

コンピュータでみた水と氷の中の分子の動き

田中 秀樹 (岡山大学大学院自然科学研究科)

1. はじめに

我々が住む地球の表面地殻にある化合物の中で2番目に多い物質が水である。水は、ギリシアの自然哲学では宇宙構成の4元素と考えられ、また中国でも五大の一つとして物質の基本であると理解されていた。現在知られている化合物の数は1500万とも言われているが、地球上の普通の環境下で気体、液体、固体の3状態を取り得る化合物は水に限られる。地表に存在する水は太陽からの熱エネルギーにより海洋や氷床・氷河から絶えず蒸発し、その量は1年間に 3.5×10^{14} tに及ぶ。地球は巨大な蒸留器であり、この水の移動と循環により高緯度地方は間接的に熱の供給を受けてることにより気象に影響を及ぼしてきた。また、我々の体の約65%は水でできていて、生命現象の維持には欠くことのできない物質である。水は様々な物質を解かすことができるために生体内での複雑な化学反応が可能となり、また蛋白質の高次構造の維持には水が深く関わっていることが古くから指摘されている。

液体状態の水は、他の液体とくらべて多くの点で異常ともいえる物理化学的性質を示す。その中で高融点や高沸点・大きな比熱は、比較的よく知られている。大きな比熱は、気象から衣食住の細部にわたるまで我々の生活に密接に関係してきた。水の比熱も普通の物質よりもはるかに大きい。また普通、固体から気体まで温度が上がれば、多少とも体積は増加するが、 H_2O では $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 、重水(D_2O)では 11°C までは体積が減少する。

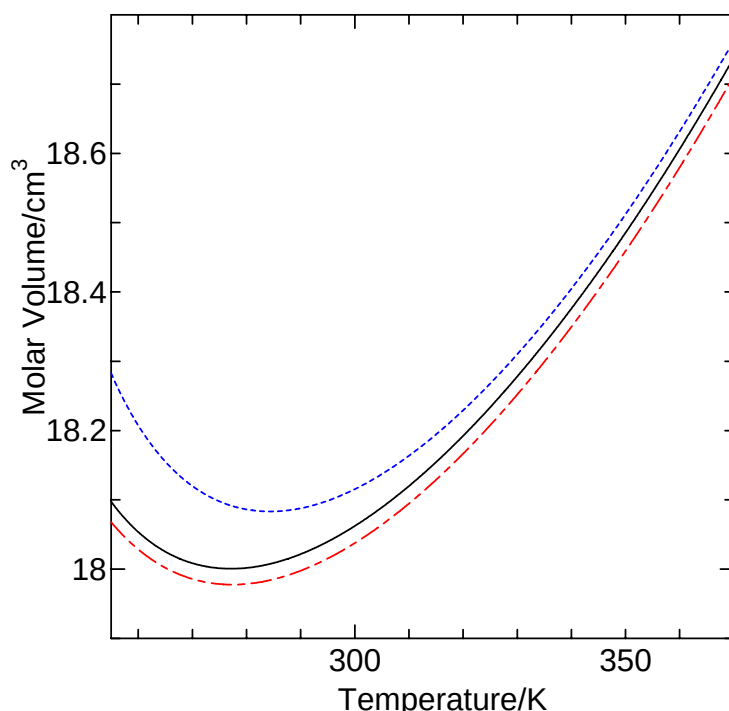


図1 水のモル体積. 実線; H_2O , 破線; D_2O , 一点鎖線; H_2^{18}O

普通の物質は加圧により液体が固体になるが、水は常圧、室温では圧力を加えると融ける。このことはスキーやスケートなどにより身近に体験している。大部分の物質は、融点や沸点と分子量に密接な相関がある。水と同じ程度の分子量を持つネオンの融点・沸点はそれぞれ -249 、 -246°C であり、水との差は極めて大きい。酸素と同じ族の元素と水素からなる化合物の融点と沸点を図2に比較した。水だけが融点・沸点ともに高いことが明白である。この原因は、化学結合 (100 kJ/mol 以上) よりはやや弱い無極性物質間に働く分散力 ($5 \sim 10\text{ kJ/mol}$) よりはやや強い水素結合 ($20 \sim 30\text{ kJ/mol}$) と呼ばれる分子間相互作用に由来する。

