HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水の液体構造モデルについて
Author(s)	常盤野, 和男
Citation	北海道大學工學部研究報告, 153, 127-131
Issue Date	1990-11-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42256
Type	departmental bulletin paper
File Information	153_127-132.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第153号（平成2年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University. No. 153 (1990)

水の液体構造モデルについて

常盤野和男

（平成2年8月31日受理）

On the Structure Model of Liquid Water

Kazuo TOKIWANO

(Received August 31, 1990)

Abstract

The behavior of structure functions of liquid water is interpreted using a class of mixture models. Here water is treated as an equilibrium mixture of tetrahedral hydrogen-bonded pentamers and non-hydrogen-bonded monomers. Theoretical calculations of partial structure functions for the model are compared with molecular dynamic simulations and neutron diffraction data. The implications of the structure model to theoretical understanding of liquid water are discussed.

1．はじめに

水は液体としてもっとも代表的な存在でありながら，液体論的にはきわめて特異な性質（密度，熱膨張係数，圧縮率の特異性など）を示す液体である。その特異性の原因とみられる水の液体構造に関する研究は，無秩序系の統計力学の中心テーマの一つとして長い歴史をもつが，その中でもとくに近年の実験的・理論的研究の成果には注目すべきものがある。その背景として，1970年代以降の液体一般の統計力学的理論，中性子回折実験による構造解析，そして計算機実験，これら三つの分野における著しい進歩が挙げられる。[1] 水は，その特異性の扱いにおいても，先ず液体として把握することが基本であり，従ってその構造モデルも液体論に基づいて考察されなければならない。その点では今日の液体論は，PY 方程式や RISM 方程式理論に代表される発展によって，水のような複雑な液体系をも扱えるようになってきている。[2][3] 中性子回折では LINAC・TOF 回折法が，実験データ補正理論の発展とあいまって，分子性液体・溶液系について高精度の構造因子 $S_m(Q)$ を提供し得るようになり，[4] 同時に分子性液体の $S_m(Q)$ の一般的解析理論が開発され，[5] 全 Q 領域にわたっての理論計算が可能になった。今日では，よりミクロな構造情報を与える部分構造因子（S_{OO}, S_{OH}, S_{HH}）の実験データが得られており，[6] これらの因子について上記解析理論による計算が行われている。[7] 計算機実験では，与えられたポテンシャルモデルにたいして部分構造因子や動的諸量について直接計算が可能である。計算機の進歩とともに，無秩序系における理論と実験をつなぐ手段として，計算機シミュレーションはますます重要な情報源になってきた。ここでは，水の計算機実験と構造解析理論について述べ，これらの結果と中性子回折データとの比較

電子工学科　固体電子工学講座

を通して水の液体構造を考察する。

2．束縛条件を用いる水の分子動力学（MD）法

液体系のMD法による計算機実験は，分子数N個の系において分子間相互作用ポテンシャルを与えて，Newton-Euler運動方程式を直接解いてゆくものであるが，系を構成する分子が多原子分子として大きくなると，運動方程式がきわめて複雑になり計算が困難になる。Ryckaertらは，Euler方程式の使用を避け，束縛力を導入してデカルト座標だけで記述するthe method of constraintsを提案した。[8] この方法はST2モデルのような比較的小さくrigidな分子モデルにたいしても有効である。いま水の分子モデルとしてST2ポテンシャル[9]を用いる。分子モデルは図1に示される4点電荷モデルである。$\vec{R}_1$をO原子の位置，$\vec{R}_2, \vec{R}_3$をH原子の位置，d_{ij}をi, j原子間の距離とすると，この系にたいする束縛条件は次の式で与えられる。

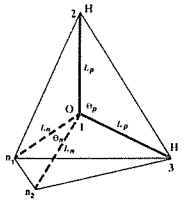

図1　4点電荷モデル

$$\sigma_{ij} \equiv (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 - d_{ij}^2 = 0\,, \qquad i, j = 1, 2, 3 \tag{1}$$

負電荷n_1，n_2の位置は$(\vec{R}_1,\ \vec{R}_2,\ \vec{R}_3)$によって一義的に決定されるから，線形束縛条件は

$$\vec{\tau}_{n_1} = \vec{R}_1 + A(\vec{R}_{21} + \vec{R}_{31}) + B(\vec{R}_{21} \times \vec{R}_{31}) - \vec{r}_{n_1} \tag{2}$$

$$\vec{\tau}_{n_2} = \vec{R}_1 + A(\vec{R}_{21} + \vec{R}_{31}) - B(\vec{R}_{21} \times \vec{R}_{31}) - \vec{r}_{n_2}$$

$$A = \frac{-L_n \cos(\theta_n/2)}{2L_p \cos(\theta_p/2)}\,, \qquad B = \frac{L_n \sin(\theta_n/2)}{{L_p}^2 \sin\theta_p} \tag{3}$$

