
β3版

氷と水のはざま

2014 液体の化学 夏の学校テキスト

松本 正和

氷と水のはざま

松本 正和
岡山大学理学部化学科

水の科学、相転移の化学

相転移の「化学」は誤植ではない。化学は元来、分子の個性を重んじる。一方、相転移現象は、物理学のやり方(Universality,あるいはOne theory fits all)で長く研究されてきた。しかし、水の相転移を見ていると、それぞれの相転移に個性がある。それを無視して統一的理解だけで満足してしまうのは、研究の面白みを捨てている気がするのだ。この講義では、水を題材に、相転移の面白さをどうやって掬い上げるかを紹介し議論していく。

水は地球上に遍在し、気象と天候を支配し、物質を循環させ、生命をはぐくみ…という枕言葉を論文の最初にはいつも書くが、紙面がもったいないのでここでは省略する。「ご存じのとおり」、水は異常な物質だと言われている。その異常性は多岐にわたっており、[Martin Chaplinの有名なウェブサイト](#)では、

すでに70種類の異常性が挙げられている。70種類といつても同じ現象を違う角度から見ているだけのものも多数あるので、水の研究者の視点では、これらは数種類に分類できるように思われる。それは、

- (1) 水素原子が軽く、脱着しやすいために生じる性質
- (2) 水素結合のせいで、分子サイズのわりに結合が強固であるために生じる性質
- (3) 水素結合ネットワークの組み立て方が多様であるために生じる結晶構造の多様性
- (4) 常温~過冷却の液体の水に現れる異常性

である。(2)は「分子サイズのわりに」の記述からもわかる通り相対的な性質で、例えば水よりももっと結合が強固な物質があればもっと増強される。しかし、ほかの性質はいずれも水に特有、あるいは水と同じくネットワークを形成する(後述)物質に特有の性質である。

水は、気相以外では水分子同士が水素結合で比較的強く結びついている。また、その本数は結晶では1分子あたり必ず4本、方向はほぼ正四面体の頂点方向に向いている、という幾何学的・トポロジー的特徴がある。このことが、水のさまざまな異常性と深い関係があるのは間違いないが、その間をつなぐ重要な要素が「相」である。水分子に課された強い幾何学的・トポロジー的束縛条件が、水の相図を極端に複雑にし、一方で複雑な相図が水の物性を異常にする、という階層構造が近年の水の研究であきらかになってきた。このことから推論すれば、各相を研究するだけでなく、相転移の過程を観察すれば、水の「変態っぷり」がいつそうよく見えてくると思われる。

筆者は、水を研究するにあたり、シミュレーションでしか見えないものはないか、という点にこだわってきた。実験で検証できることを研究するのが科学の基本であり、その点から言えばシミュレーションでしか見えないものをさがすのは科学の邪道である。しかし、シミュレーションで得られた結果を、巧みなモデルで得られた仮説にすぎないと見るか、あるいは計算機実験自体が新種の実験であると見るかで、立場が大きく異なる。前者の立場では、シミュレーション結果は実験と照しあわせら

れなければならない。しかし、計算機性能が指数関数的に向上し、シミュレーションが今後どんどんお手軽になっている現状から考えれば、実験の検証を目的とするシミュレーションは、近い将来、実験家自身の仕事の一部になるだろう。計算専業の研究者として仕事を続けたいなら、後者の立場で、実験との整合性はどこかで担保しながらも、計算機実験ならではの情報・予言(それがたとえ実験で検証が不可能に見えるにしても)をひきださなければならないし、それができるのがシミュレーション研究の楽しい点だと思っている。

私が注目するのは「かたち」である。それも、分子の形ではなく、分子集団のかたちに興味がある。そして、かたちを捉える道具がグラフ理論である。膨大な数の分子が好き勝手に蠢く凝縮系の中のできごとを、どこまで捉え、どこまで「見てきたよう」解説できるか、ということをずっと考えてきた中で、「あれ?こんなことがまだわかっていないかったの?」と思うことがたびたびあった。通常、研究会等では、研究の結果しか話す時間が多いことが多いが、この講義では、問題を見付けるプロセスや、その解き方を見付けたプロセスについて、より重点

的に話し、みなさんの研究やテーマさがしのヒントにしてもら
えればと願っている。

水は、分子が小さいので、シミュレーションで扱うにはまだ手
軽なほうである。一方、水の相転移を観察すると、それぞれに
新しい発見がある。今後、分子シミュレーションによる相転移
の研究は、より複雑な分子に進むのはまちがいないが、水の研
究での困難やその克服法、解析法といった知見は、まだ見ぬ複
雑な分子の相転移現象を理解するおおきな助けになるはずであ
る。

水素結合の定義 ~ベイズ決定理論

水はネットワーク性液体

氷の構造は多様だが、すべてアイスルールに従っている。つまり、一分子あたり4本の水素結合をもっている。水はそこまで厳密ではないが、平均で3.5本程度の水素結合をもっているので、流動性と氷らしさをあわせもつ、と本や論文には書かれている。なるほどなるほど。ところでその水素結合、どうやって数えたの?調べてみると、いろんな人がいろんな定義を提案していて、それだけで毎年論文が出ている。例えば、ある人は、2分子間の相互作用エネルギーがある値よりも低い分子対は水素結合しているとみなし、ある人は2分子の重心間距離が十分近ければ水素結合しているとみなして良いと考える。{Luzar:1996vc}{Sciortino:1990tw}{Nada:2003wl}{Grishina:2004jf}{Matsumoto:1996ht}みんなが俺様定義を使って水素結合ネットワー

クを議論しているが、それっておかしくないか?シミュレーションで使われる水分子モデル自体は、毎年少しづつチューニングされ、アップデートされていくので、水素結合の定義も、モデルに依存してすこしづつ変化することはしかたない面もある。しかし、一旦モデルが決まれば、水素結合しているかどうかは一意的に決まるべきではないか?

また別の意見として、水素結合というのは、本当は連続的に決めなければいけない。つながっているか否かの0 or 1ではなく、0.25本つながっている、とか0.75本つながっている、とか言うべきだ、という人もいるかもしれない。それは一理あるようと思える。でも、水はそれでいいとして、氷はどうなる?あの、いかにも六角形に見えるネットワークの構造は、単に分子が六角形にならんでいるものを線で便宜的につないだもので、実際の水分子は0~1の結合の間でゆらいでいるのか、といえば、そんなことはない。どう見ても結合したままびくとも動かないように見える。では、氷と水では違う水素結合の定義を持ちこみ、ふわふわした水では連続的な定義を、氷では離散的な定義を使うのか。それも一理あるような気もするが、問題は僕

のように、水と水の相転移を扱っている人にとっては不便でしかたがない。

本当は水素結合は連続的なものなんだけど、人間の都合で離散的な定義(ある閾値を越えれば結合したとみなし、それ以外は結合していないと考える、二值的な判断)を便宜的にもちこむことで、水素結合をネットワークとして扱えるようになった。便利便利、という話か。でもそうなると、金属結合やファンデルワールス結合でも同じことやってもいいはずだよね。つまり、すべての原子間の引力はネットワークとして扱ってよいし、その境界線は便宜的に引いてもよい、のか?

教科書には、水素結合と共有結合は方向性があり、ファンデルワールス力や金属結合は方向性がない、と書いてある。この説明は、直感には近い気がする。液体の水の中では4配位(水素結合を4本持つ分子)が多く、ときたま3配位や5配位が生じるらしい。4配位の水は、3や5配位の水とはかなり性質が違うという論文は多数出ている。{HeadGordon:1993wi}一方、ファンデルワールス流体の場合、配位数は10~14ぐらいまで連続的に変わり、配位数で何か性質が大きく変わるようには見えない。この

ことと、前者をネットワーク性と呼び、後者は呼ばないという事実は、何か関係があるはずだ。

こんなことを、大学院生の頃からずっと考えていた。自分としては、水をネットワークとしてできるだけ簡単に扱いたい。そのほうがコンピュータで扱いやすいし圧倒的に処理速度がかかるし、説明もシンプルになるから。でも、それが本質をついでいるのなら、そうする必然性がない。なぜそうなるのか、いろんな人に聞き、いろんな論文を読んだ。ほとんどの論文では、「えいやっと決めた。しきい値をすこしづらしても結果は変化しなかった。だからいいことにする」あるいは「誰その定義を用いた」という言い訳以上の説明はなかった。

たいていの人にとっては、どうでもいいことかもしれないけど、水の研究者としては深刻な問題だ。水はネットワーク性物質だから、そうでない物質とは性質が違っていて研究対象として面白い、と片方で言いながら、実は何をネットワーク物質と呼び何をネットワーク性でないと呼ぶのかがわかつておらず、言い訳以上の説明のない水素結合の定義に依存しているわけだから。

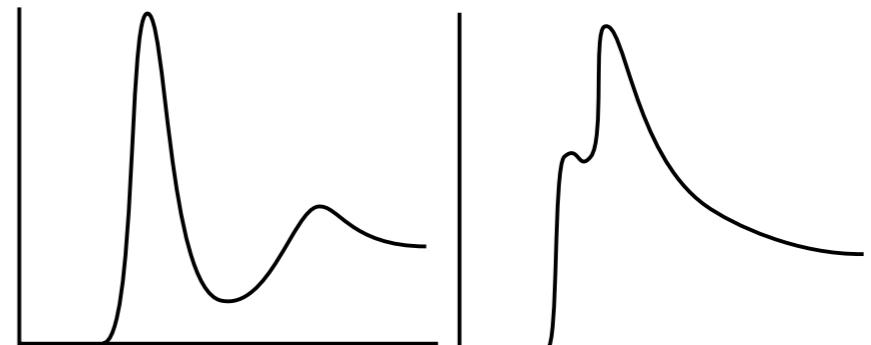
水分子とアルゴンなどの球形で単純な分子の間には中間的な性質をもつ分子があるはずだから、ネットワーク性と非ネットワーク性を明確に切りわけることが難しいのは理解できる。一方で、分子運動をムービーで見ている限り、人間の目にネットワークに見えるということは、何かネットワークとしての性質を持つはずだ、という信念がある。こういう観点で見れば、水は水素結合ネットワーク性であり、最適な水素結合の定義はこうである、と言えるべきではないか？

実際には連続的に変化する量に、便宜的に線を引いて分類している例として、例えば周期表の非金属と金属元素の境界線がある。イオン結合と共有結合の間にも、実際には中間的な結合状態がありえる。固相と液相の相境界のように、明確な境界がある場合でも、例えばクラスタ系のように分子数が少ない系では、固体と液体の中間的な状態が連続的に出現するので、固体のような状態と液体のような状態の間には便宜的に線を引くしかない。

モデルの導入

水素結合の定義の根拠がはっきりしないにしても、それなりの理屈が与えられている場合がある。特に多いのが、ある原子種対間の動径分布関数の第一ピークの次の極小の位置で結合しているかどうかを判断する、というものである。第1ピークを積分すると、配位数が得られるわけだから、逆に配位数に数えられる分子は最近接分子であり、結合している、と考えるわけである。しかし、どこまでを第1ピークと数えるかで、またあいまいさを持ち込むことになる。1つのピークに見えているものが、実際には2つのピークの重なりとみなしたほうが良い場合もあるし、ピークのあとに極小がはっきりせず、どこでピークが終わっているかがわからない場合もある。また、再三言っているように、そうやってどこまでを隣接分子とみなすかを決められたとしても、ネットワーク性物質と非ネットワーク性物質は何が違うのか、という説明を与えられるわけではない。

動径分布関数の第1ピークはいつも明確とは限らない。

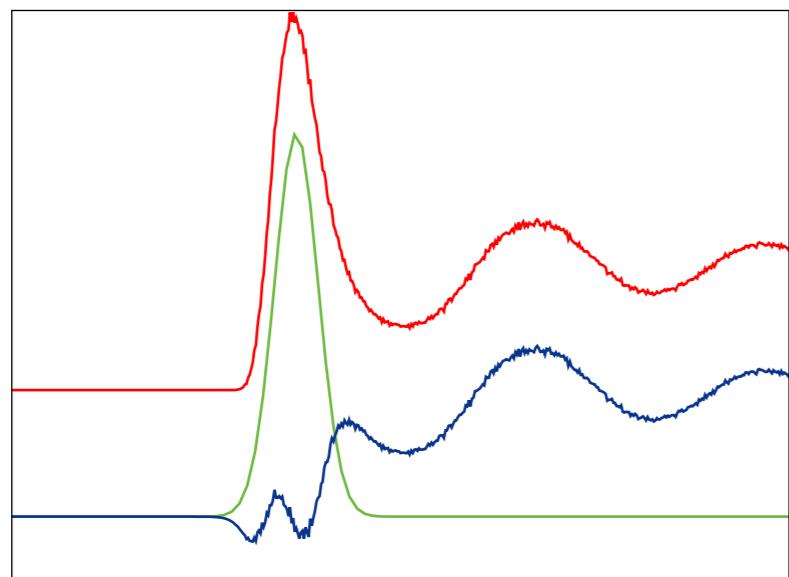


こういう時、実験家ならどうするか。例えば、分光実験で得られたスペクトルの2つのピークが重なっていて、それらを分離したい場合。実験の場合には、たいていマスターカーブがある。指数関数とか、ガウス分布とか、ポアソン分布とか、ローレンツ分布とか。ややこしい曲線がでてきたら、複数の関数曲線でフィットすることで、ピークの帰属を行うことができる。

液体の動径分布関数がどんな関数型で近似されるべきかは不明だが、結晶の動径分布関数の各ピークがガウス分布に近い形になることから、動径分布関数の第1ピークがガウス分布になるという「モデル化」を行う。モデル化を行うと、正確さとひきかえに、わかりやすさを手に入れられる。どこまで正確さを犠牲にしてわかりやすさをとるかは、人によって違ってもよい。

動径分布関数の第1ピークの、特に左半分をよくフィットするようにガウス関数でフィットすると、どこまでが第1ピーク由来の分布かを決めることができる。それをさしひくと、第1ピーク以外からの寄与を求めることができる。

赤の動径分布関数を、第1ピークをフィットするガウス分布(緑)とそれ以外の成分(青)に分ける。あまりうまく分離できていない。



この2つの曲線の交わるところは、第1ピークとも、それでもないとも言い難い、いちばんどっちつかずな場所なので、そこを結合しているか結合していないかの境界線とすれば、水素結合を離散化できる。

これで、問題は1つ解決した。連続分布にモデルを持ちこめば(つまり人為的な判断基準を持ちこめば)、離散的な定義に変換できる、ということ。なんとなく動径分布関数の極小で判別する、というよりはましである。

Inherentなネットワーク性

しかし、もう一つの問題、つまりアルゴンと水の本質的な違いが依然として残る。アルゴンであっても、第1ピークはガウス分布でフィットできるので、全く同じ要領でモデルを導入することで、便宜的に結合しているか否かを切りわけることができる。このことから、アルゴンも水も、隣接分子程度の距離では同じように見え、それらの性質が違つて見えるのは、もっと高次の構造の違いからくるのだ、と主張することもできる。これを逆の言い方をすれば、水には水素結合という方向性のある結合があるように見えるが、それは気のせいで、実質的にはアルゴンの隣接関係となんら変わりはないのだ、とも言える。

しかし、これはどうにも腑に落ちないのである。前にも述べた通り、水の場合には、4配位(水と同じ配位数)の水分子は、3配位や5配位の水とはかなり性質が異なり、3配位や5配位の水分子を格子欠陥のようにみなす考え方もある。一方、球形分子では、特定の配位数の分子がほかに比べてとりわけ安定ということもない。このことから、水は球形分子に比べて、配位数という数字がとても重要な意味を持っていることを示唆するのだ

が、それは人為的に持ちこまれた結合の概念(モデル)が生みだす作為で、局所配置や結合の定義について、まったく別の解釈(モデル)を持ちこめば、全く別の説明も可能である、と言われると反論できなくなってしまう。

やはり、水分子が水素結合しているかしていないかは、人間の判断に依らずに判定したいし、同じ判定方法では、アルゴンなどの球形分子の結合性は判別しづらい、つまり水と単純液体では配位のしかたに本質的な違いがあることを示したい。

Well-definedでない問題は何を答えればいいのかがわからない。この問題に答えるには、配位数とは別の判断基準をさがしてこればいいのか、あるいは人間が判断基準を持ちこむこと自体が問題なのであれば、機械学習のような方法で、コンピュータに判断をまかせればいいのか。でも機械がアルゴンと水の違いを理解し説明できるのか?結局は、別の数値基準が持ちこまれるだけではないのか?何か哲学的な問題にはまってしまったのかとさえ感じていた。

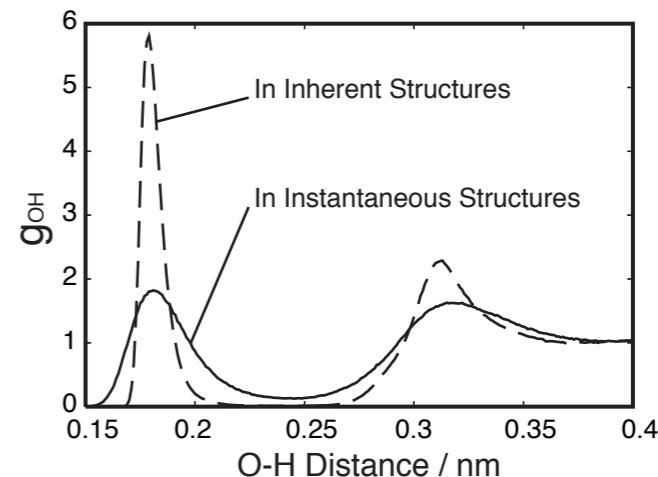
ところが、ある時気がついた。Quenchすればいいんじゃないか。

Quenchとは、液体の瞬間的な構造から、熱振動を除いて極小エネルギー構造をさがすこと。こうして得られる構造はIS(Inherent structure)と呼ばれる。{Stillinger:1982jb}数学的には、最急勾配法などを使い、ポテンシャルエネルギー面の最も急勾配な方向に下がりつづけて到達する極小エネルギー構造である。

