
 講義ノート

水 の 話 *)

京大・理 山 本 常 信

(1981年9月18日受理)

§ 1. この有難いもの、ありふれたもの、そして未知なもの

グラスに一杯の水を手にしたとき、一瞬懐しい感情が走り、透明な液体にじっと目を注ぐことがある。こんな心境の人を hydrophile と名付けたらどうでせう。自分が研究している対象物が日常の生活にも欠かせないということは一寸楽しい気分です。

一方、水に関わる現象・問題はさまざまで、この上なく有難いものから、まことにありふれたものまで千差万別、しかしそのどの一つをとって見ても、私どもの研究が直かに結び付くということは滅多にない。水に対して無知であっても一向に痛痒を感じない。それどころか、水の研究をしていると聞いて、何を今更、という顔をする人が多い。学生をつかまえて、これまで水について何を教ったかと聞いて見ると、首をかしげるだけ。中には、水は4℃で密度最大となり、このために厳冬期に湖が凍っても底の魚が生存できるということをどこかで聞いたようにと答えるものもある。海や湖の表面が氷るのは、第一には氷が水より軽いからで、その外地熱の影響もあろう。こと程左様に水は世の中では認識されていないらしい。こんなことをあまり性急に考えると、かえって hydrophobic になるかも知れない。

それは兎も角として、水の研究の歴史は長い。ギリシャ時代はさて置き、Cavendish が焼いた砲身の中を水を通して水素を取り出したのが、水の化学の始まりとされている(1783)。

OH_2 という組成が知られるまでにはなお100年の歳月を要した。水の物理のはじまりは1892年の Rontgen の論文とされている。この頃には水は液体としては尋常のものでないことが知られており、彼は2種類の分子の存在を仮定すれば、異常な性質を悉く理解できることを説い

 YAMAMOTO, Tsunenobu

*) これは今年7月化学教室が実施した公開講座「高等学校教員のための現代化学」において行った講義ノートに手を加えたものです。本文は近く J. Chem. Phys. に掲載されます。K. Okazaki, S. Nosé, Y. Kataoka and T. Yamamoto, Study of Liquid Water by Computer Simulations. I. Static Properties of a 2-D Model.

山本常信

ている。この論文は、今でいう混合モデルの元祖と見なされている。読んで見ると、このような考えは以前からあったけれど、誰が言い出したかは分らないと書いてある。Röntgen の論文は今読んでも結構新鮮に感じられる。ということは、100 年経っても 2 種類の分子の実体は依然として掴めておらず、多くの人々がこのような考え方を模型と称して便宜的に順れ親む中で不毛の論議を重ねて来たということではなかろうか。理論物理学者は賢明にもこのことを承知していて、水の魅力から身を遠ざけて来たのではなかったか、今私は思い当る。

話を元に戻して、1930 年代に入ると、X 線回折の実験から、水のミクロの構造にずばり踏込んで、1 ケの分子のまわりには平均 4 個ともう少しの分子が取りまいていいる事実が分って来て、神秘のヴェールは少しだけめくられた。また Bridgman が高压下の実験を行って、水の異常性を組織的にあばき出したのもこの頃である。彼の仕事は今日なおまぶしいばかりである。

1950 ~ 60 年代には主として化学者がさまざまな模型を提出して甚だ活況を呈した。多体問題のおそろしさには目もくれず、勇敢に水に挑戦した人々は、事の全貌は見ないで、一点集中主義に洵じた、あるいはそれを享受した人々でもあった。同じ頃 W. Kanzmann は疎水結合の概念を整理して、生物学と水との深いつながりを説いた。今日この概念はあまねく受入れられており、疎水結合さえ持ち出せば話は一応そこでおさまるという風潮である。Ben-Naim は、疎水結合がすでに迷信の域に達しており、しかしその理論的根拠は一向につまびらかでなく、もう一度原点に立直って洗い直す作業の必要なことを強調している。

1970 年代に入って計算機実験が始った。長さにして 10^8 、時間的には 10^{15} の倍率をもったムービー・カメラを手に入れたことによって、原理的な問題はともかくとして、多体問題の困難を実際上乗り越える道が開かれた。 10^{26} 個の粒子を扱うことは勿論できないけれども、数十ケ内至数百ケの粒子系でもって巨視的系の特徴を知ることができるのは有難いことである。計算機実験を実験と見るか、理論的工作と見るかは一概には言えない。それはやり方次第である。実験事実を再現するだけで終れば、それは実験ともいえない。未知のことを予言するところまで達するならば、理論に劣らない価値をもつに違いない。計算機に本能的拒否反応を示さない人々にとって、水はこの上ない面白い攻撃目標となって来た。10 年を経過した現在、理論と実験は足並みをそろえて水を攻めるハネムーンの時代に入った。(水に関する書物は多数あるが、Eisenberg と Kauzmann のもの¹⁾をあげておく。)

§ 2. 水分子は 3 姉妹の末娘

メタン CH_4 、アンモニア NH_3 、水 OH_2 は isoelectronic、そのため際立った類似性がある。故に 3 姉妹と言いたい。メタン分子は C を中心に正四面体の位置にプロトンがある。1 ケ

のプロトンをつまんでCの中に押し込んでやると、アンモニア分子となり、もとプロトンのあった方向に lone pair が残る。もう1つのプロトンを同様にNの中に押し込むと水分子となり、2つの lone pair ができる。3姉妹たる所以は：

$$\begin{array}{lll}
 r_{\text{CH}} = 1.093 \overset{\circ}{\text{\AA}}, & r_{\text{NH}} = 1.0124 \overset{\circ}{\text{\AA}}, & r_{\text{OH}} = 0.9584 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\
 \angle \text{HCH} = 109.5^\circ, & \angle \text{HNH} = 106.68^\circ, & \angle \text{HOH} = 104.45^\circ \\
 \alpha_{\text{CH}_4} = 2.60 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3 & \alpha_{\text{NH}_3} = 2.226 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3 & \alpha_{\text{OH}_2} = 1.444 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3
 \end{array}$$

