

4A15

水の水素結合ネットワークのパターン分類

○松本 正和¹、馬場 昭典²、大峰 巖¹

¹名大院理、²神大地球惑星

◎ 低密度液相の秩序とはどのようなものだろうか？

◎ 密度差の小さいランダム相同土をどのように識別すればいいだろうか？

水は、我々にもっとも身近な物質だが、様々な特異な物性を持つことでも知られている。¹ 常温～過冷却域での水の特異な物性の原因は、次の3つに大別できる。

1. 比較的強い水素結合による凝集
2. TLO(正四面体型局所配置)
3. 液液相転移と準安定臨界点の存在

水の沸点が異常に高いことは第1項で説明されるし、固相のほうが密度が低いことは第2項で説明される。一方、融点～過冷却域での液相の異常な物性については第3項が重要である。

水は過冷却域において、液液相転移(あるいは2つの非晶質水の間での相転移)を起こすことが、三島らにより発見された。² これらの2つの非晶質相、低密度水(LDL)と高密度水(HDL)の共存線は、同じく過冷却領域にある第二臨界点で終端していると考えられており、水の特異な物性(例えば密度の極大や、大きな比熱など)は、この隠れた臨界点(がもたらす臨界揺らぎ)に起因するとも言われている。

液液相転移は水だけでなく、SiなどのTLOを好む物質で共通に見られる現象である。³ また、コロイド系における準安定臨界点による臨界ゆらぎは、タンパク質の結晶化を促進する重要な因子と考えられている。⁴ 水の過冷却領域での物性を理解することで、タンパク質の結晶化やシリコンの非晶質化などの様々な興味深い現象を理解する重要な手掛りを得られると考えられる。

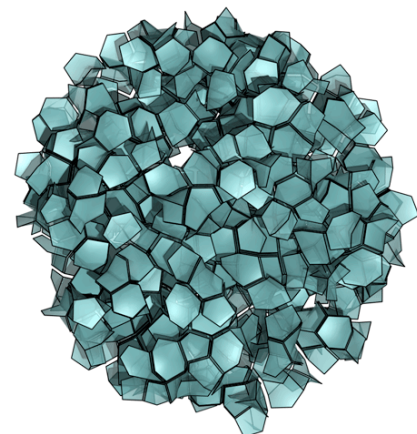
では2つの液相の分子配列の違いはどのように識別されるだろうか。例えば、動径分布関数を用いれば構造が異なることは示せるが、TLOを好む系で重要な三体相関が平均化されてしまい、具体的に何がどう違うのかはわからない。⁵ 結晶構造のような、一目でわかる構造的特徴も規則性も存在しないので、実験的に構造の特徴を捉えるのは難しい。一方、分子シミュレーションでは全原子の座標が得られるが、複雑な構造の特徴を捉えるには相変らず経験と勘が要求される。

水分子は水素結合によってたがいに結びつき、巨大な三次元ネットワークを形成している。低密度液体の水素結合ネットワークは、ネットワーク欠陥(4配位でない水分子)が極めて少なく、局所配置(短距離秩序)は氷に近い。そのため、どちらの液相もランダムな水素結合ネットワークを持つものの、低密度相のほうが秩序がある。⁶ また、水分子は強い配向異方性をもつことを考えると、融液からの結晶成長理論から類推して、2つの液相の間の界面は比較的薄いと推定される。⁷ 液体は長距離

相関を持たないので、界面に立ってこれら2つの液相を見比べれば、**中距離までの秩序の違いだけで2つの相は明確に見分けられるはず**である。つまり、固液界面にある分子が、結晶のしかるべき場所(格子点)を自発的に見出し、嵌りこむことで結晶成長するのと同じように、液液界面の場合でも、少なくとも秩序相側にはしかるべき分子配列秩序(中距離秩序)が準備されているはずである。

我々は、液体の水素結合ネットワークを、ほぼ一意的に**小さな部分ネットワーク(フラグメント)の集合体に分割する方法**を考案し、水の過冷却過程に適用して解析を行った。水を過冷却し低密度液相に連続的に近づけていくと、水素結合ネットワークの大部分が少数種類のフラグメントで覆われるようになる。各フラグメントの存在比は、それぞれのフラグメントのトポロジーと強く関連しており、5~7員環の組み合わせでできた「非晶質フラグメント」が増加する一方、結晶のフラグメントのように、結合角の歪みが小さくても対称性が高いフラグメントは単独では形成されにくいことがわかった。結晶が単位格子の集合体で表せるのと同様に、低密度液相は、概ね少数種類のフラグメントの集合体とみなすことができる。

これまで、液液相転移に限らず、様々な境界条件下にある水の構造の違いを見分ける一般的な方法はなかった。界面などのメソスケールでの構造は、バルクの構造とは異なる可能性があるが、例えば狭い環境に閉じこめられた水や、タンパク質や疎水性の表面にとらえられた水、あるいは氷の表面融解層にある水の構造が、互いに類似かどうかを比べるには、何らかの尺度が必要である。本手法を用いれば、異なる環境、異なる相における、一見ランダムに見えるネットワークのトポロジーを、各フラグメントの出現頻度(ヒストグラム)で特徴付けることができるので、相を見分ける指紋としてヒストグラムを利用することができる。結晶氷やガスハイドレートのネットワークもまた、少数種類のフラグメントの集合体として表わせるので、過冷却液体の中に過渡的に形成される微小な氷核を検出したり、疎水性水和構造に特有な局所構造を見出したりすることにも利用できる。また、SiやシリカなどのTLOを好む系全般に応用可能である。



TLOをもつモデルネットワークをフラグメントに分割した例

¹ M.Chaplin, Explanation of the Anomalies of Water, <http://www.lsbu.ac.uk/water/explan.html>

² O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, Nature 314, 76-78 (1985).

³ S.Sastry and A.Angell, Nature material 2, 739 (2003).

⁴ P.R.ten Wolde and D.Frenkel, Science 277, 1975 (1997).

⁵ N. G. Almarza, E. Lomba, and D. Molina Phys. Rev. E 70, 021203 (2004).

⁶ O.Mishima and H.E.Stanley, Nature 396, 329 (1998).

⁷ 黒田登志雄、「結晶は生きている」、サイエンス社(1984).