

水の水素結合ネットワークの幾何学と動力学

名古屋大学理学部化学科

松本 正和

1 はじめに

水素結合による 3 次元ネットワーク構造は、水の性質に大きな役割を果たしている。

静的な性質における水素結合の役割については古くから注目されてきた。4℃で密度が極大になること、凍結する際に体積が膨張することなど、現在では水の特徴的な性質の多くが水素結合ネットワークと結びつけて説明されている。一方、等温圧縮率が 46℃で極小をもつこと、[F 72] 様々な熱力学量が -45℃前後で発散するようにふるまうこと [AST 73] などの特徴は、まだ分子レベルでの明解な説明はなされていない。

動的な側面では、水溶液中での化学反応において重要とされる、数 10ps 以下の短時間領域で、水は、水素結合によって強くコントロールされ、間欠的構造変化、集団運動といった興味深い運動様式を示す。このような運動がどのような物理的メカニズムで起きているのかを探るのが現在の研究の中心課題の一つになっている。[SGS 91, OTW 88] このような水素結合ネットワークのダイナミクスを明解に説明するモデルが求められている。

液体の水の水素結合モデルの一つとして、Stanley らのパーコレーションモデルがある。[ST 80, GS 82] 彼らは、格子上に水素結合をランダムに配置しても、各水分子の水素結合数の間に相関があり、4 本の結合をもつ分子 (Patch) の分布が局在してクラスターを形成することを指摘した。さらに、Patch 領域とそれ以外での局所的な物性の違いが存在すると仮定して、さまざまな水の巨視的な性質を説明しようとした。しかし、続く様々なシミュレーションの結果を見る限り、Patch 領域とそれ以外の部分での局所的な物性は、巨視的な物性を大きく変化させるほど異なるという結論には至っておらず、状況証拠の域を出ない。

本研究では、水の運動と水素結合ネットワークの変化の関連に着目し、水の構造、集団運動と種々のゆらぎについて、ネットワークという観点から再吟味する。

さらに、主に過冷却下でのネットワークの組み替えがいかに行っているか、その本質を抽出するとともに、ネットワーク欠陥を定義して、集団運動が欠陥の運動として簡単に説明できることを示す。

こうしたモデルから、水の配置空間の構造について、水素結合ネットワークに基いたあらたな描像を提案する。

2 方法

シミュレーションの方法は、ごく一般的な、定温定圧分子動力学法を用いた。[A 80, N 84] 分子数は 216、セルは立方体とし、圧力は常圧、温度は常温 (300K) から過冷却 (200K) 付近までを計算した。分子間相互作用は TIP4P を採用し、[JCMIK 83] 分子は剛体として取り扱った。以後の解析は、すべてシミュレーションの結果にもとづいたものである。[MO 96]

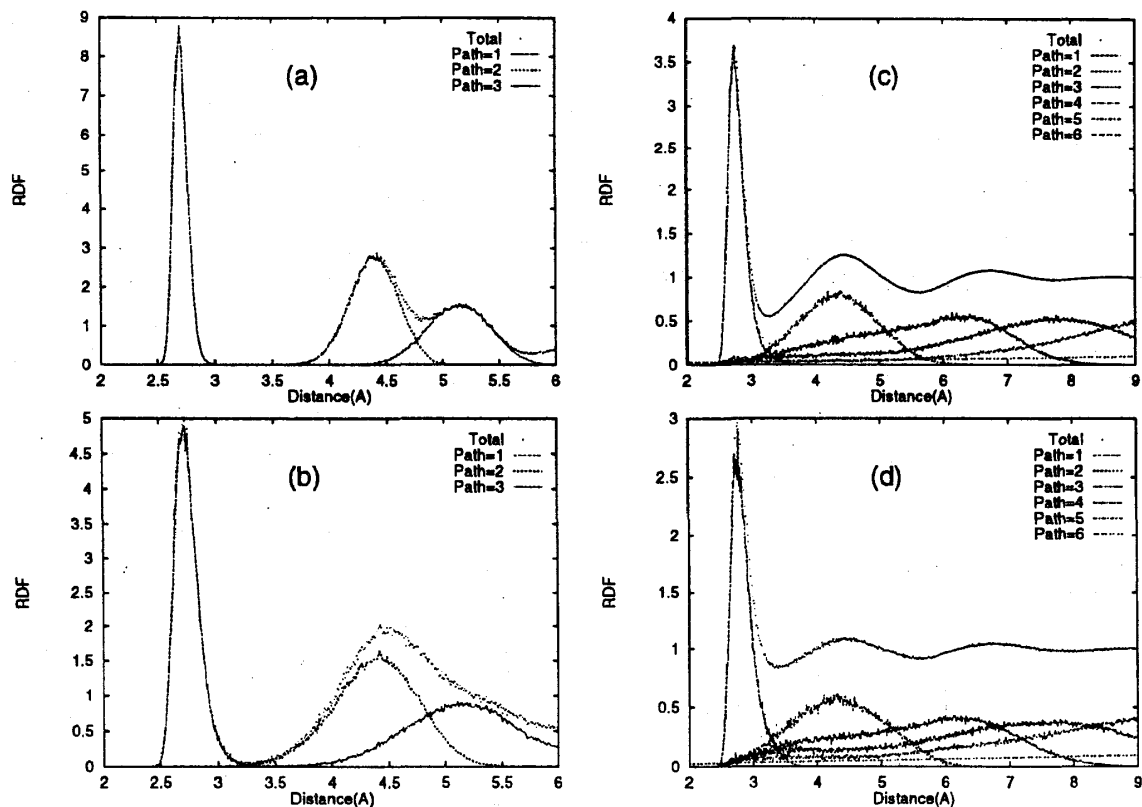


図 1: 水分子の重心間の動径分布関数。(a) 100K の氷 Ic、(b) 240K の氷 Ic、(c) 240K の水、(d) 300K の水。水素結合ネットワークに沿った経路の長さ (歩数) ごとの成分に分けた。

3 ネットワークとしての水

液体、固体の水では、個々の分子は平均 4 個の隣接分子と、水素結合によって結びついている。一本の水素結合の強さはおおよそ -20kJ/mol である。この強さのために、2 分子間の相互作用エネルギーの分布関数を見ると、強く結合しているピークとそれ以外の部分に明確に区分することができる。そこで、以下の議論では、しばしば水素結合を ON/OFF2 状態のスイッチのように取り扱う。

