

水からの氷核生成のシミュレーション*

松本 正和

名古屋大学物質科学国際研究センター

(2003 年 7 月 7 日受理)

1 はじめに

水の結晶化は、人々の生活に最も身近な相転移現象である。中谷宇吉郎の先駆的な雪結晶研究を例に挙げるまでもなく、水の凍結プロセスは古くから人々の心を魅惑してきた。本稿では、液体の水からの均一核生成プロセスのシミュレーションによって、分子スケールで水がどのように凍っていくかを初めて観察した結果(と途中経過)を報告する。

水は比較的過冷却しやすい、つまり核生成しにくいと言われている。融点では固液相のギブス自由エネルギーが等しいことから、融解潜熱 ΔH とエントロピー変化 ΔS の間に以下の等式が成り立つ。

$$\Delta H = T\Delta S \quad (1)$$

エントロピー差は、固相と液相の状態数比の対数である。水の融解潜熱は 80cal/g と小さく、これから逆算して得られる状態数の比は、塩素などの単純なガスから求められる値に比べると小さい(塩素の 1/5 程度)。つまり、塩素などの単純分子の場合に比べれば、固相の状態数は多いと言える。にもかかわらず、核生成しにくいのはなぜだろう。何が核生成のボトルネックを狭くしているのだろうか。

1.1 水素結合と結晶化

水や氷の中の水分子は、互いに水素結合で結びつき、巨大な 3 次元ネットワークを形成している。文献[www1]によれば、水には少なくとも 38 の特異な物性が知られている。その中には、本稿に直接かわるものも多数ある(凍ると体積が増加する、 -45°C の特異点と第 2 臨界点仮説、など)。水溶液の性質を含めれば、もっと多くの特異性を挙げることが出来るだろう。これらのほとんどが、水の水素結合ネットワークの性質として説明される。水分子は分子サイズが小さい割には大きな分子内分極を持ち、しかも、それが分子内で絶妙な分布になっているために、分子間相互作用の異方性が極めて高く、高压相やガスハイドレートを含むすべての結晶で、水分子は周囲の 4 分子と正四面体型に水素結合したネットワーク構造になっている。さらに、液体中でさえも、結晶と同じく、第一隣接分子はほぼ四面体配置をとっている。このことが、水素結合ネットワークの中に隙間を作り出し、結果として凍結時に体積膨張を引き起こし、相互陥入型の結晶相(氷 VI, VII, VIII 相)を可能にし、ガスを取り込んだ結晶(ガスハイドレート)を作り、十種類を超える結晶構造を生み出す。

* 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

局所的なネットワーク構造が四面体型であるという点はIV族元素（炭素やシリコン）と共通であり、結晶構造などにも相似性が見られる。一方、水の水素結合ネットワークは個々の結合が方向性を持ち、しかも結合の強さが熱揺らぎと拮抗しているため、自由に結合を組替えることができず、水素結合ネットワークの再構成ダイナミクスには特有の制限や規則性・集団性が生まれる。[TO87, OTW88, TO89, OT90, MO96] このような性質は、均一核生成から結晶化に至るダイナミクスにも反映されると考えられる。

1.2 均一核生成の理論

相の安定性が、核生成に必要な仕事に関係するというアイディアははじめ Gibbs が考案し、1920 年代に Volmer らによって古典的核生成理論として定式化された。[G61, VW26, BD35] 古典的核生成理論では、液体の中に球形の結晶核が形成されると仮定し、固液界面の表面エネルギーの増加と、結晶形成による安定化のバランスから、核生成の自由エネルギーを以下のように導く：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma \quad (2)$$

但し、 R は核の半径、 $\Delta\mu$ は液相と固相の化学ポテンシャル差 (< 0)、 ρ_s は固相の密度、 γ は表面自由エネルギーである。

一方、Ostwald は、液体中に形成される核は、必ずしも自由エネルギー最小の構造（結晶）とは限らないことを指摘した。[O97] ten Wolde らは、その核の構造が、バルク相である必要すらない、つまり微視的な局所構造であっても、Ostwald の step rule が成り立つと指摘している。[tWF97] 彼らの計算により、単純液体が結晶化する過程では、臨界核半径よりも小さい核の構造は準安定な bcc (体心立方格子) 構造をとり、臨界核サイズを越えた後も、最安定構造である面心立方格子 (fcc) をとる中心部を、体心立方格子 (bcc) 構造の外殻が覆う構造をとる。つまり、準安定な構造が、界面を「濡らす」ことで、うまく整合しない結晶と液体の間をとりもつと考えられている。¹ このように、現実の系ではしばしば最安定相とは異なる構造が核生成前後に形成されうる。