この数値から見ると、いずれの分子も、一辺 $\sqrt{2} \overset{\circ}{\text{\AA}}$ 程度の立方体の中心にC, N, あるいはOを置き、コーナーにプロトンを置き、空のコーナーの方向に lone pair を置けば、大体の分子の姿となる。分極率についても、各ボンドにおよそ $0.7 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3$ を割当てておけばよい。(ちなみに $\alpha_{\text{H}_2} = 0.8 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3$)。lone pair は α には寄与しないように見える。

メタン分子は通常はKr, Xeに匹敵する丸い分子と見てよいが、固相では20.4 K 以下で丸くないための面白い現象が起る。 NH_3 と OH_2 は、lone pair とプロトンが分子同志の間に水素結合をつくるので分子間力は強い異方性をもち、さらに、斥力に劣らない強い引力の働きの加わり、液相も固相も性質、構造が複雑となる。(HFも仲間に入れるべきであるが、 $\alpha_{\text{HF}} = 2.46 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3$ は lone pair の特別の働きの想像させる。鬼児というべきか。)

§ 3. 分子間力

主役の水素結合を定量的に書き下さねばならない。氷の構造は、水素結合が正四面体的につくられると考えれば容易に理解できる。前節に述べた分子構造はこの考えに対する布石でもあった。元来結晶は地域エゴよりは全体を優先させるから安心はできないけれど、始めから欲張っていたら物事の本質はかえって見損われる危険がある。

Ben Naim and Stillinger の模型は、正四面体的な水素結合を点電荷を用いて表現する。(図1) 2分子間の分子間力はそれぞれの点電荷間のクーロン引力や斥力によって異方的となる。水素結合が静電的な origin をもつという考えは、理解し易いために今日広く流布されており、それを巧みに定量化したものがこの模型である。Rahman and Stillinger²⁾がこの模型を用いて molecular dynamics simulation を行ったのが、水の計算機実験の本格的な開幕であった。動径分布函数の大すじは再現され、熱容量の大きいこと、重心運動の速度相関函数は単純液体の場合に比べて振動モードを強く反映していること、など水構造の特徴がはじめて手に取る如くあばき出された。さらに、分子毎の結合エネルギーの分布が巾広い single

山本常信

peak をもつことが分り、Röntgen 以来の混合模型はとどめを刺されたも同然といわれた。それはhydrophiles に強烈な impulse を与え、それまでの研究はすっかり色褪せてしまい、水の研究は simulation 一辺倒となった。次の目標が、一層精密な分子間力を考案して、現実の水に肉迫することとされたのはけだし当然の成行きであった。

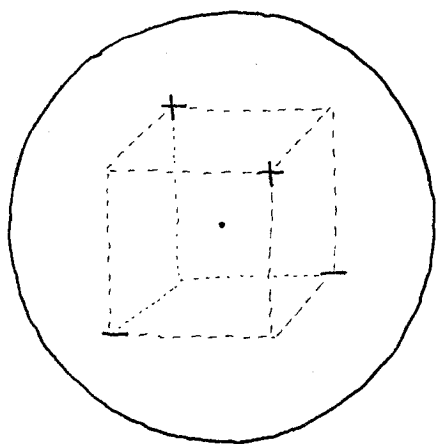


図1

§ 4. 発想の転換,あるいは理論家の発想

分子間力の精密化は多体力の導入にまで及ばなければ目ぼしい成果を挙げることはむづかしだろう。ヒュ

的にいえば、水素結合が切れたり曲ったりすれば近傍の水素結合にその影響が伝わるに相異なる。素朴な二体力の範囲で、攻める値打ちのある問題はないか。

ひるがえって、水を水たらしめる最大の特徴は何か、それはすでに理解されているか、常圧の水が4℃で密度最大となることが最も著しい特徴とする人は多い。大抵の教科書も、水に触れるときは必ずこの点を挙げる。水が単純な液体でないことをいうにはそれは格好の性質には違いないけれど、それが派生的に現われたものに過ぎないことは、50年も前の Bridgman による熱膨張係数を見れば疑問の余地はない。(図2)

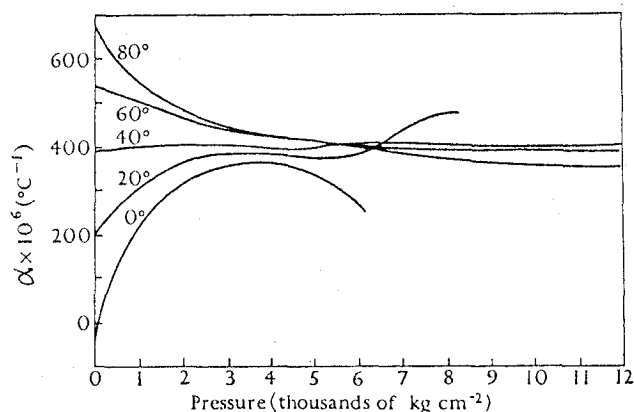


図.2 一定温度での α vs P plot, $T > 40^\circ\text{C}$ のカーブは単純液体と同じ傾向, $T < 40^\circ\text{C}$ が水に特有。このように低圧で α の温度依存性の大きいことに比べると、4℃のカーブが $\alpha = 0$ を通ることは瑣末という外ない。(Bridgman, 1931)

状態図が物質を特徴づける根原的なデータであることは、物性論のイロハである。そして水の状態図は私には壮観といたい程のものである。(図.3)

見方を変えて、 T - V 面上で状態図をえがいたものが図.4。

枝葉を刈取ってしまえば、水の骨格が見えて来る：隙間の多い低密度の水と、約2倍の密度

をもった高密度の氷と、その中間に広がる液相、これが水の骨髄である。だから、水を理解しようとするれば、これら2つの固相を同時に視野に入れておかねばならない。そこで問題を単純化して、低密度氷と高密度氷の存在を前提とするとき、この系のもつ液相は水らしい様相を呈するであろうか。