この構造で、動径分布関数を作ると、面白いことがおこる。まことに結晶の場合には、たいていの物質で鋭いピークの集合が得られる。前から順番に第1ピーク、第2ピークと名前が付けられる。液体の場合にはどうか。アルゴンのような単純液体では、Quenchしても第1ピークは少し鋭くなるだけ。一方、水の場合、酸素水素動径分布関数の第1ピークは水と同じようにほとんど独立になる。つまり、水はISで見れば、氷と同じように、結合しているかしていないかという2つの状態に明確に区分できることになる。ただし、熱揺らぎがそれをぼやかしてしまっているだけなのだ。だから、どの瞬間の水の構造も、その場でQuenchてしまえば、一意的にネットワーク構造を得ることができて、そこにはあいまいさは生じない。水が、本質的にアルゴンとは違う点とはこういうことだったのだ。

このことに気付くのに時間がかかったのは、問題の設定がうまくなかつたせいだと思う。何が問題なのかが自分でわかつていなかつたのだ。「水素結合はどう定義するのがもっとも適切か。」という問題は、最終的に「ネットワーク性とは何か」という問題に還元されることで、答のある問題になった。

水の酸素-水素間動径分布関数(実線)はもともと第1ピークが分離しているが、Quenchすると中間的な分布が完全に消失する(破線)。



これがわかってしまえば、もはや水素結合をどう定義するかどうかというのは問題ではなくなる。Quenchした時に動径分布関数の第1ピークに含まれるなら、その対は水素結合していると言えるし、そうでないなら、水素結合していないと言えばいい

い。このように、ISでネットワーク性が明確になることを、
inherentな(本来的な)ネットワーク性と呼ぶ。

ただし、この定義では、ある分子対が水素結合しているかどうかを判断するためだけのために、系全体をクエンチしなければいけなくなることが問題である。Quenchの計算量は一般的には短い分子動力学計算一回分ぐらいかかるので、大きな系ではこの計算量はばかにならない。例えばタンパク質水溶液を計算している人にしてみれば、Quenchしないと水素結合しているかどうかわからないというのは悪夢だろう。今迄のように、分子対の距離やエネルギーだけで定義できたほうが計算コストはかかるないのでありがたいという意見も一理ある。それに、実験データのように座標はわかるけどQuenchなんかできない、という場合にも水素結合が定義できないのは不便である。

そこで、もう一度モデル化を行う。すなわち、正確さとひきかえに、わかりやすさ、利便性を求めるのである。ここでは、本当の結合状態とは、Quenchによって得られるISの結合状態のことであり、距離やエネルギーで定義された水素結合は、便宜的

なもの、近似的なものと考えるのである。そして、自分が許容できる範囲で、いちばん良い近似のものを採用すればよい。

ベイズ決定理論

ここまで問題がはっきりしてくると、使える道具も見えてくる。これは確率論、誤差論の問題である。

ところで、動径分布関数とは何か。バルクの液体の、動径分布関数は距離が遠くなるにつれて1に収束する。指定された密度の均一分布に近付くことを示している。つまり、動径分布関数の縦軸は、物質の存在確率そのものではなく、与えられた密度において、ある距離の球殻上に粒子を見付ける確率の、理想分布に対する比を表している。理想分布とは、単純に距離に対して二乗で増えていくような分布である。

ある分子(Aと呼ぶ)からみた動径分布関数を考えよう。分子Aと水素結合している分子と、結合していないその他大勢の分子は、Quenchすることで明確に見分けられる。Quenchすると水素結合していると判定される分子を黒、それ以外を白で塗りわけることにしよう。Quenchする前の座標で、黒分子だけの動径分布関数を描くと、それは全分子で描いた動径分布関数の第1ピーグの部分にしか分布をもたないはずだ。逆に、白分子だ

けの動径分布関数は、もとの動径分布関数から第1ピーグが欠損した形になる。

この時、動径分布関数の縦軸は上にも書いたように、ある距離に黒(あるいは白)分子を見付ける確率を表している。黒のほうが白の曲線よりも3倍上にあれば、その距離では黒分子が見付かる確率は $3/4$ である、ということを意味する。白と黒の曲線が交わっていれば、その距離では黒分子が見付かる確率は $1/2$ である。では、Aから、ある距離はなれた分子Bは黒か白か、という賭けに対して、あなたはどちらに賭けるべきか。もちろん、その距離での白分子と黒分子の動径分布関数の高さを比較して、高いほうに賭ける。黒のほうが白の曲線よりも3倍上にあれば、「黒」に賭けて負ける(間違う)確率は $1/4$ しかない。逆に白に賭ければ $3/4$ の確率で負けるからである。この $1/4$ という数字は、誤り率と呼ばれている。

こう考えていくと、誤り率が五分五分になる時に賭ける対象を切りかえるべきであることはすぐわかる。この計算については、次節でもう少し詳しく解説する。

水素結合の定義の評価

ISにおいて水素結合している状態をB状態、非結合な状態を \bar{B} 状態と呼ぶことにする。また、相対距離 x にある分子対が、ISではB状態である確率を $P(B|x)$ と書く。 \bar{B} 状態に到達する確率は $P(\bar{B}|x) = 1 - P(B|x)$ となる。

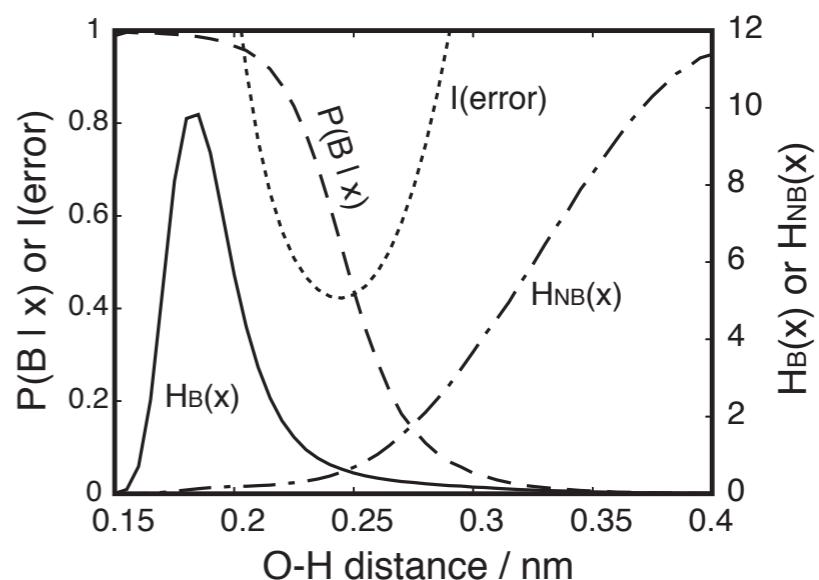
$P(B|x)$ はどうやって計算するか。これは、相対距離 x にある全分子数と、そのうちISでB状態に分類される分子数の比なので、ある分子から相対配置 x にある分子の平均数 $H(x)$ と、そのうちQuenchすることでB状態となる分子の平均数 $H_B(x)$ を使って、次のように書ける。

$$P(B|x) = \frac{H_B(x)}{H_B(x) + H_{\bar{B}}(x)}$$

相対配置 x は、多次元に拡張しても構わないし、1分子対の相対配置だけでなく、いくつもの分子の位置の情報を含めても構わない。極端なケースとして、すべての分子の配置を x とすると、 x が決まればISが一意に決まるので、 $P(B|x)$ は0か1の二値となる。しかし、 x の次元を落として単純にするほど、 $P(B|x)$ は不確定性が増す。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る。 x の次元を落とすと、 $P(B|x)$ は x に従って連続的に1から0に変化する関数となる。 $P(B|x)$ は、水素結合の確率的定義と言える。

実線は、B状態にある分子のOH距離に関するヒストグラムで、曲線下の面積はおおよそ4(1分子あたりの水素結合本数)となる。一点鎖線は \bar{B} 状態にある分子のヒストグラム、破線は距離 x にある分子がB状態である確率、破線は誤り量で、極小をもつ。



水素結合を離散的に定義するにはどうすればいいか。離散的な定義とは、 x がある距離よりも短い場合には、水素結合してい

ると判断し、それ以外は水素結合していないと判断するという判定基準のことである。

相対距離 x にある分子対を、無条件に水素結合しているとみなした場合、その判断が誤っている確率は $P(\bar{B} | x) = 1 - P(B | x)$ である。一方、水素結合していないとみなした場合、その判断が誤っている確率は $P(B | x)$ である。

x があるパラメータ領域 R_B にある場合には無条件に水素結合しているとみなし、それ以外の領域では無条件に水素結合していないとみなした場合、誤った判断(error)をしてしまう確率は、

$$\begin{aligned} P(\text{error}) &= P(x \in R_B, \bar{B}) + P(x \notin R_B, B) \\ &= \int_{x \in R_B} P(\bar{B} | x)p(x)dx + \int_{x \notin R_B} P(B | x)p(x)dx \end{aligned}$$

と書ける。 $P(x)$ は、相対配置 x にある確率である。ただ、分子数 N が非常に大きい場合、 $P(\text{error})$ はほとんど0になる(てきとうに選んだ分子対はたいてい水素結合していない)ため、あまり便利ではないので、次の誤り量(error magnitude)に置き換える。

$$\begin{aligned} I(\text{error}) &= \int_{x \in R_B} H_{NB}(x)dx + \int_{x \notin R_B} H_B(x)dx \\ &= (N - 1)P(\text{error}) \end{aligned}$$

ただし、 $H_{NB}(x) = H(x) - H_B(x)$ 。 $I(\text{error})$ 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する。閾値を変えることで、 $I(\text{error})$ の値は変化する。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、極小を持つ。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、どちらにしても誤り量は増えてしまう。

$I(\text{error})$ を最小にするにはどうすれば良いか。

ベイズ決定理論を用いると、ISでの結合状態が最も忠実に再現されるような、閾値の選び方が一意に定まる。また、その時の不確定性の大きさ $I(\text{error})$ 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る。

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る。前述の通り、 x にすべての分子の配置の情報を入れてしまえば、 $I(\text{error})$ を0にすることも可能だが、それはISを計算することと同義である。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が最も実用的と言える。{Matsumoto:2007ue}

水の水素結合ネットワークは極めて離散的な特徴があり、結合と非結合の中間的な状態をとりにくい。ある分子で結合を切ることは、その結合で繋がっていた隣の分子の結合が切れることもあるが、その分子は、切れた分を、残り3本(水分子は液体の中でもおおよそ4本の結合を維持している)の結合をそれぞれ1.3倍に強化する、というわけにいかない。デジタルネットワークである以上、一本切れた結合を補うには、別の結合を一本作るしかない。このため、結合の切断が、ネットワークを通じて遠くまで減衰せずに伝達されることになる。{Matsumoto:

1996ht}

あなたの研究分野で、経験的に定められた閾値はないか?それは信頼できるか?もっと良い定義があるのではないか?気付いていない「仕掛け」が背後に隠れていないか?

水の構造～グラフ理論

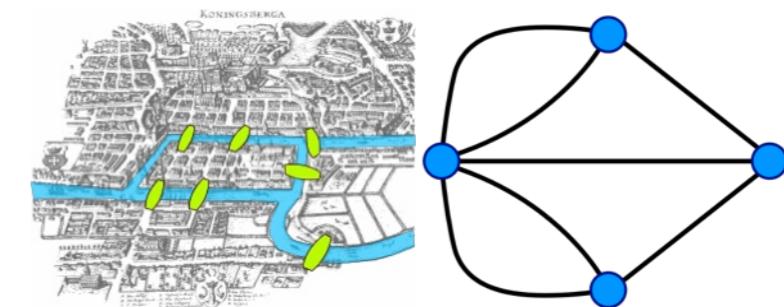
グラフによる構造の表現

2つの構造の近さや同一性は、幾何学的な形で(=座標で)直接比較するよりも、つながり方(=ネットワークトポロジー)で表現したほうがわかりやすい場合がある。化学の分子式はつながり方の表現方法であり、ネットワークでの表現に向いている。もちろん、水もネットワーク性物質の代表例である。

また、幾何学情報が実数の情報であるのに対し、ネットワークの情報は整数である。整数であれば、同一か否かの判定が容易で、誤差を生じない。また計算機のアーキテクチャにも非常によくなじむ。

グラフ理論はEulerによる一筆描きの考察から生まれたと言われている。

Königsbergの7つの橋の問題「このプレーゲル川に架かっている7つの橋を2度通らずに、全て渡って、元の所に帰ってくることができるか。ただし、どこから出発してもよい。」
(Wikipedia: Seven Bridges of Königsberg)



この問題は、橋の位置や川の流れ方といった、空間情報(幾何情報)がなくても、陸地と陸地の間の隣接関係(トポロジー情報)だけで答えを見つけることができる。

グラフの基礎⁷

辺 e は必ず2つの頂点を結ぶ。以下 $e(i, j)$ あるいは $e(i \rightarrow j)$ と表記する。一方、1つの頂点 v には0本以上の辺が連結する。1つの頂点に連結する辺の本数を、頂点の次数と呼び $d(v)$ で表わす。有向グラフの場合には、入次数と出次数の区別がある。次数0の頂点を孤立点と呼ぶ。すべての頂点の次数がnのグラフを、n-正則グラフと呼ぶ。

1つの頂点につながる辺は互いに隣接しているという。1つの辺の両端の頂点は互いに隣接していると言う(?)

辺には矢印を描く場合と描かない場合がある。辺が矢印である(辺が方向性を持つ、有向辺)グラフを有向グラフ、すべての辺が矢印でない(無向辺)グラフを無向グラフと呼ぶ。有向グラフは双六を想像すると良い。それぞれのコマから進める方向は決まっていて、逆行は許されない。通常、ひとつのグラフで有向辺と無向辺を混在して使うことはない。また、無向グラフの辺 $e(i,j)$ を2本の有向辺 $e(j \rightarrow i)$ と $e(i \rightarrow j)$ に置きかえて、等価な有向グラフを作ることができる。道路は有向グラフで表現される。日本の鉄道路線はほぼ無向グラフで表わせるが、わずかに

例外がある。(上りまたは下りのみ停車する駅が稀に存在する。[常磐線偕楽園駅](#)。)

頂点 i から頂点 j まで隣接する辺をつたって(有向グラフの場合は辺の向きに沿って)たどりつける場合、その頂点と辺の系列を歩道(鎖)と呼ぶ。そのうち、すべての辺が異なるものを路と呼ぶ。さらに、すべての頂点が異なるものをパス、始点と終点が同じ頂点であるパスを循環(巡回路、環路)¹²と呼ぶ。

2頂点間の最短経路における辺数を距離と呼ぶ。グラフの最大頂点間距離を直径と呼ぶ。

頂点 i と i をつなぐ(つまり出発点に戻ってくる)辺をループと呼ぶ。

頂点 i から j への辺が複数ある場合、それらを多重辺と呼ぶ。

ループも多重辺も持たないグラフを単純グラフと呼ぶ。

無向グラフが連結であるとは、グラフの任意の2つの頂点の間をつなぐ経路が存在することを言う。非連結なグラフは孤立した2つ以上の連結なグラフの集まりである。(有向グラフの場合

には、連結であっても、任意の頂点から頂点に行けるとは限らない)

部分グラフ：グラフGから、頂点と辺を抜きだして作ったグラフ

真部分グラフ: 部分グラフのうち、Gそのもの以外。

n連結グラフ: n個の頂点をうまく選んで取り除くと分割されてしまう(n頂点切断)ようなグラフ。

2つのグラフGとG'が同じ個数の頂点を持ち、同一の辺のつながりかたをしている(グラフGの頂点のラベルを書き換えることで、グラフG'に完全に重ねることができる)時、それらは同型であるという。

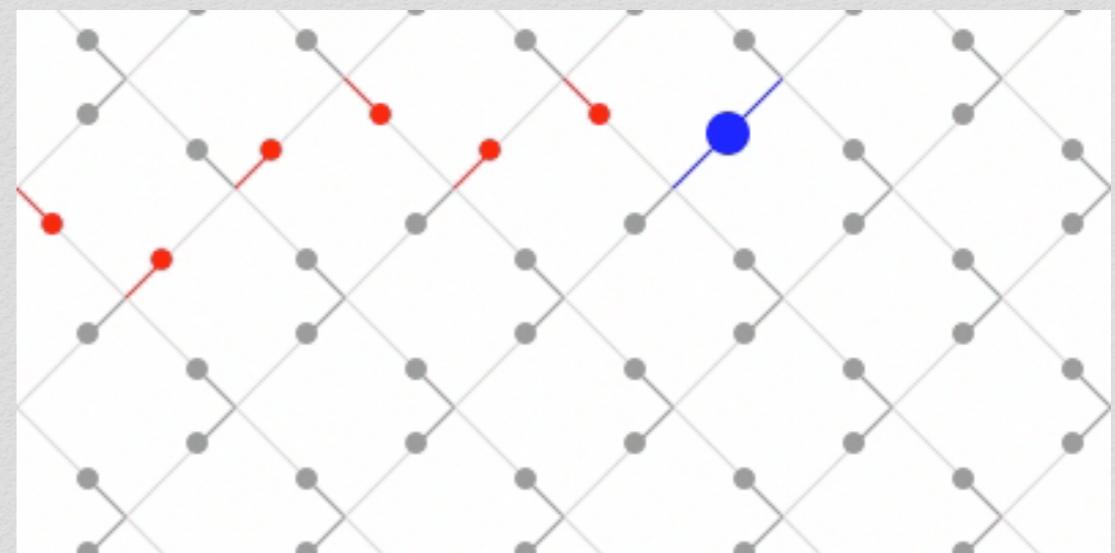
水におけるグラフ

水の水素結合ネットワークは有向グラフにおきかえて表現できる。氷のネットワークは入次数2、出次数2の正則有向グラフである。この規則性は、氷のほぼすべての多形(氷II、III、IV、...、XV)で満足されていて、アイスルール{Bernal:1933kw}と呼ばれている。