水素結合の定義はこれまでいろいろ提案されてきたが、今回のシミュレーションでは、分子間相互作用を単純な対相互作用で扱っているので、水素結合の定義も、2 分子相互作用の大きさで区分することにする。対相互作用が -10kJ/mol 以下の分子対は水素結合を形成しているとみなす。[RS 73]

水素結合を定義すると、氷、水の構造は、節点 (分子) の間を結合 (水素結合) でむすんだ、3 次元的にパーコレートしたネットワーク (グラフ) とみなすことができる。グラフ理論にならって、2 つの節点の間の結合の数でネットワーク上の距離をあらわし、「歩」と呼ぶことにする。

氷が融解する際には、水素結合の十数%が切断される。水はごく局所的には氷と同様の

4 面体型の構造を残すものの、大域的には非常に乱れたネットワークを形成している。

図 1 にシミュレーションから得られた O-O 間動径分布関数を示す。ドットであらわしてあるのが、動径分布関数で、それをネットワーク上の歩数で分類したものが併記してある。氷の場合には、ネットワークの秩序がほとんど崩れていないので、1 歩の距離にある分子は独立した強いピークをもち、2 歩、3 歩のピークもベル型の分布をなしている。液体では、1 歩の距離にある分子は氷の場合と同様に鋭い分布をなしているが、3 歩、4 歩となるにしたがい、分布が非常に幅広くなり、歩数の上では離れているにもかかわらず、空間的には近接した分子対が数多くあることがわかる。これは、ネットワークが大きくひずんでいることを示している。

一方で、水分子はある水素結合を切断すると同時に他の分子と水素結合を作ることによって、高いエネルギー障壁を感じることなく水素結合を組み替えることができる。[OTW 88] 水分子は協調することによって、すばやく構造を変化することができるのである。

ネットワークの運動を考える前に、水素結合の方向を定義しておこう。結合しているかどうかは対相互作用で判別したので、どの水素と酸素が水素結合になっているかを判別する場合にも、水素と酸素の相互作用の強さがもっとも強い組み合わせ(すなわち、もっとも近接している組み合わせ)をもって結合対とみなすことにする。ある水分子が水素を供与して水素結合を作っている場合を「出」結合(あるいは供与水素結合)、逆に水素を受容している場合を「入」(あるいは受容水素結合)と呼ぶことにする。こうして、水素結合の方向性を加えると、水素結合ネットワークは有向グラフで表現することができる。

田中らは、水の集団運動を、そのポテンシャル超曲面の構造と関連づけて、詳しく調べた。水の分子運動は間欠的に起こるネットワーク構造の壊れにともなう、数分子から数十分子の規模で集団的に起こり、個々の分子の大きなエネルギーの揺らぎをとまなう。[TO 87, OTW 88, TO 89, OT 90]

彼らは集団運動にとまなう、分子の重心移動の大きさに注目し、2 つの時間 (t_1, t_2) の間の総重心移動量

$$D = \sum_i |\mathbf{r}_i(t_1) - \mathbf{r}_i(t_2)| \quad (1)$$

で構造変化の規模を議論した。¹この総重心移動量は、一般的な多分子系での集団運動を抽出するのに使える指標だが、水の場合には水素結合ネットワークが定義できるので、ネットワークを基準にした集団運動の指標を作ることができれば、取り扱いが容易になる。

そこで、ある瞬間の構造と別の瞬間の構造のちがいを、総重心移動量であらわすかわりに、ネットワークの組替え本数で表すことにする。水 N 分子からなる系の時刻 t でのネットワークの構造は、

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{もし分子 } i \text{ から分子 } j \text{ に水素結合しているなら} \\ 0 & \text{結合がなければ} \end{cases} \quad (2)$$

を要素にもつ隣接行列 $A(t) = \{a_{ij}(t)\}$ で表現することができる。2 つの時間 (t_1, t_2) のネッ

¹本文ではこの総重心移動量のことを、2 つの構造の間の Euclid 距離と呼ぶ。

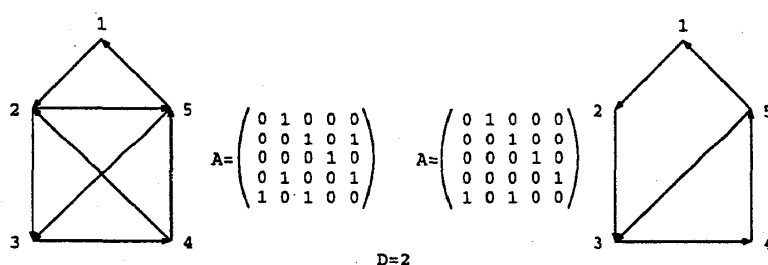


図 2: 5つの節点からなる2つの有向グラフと、その隣接行列。Hamming 距離は2。

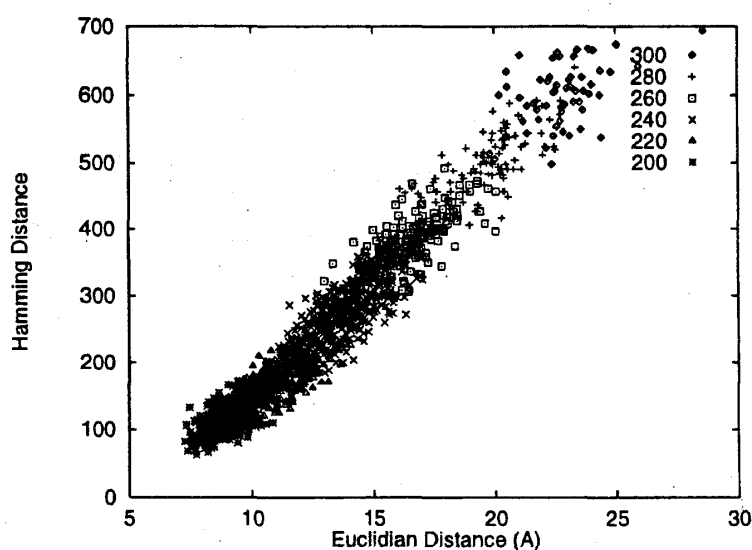


図 3: 様々な温度で、1ps の間の構造変化の Hamming 距離と Euclid 距離の関係を、MD の結果からプロットした。

トワークの変化の規模を、隣接行列の異なる要素の個数

$$D_H = \sum_{ij} |a_{ij}(t_1) - a_{ij}(t_2)| \quad (3)$$

で定義する。²図 2 に、Hamming 距離 2 の 2 つの有向グラフと、その隣接行列を図示した。

1ps の間の構造変化の Euclid 距離と、Hamming 距離の関係を図 3 に示す。広い温度範囲で、非常に高い相関があることから、これまで Euclid 距離にもとづいてなされてきた議論を、Hamming 距離でも踏襲することができる。