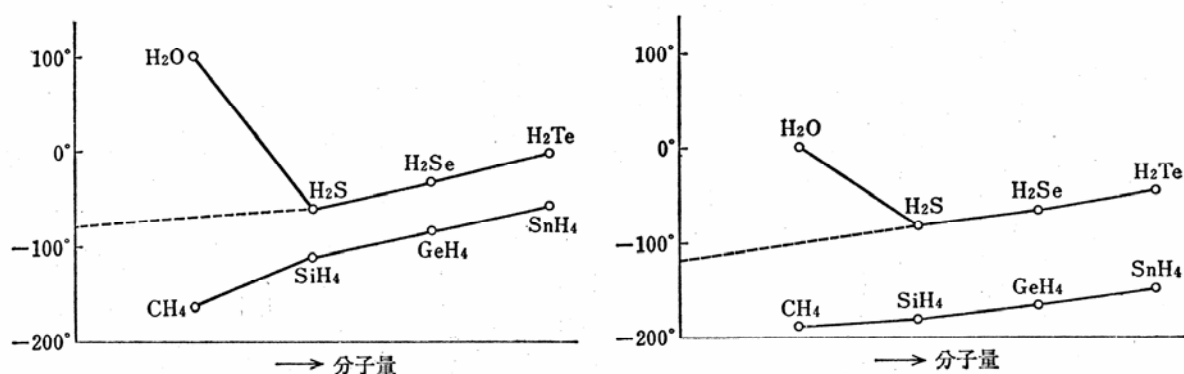


図2. 分子量と沸点 (左)、融点 (右).

このことをもう少し詳しく (業界用語で分子論的または微視的な立場から) 見るために、水の分子の性質に遡って調べてみよう。水分子は、水素原子2個と酸素原子1個からできていて、 H-O-H は 104.5° の角度をなして、 H-O の距離は $0.96\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=10^{-8}\text{cm}$) である (図3)。この距離と角度は、気体・液体・固体の状態にはよらないでほぼ一定である。普通の氷の場合、隣の分子までの距離は $2.7\text{ \AA}$ でありこの水素結合は、水の酸素原子が幾分負に帯電し、したがって水素原子はやや正の電荷を持っていることになり、他の水分子の酸素原子との間に静電的な引力を生じることになる。この分子の大きさを想像してみるために、いまコップ一杯の水分子は仮に他の水分子と区別できるものとする。この水を海に流して時間が経って攪拌が十分なされたあとで、もう一度コップに水をすくったとき最初の区別できる水分子はどれくらいコップの中にあるのだろうか? 答えは約 100 分子。これは、コップ一杯にたくさんの水分子が含まれているか、または海にはコップ一杯の水と比べて如何に大量の水があるか、の何れかを意味している。ここでは後者を取り、水分子が如何に小さいかを理解していただきたい。化学的に同一な性質をもつ分割不可能な最小の粒子が分子であるが、我々が見たり触れたりする物質の特徴は、分子1個のみであらわれるものではなく、多数の集合体としてあらわれる。

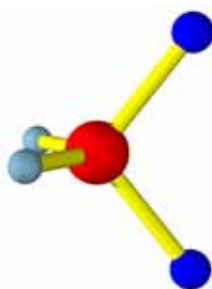


図3 水分子の形

水は多くの溶質を溶かすことのできる溶媒としても、特異な存在である。イオンや極性溶質が水に溶け易いのは、水と溶質の直接の相互作用が大きいことに原因がある。また水溶液中では、溶解度の低いメタンやアルゴン等の無極性の疎水溶質同士は、水がまわりに存在することにより、より大きな引力が働く。生体内高分子の高次構造の維持と機能の発現のメカニズムには、この溶媒である水によって誘起される相互作用が深く関与していると信じられている。しかし、そのような相互作用が水のどのような性質から起こり得るのかについては、現在もなお満足な答えは得られていない。無極性分子は水に対する溶解度は低い（0.01%以下）が、一方氷でできた空洞には高濃度（15%程度）で取り込まれ（包接水和物）、将来の天然ガス資源として期待されている。