ST2モデルではn_1, n_2の質量は零であるから，他の分子からn_1, n_2に作用する力$\vec{f}$は単に束縛条件(2)，(3)式を通してO原子，H原子に作用することになる。運動方程式は最終的に次式で与えられる。

$$\begin{aligned} M_i \ddot{\vec{R}}_i = \vec{F}_i - [&2\vec{R}_{21}(\delta_{i2} - \delta_{i1})\lambda_{21} + 2\vec{R}_{31}(\delta_{i3} - \delta_{i1})\lambda_{31} + 2\vec{R}_{32}(\delta_{i3} - \delta_{i2}))\lambda_{32}] \\ &+ [\vec{f}_{n_1} \nabla_i \vec{\tau}_{n_1} + \vec{f}_{n_2} \nabla_i \vec{\tau}_{n_2} + B\vec{R}_{jk} \times (\vec{f}_{n_1} - \vec{f}_{n_2})\,] \end{aligned} \tag{4}$$

但し，(i, j, k)は$(1, 2, 3)$のセットでサイクリックに値をとる。ここで$\vec{F}_i$はST2ポテンシャルに従って原子iが他の分子から受ける力，λは束縛条件(1)を満たすように決められる係数である。シミュレーションは分子数1000個の系にたいして行われ，部分構造因子その他の諸量が計算された。水のMD計算では通常，分子数216個の系が用いられるが，周期的境界条件による境界面の影響を考えると216個では小さすぎる。水の場合には周期的境界条件が水素結合の形成に影響をあたえ，その結合パターンを変化させるからである。[10]

3．液体系の構造解析理論

分子性液体の構造因子$S_m(Q)$の一般的解析理論[5]が開発されたことにより，その拡張として，与えられた構造モデルから部分構造因子$S_{SS'}(Q)$を計算することが可能になっている。[7] 液体系における$S_m(Q)$は一般に次式で与えられる。

$$S_m(Q)=N_m^{-1}\Sigma^{-2}\langle\sum_{i,j}\sum_{n_i,n_j}b_{n_i}b_{n_j}\exp(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{n_in_j})\rangle \tag{5}$$

ここで N_m は分子の総数である。$\vec{Q}$ は scattering vector, $\Sigma\equiv\sum_n b_n$ で b_n は n 番目の原子核の散乱長，n_i は i 番目の分子の中の n 番目の原子核を示す。$\vec{r}_{n_in_j}$ は n_i と n_j の間の distance vector である。

いま液体を種々のサイズのクラスターの aggregate とみなす。ν 個の分子からなるクラスターの数を N_ν とすると，全分子数に対する比率 x_ν は $x_\nu=\nu N_\nu/N_m$, $\Sigma x_\nu=1$ である。次に，液体において妥当であると考えられる三つの仮定を導入する。①同じサイズのクラスターは同一の構造をもつ。②液体中の分子の配向相関について，互いに異なるクラスターに属する分子の間の配向相関は小さく，クラスター内の相関に比して無視できる。③分子内構造のクラスター依存性を無視する。以上の仮定のもとで，(5) 式は最終的に次ぎのようになる。

$$\begin{aligned}
S_m(Q)&=\Sigma^{-2}[\omega(Q)+\gamma(Q)]+\Sigma^{-2}[S_c(Q)-\Gamma_c(Q)-1]\bar{z}(-Q)\bar{z}(Q)\\
\bar{z}(Q)&=\sum_n b_n\langle\exp(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{cn})\rangle\\
\omega(Q)&=\sum_\nu(x_\nu/\nu)\langle\sum_l\sum_{n_l m_l}b_{n_l}b_{m_l}\exp(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{n_lm_l})\rangle\\
\gamma(Q)&=\sum_{\nu\geq 2}(x_\nu/\nu)\langle\sum_{l\neq l'}\sum_{n_l,n_{l'}}b_{n_l}b_{n_{l'}}\exp(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{n_ln_{l'}})\rangle\\
\Gamma_c(Q)&=\sum_{\nu\geq 2}(x_\nu/\nu)\sum_{l\neq l'}\langle\exp(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{cll'})\rangle\\
S_c(Q)&=N_m^{-1}\langle\sum_{i\neq j}\exp(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{cij})\rangle
\end{aligned} \tag{6}$$