1.3 準安定臨界点と結晶化

水の構造や動的な性質が、密度の異なる 2 状態の混合状態でうまく表されるという、いわゆる混合物モデルは、水の構造に関する初期の研究から支持されてきた。[H48, EK69] 一方、水を過冷却していくと、いろんな物性（密度、粘度、比熱、潜熱、表面張力など）が、 -45°C に近づくにつれて発散してゆくことが、さまざまな実験からわかっている。[SA76, S82] これらの性質は、互いに関連していると考えられ、多数の仮説が立てられてきた。Stanley らは、低密度アモルファス相と高密度アモルファス相の間の相転移などの、様々な実験データと矛盾しない仮説として、水は過冷却領域において、高密度な液相と、低密度な液相の 2 つの準安定液相が存在し、それらを区切る共存線が過冷却領域に準安定臨界点を持つと

¹ 彼らの計算によると、融点から 20% 過冷却した単純液体の、臨界核サイズは 600 分子ほど、核生成の自由エネルギー障壁 $\Delta G^\ddagger/kT$ は 25 と、準安定相が介在してもなお核成長のバリアは非常に高い。

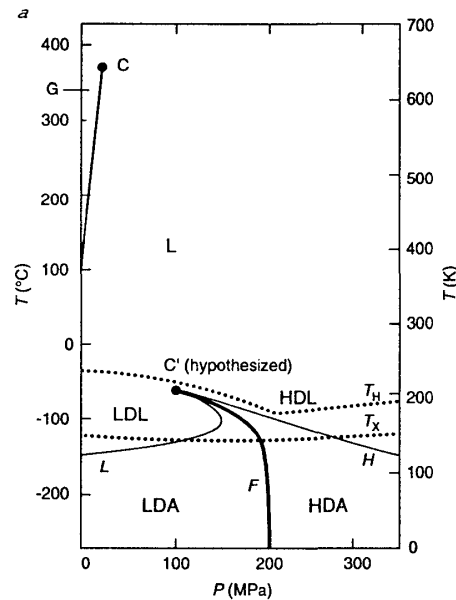


図 1: 過冷却水の相図。LDL、LDA、HDL、HDA はそれぞれ低密度液相、低密度非晶質相、高密度液相、高密度非晶質相を表わす。安定相 (氷 Ih) 等との共存線は省かれている。 T_H は高温側から液体を過冷却していった場合の均一核生成限界線、 T_X は低温側から非晶質氷を昇温した場合の結晶化限界線で、 T_H と T_X の間の領域に非晶質または液体のままで到達した例はない。したがって、高密度非晶質氷 (HDA) と低密度非晶質氷 (LDA) の共存線の末端である第 2 臨界点の位置は推測である。(文献 [MS98] からの引用)

いう、いわゆる第二臨界点仮説を提案した。[MS98](図 1) もし、準安定臨界点があるならば、過冷却液体が臨界点に接近するにつれて密度揺らぎが大きくなり、さまざまな物性が発散することも説明がつくし、臨界点から比較的遠くても、低密度相と高密度相の混在が観察されることも不都合はない。[SS98]

準安定な臨界点が、安定相の間の相転移にどのような影響を与えるかについては、タンパク質やコロイド粒子などのマクロ分子の結晶化の研究から、興味深い報告がなされている。コロイド-高分子混合物の実験、および計算機シミュレーションの結果から、分子間引力が及ぶ距離を変化させると、相図の構造が大きく変化することが明らかになった。引力が (粒子半径に対して) 短距離な粒子の場合、低密度な流体相 (気体に相当) と、高密度な結晶相の 2 状態しかとることができず、高密度な流体相 (液体に相当) は、全温度密度領域で準安定相となる。[GRH83, GRH86](図 2) このような系では、準安定な高密度流体相と過冷却低密度流体相の準安定共存線を引くことができ、それは過冷却領域 (固相と低密度流体相の共存領域の内側) に隠された準安定な臨界点を持つ。準安定臨界点は、大きな密度揺らぎを生みだし、結晶化相転移の核生成速度と結晶成長速度を著しく大きくするといわれている。[RZZ96, RZ96] 準安定臨界点近くで結晶化がおこる場合、流体相からいきなり結晶核を形成するのではなく、準安定な高密度流体相の核が形成されたのち、その中に結晶を形成されることが、モデル計算や複数の実験結果から示されている。[tWF97]