氷の中でプロトンが移動する場合には、Grotthusメカニズムにより、プロトンは有向グラフの矢印の方向に移動しつつ、辺の向きを反転させていく。

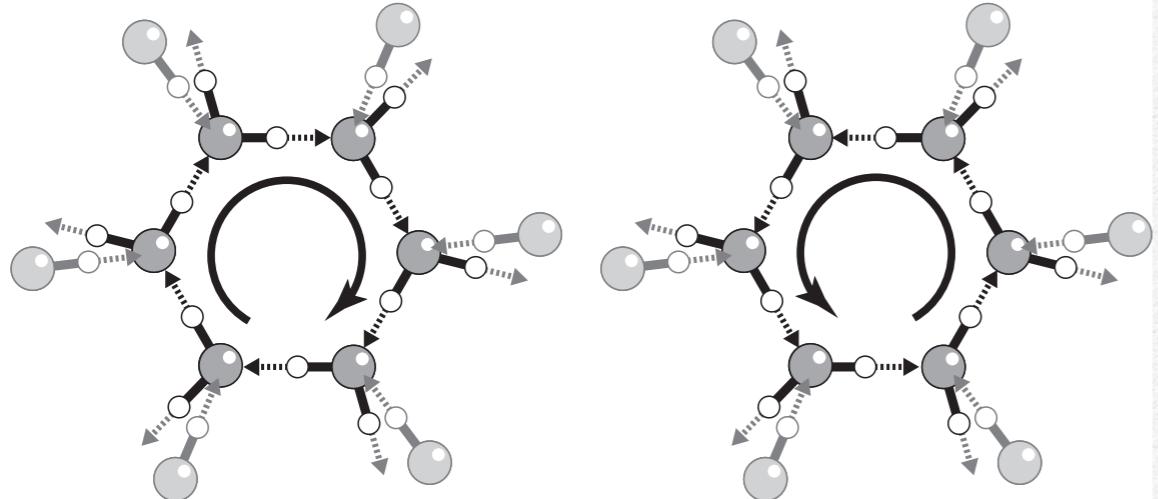
水素結合ネットワークのグラフに含まれる環路の統計をとることで、氷の多形を容易に見分けることができる。例えば、低圧の氷相(Ih、Ic)は六員環のみで構成されているが、同じ低圧でもクラスレートハイドレートの場合は五員環が非常に多い。高圧の氷IIIでは7員環や8員環も一定の割合で含まれている。6員環のみで構成されているIcとIhは、ネットワーク上の距離がnだけ離れた2点間を任意に選び、それらの間の最短経路の本数の統計をとると、経路の本数に差がある。

ムービー 1.1 分極した氷の中で、プロトン(大きな丸)が左から右に移動すると、水素結合の向きが反転する。多数のプロトン移動の結果、氷の分極も反転する。



有向グラフに沿った環路を **Homodromic Cycle** と呼ぶ。{Saenger:1980wl}水の水素結合ネットワークの場合、Homodromic cycleの双極子モーメントは0であり、Homodromic cycleを反転してもice ruleが満たされる。この性質を利用して、プロトン秩序氷XIにランダムネスを導入して、プロトン無秩序氷Ihの構造を合成できる。

氷IIを構成するHomodromic cycle は、水素結合の向きをいっせいに反転しても、アイスルールを破らない。



グラフは頂点を辺で結んだもので、つながり方 = トポロジーを表現する道具である。つながり方さえ変えなければ、辺を曲げたり伸ばしたりしても構わないし、2次元平面(紙)の上に射影しても3次元で表しても相同だとみなす。一方、水のネットワーク構造は明らかに立体的な情報を含んでいて、結合の長さや角度といった幾何学的な制約を受ける。舟型六員環と椅子型六員環は時には別のものとして扱わなければいけない。水の構造をグラフでモデル化する場合には、どんな性質が失われたかを意識しておく必要がある。

環(リング)の数えあげ

グラフに、いくつの環路が含まれているかは、ネットワーク性分子を扱っている化学者にとって大きな関心事である。例えば、サッカーボール分子 C_{60} は12個の五角形と20個の六角形の環でできているように見える。しかし、実は「数学的に正しい」環の数え方は存在しない。つまり、いろんな数え方があり、それによって環の総数も違ってくる。{Downs:1989tv}

環の数え方には大きくわけて、総当たり法と既約な環のみ数える方法がある。グラフ理論でいうcycle(環路)は前者である。後者は、2つ以上の小さな環の組み合わせで表現できる環は数えない流儀である。例えば、phenol分子には、総当たり法であれば6員環が2つと、10員環が1つ含まれているとみなすが、後者では10員環は数えない。

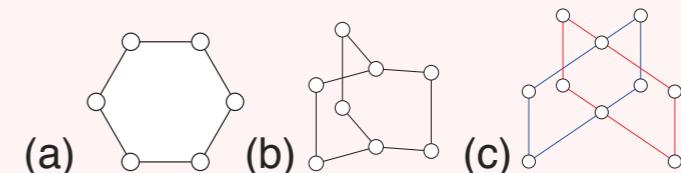
[cycles.py](#) 総当たり法で環路をさがすサンプルプログラム

総当たり法のほうが、プログラムは容易であり、かつアルゴリズムによって環の個数の違いが生じにくく。しかし、水の水素結合ネットワークのように、非常に大規模なネットワークで

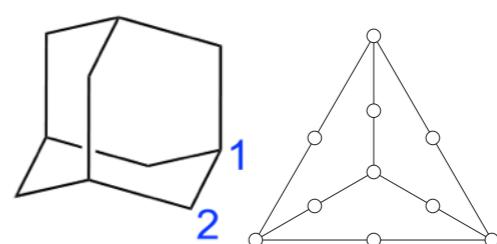
は、総当たり法は巨大な環を無数に数えあげてしまう。既約な環のみを数える方法のほうが、直感(視覚)に近い数をあたえるが、アルゴリズムの違いによって、個数の違いが生じやすい。

水素結合のネットワークは3次元の実体だが、グラフは、本来は空間の次元とは無関係なものである。そのため、環を数える際に空間性を考慮しない、上のような手順を使うと、時に直感に反する結果が得られる。

次の3つのグラフにはいくつの環が含まれるか。



例えば、IUPAC命名法では、平面グラフとして描いた上で、最も外側の環は数えないという方針なので、アダマンタンの正式な名前は、tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane (3つの環を持つデカン)となるらしい。



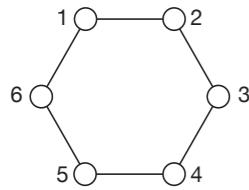
アダマンタンの炭素骨格構造(左)と相同的なグラフ(右)。

しかし、この方法に従って、立方体には四員環が5つある、と言われたら、かなりのひとが違和感を持つだろう。最近では、非常に複雑な構造の分子が合成できるようになり、一意的な命名が非常に難しくなるばかりでなく、名前から構造を想像するのが非常に難しくなっている。コンピュータで分子を扱う場合には、名前がなくとも構造が識別できて、一意なコードを付けられれば問題はないのだが、ある分子と別の分子をどう識別するか(特にキラルな炭素を含む場合)、構造をどのようなデータ形式で表現すべきかは、困難な課題である。

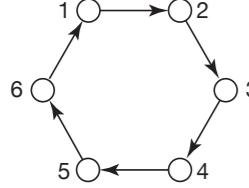
距離行列

グラフの頂点*i*と頂点*j*の間に辺 $e(i \rightarrow j)$ があれば1、なければ0となるような数 a_{ij} を要素とする行列を、隣接行列と呼ぶ。また、連結なグラフの頂点*i*と頂点*j*の間の距離 d_{ij} を要素とする行列を、距離行列と呼ぶ。

六角形グラフの隣接行列 A と距離行列 D は次のようになる。


$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 3 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

また、同じ六角形でも有向グラフだと行列は非対称になる。


$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 5 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 4 & 5 & 0 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 4 & 5 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 0 \end{pmatrix}.$$

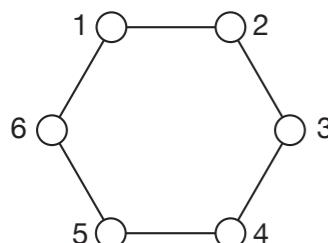
プログラム言語でのグラフの取り扱い

プログラム言語でグラフを扱う場合、一番単純明快な方法は、二次元配列をつかって隣接行列を表現することである。ただ、それだけだと、例えば頂点1に隣接する頂点を知りたい、という場合に、いちいち隣接行列の1行を探索する必要があり、グラフが大きくなるにつれ操作が面倒になる。疎行列(Sparse matrix)を扱えるライブラリがあると便利。

Pythonでは、辺を2つの頂点のタプルとして扱い、グラフは辺の集合として扱うと、簡単な集合演算でグラフの比較や和を作れて便利である。

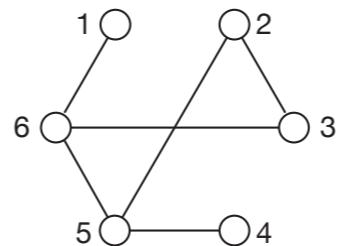
[distance_matrix.py](#) 距離行列を計算するサンプルプログラム

六角形グラフをPythonで表現するとこんな感じ。無向辺はtupleで表し、頂点のラベルを小さい順に格納することにした。



```
hex = set([(1,2),(2,3),(3,4),(4,5),(5,6),(1,6)])
```

別のグラフも同じように集合で表現する。



```
mod = set([(2,5),(2,3),(3,6),(4,5),(5,6),(1,6)])
```

	python式	結果
共通な辺	<code>print hex & mod</code>	<code>set([(4, 5), (5, 6), (2, 3), (1, 6)])</code>
hexにしか ない辺	<code>print hex - mod</code>	<code>set([(1, 2), (3, 4)])</code>
modにし かない辺	<code>print mod - hex</code>	<code>set([(2, 5), (3, 6)])</code>
どちらか の辺	<code>print hex mod</code>	<code>set([(1, 2), (5, 6), (4, 5), (2, 3), (3, 6), (1, 6), (2, 5), (3, 4)])</code>

グラフの間の距離

2つのグラフがあって、片方のグラフを変形してもう一方のグラフにするのに必要な、辺の追加と除去の総数のことを、グラフの間の距離と呼ぶ。グラフがどれくらい似ているかの尺度のひとつだが、意外なことに、グラフ理論やネットワーク理論の教科書には説明がない。

上の2つのグラフの例では、`hex`にしかない辺、`mod`にしかない辺がそれぞれ2本あるので、2つのグラフの間の距離は4である。この数字は、隣接行列の異なる要素の個数(無向グラフの場合はその半分)でもある。

$$D_H(A, B) = \sum_i^N \sum_j^N |a^A(i, j) - a^B(i, j)|$$

ただし、 $a^A(i, j)$ はグラフ A の隣接行列の (i, j) 要素である。隣接行列は 0 と 1 からなる行列であること、また 2 つの 2 進数列のビットの違いの総数を Hamming 距離と呼ぶことから、このやり方で計算した、2 つのグラフの距離のことを Hamming 距離と呼ぶ

こともある。[{Matsumoto:1996ht}](#) Hamming 距離が 0 のグラフは同一のグラフである。

グラフ同型

あるグラフ F を、頂点にふった番号(ラベル)をつけて、別のグラフ G と同一にできる時、 F と G は同型と呼ばれる。2つのグラフが同型かどうかを調べる効率的な解法は知られていない。

F から定義される量 $f(F)$ (例えば F の頂点の数、辺の数など) が、 $f(G)$ に等しい時 (つまり、ラベルの順序をいれかえても変化しない時)、この量をグラフ不变量と呼ぶ。

次の量はグラフ不变量か。

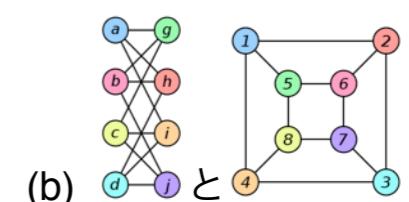
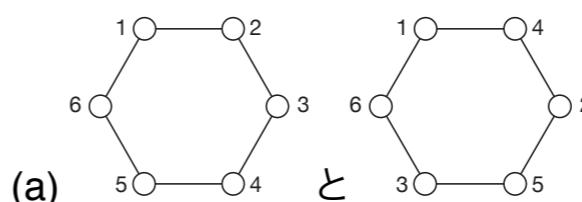
1. 各頂点の次数の出現頻度分布
2. 頂点1からn歩以内にある頂点の個数
3. グラフの対称数(同型だが同一でないグラフの数)
4. 平面グラフの面の数 f
5. 隣接行列の第1固有値

上述のように、 F と G が同型かどうかを直接比較するのは計算量を要するので、できるだけ避けたいところである。それぞれのグラフについて、あらかじめいくつかの不变量を計算しておき、先にそれらを比較して異なるれば、同型性を直接判定しなくてもすむ。ただし、それらの不变量がすべて等しいからといって、2つのグラフが同型であるとは言いきれない。

[*invariants.py*](#) いくつかのグラフ不变量を計算するサンプルプログラム

[*isomorphism.py*](#) 2つのグラフが同型かどうかを判定するサンプルプログラム

次の2つのグラフは同型である。



例えば、上の2つの同型グラフの隣接行列は互いに異なるので、隣接行列はグラフ不变量ではない。しかし、隣接行列の固

有値(グラフのスペクトルと呼ぶ)は等しいので、隣接行列の固有値はグラフ不变量である。

F と G が同型な場合に限り、 $f(F) = f(G)$ となるような不变量を、グラフの**正準ラベル**と呼ぶ。正準ラベルが異なれば、グラフが同型でない、と言えるので、正準ラベルはグラフのIDとして使える。ただし、どんな正準ラベルであれ、簡単には計算できないと予想できる。それはなぜか。

スペクトルは正準ラベルか?つまり、隣接行列の固有値が異なれば、グラフが同型でないと言えるか?

グラフマッチング

大きなグラフの中に、小さなグラフが「埋め込まれている」ケースを考えよう。例えば、氷のネットワークの中には、六角形グラフが埋めこまれているし、よく見るともっと大きな形状(図)も、何度もくりかえし氷の中に出現するように見える。氷の結晶の構造を特徴付ける、このような小さなグラフのことを部分グラフと呼ぶ。

氷Ihに含まれる2種類の基本的な部分グラフ。これらは氷Icには含まれない。



さて、水が凍りはじめる瞬間をシミュレーションで捉えたい時に知りたいのは、どこから凍りはじめたか、どんな形が生じたか、ということであろう。完全な結晶ができてしまえば、構造因子でも動径分布関数でもどんな量をもってきても、それが氷であることを示すことは簡単だが、最初の核ができる瞬間はそ

れほど自明ではない。氷Iができはじめる瞬間には、実は氷IIが先に生じている、というシナリオだって考えられるのに、氷Iの構造の可能性だけ考えてそれだけを見ていたのでは、大事な現象を見落してしまうだろう。

あらかじめ、いろんな結晶構造の部分グラフを準備しておき、これを水の水素結合ネットワークのなかにみつけだせれば、目でさがすよりもずっと速く正確に、氷が形成する最初のステップを見付けられるはずである。{Matsumoto:2007uu}

このように、あるグラフの一部分が別の小さいグラフ(サブグラフ)と同型かどうかを調べることを、グラフマッチング(あるいはサブグラフマッチング)と呼ぶ。

グラフマッチングは、パターンマッチングの一種として、産業的な目的のためにかなり研究が行われている。しかし、原理的に、効率のよいアルゴリズムはない。

グラフマッチングの実例: 過冷却シリコン

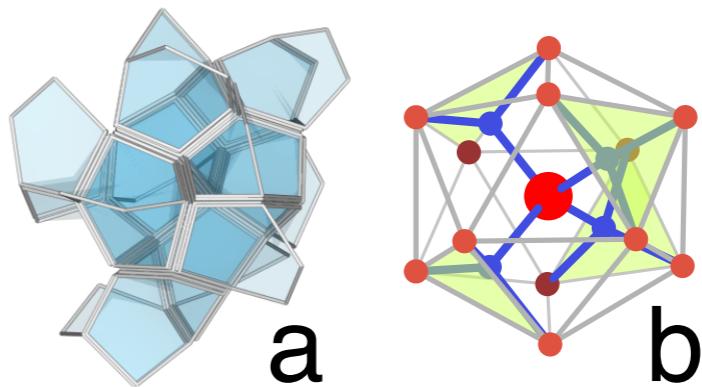
融液中に形成される過渡的構造

液体シリコンは、水によくにた4配位ネットワーク構造を持ち、異常物性に関しても共通点が多い一方、シミュレーションが容易なため、水の代替物としてよく研究されている。

過冷却シリコンからの結晶の均一核生成は、過冷却水からのそれに比べて、はるかに容易に実現できる。分子動力学法により、液体シリコンを液液共存温度近くまで過冷却すると、数nsの待ち時間のあと結晶化が起こる。結晶化が起こるまでの時間に、液体の中でどんな風に初期の核が形成され、また消失するかを詳しく調べると、面白いものが見えてくる。

