

水の結晶化ダイナミクス

松本正和

名古屋大学物質科学国際研究センター

1 はじめに

古典的核生成理論は 1920 年代にすでに骨格が作りあげられ [1]、均一核生成の標準理論とみなされている。しかし、分子レベルで見た結晶化過程については、まだよくわかっていない点が多くあるのも事実である。結晶化の全過程を単一の計算機シミュレーションで取り扱うにはまだ計算機の能力が不足しているが、ごく初期の過程はシミュレーションの射程に入りつつある。われわれは、水の均一核生成過程をシミュレーションによって再現することを目指し、まずは手掛りとしてその初期過程に限定して、以下の 2 点について解析をすすめている。

2 核の構造

均一核生成では、まず何らかの構造をもった小さな初期「核」が生成し、それが成長していく。古典的な均一核生成理論では、核の構造が、最終的に生成する結晶の構造と同一であり、核と液体の間の界面が明確で、その界面の形状が球形に近いという仮定がなされる。しかし、水が結晶化する場合にもこのような仮定が成り立つと考えてよいのだろうか。あるいはそのような仮定が成り立つような、結晶化転移というのはじつはまれかもしれない。

水の局所構造は、水素結合によって中心分子の周囲に 4 分子が四面体型に配置しており、この四面体型配置は (多少のゆがみはあるものの) 低圧の氷 Ih 相から超高圧下の氷まで共通である。また、非晶質氷や液体の水、包摂水和物などでも四面体型配置はほぼ保たれている [2]。各相の構造を見分けるには、第 3 隣接以遠までの分子配置あるいはネットワークポロジを比較する必要がある。局所構造が強く規制されていることが、逆に結晶構造の多様性を増加させていると言えるだろう。

Lennard-Jones 液体の結晶化プロセスでは主に 4 通りの局所構造 (FCC, HCP, BCC, Icosahedron) が出現することが知られている [3]。液体状態では Icosahedron 構造が最も多く見付かるが、結晶化初期には BCC が出現し、その後 HCP/FCC 構造の結晶が成長してゆく。

水の場合、低密度で四面体配置のゆがみが少ない (= ストレスの少ない) 構造は、氷 Ih (いわゆる日常で目にする氷) 以外にも Ic 相、LDA (低密度非晶質) 相、数種類の包摂水和物などがありうるし、長距離秩序という制約を除けば他にも多数の局所的安定構造が存在する。これらの構造が、水の結晶化過程でいれかわりたちかわり出現するとしても不思議ではない。

過冷却下の水の相図には、低密度非晶質相 (あるいは低密度液相) と高密度非晶質相 (あるいは高密度液相) の共存線、および共存線の末端に第二臨界点が存在すると見られており、この第二臨界点近傍での臨界揺らぎのために、液相が不安定となり、水に特有のいわゆる -45°C での物理量の発散が起きるといふ仮説が注目をあびている [4]。この仮説に従

うなら、過冷却下において液相を不安定にし相転移を促すのは、結晶相ではなく別の液相（低密度相）なので、初期核の構造も結晶とは異なる構造である可能性が高い。

このような局所構造を、識別分類する（少なくとも、均一核生成初期の、微妙な構造変化を抽出できる）適切な手法を提供するのも本研究の目標の一つである。

液体の中の構造は一般には 2 体分布関数（動径分布関数）で表現される。二体分布関数は回折実験の結果と直接照合できるという点で有用である。しかし、水の様々な相の、多様かつ不均質な部分構造を、2 体分布関数だけで見分けるのは非常に難しい。特に、結晶化過程に過渡的に出現する部分構造は、このような平均的な構造因子で捕らえられるものではない。

相転移のオーダパラメータとしては、密度がよく使われるが、液相と固相では密度の差はあまり大きくない上、水と氷 I_h 相の中間の密度の準安定相が多数あるので、これをオーダパラメータとして利用するには無理がある。

一般に、結晶化過程に関与する相、準安定相が n 個あるなら、それらを区別するために $n-1$ 個程度（うまく選べば $\log n$ 個程度）のオーダパラメータが必要となるが、水の場合にどのような準安定相がありうるかを事前に知るのはかなり困難である。過去の均一核生成に関する研究を見ても [5]、人間が容易に識別できる（=対称性の高い）構造以外はほとんど見逃されているが、人間が目で見分けられる構造だけで結晶化過程の自由エネルギー面がうまく描けると考えるのは楽観的すぎるように思われる。部分構造を機械の目で分類し統計的に区別する手法（パターン分類、自己組織学習）が必要であろう。