ここで $\vec{r}_{cn}$ は分子の中心から n 番目の原子への distance vector, $\vec{r}_{cll'}$ は同じクラスター内の分子 l と l' の分子中心の間の，$\vec{r}_{cij}$ は分子 i と j の分子中心の間の distance vector である。$S_c(Q)$ は式の形から分かるように分子中心構造因子である。(6) 式は文献 7) の (7) 式とは単に表現が異なるだけで全く等価な式である。この式は会合性クラスター混合系としての液体にたいする一般式である。第 1 項は intracluster の寄与であり，$\omega(Q)$ は intramolecular part, $\gamma(Q)$ は intermolecular part である。第 2 項は intercluster の寄与である。

さて，原子 s, s′の対にたいする部分構造因子 $S_{ss'}(Q)$ は $S_m(Q)$ と次式で関係づけられる。

$$S_m(Q)=\Sigma^{-2}\sum_{s,s'}^{r}c_sc_{s'}b_sb_{s'}S_{ss'}(Q) \tag{7}$$

c_s は分子 1 個の中の原子 s の数であり，系は r 種の原子を含む。(6) 式は b_n の 2 次形式になっているから，(6)式を構造モデルに基づいて具体的に b_s, $b_{s'}$ に関する 2 次形式として表現し，そのうえで，(6) 式と (7) 式の対応する b_s, $b_{s'}$ 項の係数を対比すれば，$S_{ss'}(Q)$ が求まることになる。この方法によって，pentamer-monomer mixture model にたいする部分構造因子が計算され，[7] 実験データと比較された。

4．水の液体構造モデルの考察

図 2 ～図 4 に，部分構造関数 $a_{ss'}(Q)$ に関して，ST2 分子にたいする MD 計算値，pentamer-monomer model の理論計算値，[7] 中性子回折の実測値 (Thiessen-Narten データ[6]) が比較されている。$a_{ss'}(Q)$ は部分構造因子 $S_{ss'}(Q)$ から簡単に導出される関係にあり，ここでは構造関数の方

で示されている。図から分かるように，これら三者の値は全体としてよく一致しており，水の構造モデルとして pentamer-monomer mixture model の妥当性を強く示している。このモデルでは，水は正四面体配位で水素結合している 5 量体 (pentamer) と水素結合していない単分子の平衡混合系である。現実にはこの pentamer はピコ秒オーダーの寿命で生成消滅をくりかえしていると考えられ，したがって幾何学的な正四面体配位も平均的な意味である。その上で明らかにこの水素結合による正四面体配位の局所構造が水の構造的性質を決定している。

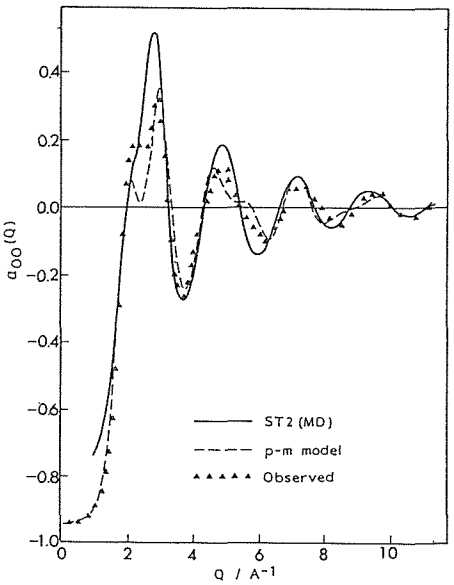

図 2　O-O 構造関数 $a_{OO}(Q)$

Bernal-Fowler 論文 (1933) 以来の水の液体構造の研究は，大きく二つの流れに分けられる。一つは Bernal-Fowler から Pople 論文 (1951) を経て今日の Stillinger らによる random network model[11] につながる連続体モデル (continuum model) の流れであり，もう一つは Hall 理論 (1948) にはじまり，Nemethy-Scheraga 理論 (1962) を経て小クラスターモデル，[2] pentamer-monomer model[3) 7) 10)] に至る混合モデル (mixture model) である。液体論的な観点から見て，いまの液体理

