

水の液体構造と水溶液中の溶質—

溶媒間相互作用 (第1報)

—水の液体構造*—

佐々木克孝**

(昭和51年4月21日受理)

The Structure of Water and Solute-Solvent Interactions in Aqueous Solutions (Part 1)

—The Structure of Water—

by Katsutaka SASAKI

Thermodynamic properties were calculated based on the simple two-state model (ice-like structure and close-packed structure), which was proposed by Hall. The results obtained were fairly good in agreement with the experimental data. The same procedure was applied to liquid deuterium oxide in order to investigate the applicability of the two-state model. From the results obtained, we can conclude that the two-state model gives an adequate representation of the thermodynamic properties of liquid water.

In the constitution of the two-state theory, we had no regard for the cooperative nature of hydrogen-bond formation and breaking. The cooperative nature is one of the most important features of the structure of water. Therefore, the order-disorder theory was applied to the structure theory of water with the intention of considering that nature. We can constitute a statistical thermodynamic theory without any adjustable parameters, using the Bragg-Williams approximation. The agreements between calculated values and observed ones are good. Hydrogen-bond energy in this theory decreases continuously with increasing temperature. This aspect is a reflection of the cooperative nature of the structure of water.

1. 緒 言

水の液体構造の問題は科学の様々な分野における永年の研究課題であった。水はわれわれにとって、極めてありふれた液体であると同時に、他の通常の無極性液体の物理化学的諸性質と著しい差異を示す。

特異的諸性質の第一は、大気圧、約4°Cにおける最大密度温度(TMD)の存在である。TMDは圧力の増加と共に低温側へ移動し、約2000 kg/cm²以上の圧力では消滅する。一方、

* Bull. Chem. Soc. Japan; 42, 303 (1969); 42, 2079 (1969); 43, 3048 (1970) に一部発表。

** 北見工業大学電子工学科

水の融解熱 (約 1.44 kcal/mol) の値が昇華熱 (約 11.65 kcal/mol) の値に比して小さいことなどより、水は常温においても、なんらかの形で氷に類似した要素を含むものとされてきた。従って、何故 TMD が存在するかは、液体状態の水をなんらかの構造 (ice-like structure) と通常の液体と同様の水分子との平衡混合物と見做すことで定性的に説明されてきた。

第二は X 線回折の実験から求められた動径分布曲線の示す結果である。Morgan-Warren¹⁾ は動径分布曲線の第 1 ピークから、水の最近接分子数を求め、13°C で 4.4、83°C で 4.9 であるとした。この値は四面体配位構造をとる氷の場合の値、4 と非常に似ており、通常の無極性液体の値 (10~11) と大きく違っている。同時に、13°C において氷の値から 0.4 の偏差があることも重要である。この X 線の実験結果が今日においても基本的に正しいことは、Narten によって検証されている²⁾。

第三は誘電緩和、超音波緩和等の実験の示す結果である^{3),4),5)}。これらの結果は水の構造の life time が 10^{-11} ~ 10^{-12} sec の程度であることを示している。Frank-Wen⁶⁾ はこの極めて寿命の短い構造を flickering cluster と呼んだ。更に、Frank⁷⁾ は水素結合自体が協同現象的に生成、消滅を繰り返すため flickering な特徴が出現すると指摘した。従って、想定される ice-like な構造は直接的に普通の固体状の氷に対応するものでないことは明白である。

上記の如き特異性を考慮に入れた上で、水の熱力学的諸性質を説明するために、数多くのモデルや理論が提案されてきた。従来提起されたモデルは、つぎの様に大きく 3 種に分類することができる。

(1) uniform-state model, (2) interstitial model, (3) multistate model

Pople⁸⁾ は水分子間の水素結合が温度上昇に伴い切断されずに歪みを増す方向に変化すると考えた。Pople モデルによれば、水素結合エネルギーは隣接水分子間の O...O 軸と注目する水分子の O-H 結合方向の間の角度の関数として連続的に変化する。このモデルには水素結合を持たない単分子状の水分子は存在しない。従って、uniform-state model と呼ばれる。Harris-Alder⁹⁾ は Pople モデルに基づき、水の誘電的性質の説明に成功した。分光学の実験結果の立場から、単分子状の水分子は存在しないとして、このモデルを支持する人々も多い^{10)~12)}。

Interstitial model は、水素結合鎖でつながったすきまの多い ice-like な構造を考え、温度の上昇に伴いその構造のすきまの位置に単分子状の水分子がはまり込んでゆくと考えるモデルである。Samoilov-Nosava¹³⁾ はこのモデルを用いて水の動径分布関数の説明に成功した。Gurikov¹⁴⁾ は Samoilov 等のモデルを統計力学的に扱うことを行った。Pauling¹⁵⁾ の提唱した water hydrate model もこのモデルと同一線上のものと見做すことができる。更に付け加えて言うならば、interstitial model では水のモル容積は骨格を形成する ice-like な構造だけで決定され、すきまの位置に存在する水分子は全体積に何の寄与もしない。この点は後述の multistate model と大きく異なる点である。

multistate model は水を水素結合による会合の度合の異なる種々の分子種の平衡混合物

と見做すモデルである。Hall¹⁶⁾は水の超音波吸収の原因を説明するために、水を ice-like structure と unbonded-state の2種類の平衡混合物と考えた。Némethy-Scheraga¹⁷⁾(N-S)は Frank-Wen の flickering cluster と unbonded-monomer の平衡混合系を考え、本格的な統計力学理論を適用した。N-S理論は cluster の内部を水素結合の数の割合によって4種類の水分子に分類するものなので、5状態理論とも見ることが出来る。その後、Vand-Senior¹⁸⁾はエネルギー状態の連続的分布を考え、又 Hagler 等¹⁰⁾は cluster size の分布を考えた理論を提出している。これとは独自に、Marchi-Eyring²⁰⁾は彼等の“Significant Structure Theory”を水に適用している。一般に、multistate model による結果は実験値と良く一致するが adjustable parameter を含むことが理論的弱点とされてきた。しかし、このモデルは緩和現象などの説明に都合が良いためもあり、実験結果の解釈によく用いられる。

上に述べた3種類のいずれのモデルの場合にも、水素結合鎖で構成される何らかの ice-like な構造が共通に必要とされている。本論文では、最初に、理論に導入される parameter の数を少なくするために、ice-like な構造内部の詳細を考慮することなく、単純な2状態理論を検討する²¹⁾。つぎに、単純な2状態理論の有効性を明らかにするため、この理論を重水へ適用する²²⁾。しかし、単純な2状態理論には水の構造の主要な特徴である協同現象的性格が直接的に反映されていないという欠点がある。従って、最後に、協同現象の特徴を導入するために2状態理論に基づきながら、Order-Disorder 理論を水に適用する²³⁾。