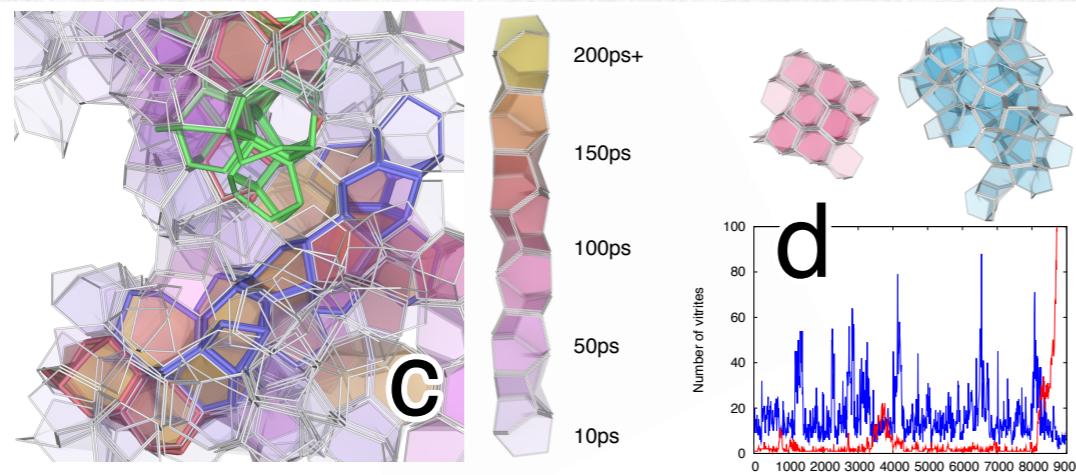
核生成に至るまでに、ある程度長い時間、構造変化が止まる領域を見付けだし、それがどんな局所構造かを調べれば、安定相の結晶以外の準安定構造が形成される様子が観察できる。過冷却シリコンの中には、既知のどんな氷・シリコン結晶構造とも異なる局所安定構造が、かなり長い時間形成されることがわかった。この構造は、六員環だけで構成されており、ネットワー-

クの歪みも非常に小さいものの、正20面体の対称性を持つため、長距離秩序を作ることができない Polytope '240' と呼ばれる構造であることがわかった。同じ構造は、過冷却の水の中にも見付け出すことができ、やはり長寿命であることが確認できる。



(a) Polytope '240' 構造。氷と同じように六員環だけで形成される局所安定構造。

(b) Polytope '240' の構成方法。正二十面体を近似的に20個の正四面体の組みあわせとみなし、そのうち4つの四面体の重心に点を追加する。



(c) 過冷却シリコン融液中に形成される様々なフラグメント。面の色はフラグメントの寿命ごとに塗りわけた。緑の辺を持つのは結晶フラグメント、青の辺を持つのがPolytope '240'構造。

(d) 核生成前の融液中に見られる、結晶クラスター(赤)とPolytope '240'クラスターの大きさ。どちらのクラスターも間欠的に大きくなるが、最終的に結晶成長に至るのは必ず結晶クラスターである。

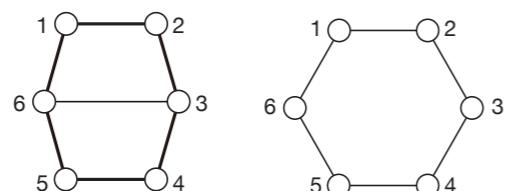
水にしてもシリコンにしても、個々の水分子(原子)は、どんな構造になれば、全体の(自由)エネルギーを低くできるかを知っているわけではないので、周囲の水の配置と同調しながら、局所的に安定な構造を作ろうとする。その構造が、安定相の結晶

構造と同じになることもあるが、ほかにも準安定な構造はたくさんあるので、間違った構造を作って安定(安心)してしまうことも実際には起こっているのだ。このような、核生成の初期に準安定構造ができることで、核生成が遅くなったり、逆に結晶核を作る土台として使われたりする。だが、それは既知の準安定相の結晶であるとは限らないし、結晶ですらないかもしれない。最終的にできる結晶構造には全く痕跡が残らない。つまり、結果としての結晶構造を見ただけでは、「どうやって結晶化したか」ということはわからないのである。

グラフマッチングの実装

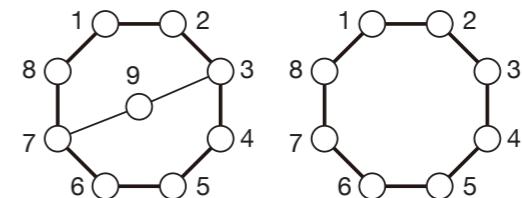
グラフマッチングを実際にプログラムする場合の注意点を書いておく。例えば、水の水素結合ネットワークの中に六角形グラフを探すケースを考える。水のネットワークは乱れているので、六角形だけでなく四角形も多量に含まれている。その中で、四角形が2つくついた次の図のグラフは、六角形とマッチしてしまう可能性がある。

左の構造(実際にはもっと頂点が多数あるグラフの一部)には、右の六角形グラフが含まれるが…



この場合であれば、左の大きなグラフから、6頂点分の部分グラフを切り出して、右のグラフと同型かどうかを調べれば、左には右にない辺 $e(3,6)$ があるので、これらはマッチしないと判断できる。では、次のように、もっと大きな構造をマッチングする場合はどうだろう。

左の構造(大きなグラフの一部)には、右の八角形グラフが含まれるが…



この場合、さつきと同じように、左のグラフからまず8頂点を選びだして部分グラフを作つてから、右のグラフと照合すると、同型と判断されてしまう。しかし、9番目の頂点が、八角形グラフをだいなしにしているので、ほんとうは2つの六角形グラフがくつついたものと見るべきだろう。

このように、一部を切りだしてから、テンプレートと照合する、という手順ではうまくいかない場合があることがわかる。こういった「コレジャナイ」八角形を排除し、見た目にも八角形に見える形状だけをマッチするにはどうすればいいか。

それには、距離行列を利用すればいい。

左のグラフは、第9頂点まで含めて距離行列を作ると次のようになる。枠内が、マッチングの対象となる8つの頂点のあいだの距離行列である。

0	1	2	3	4	3	2	1	3
1	0	1	2	3	4	3	2	2
2	1	0	1	2	3	2	3	1
3	2	1	0	1	2	3	4	2
4	3	2	1	0	1	2	3	3
3	4	3	2	1	0	1	2	2
2	3	2	3	2	1	0	1	1
1	2	3	4	3	2	1	0	2
3	2	1	2	3	2	1	2	0

一方、右のテンプレートグラフの隣接行列は下のようになる。

0	1	2	3	4	3	2	1
1	0	1	2	3	4	3	2
2	1	0	1	2	3	4	3
3	2	1	0	1	2	3	4
4	3	2	1	0	1	2	3
3	4	3	2	1	0	1	2
2	3	4	3	2	1	0	1
1	2	3	4	3	2	1	0

おわかりだろうか。上の隣接行列では第9頂点がショートカットを作っているせいで、第3頂点と第7頂点の距離が短くなっています。

いる。このことから、左のグラフには、右のグラフは含まれないと判断できる。

実際のプログラムでは、まず、大きいグラフ(マッチングの対象となるグラフ)の距離行列と、テンプレートグラフ(さがしたいグラフ)の距離行列をそれぞれ作成する。距離行列を作るには Dijkstra法が高速である。その上で、大きいグラフから連結な8頂点を選んでは、その8頂点の距離行列と、テンプレートグラフの距離行列を比較し、1項でも一致しなければ次の8頂点の組みあわせをさがす、という風に探索を進めていく。速度向上するには、推移的に比較するのが良い。

1. まず、テンプレートグラフから第1頂点を、大きなグラフからどれか一頂点を選ぶ。
2. 次にテンプレートグラフ側では第1頂点に隣接する頂点に推移する。大きなグラフ側でも、第1頂点に隣接する頂点をひとつ選ぶ。
3. この2頂点の部分距離行列を比較する。

-
1. 一致しなければ2に戻り、大きなグラフの頂点を選びなおす。
 2. 一致した場合は、テンプレートグラフ上ではこれまでに選んだ頂点に隣接するいずれかの頂点に推移する。大きなグラフでも、同じように隣接する頂点のいずれかに推移する。そして3に戻る。
 4. 以上を、テンプレートグラフ全体に拡大するまで繰り返したら、マッチしたと判断する。
 5. 以上を再帰し、大きなグラフ全体に対して探索を続ける。

[subgraph_isomorphism.py](#) グラフマッチングのサンプルプログラム

サンプルプログラムはPythonで書いたが、現実の問題で利用するには、もっと高速なコンパイラ言語(Cやfortran)で書かないと実用的ではない。

Appendix: スペクトルと同型性

隣接行列は、グラフのつながり方を行列で表現したもので、その要素は結合があれば1、なければ0とする。同じ形の行列は、例えばヒュッケル法で電子のエネルギー準位を求める場合にもでてきて、この場合もやはり結合の有無が反映される。

ベンゼンの π 電子軌道を単純ヒュッケル法で解く手順を思いだしてみよう。まず、炭素原子の個数と同じサイズの行列を準備し、その要素は、互いに結合している原子の間は重なり積分 β 、対角項にはクーロン積分 α とし、それ以外の要素は0とする。

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

そして、このHamilton演算子の固有値が電子軌道のエネルギー準位となる。具体的には、 $H\mathbf{x} = a\mathbf{x}$ をみたす、固有値 a と固有ベクトル \mathbf{x} の対を求めればよい。式から明らかのように、対

角項は a の値に定数を加えるだけなので、0として解いてもさしつかえないし、行列全体を β で割れば、この行列は六角形グラフの隣接行列と同一になる。

ヒュッケル法により得られる電子軌道のエネルギー準位は、実験的には吸収スペクトルの波長に対応する。この類推から、あるグラフの隣接行列の固有値のことをグラフのスペクトルと呼ぶ。ヒュッケル法の解は、グラフのスペクトルの値に β をかけて α を加えると得られる。

同じ考え方が、力学にも応用できる。質量 m の質点6個が、バネ定数 k のバネで環状につながった連成バネを考えよう。問題を単純にするため、バネは軸方向にしか伸縮しないと仮定し、初期状態ではそれぞれのバネは平衡長さになっているものとし、平衡位置からの質点 i の変位を x_i と書くことにする。

個々の質点の運動方程式は

$$m \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = F_i = k(x_{i+1} - x_i) + k(x_{i-1} - x_i)$$

となる。行列をつかって書くなら、

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{x} = K \mathbf{x},$$

$$K = \begin{pmatrix} -2k & k & 0 & 0 & 0 & k \\ k & -2k & k & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k & -2k & k & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k & -2k & k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k & -2k & k \\ k & 0 & 0 & 0 & k & -2k \end{pmatrix}$$

となる。 x が時間に関する振動関数 $x = A \sin(\omega t + \theta)$ と書けることを仮定すると、時間微分を先に実行できて、この式は固有値問題に帰着し、得られる固有値から、連成バネの固有振動数 ω (規準振動)が求められる。

連成バネは、弦の振動のモデルである。質点を直線状に並べる代わりに格子状に並べれば、同じ方法で膜の振動(太鼓の振動)をモデル化できる。また、3次元格子を構成すれば、容器中の気体の振動(スピーカーや楽器の中での共鳴)のモデルとなる。それらの違いは、行列 K の非0項の並べ方の違いであり、結局バネのネットワークのトポロジー(グラフ)の違いに帰着する。

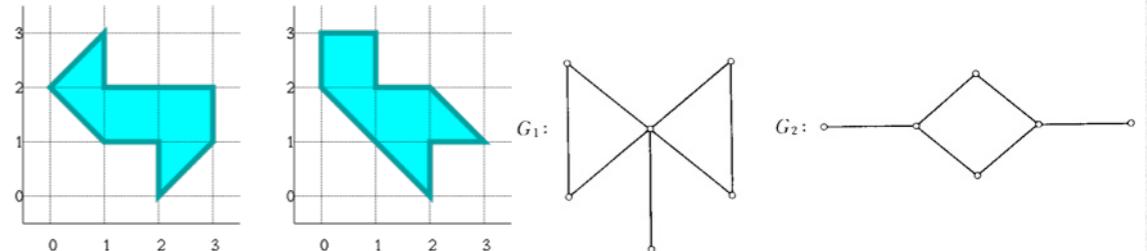
グラフの形(分子の形、膜の形)が違えば、隣接行列の形が変化し、固有値=スペクトルが変化する。分子が違えば、吸収スペ

クトルが違うし、楽器が違えば音色が違うのは直感的にはあたりまえな気がする。

このことから、1966年にMark Kacは「太鼓の音を聞いて、その形が予想できるか?」("Can you hear the shape of a drum?")という問題を提起した。{Kac:1966wo}電子状態の言葉でいえば、「吸収スペクトルから分子の形が予想できるか」ということになる。この問題は数学から物理、化学まで広く関心を集め、最終的には1992年にGordonらが反例を挙げて、否定的に解決した(異なる形のドラムが同じスペクトルを持つことを示した)。{Gordon:1992ub}

左: Gordonらが示した、同じ音のドラムの形。右: 共スペクトルグラフの例。

<http://www.math.udel.edu/~driscoll/research/drums.html>に isospectral drum の固有値が描かれている。



なお、もし異なるグラフが必ず異なるスペクトルを持つなら
(つまり、スペクトルが正準ラベルであれば)、2つのグラフが同
型かどうかを判定するのに、スペクトルを比較するだけです
む。固有値の計算量は $O(N^3)$ 程度(N は頂点の個数)なので、組
み合わせ最適化問題と考えられてきたグラフ同型の問題に多項
式時間の解法を与えることになり、ミレニアム問題の一つが解
決することになる。逆に言えば、太鼓の音から形を予想するこ
とはできそうにない。

氷の融解と配置空間の地形 ～グラフ編集距離

配置空間の地形(ポテンシャルエネルギー面)はどんな風になっているか、考えてみたことはあるか。配置空間とは、統計力学ででてくる、すべての原子の配置を横軸とし、ポテンシャルエネルギーを縦軸とする超空間のこと。統計力学を学びはじめていきなりとまどうのがこの配置空間である。ただし、実際には、3次元が $3N$ 次元になつても、積分が深くなるだけで、やることはそれほど変わらない。液体論でも、 $3N$ 次元空間の式は立てるが、実際には計算できるはずがないし、そんな計算はしなくともいいように巧妙な工夫がなされる。

でも、タンパク質を研究している人(いますか?)だと、ファネル型地形だとか、ポテンシャルエネルギーランドスケープとかいった言葉が最近は頻繁に使われるようになってきた。タンパク質の変形と、それにともなうエネルギーの変化を、なにかの地

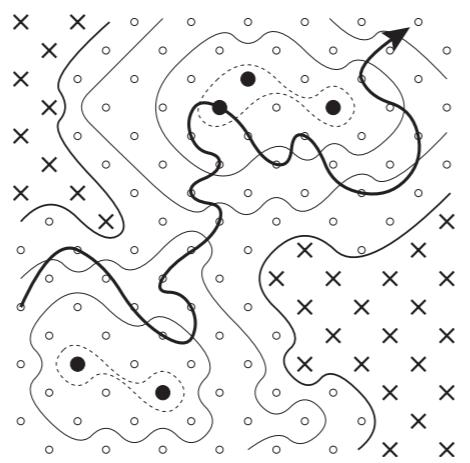
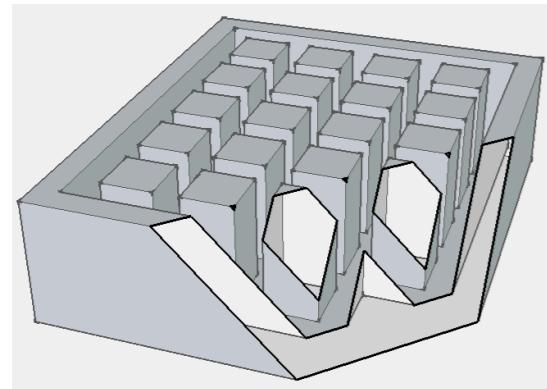
形の上の動きになぞらえるのは、タンパク質の動きそのものを考えるよりもまだ簡単なのかもしれない。

一番単純な配置空間は何か。それは理想気体の配置空間。分子や原子の間に一切相互作用がないので、配置空間はまったくら。

その次にくるのは、例えばAINシュタイン固体か。AINシュタイン固体は、すべての原子が独立に、ある点にバネで連結されている。そうすると、配置空間の形は $3N$ 次元の放物面になる。これも相転移が起こらない。

現実的な、相転移をおこす物質の最もかんたんなモデルは、剛体球モデルだ。剛体球になると、がぜん配置空間の地形は複雑になる。といつても、剛体球の間には引力がないので、粒子が重ならない限り、エネルギーは0のまま、つまり地形は真っ平らである。一方、わずかでも粒子の重なりが生じると、エネルギーは無限に発散する。つまり、配置空間のいたるところに、粒子が重なるために入れないので、そのすきまに平たい地面がある、迷路のような地形になっている。

剛体球の迷路のような配置空間の模式図と、より一般的な配置空間の等高線図。○は到達可能な(低ポテンシャルエネルギーな)配置、×は高エネルギーな配置、黒丸はinherent structures、太実線はMDの軌道を表す。右の地形は大きな2つのベイスンを持つ。



タンパク質や水のような、より現実的な分子の場合でも、分子が重なることは大きなペナルティになるが、それ以外に引力相互作用や斥力相互作用があるので、剛体球の場合に平たかった迷路の通路の部分に、地形の高低があるような、複雑な地形になっているのだろう。

分子が形を変えたり、分子集団が配置を変えるということは、こういう地形の上の、比較的低い「道」の部分を動くことに相当する。あるエネルギーの低い場所から、近くの別のエネルギーの低い場所に行くには、いくつかの山を越えなければならな

い。これは化学反応に似ているが、違う点もある。ある場所から別の場所に行く道は一本ではなく、無数に存在するのである。

上下の動きはポテンシャルエネルギーの高低で良いとして、横方向の動きは何に対応するか。タンパク質の場合には、最安定構造を原点として、(分子の並進は除外して)原子が動けば動くほど、配置空間上の原点からの距離も遠くなる。これはどの構造を原点に選んでも同じ傾向があるだろうから、基準構造からの構造変化の大きさを、原子の変位の総和の形で表現するの自然だろう。

