

炭酸水の気泡の近傍における水の分子の組織的な運動の形成

唐澤 信司 宮城高専・名誉教授

〒981-1233 宮城県名取市小山 1-3-6.

URL: <http://www7b.biglobe.ne.jp/~shinji-k/index.htm>

E-mail: shinji-karasawa@kbh.biglobe.ne.jp, Tel. Fax: +81-22-382-1879.

概要 0°Cの炭酸水の中では気泡が対になって振る舞うことやゆっくり移動する気泡が急移動することを発見しました。この光学的に観察可能な現象は、炭酸水中のH₂OとCO₂分子間相互作用によって作られる低エネルギー状態の凝縮構造によって説明できます。すなわち、炭酸水がCO₂の直線分子が格子構造の空隙に組み込まれると、x-y平面に並ぶ傾向があるH₂Oの水素原子のペアがCO₂のシャフトに並行方向に回転する力を受けて、四面体単位の代表的な格子構造であるα-石英のラセン構造(HS)を形成します。このHS構造には分子の広い網目構造を作り、熱振動によって組織的な回転運動が起こります。その四面体の回転の組織的な熱振動はc軸に平行に沿って分子の移動するのをサポートします。そこで、上記のような気泡の振る舞いが説明できます。本稿で提案したモデルは、分子動力学のための液体水の新しいモデルとして利用可能であり、瞬時にらせん構造を形成(HS)するモデルは、生化学的反應の分野に関する研究の基礎を提供します。

1. 緒言

水に関する研究は非常に多くのものがあります¹。水の微視的構造のデータは、X線分析、赤外およびラマンスペクトルによって得られます^{2,3,4}。また、水の分子の振る舞いは分子動力学(MD)によって説明が進められています^{5,6,7,8}。液体または氷のH₂O分子はイオン化した状態でなく⁹、大部分の水素結合が水素結合の屈曲角度の小さいエネルギー差により歪んだ状態であることが認められています¹⁰。

水の異常な特性は水の分子の組織的な動きが関わっており^{11,12}、そのような現象の原子モデルが示されています^{13,14,15}。M.Lozyński(2015)は液体水のラセン構造を論じました¹⁶。しかし、そこで次のような説明はありませんでした。サンドイッチ型に連結している炭酸水の気泡は、水分子の凝縮された格子構造を介して構築されます。時折発生する突然の気泡の動きは、組織的な分子の動きの発生によって実現されます。

本報告で、著者は液体水の性質に基づいて、炭酸水の動的状態のモデルを提案します。分子間相互作用は、種々の分子間結合構造を頻繁に形成します。しかし、これらの構造の殆どは、熱の動きによって破壊されます。炭酸水のらせん構造(HS)は、炭酸水のランダムな構造に比べて低いエネルギーで凝縮した構造であり、HSは瞬間的に組織的な熱運動をします。

炭酸水のHSは、気泡の膜面から構築されます。HSと六角形の氷(Ih)の構造の間には中心軸を持つ類似点があります。ちなみに、-3°Cの氷および+2°Cの液体水の非弾性中性子スペクトルの(60~900cm⁻¹)領域は殆ど同一です¹⁷。そこで、炭酸水の中のCO₂の直線分子はHSの空隙軸に組み込まれることとなります。H₂OとCO₂が接近すると、H₂Oの酸素原子は、CO₂の炭素原子に接近します¹⁸。H₂Oの水素原子は、CO₂の酸素原子に接近します。従って、HSを構成するH₂Oの水素原子のペアは、CO₂の直線分子に並列する方向に回転する。その結果、HSが炭酸水で形成されます。提案します。HSは水晶のSiO₂単位の配置と同一であり、中央の軸の反対側に3つの四面体単位で作られた2つの独立した円弧で構成されています¹⁹。α-石英

からβ-石英への変換は、573°C(846 K)で急激に行われます。α-石英からβ-石英への変位相転移は、ラセン構造の骨組みを維持して、四面体の回転の網目構造的な連携を介してサイズの幾何学的な減少を生じます。同様に、氷(H₂O)のIhのプロトンの無秩序な構造は、72Kより低い温度で強誘電体氷XIに変換されます。その四面体の配列の構造が石英に関連しています。

