

vitrite とは

Vitrite は、Crystallite(結晶状のもの、結晶子)との対比で、vitreous(ガラス状の)から派生した造語。日本語で書くなら非晶子。正四面体型局所配置を好む非晶質に特有の幾何構造ユニットなのだが、純粹にトポロジカルに定義される。

あるグラフが Vitrite である条件は以下の 4 点。

1. それぞれのノードが、2-connected もしくは 3-connected であること。
2. 表面が環で覆われていること。言い換えれば、各辺が 2 つの環に共有されていること。
3. 3 ~ 8 員環で構成されていること (それ以外の環は数えない)
4. 平面グラフのオイラーの条件式 $F-E+V=2$ をみたすこと。ただし、 F, E, V はそれぞれ環、辺、頂点の数。

すべての条件がトポロジー的なので、パターンマッチングにより検出するのが容易である。また、第 4 条件のおかげで、相互排他的になる (例外もある) ので、Vitrite で空間をうまく埋めることができる。低温の水や非晶質氷の構造では、vitrite の凝集した安定構造が頻繁に見られる。この場合、5 ~ 7 員環からなる vitrite がよく見付かる。すべての vitrite が実際の低温の水で出現するわけではない。容易に想像できるように、3 員環や 4 員環を含む vitrite は歪みが大きいので、めったに出現しない。

vitrite のサンプル

• vitrite #8

- ・過冷却水に典型的に見られる、vitrite 凝集構造。頂点は水分子の位置を、棒は水素結合を表現する。中央の水分子は7つの異なる vitrite に共有され、隣接分子の配置はほぼ正四面体型となっている。

vitrite ができる理由

低温の水がこのような特徴的な構造をえらぶ理由は次のように説明できる。

まず、水の水素結合ネットワークは、ダングリングボンド（水素結合を形成する相手のいない水素）をほとんど含まないので、ネットワークトポロジーとしては、すべてのノードが2つ以上の結合を持つ。このことは、ネットワーク上に環（周回路）をさがすと、すべてのノードが環に属する、すなわち、環がネットワークを覆うことを意味する。

次に個々の水分子は、局所的に正四面体配置を好む。低温になればなるほど、熱揺らぎが抑制され、局所的な正四面体型配置を指向する傾向は強まる。しかし、3員環や4員環を形成している限り、局所的な正四面体配置にはなれない（歪みが大きい）ため、自ずと5、6、7員環などの大きな環が増える。それらの環も、boat 型 /chair 型の安定な配座が好まれる。

結合長さ¹と結合角が固定されると、歪みなく構成できる小環の配座はごく限られる。6 員環の椅子/舟型配座は有名だが、7 員環の安定配座も 2 通りしか存在しない。

安定な配座の環を組み合わせることで、四面体角の歪みを生むことなく、vitrite 構造 (上記) を形成できる場合がある。歪みの小さい vitrite 構造は、従来から知られているような、氷の結晶の部分構造のみではなく、さまざまなバリエーションがあることがわかっている。(Vitrite Database 参照) これらの安定な vitrite を形成すると、実際に結合エネルギーが低くなり、水素結合の寿命が長くなることがわかっている。(Reference の論文 1) また、歪みの小さい vitrite は歪みの小さい環で構成されているが、その環を隣接する vitrite が共有することで、さらに安定な構造を作ることができる。

このため、低温の水では、歪みの小さい vitrite を凝集させることで、氷に匹敵する安定な (かつエントロピーも低い) 構造を作ることができる。低密度アモルファス氷はこのような vitrite で構成されていると考えられる。

vitrite database

Vitrite Database のページ

過冷却水 / 低密度アモルファス氷 を構成する フラグメント が網羅されています。

本当なの？

vitrite の定義は、自然の観測から帰納的に決定されたものではなく、私の直感により「えいやっ」と決めたものです。ですから、もしかしたら、私以外の誰かが、別の定義を「えいやっ」と持ちこんで、同じ現象を別の構造要素の組みあわせで説明する可能性はあります。

水素結合の定義に関しては、水が水素結合ネットワークというデジタルネットワークで近似的に表せるという主張に、きちんと裏付けを与えられることを示しましたが、フラグメント に関しては今のところそのような裏付けはありません。

ですが、私は、低温の水が vitrite の凝集構造であることを、次の 3 つの理由により確信しています。

ひとつめは、この vitrite 構造が低密度の結晶にも存在することです。液体の水の中に vitrite を見付けだすアルゴリズムを、氷 Ih や Ic、あるいはガスハイドレートといった、低密度の結晶に適用すると、得られる vitrite は、過去の多くの論文で部分構造 (ケージ構造、あるいはネットワークの単位構造) として例示されている構造と完全に一致します。過去の研究において、研究者の視覚が氷の中にパターン認識した部分構造を、このアルゴリズムも的確にとりだせているということになります。(過去の研究者が私も含めてみんな勘違いしている可能性はまだありますが)

ふたつめは、氷やハイドレート、LDA の構造の中に vitrite を探すと、ほぼ完全にネットワーク全体を vitrite で (重複なく) 埋めつくすことができます。 vitrite を定義する条件が過剰であれば、完全に埋めつくすことはできずすきまだらけになるでしょうし、過少であれば、vitrite が空間的に重なる状況がたくさん生まれるはずで、結晶のネットワークや、LDA のランダムネットワークを、一意的かつ排他的に分割する方法が、ほかにそうたくさんあるとは思えないのです。

もう一つは、X 線回折による酸素酸素間構造因子の FSDP (First Sharp Diffraction Peak, ネットワーク性物質の構造因子に見られる一番長波長側のピーク) が、vitrite の空間分布にきれいに一致する

ことです。(詳細については [Network Motif of Water](#) の Proceeding 原稿を参照) 過冷却水の FSDP は、O-O 間距離に対応する波数よりも長波長側に存在する唯一のピークであり、これよりも長い中距離秩序はありません (あってもキャンセルしていて捉えられないのかもしれませんが)。まさに、[vitrite](#) の分布が過冷却水の (中距離) 秩序に一致しているという間接的な証拠と言えます。

最近の解析では、水だけでなく、アモルファスシリコンにも [vitrite](#) 構造が存在していることがわかりました。[vitrite](#) は正四面体型局所配置を好むネットワーク性物質に共通に見られる基本構造ではないかと考えています。

References

1. [M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, J. Chem. Phys. 127, 134504 \(2007\). DOI:10.1063/1.2772627](#)

[2007 年 9 月 14 日]