライトとしては金属樹が知られており、枝分かれ構造が肉眼で観察できる。本稿は子どもから大人まで比較的的安全にデンドライト作りを楽しむことができる方法の一つとして、食塩水を用いた実験法を記述した。再び水に溶かせば何度でもチャレンジでき、片付けは水に流せば自然へ還る。

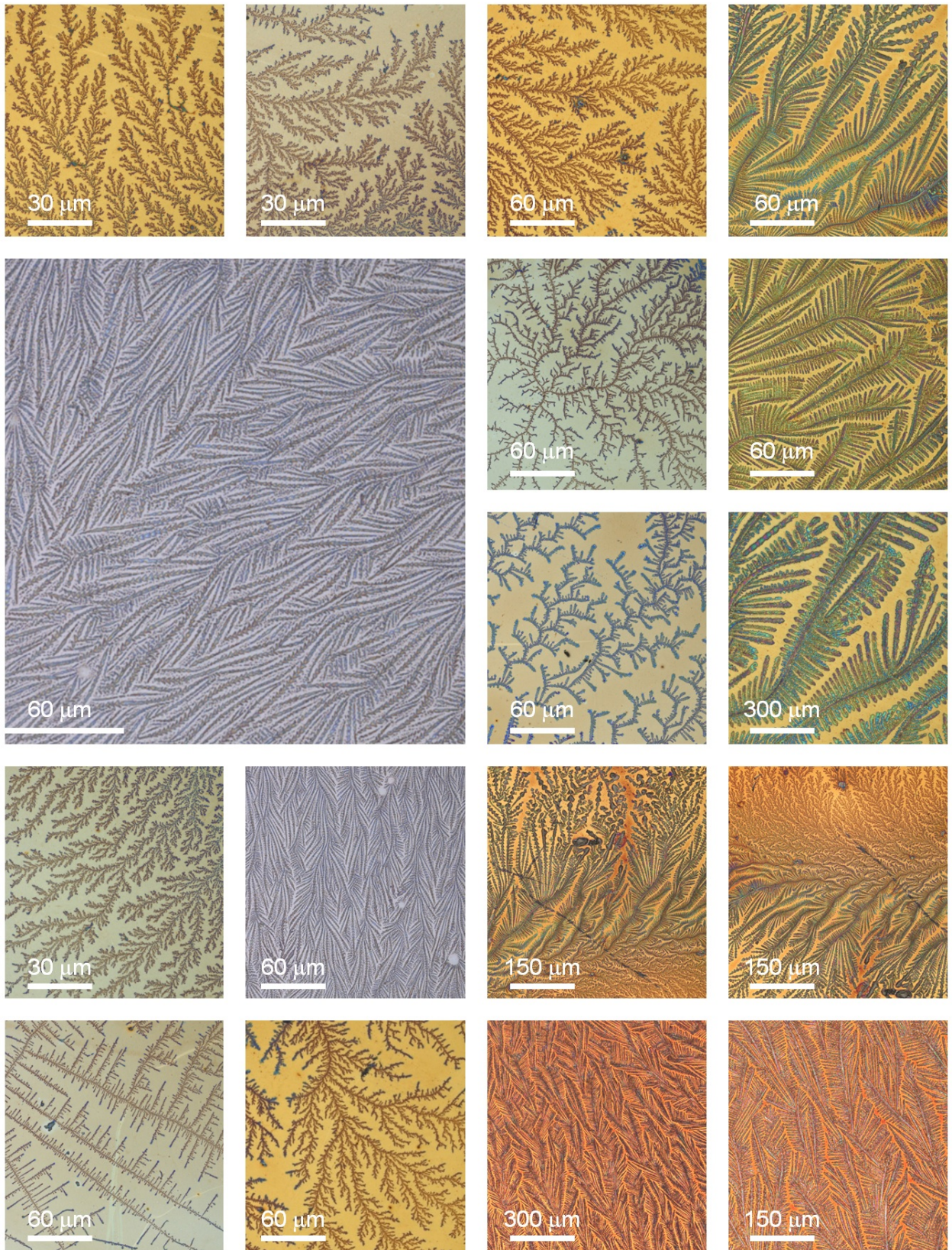


図 3. 高分子ゲル上に滴下・乾燥した瀬戸内塩の顕微鏡写真。写真内の濃色部分が塩。

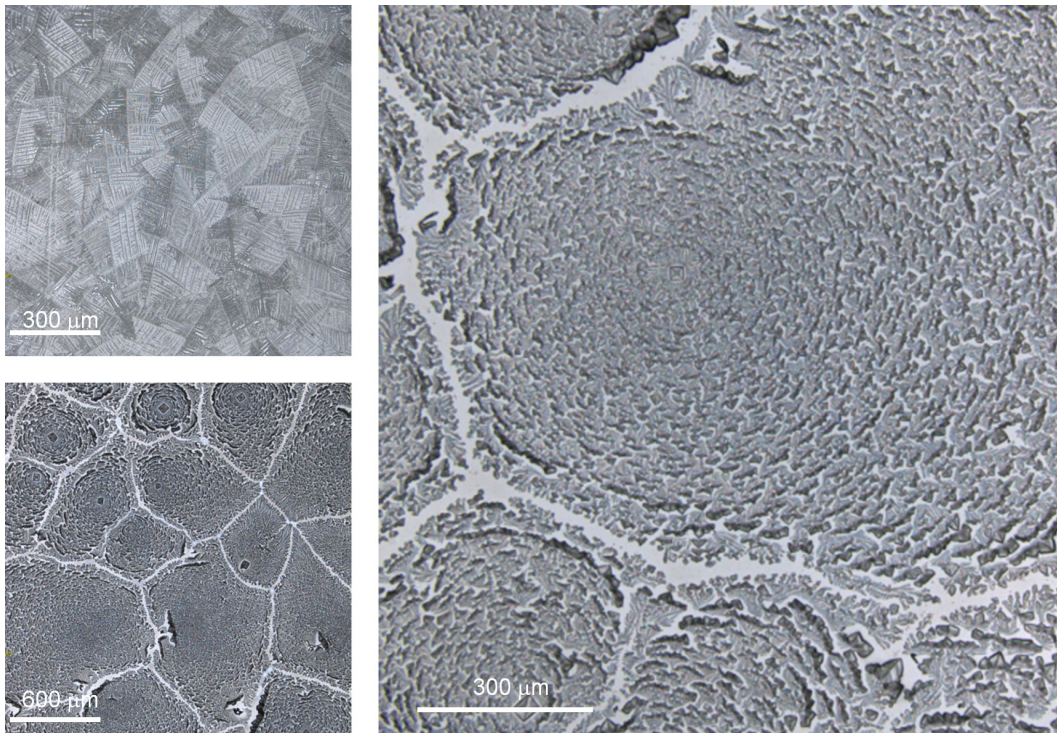


図 4. 瀬戸内塩の顕微鏡写真 (左下と右: 速乾).

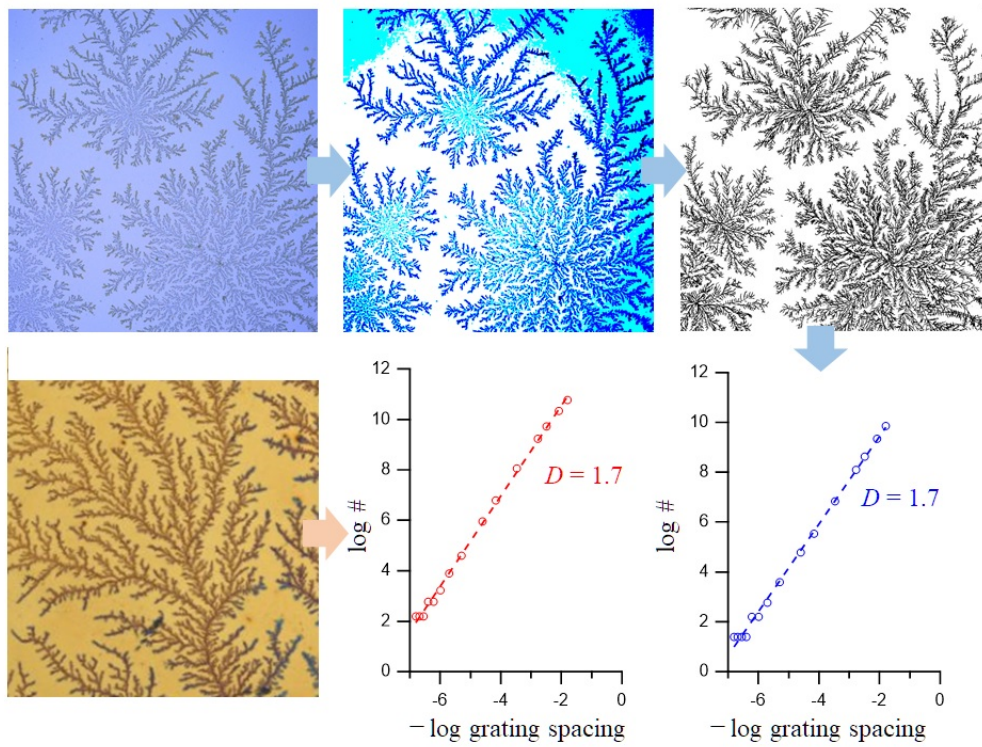


図 5. 写真をエッジ検出・二値化し、ボックスカウント法で  $D$  値を解析した結果. グラフの slope が  $D$ .

## Conclusion

食塩と水を用いて、小さな木、小さな枝、小さな花を造形できる。イオンをクーロン力で互にくっつくビルディングブロックとして用い、ミクロ構造物をビルトアップ。どんな建造物が完成するかは溶液乾燥の流れ次第。自然の樹木や花を模した形態となる。

## References and Note

- (1) Bragg, W. L. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1913**, 89 (610), 248–277.
- (2) 真船文隆著, 『量子化学』, 化学同人 (2008).
