

水素結合の定義

松本 正和 (岡山大学大学院自然科学研究科)

水はネットワーク性液体

水はネットワーク性液体と言われています。水素結合が水分子同士を網の目のように結びつけることで、水の様々な物性が生みだされます。そのため、水を理解するためには、水のネットワーク構造を理解する必要があります。

ネットワークというのはデジタルな概念です。結合しているかしていないかは明確に区分される必要があります。個々の結合に強度を与える場合もありますが、その場合でも強度0と0以外は明確に区分されます。そうでないと、ネットワークの本質であるトポロジーを議論する意味がなくなってしまうからです。

一方、水素結合というのはアナログな概念です。水素結合のなかには強いものも弱いものもありますが、水素結合は静電相互作用なので、分子が遠くはなれても弱い相互作用は必ず残っています。このため、水素結合をネットワークとして取り扱うためには、何らかの方法でデジタル化しなければいけません。これを「水素結合の定義」と呼んでいます。

水素結合の定義のしかたは人それぞれです。ある人は2つの分子の間の相互作用がある閾値よりも低ければ結合しているとみなしますし、ある人は2つの分子の配置がある条件をみたす(隣接する酸素と水素の距離がある値よりも短い、など)場合を結合しているとみなします。こうして、みんながそれぞれ「俺様」水素結合を定義して、水のネットワークトポロジーが研究されてきました。

ネットワークは実在するのか? ただの喩え話か?

ここで疑問なのは、水におけるネットワークという概念が、単なる比喩的なものなのか、それとも本質的なものなのか、という点です。

水の水素結合を定義するのによく使われるのは、酸素水素間動径分布関数の形です。この関数は、大きな第1ピークをもっているため、隣接する分子の酸素水素間距離が、第1ピークの右側の、極小の位置よりも短いかどうかで水素結合の有無を判断するのです。(図1実線)この定義は客観的、汎用的と言えるでしょうか。例えば、水素結合している水分子は、酸素酸素間距離も短くなっているため、酸素酸素間動径分布関数を使っても、同じような基準で水素結合対を定義できそうに思えますが、酸素酸素間動径分布関数には、明確な極小が存在しない場合があります。また、メタンのような単純な分子の液体状態に対しても、動径分布関数の第1ピーク付近の位置にある分子を隣接分子とみなし、隣接分子間をつないでネットワークを描くことが可能です。こうして描いたネットワークと、水のネットワークには本質的な違いがあるのでしょうか?もし本質的な違いがないとしたら、水が水素結合ネットワーク性液体であると同様、メタンはファンデルワールスネットワーク性液体とも言えます。ということは、どんな物質でも俺様定義を持ち込むことによって、ネットワーク性物質仲間入りすることになります。これでは、ネットワーク性という言葉は単なる比喩に堕ちてしまいます。

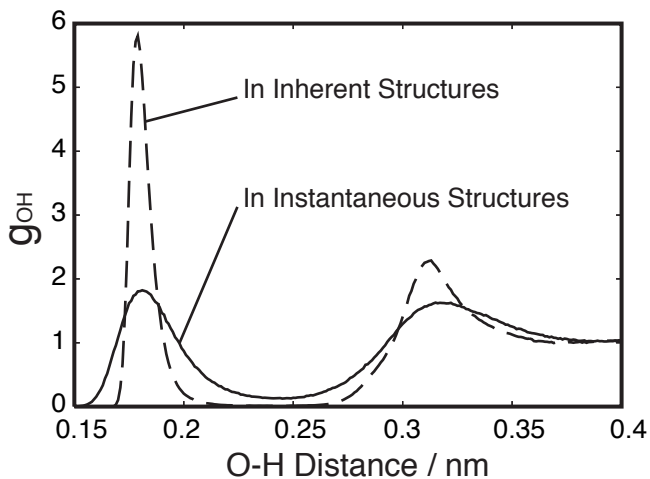


図1 水の水素酸素間動径分布関数(実線)と、ISでの動径分布関数(破線)

水を研究している人は、直感的に水とメタンの相互作用のふるまいの違いを感じてはいますが、その違いは明文化されていません。メタンに結合を定義するのと、水に水素結合を定義することの本質的な違いは何でしょうか。

それは、水はinherentなネットワーク性をもっているが、メタンは持っていない、という点だと私は考えました。

Inherentなネットワーク性とは

inherentなネットワーク性とは、液体のある瞬間の構造を絶対0度まで急冷(Quench)して得られる構造(これを業界用語で"inherent structure"、ISと呼びます)に見られるネットワーク性のことです。

