

氏名 松本正和

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第178号

学位授与の日付 平成8年3月21日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Topology and Dynamics of Hydrogen Bond Network  
in Liquid Water

論文審査委員 主査 助教授 岡本祐幸  
教授 中村宏樹  
教授 薬師久彌  
助教授 谷村吉隆  
教授 大峯 巖（名古屋大学）  
助教授 岡崎 進（東京工業大学）

## 論文内容の要旨

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。水溶液中での化学反応において重要と考えられる、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。

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注目し、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視点から再吟味した。さらに、主に過冷却下でのネットワークの組み替えが如何に起こっているか、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で単純に説明できることを示した。

水の水素結合モデルとしてStanleyらは、水素結合ネットワークをランダムパーコレーションモデルで表現した。かれらは格子以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)の分布は局在シクラストを形成することを指摘した。さらにPatchの領域とそれ以外の領域で局所的な物性の違いが存在すると仮定し、様々な水の物性を説明した。しかし、実際の水の中の水素結合はランダムに分布しておらず、隣接する水素結合の組み替えダイナミクスは互いに強く相関しており、短時間の水素結合の組み替えはランダムではなく時間的空間的に周囲の結合と協調しながら変化することが本研究でわかった。さらに、短時間領域の分子運動では、水素結合数よりも隣接分子数の多寡が重要であることがわかった。

以下に、本研究の概要を示す。

様々なトポロジー指標や解析手法を用いて、水の集団運動を分析し、その時間的空間的特徴を抽出した。1/f型のゆらぎは、これまで指摘されているポテンシャルエネルギーだけでなく、局所密度など数多くの物理量に普遍的に存在していることが分かった。

さらに、ネットワークの最小構成単位である、結合および節点(=水分子)を視点として、ネットワーク再構成運動を解析し、様々なトポロジー指標(水素結合数、ヴォロノイ多面体体積など)の時間変化を追跡した。これまでの格子モデルでは、水素結合の方向性は無視されることが多かったが、本研究では、水の水素結合ネットワークは、水素結合の供与側と受容側を区別した有向グラフで表現されることが重要であることが示された。すなわち各節点の水素結合数は時間とともに変化するが、各節点の入結合数と出結合数はほぼ独立に変化しており、それが水素結合の変化のダイナミクスを大きく規制していることが示された。各節点の入結合、出結合各々の時間変化は強い相関をもち、常に約2本に保つ力が働いていて、平均的には各節点に約4本の水素結合が接続している。

この観測に基づいて、ネットワーク再構成ダイナミクスを再考察した。入結合と出結合が互いに相関しないという事実から、各節点を入結合側と出結合側の節点(半節点)に分離することによって、入結合数、出結合数各々約2本の有向グラフは、隣接数約2の無向グラフに単純化することができる。各半節点では、結合数2が好まれる。そこで、結合数が2でない半節点を欠陥と定義する。例えば結合数3の欠陥は、結合を1本へらすことによって、欠陥でなくなるが、それにともなって隣接する半節点が欠陥になってしまう。こ

のように、欠陥は他の欠陥と衝突しない限り消滅することができない。また、欠陥の運動はネットワークのトポロジーによって様々な制約をうけることがわかる。こうして定義した欠陥の概念を、分子動力学計算の結果に応用し水素結合のダイナミクスを解析し直した。両端の半節点の結合数と水素結合の寿命の相関をとると、両端が欠陥の場合、片端が欠陥の場合、両端とも欠陥でない場合で明確に水素結合の寿命が分類されることがわかった。環境によって水素結合の寿命は多様化するために、平均的にみた水素結合の寿命が短時間側でべき型となることが示された。

さらに、これらの観測を元に、格子模型を作り、ネットワーク再構成ダイナミクスを再現することを試みた。単純な規則に基づき、水素結合の寿命の特徴、距離行列のパターン、エネルギー揺らぎといった、短時間での水の運動の特徴をうまく再現することができ、この格子模型では特にネットワークの不均質性を導入していないにもかかわらず、その上で起こるネットワーク組み替えが不均一になりうることを示した。

本論文の末章では、本研究で導入した格子模型と、水以外の系で用いられている様々な格子模型との比較、水の特徴的な集団運動について考察し、また、水の集団運動やネットワーク再構成動力学を解析するために導入した様々なアルゴリズムについて調べた。