2. 2状態理論

2-1 理論

Hall モデルに従って、液体の水を2種類の異なった状態の平衡混合系と考える。状態 I は水素結合鎖によって構成され、状態 II は単分子状の水分子であるとする。従って、状態 II に属する水分子のエネルギーレベルは、状態 I に属する水分子のエネルギーを基底状態とすれば、状態 I のそれよりも水素結合のエネルギーだけ高い(水素結合エネルギー; ϵ , $\epsilon > 0$)。各状態中にある分子は平均として一様に存在するものとする。又、状態 I 中の水分子は固体と同様に、状態 II 中では気体と同様に挙動するものと仮定する。全分子数、 N 、状態 I のモル分率、 x 、状態 II のモル分率、 $(1-x)$ とすれば、全分配関数、 Z は次式で与えられる。

$$Z = \frac{N!}{N!x!N(1-x)!} f_I^{Nz} \left[f_{II} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \right]^{N(1-x)} \quad (2, 1)$$

f_I , f_{II} は状態 I と状態 II の分子分配関数である。状態 I のモル分率、 x は熱平衡の条件で決定される。

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = 0 \quad (2, 2)$$

(2, 1) 式を (2, 2) 式へ代入する。

$$x = \frac{f_I}{f_I + f_{II} \exp(-\varepsilon/kT)} \quad (2,3)$$

(2,3) 式を (2,1) 式へ代入すると, Z は次式で表現される。

$$Z = [f_I + f_{II} \exp(-\varepsilon/kT)]^N \quad (2,4)$$

(2,4) 式より Helmholtz 自由エネルギー, F , 内部エネルギー, E , エントロピー, S , 定容比熱, C_v が計算される。

$$F = -NkT \ln \left[f_I + f_{II} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] \quad (2,5)$$

$$E = NkT^2 \frac{\frac{\partial f_I}{\partial T} + \frac{\partial f_{II}}{\partial T} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \frac{\varepsilon}{kT^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \cdot f_{II}}{f_I + f_{II} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)} \quad (2,6)$$

$$S = \frac{E-F}{T} \quad (2,7)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (2,8)$$

夫々の分子分配関数, f_I , f_{II} はつぎの様に記される。

$$f_I = \prod_{i=1}^6 \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)} \quad (2,9)$$

$$f_{II} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v_f \frac{(8\pi^2 kT)^{3/2} (\pi ABC)^{1/2}}{2h^3} \quad (2,10)$$

ν_i は状態 I の分子の translation (3 個) と libration (3 個) の振動数である。 v_f は状態 II の分子の自由容積である。 A, B, C は水分子の 3 つの慣性モーメントである。 f_I, f_{II} への分子内振動の寄与は, 1 気圧, 0~100°C の温度範囲では充分 1 に近いので無視することができる。

2-2 パラメーターの決定

計算を実行するに当り, 2 状態間のエネルギー差, ε と状態 II の自由容積, v_f が adjustable なパラメーターとして扱われる。というのは, 現段階では ε や v_f を厳密に決定する手段が無いためである。しかしながら, ε や v_f のとるべき値が物理的に意味のある値でなくてはならないことも当然である。

Smith-Lawson²⁴⁾ は音速の測定結果に基づき, ε に 2.6 kcal/mol という値を与えている。Lawson 等²⁵⁾ は熱伝導の測定から, ε を 3 kcal/mol と推定している。和田²⁶⁾ は 2.51 kcal/mol という値を使用している。筆者は実験結果との best fit を得るため, ε を 3 kcal/mol とする。この値は前述の値の範囲に対応するものである。又, ε は 0~100°C の範囲内において, 温度に依らず一定の値であると見做す。

v_f の値は, 通常多くの液体の場合, 分子 1 個当りの体積の 1% 内外とされている²⁷⁾。水の蒸発熱より計算された v_f の値は $1.1 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ である。動径分布曲線の第 2 ピークの位置

(3.1~3.2 Å) から計算された fluctuation volume の値は $2.6 \times 10^{-25} \sim 4.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であった。N-S 理論¹⁷⁾ では $v_f = 4.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ とされている。筆者は実験結果との best fit を得るために、 $v_f = 4.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ とした。

分子間振動の振動数, ν_i の正確な assignment は未だ確定していない。Walrafen²⁸⁾ は 3 個の translational vibration は同一で 200 cm^{-1} , 3 個の libration は $500, 650, 750 \text{ cm}^{-1}$ と assign している。我々は、この段階では詳細な assignment をせず、赤外分光やラマン分光の data を参照しつつ、夫々のモードに平均的な値を assign する^{29),30)}。用いる値は、3 個の translational mode には 210 cm^{-1} , 3 個の librational mode には 500 cm^{-1} である。

慣性モーメントの値は気相中の水分子の値と同一とした。 $A = 1.024 \times 10^{-40}$, $B = 1.921 \times 10^{-40}$, $C = 2.947 \times 10^{-40}$ 。

表1 熱力学諸変数
Table 1. Thermodynamic Variables.

Temp. (°C)	$F_{\text{cal.}}$ (kcal/mol)	$F_{\text{obs.}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{cal.}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{obs.}}$ (kcal/mol)	$S_{\text{cal.}}$ (cal/deg·mol)	$S_{\text{obs.}}$ (cal/deg·mol)	$C_{v,\text{cal.}}$ (cal/deg·mol)	$C_{v,\text{obs.}}$ (cal/deg·mol)
0	-1.06	-1.20	3.04	2.75	15.0	14.5	19.1	18.1
10	-1.28	-1.35	3.14	2.93	15.6	15.1	18.9	18.0
20	-1.44	-1.50	3.31	3.11	16.3	15.7	18.9	17.8
30	-1.61	-1.66	3.54	3.29	17.0	16.3	18.8	17.7
40	-1.78	-1.83	3.70	3.47	17.7	16.9	1.76	17.5
50	-1.97	-2.00	3.93	3.65	18.3	17.5	16.9	17.2
60	-2.15	-2.17	4.09	3.83	18.7	18.1	16.3	17.1
70	-2.35	-2.36	4.26	4.01	19.3	18.6	15.5	16.8
80	-2.54	-2.55	4.40	4.20	19.7	19.1	14.7	16.5
90	-2.74	-2.74	4.54	4.36	20.1	19.6	13.8	16.3
100	-2.94	-2.94	4.64	4.55	20.3	20.0	13.5	16.1

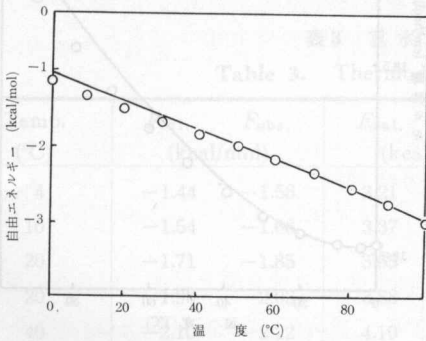


図1 水の自由エネルギー
円, 実測値; 実線, 計算値

Fig. 1. Free energy for liquid water.