一般に、分子間に働く力（さらには電子と原子核・イオンとの相互作用）と実験で観測可能な巨視的な物質の性質の関係を打ち立てること、また物性を分子間力から理論的に説明・予測することが物理や化学の大きな目的の一つである。上記の水分子が関与する特異な性質の他に、結晶である氷も最低 12 種類の結晶型が報告され、液体の水にも（温度圧力に応じて）2 種類あることが予想されている。水分子の特徴のみからこれら全ての性質を予測することは期し難く、また実験・観測事実の理論的説明も困難な場合が多い。この困難を克服するために登場するのが計算機シミュレーションである。事実、水の異常性、特異性を分子論的な立場から調べ、その原因を明らかにするためにこれが現在のところ最も有効で簡単な方法であろう。80 年代半ばまでの大型計算機（メインフレーム）と 90 年代半ばまでのスーパーコンピューター、さらには最近のワークステーションやパソコンの高速化により、様々な条件のもとでシミュレーションを実行できるようになり、上記の疑問に答えることが可能になった。この計算機シミュレーションから得られたデータをもとに、水と氷の構造・性質について紹介する。

2. 気体、液体、および固体の構造と分子運動

我々が扱う物質は普通、気体、液体、固体の何れかの形態をとる。高温・低圧では気体が安定に存在し、低温・高圧になるに従って液体、固体が出現してくる。気体では分子の密度は低く、広い空間

を分子が自由に飛びまわって、ときどき衝突をしている。分子は大部分の時間を等速度の運動をしていると考えてもよい。固体では、分子は決まった格子点上に配列し、その格子点を中心として振動している。気体、固体では、このように理想状態とも言えるものから出発して、付加的な要素を考慮していくことで、複雑な現象に対する理論を構築していくことが可能であった。一方、液体の密度は固体に近く、しかし固体のようにきまった形を持っているわけでもない。液体状態で存在する分子は、短い時間で見れば絶えずまわりとの衝突による振動的な運動を繰り返しながら、長い時間（といっても 1000 億分の 1 秒以下）では過去の記憶を失って、新しい位置へと移動している。

気体は分子と分子の相関がほとんど無いため、構造を考えるのは意味が無い。固体では遠くまで周期的な構造が繰り返されているため、その繰り返しの基本となっている最も簡単な単位を見出し、その構造を調べればよい。液体では長時間にわたって安定に存在する構造は存在しないが、さりとて気体のように全くでたらめに分子が存在している訳でもない。このために液体の構造としては、ある分子からみて、ある距離・方向で他の分子がどのような割合で存在しているかを調べるのが最も適している。ただこのような液体の構造を知るためには、1960 年代までは理論的に統計力学の第一原理から出発するか、X線や中性子による回折実験に頼るしかなかった。