0°Cにおいて分子の熱運動があります。液体の水の分子は熱運動によって水素結合の原子が入れ替えられます。これらの変化の頻度が電気軸のまわりで四面体の組織的回転する変化より遅い範囲で、組織的な回転はHSを維持します。HSの三方対称性の凝縮状態は、HSの動的状態に含まれており、振動を平均した構造とは異なります。

2. 気泡の挙動の観測

2.1 実験方法と実験材料

著者は液体の水の組織的動きを観察するために氷の融解を観察しました。写真は、デジタルカメラペンタックスオプティオW90によって撮影し、接写写真は顕微鏡モードで撮影し、動画のフレームレートは30分の1秒でした。

観察に用いた材料は以下のものを使用しました。100ccの水道水(不純物の50項目に関するデータ、例えば、Pb < 0.01 mg/l など)は、宮城県名取市水道事業所の水道水の分析データに記載されています。ドライアイスの粉末(CO₂の固体状態)は高圧ガスボンベからの放出によって生成されたものです。

観察した試料は次のように準備しました。ドライアイスの粉末を過剰に水に混ぜます。炭酸水にドライアイスの白い部分が室温で消えた後で冷蔵庫に入れます。炭酸水中の気泡の振る舞いは、広口のガラス瓶の外側から観察しました。気泡は、炭酸水の氷の中に混在しています。炭酸水中の殆どのCO₂分子は分子の単位で存在し、気泡がCO₂で作られています。その気泡は氷の融解の構造の空隙を介して移動します。

水の塊(クラスター)群は、炭酸水の氷の融解の終了状態で観察できました。クラスターは繰り返し生成され、消失します。その動画は、ウェブサイト

[(https://youtu.be/y_jTliH36rU), (2015)]で提示しています。この論文では 0°C の炭酸水の泡の行動によって示された液体の水の理論的な情報を追加して報告します。

2.2 0°Cにおける炭酸水中の気泡の挙動

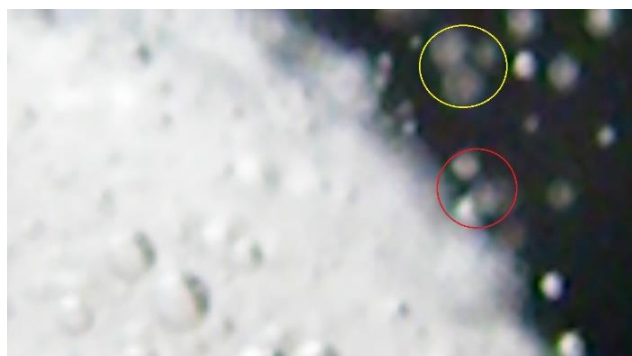
図 1 a), b), c), d) に示す写真は、毎秒 30 フレームのデジタルカメラで撮影したもので、その動画はウェブサイト [(<https://youtu.be/KRvJ5cCIDk>), (2016)]. で提示しています。



a) [1/30 sec.]



b) [2/30 sec.]



c) [3/30 sec.]



d) [4/30 sec.]

図 1 二酸化炭素の気泡の分離を妨げるかのように振舞う気泡の間に発生する白っぽい炭酸水

(1) 時間の経過に沿って気泡の対の回転は、図 1 の左上の黄色の円で示しています。(2) 連携群内の気泡の動きは、図 1 の下の赤い円で示しています。(3) 白っぽい領域の挙動は、図 1 a) と図 1 b) の右上の緑色の円で示しています。水の白っぽい領域はペアリングが消滅すると消えます。