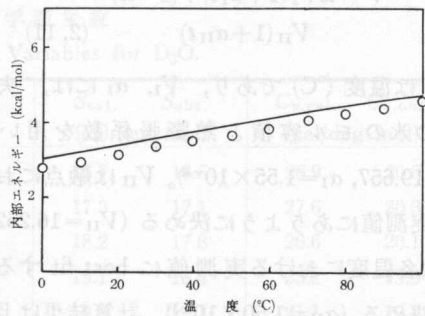


図2 水の内部エネルギー
円, 実測値; 実線, 計算値

Fig. 2. Internal energy for liquid water.

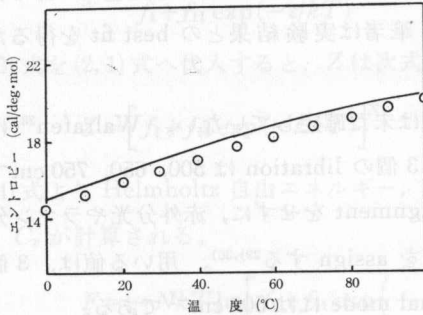


図3 水のエントロピー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 3. Entropy for liquid water.

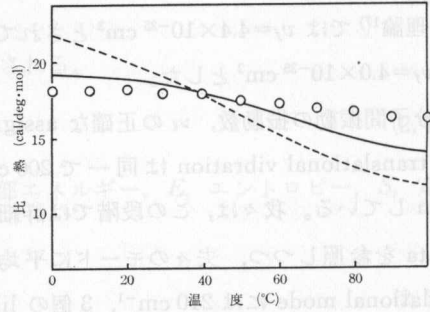


図4 水の定容比熱
円, 実測値: 実線, 計算値:
破線, N-S理論の計算値

Fig. 4. Specific heat at constant volume for liquid water.

2-3 熱力学変数の計算

上記のパラメーターの値 ($\epsilon=3.0$ kcal/mol, $v_f=4.0 \times 10^{-25}$ cm³) を用いて, 0~100°C の温度範囲で 10°C 間隔で熱力学変数の計算を行った。計算された自由エネルギー, F , 内部エネルギー, E , エントロピー, S , 比熱, C_v は表 1 にまとめられ, 図 1~図 4 に実測値と共に温度の関数として plot されている。

実測値との一致は自由エネルギーの場合は極めて良く, 内部エネルギーとエントロピーの場合はかなり良い。比熱の値は 2 階微分の演算の結果, 一致の程度は他の諸変数より幾分劣るが N-S 理論の結果よりも良好である。

2-4 水のモル容積

水のモル容積は 2 状態の夫々の体積の線形結合で表わすことができると仮定する。

$$V = xV_I(1+\alpha_I t) + (1-x)V_{II}(1+\alpha_{II} t) \quad (2, 11)$$

t は温度 (°C) であり, V_I , α_I には, 夫々 0°C の水のモル容積と熱膨張係数を用いた ($V_I=19.657$, $\alpha_I=1.55 \times 10^{-4}$)。 V_{II} は融点において, 実測値にあうように決める ($V_{II}=16.252$)。 α_{II} は各温度における実測値に best fit するようには決める ($\alpha_{II}=1.50 \times 10^{-3}$)。計算結果は図 5 に実験 data と共に温度の関数として plot されている。図 5 より, 略 4°C 付近に極小が存在する事が判る。

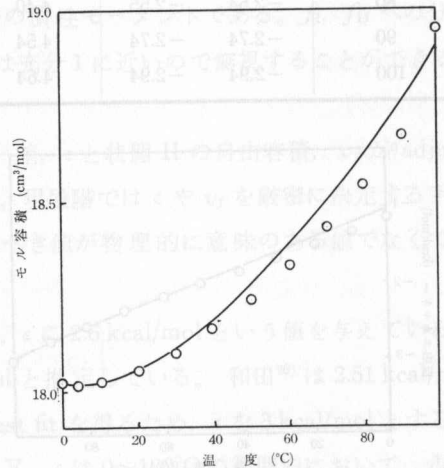


図5 水のモル容積
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 5. Molar volume of liquid water.

3. 重水の2状態理論

3-1 2状態理論の適用

2状態理論の有効性を明確にするために、2章に述べた理論を重水へ適用する。前章の場合と同様に、2状態間のエネルギー差、 ϵ と自由容積、 v_f は adjustable parameter の性格を有する。しかし、理論の一貫性を重視して、 v_f の値は水の場合と同じ値とする。その理由は、重水の分子 size、分子の形、更に分子間相互作用の基本的特徴等が水の場合と比較して殆んど変りないと考えられるためである。

重水と水の分子 size、分子の形等が同じであるということより、両者の Van der Waals 相互作用エネルギーは同一と見做すことができる。一方、昇華熱の値は水素結合エネルギーと Van der Waals 相互作用エネルギーの和と考える事ができる。従って、重水の昇華熱(約 12.08 kcal/mol)が水の昇華熱(約 11.65 kcal/mol)より大きいのは、重水分子間の水素結合エネルギーが水の場合より大きいためと考えられる。

$$\epsilon_{D_2O} - \epsilon_{H_2O} = \frac{\Delta E_{sub,D_2O}^{\dagger}}{\Delta E_{sub,H_2O}^{\dagger}} \quad (3, 1)$$

(3, 1) 式より重水の ϵ は約 3.4 kcal/mol となる。

分子間振動の振動数 assignment は赤外分光やラマン分光の data に基づき、重水と水の質量や慣性モーメントの違いを考慮する事で決定した。計算に用いられる振動数や慣性モーメントの値は表2にまとめてある。

表2 D₂Oの分子間振動数と慣性モーメント
Table 2. Intermolecular Vibrational Frequencies and Principal Moments of Inertia for D₂O.

振 動 数			
並 進	回 転		
$\nu_1 = \nu_2 = \nu_3$ 170 cm ⁻¹	ν_4 340 cm ⁻¹	ν_5 470 cm ⁻¹	ν_6 540 cm ⁻¹
慣性モーメント			
A	B	C	
1.96 × 10 ⁻⁴⁰	3.67 × 10 ⁻⁴⁰	5.63 × 10 ⁻⁴⁰	

表3 重水の熱力学諸変数

Table 3. Thermodynamic Variables for D₂O.