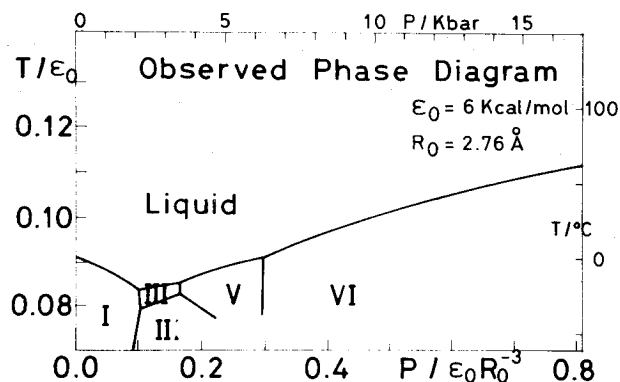


図.3 水の状態図

最低密度の氷Ⅰは融けると体積が約10%増える。このことと、多数の固相の存在は、分子間力が尋常のものでないことを暗示する。ⅥとⅦは2つのⅠが入れこになった構造。

水の面目は、Ⅰ、Ⅲ、Ⅴに囲まれた領域で最も躍如としている。如としている。

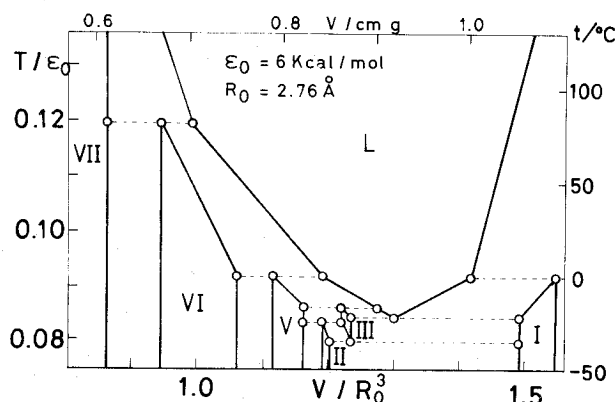


図.4 T - V 面上の状態図

普通の物質ではⅠに相当する固相は存在しない。

§ 5. 二次元模型

前節の終りに設定した問題は、いわば水を攻める一つの戦略を述べたものである。これを具体化するためには、出来るだけ簡単でしかも nontrivial な模型を考案して computer simulation にかけて見るのが順序というものであろう。何しろ T - V 面上広い範囲をスキャンして液相の性質を T と V の函数として調べようというのだから、計算時間の短縮をはかることは必須の条件である。このことは、しかし、単に技術的な意味をもつだけではない。それどころか、水を水たらしめるものは何かという基本的な問題に答えるという積極的な意義をもつ。水の分子間力については確かな、あるいは不確かなりあまる情報がある。その中から必要と

思われるものだけ残して他は思い切りよく切捨てる。非現実的な二次元模型を手がけたのはこのような方針に基づいている。

細部に立入る余裕はないので、やゝ粗雑な表現をお許しいただきたい。分子を正負2ヶずつの電荷を埋め込んだ円板と見る。(図.5)

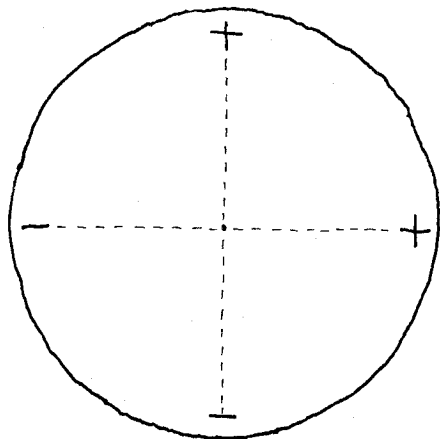
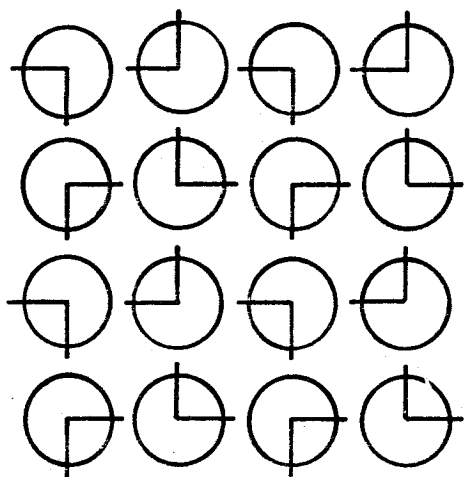
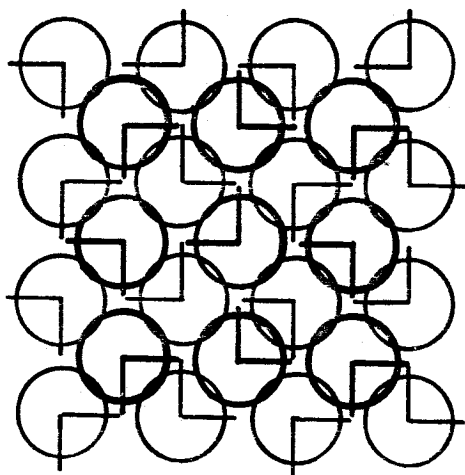


図.5 分子は円板で、回転しながらその面内を運動する。2ヶの正電荷と2ヶの負電荷が異方的な分子間力を与える。

電荷の大きさ、中心からの距離、円板の半径等のパラメーターを選ぶ決め手は、前節に述べた戦略に従い、二つの氷である。(図.6)



a $A = 1.0 R_0^2$



b $A = 0.5 R_0^2$

図.6 低密度氷は正方格子，高密度氷は2つの正方格子が入れこになったもの。

OKにおいて， 低圧で低密度氷が安定， 高圧で高密度氷が安定となるように分子間力を決める。数値的には， 二分子の重心の距離が $R_0 = 2.76 \text{ \AA}$ のとき， 分子間ポテンシャルが最低値 $-\epsilon_0 = -6 \text{ kcal/mol}$ となるようにした。以下 R_0 と ϵ_0 を単位とする。