2.3 気泡の組織の存在

炭酸水の氷の融解の末期には、図 2 に示すように多くのサンドイッチ構造の気泡が現れます。



図 2 炭酸水の氷の融解の末期に撮影された多くのサンドイッチ構造の気泡

気泡を気泡で挟んだサンドイッチ構造は、気泡の膜の間の炭酸水が結合させています。ドーナツ状に並んだ小さな気泡が気泡群内で熱運動により動いています。サンドイッチ構造の胴体の周りには取り込む反応が活発です。気泡の近くを通過する気泡が時折サンドイッチ構造の気泡構造の胴の部分に取り込まれ合体します。その気泡間の炭酸水の構造が気泡の構造体を構築します。移動する気泡がしばしば白っぽい炭酸水の領域の形成を伴い突然の気泡の動きを引き起こすことがあります。HS の空隙軸に沿って移動する CO₂ 分子の動きが HS 構造によって広い範囲に及びます。

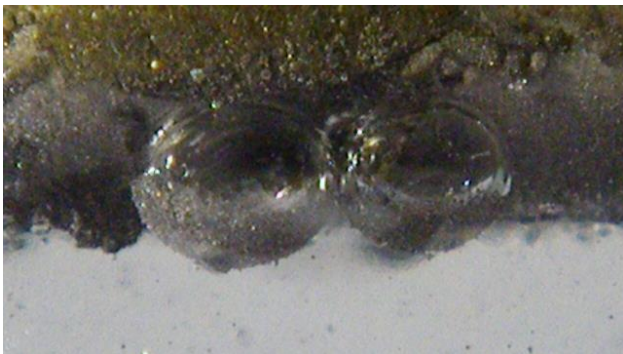
2.4 気泡の合体

図 3. a), b), c), d) に気泡の合体の様子を示します。これらの写真は、デジタルカメラで毎秒 30 フレームで撮影しました。これらの観察に使用される材料は、鉄(Fe)の粉末(メッシュ#300) 5g を 100cc の炭酸水(データは 2.1 節で説明した)に混合しました。気泡の合体は室温で鉄の微粉と混合した炭酸水で発生しました。気泡の合体の時間は最初から 0.1 秒未満で終了しました。

図 3 b) に示すように、気泡の合体の際に突然白っぽい炭酸水が観察されます。この気泡の合体では、内部の CO_2 ガスの圧力によって 2 つの気泡の接合部での開口部が拡大することと、気泡の膜間に HS が形成されることが進行しています。



a) [1/30 sec.]



b) [2/30 sec.]



c) [3/30 sec.]



d) [4/30 sec.]

図 3 白っぽい炭酸水の発生を伴う気泡の合体

3. 液体水の構造形成

3.1 炭酸水における気泡の形成

液体の水における CO_2 の溶解度は低温になると増大します。 CO_2 の電離度(K_h)は $K_h = [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]/[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.7 \times 10^{-3}$ であり、水に溶解した殆どの CO_2 は分子の状態です。その CO_2 分子が 0°C で氷の融解状態の空隙に取り込まれ、その CO_2 分子の集まりで気泡ができます。氷の融解状態で液体の水が高密度状態に組織されるので二酸化炭素の気泡が生成されます。それぞれの CO_2 分子は、酸素原子のサイズが大きいため、直線的な形状になり、HS 空隙軸に収まります。それが気泡の界面での HS の形成を促進します。HS はサイズを縮小すると同時に低エネルギー状態をもたらします。白っぽい領域がこの HS の形成によると説明できます。こうした HS の形成によって気泡間の引力が発生します。

3.2 3次元構造における正四面体の不安定性

氷の低温相(氷のXI構造)は強誘電性を示します^{21, 22, 23}。同様に、石英の低温相(α -石英)は圧電性を示します。このことは、 SiO_2 または H_2O の 3次元構造の四面体の単位が低温で極性がある歪んだ状態であることを意味する。しかし、四面体単位では、 sp^3 ハイブリッド軌道の最も低いエネルギー状態であり、イオン結合状態においても正四面体配列は最も低いエネルギーです。また、 180° の水素結合が最も強力な配置です。これらの力では理想的な四面体を歪めません。何故、四面体単位が変形するのでしょうか?