Temp. (°C)	$F_{cal.}$ (kcal/mol)	$F_{obs.}$ (kcal/mol)	$E_{cal.}$ (kcal/mol)	$E_{obs.}$ (kcal/mol)	$S_{cal.}$ (cal/deg·mol)	$S_{obs.}$ (cal/deg·mol)	$C_{v,cal.}$ (cal/deg·mol)	$C_{v,obs.}$ (cal/deg·mol)
4	-1.44	-1.58	3.21	3.04	16.7	16.6	28.9	20.5
10	-1.54	-1.68	3.37	3.15	17.3	17.1	27.6	20.3
20	-1.71	-1.85	3.63	3.36	18.2	17.8	26.6	20.1
20	-1.90	-2.03	3.88	3.57	19.1	18.4	23.2	19.9
40	-2.10	-2.22	4.10	3.77	19.8	19.1	21.1	19.7
50	-2.30	-2.42	4.31	3.97	20.4	19.7	18.9	19.4
60	-2.50	-2.62	4.48	4.17	21.0	20.4	17.3	19.1

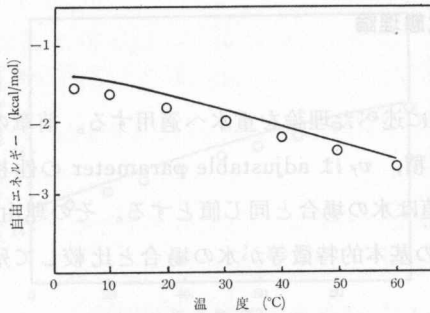


図6 重水の自由エネルギー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 6. Free energy for liquid D₂O.

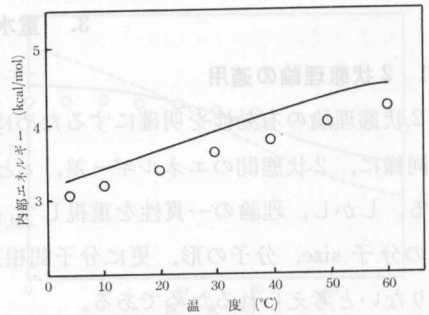


図7 重水の内部エネルギー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 7. Internal energy for liquid D₂O.

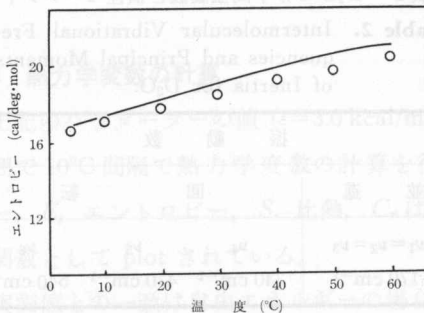


図8 重水のエントロピー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 8. Entropy for liquid D₂O.

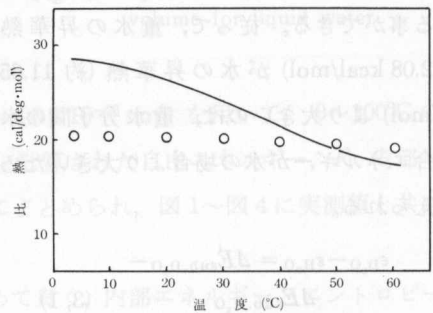


図9 重水の定容比熱
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 9. Specific heat at constant volume for liquid D₂O.

3-2 熱力学変数の計算

上に述べたパラメーターの値 ($\epsilon=3.4$ kcal/mol, $v_f=4.0 \times 10^{-25}$ cm³) を用いて, 2章と全く同様の計算を 4~60°C の温度範囲で行なった。計算結果は表3にまとめられ, 図6~図9に実測値と共に温度の関数として plot されている。図に示されている如く, 計算値と実測値の一致は比熱を除いては極めて満足すべきものである。

4. Order-Disorder 理論

4-1 理論

前章の理論には, ice-like な構造が協同現象的に生成, 消滅を繰り返すという水の構造に特有の性格が明確な形で考慮されていない弱点がある。従って, Order-Disorder 理論³¹⁾を適用することで協同現象の性格を直接的に導入し, 前章の2状態理論の改良を行う。

理論の構成に当り, 全ての水分子は体心立方格子の格子点に分布するものと仮定する。各格子点は図10に示す如く2種類の site, α , β に分類され, 水を2種類の site 上の分子の平衡

混合物と見做す。水素結合を形成する水分子は α -site を占有し、四面体配位構造をとる。水素結合を持たない単分子状の水分子は β -site を占有する。 β -site を占有する水分子は、 α -site 上の分子よりも水素結合エネルギーだけエネルギーレベルが高い。 0°K を完全秩序状態とすれば、 0°K で全水分子は α -site のみを占有する。従って、 0°K で四面体配位の完全な氷の結晶が形成されることになる。温度の上昇に伴い、 α -site の占有比率は減少し、 β -site の占有比率が増大してゆく。このことは、温度上昇に伴って ice-like な構造が破壊されることを意味する。 100°C で最終的な完全に無秩序な状態に至り、 α 、 β 両 site の占有確率は等しくなるとする。

全分配関数、 Z は次の様に表現される。

$$Z = W \cdot f_\alpha^{N_\alpha} \cdot f_\beta^{N_\beta} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (4, 1)$$

ここで、 W は combinatorial factor であり、 N_α 、 N_β は α -site、 β -site を占める分子数、 f_α 、 f_β は α -site、 β -site 上の分子分配関数、 H は pair potential energy である。 W と H は次式で定義される。

$$W = \frac{[\alpha]!}{N_\alpha!([\alpha]-N_\alpha)!} \cdot \frac{[\beta]!}{N_\beta!([\beta]-N_\beta)!} \quad (4, 2)$$

$$H = \frac{N_\alpha V_\alpha + N_\beta V_\beta}{2}, \quad N_\alpha + N_\beta = N \quad (4, 3)$$

$[\alpha]$ 、 $[\beta]$ は夫々の site の数 ($[\alpha]=[\beta]=N$)、 V_α 、 V_β は夫々の site 上の分子の potential energy、 N は全分子数である。

ここで、通常の Order-Disorder 理論の場合に行なわれるように、 N_α 、 N_β との関連で秩序度、 s を定義する。

$$N_\alpha = \frac{N(1+s)}{2}, \quad N_\beta = \frac{N(1-s)}{2} \quad (4, 4)$$

$s=1$ が完全秩序状態、 $s=0$ が完全無秩序状態である。(4, 4) 式を (4, 2) 式へ代入し、次式を得る。

$$W = \left[\frac{N!}{\left\{ \frac{N(1+s)}{2} \right\}! \left\{ \frac{N(1-s)}{2} \right\}!} \right]^2 \quad (4, 5)$$