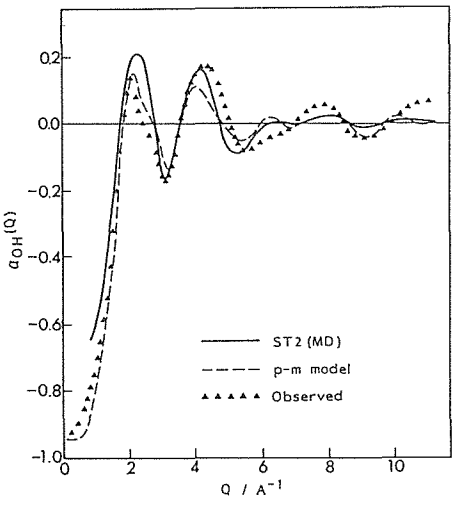

図 3　O-H 構造関数 $a_{OH}(Q)$

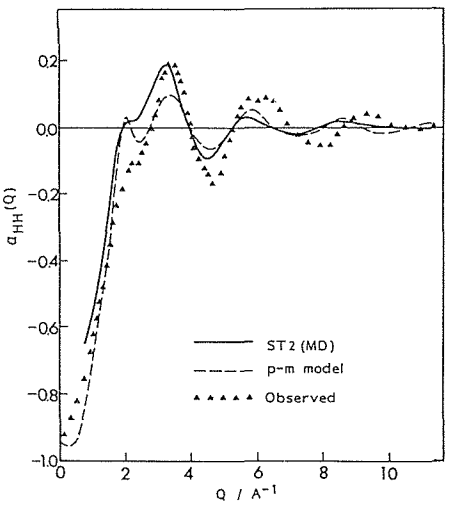

図 4　H-H 構造関数 $a_{HH}(Q)$

論で扱うことが可能なモデルは小クラスターの混合系であり，実際 pentamer-monomer model は密度や熱力学的諸量をかなりよく説明する。[3] 他方，random network model は本来 grassy state のモデルであって液体状態ではない。[1] network model の統計力学的理論を構築し，そこから液体論に迫る仕事は容易でない。

network model における一つの興味ある問題は，計算機実験を用いた水素結合パターンの研究である。最近の研究によれば，network における水素結合の形成には空間的な相関が見られ，four

-bonded molecule の非常に小さな “patch” が存在することが示唆されている。[12] さらにボンドの寿命は four-bonded において最も長いこと，寿命の長いボンドをもつ部分の自己拡散係数は系全体に比べて約50%減少すること，“patch” の形成には液体の協同現象的効果が関係していることなどが報告されている。[13] これらの結果から，水の構造を network (continuum model) で考えるか，クラスターの混合 (mixture model) と見るかは，前者では瞬間における水素結合のつながりに着目しており，後者では four-bonded molecule の “patch” に着目しているということもできる。

5. おわりに

水の構造モデルは，四面体配位をもつ局所構造の特徴を含み，同時に液体論になっており，構造的性質をトータルに説明できるものでなければならない。全体的に見て pentamer-monomer mixture model は妥当なモデルと認められる。水素結合形成の局所構造における空間的相関の問題は，mixture model と network model の両方にとって今後の重要な課題である。

引用文献

1) 荒川　泓：水・水溶液系の構造と物性 (1989)，北海道大学図書刊行会.
2) Lentz, B. R., Hagler, A. T. and Scheraga, H. A.: J. Phys. Chem., 78, 1531 (1974).
3) Arakawa, K., Tokiwano, K. and Kojima, K.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 65 (1977).
4) Ohtomo, N.: Report on “Neutron diffraction study of the structure of liquids and solutions” (1982).
5) Ohtomo, N., Tokiwano, K. and Arakawa, K.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1802 (1981); Ohtomo, N., Tokiwano, K. and Arakawa, K.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2788 (1982).
6) Thiessen, W. E. and Narten, A. H.: J. Chem. Phys., 77, 2656 (1982); Soper, A. K. and Silver, R. N.: Phys. Rev. Lett., 49, 471 (1982).
7) Ohtomo, N., Tokiwano, K. and Arakawa, K.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 329 (1984).
8) Ryckaert, J. P., Ciccotti, G. and Berendsen, H. J. C.: j. Comput. Phys., 23, 327 (1977).
9) Stillinger, F. H. and Rahman, A.: J. Chem. Phys., 60, 1545 (1974).
10) Tokiwano, K. and Arakawa, K.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 475 (1987).
11) Stillinger, F. H.: Science, 209, 451 (1980).
12) Geiger, A. and Stanley, H. E.: Phys. Rev. Lett., 49, 1749 (1982).
13) Sciortino, F. and Fornili, S. L.: J. Chem. Phys., 90, 2786 (1989).