3. 水の構造

水にはこれまで知られているだけで 12 種類ある。これらの水が安定に存在する温度と圧力範囲を示した図を相図と呼ぶ。水の場合（大部分は氷）の相図を図4に示す。大気圧下（低圧）では、氷は安定な六方晶氷(Ih)と特殊な条件下でのみ観測される準安定な立方晶氷(Ic)が知られている。どちらの水でも隣接分子は4でありそれら全てと水素結合をしている。隣接4分子は、中心分子から見て4面体の頂点に位置する（海岸にあるテトラポッドと同じ）。図5から分かるように、氷 Ih ではc 軸に垂直な面の椅子型の6員環が積み重なっていて、c 軸方向は（シクロヘキサンと同様の）ボート型の6員環からできている。一方、氷 Ic ではいずれの方向に対しても椅子型の6員環のみからなる（ダイヤモンド型、珪素やゲルマニウムも同形）。この分子配置が、Ih と Ic のどちらが安定性を決定する。通常我々が見ることのできる氷は Ih のほうである。水からの凍結速度は Ic の方が大きいために、例えばノズルから吹き出して断熱的に膨張・凝固した水の大きなクラスターや、非晶質水の加熱昇温による結晶は氷 Ic 構造であることが確かめられている。これらは四面体構造をもつ結晶の特徴として、非常に大きな隙間があるために密度は非常に低い。この空間は氷の多形に重要な役割を担う。水分子としての特徴を残している氷の中で最も大きな密度をもつ氷 VII(または VIII)は、ある氷 Ic 格子の空洞に別の Ic の格子の水分子が埋め込まれている。このときに、隣接分子数は8であるが水素結合数は4にとどまっている（図6）。この高圧(VII、VIII)と低圧(Ih、Ic)の水では隣接酸素間に対して $O-H\cdots O(-; \text{化学結合}, \cdots; \text{水素結合})$ はほぼ直線状にあるが、中間の圧力で安定である氷は、

一般には直線から大きく歪んでいる。100 万気圧の超高压では水は分子 H_2O としては存在せず、隣接酸素 2 原子のちょうど真中に存在すると考えられている。

図 5 では酸素の位置を黒丸で示してあるが、水素の位置は与えられていない。氷 Ih と Ic では、"ice rule" と呼ばれる規則を満たす範囲内で水素の位置は不確定である。ice rule とは、(1) 水は分子 H_2O として氷をつくる、(2) 隣接酸素原子の間には必ずしも 1 個だけ水素が存在する、というものである。このために、格子状にある酸素の位置からは結晶である氷は、水素の位置という観点からはアモルファスと見ることもできる。この水素の位置の違いによるミクロに異なる氷の構造の数はどれくらいあるのだろうか。1935 年に Pauling は、水分子の数を N とすれば近似的に $(3/2)^N$ であることを示した。隣接 2 酸素原子の非対称な位置に水素原子を置くことを考えよう。水素は近い方の酸素とは化学結合、遠い方とは水素結合することを意味する。中心の酸素原子と 4 個の各隣接酸素原子の間に水素を置く場合の数は 2^4 通りであるが、その中で ice rule (1) を満たすものは 6 通りだけであるので、全くランダムに水素を置いたときの $(6/16)$ が ice rule を満たす。水素原子は全部で $2N$ 個あり、これらをランダムに酸素-酸素の間に置く場合の数は 2^{2N} であるから、場合の数は確率的に $(6/16)^N \times 2^{2N}$ となる。この数は N がアボガドロ数程度では莫大であるが、水素の位置に秩序のある場合を除いて、エネルギー値は接近していて温度 0 K 付近でも最低エネルギーへの緩和は事実上起こらない。つまり、0 K でも水素原子の配置の無秩序に由来する残余エントロピーが有限の値を持つ。KOH をドーピングすることにより、氷 Ih と同じ結晶型で水素が決まった特定の位置にある氷も作られ氷 XI と呼ばれている。