秩序度、 s は Helmholtz 自由エネルギー、 F を s に関して極小化することで求められる。

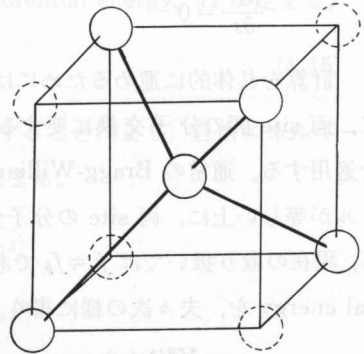


図10 体心立方格子中の α -site と β -site

実線の円、 α -site；破線の円、 β -site

Fig. 10. α and β -site in a body-centered cubic lattice.

$$\frac{\partial F}{\partial s} = 0 \quad (4,6)$$

計算を具体的に進めるためには、 V_α , V_β の s に関する依存性の知見が必要である。従って、両 site 間の分子交換に要するエネルギーと秩序度、 s の関係に Bragg-Williams の近似を適用する。通常の Bragg-Williams 近似では $s=0$ の場合、両 site 上の分子の化学ポテンシャルが等しい上に、両 site の分子分配関数が等しいとするので、 $V_{\alpha,s=0} = V_{\beta,s=0}$ である。しかし、現在の取り扱いでは $f_\alpha \neq f_\beta$ であるので、 $V_{\alpha,s=0} \neq V_{\beta,s=0}$ である。従って、両 site の potential energy を、夫々次の様に書く。

$$V_\alpha = \frac{V_\alpha^0(1+s)}{2} \quad V_\beta = \frac{V_\beta^0(1-s)}{2} \quad (4,7)$$

但し、 $V_\alpha^0 \neq V_\beta^0$ である点が通常近似と異なる。

完全な無秩序状態は沸点で実現すると仮定する。それ故、沸点において s は 0 となり、両 site 上の分子の化学ポテンシャルが等しくなる。

$$\frac{V_\alpha^0}{2} - kT_b \ln(f_\alpha)_{T=T_b} = \frac{V_\beta^0}{2} - kT_b \ln(f_\beta)_{T=T_b} \quad (4,8)$$

$$V_\alpha^0 - V_\beta^0 = -2kT_b \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right)_{T=T_b} \quad (4,9)$$

添字 b は沸点を意味する。

式 (4,3), (4,4), (4,5), (4,7), (4,9) を (4,6) 式に代入すると次式を得る。

$$\ln \frac{(1+s)}{(1-s)} = -\frac{1}{4kT} (V_\alpha^0 + V_\beta^0) s + \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_b}{T} \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right)_{T=T_b} - \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right) \right\} \quad (4,10)$$

(4,10) 式の右边第二項は、 s の減少に伴い右边第一項よりも急速に零に近づく。Bragg-Williams の近似によれば、 $T=T_b$ において (4,10) 式の左辺と右辺の勾配が等しい。従って、(4,10) 式の両辺の s についての微分係数を $T=T_b$ において等しいとすれば次式が得られる。

$$V_\alpha^0 + V_\beta^0 = -8kT_b \quad (4,11)$$

(4,9) 式と (4,11) 式より V_α^0 , V_β^0 が求まる。

$$V_\alpha^0 = -kT_b \left\{ 4 + \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right)_{T=T_b} \right\} \quad (4,12)$$

$$V_\beta^0 = -kT_b \left\{ 4 - \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right)_{T=T_b} \right\} \quad (4,13)$$

(4,11) 式を (4,10) 式へ代入すると、秩序度、 s を決定するための基本方程式が得られる。

$$\ln \frac{(1+s)}{(1-s)} = \frac{2T_b}{T} s + \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_b}{T} \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right)_{T=T_b} - \ln\left(\frac{f_\beta}{f_\alpha}\right) \right\} \quad (4,14)$$

(4, 4) 式, (4, 7) 式, (4, 12) 式を (4, 3) 式へ代入すると, pair potential energy, H が定まる。

$$H = -NkT_b(1+s^2) - \left\{ \frac{NkT_b}{2} \ln \left(\frac{f_\beta}{f_\alpha} \right)_{T=T_b} \right\} s \quad (4, 15)$$

上記の pair potential energy を分配関数の式へ適用することにより, 自由エネルギー, F , 内部エネルギー, E , エントロピー, S が次式の様に求まる。

$$F = -NkT \left\{ 2 \ln 2 - (1+s) \ln(1+s) - (1-s) \ln(1-s) \right. \\ \left. - \frac{(1+s)}{2} \ln f_\alpha - \frac{(1-s)}{2} \ln f_\beta \right\} - NkT_b(1+s^2) \\ - \left\{ \frac{NkT_b}{2} \ln \left(\frac{f_\beta}{f_\alpha} \right)_{T=T_b} \right\} s \quad (4, 16)$$

$$E = \frac{NkT^2}{2} \left(\frac{1+s}{f_\alpha} \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial T} + \frac{1-s}{f_\beta} \cdot \frac{\partial f_\beta}{\partial T} \right) \\ - NkT_b(1+s^2) - \left\{ \frac{NkT_b}{2} \ln \left(\frac{f_\beta}{f_\alpha} \right)_{T=T_b} \right\} s \quad (4, 17)$$

$$S = \frac{E-F}{T} \quad (4, 18)$$

両 site 上の分子の分子分配関数を与えるために, α -site 上の分子は前章の f_1 と同様に固体と同じと考え, β -site 上の分子は格子点に束縛された自由回転子と考える。 f_α, f_β は次式の様に記述される。

$$f_\alpha = \prod_{i=1}^6 \frac{1}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)} \quad (4, 19)$$

$$f_\beta = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \exp(-h\nu'_i/kT)} \cdot \frac{(8\pi^2kT)^{3/2}(\pi ABC)^{1/2}}{2h^3} \quad (4, 20)$$

ν_i は α -site 上の分子の分子間振動の振動数であり, ν'_i は β -site 上の分子の並進振動の振動数である。 A, B, C は 2 章と同様の慣性モーメントである。又, 分子内振動の分子分配関数への寄与は前章と同様に無視されている。

4-2 計算の進め方

(4, 12) 式, (4, 13) 式を用いて, 何の付加的仮定を行なうことなく両 site 上の分子の pair potential energy を求めることができる。両 site 上の分子のエネルギー差は次式で与えられる。

$$\varepsilon = V_\beta - V_\alpha = NkT_b \left\{ 4s + \ln \left(\frac{f_\beta}{f_\alpha} \right)_{T=T_b} \right\} \quad (4, 21)$$

(4, 21) 式より計算された ε の値は, $s=1$ で 4.33 kcal/mol, $s=0$ で 1.36 kcal/mol であった。様々な研究者によって推定された 2 状態間のエネルギー差との比較は表 4 にまとめられている。任意の温度 ($0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$) における s の値は (4, 14) 式を図 11 に示すように, グラフ的に解くことで決められた。秩序度, s の計算値は図 12 に温度の関数として plot されている。図 12

表4 状態間のエネルギー差

Table 4. Energy Difference between both Sites.