水の場合には、水素結合を1本切断するのに必要なエネルギーは5 kJ/molぐらいとけっこう大きい。(300Kの熱エネルギーの倍)そのため、構造変化する場合には、水素結合をぶちぶちと切って、一気に組み直すのはエネルギーコストが高すぎてそんな過程はほとんど起こりそうにない。となると、一本切ってはそれを別の分子とつなぎなおし、結合が余分になった分子は別の結合を切って、というドミノ倒し式の構造変化が起こりやすい。起こりやすい構造変化というのは、つまり配置空間上にそ

のような道筋があるということである。水素結合の切断と結合で、水のネットワーク構造は様々に形を変えるが、一本の水素結合の切断や再結合に対応して、配置空間にはエネルギー極小や、エネルギーの低い経路があるということになる。

言いかえれば、水の場合には、水素結合ネットワークの姿を見ると、なんとなく配置空間の地形も見えてくる。水素結合ネットワークの「かたち」が似ている構造は、配置空間上でも近くにある。ある構造を別の構造に変化させるのに必要な水素結合の切断と再結合の数(ハミング距離)が、配置空間上での距離におおよそ対応している、ということが予想できる。

氷の構造の水素結合を切ったり、別のところをつないだりすることで、構造をどんどん崩していく、最後には液体のようなランダムな構造にもっていくことができる。この時の結合と切断の総数もハミング距離と言える。組替えを重ねていくと、だんだん氷から遠ざかっていくというのは、直感的に理解しやすい。しかしそう話は単純ではない。

実は、配置空間における、「氷」とは一点ではないのだ。例えば、水の構造の、ある水分子と別の水分子の位置を交換する

と、配置空間上では異なる点になる(配置空間はすべての分子それぞれの位置を横軸としている以上、分子の位置が変われば配置空間上でも違う位置とみなされる)が、それも氷に違いはない。氷の場合さらにやっかいな、プロトンディスオーダの問題もある。結合の向きが変わっても、それがアイスルールを満たしている限りはそれも氷なのだ。そう考えると、配置空間上には「氷」の定義を満たす「同型な」点が無数にあることになる。こういうことはタンパク質では起こらない。タンパク質の場合には、Native構造とはあくまで单一の構造のことであり、配置空間上的一点のごく近傍の構造の集まりのことである。

ではどうするか。氷らしくない構造というのは、どの「氷」配置からも十分遠い構造である、あるいは、氷らしくなさというのは、配置空間上で最も近い「氷」配置からの距離である、という風に定義を変えてしまえばいい。この距離のことを、新たに「編集距離」と呼ぶことにする。なぜ編集と呼ぶかは後述する。

座標空間での距離

氷の前に、単純な球形分子の結晶状態からの距離を考えよう。

この場合も、配置空間上に「同型な」結晶状態は無数に(正確には $N!$ 通り)存在する。ある構造の乱れの大きさは、その構造が直近の結晶構造からどれだけ離れているか(原子の変位の総和)で評価できる。

幾何学的編集距離 GED

$$D(A, B) = \sum_i^N (r_i^A - r_i^B)^2$$

式の形はタンパク質の構造照合に使うQ値と同じ。実際、タンパク質であれば、A構造のi番目の残基とB構造のi番目の残基の変位を見ればいいだけだが、水の場合はラベルの付け替えを許し、最もDが小さくなるようなラベル付けを探索する。

グラフの類似度=グラフ編集距離

氷の場合には、水素結合ネットワークに注目して、グラフの違いの大きさを距離として利用したい。

同型ではないが、よく似ているグラフがある時、類似度を測る指標として編集距離が考えられる。編集距離はもともと、2つの文字列の違いを測る尺度として考案された。一つの文字列を、もう一方の文字列に書き換えるために必要な最小限の文字の追加と除去の回数を編集距離と呼ぶ。例えば、単語sittingとkittenの編集距離は5である。(s, i, gの除去、k, eの追加)

この連想で、頂点の個数が等しい2つのグラフの、片方から何本辺をとりきり、何本追加すればもう一方のグラフに同型になるか(辺の除去あるいは追加を「編集操作」と呼ぶ)を数え、最小限必要な編集操作の回数を求める。この回数のことを編集距離と呼ぶ。(同型→同一に置きかえると、Hamming距離の説明になる)

編集距離の計算方法にはいろんな流派がある。例えば、文字列の編集距離の場合、追加と除去以外に、隣りあう文字の交換を

1回の編集操作と数える流派がある。また、グラフの編集距離の場合、通常は同じサイズ(頂点数)のグラフ同士の距離をあつかうことが多いが、頂点の除去や追加も編集操作に加えるケースもある。

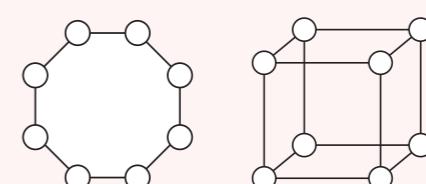
トポロジー的編集距離 TED

$$D_H(A, B) = \sum_i^N \sum_j^N |a^A(i, j) - a^B(i, j)|$$

式の形はHamming距離の定義と同じ。ラベルの付け替えを許し、最も D_H が小さくなるようなラベル付けを探索する。

文字列の照合の場合には、 $O(mn)$ のオーダーの計算量の効率的なアルゴリズムが知られている(m, n は2つの文字列の文字数)。一方、グラフの間の編集距離の計算の場合、ラベルの付け替えが必要なので、NP困難(組み合わせ最適化問題)である。

正八角形グラフと立方体グラフの編集距離はいくらか。



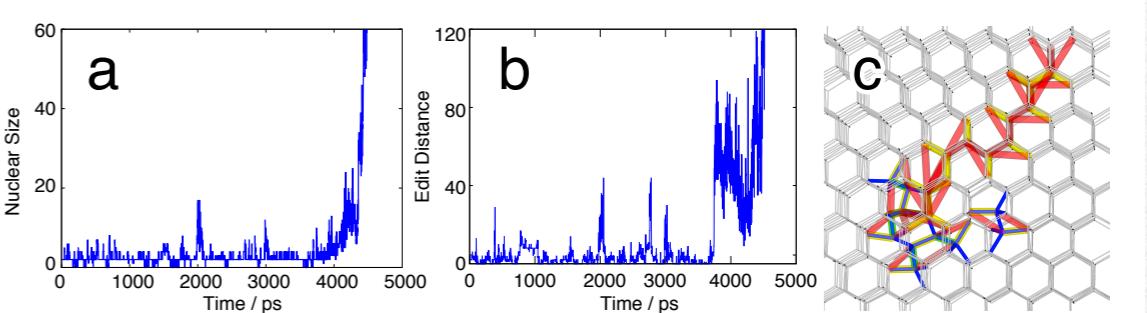
氷の融解と編集距離

氷をあたためると、通常は表面から融解がはじまる。一方、赤外線などにより、氷の内部を直接あたためることにより、融解の均一核生成を起こせる。この場合、氷を融かすには、融点よりも高い温度にする(過熱する)必要がある。欠陥やゴミや界面などからの融解が起こらない場合、氷はどうやって融けはじめらう。

シミュレーションにより氷を過熱すると、氷の格子がところで一瞬壊れて、10分子程度の大きさの、構造の乱れた小領域がときどき出現しては、またもとの氷に戻る。そのうち、小領域の一つが、氷の結晶の中を走りまわりはじめるのが見える。この領域は、臨界核サイズよりもずっと小さいので、すぐに融解にはつながらないが、氷の中での構造変化を促進し、結果的に融解までの時間を短くする。{Mochizuki:2013ct}

この小領域は、実は水分子を1つ余計に含んだ高密度領域(I欠陥)である。氷の構造が熱揺らぎで乱れ、また元に戻るのを繰り返している間に、誤って水分子の密度を均等にしないままに氷の構造に戻ろうとすると、このような、1分子余計に含んだI

欠陥と、逆に1分子不足したV欠陥の対ができてしまう。I欠陥は水に近い密度を持ち、構造変化しやすいため、一旦形成されたI欠陥は、ふたたび偶然にV欠陥とであって対消滅するまで、格子の中を走り回るのだ。



(a) 融液核の大きさ。結晶の格子点からはずれた水分子が作るクラスターのうち最大のものに含まれる分子数。(b) 完全な氷の構造からの編集距離。(c) 格子点からはずれた水分子が作るクラスター(青線)と、完全な氷の構造に戻すために必要な、最小限の水素結合の再構成(赤: 結合の追加、黄色: 結合の除去)を示す。

I欠陥は、V欠陥とふたたび巡りあわない限り消滅できない。つまり、I-V欠陥対が離れているほど、氷に戻れる可能性は小さくなることが直感的にわかる。その遠さを計量するのに、編集距離が役に立つ。見た目には大きく壊れていないように見える構造でも、I欠陥とV欠陥の分離が起こっていると、完全な氷の構造に戻すためには、たくさんの水素結合を組替える必要があ

る。つまり、氷からの編集距離が遠い構造と言える。逆に、見た目にはネットワークの乱れが大きくても、氷からの編集距離が近い場合には、いろいろ構造を試行錯誤している間に、容易に完全な氷に戻る。実験的には編集距離は測定できないので、構造の見掛けの乱れの大きさ(融解核の大きさ)などをオーダパラメータとして、融解過程を記述するのが一般的だが、シミュレーションデータを扱う場合には、編集距離のほうが、適切な乱れの尺度と言える。

未知構造の指紋～サブグラフデータベース

前の節で、グラフマッチングの実例として、過冷却液体シリコンのネットワーク構造のなかに隠れた、特殊な構造を見付けだす方法を述べた。同じ方法が、氷の中の氷の部分構造を探すのにも利用できる。ただし、この方法には落し穴がある。すでに結晶構造がわかっている氷の断片をテンプレートとして、グラフマッチングを行えば、その構造が出現したかどうかは把握できるが、それ以外の構造が出現した場合には見逃がす可能性がある。シリコンの構造に生じていたPolytope '240'構造はその最たるものである。

これは相転移現象全般で注意すべき問題である。相転移の理論は、まずオーダパラメータが「自明なものとして」与えられたあとに、相転移を、オーダパラメータが変化する方向の反応過程とみなして説明を試みる。しかし、オーダパラメータが自明だとは限らない。相転移プロセス全体では確かに熱力学量の変化を伴うので、それをオーダパラメータと選ぶことに異論はないが、核生成前後のような、微視的な段階では、オーダパラメータはほかにもっと適切なものがあつても不思議ではない。実

際、氷の融解の例では、融解核生成のごく初期には、核サイズが増えないにもかかわらず、構造変化が進行することがわかつた。適切なオーダパラメータを見付けられないことは、その現象を正しく理解できないことを意味する。人の直感に頼らないでオーダパラメータを決める方法はあるのか。

水素結合の定義に関する検討を思いだしてみよう。水素結合しているかどうかは、究極的にはすべての分子の配置を使って、QuenchしてISを求めれば任意性なく決定できるが、より少ない指標(原子間距離や対相互作用エネルギーやそれらの組みあわせ)でも近似的に水素結合を判定できる。その際、パラメータを増やせば増やすほど、近似の精度は単純に増加することを示した。

同じように、相転移の場合も、どれが最適なオーダパラメータか、と考えるのではなく、考えうる限り多数の指標を使って、ベクトル量としてのオーダパラメータをまず作り、あとでどの指標を削っても結果に大きな影響がないかを検討しながら重要な指標にしほっていく、というのが正しい手順ではないかと考える。ただし、オーダパラメータの次元が増えれば、オーダパ

ラメータ空間を均等にサンプルするのに必要な分子配置の数が爆発的に増えてしまうので、なかなか理想通りにはいかないだろうが。

グラフマッチングにたちかえると、もし「可能なすべてのサブグラフ」とのマッチングを行えれば、相転移途上で過渡的に生じるいかななる構造も見落すことはないはずである。可能なすべてのサブグラフそれぞれの出現頻度を独立な指標とみなすわけだ。結晶氷Ihが生じる場合には、結晶化の過程で、Ihを構成するサブグラフだけが特異的に増加するはずだし、その途中でpolytope '240'が邪魔しているなら、polytope '240'がどんな構造であるかを知らなかつたとしても、数値として捉えられるだろう。

もちろん、可能なすべてのサブグラフは無限に種類があるので、それらをすべて追跡することはできないが、経験的には、液体の中に生じる「構造」は、動径分布関数の振動が見えなくなる距離(分子直径の数倍?)ぐらいまでと考えて問題ないだろう。そして、水の水素結合ネットワークが、その距離の範囲内でとりうるネットワークの構造は有限個のはずである。

空間的な距離ではなくグラフ上の距離で範囲を決めるという手も考えられる。氷Ihと氷Icを、ある分子からネットワーク上 n 歩以内で切りだしたグラフのトポロジーの違いで判別するためには、 n はいくら以上でないといけないか。

液体の構造をたくさんサンプリングし、その中に含まれる、ある分子から一定距離の範囲内の分子が作るサブグラフをすべて切りだし、それらの出現頻度を求めると、それはその液体構造の「指紋」(あるいはスペクトル)として利用できる。液体に限らず、すべての相が固有の指紋を持つ。同じ相でも温度や圧力で微妙に指紋が変化するはずなので、逆に指紋から、ある分子配置が何度何気圧の液体のものであるということも特定できる。過去の指紋と完全な一致が見られない場合でも、未知構造の指紋と、既知構造の指紋の間の相似度(Kullback-Leibler擬距離など)を計算すれば、どの結晶により近いか、という議論ができる。

サンプルプログラムでは、問い合わせられたグラフが、データベースにすでに登録されているかどうかを判定する。データベースに登録されているグラフについてはそのIDを返し、登録さ

れていなないグラフはデータベースに登録して新たなIDを生成する。データベースにすでにあるかどうかは、同型性にもとづいて照合する。つまり、まずグラフ不变量でスクリーニングしておき、さらに該当するグラフそれぞれについてグラフマッチングを行い、同型かどうかを確認している。

[graph_database.py](#) グラフデータベースのサンプルプログラム

グラフの話の分量が思ったより多くなってしまった。これだと、「自分の研究はグラフなんか使わないから聞かなくてもいいか」と思われてしまいそうで心配である。しかし、逆に言えば、自分の研究にグラフなんか関係ない、とみんなが思ってくれているおかげで、私はこれを切り札に研究ができるのである。

研究者も職人の一種なので、自分の研究にどんな道具が適しているかは、調査してもしすぎることはない。大工はノコギリにこだわり、板前は包丁にこだわる。道具の選定が作品の仕上りを決めると知っているからだ。周りの人がFortranを使っているから、なんとか分光やなんとか理論を使っているから、私もとりあえずそれを使っておこう、と考えてしまうと、それらの道具により熟達した人のあとを追うことになる。自分の道具の弱点を熟知し、そこを補える新しい道具を見付けてくることはとても大切だ。

クラスレートハイドレートの構造選択則

はじめに

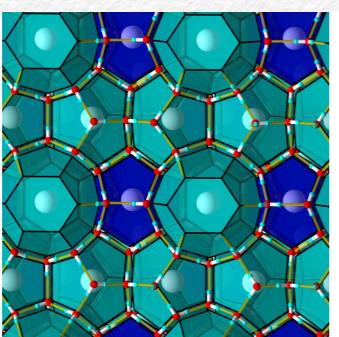
塩は水に溶けるが、気体分子は水にほとんど溶けない。それは、水分子が分極しているため、イオンとの間には強いクロトン相互作用が働く一方、電気的に中性な気体分子とは弱いファンデルワールス相互作用しか働くないからである。前者は親水性、後者は疎水性と呼ばれる。

ところが、これらが水とともに凍る場合、つまり固溶体になる場合は全く様相が違う。食塩水を凍らせようすると、塩が排出され、最終的には純氷ができる。逆に、気体分子の場合は、液体に溶ける量をはるかに凌ぐ気体が水とともに結晶化し、包接水和物(以下ハイドレートと呼ぶ)となる。水への溶けやすさと、固溶体になりやすさが全く逆なのである。水溶液が

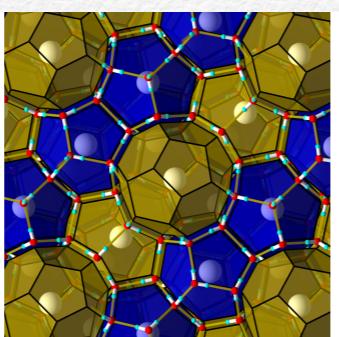
結晶化する際には、このことが水特有の様々な興味深い現象を生みだす。

ハイドレートの構造は、大きくわけて、I型、II型、H型などに分類される。いずれも、水の水素結合が形作る非常に特徴的なカゴ状の構造の中に、ゲスト分子がとらえられており、ゲスト分子と水分子の相互作用はそれほど強くない。逆に、水との相互作用が強い場合には、溶質が水のネットワークを壊してしまうので、うまくハイドレート構造を作ることができない。どの構造が選ばれるかは、ゲスト分子の大きさでおおよそ決まる。メタンやキセノンぐらいの大きさの分子であればI型、それより大きくてても小さくてもII型が安定であることが知られている。ゲスト分子がある程度大きい場合、小さいケージは空になる場合があるが、以下では話を単純にするため、各ケージにはゲスト分子が1つ入っているものとする。

I型とII型の結晶構造。白球はゲスト分子を表す。分子は小さめに描いた。カゴの構造がわかりやすいように、多面体の種類で色分けしてある。



I型 (CS-I)



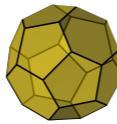
II型 (CS-II)