§ 6. 液相の構造

計算機実験のやり方は一切省略， その技術的なデータは付録参照。

この節以下では得られた結果の一部， 特に静的な面に重点を置いて紹介する。動的な性質については別の機会にゆづる。

液体の構造を測るために， いろいろの分布函数を求めた。1例だけ挙げたのが図.7。

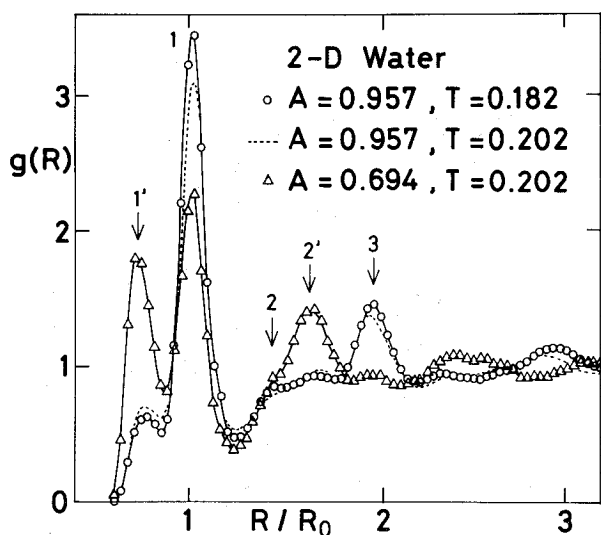
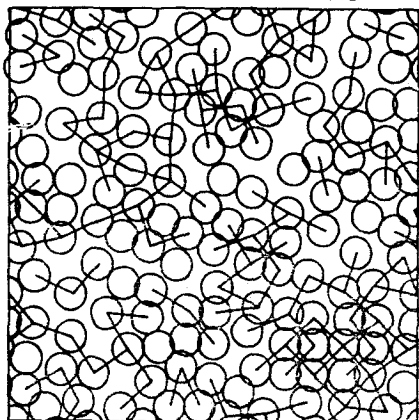


図.7 動径分布函数，二次元であるから体積に代って面積 A が登場。 $A = 0.957 R_0^2$ ， $T = 0.182 \epsilon_0$ はおよそ 0°C ， 1 気圧の状態に相当。密度を上げると， 正方格子の面心の位置あたりに分子が入込んで来ることが分る。

水の構造をもっと直接的に見るためには， あるいは見た気持になるには， 水素結合に基づく網目構造に注目するのが一つの見方である。水素結合が出来ているか切れているかは便宜的にしか定まらないという点には今は目をつぶって， 二分子間の結合エネルギーがある値 E_{HB} より低い時水素結合しているものと約束して， 水素結合している分子対を線で結ぶと網目構造ができ上る。(図.8)

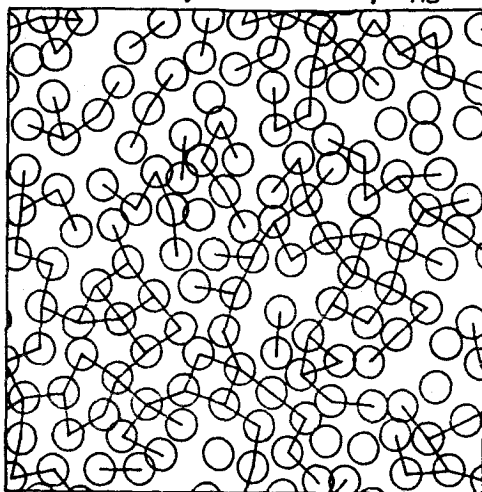
水素結合による網目構造は， 定義が便宜的なものという弱点を含んでいる。上に述べた約束による定義は， 中心力系に対しても同じく応用することができる。しかしこの場合は網目構造が積極的意味をもつとは誰も予想しないだろう。(水の場合線を引いて網目をえがけば分子の向きが大体分るという利点はある。) この点は今は措いて， 分子の運動を時間的に追求して見

$A=0.694, T=0.211, E_{HB}=-0.66$



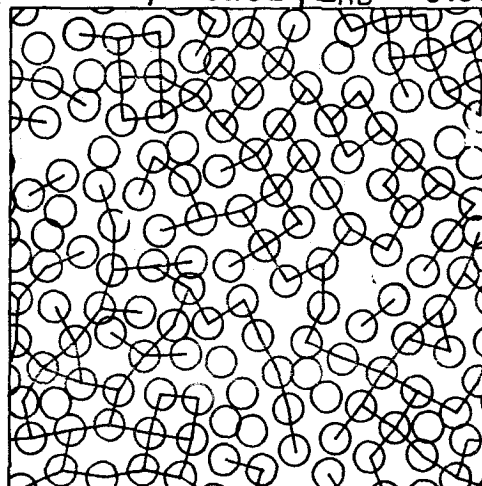
$\bar{n}_{HB}=1.69$

$A=0.957, T=0.196, E_{HB}=-0.66$



$\bar{n}_{HB}=1.87$

$A=0.957, T=0.182, E_{HB}=-0.66$



$\bar{n}_{HB}=2.17$

図.8 水素結合のつくる網目構造の例

結合エネルギーが $E_{HB}=-0.66 \epsilon_0$ より低いような分子対を線で結んである。



は低密度氷のかげら,  は高密度氷のかげら。 $\bar{n}_{HB}$ は分子から発する水素結合の平均値。図から、温度をあげると網目構造がこわれること、密度をあげると水素結合の様様は低密度氷型から高密度氷型に移るが $\bar{n}_{HB}$ はさほど変化しないことがわかる。

ると、水の構造を知る一つの手がかりが得られるように思われる。(図.9, 10)

2-D Water

$A = 0.957$, $T = 0.177$

$t : 4.8 \times 10^{-12} \text{ sec} , \Delta t = 0.4 \times 10^{-12} \text{ sec}$

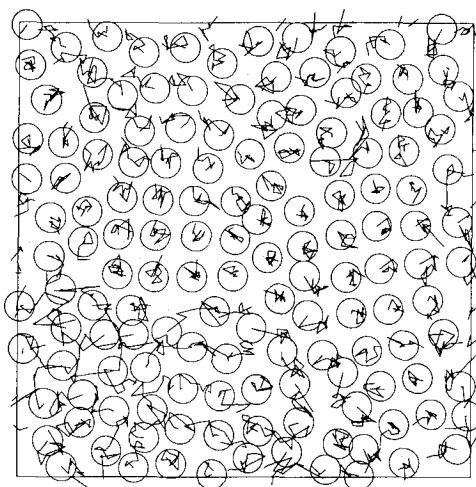


図 9. a

2-D Water

$A = 0.957$, $T = 0.177$

$t : 4.8 \times 10^{-12} \text{ sec} , \Delta t = 0.4 \times 10^{-12} \text{ sec}$