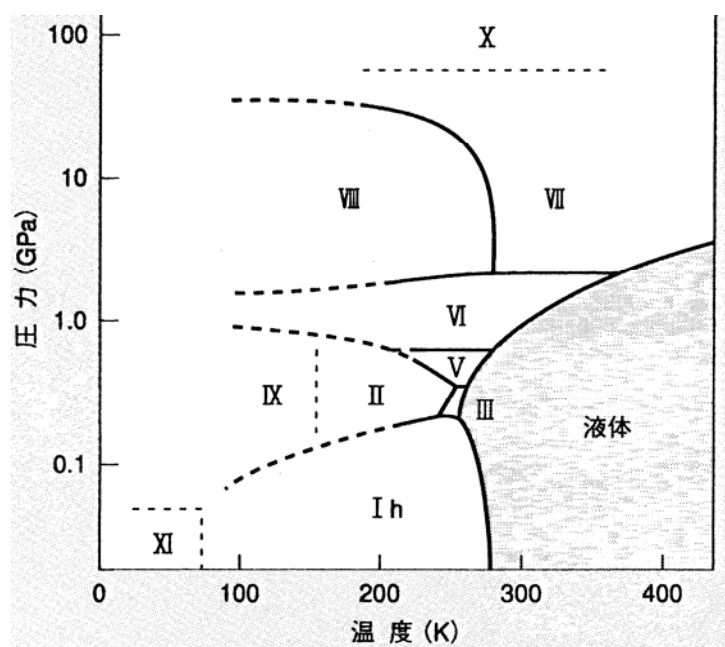


図 4. 水と氷の相図。温度と圧力が決まれば、そこでどの結晶（または液体）があらわれるかが決まる。

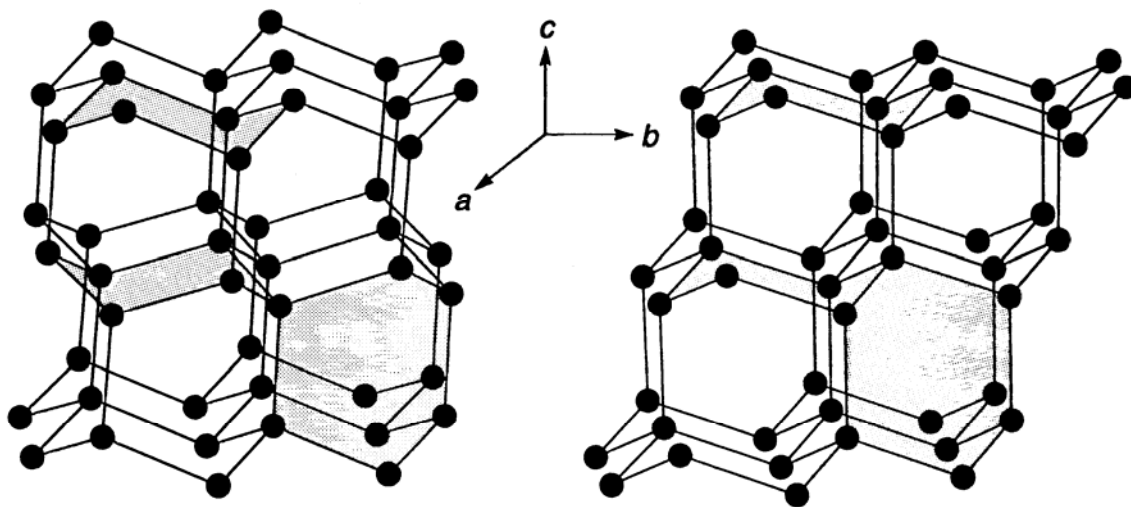


図5. 氷 Ih (左) と Ic (右) の構造。酸素だけ描いている。

もう一つ水には特別な性質がある。それは氷は 60K 以下ではその熱膨張率は負であり、実験でも確かめられている。このように、液体の水のために提案された分子間の相互作用が固体の水の性質もよく再現することが確かめられている。

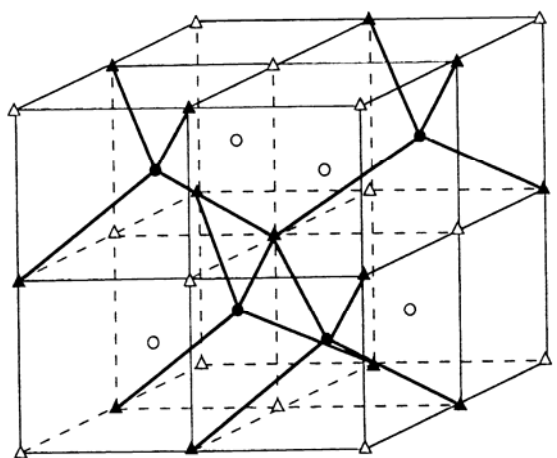


図6. 氷 Ic の格子では●と▲の位置に酸素があり、△は空洞となっている。高圧氷(VII、VIII)では△も水分子が占有するが、中心(●)とは水素結合していない。