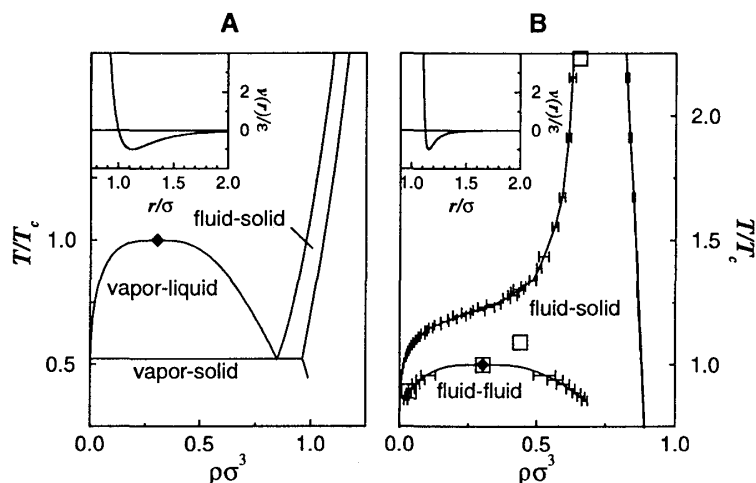


図 2: Lennard-Jones 流体の相図 (A) と、引力がより短距離な粒子の相図 (B) の比較。菱形は臨界点の位置を示す。図 B の下のほうにあるドームが、低密度流体相と高密度流体相の準安定共存線を表わす。(文献 [tWF97] からの引用)

水の過冷却領域に第二臨界点が存在するとすれば、コロイドの場合と同じような影響が起こる可能性は高い。

1.4 水の核生成速度と、シミュレーションによる再現可能性

水の均一核生成速度は、温度が低下するごとに劇的に増大する。これまでの $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近での実験値によれば、温度が 1 K 下がると核生成速度は 70 倍速くなる。[P95] また、臨界核サイズは温度を下げればさげるほど小さくなる。このことから、シミュレーションで均一核生成を再現するには、深く過冷却する必要があることがわかる。水の場合、概算では、核生成速度 J が $10^{25}\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$ 以上であれば、現在の計算機的能力でかろうじて計算できるのではないと思われる。² ただし、温度を下げすぎると、スピノーダル分解を起こし、いたるところで核が形成されて多結晶になる可能性がある。また、構造変化が非常に遅くなり、時にはガラス転移してしまう、つまり、ポテンシャルエネルギーの極小に捉えられて抜けだせなくなってしまう、結晶にたどりつけない可能性もある。このため、温度の設定は非常に重要である。なお、シミュレーションで使う水分子モデルによっては、融点などが実際の温度とくいちがうことがしばしばあるので、シミュレーションの結果を実験値と比較する場合には注意を要する。また、圧力を変えることでも、核生成速度を制御することができる。水の場合は、結晶化で体積が増加するので、圧力を低くした方が結晶化が促進される。[HB95] 古典的核生成理論によって予測された氷核生成速度と、実験から測定される核生成速度では、後者のほうが 5 桁も速い。[P95, KHVWLSRB99] こ

² この速度は実験で測定された最速の核生成速度よりは遅い。[HB95] つまり、実験と同じ条件をシミュレーションできる可能性は十分ある。

のことは、古典的核生成理論で想定しない要因 (例えば準安定臨界点) の存在を示唆する。

2 シミュレーション結果

当研究室では当初、水数十分子からなる非常にちいさなクラスターの構造変化の研究に取り組んでいた。[WO93, WO93b, BHSOW97, BTSMO98] 水クラスターは、表面に露出する水分子が、なんとか互いに水素結合を作って安定化しようとするために、表面エネルギーが大きくなり、また表面の無理な構造の影響が内部深くまでおよぶために、数十分子程度の大きさではバルクの結晶と同じ構造をとることが出来ない。このため、多数の準安定な構造があって、水クラスタのポテンシャルエネルギー面の地形は非常にでこぼこしており、アニーリングしても最安定構造を見つけ出すには膨大な時間がかかることがわかった。一方、それよりもはるかに分子数の多いバルクな水は、迷うことなく正しい氷の結晶にたどり着く。なぜバルクな系では水が結晶化することが出来るのか、水はどうやって結晶構造にいたる道筋を見つけることが出来るのかを知りたいと考えた。

スマートモンテカルロ法などのシミュレーション手法や、格子モデル、また、種を与えた状態からの結晶成長などいろいろな方法を試した結果、分子動力学法でも均一核生成を再現する可能性がみえてきた。そこで、まず、100 分子前後の系 (周期境界条件) で、1 μ 秒にわたる計算を何度も繰り返し、230K 付近、伸張条件 (密度を現実の水よりもかなり低く設定する。圧力は負になる) で結晶化が起ることを確認した。系のサイズが小さい場合、周期境界をまたいで結晶がつながってしまい、系全体がきれいに繋がった完全な結晶にはなりにくい、不完全な結晶にはしばしばトラップされるのが観察できる。ただし、分子数が少ないと、結晶化転移は非常に短時間に起こり、核成長を観察することはできない。おそらく、臨界核サイズが系の大きさと同じくらいかそれより大きいため、成長する余地がないのだろう。