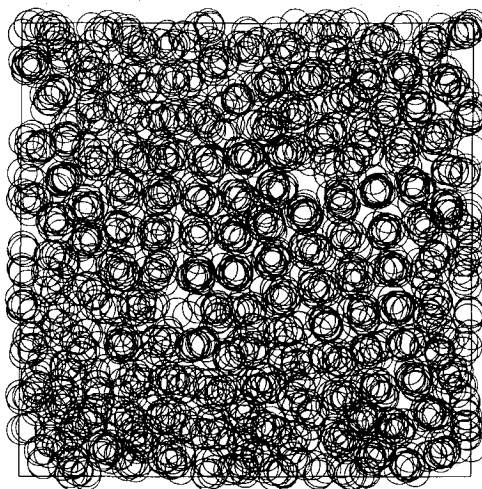


図 9. b

図.9 1気圧0℃の水に相当する条件下で, a: 0.4ピコ秒おきに分子の重心の位置を4.8ピコ秒にわたってプロットして線で結んだ。b: 同じ運動を同じ時間々隔で重ね焼きしたもの。こうすると4.8ピコ秒にわたって持続する構造が浮び上って来る。

2-D Water

$A = 0.957$, $T = 0.227$

$t : 4.8 \times 10^{-12} \text{ sec} , t = 0.4 \times 10^{-12} \text{ sec}$

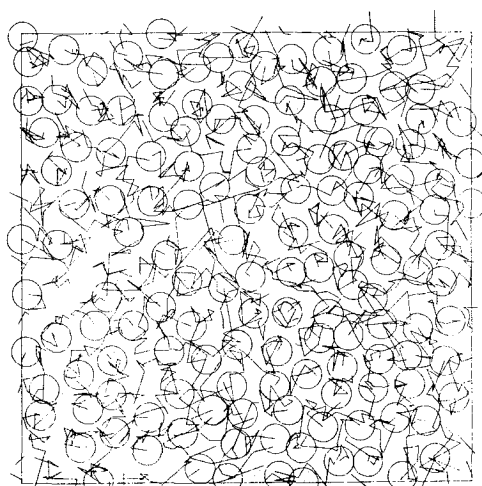


図 10. a

2-D Water

$A = 0.957$, $T = 0.227$

$t : 4.8 \times 10^{-12} \text{ sec} , t = 0.4 \times 10^{-12} \text{ sec}$

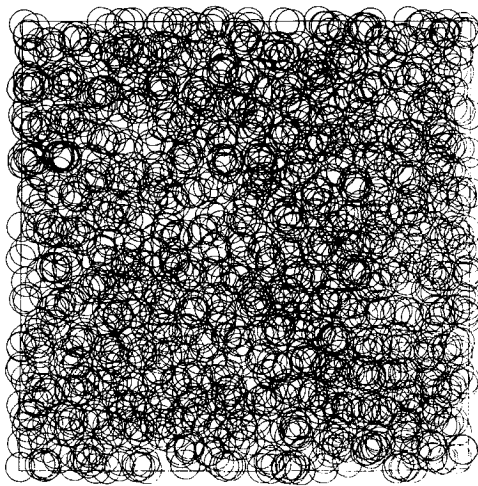


図 10. b

図.10 図9と同じ密度, ただし温度はおよそ 100 °C に対応。今度は時間的に持続する構造は見られない。

網目構造の dynamics については, これ以上ここでは立入らないが, およそ 20 ピコ秒にわたって構造の持続することが分ったことを附加しておく。そろそろ実験的にそれを検証できるのではなかろうか。

§ 7. 熱力学的性質

主要な熱力学的性質を温度と密度あるいは圧力の函数として求めるために, 温度を変え, 密度を変えて, およそ 200 ケの状態にわたってエネルギーと圧力を測定し, その結果を最小自乗法で整理した。(正に実験そのもの)。このようにして熱状態方程式と圧力状態方程式を導いてしまえば, それから熱力学的情報は何でも導くことができるというのが熱力学の教えるところ。

以下図.11 ~ 17 では本文なしです。番号順に図の説明を追って下さい。

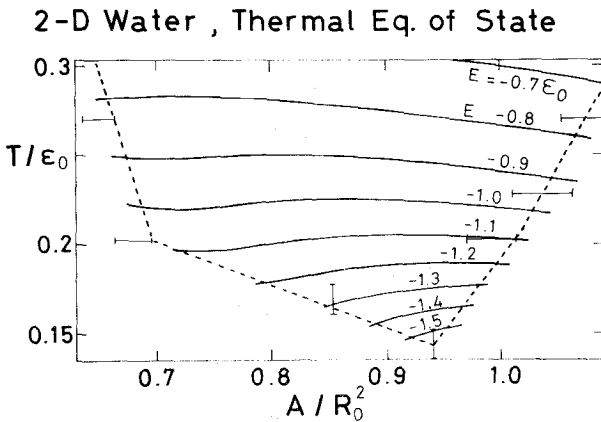


図.11 熱状態方程式。エネルギー E は運動エネルギーを含んでいない。点線は液相の metastability のおよその限界を示す。それは, エネルギーや圧力が急激に変化したり, 拡散係数が事実上消えることなどから推定された。

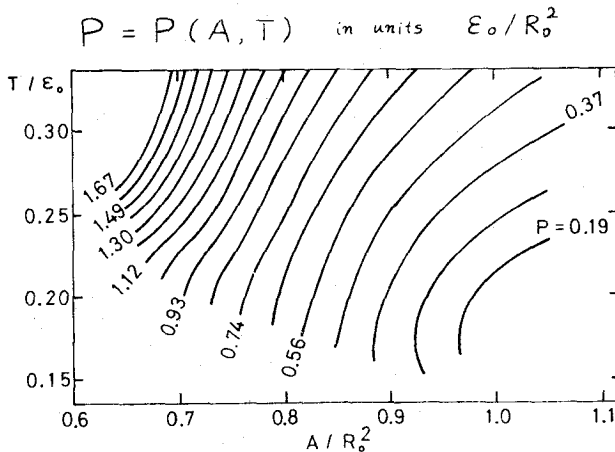


図.12 圧力状態方程式。低压の領域で密度最大の温度が現れている(矢印)。図に示した最低圧 $P = 0.19 \epsilon_0 / R_0^2$ はおよそ 2 kbar に相当するので十分低い圧力とはいえない。元来圧力は引力に由来する項と斥力に由来する項(いずれも大きい)の差として与えられるので, 低压では格別ポテンシャルの形に敏感。一方圧力は温度や体積と異り, $P=0$ が絶対の原点としての意味をもたない。実際の水と比較する場合には, 計算から得られた最低の圧力を常圧と見なすと, 計算と実際とはほぼ対応している。