水のISでは、水分子同士の水素結合はほぼ完全にデジタル化されます。(図1破線) 結合と非結合の中間にある、中途半端な結合は急冷によってどちらかの状態に強制的にアサインされるからです。結果として、動径分布関数のピークも第1ピークが完全に分離された構造になります。この構造を基準に考えるならば、もとの温度での構造は、ISに熱振動が加わったものであり、常温や過冷却の水がネットワーク性を持つように見えるのは、ISの強いネットワーク性を反映しているのだと理解することができます。

一方、メタンの場合、急冷しても動径分布関数の第1ピークが水のように明確に分離されることはありません。言いかえるなら、メタンに描かれたネットワークはあくまで便宜上のものであり、本質を反映したものではないということです。

一旦、inherentなネットワーク性に気付くと、数ある「俺様」水素結合の定義の中で、どれが良くてどれが悪いかを、定量的に評価できるようになります。つまり、ある瞬間の構造を与えられた時に、その構造のISのネットワークは一意的に決まります。一方、瞬間構造に対して水素結合の定義を作用させると、定義ごとに異なるネットワークトポロジーが得られます。前者のネットワーク構造を最も忠実に予測できる定義こそが、最良の定義と言えるのです。

ベイズ決定理論による水素結合の定義の評価

ISで結合している状態をB状態、非結合な状態をNB状態(あるいは \bar{B} 状態)と呼ぶことにします。ある相対分子配置 x にある分子対が、QuenchすることでB状態に到達する確率を $P(B|x)$ と書きます。NB状態に到達する確率は $P(NB|x) = 1 - P(B|x)$ となります。 $P(B|x)$ は、ある分子から相対分子配置 x にある分子の平均数 $H(x)$ と、そのうちQuenchすることでB状態となる分子の平均数 $H_B(x)$ を使って、次のように計算されます。

$$P(B|x) = H_B(x)/H(x)$$

液体の中でも、1つの水分子は周囲約4個の水分子と水素結合しているのですべての相対配置 x で $H_B(x)$ を積分すると、約4となります。

$$\int H_B(x)dx \simeq 4.$$

Quenchをすることで、いろんな構造が1つのISに「射影」されますが、ISにおいて、注目する2分子が結合状態になるかどうかは、その2分子だけで決まる性質ではなく、周辺のすべての水分子の配置が関わってきます。相対配置を表す変数 x が、すべての分子の配置の情報を含む $6N$ 次元のベクトルであれば、 x を見れば、その構造がどんなISに射影され、注目する2分子が結合状態になるかどうかは一意に決まります(つまり、 $P(B|x)$ は1か0のどちらかになります)。しかし通常は、 x には例えば2つの分子の酸素水素間距離 r を使うので、ほかの分子の配置の情報がごっそり抜けおちて不確実になります。その結果、 $P(B|r)$ は r に従って連続的に1から0に変化する関数となります。(図2破線) $P(B|x)$ は、水素結合の確率的定義と言えます。

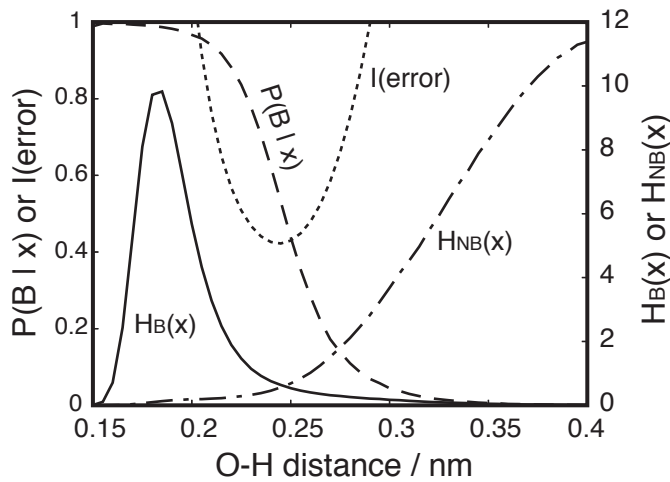


図2

さて、水素結合をネットワークとして扱うためには、便宜上、どこかで線をひいて、結合か非結合か分類しなければなりません。例えば、相対配置を表す変数 x として、2つの分子の酸素水素間距離 r を用いる場合(図2)、 r の閾値をいくらにすれば良いでしょうか。閾値を大きくとりすぎると、ISでは非結合状態となるような分子対も、結合に分類されてしまい都合がよくありません。何か適切な r の閾値の決め方があるはずで