²これを、情報理論における 2 値空間での距離にならい、Hamming 距離と呼ぶ。

4 構造と運動に相関はあるのか？

このような集団的、間欠的な構造変化を、水素結合ネットワークの組み替えとして観察すると、どのような規則がそこに見いだされるだろうか。水の水素結合ネットワークは、氷のネットワークに比べて大きく歪んでいるために、局所構造の不整合(フラストレーション)が散在している。隣接する水分子が協調的に運動することによって、大きなエネルギーを要せずに、つぎつぎに水素結合を組み替え、局所的なフラストレーションを他の領域に移すことができる。

Ruocco らによると、4 配位の水分子は、それ以外の配位数の分子に比べて、拡散しにくいという。[RSV 92, RSTV 93, SSM 94] これは水の分子レベルでの構造と運動の相関を実際に示した数少ない例であるが、我々の計算では配位数と局所拡散係数の相関はそれほどはっきり得られなかった。そこで、次のように、徹底的に構造と分子運動の相関を調査して、これまで気付かれていなかった水素結合ネットワーク組み替え規則が抽出された。

個々の分子の運動を把握せずに、集団運動を理解するのは難しいので、ひとまず分子の特徴的な運動を抽出することにしよう。分子単位で定義できる様々な指標(単分子の拡散係数、水素結合数、入水素結合数、出水素結合数、並進の速度、Voronoi 多面体の体積、表面積、[RSTV 93, R 83, RSV 92, SSM 94] 相互作用エネルギー、隣接分子数など)を定義する。もし複数の分子が協調的に運動するようなことが実際にあるとすれば、その分子の指標の間に相関(2 体間相関、自己相関、遅延を含む相関など)が見出されるはずである。まず手始めに、同じ分子の様々な指標の間の、遅延を含まない相関を計算した。それらの中には、相関が少なかったり、ごくあたりまえの関係(水素結合が増えると結合エネルギーがより低くなる、等)であるようなものもある。詳細な解析結果については原論[MO 96]を参照していただくことにして、ここでは興味深い結果をもたらす組み合わせのみを紹介する。

最も興味深いのは、全水素結合数と、受容水素結合数は強く(相関係数 0.76) 相関し、全水素結合数と供与水素結合数も強い(相関係数 0.65) 相関があるのに、受容水素結合数と、供与水素結合数のあいだの相関ははるかに小さい(相関係数 0.04)、つまり全水素結合数は、独立に変動する受容水素結合数と供与水素結合数の和にすぎず、水素結合数約 4 本という規則も実は受容結合約 2 本、供与結合約 2 本という独立した規則の重ねあわせで決まっているということである。このような相関は過冷却(240K)のみならず常温(300K)でも成り立っている(常温の場合には相関係数はそれぞれ 0.74, 0.67, 0.04)。同様の規則は、水素結合数の時間変化にも表れている。受容水素結合の 1 本が切断された直後に、他の受容水素結合が形成されることはあっても、供与水素結合の変化には影響しない。

このような規則は、次節で説明するように、水素結合ネットワークの組み替えダイナミクスを理解する上で重要である。

5 グラフ解析

ここでは、前節の結果をもとに、水素結合ネットワークを有向グラフによって表現してみよう。自然な帰結として、ネットワーク欠陥が定義できる。水素結合の集団運動は、ネッ

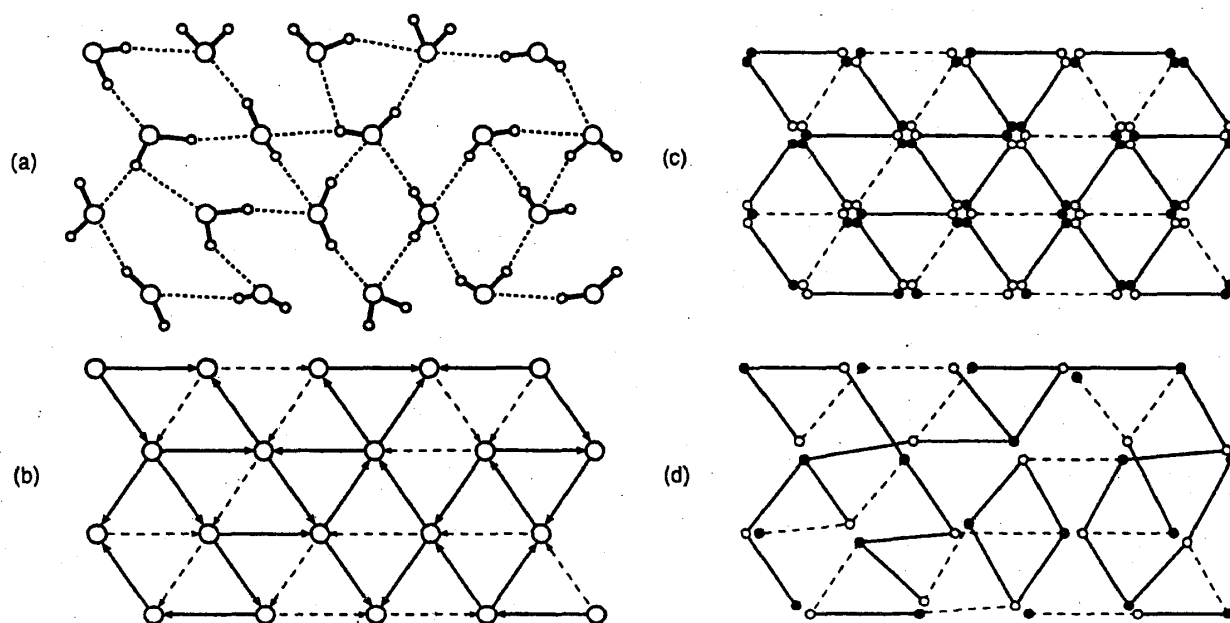


図 4: 水素結合ネットワークの分解手順。(a) もともとの水の水素結合ネットワーク。(b) 同じネットワークを有向グラフで表現した。空間情報を補うため、隣接結合を点線で追加した。(c) $\rightarrow$ を、 $\bigcirc$ — $\bullet$ に置き替えた。(d) $\bullet$ 同士、 $\bigcirc$ 同士をあつめることによって、水素結合ネットワークは、対応する無向グラフに分解された。模式的に格子点上に分子を配置したが、現実のネットワークでもこの分解手順を適用できる。

