

## 水の水素結合網の幾何学と動力学

松本正和・大峰巖<sup>†</sup>(総研大・<sup>†</sup>名古屋大)

### 1 はじめに

MDの結果から、水分子が常温の液体状態で集団的な運動をおこなっていることはすでに多くの研究者が指摘している。この集団運動をさらに詳しく見ていくと、以下のような運動を識別することができる。

1. 集団的鎖状並進運動、鎖状水素結合再構成 [1][2]
2. 運動の不均一性…「硬い領域」の存在 [3]
3. 間欠的な構造変化 [4]
4. 時間方向の尺度不変性 [5]

これらを、できるだけシンプルなモデルで説明するのが我々の目的である。モデルを構成するにあたって、以下の点に留意した。

1. 分子が大きくジャンプする時には、複数の水素結合の協調的な組替えが必要。少ししか結合が組替わらなくても多くの水分子が移動できる。
2. 水の水素結合の組替えの挙動はわかりやすい=個別の分子の運動は単純な力学にしたがっている。
3. flip-flop 運動によって、水素結合のポテンシャルエネルギーをそっくり隣りにわたすことができる。水素結合の切断-結合の際に大きなエネルギーバリアを感じない。
4. 水素結合ネットワークのトポロジーは常温から過冷却までほとんど変化しない。

### 2 構造-活性相関

ネットワークの幾何と、その上でおきる水素結合の組替えのあいだに相関をみつけられないかという考え方は、古くはいわゆるアイスバーグモデルまで遡ることができる。この直感的なモデルを、微視的な分子配置と整合させた試みが、Stanley の Percolation モデルである。[6][7] このモデルでは、水素結合網は、隣接数4の Bond Percolation Network とみなされ、4本の水素結合をもつ水分子を、氷的な「固い」構造と同一視することによって、水の静的、動的な性質を統一的に説明しようとしている。その後、Speedy らが水素結合の  $n$  員環を単位にした集団運動のモデルを提案した。[8] また、Ruocco らは、5本の水素結合をもつ水分子が活性な欠陥となって水の構造変化を促進させるというアイデアを示した。[8] 彼らによると、配位数4の水分子に比べて、配位数3や5の水分子は短時間の拡散係数が大きいという。

我々はこれらのモデルについて、色々な方法で検証を試みたが、構造を運動をうまくむすびつけているといえる結果は得られなかった。たとえば、Ruocco の説については、配位数と短時間拡散係数のあいだの相関係数を求めてみたが、有意な値を得ることはできなかった。ネットワークに由来するパラメータと、座標に由来するパラメータの間の相関を、いろいろな組合せで調べてみたが、一般的に相関係数は非常に小さい。そこで、我々は分子運動の指標として、水素結合の組み替えを選んだ。単分子の静的な構造の指標としては、Stanley らが注目した隣接数の他に、全水素結合数、受容水素結合数、供与水素結合数などを選び、動的な構造変化の指標とし

て、全水素結合数変化、受容水素結合数変化、供与水素結合数変化、短時間拡散係数など、非常に雑多な幾何学指標のあいだの同時相関をとり、相関係数または相互情報量の大きい組合せを抽出した。

その結果をまとめると次のようなことが言える。

1. 受容結合数が2以外の場合、受容結合数を2に戻そうとする力が強く働く。
2. 供与結合数が2以外の場合、供与結合数を2に戻そうとする力が強く働く。
3. 受容結合数と供与結合数は相関しない。
4. 受容結合数の増減と、供与結合数の増減は相関しない。

受容結合数と供与結合数が独立に2本を指向する結果として、一つの分子に注目すれば、結合数4を指向しているようにみえる。一見ただけでは Stanley らのモデルとの違いがわかりにくいかもしれないが、上のデータからよみとれるのは次のようなことである。もし、受容結合数、供与結合数がそれぞれ2本の「Regularな」水分子が、もう1本水素結合を受容した場合、それが原因で切断されるのは、その分子の受容結合2本のいずれかであって、供与結合の2本は影響をうけない。このため、連鎖的な水素結合の組替えがおきるときに、仲介する水分子は、連鎖を、隣接する約4分子の水分子のうちの半分にしつつあることができない。水素結合網は、静的には4面体型の節点をくみあわせることで、強度にパーコレートしているように見えるが、結合に方向性があるために、その上でのフラストレーションの伝播は空間的に強い制約をうけているということになる。従って、 $\text{SiO}_2$ のような無向性のネットワーク形成物質とは、熱力学的に類似の性質をもっていたとしても、動的にはまったく異なる振舞いをすると考えられる。

### 参考文献

- [1] J. L. Green, A. R. Lacey, M.G. Scaat, J. Phys. Chem., 90, 3958(1986)
- [2] I. Ohmine, H. Tanaka, P. Wolynes, J. Chem. Phys., 89, 5852 (1988)
- [3] D. E. Hare and C. M. Sorensen, J. Chem. Phys., 93, 25 (1990)
- [4] M. -C. Bellissent-Funel *et. al.*, Physica A, 201, 277(1993)
- [5] M. Sasai, I. Ohmine, J. Chem. Phys., 96, 3045 (1992)
- [6] H. E. Stanley and J. Teixeira, J. Chem. Phys., 73, 3404(1980)
- [7] R. Lamanna *et. al.*, Phys. Rev. E, 49, 2841 (1994)
- [8] R. J. Speedy, M. Mezei, J. Phys. Chem., 89, 171 (1985)
- [9] G. Ruocco *et. al.*, J. Chem. Phys., 99, 8095(1993)