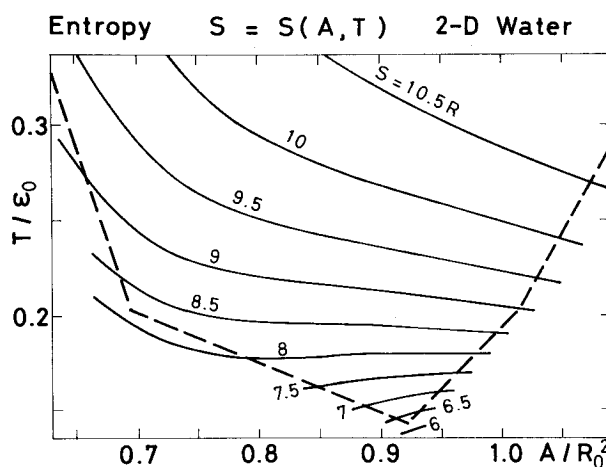


図.13 エントロピー。2つの状態方程式から積分によってエントロピーを求めた。附加定数の任意性があるので、図中の数値は相対的な意味しかない。運動エネルギーに由来する $R \ln T$ は含まれていない。高温では通常の液体と同様の傾向を示し、等温的に膨張させるとエントロピーは増える。低温になると、この傾向は逆転し、等温膨張によりエントロピーは減少する。あるいは、断熱膨張によって温度が上がる。この領域では、エントロピーは水素結合による網目構造の未発達の数値を示すものと考えられる。等温膨張により網目は修復されエントロピーは下がるが、ついで面積一定のまま温度を上げると、網目構造は再び壊れてもとのエントロピーを回復することができる。故に等エントロピー線は右上りのカーブとなる。ここに水の異常性がすでに現れている。

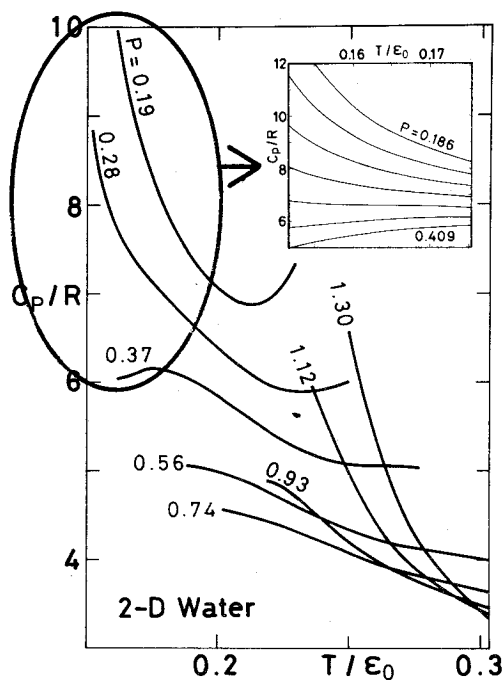


図.14 定圧熱容量。低温低圧の C_p の値は観測値に匹敵する大いさである（文献1,図4.9）。低圧下では C_p-T 曲線は min を示す。これは水の異常性の1つ。圧力が上ると min は消えて max が現れる。実際の水では常圧以外では C_p は直接には測定されていないが、他のデータからの推定によれば、計算結果と一致している。挿入図は過冷却の水に相当する部分の拡大図、Angell らが実験データから導いたもの³⁾と全体としてのパターンは同じ。

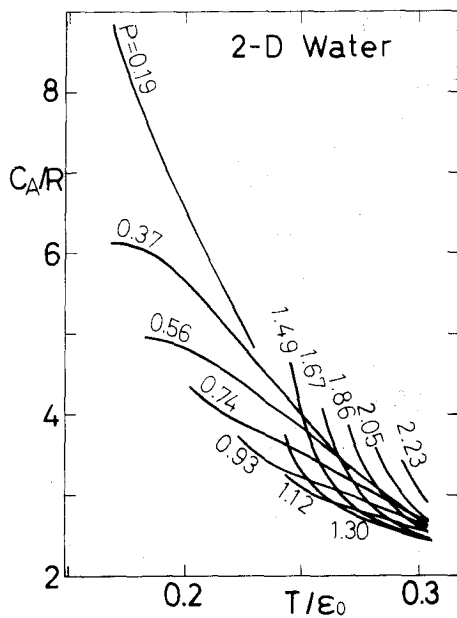


図.15 定積熱容量。これは C_p と異り、温度とともに単調に減少して min をもたない。これも実験事実と一致（文献 1, 図 4.9）

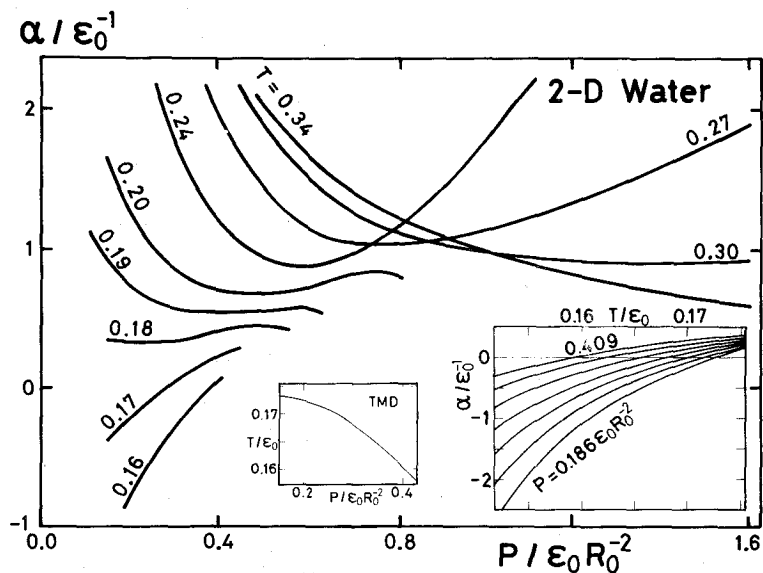


図.16 熱膨張係数。低圧領域 ($P \lesssim 0.4$) の模様を図.2 の Bridgman の測定結果と比較されたい。挿入図の一つは密度最大の温度 (TMD) を圧力に対して plot したもの。実際の水では殆んど直線となるが、右下りの傾向は一致している。他の挿入図は過冷却状態の α を T に対して plot したもの。Angell らによる測定結果³⁾ と全体としての傾向はよく一致している。