トワークの構造と欠陥によって簡潔に説明することができる。

まず、水素結合を $\rightarrow$ で表し、水分子を $\bigcirc$ で表現すると、ある瞬間の水の構造は有向グラフにおきかえられる。有向グラフには、水素結合の情報しかはいっていないので、液体の空間的な構造の情報は失われている。

図 1 に示したように、液体状態では、水分子の周囲に、水素結合を作っていないがかなり近接していて、潜在的に水素結合可能な水分子がいくつか存在している。そこで、これらの分子が近接していて、水素結合を作ることができるということを表すために、点線矢印で接続する。(以下、この矢印を、「隣接結合」と呼ぶ。水素結合は隣接結合の特殊な場合とみなす。)³(図 4(a) $\rightarrow$ 図 4(b)) 平均して、一つの節点には、いくつかの隣接結合が接続していて、そのうち約 2 本が受容水素結合、約 2 本が供与水素結合に占拠されている。

前節でシミュレーションの結果からわかったように、同一の分子であっても、入結合本数の変化と出結合本数の変化は独立である。そこで、つぎのようにしてさらにグラフを変形していく。

$\rightarrow$ のかわりに、矢印の先端に白丸、尾端に黒丸のついた結合を描くと図 4(c) のようになる。白丸同士、黒丸同士は影響をおよぼしあう (例えば、水素結合が一本消滅すると、先

³ここでは、二つの分子を結ぶ水素結合の方向は容易に反転しないことを仮定して、隣接結合も有向結合とした。

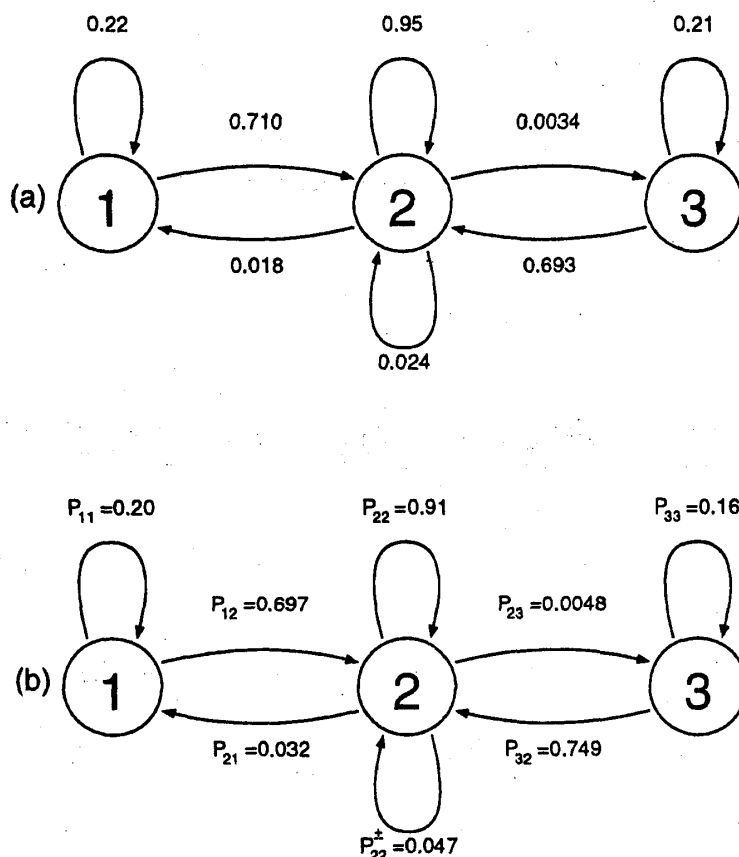


図 5: 分子動力学シミュレーションの結果から抽出した、1ps 間の半節点の状態遷移図。(a)200K、(b)220K。ある半節点が供与している水素結合の本数で状態を分類した。 P_{ij} は、状態 i から状態 j への遷移確率を表す。但し、 P_{22}^+ は、水素結合が切断されると同時に、別の水素結合が形成される確率である。

端側水分子に白丸をもつ別の水素結合と隣接結合、あるいは尾端側水分子に黒丸をもつ別の水素結合と隣接結合に類が及ぶ) 一方で、同じ分子であっても黒丸側と白丸側は関連しない。そこで、黒丸同士、白丸同士をあつめ、白丸と黒丸を分離すると、図 4(d) のような「実効」水素結合ネットワークに書き換えられる。もともとの 3 次元にパーコレートした有向グラフはこうして、疎結合の無向グラフと等価であることがわかる。ネットワーク上の変化は、等方的に伝わるのではなく、このような疎結合のネットワークに沿って伝播する。図 4(d) の白丸および黒丸は 2 つで水 1 分子に対応するので、以後「半節点」と呼ぶことにする。

隣接する節点は水素結合で結ばれているか、あるいは単に隣接結合でつながっているかのどちらかである。一つの半節点には約 2 本の水素結合がつながっている。低温では入 (or 出) 結合が 0 本や 4 本の分子はめったに存在しないので、以後のストーリーを簡単にするために、一つの半節点には 1 本ないし 3 本しか水素結合を作ることができないと仮定しよ

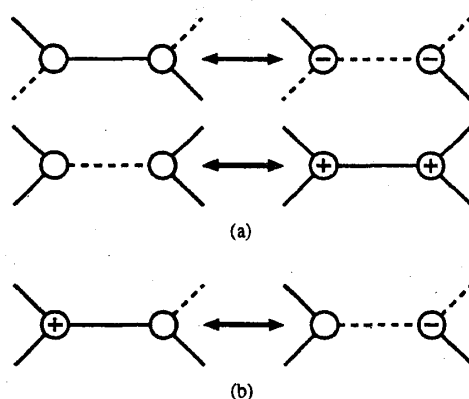


図 6: 欠陥の 3 種類の変化。(a) 欠陥の対生成と対消滅。(b) 欠陥の伝播。破線は隣接結合を、実線は水素結合を表わす。⊕と⊖はそれぞれ過剰結合欠陥、過小結合欠陥である。

