水素結合の特集にあたって

千葉大学理学部物理 野田幸男

Yukio NODA: The Role of the Special Issue-Hydrogen Bonding

The current status of the scientific field of hydrogen bonding is overviewed, and the outline of the special issue is noted.

1. 特集の意義

物質の結合様式には、古典電磁気学で理解できるようなイオン結合やファンデルワールス力から、量子力学的な起源で起こる金属結合や共有結合があります。各々に、程度の差はあれ非常に良く理解されており、原理的にはこれらの結合形態を議論するのに問題はありせん。それ以外の結合形態として、化学の分野では古くから水素結合の存在が知られていました。「水素結合」はこの自然界では最もありふれた結合形式で、生体物質や水など我々の存在と直接関わっています。ところが、この水素結合は案外くせもので、その結合原理があまりよく分かっていないし（静電的モデルもありますが私の勉強不足かもしれない）、それ以上に現在に至るまで不可思議な現象を多く提供しています。

この特集号は、物理の立場で見た水素結合の不思議から出発し、最後はDNA/RNAにおける水素結合まで概観しようという欲張りな企画です。この特集号を読まれた日本結晶学会会員の皆様は、きっと奇異に思われたことでしょう。つまり、普通の結晶学会誌ではX線構造解析が中心で、こんなに理論の話や液体の話、あるいはNMR、ラマン散乱、中性子散乱、計算機実験などを中心とした記事は今までのスタイルからはずれていると感じることでしょう。じつは、水素結合の問題を物性という立場から考えると、どうしてもこのようなスタイルが必要となってきます。結晶学会の存在意義とも深く係わりますが、「原子レベルでの物質の構造」を多角的に知ろうというのが学会員の要望であるとする、これを満たすには結晶の回折実験のみに執着するのではなく、可能なあらゆる手段を駆使してゴールに向かうという当然あるべき姿勢で望む必要があります。この特集号では、かなり意図的に低分子の構造解析に関連する部分の話を省きました。これは、その分野が不要という分けでなく、より深く理

解するためには何が必要かに焦点をしばったためで、皆様がよく知っていることはあえて書かないという態度です。一方、生体物質の分野では水素結合の果たす役割が非常に重要と考えられているのにもかかわらず、まだまだ「構造解析」をどのようにして成功させるかの段階です。前半の物理や化学の分野では、できるだけ単純化して本質だけを議論し、そのためには特殊な物質を合成してでも単純化した系で議論して行こうとしているのに対して、生体物質の分野では実際に役立っている物質の機能と構造を何とか結び付けようとしています。中間的領域として有機物や水などの両者をつなぐ話題も取り入れました。

このように、各々の分野での話の進展度は色々違いますが、目指すものは同じはずで、物質の示す性質を原子レベルの構造から深く理解したいということだと思います。今回の「水素結合」は、物理・化学・生物という非常に広い分野の人が共通の興味の対象として議論できる結晶学会としてはうってつけの話題ではないでしょうか。この特集号で、違う分野の人が同じ問題をどのように捉えているのか、その目指す先にあるのが何かを互いに理解できれば幸いです。

2. 何が面白いのか

まず、この特集号では、水素結合で問題となっている3つの事柄の解説を最初に3題話的に並べました。つまり、(1) トンネルモデル、(2) 幾何学的効果、(3) アイスルールです。これらは、水素結合型物質の相転移を考えたときに常に重要なキーワードとなります。

歴史的には、アイスルールの重要性がまず指摘されました。これは、氷や水では、局所的に見てもH₂Oになっているという要請です。氷の結晶内では一つの酸素回りではH₄Oの四面体構造をとるが、ある瞬間においてもH₃O、H₄O、HOになるとエネルギーが高くこのような配

置をとらないという要請です。KDP と呼ばれる物質でも状況は同じで、 KH_2PO_4 という分子式に対応して、局所的には KH_2PO_4 となることを要請し、決して HPO_4 、 H_3PO_4 、 H_4PO_4 を低温構造でとらないし揺らぎとしてもその様な構造を局所的にとるとエネルギー的に損をするという考えです。アイスルールに関しては、統計力学的な観点からはすでに問題は解決されたという印象を受けますし（松下氏の解説）、実際非常に多くの場面で、低温の構造を理解するための基本原理となっています。

次に重要で不可思議なのが同位元素効果です。水素結合型誘電体の多くの物質で（もちろんすべての物質ではないが）、軽水素 H を重水素 D に置換すると相転移温度が大きく変化することが知られています。これは、強誘電体、反強誘電体、強弾性体、その他さまざまな相転移で共通にみられる現象です。この相転移温度の違いは、長いあいだ $T_c(\text{D})/T_c(\text{H})$ で議論されておおよそ $\sqrt{2}$ などといわれていましたが、最近の孤立水素結合系の研究で $T_c(\text{H}) < 0 \text{ K}$ の物質が見つかってきてからは $T_c(\text{D}) - T_c(\text{H})$ が 100 K 程度という表現に落ち着いてきたように見受けられます。この同位元素効果を説明するためのモデル（動的側面）として出てきたのがプロトントンネルモデルです。量子力学的効果と統計力学の美しさからまたたく間にすべての人が信じてしまいました。ところが、実験的にはその証拠が見つからず、現在、特に日本では、この単純な考え方に固執するのはまずいということで意見が一致してきているようです（このあたりの歴史的流れは、このモデルを出した当事者の徳永氏の解説に詳しく書かれています）。その様な流れの中に出てきたのが幾何学的効果というモデルです。これは、理論というよりは、構造解析の結果の分類学で、実験の整理から得られた結論です（詳しい解説は本特集号の市川氏の記事を読んでください）。次にもう少しこのことについて説明を加えておきます。