4. シミュレーションから見た水の構造と性質

以下で紹介するシミュレーションは、25°Cで、1気圧の実験による密度 (0.997 g/cm^3) に外部条件を設定し、216 個の水を 10 ピコ (1 ピコ= 10^{-12}) 秒程度動かしたときの、解析結果である。計算機シミュレーションからは、分子の位置や速度の時々刻々のデータがえられる。ある瞬間の分子の並びを見てみよう。図7に、温度の異なった2つの状態における(比較のために氷 Ih も)、水の分子座標と水素結合が描かれている。氷と比べて、水が全体としては不規則な並び方をしていることがわかるが、85%以上の水分子が氷と同じ4個の隣接分子を持っている。

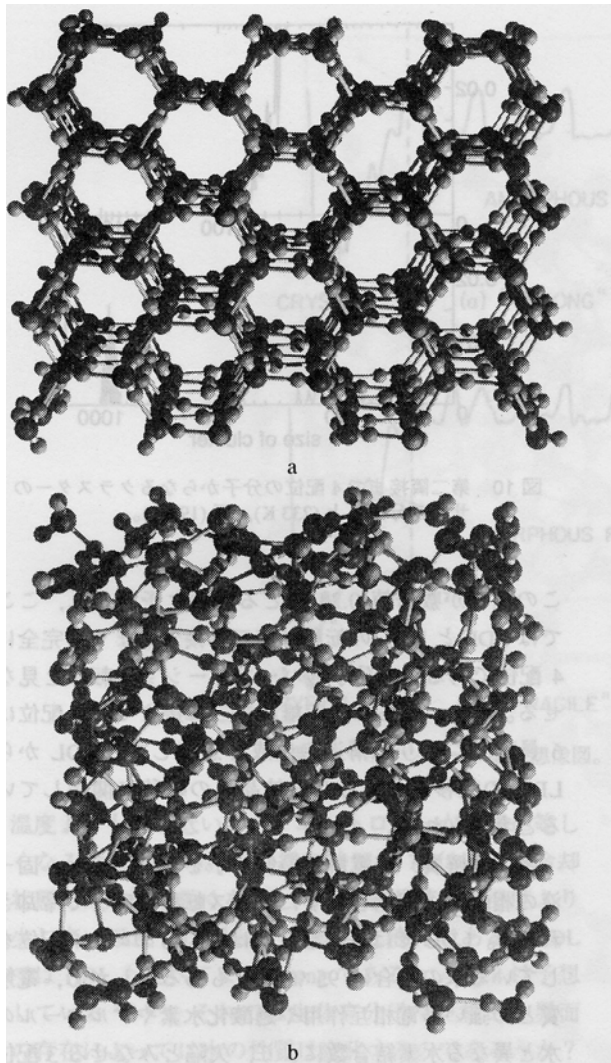
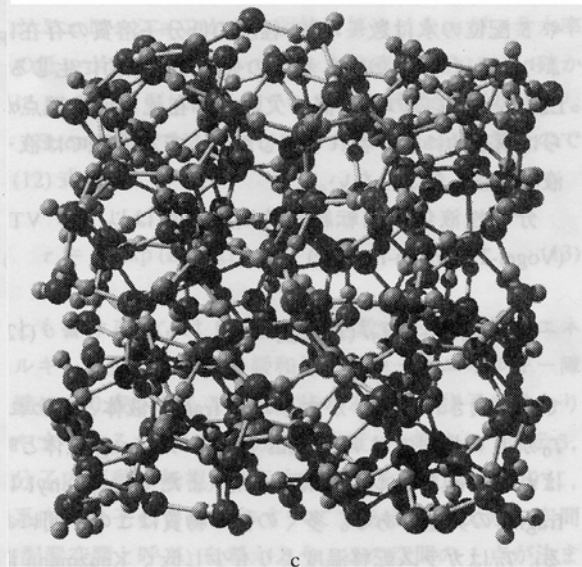