う。半節点の水素結合本数の状態は、こうして 3 つの状態に分類できる。1ps ごとに半節点の状態が 3 状態の間をうつりかわる確率を図 5 の状態遷移図に示す。 P_{ij} は半節点が 1ps 後に状態 i から状態 j に遷移する確率を表す。 P_{12} と P_{32} の大きさから、半節点は水素結合数が 2 本でなくなると、すばやく 2 本にもどろうとすることがわかる。

欠陥の概念を導入すると複数の半節点の協調的な運動をより理解しやすくなる。完全な結晶では半節点はすべて水素結合を 2 本もつので、水素結合本数が 2 本以外の半節点を「欠陥」と呼ぶことにする。欠陥には水素結合数が 3 本ある「過剰結合欠陥」と、水素結合が 1 本しかない「過小結合欠陥」の 2 種類があり、それぞれ⊕、⊖で表すことにする。

図 6 には、典型的な半節点对の間の水素結合が消滅する場合の欠陥の変化を示した。一本の水素結合が生成または消滅すると、欠陥は対生成、伝播、対消滅のいずれかをひきおこす。

水素結合の消滅確率は、その両端の半節点の欠陥の数で明確に分類することができる。ある水素結合に注目した時、その水素結合が、1ps 後に切れてしまう確率を、両端の半節点の状態で分類した結果を表 1 に示す。水素結合の消滅確率は両端が欠陥の場合、片端が欠陥の場合、および両端とも欠陥でない場合で大きく異なる。これらを、欠陥の対消滅確率、伝播確率、対生成確率と呼ぶことにする。この表の場合にはそれぞれ 0.72、0.29、0.10 となる。⁴

ネットワークの幾何学的特性が、さらにネットワーク構造変化の不均質性を助長することを、欠陥の性質からさらに考察していこう。一旦欠陥が対生成すると、他の欠陥と対消滅するまでは、欠陥はネットワークの上をさまよい歩くことになる。欠陥が一步動くたびに、欠陥がまたいだ水素結合は ON/OFF 状態がいれかわる。欠陥が通りすぎた経路は、水素結合の状態が「将棋倒しのように」一方向にそろい、同じ経路を別の欠陥が同じ方向に移動することができなくなる (図 7)。このように、ネットワーク自体に内在するメモリ効

⁴水素結合が生成する場合にも、このような規則があるとおもわれるが、統計的に扱いづらい (結合しているペアを数えあげることにはできるが、結合していないペアを数えあげるのは難しい) ので、隣接している分子の間に水素結合が生成する確率も、消滅する場合と同様、欠陥の数で分類できると考えることにする。

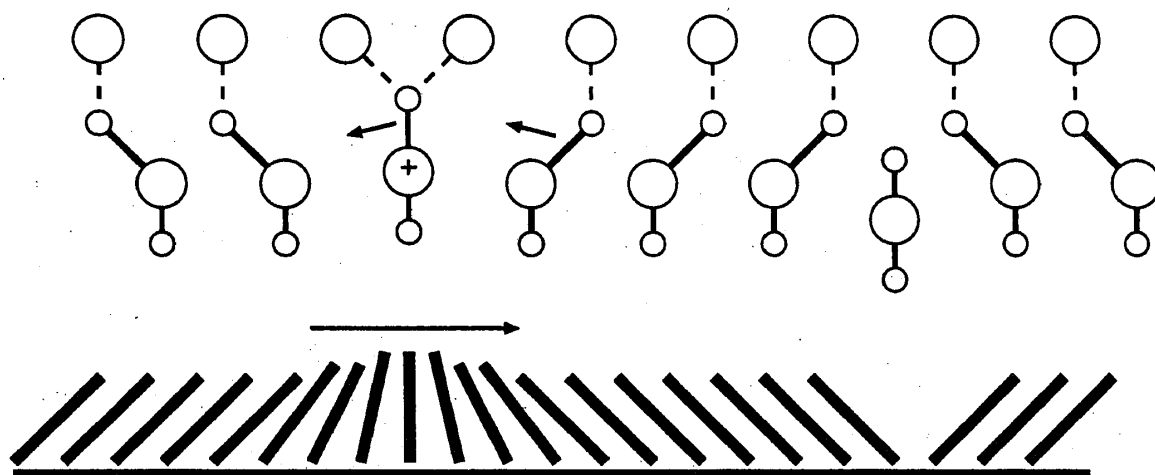


図 7: 連鎖的な水素結合再構成を、将棋倒しと比較する。個々の結合の組み替えは局所的なネットワークの状態に依存しているだけで、一見ランダムなイベントのように見えるが、欠陥によって遠くの分子の運動と関連付けられている。

表 1: 220K での水素結合の切断確率 P_a を、両端の半節点の状態 (水素結合の本数) で分類した。 $\overrightarrow{z}_{\text{HB}}$ は供与側半節点の全水素結合数、 $\overleftarrow{z}_{\text{HB}}$ は受容側半節点の全水素結合数。

$\overrightarrow{z}_{\text{HB}}$	$\overleftarrow{z}_{\text{HB}}$	P_a
1	1	0.098
1	2	0.117
1	3	0.352
2	1	0.083
2	2	0.100
2	3	0.294
3	1	0.226
3	2	0.294
3	3	0.727

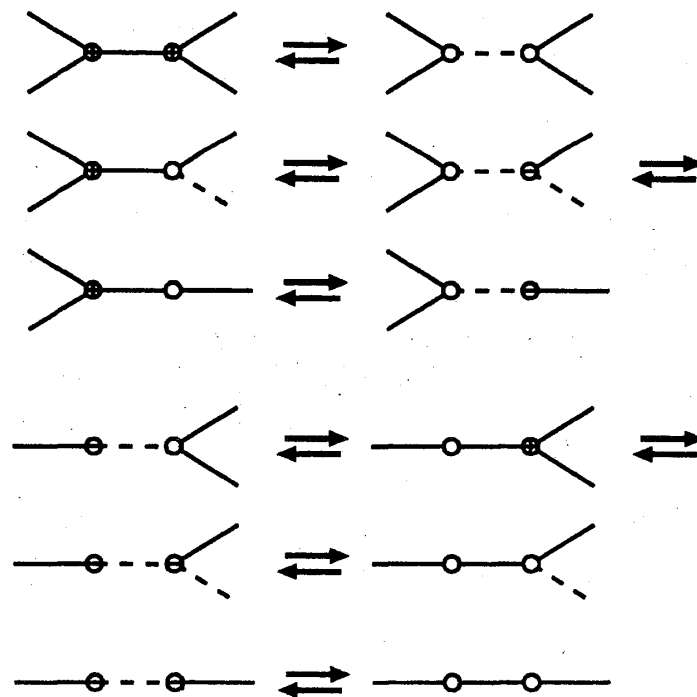


図 8: 隣接結合数が 3 以下 (ある水分子の供与水素結合側または受容水素結合側の隣接分子が 3 個以下) の半節点のネットワーク組み替え。それぞれ左の状態から水素結合を ON/OFF することで右の状態に移移することはできるが、欠陥は隣接結合が 2 本しかない節点 (上から 3 番目と 6 番目の図の右側の節点) を越えてその先へ進むことはできない。