す。

ISでは非結合状態となる分子対を、結合に分類してしまうこと(あるいはその逆)を、情報科学の言葉で誤り(error)と呼びます。ベイズ決定理論によれば、誤り確率 $P(\text{error})$ は、次のような式で定義されます。

$$P(\text{error}) = P(x \in \mathbf{R}_B, \text{NB}) + P(x \notin \mathbf{R}_B, \text{B})$$

$$= \int_{x \in \mathbf{R}_B} P(\text{NB}|x)p(x)dx + \int_{x \notin \mathbf{R}_B} P(\text{B}|x)p(x)dx$$

ただし、 \mathbf{R}_B は、相対配置 x が「結合」と分類されるようなパラメータ空間を表します。また、 $p(x)$ は、相手の分子が相対配置 x にある確率です。ただ、分子数 N が非常に大きいと、 $P(\text{error})$ はほとんど0になってしまい、あまり便利ではないので、次の誤り量(error magnitude)に置き換えることにします。

$$I(\text{error}) = \int_{x \in \mathbf{R}_B} H_{\text{NB}}(x)dx + \int_{x \notin \mathbf{R}_B} H_{\text{B}}(x)dx$$

$$= (N - 1)P(\text{error})$$

ただし、 $H_{NB}(x) = H(x) - H_B(x)$ です。 $I(\text{error})$ は、水1分子あたりの水素結合の本数の不確定性を表します。例えば、 $I(\text{error})=0.4$ なら、水1分子がもつ水素結合約4本に対し、0.4本程度の間違いが生じることを意味します。閾値を変えることで、 $I(\text{error})$ の値は変化します。例えば相対配置として、水素酸素間距離 r を選んだ場合の $I(\text{error})$ は図2の点線のようになり、極小を持ちます。つまり、あまり閾値を大きくとると、前述のように、ISで結合状態にならない対を誤って結合に分類し、逆に閾値が小さすぎると、ISで結合状態になるはずの対を誤って非結合に分類する確率が増えます。

$I(\text{error})$ を最小にするにはどうすれば良いでしょう。これは簡単で、 $P(NB|x) = P(B|x) = 0.5$ となるような x を閾値に選べば、 $I(\text{error})$ は最小になります。図2で言えば、 $P(B|x)$ の値が0.5になるところ、あるいは $H_B(x)$ と $H_{NB}(x)$ が交差するところで、 $I(\text{error})$ が最小になります。これをベイズ決定境界と呼びます。

ベイズ決定理論は、ISでの結合状態が最も忠実に再現されるような、閾値の選び方を教えてくれます。また、その時の不確定性の大きさがわかるので、異なる水素結合の定義の間で、不確実さを絶対評価して、どちらが良い定義かを判別することができます。

x のパラメータを増やせば、いくらでも不確実さを下げることができます。究極的には、 x にすべての分子の配置の情報を入れてしまえば、前述の通り、 $I(\text{error})$ を0にすることも可能ですが、それは無意味です。できるだけ少ないパラメータで、できるだけ不確実さを減らせるような水素結合の定義こそ、適切(relevant)と言えるのではないのでしょうか。

液体の水に関して言えば、適切な定義を用いれば、ISの水素結合の結合性を、常温でも誤り率10%以下で予測することができますし、過冷却水では実に4%以下になります。水がネットワーク性液体と呼ばれるのはこのためです。逆に、高温になればなるほど誤り率は増大します。このことは、高温の水がネットワーク性を失いつつある(そのため、ネットワーク由来の水の特異な物性が見られなくなる)ということの意味しています。

水素結合の定義の問題は、周辺分子の配置という情報が失われた状態で、いかに2つの分子の間の結合状態を予測するか、という問題と言いかえることができます。情報理論がうまく活用できる所以です。

Reference

- Luzar, A., & Chandler, D. (1996). Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature*, 379(6560), 55–57.
- Sciortino, F., Poole, P. H., Stanley, H. E., & Havlin, S. (1990). Lifetime of the bond network and gel-like anomalies in supercooled water. *Physical Review Letters*, 64(14), 1686–1689.
- H. Nada and J.-P. J. M. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* 103, 7401 (2003).
- N. Grishina and V. Buch, *J. Chem. Phys.* 120, 5217 (2004).
- M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* 126, 054503 (2007). DOI:10.1063/1.2431168