四面体分子の変形について、筆者は「正四面体配置構造の不安定性」を次のように説明しました。 SiO_2 には 2 つの化学結合型の軌道が共存しています。それらは共有結合とイオン結合の軌道である。正四面体の配置は、共有結合においてもイオン結合においても最もエネルギーの低い格子構造です。しかし、共存する軌道間に相互作用がある場合に交換エネルギーによるエネルギーの低下があり、交換エネルギーの低下は電子

状態のエネルギーが同じになる縮退状態が最大です。しかし、その縮退状態は最低のエネルギー状態ではありません。最も低いエネルギー状態はヤーン・テラー効果によって縮重状態の対称を減少する歪によってエネルギー準位を分裂させて与えられます²⁵。その正四面体構造の変形は柔軟性があり、電子状態と状況間の相互作用で変形が決定されます。 H_2O の3次元構造における四面体の単位も歪んでいます。しかし、 H_2O の短距離力の相互作用の計算は容易ではありません。この現象は、全体の分子エネルギーに比べて小さいエネルギーの変化に依存するために、非常に正確な波動関数と精巧な計算技術が必要であることによります。

3.3 HS における四面体の回転による幾何学的収縮 - 短距離力の効果の証拠 -

β 水晶から α 水晶に変位相転移で発生する四面体の連結した回転を図4に示します。 α -水晶はこの回転で全体的にサイズを縮小します。その回転方向により四面体の双極子モーメントの極性が変化しますが、このことについては、このセクションの後半で説明します。

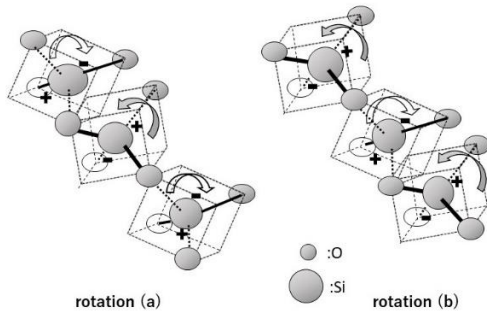


図4 水晶の α - β 変位相転移における接合点の曲げ角度 $\angle\text{Si-O-Si}$ の変化。ここでは小さい○が酸素であり、太い線が短い原子間距離である。 H_2O では分極の極性が SiO_2 と逆になります。

$\angle\text{Si-O-Si}$ の回転角度は、Z (光学) 軸に対して $(45^\circ + \theta)$ および $(45^\circ - \theta)$ として表すことができます。 α -水晶の θ の値は $+14^\circ$ または -14° です。圧力が大きくなると θ の値が大きくなります。

x-y 平面の収縮率 $\gamma(x, y)$ と Z 方向の収縮率 $\gamma(z)$ は、式(1)及び式(2) で与えられます。

$$\gamma(X, Y) = \frac{1 + \sqrt{3}\cos(\theta)}{1 + \sqrt{3}} \quad (1).$$

$$\gamma(Z) = \cos(\theta) \quad (2).$$

この幾何学的水晶の [(1)式及び(2)式、 $\theta = 14^\circ$] の軸率 c/a は計算すると(3)式及び(4)式となります。

$$\frac{c(\beta)}{a(\beta)} = \frac{3}{1 + \sqrt{3}} = 1.09 \quad (3).$$

$$\frac{c(\alpha)}{a(\alpha)} = \frac{3 \cos(\theta)}{1 + \sqrt{3} \cos(\theta)} = 1.086 \quad (4).$$

Bassett and Lapham²⁶ による X 線データから計算された軸比 $\{c/a\}_o$ は(3)式及び(4)式です。

$$\{c(\beta)/a(\beta)\}_o = 1.0904 \quad (5).$$

$$\{c(\alpha)/a(\alpha)\}_o = 1.0978 \quad (6).$$

(6)式の α -水晶の軸比 $\{c/a\}_o$ の値は、(4)式の α -水晶の軸比より大きいです。 α -水晶の測定値は、x-y 平面が多く収縮されていることを示しています。

原子配列パラメータ (x, y, z, u) を用いて α -水晶の原子距離を計算した結果を表1に示します。ここで記載されている原子距離は、Zachariasen and Plettinger²⁷, Smith and Alexander²⁸, and Young and Post²⁹ の X 線解析のデータを用いて算出しました。