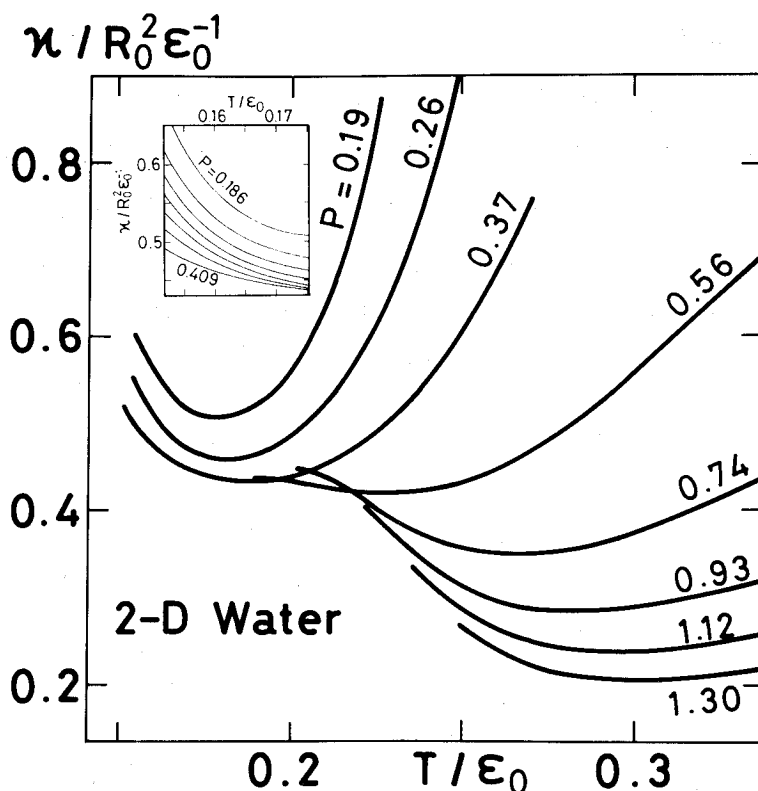


図.17 等温圧縮率。低圧では κ_T が min となる温度がある。このことは水の異常性の一つ（文献1, 図4.15）。その温度が圧力とともに上昇することも実験と同じ。挿入図は過冷却状態の拡大図。Angellらの測定結果と丁度対応するパターンである。

以上述べて来たように、二次元模型のもつ液相は水の異常といわれる主な性質をことごとく再現した。二次元と三次元の比較は直接絶対値では行えないが、単位を reduce してやれば、計算と実測の一致は少なくとも半定量的には満足すべきものである。

§ 8. 過冷却状態の限界

過冷却状態の水について2つの事実が知られている。1つは、アモルファス状態の水を過冷却によって作ることに成功した人がこれまでにないということ。他の物質では、アモルファス状態は過冷却によってつくるのが常套手段という。従ってこれも水の異常性の一つと言うべきかも知れない⁴⁾。

他は、Angell らによる最近の発見である³⁾が、水の多くの性質が一定圧力のもとで温度を下げて行くと発散し、その模様は臨界点の近傍で見られる発散と同じ函数形に表わされるとい

う。例えば、等温圧縮率 κ_T の発散は

$$\kappa_T = A_K \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^{-\gamma_K},$$

他の量も同じ形。この発散がいかなる原因によるものか？ この問題は目下 hydrophiles の関心事の一つである。Angell は2つの可能性を挙げていて、その一つは、 T_s は何か協力現象の臨界点になっているという解釈。今一つの可能性としては、過冷却状態は T_s で mechanical instability に達してそれ以下の温度では存在し得ないのではなかろうか。

二次元模型からこの問題を調べたところ、圧力状態方程式から求めた κ_T と α は、Angell のいう通りの発散をもつことが分った。(図.18)

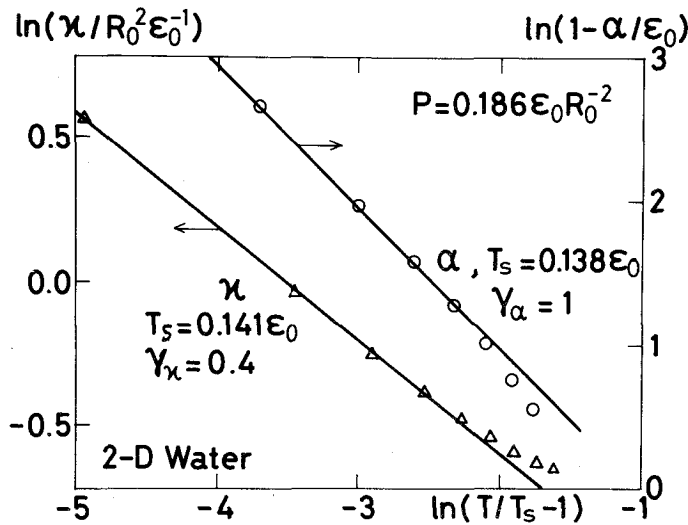


図.18 過冷却状態における等温圧縮率と熱膨張係数の発散。ln-ln plot が直線となるように T_s を求めると、 κ と α とでほぼ等しい T_s の値を得た。指数 γ の値は、Angell らが実際の水について求めた値と一致している。³⁾ 二次元と三次元との相異にもかかわらず γ が一致することは不思議というべきか、喜ぶべきことか分らない。