果のために、欠陥の運動は (もし追跡することができたとしても) 単なる欠陥伝播確率にもとづくランダムウォークにはならず、構造変化の頻発する領域は不均質に分布することになる。

密度が低くなると、隣接結合の数が減る (隣接分子数が減る)。図 8 に示すように、隣接半節点が 2 個以下しかない半節点は、どのような場合であれ、欠陥が通過することができず、欠陥は狭い領域に閉じこめられる可能性がある。これは一種のパージョインメント転移であり、大雑把な計算では、半節点の隣接結合数が 2.5 本以下になると欠陥のとじこめがおこると考えられる。このように、密度が低くなり、隣接分子数が低下してくると、ネットワーク構造変化の不均質性は密度の不均質性に非常に敏感になることが予想される。

6 ポテンシャル超曲面の構造、配置空間の構造

水の配置空間の構造はどのようになっているだろうか。ここでは、前節までの水素結合ネットワーク解析の結果をもとにして、水の配置空間を想像してみよう。水分子 N 個の水素結合ネットワークは節点数 N のループをもたない単純有向グラフとみなせる。その種類数は、隣接行列の非対角要素 (0 または 1) の組み合わせの数に等しく、

$$2^{N \times (N-1)}, \quad (4)$$

つまり $N \times (N-1)$ ビット空間である。ある瞬間の構造は、 $N \times (N-1)$ 次元の超立方体の頂点のひとつに相当し、水素結合一本の切断/結合は、この超立方体上を 1 歩移動することに対応する。(図 9) 例えば、水 2 分子の系で可能なネットワークを、隣接行列で表示すると、 $\begin{pmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{pmatrix}$ なので、分子 1 から分子 2 に供与する水素結合の有無、分子 2 から分子 1 に供与する結合の有無を独立に決めることができ、可能な構造は $2^2 = 4$ 通りある。ただし、水素結合を相互に供与することはできないので $a_{12} = a_{21} = 1$ の構造は通常ありえない。同様に、 N 分子系で可能な構造のうち 1 分子あたり水素結合約 $4/2 = 2$ 本という条件をみたすのは、一点鎖線で区切った、 $2N$ 層の近くの構造だけであり、さらに空間的な制約を考慮すると、実現可能な水の水素結合ネットワークの構造は●で示したようにごくまばらにしかありえないことが推測できる。

例として、2 種類のグラフを図 10 に示す。(a) も (b) も (周縁部は別として) 入出結合数 $2+2$ という規則は満してはいるが、水には (b) のような水素結合ネットワークはありえない。実際には、水の水素結合ネットワークでは空間的な制約が非常に大きいのだが、局所的なトポロジーだけでもとづいてグラフを使ってネットワークを表現する場合には、このような空間情報が落ちてしまう。

最近接分子 (水素結合ネットワーク上で 1 歩以内にある分子) の数が約 $2+2$ 個である、あるいは隣接する節点の間にはせいぜい 1 本しか水素結合を作ることができないという拘束は、非常に局所的な空間構造に対する拘束でもある。この考えを発展させれば、水素結合ネットワーク上で n 歩以内にある分子のなすネットワーク (C_n と表記する) 構造も、可能な単純有向グラフの数に比べればはるかに少ないことが予想できる。実際、ある水分子から水素結合ネットワーク上で 2 歩以内にある分子の作る局所的ネットワーク (C_2 と表記する) の構造は、がんばれば数えあげられる程度の種類しかないことがわかった。240K で最も多くみつかった、 C_2 構造は図 11 のようなものである。このような情報を水の分子動力学シミュレーションの結果をもとに集積しておけば、あるランダムに合成されたネットワークが、実際に水の水素結合ネットワークでどのぐらいの確率で実現しうるかどうかを、グラフのトポロジーのみから知ることができる。

$N \times (N-1)$ 次元超立方体の配置空間に話しを戻そう。この配置空間では、ある頂点は $N \times (N-1)$ 個の頂点ととなりあっているが、その辺の多くは上に並べたような制約のために通過できない。一方、ある頂点からとなりの頂点に移動することは、水素結合 1 本の生成消滅に対応する。その生成消滅確率は、おおざっぱにいうと、その水素結合の両端の欠陥の有無で 3 通りに分類できることが前節まででわかった。つまり、 $N \times (N-1)$ 次元