表1. α -水晶の原子間距離 [Å]

	Z&P ²⁷	S&A ²⁸	Y&P ²⁹
L(O ₁ -O ₂)	2.604	2.604	2.614
L(O ₃ -O ₄)	2.632	2.639	2.640
L(Si-O ₁ or Si-O ₂)	1.603	1.598	1.604
L(Si-O ₃ or Si-O ₄)	1.616	1.616	1.611

表1.の値から(7)式及び(8)式の関係が得られます。

$$L(\text{O}_1\text{-O}_2) < L(\text{O}_3\text{-O}_4) \quad (7).$$

$$L(\text{Si-O}_1 \text{ or Si-O}_2) < L(\text{Si-O}_3 \text{ or Si-O}_4) \quad (8).$$

(8)式は、Si 原子が α -水晶における変形した四面体の短い距離側 $L(\text{O}_1\text{-O}_2)$ に近いことを示しています。短距離側は α -水晶における四面体単位の主要部分です。四面体の短い結合の側は、変位相転移の際に x-y 平面に接近して、長い結合側を Z 軸方向に接近させます。(6)式で示される α -水晶の X-Y 面の収縮がこのような配列の分子間力によって引き起こされます。その HS の三方対称性の配置により、図4に示すように四面体単位の極性が現れます。X 軸(電気軸)の周りの回転方向は比較的簡単に反転します。水晶は強い振動によって時々電気的雙晶が形作られます。この HS の電気軸の極性は、電気雙晶境界で反転しますが、光学特性は同じです。

3.4 液体水の動的格子構造

水 (H_2O) の分子は、石英 (SiO_2) の分子と異なります。 H_2O ユニット四面体の電気双極子モーメントの方向は SiO_2 とは反対です。水中の水素原子の移動度は、水晶中の酸素原子の移動度よりも大きいので液体の水の分子の回転振動は容易に起こります。水素の結合角 $\angle\text{O-H-O}$ は、酸素の結合角 $\angle\text{H-O-H}$ よりも曲がりやすい。同じ HS 内の回転に起因する水分子の電気双極子モーメントは反転することができます。このメカニズムは純水の高い電気抵抗によって支えられています。

L. Pauling は水分子単位が液体の状態に存在するとしました³⁰。水の電気双極子モーメントは、3つの方向に整列し、三方対称です。しかし、氷の Ih の結晶構造は、六角形の構造を呈しており、それが 72K より低い温度で強誘電体氷XIに変換されます。この強誘電体状態は超伝導状態のように低温下でのみ存在します。

変位相転移による収縮によって引き起こされるエネルギーギャップは、以下の仮定でおよその値を推定できます。エネルギーギャップは凝縮によって引き起こされるポテンシャルエネルギーの変化に対応します。ここで、水素結合の凝集エネルギーは 5kcal/mol (0.217 eV) です。縮小の比率の値は、0.97 [すなわち $\cos(\theta) = \cos(14^\circ) = 0.97$] と推測されます。

変位相転移のエネルギーギャップは、粗い推定ですが収縮率を用いて推定すると(9)式となります。

$$E_{\text{gap}} = 0.217[\text{eV}] \times (1 - 0.97) = 0.0065 [\text{eV}] \quad (9).$$

氷 Ih は、転移点($T_{\text{transition}} = 72\text{K}$)より低い温度で強誘電体氷XIに変換されます²¹。

$$kT_{\text{transition}} = 72 [\text{K}] \times 8.617 \times 10^{-5} = 0.0062 [\text{eV}] \quad (10).$$

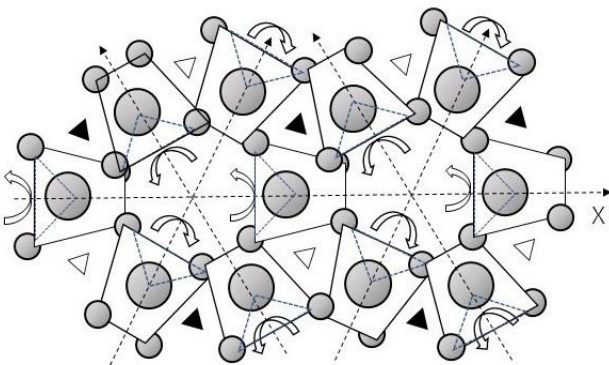
遷移温度のエネルギーギャップの値の式(10)は、変位相転移の値の式(9)に対応しています。