- (3) 化学結合形式は原子の種類による。近接する 2 つの原子の最外殻電子の原子軌道エネルギー差が大きく, 低エネルギー側に空席があれば, 高エネルギー側から低エネルギー側へ電子が移動できる。もし移動が起きれば陽イオンと陰イオンが生成し, + と - のイオン電荷

が互いに引き合うイオン結合が成立。イオンが連綿と繋がればイオン性固体を構成。Na と Cl の近接では Na 最外殻電子が高エネルギーに位置付けられ電子放出で陽イオン化。Na 単体バルクを水中に入れると電子が一斉に水中へ移動し, 残された陽イオン間の反発でクーロン爆発するほどである<sup>4</sup>。ただし金属固体から水和陽イオンへのなりやすさは原子軌道エネルギー値ではなく  $\Delta_f G^\circ(\text{aq})$  値による。Cl は陰イオンになりやすく, 社会では電子を受け取る酸化剤や電子を奪う除菌剤の構成元素としても広く知られる。

- (4) Mason, P. E.; Uhlig, F.; Vaněk, V.; Buttersack, T.; Bauerecker, S.; Jungwirth, P. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 250–254.
- (5) Kajiya, D. *J. Chem. Educ.* **2021**, 98 (12), 3968–3974. *Selected as the front cover of the issue of Journal of Chemical Education.*

原稿受付日 令和 4 年 1 月 6 日