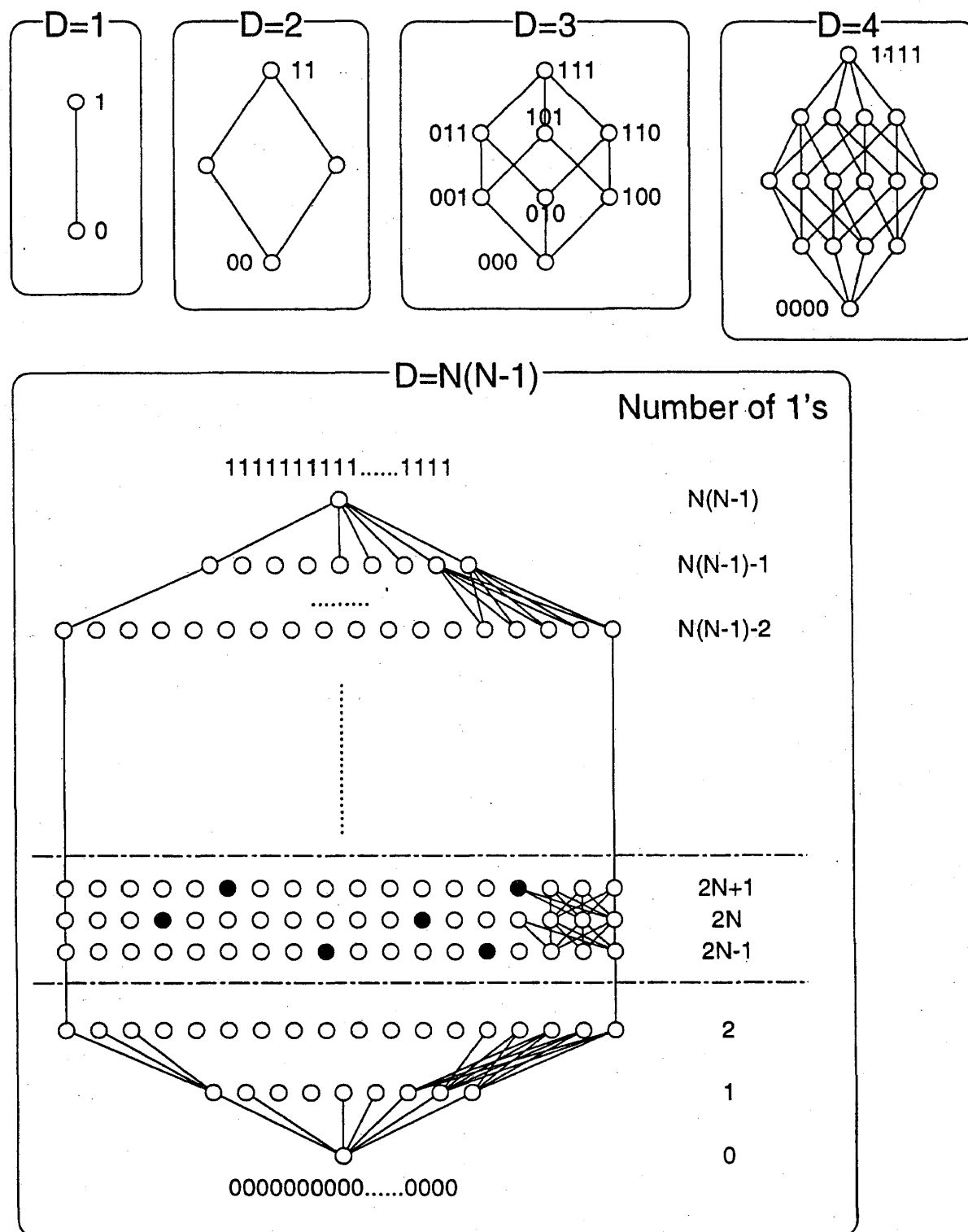


図 9: 1 次元、2 次元、3 次元、4 次元および $N \times (N-1)$ 次元超立方体を図示した。各立方体の頂点は、それぞれ、1、2、3、4 および $N \times (N-1)$ ビットの 2 進数であらわすことができる。上方に行くにしたがって 1 のビットの数が増加する。

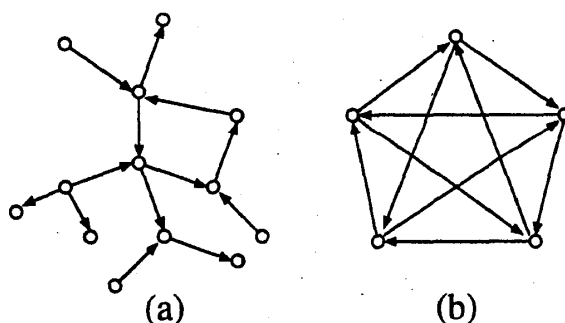


図 10: 局所的には結合数約 2+2 本の条件をみたす有向グラフの例。(a):水素結合ネットワークにありえるトポロジー;(b): 水ではありえないトポロジーの例

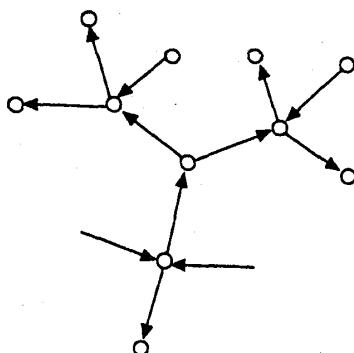


図 11: ある分子から 2 歩までの部分グラフを切り出した時に、最もよくある局所的構造。液体、240K での分子動力学シミュレーションの結果より抽出した。

超立方体の辺は、3 色 (欠陥が伝播する場合、欠陥が対消滅 (あるいは対生成) する場合、遷移不可能な場合) に塗りわけることができる。系は辺の色をみながら、それぞれの遷移確率で超立方体の頂点から頂点へとわたりあるくという図式になる。⁵

図 12(a) には、図 9 で示した、横断面のネットワークトポロジーをごく模式的に図示した。この図の格子点は図 9 における超立方体の頂点で、隣接する頂点と辺で結ばれている。×は幾何学的にまずありえない構造 (位相幾何的障壁) に対応する位相点をあらわしている。格子点から格子点に移動することは、水素結合 1 本の結合/切断に対応し、その確率は欠陥の対生成、対消滅、伝播確率できめられる。

ここではわかりやすいように、欠陥の伝播に対応する辺を直線で、対生成/対消滅に対応する辺を三角形で描いた。×につながらる辺は省略した。水の水素結合ネットワークが時々刻々変形していく過程は、この図では太線で描いたような経路で表される。

⁵ただし、一本一本の水素結合は、空間的に近接していない限り独立に変化すると考えることができる。上の描像では、時間について明記していないが、空間的にはなれている場所では、同時に水素結合再構成が起きるので、単位時間に系は超立方体上をかなり移動できることになる。