4. 液体水中の水分子の連携

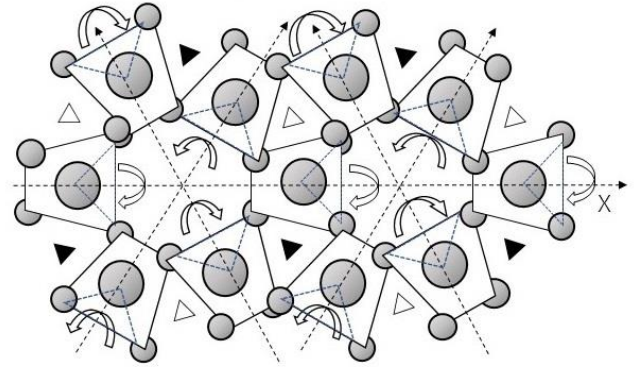
4.1 水分子の系統的運動のモデル

提案する HS の分子配列を図 5 a) および b) に示します。

x-y 平面上に投影された各分子のパターンは、回転 θ によって四面体が四角から台形に変化します。投影された台形の短辺は、Z 軸方向に接近した水素原子の対に相当し、台形の長尺側は、x-y 平面方向に接近した一対の水素原子に相当します。なお、破線の三角形は、四面体単位の主要部分を示します。それを 3.3 節で記述した説明によって推定しました。



a) Z 軸に対して $(45^\circ + \theta)$ の回転角度



b) Z 軸に対して $(45^\circ - \theta)$ の回転角度

図 5. x-y 平面上に投影された HS のモデル。ここで、水分子の単位四面体の組織的な回転により台形が連鎖している。破線の三角形は、単位分子の主要部分を示し、酸素原子は大きな円であり、小さな円は水素原子である。上向きの動きは Δ 、下向きの動きは \blacktriangle である。

4.2 平面的な界面における水分子の HS 形成

氷の Ih 31 で最も近い近傍の酸素-酸素の距離に関する報告があり、これらの値は同じではありません。そして、 $\angle \text{O} \dots \text{O} \dots \text{O}$ の角度は正確に四面体ではありません³²。氷の格子構造には凹凸があります。水素原子の位置についての不確実性は、電子状態の柔軟性によって説明されています。

水からの氷の結晶成長が分子動力学シミュレーションで解析されています^{33, 34}。気泡の膜が水の 3次元構造の基底面となり、組織的構造の形成は界面から始まります。二重らせん構造の三方対称性はその水の界面に平行に形成されます。

H_2O の各分子は、電気双極子モーメントを持っています。四面体単位は水分子間の水素結合によって接続されます。正四面体と長尺側の短辺の配置は、電気軸の 3 方向に沿って規則的に整列されます。各水分子の対の水素原子は HS の中心軸の壁面に面しています。中央軸の H_2O は、中央軸に取り込まれた CO_2 の酸素原子を介して c 軸に並列に向く回転力を受けます。こうして、HS は、HS の空隙軸の壁の水分子と CO_2 との分子間の結合によって実現されています。従って、HS のラセンは x-y 平面に垂直方向に沿っています。

4.3 二重らせん構造における水の四面体分子の組織的に連携する回転

四面体の組織的な回転は HS の水素結合の角度の組織的な変化によって容易に起こります。四面体の電気双極子モーメントは、図 4 に示すように、その電気軸周りの四面体の回転に応じて c 軸に対して 45° から $\pm\theta$ 変化します。 H_2O 分子の電気軸の周りの回転の組織的な熱運動は、図 5 a), b) に示すように、空隙軸の壁