著者	エネルギー差 (kcal/mol)	文献
Némethy-Scheraga	2.64	(a)
Vand-Senior	2.8	(b)
Worley-Klotz	2.4	(c)
Walrafen	2.5	(d)
Scatchard 等	3.4	(e)
Lawson 等	3	(f)
Pauling	4.5	(g)
2章(本論文)	3.0	
4章(本論文) $s=1$	4.33	
$s=0.5$	2.85	
$s=0$	1.36	

(a) 文献17. (b) 文献36. (c) J. D. Worley and I. M. Klotz; J. Chem. Phys., 45, 2868 (1966). (d) G. E. Walrafen; J. Chem. Phys., 48, 244 (1968). (e) G. Scatchard, G. M. Kavanagh and L. B. Tincknor; J. Amer. Chem. Soc., 74, 3715 (1952). (f) 文献25. (g) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Cornell, Ithaca, New York (1960).

に見るごとく、温度についての s の挙動は協同現象的特徴を表わしている。

分子間振動の振動数 assignment は、2章よりも幾分詳細に行うことにする。即ち、translational vibration は両 site 上の分子にとって同一であるとし、 180 cm^{-1} とした。 α -site 上の分子の3個の libration は $500, 650, 750\text{ cm}^{-1}$ とした。 β -site 上の分子の慣性モーメントは、自由回転子と見做すために、前章の2状態理論の場合と同様に、気体水分子の値とした。

4-3 熱力学諸関数

図11から、グラフ的に求めた秩序度、 s の値を用いて熱力学諸関数の値を0~100°Cの温度範囲で10°C間隔で計算した。自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーの計算値は温度の関数として図13~図15にplotされ、又、表5にまとめられている。各々の図より実測値との一致は全体として満足してゆくものであることが判る。内部エネルギー、 E が高温になるに従い急激に増加する傾向を示すのは、秩序度、 s が100°Cで0以外の解を持たないと

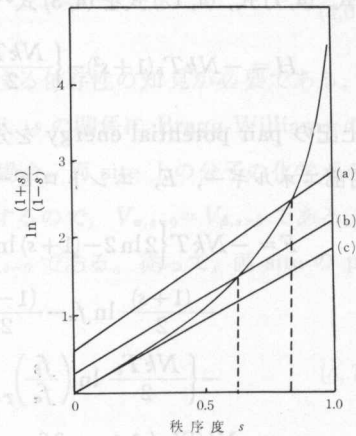


図11 平衡における秩序度の決定

曲線、 $\ln \frac{(1+s)}{(1-s)}$: 直線、 $\frac{2T_b}{T} s + \frac{1}{2} \left\{ \frac{T_b}{T} \ln \left(\frac{f_\beta}{f_\alpha} \right)_{T=T_b} - \ln \left(\frac{f_\beta}{f_\alpha} \right) \right\}$
 (a) 0°C : (b) 50°C : (c) 100°C.

Fig. 11. Determination of the magnitude of s at equilibrium.

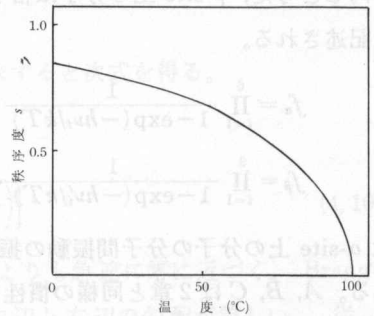


図12 秩序度の温度依存性

Fig. 12. Temperature dependence of degree of order.

表5 熱力学諸変数
Table 5. Thermodynamic Variables

Temp. (°C)	$F_{cal.}$ (kcal/mol)	$F_{obs.}$ (kcal/mol)	$E_{cal.}$ (kcal/mol)	$E_{obs.}$ (kcal/mol)	$S_{cal.}$ (cal/deg·mol)	$S_{obs.}$ (cal/deg·mol)
0	-0.91	-1.20	1.59	2.79	9.11	14.5
10	-1.00	-1.35	1.72	2.95	9.60	15.1
20	-1.10	-1.50	1.87	3.11	10.1	15.7
30	-1.14	-1.66	2.01	3.29	10.4	16.3
40	-1.29	-1.83	2.15	3.47	11.0	16.9
50	-1.41	-2.00	2.35	3.65	11.6	17.5
60	-1.49	-2.17	2.55	3.83	12.1	18.1
70	-1.64	-2.36	2.72	4.01	12.7	18.6
80	-1.77	-2.55	2.94	4.20	13.4	19.1
90	-1.91	-2.74	3.15	4.36	13.9	19.6
100	-2.05	-2.94	3.78	4.55	15.6	20.0

仮定した為、100°C 付近で s が急激に減少するためである。本章の取り扱いには、前章の2状態理論の場合のように、 ϵ や v_f が adjustable parameter として入っていないという点を考えるならば一致はかなり良いと言うことができよう。adjustable parameter が全く含まれないのが本理論の大きな特徴の一つである。又、 ϵ が温度の関数として理論的に決定されることも本理論の重要な特徴である。

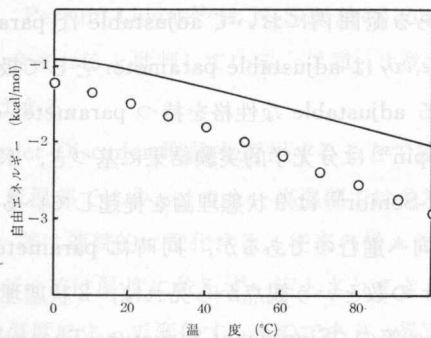


図13 水の自由エネルギー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 13. Free energy for liquid water.

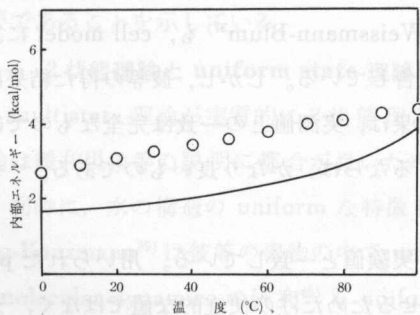


図14 水の内部エネルギー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 14. Internal energy for liquid water.