14 面体



12 面体



16 面体

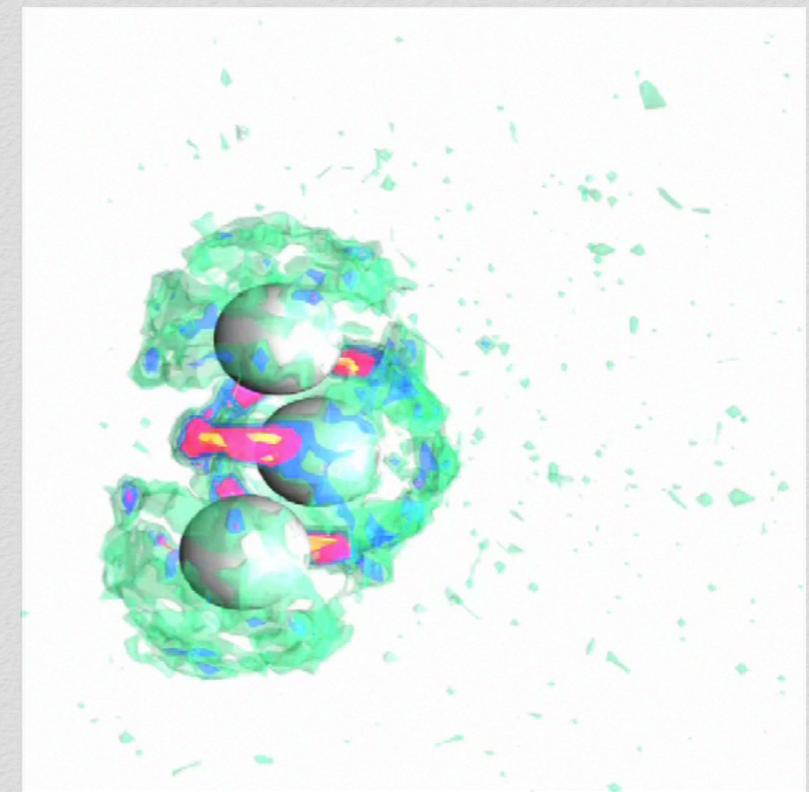
ケージとゲスト分子

ゲスト分子が疎水性なので、ハイドレートを凝集させ安定に保っているのは疎水性相互作用による引力であるように思える。

しかし、単純な疎水性相互作用であれば、ゲスト分子同士が直接隣接した時に最も安定になり、結果としてゲスト分子は水を排除して凝集し、水と油が分離するように、メタンもあぶくとなって水から抜け出してしまうだろう。実際のハイドレートの構造では、水の单分子膜とも言えるケージ構造が、ゲスト分子をひとつずつくるんだナノスケールの泡のような構造になっている。ゲスト分子同士が接するよりも、水の单分子膜が介在したほうが安定になるからこそ、ハイドレートが形成されるのであり、一般的な疎水性相互作用(疎溶媒性相互作用)とは仕掛けが異なる。{Matsumoto:2010dc}

ハイドレートの立体構造を見ると、目につくのは水の作る多面体のケージ構造である。ハイドレート構造の骨格を作っているのは水であり、ゲスト分子はその名の通り、水が作った構造のなかに居候しているように見えるが、はたしてほんとうにそうなのだろうか。

ムービー 1.2 水和メタンの周囲の水の確率分布



メタン四分子を、互いの距離が7Å(メタンハイドレートの中でのケージ間距離に相当)になるように、水中に配置した場合の、周囲の水の密度分布。温度はこの分子モデルの融点(TIP4P/ICE, 268 K)より2 K上だが、水がケージの形に自発的に「凍る」。

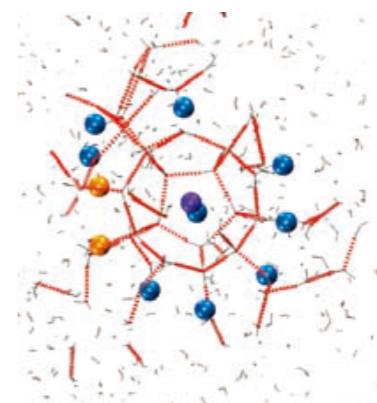
ハイドレートの構造は、図で見てもよくわからないぐらい複雑である。試しに分子模型で、水分子をつないでこのケージ構造を組み立てようとしても、格子の対称性や、ケージの隣接関係がしっかり頭にはいっていないと、たいてい間違った順序でケ

ージをつないでしまうだろう。これは、ハイドレートの単位格子がかなり大きいからだ。例えばII型ハイドレートの場合、単位格子のなかに、水が136個、ゲスト分子が24個も含まれている。

しかし、これをケージの集まった構造ととらえると、構造がかなりわかりやすくなる。例えば、12面体ケージの場合、1つのゲスト分子が、20分子の水が作る正12面体にとりこまれている。水は正12面体の各頂点に、そして水同士をつなぐ水素結合は、正12面体の辺に対応する。そして、正12面体の1つの面の両側には、ゲスト分子が1つずつ配置されており、12面体ケージであれば、12枚の面の外側には、12分子のゲストが配置され、それらのゲストもまた多面体(12面体とは限らない)に囲まれている。ハイドレートの構造には、水が形作る5角形と6角形がたくさん見付かるが、それらすべての面の両側には、必ずゲスト分子が1つずつ存在するのである。

メタンハイドレートの核生成シミュレーションにおける、最初の核の構造。球はメタン分子を表し、棒は水素結合を表してい

る。ケージを作る水、さらのその外から面を押えるメタン分子がよくわかる。{Walsh:2009gg}



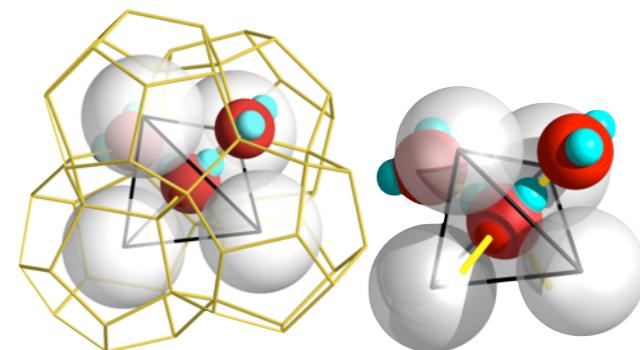
1つのケージにはゲスト分子が1つ含まれていて、1つの面は2つのケージに共有され、1つの辺は3つのケージに、1つの頂点は4つのケージにそれぞれ共有されている。蛇足だが、面と面のなす角度はいつもほぼ120度、辺と辺のなす角度はいつもほぼ109.5度である。これらは、泡(foam)の基本的な構成規則である、Plateauの法則そのものである。{Ball:2011vg}ハイドレートの構造が泡の構造に似ているのも当然である。

正四面体と正八面体

すべての頂点が、4つのケージに共有されているということは、つまり1つの水分子には、必ず4つのゲスト分子が配位しているということだ。隣接するゲスト同士を線でつなぐと、四面体を描くことができ、その重心位置には、水が必ず1分子存在する。逆に、水分子から周囲をみわたすと、4つのゲスト分子が視界を覆うように水分子のすぐ横に必ず存在するので、水はそれら4分子がない方向(四面体を構成する4つの三角面の重心方向)に水素結合を伸ばさざるをえない。四面体の双対構造(面の重心同士をつないでできる構造)もまた四面体なので、水分子はうまいぐあいにゲスト分子をさけつつ、自身の好む正四面体ネットワーク構造を維持することができる。水が四面体型ネットワーク構造になろうとするのを、ゲスト分子がさまたげないから、両者が共存して固溶体を作れるとも言える。

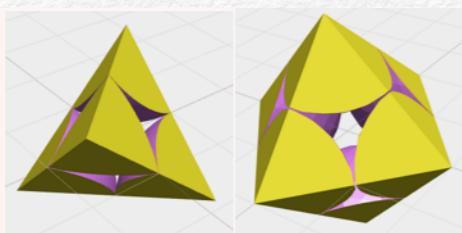
4つのケージに囲まれ、四面体の頂点をなす4つのメタン分子(白い球)と、それに囲まれた水分子の位置。ここでは分子の混み合いを表現するため、分子の大きさは実寸の比率に近づけた。黄

色は水分子同士をつなぐ水素結合を表す。3つのメタン分子の間を水素結合が貫通する。



ところで、球を正四面体に配置すると、充填率を最も高くすることができます。最密充填構造と呼ばれる、面心立方格子や六方格子では、球は正四面体もしくは正八面体型に充填されており、正四面体と正八面体の存在比は正確に2:1、充填率は74%である。

正四面体と正八面体は、どちらも最密充填構造を構成しているが、実際どちらも同じ密度と言えるだろうか? 例えば面心立方格子の充填率は、立方体の体積と、それに切りとられる球の体積の比率から計算できる。同じように、正四面体の充填率も、四面体の体積に対する、四面体の頂点を中心とする4つの球が四面体によって切りとられる体積で求められる。正四面体の充填率を求めてみよう。



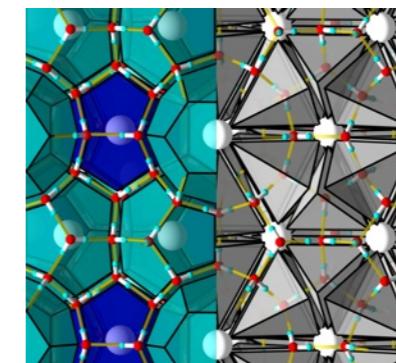
四面体のみで空間充填

さて、ハイドレートのゲスト分子は、水分子の周囲に四面体型に配位していると上で書いた。では、ハイドレートのゲスト分子の配置は、面心立方格子などの最密充填構造になっているのだろうか？

答は否である。最密充填構造には八面体配置も不可欠だが、もしゲスト分子が八面体配置になると、八面体の内部の空間は、水1分子が入るには大きくなりすぎるし、正四面体ネットワーク構造を維持することができなくなってしまうからだ。ゲスト分子は、水分子と共生できる正四面体配置だけを好み、正八面体にはなりえない。そのため、最密充填構造になることもない。

実際、メタンの過飽和水溶液のシミュレーションを行うと、水に溶けたメタンが水分子を囲んで四面体配置になっているのは頻繁に見付かるが、メタンの正八面体配置はほとんどみつからない。また、I型およびII型ハイドレートの結晶構造は、やや歪んだ四面体のみで埋めつくされていることが確認できる。

水分子の隣接関係(水素結合)に基いて描いた多面体(左)と、ゲスト分子の隣接関係に基いて描いた四面体(右)。



Frank-Kasper相

高校や大学の化学の講義の中では、せいぜい面心立方格子の構造や充填率は教わっても、四面体だけで構成される結晶があることは習わない。そのため、ハイドレートの超複雑な結晶構造の中で、ゲストが四面体配置になっているということがわかつても、「ふーんそういうものか」という以上深く考えなかつた。

ところが、物理学会でまったく別の研究(過冷却液体中の局所構造の解析)の話をポスター発表している時に、聞きにきてくれた某先生から、Frank-Kasper構造という耳なれない名前を耳にした。それを聞いた当時はまだハイドレートの研究をはじめていない時期だったため、メモはしたものの、そのまま聞き流してしまっていたのだが、ある時どういうわけかその言葉が気になり、ネットで調べてみたところ、なんとFrank-Kasper構造とは四面体配置だけでうめつくされた合金結晶構造のことであることを知った。ここで突然、全く関係がないと思っていた2つの情報が結びついたのである。

さらに、FrankとKasperの論文とその後の研究を調べたところ、Frank-Kasper構造は金属や合金の構造としては良く知られていること、その構造には少なくとも24種類のバリエーションがあること、その中には、I型とII型ハイドレートのゲスト配置と全く同じものが含まれていること、さらにFrankとKasper自身がそのことに言及し、将来はI型とII型以外の多様なハイドレートの構造が発見されるだろうと予言していることを知った。

{Frank:1959tw}

FrankとKasperがこの論文を書いた当時、確かにハイドレートの構造はI型とII型の2種類しか知られていなかったのだが、それから50年たった今でも、ハイドレートの結晶構造のバリエーションが増えたという話は聞かないし、現在ハイドレートの研究を行っている人に聞いても、ゲストサイズによってI型とII型のどちらかになることは定説となってしまっていることを知った。今や、ハイドレートの研究をしている人で、FrankとKasperの論文を知らないほうが多いと思う。ほかの結晶構造の可能性はどこにいったしまったのか。

本を調べたり、ほかの人に聞いてみると、FrankとKasperの予言は50年来の未解決問題らしいことがわかつってきた。合金の場合には、金属の配合比を変えることで、結晶構造を変えられる。同じように、ハイドレートの場合には、ゲスト分子の大きさを2種類、3種類と増やしていくと、未発見の結晶構造を作れるのではないか、という目論見のもと、多成分ガスハイドレートの自由エネルギー計算に足を踏みいれることになった。

Frank-Kasper構造 は、単に四面体型パッキングで埋めつくされた構造であるというだけでなく、いくつかの制約条件がある。

上述の通り、球を正四面体に配置すると最も密度が高くなるが、正四面体だけで空間を埋めようとすると、すこし隙間のあいた双五角錐、そしてさらに四面体をくっつけていくと、かなり隙間のあいた正20面体ができ、四面体をくっつければくっけるほどすきまのひろがりがひどくなる。

四面体をすこし変形させて双五角錐を閉じるようにするだけでは、このすきまが広くなる傾向をごまかすことはできない。そこで、四面体を6つくっつけてできる、双六角錐を混ぜこむのである。



少しすきまができるがちな双五角錐と、すこしきゅうくつな双六角錐を適切に並べると、結晶のような周期的な構造を組みたてられる。この構造のことをFrank-Kasper構造と呼ぶ。

Frank-Kasper構造では、すべての原子は、12、14、15、16配位のいずれかになっていて、どの配位でも、ある原子と、その周囲の12~16個の原子が作る四面体は、双五角錐か双六角錐になっている。



ある原子と、その周囲の原子が作る四面体は、双五角錐か双六角錐になっている、ということは、周囲の原子の位置を頂点とする多面体は、三角形だけで構成されていて、しかも一つの頂点を共有する三角形の数は5か6に限られる、ということである。

オイラーの式を使い、頂点が11個以下、あるいは13個持つ多面体では、上の条件を満たせないことを示せ。

ハイドレートの安定性を計算してみる

ガスハイドレートの安定性を見積る標準的な理論として、van der Waals and Platteeuw (vdWP)の理論(1959)がある.{Waals: 1958ht} これは、次の3つの仮定をおき、ガスハイドレートの大分配関数をシンプルな形で表現する。

仮定1: 異なるケージに含まれるゲスト分子は独立である。

仮定2: ゲスト分子はホスト格子の振動に影響を与えない。

仮定3: 各ケージはたかだか1分子のゲストを内包する。

このうち、仮定3は外しても以下の議論に影響を与えないが、ここでは簡単のため、各ケージには最大でも1分子しか入らず、またゲスト分子は1成分で単原子分子として式を展開する。1つのケージを複数の分子が占有する(多重占有)場合、多原子分子の場合、混合ガスの場合については文献に詳しいので、そちらを参照してほしい.{Tanaka:1993tv}{Tanaka:1994tp}{Tanaka: 2004il}{Koyama:2005dr}

温度Tでのガスハイドレートの大分配関数は、これにより、次のように書ける。

$$\begin{aligned}\Xi &= \exp(-\beta A_w^0) \prod_k C_k(T)^{N_k} \\ &= Z_0 \Xi' \quad (1)\end{aligned}$$

ただし、 $\beta = 1/k_B T$ 、 k はケージの種類を表し、 N_k はケージの個数、 A_w^0 はゲストが入っていない結晶格子の自由エネルギー、 $C_k(T)$ はケージの分配関数である。水の化学ポテンシャル μ_c は、ただちに次のように書ける。

$$\begin{aligned}\mu_c &= -k_B T \frac{\partial(\ln Z_0 + \ln \Xi')}{\partial N_w} \\ &= \mu_c^0 + \Delta\mu_c \quad (2)\end{aligned}$$

ただし N_w は水の分子数、前者はホスト格子の寄与、後者はゲスト分子がケージを占有することの寄与である。ゲストがホストに影響を与えないという仮定により、ホストとゲストの寄与を明確に分離でき、それぞれ別個に計算できる。

ホスト格子の寄与とはつまり、ゲストを含まない空の結晶格子の自由エネルギーにほかならない。これは様々な計算方法があるが、例えば以下のように、調和振動子近似により、絶対零度

でのポテンシャルエネルギー u と振動の自由エネルギー $f^{(h)}$ の和で容易に計算できる。

$$\begin{aligned}\mu_c^0 &= u + f^{(h)} \\ &= u + k_B T \sum_i^{6N_w-3} \ln(2 \sinh(\beta h \nu_i / 2)) / N_w \quad (3)\end{aligned}$$

ただし、 ν_i は i 番目の規準振動の振動数、 h はプランク定数である。

ゲスト分子がケージを占有することの寄与は、次のように計算される。

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\mu_c}{k_B T} &= - \frac{\partial \ln \Xi'}{\partial N_w} \\ &= - \sum_k \alpha_k \ln c_k(T) \quad (4)\end{aligned}$$

ただし、 $\alpha_k = N_k / N_w$ は水1分子あたりの k 面体ケージの個数である。 $C_k(T)$ は k 面体ケージの分配関数で、ケージにたかだか1分子しか入らない場合には次のように書ける。

$$C_k(T) = 1 + \exp(\beta(\mu_g - f_k)) \quad (5)$$

μ_g はゲストの化学ポテンシャルで、ゲストが不溶性の单原子気體の場合には、理想気体を仮定することで圧力と温度から計算される。

$$\mu_j = -k_B T \ln \left(\left(\frac{2\pi m_j k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p_j} \right) \quad (6)$$

f_k は k 面体ケージに捉えられたゲスト分子の自由エネルギーであり、单原子分子の場合は次の積分で計算される。

$$f_k = -k_B T \ln \left[(m k_B T / 2\pi \hbar^2)^{\frac{3}{2}} \int_{V_k} \exp(-\beta w(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right] \quad (7)$$

ただし、 m は分子の質量、 $w(\mathbf{r})$ はゲスト分子と周囲の水分子の間の相互作用エネルギーで、積分はケージ内部で実行される。

記号にうめつくされて圧倒されるばかりだが、ひとつずつ、どうやって計算するかを考えいくと、案外計算可能な量であることがわかる。

まず、(6)式はたくさん記号が含まれているが、温度 T 、気体の圧力 p_j 、気体の分子質量 m_j 、それに物理定数を入れていけば、どれも事前にわかる量なので、簡単に計算できる。