3 ポテンシャルエネルギー超曲面上のダイナミクス

別の角度から結晶化過程を見てみよう。結晶化過程を、ポテンシャルエネルギー面上のダイナミクスとみなす。水のポテンシャルエネルギー超曲面は、水素結合ネットワークが水の運動を束縛するため、非常にでこぼこな地形になっており、水分子は集団的に水素結合を再構成することでこの地形を乗り越えて、構造を変化させてゆき、[6] ある地点に到達した時に結晶化の引き金が引かれる。

さて、古典的核生成理論によれば、均一核生成の自由エネルギー面は、表面エネルギーと結晶核内部の安定化エネルギーのバランスによって決まる。しかし、前節にも書いたように、液体の水と氷の構造はよく似ているため、その境界は非常にあいまいである。結晶相のネットワークに乱れを導入してやることで連続的に液体構造を作り出せそうに見える。そのような 2 相の境界面が正の表面エネルギーをもつかどうかも自明ではない。また、最終的に得られる結晶相以外にも準安定な構造はいろいろあるので、初期の核の内部構造が結晶相と同一であるかどうか疑わしい。臨界核サイズを決定する因子ははっきりわかっていないのである。

古典的核生成理論が描く自由エネルギー面の極大位置、いわゆる臨界核サイズは、自由エネルギー面上では点にすぎないが、この点をポテンシャルエネルギー面 (PES、配置空間) 上に射影すると、結晶領域と液体領域をわけるゾーンを形成する。逆に、ゾーン上の構造の Ensemble が得られれば、それを自由エネルギー面の 1 点に射影できるような「最適な」オーダパラメータを一意的に決めることが可能になるだろう。

結晶化がおきるような系のポテンシャルエネルギー面は、広大で平坦な液体領域と狭くて深い結晶領域から構成されていると考えられる。結晶領域の周辺には、ゆるやかな勾配をもち軌道を結晶領域に導入する「じょうご」があるかもしれない。素直に考えれば、このじょうご領域に軌道が進入すると、ポテンシャルエネルギーの低下がおき、そのままずると井戸の底までひきずりこまれる、といった描像はありそうに思える。しかし一方で、じょうご領域をもたず非常にきりたった、結晶構造の井戸を、ポテンシャルエネルギー面上の狭い領域に多数持つような地形（平坦なゴルフ場で、グリーン上にカップが多数あるような地形）を考えてみよう。軌道は液体領域をさまよい、偶然にこの狭い領域（グリーン）に進入してしまったとしても、井戸に落ちこんでしまうまでは、全くポテンシャルエネルギーの低下はおきない。しかし、この狭い領域に進入してしまったことで結晶化が起きる確率は非常に高くなり、近い将来に結晶化することがすでに運命づけられてしまう。この場合、結晶の核（安定構造の断片）が出現するのは井戸の壁を落下しはじめる時だが、結晶化プロセスそのものは核が出現するよりも前にはじまっていることになる。このようなケースでは、狭い領域（グリーン）内外の液体構造の違いを識別することが非常に重要な意味をもつ。前節で述べたような、自動的な部分構造の分類手法はここでも不可欠なツールとなる。

4 おわりに

核生成過程では、系全体の平均を見るようなこれまでの解析方法は役にたたず、いろいろなスケールで現象を多角的に切り出す解析手法そのものを次々と新たに作りだす必要があり、自分の道具作りからはじめる匠の世界のような雰囲気があって面白い。上にのべた以外にも、核生成にともなう潜熱の役割など、シミュレーションによる観察が必要な未解決の問題が、結晶化過程の周辺にはいろいろ残されている。

参考文献

- [1] 概略は F. F. Abraham, "Homogeneous Nucleation Theory", Academic Press, New York, 1974.
- [2] D. Eisenberg and W. Kauzmann, "The Structures and Properties of Water, Oxford University, London, 1969.
- [3] W. C. Swope and H. C. Andersen, Phys. Rev. B 41, 7042(1990).
- [4] O. Mishima and H. E. Stanley, Nature 281, 809 (1998).
- [5] たとえば S. M. Nakhmanson and N. Mousseau, Phys. Rev. B, *preprint* (2001).
- [6] I. Ohmine, H. Tanaka, and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. 89, 5852 (1988).