一般的に言って、水素結合の長さは O-D-O の方が O-H-O よりも 0.03 Å 程度長いことが知られています。また、多くの物質での構造解析から、高温相では、O-H-H-O や O-D-D-O と水素原子が 2 カ所に分裂して見えます。最近の構造解析の技術的進歩は驚異的です。大学 4 年生の卒業研究でも、水素結合中の水素や共有結合の電子が見えてあたりまえのことです（学会誌の表紙は千葉大 4 年生の作品です）。炭素についた水素など見えないほうがおかしい時代です。しかしながら、原理的な問題は常に残ります。例えば、回折実験では時間・空間平均で見ていることに注意する必要があります。水素が分裂して見えると述べましたが、逆に言うと、見えているものが、同時に 2 カ所に水素が存在しているものか時間的に 2 カ所の案定位置を飛び移っているものか原理的に区別できません。さまざまな物質で分類すると 2 カ所に見える H-

H や D-D の距離にも同じ物質の H 塩と D 塩で違いが見えます。そして重要なことは、相転移温度 T_c とこれらの構造的な量（幾何学的な量）が密接に関係していることが分かってきました。化学や物理の授業では、H は原子核に陽子が 1 つあり D では陽子と中性子がそれぞれ 1 つあること、そして、外郭電子はともに 1 つであり、化学的性質はまったく同じであると学んだはずですが、しかしながら、上に述べたように、水素結合のなかではまるで違う原子のように振舞います。トンネルモデルでは原子核の質量の差だけで物性を説明しようとしてしました。だからこそ、多に受けたわけです。しかしながら、原子核の質量差から構造の違いまで説明する必要があります。

この特集号では多くの理論の話が入っています。それでも紙面の関係から断念した理論的課題があります。一つは、幾何学的効果を理論的に出そうとした非常に初期の仕事として Matsushita and Matsubara¹⁾ の仕事があります。また、最近の話としては、水素原子の原子核と電子および酸素位置の原子を取り込んだ量子力学的な計算が Totsuji and Matsubara²⁾ により行われています。こんなあたりまえのような計算も実は多体問題でそう簡単には行えなかったし、そもそも誰も手を付けようとしなかったことです。この計算では、水素結合の描像が非常に明確になります。逆にこの特集号に取り込んだのが最近流行の第一原理からの計算です。誘電体の複雑な構造でもこのような計算が可能となったことに驚きを感じますが、よく勉強するとやはり第一原理と言えどもいくつかの近似やモデルを使っていることが分かってきます。明快なモデルのもとで大胆に近似した計算がよいのか、なるべく近似やモデルが表にでない計算がよいのか、それは場合や立場で使い分ける必要があるでしょう。これは、初期のトンネルモデルの話から連綿と続く問題の様に思えます。理論の最後に、Protonic polaron という簡単化した描像で明快に水素結合の考え方が述べられています（山田氏の解説）。もうすぐ 21 世紀です。水素結合の問題は、最初華々しく現われてあっという間に解決したかのように見えていたのが、やればやるほど分からなくなり、20 世紀の最後になって、何が積残されているのか、あるいは何が明確になってきたのかをやっと正しく整理されてきたというところです。

後半は、ずっと複雑な系を対象としています。例えば「水」は簡単な系に見えますが、水素結合のネットワークのために、決して H_2O でないことが述べられています。また、有機物質における水素結合の話も、何となくタンパク質につながりそうな気がします。ビタミンの話は反応における水素のトンネリングが中心でしたが、水素結合の性質が、生体物質のさまざまな機能に構造面から関与していることは皆が想像していることです。これに対するいくつかのアプローチをこの特集号では取り上げて

いますが、おそらく物理や化学の人にとっては、「まだまだ」という印象を受けるでしょうし、生物の人には「そんなところまで可能なのか」という印象を受けるでしょう。最初に書きましたが、各々の分野の人の間の交流がこの特集号で進むことを期待します。

3. さいごに

今回の企画は、もう15年近く続いた「水素結合に関する研究班」の活動の成果を、もう少し広い観点と結晶学という領域から眺め直そうとしたものです。この活動は、松原武生先生が中心になり始められたもので、最近では高エネルギー加速器機構物質構造研中性子の池田進氏が別の観点からまとめ役をしておられます。それらの活動で発表された方々を中心にその他多くの方から推薦をいただき今回の原稿をお願いしました。重要な分野で抜けていた方もおられますが、紙面の関係上これ以上に増やすことは不可能でした。これは取りも直さず、この分野

がいかに活発かという証だと思っています。この企画を通して、若い方々が水素結合の面白さに目覚め、残された多くの問題を解決してやろうという気概を持つことを願っています。

文 献

- 1) E. Matsushita and T. Matsubara: *Prog. Theore. Phys.* **67**, 1 (1982).
- 2) C. Totsuji and T. Matsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2760 (1994).

プロフィール

野田幸男 Yukio NODA

千葉大学理学部物理

〒226 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Faculty of Science, Chiba University, 1-33, Yayoi, Inage, Chiba 263, Japan

TEL. 043-290-2749, FAX. 043-290-2874

e-mail: ynoda@science.s.chiba-u.ac.jp

最終学歴：大阪大学理学研究科博士課程

専門分野：構造物性、構造相転移