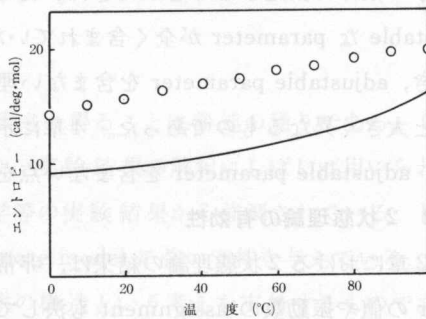


図15 水のエントロピー
円, 実測値: 実線, 計算値

Fig. 15. Entropy for liquid water.

5. 理論の検討

最近、特定の構造モデルに依拠することなく、相関関数を用いて純理論的に水の液体状態の諸性質を解明しようとする試みがいくつか為されている。Wertheim³²⁾は液体論における Percus-Yevick 方程式の解析解を剛体球の場合について与えた。Ben-Naim³³⁾は Bjerrum 型の 4 点 charge potential を仮定し、Percus-Yevick 方程式を水に適用した。しかしながら、Ben-Naim の得た結果は不満足なものであった。一面では、最近の液体論の一般的理論の発展は目覚ましいものがある²⁴⁾。しかし、水の如き特異な性質を有する液体までも説明しきる様な一般的理論の段階までは、まだ到達していないように思われる。そのような理論は、今後更に発展されるべき課題として残された問題であろう。従って、モデル理論の立場ではあるが、現段階で水の液体構造の主要な特徴を明確にしておくことが重要と思われる。

5-1 理論に含まれるパラメーター

2章、3章において、2状態間のエネルギー差、 ε と状態 II の自由容積、 v_f を物理的に意味のある範囲内において adjustable な parameter として用いた。N-S 理論¹⁷⁾においても同様に ε 、 v_f は adjustable parameter として扱われた。一般に、理論としての価値はその中に含まれる adjustable な性格を持つ parameter の数が少ない程高いと言う事ができよう。Buijs-Choppin³⁵⁾は分光学的実験結果に基づき、水の構造モデルに 3 状態理論を提案している。又、Vand-Senior³⁵⁾は 9 状態理論を提起している。状態の数を増すと、実測値との一致は改善される方向へ進むのであるが、同時に parameter の数が増えるのが欠点である。従って、parameter の数という観点から見れば、2 状態理論が他の multistate 理論よりも良いことになる。Eyring 等の "Significant Structure Theory" も恣意的 parameter が多いという批判を受けている。

4章では、秩序度、 s のみが唯一のパラメーターである。しかも、 s の値は自由エネルギー極小の条件で決定することができた。従って、4章の Order-Disorder 理論には、事実上、adjustable な parameter が全く含まれていない。Weissmann-Blum³⁷⁾も、cell model に基礎を置き、adjustable parameter を含まない理論を報告している。しかし、彼等の得た結果は実測値と大きく異なるものであった。4章に示した結果は、実測値との一致は完全なものではないが、adjustable parameter を含まない点を考慮するならば、かなり良いものである。

5-2 2 状態理論の有効性

2章における 2 状態理論の結果は、非常に良く実験値と一致している。用いられた parameter の値や振動数の assignment も決して fit させるためだけの便宜的な値ではなく、充分有意性のあるものである。しかも、ice-like な構造の詳細について、一切の考慮をほらわない全く単純なモデルであるにも拘らず、かなりの程度まで実測値を予測し得る。このことは、2 状態理論が水の熱力学的性質に対する一つの有効な表現法であることを示している。

従って、水の熱力学的性質は各状態の微細な構造の詳細にはあまり敏感ではなく、むしろ全体的な平均的特徴によって支配されていると結論することができる。それ故、事実上、multistate 理論は2状態理論によって代表され得ると言えよう。

3章においての重水への適用も、比熱、 c_p の場合を除いて、極めて満足すべきものであった。従って、2状態理論は重水に対しても基本的に有効である。又、3章で重水中の O-D...O 結合のエネルギーが水の O-H...O 結合のエネルギーより約 0.4 kcal/mol 大きいとした。そのため、重水中の ice-like 構造のモル分率は、各温度で水の場合のモル分率の約 1.03 倍となり、重水中の ice-like な構造の比率は水の場合より大きいという結果が得られた。

5-3 水の構造の協同現象的特徴

Frank-Wen⁶⁾ は水の構造を flickering cluster としている。N-S 理論¹⁷⁾ には flickering cluster model が用いられている。又、多くの研究者が水の構造の協同現象的特徴の重要性を指摘してきたにも拘らず、この協同現象的特徴を真正面から理論的に取り入れた理論は提起されていない。N-S 理論においても、結果的には ice-like な構造を固体と同様に扱っているという批判が Gurikov¹⁴⁾ によって為されている。又、Perrum-Levine³⁸⁾ は N-S 理論の combinatorial factor には幾可学的に不可能な配位までも含まれると批判している。2章、3章で用いた combinatorial factor にも同様の批判があてはまる。

4章において、2状態理論を基礎として、Order-Disorder 理論を適用することで協同現象の性格を真正面から取り入れた。秩序度、 s は低温部ではゆっくりと、高温部では急激に減少する。 s の変化に伴って、2状態間のエネルギー差は連続的に変化する。従来様々な multistate 理論では異なった状態間の分子のエネルギー差は温度に依らず一定とされてきた。しかし、ある特定の注目する水分子の周囲の状況は温度によって変化するものであり、異なった状態間の分子のエネルギー差も変化すると考えるのが妥当であろう。従って、4章の理論は注目する水分子の周囲の状況が温度と共に変化する様子を反映させつつ、水の熱力学的諸性質を説明することに成功したと言える。このことは、協同現象の性格が水の構造にとって本質的に重要であることを示している。

5-4 2状態理論と uniform state 理論

multistate 理論が実質的に2状態理論で代表され得ることは前述の通りである。2状態理論は緩和現象等の説明に都合が良いためもあり、実験結果の解釈にしばしば用いられてきた。同時に、水の構造の uniform な特徴も分光学等の実験結果から強調されている。Eisenberg-Kauzmann³⁹⁾ は彼等の書物の中で uniform-state model に強い支持を与えている。最近の molecular dynamics の研究⁴⁰⁾ も uniform な水の構造という考えを支持するものである。一方、前述のように緩和現象の説明は uniform-state model の立場では行なわれていない。