に電位の極性の反転を伴い、この体系的な分子の振動は、各スパイラルの軸に沿って旋回運動を行い、スパイラル構造の空隙軸における分子の輸送をサポートします。この体系的な分子の振動は、各スパイラルの軸に沿って収縮膨張運動を行い、スパイラル構造の空隙軸における分子の輸送をサポートします。気泡が対になって動くことや、移動中の気泡が突然に急移動する振る舞いを HS が可能にします。

4.4 HS によって説明される歪んだ水素結合モデル

図 6 に、水分子の空孔が起こったと仮定した状態を示します。この図は、分子の空孔が大きな影響を及ぼすことと、HS の骨組が堅牢であることを示します。

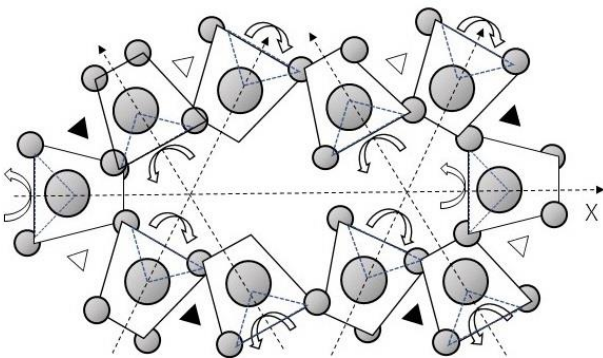


図 6 水分子の欠陥が起こったと仮定した状態。HS の分子の欠陥は、分子間の相互作用により様々な歪んだ HS を誘発します。

図 6 に示す格子構造は、水の分子間の相互作用によりそれぞれがおかれた状況で少し変形して再配置されます。その歪んだスパイラル構造の領域は水分子の結合によって広がります。その再配置は熱擾乱によって妨げられるので、熱力学の平衡を達成するのに時間がかかります。従って、液体の水の構造が歪んだ構造が存在するというモデル¹⁰によって特徴付けられます。

5. 検討

HS モデルと Lozynski のモデルは何処が違いますか?

Lozynski は、氷 (Ih) と氷 (XI) の相転移において、氷の正方晶対称の酸素原子の網目構造がラセン構造に変換することを説明しています¹⁶。他方、本文では炭酸水の気泡の挙動を、HS の瞬間的な形成によって説明しています。HS は、炭酸水の適切な条件の下で形成されます。ちなみに、雪の結晶は、純水の結晶では HS が存在しないことを示唆しています。

液体の水分子の配列がどのようにして巨視的な範囲まで拡大できるのでしょうか?

液体の水中の分子間の結合があり、量子力学的相互作用によってもたらされる構造の秩序は、どの単位も

同じ特性を持っているため、巨視的なサイズまで配列できます。規則の配列により頑丈さが得られます。

何故、ブラウン運動が観察できるのでしょうか?

直径 $3 \times 10^{-10} \text{ m}$ の個々の水分子によって直径 10^{-6} m の 1 つのブラウン粒子を動かすことは困難です。ブラウン運動に関するアインシュタインの理論は、水の個々の分子についての記述を避けることによって成功しました。

らせん構造は水の普遍的なモデルですか?

瞬間的な構造と平均化された構造は相違します。HS は、瞬間的な構造であり、適切な条件の下に存在します。液体水の格子構造上のデータの殆どは、熱動揺によって乱れた構造を示しています。

6. 結言

本稿では、 0°C の炭酸水中の気泡の振る舞いに基づいて、水の組織的な運動を説明しました。具体的には気泡が対になって動くことや、移動中の気泡が突然に急移動する振る舞いが見られました。このような光学的に観察可能な現象は、水の分子のランダムな運動ではなく、水の分子の組織的な運動によって実現します。

ラセン構造(HS)は低エネルギーで凝縮した構造です。HS は、炭酸水における分子間相互作用により、瞬時に形成される機能的な構造です。すなわち、炭酸水中の CO_2 の直線分子は HS の空隙軸に納まります。HS の H_2O は水素原子対側が、組み込まれている直線分子の CO_2 に近接します。そこで、 H_2O の水素原子対は、中心軸に平行な方向に向く力を受けます。そして、HS の気泡の膜面を基盤に協力現象によって配列構造が成長し始めます。