(7)式は積分を含んでいて面倒だが、ケージの中でゲスト分子を少しずつうごかしながら、ゲストとホストの間の相互作用を計算し、それを積分するだけなので、これも数値的に計算はできる。

(6)式と(7)式の値から(5)式が求まり、結晶構造の情報から α_k がわかるので(4)式が求められる。(3)についてはすこし面倒な計算が必要になるが、ゲスト分子には関係のない、結晶構造にのみ依存する部分なので、一回計算しておけば良い。

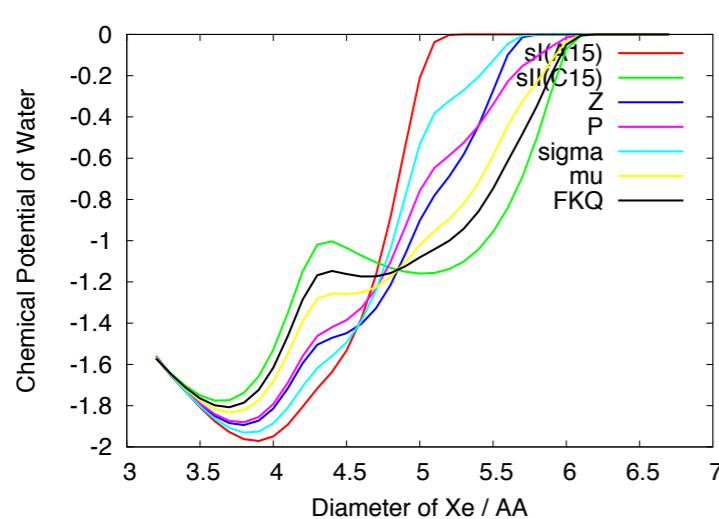
なお、ゲスト分子が液体の場合や水溶性の場合には、別の手段で式(6)の化学ポテンシャル μ_j を計算する必要がある。また、1つのケージを複数の分子が多重占有する場合や、2種類以上の混合ガスの場合、またゲスト分子が多原子分子の場合は $C_k(T)$ の詳細が違ってくる。

こんな式が、いきなり自分で書き下せるわけはないが、論文をよく調べれば、ちゃんと書いてある。僕の場合には、田中秀樹先生に助言をいただけたおかげで、こんな量が解析的な計算で(つまりシミュレーションを全く行わないで)求められることを学んだ。

とりあえず計算してみた

上の計算のなかで、 μ_c^0 は具体的な結晶の構造を手に入れる必要があるが、 $\Delta\mu_c$ のほうは、単位結晶に含まれるケージの個数と水分子数の比率だけあれば計算できる。そこで、まずとっかかりに、ということで、いろんなサイズのゲスト分子について、Frank-Kasper構造の $\Delta\mu_c$ を計算して比較してみることにした。つまり、ある特別なサイズのゲスト分子をもってくれば、もしかしたらI型やII型以外の結晶でも安定になるかもしれない、と考えたわけだ。

そして得られた、ゲスト分子に対する $\Delta\mu_c$ のグラフが次の図。



ZとかPとか書いてあるのは、Frank-Kasper結晶構造の名称である。この図によれば、ゲスト分子サイズが小さければI型に、大きければII型になる、というよく知られた関係を示しているが、中間的なゲスト分子サイズではZ構造という新しい結晶構造が安定になることを示唆している。(あとで、ほかのファクターも加味するとZ構造は安定になれないことが判明したのだが)

しかし、注目すべきなのはそこではない。

例えば最も安定な構造(グラフの束の一番下の曲線)が青から緑にいれかわるところで、もしかしたら黒や黄色がほんのわずかの幅で安定になるかもしれない、ように見える。ゲスト分子サイズの幅を非常に精密に制御しないと出現しないため、いままで見逃がされていた結晶構造があるのかもしれない、と色めきたった。そして、このグラフの交わる部分を拡大してみたのだ。

ところが。いくら拡大しても、青と緑の交わる同じ点で、黒と黄色も交わっているようにしかみえない。

これはおかしい。なにかがおかしい。全然違う結晶構造をもつてきて、その自由エネルギー計算をして、(確かに $\Delta\mu_c$ しかまだ計算していないので、完全な計算ではないが)4つの結晶構造が全く同一の自由エネルギー値をとるというのは絶対におかしい。

こういう時、最初に疑うのは、自分のプログラムである。しかし、ゲストサイズによってI型かII型が安定になるという傾向はうまく再現できているので、それ以外の結晶構造だけが計算がおかしいということも考えにくい。

解析的な計算で厳密に同じ値をとることは、偶然ではなく必然である。これら4つの構造の $\Delta\mu_c$ が等しくなるような、しきい値があるにちがいない。そこで、もう一度式にもどって検討してみる。

$\Delta\mu_c$ は式(4)で表され、その中身は、ケージの種類(12面体～16面体)に依存した C_k の対数という量と、ある結晶構造にそれらのケージがいくつ含まれているかを示す α_k という量からなる線形和の形になっている。このうち、 C_k は、ゲストのケージの形だけで決まる量なので、結晶の構造には関係ない。(例えば12面

体ケージは、どの結晶構造でも形も大きさもほぼ同一)そうなると、実質的には結晶ごとの違いを反映するのは、 α_k である。 α_k に何か規則性があると、自由エネルギーが偶然一致する可能性があるのかもしれない。

論文で調べるにしても、クラスレートハイドレートは2つの結晶構造以外はとらないと広く信じられているので、 α_k の規則性を検討した研究などあるはずがない。しかし、Frank-Kasper構造はもともとは合金の構造なのだから、合金の論文をさがせば、 α_k の規則性について、何かヒントが得られるかもしれない、と考え、合金の論文を読みあさりはじめた。

するとあったのだ。1970年台にウクライナの研究者YarmolyukとKripyakevichが、Frank-Kasper結晶構造のケージの構成比に関する経験則を見付けていた。彼らの主張はこうである。

「Frank-Kasper構造には基本となる結晶構造が3種類ある。それはA15構造、C15構造、Z構造である。ほかの結晶構造における、12、14、15、16配位原子の比率は、これら3種類の結晶構造のそれぞれの比率の線形和で表せる」{Yarmolyuk:1974ta}

わかり易い例で説明しよう。A15構造、C15構造とは、それぞれI型、II型ハイドレートのゲスト分子の配列のことであり、Z構造とは、HS-I型と呼ばれるハイドレートのゲスト分子の配列のことである。A15、C15、Z構造の単位結晶の中の、12～16配位原子の存在比率はそれぞれ下の表の通りである。

	12配位	14配位	15配位	16配位
A15	1	3	0	0
C15	2	0	0	1
Z	3	2	2	0
σ	5	8	2	0

これらの数字は、I型、II型、そしてHS-I型ハイドレートにおけるケージの比率とともに同じであることを覚えておいてほしい。これらとは別のFrank-Kasper型結晶構造、例えば σ 構造の場合には、12、14、15、16配位の原子の比率は5:8:2:0だが、この数字は、A15の比率を2倍し、Zの値を加えると得られる。このように、3基本構造以外のFrank-Kasper構造は、どんな構造であれこれら3基本構造の「混合」構造とみなせる、というのがYarmolyukとKripyakevichの発見だった。

のことと、クラスレートハイドレートの自由エネルギーがどう結びつくのか。まず、上の表はケージの個数の比率であり、ケージに含まれるゲスト分子の比率だけをあらわしているが、ケージを構成している水分子については何も教えてくれない。しかし、トポロジー的な考察から、水分子数の比率も判明した。例えば、12配位のゲスト分子は、12面体ケージにとりこまれていて、12面体ケージは20分子の水できている。同じように、14、15、16配位のゲスト分子は、14、15、16面体ケージにとりこまれ、それらはそれぞれ24、26、28分子の水できている。一方、1つの水分子は、必ず4つのゲスト分子に挟まれる位置にある、つまり4つのケージに共有されている。ということは、あるFrank-Kasper結晶構造Aの12、14、15、16面体ケージの個数 $N_{12} \sim N_{16}$ と、水分子の個数 N_w には次の関係がなければならない。

$$20N_{12}^{(A)} + 24N_{14}^{(A)} + 26N_{15}^{(A)} + 28N_{16}^{(A)} = 4N_w^{(A)} \quad (9)$$

一方、Yarmolyuk-Kripyakevichの経験則によれば、結晶構造Aのケージの個数は、3基本構造のケージ個数の線形和で書ける。

$$N_k^{(A)} = pN_k^{(\text{CS:I})} + qN_k^{(\text{CS:II})} + rN_k^{(\text{HS:I})} \quad (10)$$

ということは、結晶構造Aの水分子の個数 $N_w(A)$ もまた、3基本構造の水分子の個数の線形和で書けるということである。

$$N_w^{(A)} = pN_w^{(\text{CS:I})} + qN_w^{(\text{CS:II})} + rN_w^{(\text{HS:I})} \quad (11)$$

これらを組み合わせると、Frank-Kasper型クラスレートハイドレート構造Aのケージ個数について、次の式が導かれる。

$$\frac{N_k^{(A)}}{N_w^{(A)}} = x^{(A)} \frac{N_k^{(\text{CS:I})}}{N_w^{(\text{CS:I})}} + y^{(A)} \frac{N_k^{(\text{CS:II})}}{N_w^{(\text{CS:II})}} + z^{(A)} \frac{N_k^{(\text{HS:I})}}{N_w^{(\text{HS:I})}} \quad (12)$$

式(4)で導入した記号を使えば、次のようになる。

$$\alpha_k^{(A)} = x^{(A)}\alpha_k^{(\text{CS:I})} + y^{(A)}\alpha_k^{(\text{CS:II})} + z^{(A)}\alpha_k^{(\text{HS:I})} \quad (13)$$

ただし、 $x^{(A)}$ は次のように定義される、構造に固有の定数である。

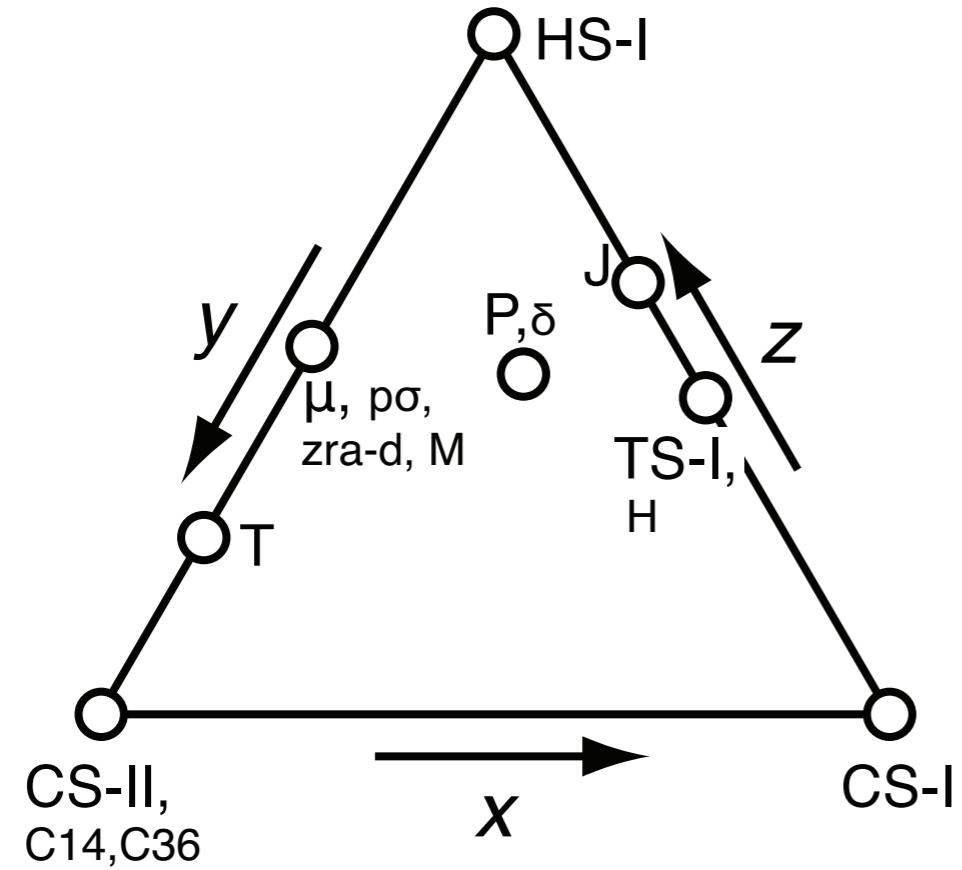
$$\begin{aligned} x^{(A)} &= \frac{pN_w^{(\text{CS:I})}}{pN_w^{(\text{CS:I})} + qN_w^{(\text{CS:II})} + rN_w^{(\text{HS:I})}} \\ &= \frac{pN_w^{(\text{CS:I})}}{N_w^{(A)}} \end{aligned} \quad (14)$$

$y^{(A)}$ 、 $z^{(A)}$ も同様に定義される。 $x^{(A)}$ 、 $y^{(A)}$ 、 $z^{(A)}$ は、構造Aが、3基本構造CS-I、CS-II、HS-Iをどのような比率で混合した構造であるかを示す、ケージ構成比である。これらの間には、明らかに次の関係が成り立つ。

$$x^{(A)} + y^{(A)} + z^{(A)} = 1 \quad (15)$$

ただし、 $0 \leq \{x^{(A)}, y^{(A)}, z^{(A)}\} \leq 1$ である。

式(15)は、任意の構造Aのケージの構成比が、3つの基本構造の比例配分で表されることを示している。これを図で表すと、次のように描ける。μやJやHといった記号はすべて、Frank-Kasper相の名前で、○の位置が x 、 y 、 z の値を表現する。

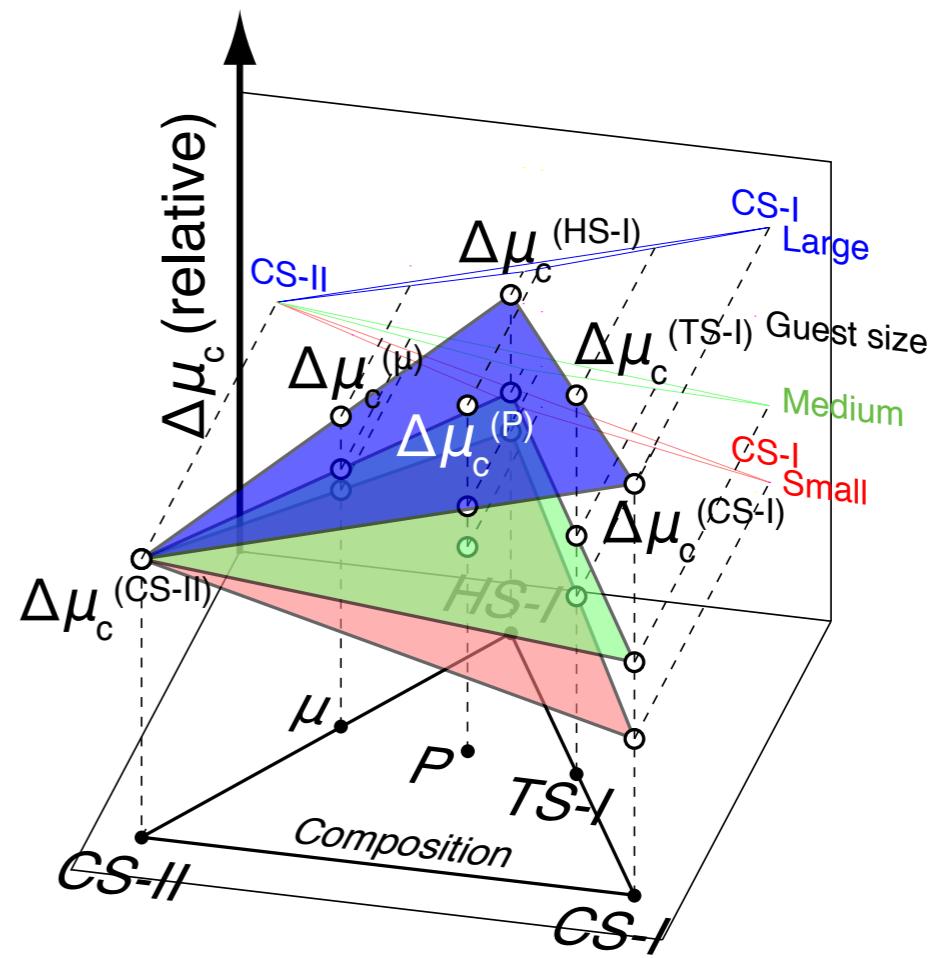


おわかりだろうか。式13は、ある結晶構造Aの α_k が、3基本結晶構造の α_k の線形和(係数の和が1になる条件(15)があるので、単なる線形和ではなく比例配分)で書ける、と言っている。そして、式4によれば、化学ポテンシャル $\Delta\mu_c$ も、 α_k の線形和で書ける。ということは、ある結晶構造Aの化学ポテンシャル $\Delta\mu_c$ もま