図7 氷（上）と水（下）の基本構造。
細線は水素結合。



水のミクロな構造について、X 線や中性子線回折の実験から得られるものは、水の動径分布関数である。動径分布関数とは、ある分子から見て、ある距離に存在する分子の数が、平均の密度と比べてどれくらいであるかをあらわす量であり、計算機シミュレーションからも容易に得られる。普通の液体では分子の配置は等方的であり、空間を回転させても液体の構造は何ら変わらないため、この一次元の分子密度は有用な情報である。図8にはネオンと水（酸素）のそれぞれ流体（実線）と結晶（破線）の動径分布関数を示す。ネオンの大きさは 0.28 nm、これより内側では位置 0 nm にある中心のネオンの反発力のために他の分子は近寄れず、動径分布関数の値は 0 である。0.28 nm のすぐ外側では他の分子が接触し、関数の値は大きくなる。ずっと遠くになれば、中心分子の影響はほとんど無くなり、そこでは密度は液体全体の平均の密度、従って動径分布関数の値は 1 となる。ネオンの液体状態では、第一ピーク位置は直接接触した原子対に相等し、第二ピークは二倍の距離に現れている。固体状態の面心立方格子構造（直径の $\sqrt{2}$ 倍の第二ピーク）は液体では残っていない。その分子の配置は流体とは大きく異なる。それに対して、水の場合には 0.28 nm の第一ピーク（四面体の中心と頂点）

に続いて0.45 nmにもピーク（四面体の二つの頂点）が出現している。これは液体状態でも依然として氷状の構造が保持されていることを示しており、水とネオンなどの単純液体とでは近距離の構造が全く異なっている。

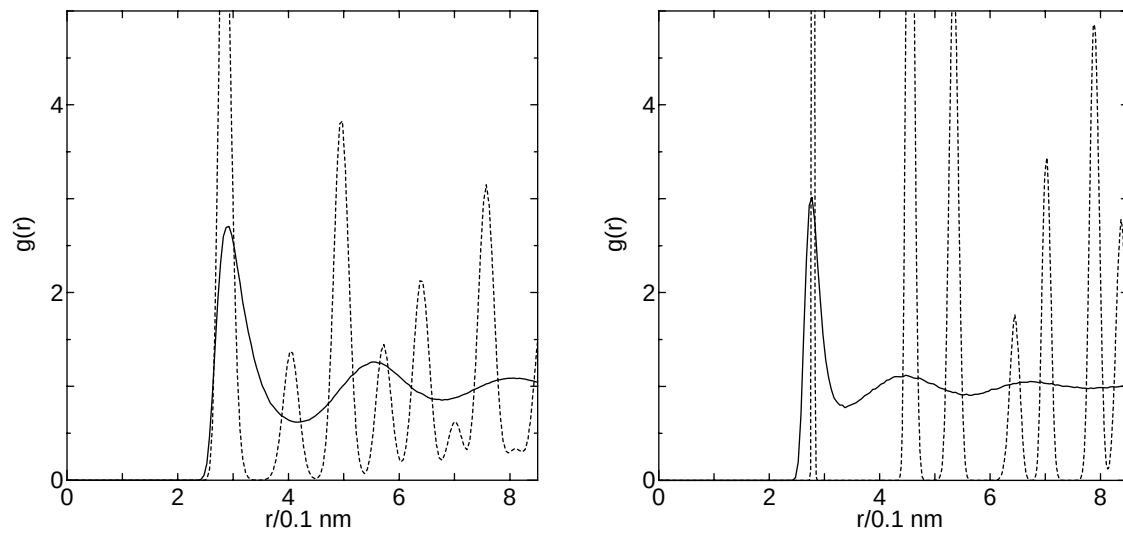


図8 液体状態（実線）と結晶（破線）の動径分布関数. 左；ネオン, 右；水.