提案する HS のモデルは、炭酸水における構造であり、HS の構造は網目構造の分子の連結があります。また、HS には熱運動による近接分子の交換を伴う組織的な回転運動が存在します。この四面体分子の回転の組織的な熱振動は c 軸に平行に沿って分子が移動するのを助けます。これが液体の水がスパイラル構造の分子を合成するのを支援する機能のモデルと考えられます。

このような HS の瞬間的な形成は液体水の機能特性の研究の基礎として利用できます。筆者は、近い将来、液体の水の提案したモデルに関する量的解析が行われることを期待しています。

謝辞

著者は、本文を纏める際に助言を頂いた東京理科大学生物科学研究科田村浩司教授に感謝の意を表します。

参考文献

1. J. L. Finney, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **359**, 1145, (2004).

2. J. Morgan, B. E. Warren, *J. Chem. Phys.* **6**, 666, (1938).
3. G. E. Walrafen, *J. Phys. Chem.* **40**, 3249, (1964).
4. T. T. Wall, *J. Chem. Phys.* **51**, 1113, (1969).
5. A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336, (1971).
6. H. Tanaka, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **87**, 6128, (1987)
7. M. Cho, G. R. Fleming, S. Saito, I. Ohmine, and R. M. Strat, *J. Chem. Phys.* **100**, 6672 (1994).
8. J. M. Míguez, M. M. Conde, J.-P. Torré, F. J. Blas, M. M. Piñeiro, and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **142**, 124505 (2015)
9. J. D. Bernal and R. H. Fowler. *J. Chem. Phys.* **1**, 515, (1933).
10. J. A. Pople, *Proc. R. Soc. A* **205**, 163, (1951).
11. S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **53**, 6144 (1996).
12. F. W. Starr, M.-C. Bellissent-Funel, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **60**, 1084 (1999).
13. D. T. Limmer and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **135**, 134503 (2011).
14. K. Stokely, M. G. Mazza, H. E. Stanley, G. Franzese, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **107**, 1301 (2010).
15. F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **109** 373 (1998).
16. M. Lozynski, *J. Chem. Phys.* **455**, 1 (2015)
17. K. E. Larsson, U. Dahlborg, *J. nuclear energy*, Parts A/B, **16**, Issue 2, 81-89 (1962).
18. R. J. Wheatley, A. H. Harvey, *J. Phys. Chem.* **134**, 134309 (2011)
19. S. Karasawa, *Japanese J. Applied Physics*, **13**, No.5, 799, (1974).
20. S. Karasawa, *Viva Origino* (ISSN-0910-4003), **42**, No.3, (2014).
21. S. M. Jackson, R. W. Whitworth, *J. Phys. Chem. B* **101**(32), 6177, (1997)
22. A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T., Matsuo, H. Suga, *J. Chem. Phys.* **82**, 424, (1985).
23. H. Fukazawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos, and J. A. Fernandez-Baca, *Astrophysical Journal*, **652**, L57-L60, (2006).
24. C. A. Coulson, U. Danielsson, *Ark. Fys.* **8**, 239, 245, (1954).
25. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220, (1937).
26. W. A. Bassett, D. M. Lapham, *American Mineralogist.* **42**, 548, (1957).
27. W. H. Zachariasen, H. A. Plettinger, *Acta. Cryst.* **18**, 710, (1965).
28. G. S. Smith, L. E. Alexander, *Acta. Cryst.* **16**, 462, (1963).
29. R. A. Young, B. Post, *Acta. Cryst.* **15**, 337, (1962).
30. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680, (1935).
31. K. Lonsdale, *Proc. R. Soc. A* **247**, 424, (1958)
32. R. Brill, *Angew. Chem. (Int. edit.)* **1**, 563, (1962)
33. H. Nada, *J. Phys. Chem. B*, **110** (33), 16526, (2006).
34. H. Nada, J. P. van der Eerden, Y. Furukawa, *J. Crystal Growth*, **266**, 297, (2004).