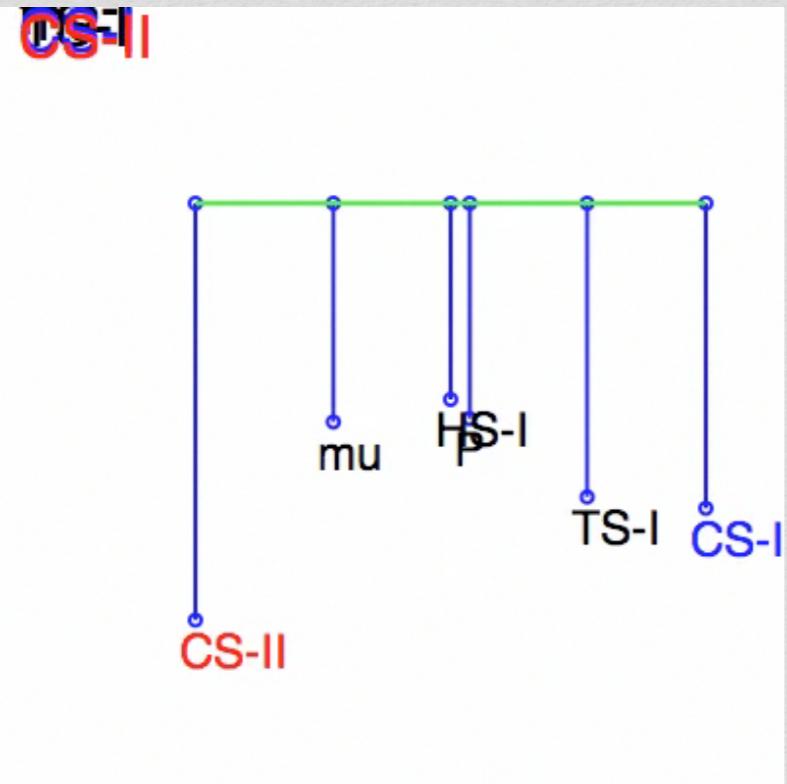
た、3基本構造の化学ポテンシャルの線形和で書ける、ということになる。{Matsumoto:2011uy}

$$\Delta\mu_c^{(A)} = x^{(A)}\Delta\mu_c^{(CS:I)} + y^{(A)}\Delta\mu_c^{(CS:II)} + z^{(A)}\Delta\mu_c^{(HS:I)} \quad (16)$$

式(16)によれば、任意の構造Aの $\Delta\mu_c$ は、3つの基本構造の $\Delta\mu_c$ の比例配分で表される。これは、下の図のように、すべての構造の $\Delta\mu_c$ が单一の平面上にのっていて、独立に高さを変えられないことを意味している。底面にあるのは、1つ前の三角形図である。



ムービー 1.3 結晶構造の安定性が運動して変化する



三角形が $\Delta\mu_c$ を、そこから垂れる垂線の長さが μ_{c0} を表し、垂線の先端の○の高さが、各結晶構造の安定性を表す。ゲスト分子を変えたり、混合比を変えたり、圧力を変えたりすると、上の三角形の傾きが変化するが、どのように傾けても、一番下に来られない○が多数ある。

ケージの比率がI型とHS-I型の中間であるようなハイドレート結晶構造の化学ポテンシャルの値は、I型とHS-I型の化学ポテンシャルの中間になってしまう仕掛けがあったのである。

これは幸運でもあり不幸でもある。幸運なのは、この先どんなFrank-Kasper構造が発見されても、その構造がYarmolyuk-Kripyakevichの規則に従う限り、化学ポテンシャルは既知の構造の内挿で簡単に計算できる、ということ。不幸なのは、この先どんな構造が発見されても、3基本構造の中間的な値しかとらないので、新たに安定構造が発見される可能性がほとんどなくなってしまった、ということである。FrankとKasperの予言以来、50年たってもクラスレートハイドレートの新しい結晶構造がほとんど見付からないのは、このことが原因である。多様な結晶構造があるといつても、それらは3結晶構造の混合構造にすぎないので、自由エネルギーも中間的な値にならざるをえず、突出して安定な構造が出現する余地がほとんどないのだ。

では、ゲスト分子を1種類ではなく2種類、3種類に増やすとどうなるか。これも実は望み薄である。ゲスト分子の種類を増やすことは、式(4)の C_k の計算を複雑にするだけで、他の部分に

影響を及ぼさない。つまり、 $\Delta\mu_c$ が平面に乗る、という挙動を
変えるのには役立たないのである。

しかし、知識が整理できたのは良いことである。やみくもに新たな安定相を発見しようとして、いろんなガスを手当たり次第に混ぜる実験はもう考える必要がなくなった。安定相が見付からないのであれば、そんなアイディアはさっさと捨て、準安定相(最安定ではない相)をいかに実現するか、という問題に切りかえてしまえばいいのだ。Frank-Kasper相の仲間には、準結晶(通常の結晶ではありえない対称性を持つ固体、五回対称性など)も見付かっている。Frank-Kasper相のクラスレートハイドレートの自由エネルギーは、どんな構造であってもここで議論した方法で計算できる。最安定にならないにしても、準安定なクラスレートハイドレートの自由エネルギーを、限りなく安定相のそれに近付けるようなゲスト分子を選ぶことで、もしかしたら準結晶なクラスレートハイドレートも作れるかもしれない。

Ball:2011vg

Ball, P. Shapes. (Oxford University Press, 2011).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Bernal:1933kw

Bernal, J. D. & Fowler, R. H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *The Journal of Chemical Physics* 1, 515 (1933).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Dijkstra法

グラフ上の2点間の距離を高速で求めるアルゴリズム。→[Dijkstraのアルゴリズム](#)

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Downs:1989tv

Downs, G. M., Gillet, V. J., Holliday, J. D. & Lynch, M. F. Review of ring perception algorithms for chemical graphs. *Journal of chemical information and computer sciences* 29, 172–187 (1989).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Frank-Kasper構造

A Frank-Kasper structure is a 3-periodic tiling of the Euclidean space E^3 by tetrahedra such that the vertex figure of any vertex belongs to four specified patterns with, respectively, 20, 24, 26 and 28 faces.

関連用語

Frank:1959tw、Matsumoto:2011uy、Yarmolyuk:1974ta

索引

用語を検索

Frank:1959tw

Frank, F. C. & Kasper, J. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Cryst* 12, 483–499 (1959).

関連用語

Frank-Kasper構造、Matsumoto:2011uy

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Gordon:1992ub

Gordon, C., Webb, D. L. & Wolpert, S. One cannot hear the shape of a drum. Bulletin of the American Mathematical ... (1992).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Grishina:2004jf

Grishina, N. & Buch, V. Structure and dynamics of orientational defects in ice I. The Journal of Chemical Physics 120, 5217 (2004).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

HeadGordon:1993wi

Head-Gordon, T. & Stillinger, F. H. An orientational perturbation theory for pure liquid water. *Journal of Chemical Physics* 98, 3313–3327 (1993).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

Homodromic Cycle

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipisicing elit, sed do eiusmod tempor incididunt ut labore et dolore magna aliqua. Ut enim ad minim veniam, quis nostrud exercitation ullamco laboris nisi ut aliquip ex ea commodo consequat.

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Kac:1966wo

Kac, M. Can one hear the shape of a drum? American Mathematical Monthly (1966).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Koyama:2005dr

Koyama, Y., Tanaka, H. & Koga, K. On the thermodynamic stability and structural transition of clathrate hydrates. *J. Chem. Phys.* 122, 074503 (2005).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Luzar:1996vc

Luzar, A. & Chandler, D. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature* 379, 55–57 (1996).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

Matsumoto:1996ht

Matsumoto, M. & Ohmine, I. A new approach to the dynamics of hydrogen bond network in liquid water. *The Journal of Chemical Physics* 104, 2705–2712 (1996).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義～ベイズ決定理論
チャプタ 1 - 水素結合の定義～ベイズ決定理論
チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Matsumoto:2007ue

Matsumoto, M. Relevance of hydrogen bond definitions in liquid water. *The Journal of Chemical Physics* 126, 054503 (2007).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

Matsumoto:2007uu

Matsumoto, M., Baba, A. & Ohmine, I. Topological building blocks of hydrogen bond network in water. *J. Chem. Phys.* 127, 134504 (2007).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Matsumoto:2010dc

Matsumoto, M. Four-Body Cooperativity in Hydrophobic Association of Methane. J Phys Chem Lett 1, 1552–1556 (2010).

関連用語

Matsumoto:2011uy

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Matsumoto:2011uy

Matsumoto, M. & Tanaka, H. On the structure selectivity of clathrate hydrates. The Journal of Physical Chemistry B 115, 8257–8265 (2011).

関連用語

Frank-Kasper構造、Frank:1959tw、Matsumoto:2010dc、Waals:1958ht、Yarmolyuk:1974ta

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Mochizuki:2013ct

Mochizuki, K., Matsumoto, M. & Ohmine, I. Defect pair separation as the controlling step in homogeneous ice melting. *Nature* 498, 350–354 (2013).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

Nada:2003wl

Nada, H. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of HO. *The Journal of Chemical Physics* (2003).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

N連結グラフ

n個の頂点をうまく選んで取り除くと分割されてしまう(n頂点切断)ようなグラフ。

関連用語

頂点

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Saenger:1980wl

Saenger, W. & Lindner, K. OH clusters with homodromic circular arrangement of hydrogen bonds. Angewandte Chemie International ... (1980).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

Sciortino:1990tw

Sciortino, F., Poole, P. H., Stanley, H. E. & Havlin, S. Lifetime of the bond network and gel-like anomalies in supercooled water. Phys. Rev. Lett. 64, 1686–1689 (1990).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

Stillinger:1982jb

Stillinger, F. & Weber, T. Hidden structure in liquids. Phys. Rev. A 25, 978–989 (1982).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

Tanaka:1993tv

Tanaka, H. & Kiyohara, K. On the thermodynamic stability of clathrate hydrate. I |
Browse - Journal of Chemical Physics. J. Chem. Phys. 98, 4098–4109 (1993).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Tanaka:1994tp

Tanaka, H. The thermodynamic stability of clathrate hydrate. Encaging non-spherical propane molecules. Chemical Physics Letters 220, 371–376 (1994).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Tanaka:2004il

Tanaka, H., Nakatsuka, T. & Koga, K. On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: Double occupancy of cages. *J. Chem. Phys.* 121, 5488 (2004).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Waals:1958ht

Waals, J. H. V. D. & Platteeuw, J. C. *Advances in Chemical Physics*. 2, 1–57 (John Wiley & Sons, Inc., 1958).

関連用語

Matsumoto:2011uy

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

Walsh:2009gg

Walsh, M. R., Koh, C. A., Sloan, E. D., Sum, A. K. & Wu, D. T. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth. *Science* 326, 1095–1098 (2009).

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

Weaire:1994wg

Weaire, D. & Fhelan, R. The structure of monodisperse foam. Philosophical Magazine Letters (1994).

関連用語

泡の構造

索引

用語を検索

Yarmolyuk:1974ta

Yarmolyuk, Y. P. & Kripyakevich, P. I. Sov Phys Crystallogr 19, 334–337 (1974).

関連用語

Frank-Kasper構造、Matsumoto:2011uy

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

アイスルール

Bernal-Fowler's ice rule.

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論

チャプタ 1 - 水の構造~グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造~グラフ理論

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形 ~グラフ編集距離

グラフ不变量

Graph invariant.

関連用語

正準ラベル、同型

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

グラフ理論

『「つながり方」に着目して抽象化された「点(頂点)とそれをむすぶ線(辺)」の概念がグラフであり、グラフが持つ様々な性質を探求するのがグラフ理論である。』
(Wikipedia: グラフ理論)

グラフ理論という名前は、何か別の名前に変えたほうが良いと思う。一般の人がイメージするグラフ(XY図)とは全く別のものなのに、名前が同じだと、Googleで検索する時に必ず埋もれてしまうから。

関連用語

ネットワーク理論、頂点、辺

索引

用語を検索

- チャプタ 1 - 水の科学、相転移の化学
- チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論
- チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論
- チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

スペクトル

グラフの隣接行列の固有値。

関連用語

隣接行列

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

ネットワーク理論

グラフ理論の分家にネットワーク理論という分野がある。こちらは、非常に大規模なグラフの大域構造を研究する学問なのだが、この分野の人たちもまた、ネットワーク自体の類似性にあまり興味がないらしい。graph edit distanceというキーワードで検索するとそれなりにひっかかるので、誰も研究していないというわけではないらしい。

関連用語

グラフ理論

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

パス

Path. 経路。歩道のうち、すべての頂点が異なるものをパスと呼ぶ。

関連用語

経路、歩道、路

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

モデル化

「モデルとは、対象とするシステムを簡略化して、その本質を表したもの」

(Wikipedia: モデルより引用)

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

- チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論
- チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論
- チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイス決定理論
- チャプタ 1 - 水の構造~グラフ理論
- チャプタ 1 - 水の構造~グラフ理論

ループ

Loop. 頂点 i と i をつなぐ(つまり出発点に戻ってくる)辺。

関連用語

単純グラフ、辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

環路

→循環

関連用語

循環、巡回路

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論
チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論
チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

距離

Distance. グラフ理論における距離とは、2頂点間の最短経路における辺数のこと。

関連用語

距離行列、経路、頂点、直径、辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

距離行列

Distance matrix. グラフの頂点*i*と頂点*j*の間の距離 d_{ij} を要素とする行列を、距離行列と呼ぶ。連結でない頂点の間の距離は ∞ とする。

関連用語

距離、隣接行列、連結

索引

用語を検索

経路

→パス。

関連用語

パス、距離、連結

索引

用語を検索

孤立点

次数0の頂点。

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

鎖

Chain→歩道

関連用語

頂点、辺、歩道

索引

用語を検索

次数

1つの頂点に連結する辺の本数。

関連用語

正則グラフ、頂点、辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

実験家の仕事

すでに合成化学者はみなGaussianを使いこなし、近いうちにGromacsも彼らの道具になるだろう。

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の科学、相転移の化学

循環

巡回路、環路とも呼ぶ。始点と終点が同じ頂点であるパス。

関連用語

環路、巡回路

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

巡回路

→循環

関連用語

環路、循環

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

真部分グラフ

部分グラフのうち、Gそのもの以外。

関連用語

部分グラフ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

正準ラベル

F と G が同型な場合に限り、 $f(F) = f(G)$ となるような不变量を、グラフの正準ラベルと呼ぶ。

関連用語

グラフ不变量、同型

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論
チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

正則グラフ

すべての頂点の次数がnのグラフを、n-正則グラフと呼ぶ。

関連用語

次数、頂点

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

多重辺

頂点 i から j への辺が複数ある場合、それらを多重辺と呼ぶ。

関連用語

単純グラフ、辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

単純グラフ

ループも多重辺も持たないグラフ。

関連用語

ループ、多重辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

頂点

vertex (複数形はvertices)

関連用語

N連結グラフ、グラフ理論、距離、鎖、次数、正則グラフ、直径、同型、部分グラフ、隣接
行列、連結

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

直径

Diameter. グラフの最大頂点間距離。

関連用語

距離、頂点

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

適切なオーダパラメータ

これも昔から気になっていた問題である。最近若い研究者と議論したところでは、「そんなものは(いまのところ)ない」「しかしどうする気がする」という点で合意に至った。そういう問題意識を持つ若人がいることは心強い。

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

動径分布関数

ある粒子から距離 r の球殻上での粒子密度を、全空間での粒子密度で割ったもの。

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\bar{\rho}}$$

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水素結合の定義 ~ベイズ決定理論
チャプタ 1 - 水の構造~グラフ理論
チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形 ~グラフ編集距離

同型

Isomorphic. 2つのグラフGとG'が同じ個数の頂点を持ち、同一の辺のつながりかたをしている(グラフGの頂点のラベルを書き換えることで、グラフG'に完全に重ねることができる)時、それらは同型であるという。

関連用語

グラフ不变量、正準ラベル、頂点、辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の

反証可能性

Wikipediaによれば、ある仮説が反証可能性を持つとは、その仮説が何らかの実験や観測によって反証される可能性があることを意味する。平易な意味では「どのような手段によっても間違っている事を示す方法が無い仮説は科学ではない」（科学が覆されるのは科学のみ）と説明される。

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の科学、相転移の化学

部分グラフ

Subgraph. グラフ G から、頂点と辺を抜きだして作ったグラフ。

関連用語

真部分グラフ、頂点、辺

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

編集距離

Edit distance.

関連用語

編集操作

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形～グラフ編集距離

編集操作

Edit operation.

関連用語

編集距離

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形 ~グラフ編集距離
チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形 ~グラフ編集距離
チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形 ~グラフ編集距離
チャプタ 1 - 氷の融解と配置空間の地形 ~グラフ編集距離

辺

edge

関連用語

グラフ理論、ループ、距離、鎖、次数、多重辺、同型、部分グラフ、隣接行列

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

歩道

Walk. 鎖とも呼ぶ。頂点iから頂点jまで隣接する辺をつたって(有向グラフの場合は辺の向きに沿って)たどりつける場合、その頂点と辺の系列を歩道(鎖)と呼ぶ。

関連用語

パス、鎖

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

泡の構造

実際、等しい体積の泡で作られる構造のうち、最も表面積が小さい構造は、I型ハイドレートの水素結合ネットワークと同一である。

関連用語

Weaire:1994wg

索引

用語を検索

チャプタ 1 - クラスレートハイドレートの構造選択則

無向グラフ

undirected graph

関連用語

連結

索引

用語を検索

有向辺

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipisicing elit, sed do eiusmod tempor incididunt ut labore et dolore magna aliqua. Ut enim ad minim veniam, quis nostrud exercitation ullamco laboris nisi ut aliquip ex ea commodo consequat.

関連用語

ここに関連用語をドラッグ

索引

用語を検索

隣接行列

グラフの頂点*i*と頂点*j*の間に辺 $e(i \rightarrow j)$ があれば1、なければ0となるような数 a_{ij} を要素とする行列を、隣接行列と呼ぶ。

関連用語

スペクトル、距離行列、頂点、辺

索引

用語を検索

連結

無向グラフが連結であるとは、グラフの任意の2つの頂点の間をつなぐ経路が存在することを言う。

関連用語

距離行列、経路、頂点、無向グラフ

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論

路

Trail. 歩道のうち、すべての辺が異なるものを路と呼ぶ。

関連用語

パス

索引

用語を検索

チャプタ 1 - 水の構造～グラフ理論