水溶液内の化学反応は、短時間の水の集団運動と結びついていると考えられ、溶質を含んだ系にうまく本モデルを拡張することができれば、このモデルの応用範囲はさらに広がるだろう。本研究で開発した有向グラフによる水素結合ネットワークの表現は、組み替え規則をすこし変更するだけで、水のなかのプロトン移動の模型化等にも応用でき、今後その方向にも研究を発展させていく予定である。

## 審査結果の要旨

松本正和君は、水溶液中の水素結合による3次元ネットワーク構造の計算機シミュレーションによる研究を行った。松本君は、まず、分子動力学法によるシミュレーションを実行し、続いて、その結果に基づいた新しい格子模型を構築して、水素結合ネットワーク再構成ダイナミクスを再現することを試みた。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注目し、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視点から再吟味した。特に、主に過冷却下でのネットワーク欠陥を定義して、集団運動が欠陥の運動で単純に説明できることを示した。また、短時間の水素結合の組み替えはランダムではなく、時間的空間的に周囲の結合と協調しながら変化することが本研究で分かった。更には、短時間領域の分子運動では、水素結合数よりも隣接分子数の多寡が重要であることが分かった。以下には本論文の主な結果をまとめる。

(1) 分子動力学法によるシミュレーションの結果から次のことが分かった。ネットワークの再構成運動を解析し、様々なトポロジー指標（水素結合数、ヴァロノイ多面体体積等）の時間変化を追跡したところ、水の水素結合ネットワークは、水素結合の供与側と受容側を区別した有効グラフで表現されることが重要であることが示された。すなわち、各節点（＝水分子）の水素結合数は時間とともに変化するが、各節点の入結合数と出結合数はほぼ独立に変化しており、それが水素結合の変化のダイナミクスを大きく規制していることが示された。そして、各節点の入結合、出結合各々の時間変化は強い相関を持ち、常にそれぞれ約2本に保つ力が働いて、平均的には各節点に約4本の水素結合が接続している描像が得られた。

(2) 以上の観測から、各節点を入結合側と出結合側の節点（半節点）に分離することができ、各半節点では、結合数2が好まれるので、結合数が2でない半節点を欠陥と定義した。そして、欠陥は他の欠陥と衝突しない限り消滅することができないこと、また、欠陥の運動はネットワークのトポロジーによって様々な制約を受けることが分かった。特に、両端の半節点の結合数と水素結合の寿命の相関をとると、両端が欠陥の場合、片方が欠陥の場合、両方とも欠陥でない場合で、明確に水素結合の寿命が分類されることが分かった。

(3) これらの観測をもとに、新しい格子模型を作り、ネットワーク再構成ダイナミクスを再現することを試みた。単純な規則に基づき、水素結合の寿命の特徴、距離行列のパターン、エネルギー揺らぎといった、短時間で水の運動の特徴をうまく再現することができ、特に、ネットワークの不均一性を導入していないにも関わらず、その上で起こるネットワーク組み替えが不均一になり得ることを示した。

以上のように、本論文は水溶液中の水素結合ネットワークの新しい理論的解析法を開発したものであり、また、構成もしっかりしたものであるので、学位論文としての十分な価値があると判断された。

また、口述試験では、約1時間半論文の内容について口頭で発表を行い、さらに1時間その内容について質疑応答および試問を行った。口頭発表は、研究の目的、内容、成果、今後の展望についてよくまとめられたしっかりしたものであり、重要なポイントを押さえた大変分かりやすい発表であった。口頭発表後には、主に、(1) 水分子の並進運動による位置の組み替えによる寄与、(2) 分子動力学法で使われたエネルギー関数の信頼性、

(3) シミュレーションの結果の空間次元への依存性、(4) シミュレーションの結果と実験との関連、などについての質問や、今後の研究の展望などについての幅広い質問がなされたが、松本君はそれぞれの質問に対して的確で真摯な回答を行っており、本研究分野について十分に学習し理解していることがうかがえた。また、本博士論文は英語で書かれており、松本君の英語能力が博士の学位を取るのに十分であることが確かめられた。

以上により、審査委員全員一致で、口述試験に合格であると判断した。