従って、2状態理論も uniform-state 理論も水の液体構造に対する部分的表現法と見做されよう。ある側面からは、水は2状態理論で表現され得るが、別の側面から見れば、uni-

form-state の立場で表現する方が妥当なことがある。現段階では、どちらか一方を断定的に排除することはできない。

Uniform-state 理論の主要な特徴は、温度の上昇に伴って水素結合が切断されることはなく、むしろ水素結合の方向が bent することにある。即ち、水素結合エネルギーが温度の連続的関数となる。4章に示した結果は、水素結合エネルギーが温度変化に伴なって連続的に変化することを示している。この意味で、Order-Disorder 理論の適用の結果、部分的にはあるが2状態理論に uniform-state model の特徴を導入することに成功したと言える。4章で用いた Bragg-Williams 近似の代わりに、更に高次の近似である Bethe 近似、あるいは Guggenheim の準化学平衡の近似等を用いて実測値との一致を改善することも可能であろう。

又、図10を見ればわかる様に、4章の2状態モデルは Samoilov 等¹³⁾の提唱した interstitial model の特徴をも包含するものである。従って、今後の発展の方向は、特定のモデルを一面的に強調するのではなく、夫々のモデルの特徴を調和させる方向で進められねばならない。

文 献

- 1) J. Morgan and B. E. Warren: J. Chem. Phys., **6**, 666 (1938).
- 2) A. H. Narten: *ibid.*, **56**, 5681 (1972).
- 3) K. S. Singwi and A. Sjölander: Phys. Rev., **119**, 863 (1960).
- 4) C. H. Collie, J. B. Hasted and D. M. Riston: Pro. Phys. Soc., **60**, 145 (1958).
- 5) M. Eigen and L. De Maeyer: Pro. Roy. Soc., **A 247**, 505 (1958).
- 6) H. S. Frank and W-Y. Wen: Discussion Fara. Soc., **24**, 133 (1957).
- 7) H. S. Frank: Pro. Roy. Soc., **A 247**, 481 (1958).
- 8) J. A. Pople: *ibid.*, **A 205**, 163 (1951).
- 9) F. E. Harris and B. J. Alder: J. Chem. Phys., **21**, 1031 (1953).
- 10) T. T. Wall and D. F. Hornig: *ibid.*, **43**, 2079 (1965).
- 11) E. U. Franck and K. Roth: Discussion Fara. Soc., **43**, 108 (1967).
- 12) M. Falk and T. A. Ford: Can. J. Chem., **44**, 1996 (1966).
- 13) O. Ya. Samoilov and T. A. Nosava: J. Stru. Chem., **6**, 798 (1965).
- 14) Yu. V. Gurikov: *ibid.*, **6**, 817 (1965), **8**, 18, 403 (1967).
- 15) L. Pauling: Science, **134**, 15 (1961).
- 16) L. Hall: Phys. Rev., **73**, 775 (1948).
- 17) G. Némethy and H. A. Scheraga: J. Chem. Phys., **36**, 3382 (1962).
- 18) V. Vand and W. A. Senior: *ibid.*, **43**, 1878 (1965).
- 19) A. T. Hagler, H. A. Scheraga and G. Némethy: J. Phys. Chem., **76**, 3229 (1972).
- 20) R. P. Marchi and H. Eyring: *ibid.*, **68**, 221 (1964).
- 21) K. Arakawa and K. Sasaki: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 303 (1969).
- 22) K. Arakawa K. Sasaki and Y. Endo: *ibid.*, **42**, 2079 (1969).
- 23) K. Arakawa and K. Sasaki: *ibid.* **43**, 3048 (1970).
- 24) A. H. Smith and A. W. Lawson: J. Chem. Phys., **22**, 351 (1954).
- 25) A. W. Lawson, R. Lowell and A. L. Jain: *ibid.*, **30**, 643 (1959).
- 26) G. Wada: Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 955 (1961).
- 27) A. Bondi: J. Phys. Chem., **58**, 929 (1954).
- 28) G. E. Walrafen: J. Chem. Phys., **47**, 114 (1967).
- 29) P. A. Giguere and K. B. Harvey: Can. J. Chem., **34**, 798 (1956).

- 30) C. H. Cartwright: Phys. Rev., **49**, 470 (1936).
 31) ラシブルック (久保・木下訳): 統計力学 (1967), 白水社.
 32) N. S. Wertheim: Phys. Rev. Letter, **10**, 321 (1963).
 33) A. Ben-Naim: J. Chem. Phys., **52**, 5531 (1970).
 34) イーゲルスタッフ (広池・守田訳): 液体論入門 (1971), 吉岡書店.
 35) K. Buijs and C. R. Choppin: J. Chem. Phys., **39**, 2035 (1963).
 36) V. Vand and W. A. Senior: *ibid.*, **43**, 1896 (1965).
 37) M. Weissmann and L. Blum: Tra. Faraday Soc., **65**, 2605 (1969).
 38) J. W. Perrum and S. Levine: Discussion Faraday Soc., **43**, (1967).
 39) D. Eisenberg and W. Kauzmann: The Structure and Properties of Water, Oxford University Press, New York (1968).
 40) A. Rahman and F. H. Stillinger: J. Chem. Phys., **55**, 3336 (1971).

by Masahiro Kosuma and Michio Suzuki

Recently, electronic engineers have become interested in using a small wavelength waves to achieve microminuturized circuits. However, boundary value problems in elastic waves in solids are generally very intricate and difficult to solve. In this paper, the finite element method is applied to the problem of wave propagation in a cylindrical rod of square cross section and compared with the experimental results of R. S. Walker with a satisfactory agreement. The finite element method is shown to play an important role in the analysis of boundary value problems in elastic waves in solids.

1. ま え が き

最近の境界値問題を解析することの困難さは、純波、横波という種別の波の存在より、その本質的な複雑さによるものと考えられ、単純な構成、境界条件を持つ系以外の実問題では、解析学的解法に代表されるような厳密解法は、ほぼ不可能であるのが普通である。そのため数値解法を行うことが重要な問題となり、計算機の発達と普及を背景にして、数値解法^{1,2)}が開発されてきたが、とくに従来、土木、建築、機械工学の分野において、長らくとけてきた有限要素法³⁾に対する関心が、最近、電子通信技術者の間でも高まり、有限要素法は適用範囲の広いことが特徴の一つになっているが、単に適用範囲の広さを判断するのは尚早であり、常に他の競合する解法とと比較して、どれ程効率がよいかといふ点をあわせて考えるべきである。そこで、ここではガイドの基本形である等方性方形断面の伝導管を例とし、とくに断面が正方形の場合を例にとり、その伝搬特性を明らかにするとともに有限要素法の適用性について議論する。

* 昭和50年読者懇話会講演会報告として発表 (1975年10月, 東京)

** 北見工業大学電子工学科

*** 北海道大学工学部電子工学科