なお α の場合には、符号の変化を避けるために下駄をはかせてある。

このようにして求めた T_s が critical point なのか、mechanical instability のおこる温度なのか、というのが Angell の提出した疑問である。二次元模型の圧力状態方程式を低温領域で試みに外挿して見たところ、 $(\partial P / \partial A)_T = 0$ となる温度 T_i が現れた。これと T_s とを圧力に対して plot したものが図.19 である。

この結果から、 T_s は mechanical instability のおこる温度といってよかろう。この温度

で過冷却状態はその準安定限界に達し、結晶化がおこるのであろう。(homogeneous nucleation)。このとき、何か臨界現象的な mechanism が働くのかどうか今のところ分らない。二次元模型からは Angell の第二の解釈が正しいということになったけれども、これが第一の可能性を否定するものかどうか分らない。

いずれにしても、 T_s が mechanical instability のおこる温度であるならば、それ以下には過冷却することはできず、従ってアモルファス状態に達する前に結晶化がおこってしまうと考えれば、この節の冒頭で述べた事実の一つの解釈を与えたことになる。ガラス転移温度よりも T_s が高いのは何故かという問題が今度は登場することとなる。そして他の物質ではその逆がおこっているという意味でやはりこれも水の新しい異常性というべきであろう。

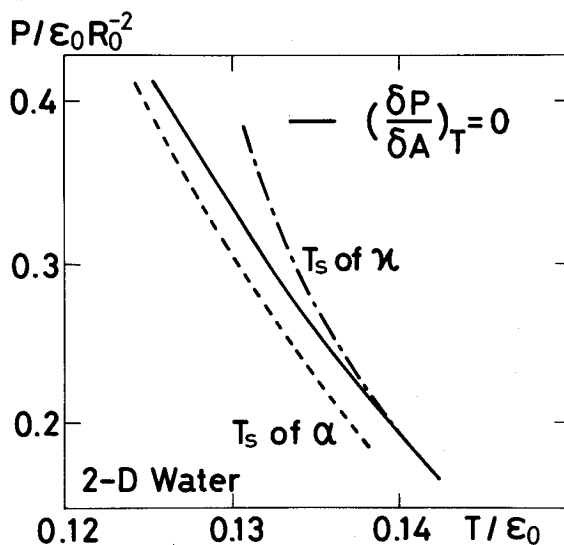


図.19 κ と α の発散する温度 T_s 及び、外捜した圧力状態方程式から求めた mechanical instability の現れる温度 T_i , を圧力に対して plot した。いずれもほぼ等しい値となった。

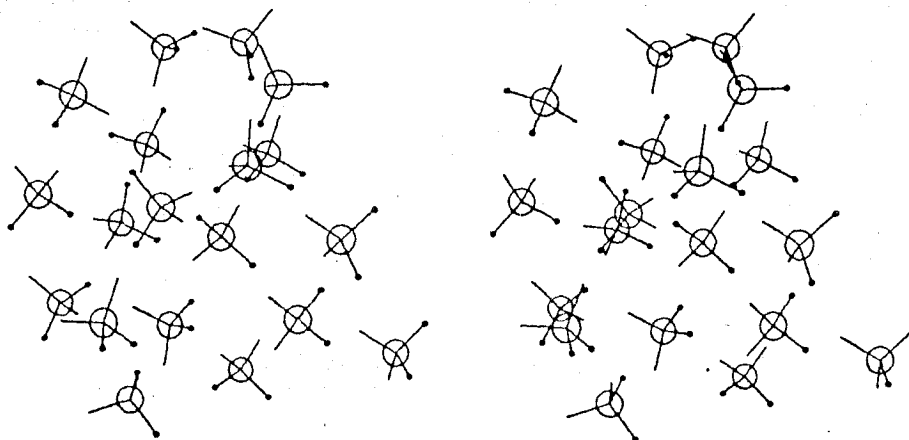
§ 9. む す び

二次元模型は水の漫画と私どもは思っている。漫画は細部は切り捨てて特徴を強調し、本物よりもさらに本物らしくするものである。二次元模型は場合によっては水の異常性をやゝ強調して再現しているという点でも漫画的である。しかも § 8 で述べたように、過冷却状態に関しては、未解決の問題にも発言することができたという点で、この漫画はすでに本物に代って自己主張をはじめている。

最後に三次元模型のステレオ「写真」をおまけとしてお目にかけましょう。通常の条件下の水の分子配列のスナップです。

外国の hydrophiles があつけにとられる程の超長大計算をお許し下さった分子研計算センターに対して深い感謝を捧げます。

$V = 0.916 V_0$, $d = 1.03 \text{ g/cm}^3$
 SAMPLE ** / 705501ESERIT300 (S01D)
 N = 5001 DSIZE = 18.62000 T = 300.00000
 CENTER = 153 RANGE = 5.0000



付 録

computer simulation は Monte Carlo 法と molecular dynamics 法を併用した。下の表に計算の basic data をまとめた。

MC	MD
$N = 64$	$N = 144$
1 step $\equiv$ 64 moves	
2000 + 8000 steps	3000 + 24000 steps
$ \Delta x \leq 0.1 R_0$	$\Delta t = 0.9 \times 10^{-15} \text{ sec}$
$ \Delta \phi \leq 0.1 \pi$	$I = 3 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$
	$M = 18 \times 1.7 \times 10^{-24} \text{ g}$
Periodic Boundary Conditions, Square net	
$R_0 = 2.76 \text{ \AA}$	$\epsilon_0 = 5.9 \text{ kcal/mol}$
Random High Temperature Samples were cooled.	
Total 1.6×10^6 steps	

References

- 1) D. Eisenberg and W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water
(Oxford University, London, 1969).

訳, 関 集三, 松尾隆祐訳, みすず書房

- 2) A.Rahman and F.H. Stillinger, J. Chem. Phys. **55**, 3336 (1971).
- 3) R.J. Speedy and C.A. Angell, J. Chem. Phys. **65**, 851 (1976); H. Kanno and
C.A. Angell, J. Chem. Phys. **70**, 4008 (1979), **73**, 1940 (1980).
- 4) 今日では超急速冷却によってアモルファスの水をつくることができる。ゆっくり冷却し
たのではアモルファスには達することができない。