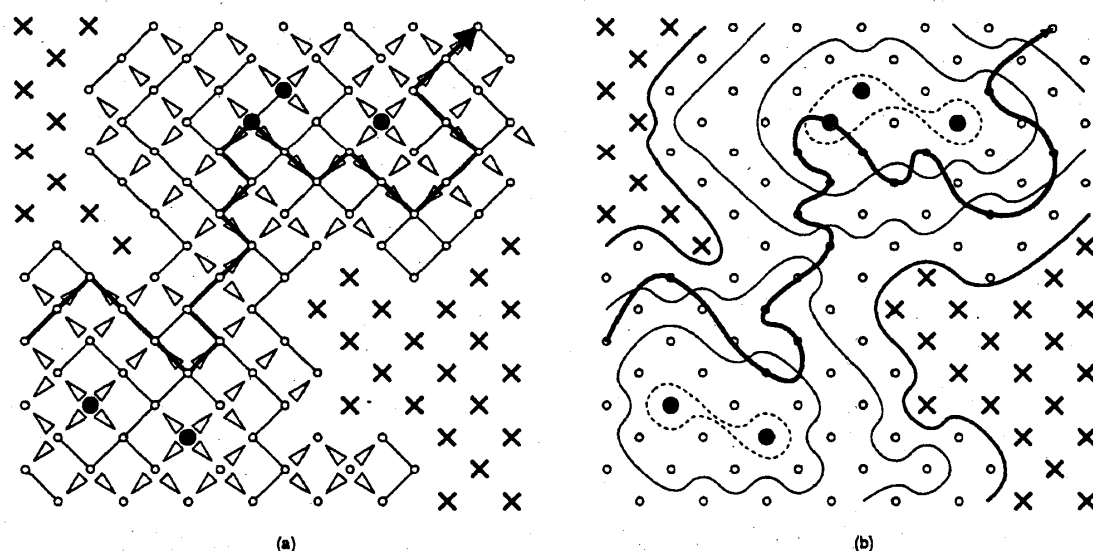


図 12: 図 9 で示した超立方体の横断面あたりの配置空間の構造の模式図。記号の意味は本文を参照。

この図を、欠陥の個数の等高線図に描きなおしたのが図 12(b) である。大きな●は欠陥の数が極小の構造をあらわす。温度が低くなると、欠陥の対消滅確率に比べて対生成確率が小さくなり (つまり等高線の形はそのまま、勾配が急になり)、系はより欠陥が少ない●近傍にひきよせられてなかなか構造変化ができなくなる。このことから、この等高線図を、(水素結合ネットワークポロジの多様性からのエントロピーを除いた) 自由エネルギー等高線図と考えることもできる。⁶一方、ポテンシャルエネルギーは水素結合の本数で決まるとすれば、経路に沿ったポテンシャルエネルギーは大きくゆらぐことが理解できる。

図 12 には禁制な構造には含まれたボトルネックのような領域が描いてあるが、実際にこのようなボトルネックがあるのかどうかは明らかになっていない。超立方体の頂点の集合から、禁制な構造を排除し、残った配置空間のトポロジーを知ることがまず当面の課題である。

水の配置空間では、水素結合数 $2+2$ 本という制約のために、ある瞬間の構造から移りゆける構造の数が限られていて、自由度の数のわりには窮屈な運動をしているように感じられる。ポテンシャル超曲面上の大きな窪みから大きな窪みへ狭いボトルネックを経て遷移していく間欠的な運動というよりも、迷路のような均質で制約の多い配置空間をさまよっているように思えるのだが、これはまだ憶測の域を出ない。

ここまでの描像であえて無視している重要なことがある。それは、配置空間に、局所的な水素結合再構成では通過不能な頂点からなる「壁」があったとしても、複数の水素結合の同時組み替えをすれば時には「トンネル」することができるということである。こういった運動は、まれに起きる大規模な構造変化に対応し、ここまで見てきた運動とは別の階層

⁶つまり、あるネットワークポロジを与えた時、実際の液体の場合にはそのトポロジーの周りでゆらぐことができる。この自由度が、欠陥の数だけで分類できるという仮定である。

であると考えられる。このようなトンネル的構造変化を説明するためには、各ネットワーク構造に対応する配置空間の形状、およびとなりあうネットワーク構造(超立方体の頂点に対応する構造)のあいだの、実際の配置空間でのつながり方をより詳しく解析する必要があると考えている。

7 結論

水のもつ静的な性質の多くがこれまで水素結合ネットワークと結びつけられて説明されてきたが、水素結合ネットワークの性質が様々なダイナミクスにも反映されていることは明らかである。ネットワークの欠陥を新たに定義することによって、局所的な運動と集団的な運動を同一の視点で理解することができるようになった。この点に着目すれば、有向グラフとして考えた水素結合ネットワークは疎結合ネットワークであるということが、配置空間をせばめ、集団運動や間欠的構造変化といった特徴的な運動を生じさせることがわかる。水素結合ネットワークに注目した解析は、配置空間の大局的な構造を解明する有力な手法になることが期待できる。

8 さいごに

大峰巖先生をはじめ、さまざまな助言や励ましをいただいたみなさんに感謝の意を表します。とりわけ、笹井先生(名古屋大学人間情報)には多くの有益な示唆を頂きました。

本稿は、著者の博士論文(総合研究大学院大学大学院数物科学研究科、理学)をもとに加筆したものです。より詳しい記述が必要な場合は原論(<http://www.chem.nagoya-u.ac.jp/matto/>に置いてあります)を参照して下さい。

参考文献

- [A 80] H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980)
- [AST 73] C.A. Angell, J. Shuppert, and J.C. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **77**, 3092 (1973); D.H. Rasmussen and A.P. McKenzie, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5003 (1973); R.J. Speedy and C.A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **65**, 851 (1976); J.B. Hasted and M. Shashidi, *Nature*, **262**, 777 (1976); I.M. Hodge and C.A. Angell, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1363 (1978); L. Bosio, J. Teixeira, and H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 597 (1981); J. Hallett, *Proc. Phys. Soc., London*, **82**, 1046 (1963); E.W. Lang and H.-D. Lüdemann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 315 (1982)
- [F 72] H.S. Frank, *Water: A Comprehensive Treatise Volume 1 "The Physics and Physical Chemistry of Water"* edited by F. Franks, , 515 (1972)
- [GS 82] A. Geiger and H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1749 (1982)

- [JCMIK 83] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983)
- [MO 96] M. Matsumoto, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2705 (1996)
- [N 84] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **52**, 255 (1984)
- [OT 90] I. Ohmine and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8138 (1990)
- [OTW 88] I. Ohmine, H. Tanaka, and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5852 (1988)
- [R 83] D.C. Rapaport, *Mol. Phys.*, **48**, 23 (1983)
- [RS 73] A. Rahman and F.H. Stillinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7943 (1973)
- [RSTV 93] G. Ruocco, M. Sampoli, A. Torcini, and R. Vallauri, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8095 (1993)
- [RSV 92] G. Ruocco, M. Sampoli, and R. Vallauri, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6167 (1992)
- [SGS 91] F. Sciortino, A. Geiger, and H.E. Stanley, *Nature*, **354**, 218 (1991)
- [SSM 94] J.-P. Shih, S.-Y. Sheu, and C.-Y. Mou, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2202 (1994)
- [ST 80] H.E. Stanley and J. Teixeira, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3404 (1980)
- [TO 87] H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6128 (1987)
- [TO 89] H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, **91**, 6318 (1989)