そこで、より大きな系で結晶化させることにする。少数分子で結晶化が観察された温度付近で、密度を 0.96 g cm^{-3} に固定して水 512 分子 (周期境界条件) の計算を何度も繰り返した。その結果、いくつかのトラジェクトリで、核生成に続く結晶成長を観察することに成功した。[MSO02] ポテンシャルエネルギーの時間変化を図 3 に示す。非常に長い時間、ほぼ一定値を保ったあと、突如ずると低下し始め、結晶に近い値まで低下したことがわかる。いくつかの時刻でのスナップショットを図 4 に示す。最終的な構造には、一部に六角形の美しいネットワーク構造を見ることができる。³

この計算では、温度設定は非常に重要であることがわかった。設定温度を 5K 高くするだけで、結晶化は起こらなくなる。また、温度を 10K 下げると水素結合の組替えが遅くなるとともに、多結晶状態になってしまう。温度を下げた場合の振舞いが、準安定臨界点に誘発されたものか、単なるガラス化によるものか、あるいはスピノーダル分解にともなう多核形成なのかは、今回の計算だけで判断することは難しい。

どのように核生成・結晶成長が進行したのかを捉えるために、様々な局所的な構造を分類する構造指標を導入して、構造変化を観察した。以下にその一部を示す。

³ シミュレーションによる結晶化の映像は以下の URL からみることが出来る:
<http://www.chem.nagoya-u.ac.jp/og/freezing>

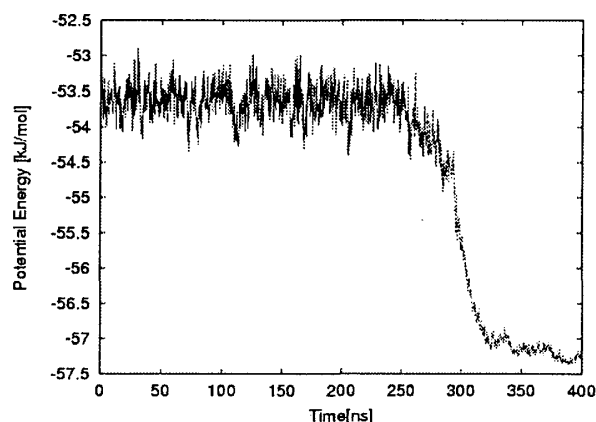


図 3: ポテンシャルエネルギーの時間変化。Quench 構造での値を示す。250ns あたりからゆっくりと低下しはじめ、290ns 付近から勾配が急になる。

- 結合配向指標 Q6[SNR83]: 水素結合ベクトルの配向分布が、どのくらい異方性を持つかを定量化する指標。ここでは、局所的な分子配置の特徴を捉えられるように、ある水分子から半径 6 Å 以内に存在する水分子だけを取りだして、その球内の水素結合の Q6 値を求めた。
- 結晶の断片構造とのパターンマッチング: 既知の氷の結晶構造から、あらかじめ部分的な水素結合ネットワークを切りだし、それをテンプレートとして、分子動力学法のスナップショットがら得られる水素結合ネットワークとのパターンマッチングを行う。文献 [NM02] でも使われている手法。
- 水素結合ネットワークに含まれる環の個数
- 水素結合ネットワーク欠陥の割合。ここで水素結合ネットワーク欠陥とは、水素結合数が 4 本以外の水分子を意味する。
- ボロノイ多面体の非球面度 [SSM94]: 水分子の重心位置で Voronoi 多面体分割を行い、その表面積 S と体積 V の比を、球面の場合に 1 になるように規格化したもので、以下の式で定義される:

$$\eta = \frac{S^3}{36\pi V^2} \geq 1 \quad (3)$$

多面体の形状が球形から歪むほど値は 1 より大きくなる。水の場合は、液体では 1.9 程度の値になるが、完全な氷では Voronoi 多面体の形状が正四面体に近づくため、2 を越える。

いずれの指標も、ある分子から周囲の分子配置を見た時の秩序の度合を測るものである。

いくつかの構造指標の時間変化を図 5 に示す。290ns 以前 (ポテンシャルエネルギーがゆるやかに低下する領域、第 1 ステージと呼ぶ) と、それ以降 (急激にポテンシャルエネルギー

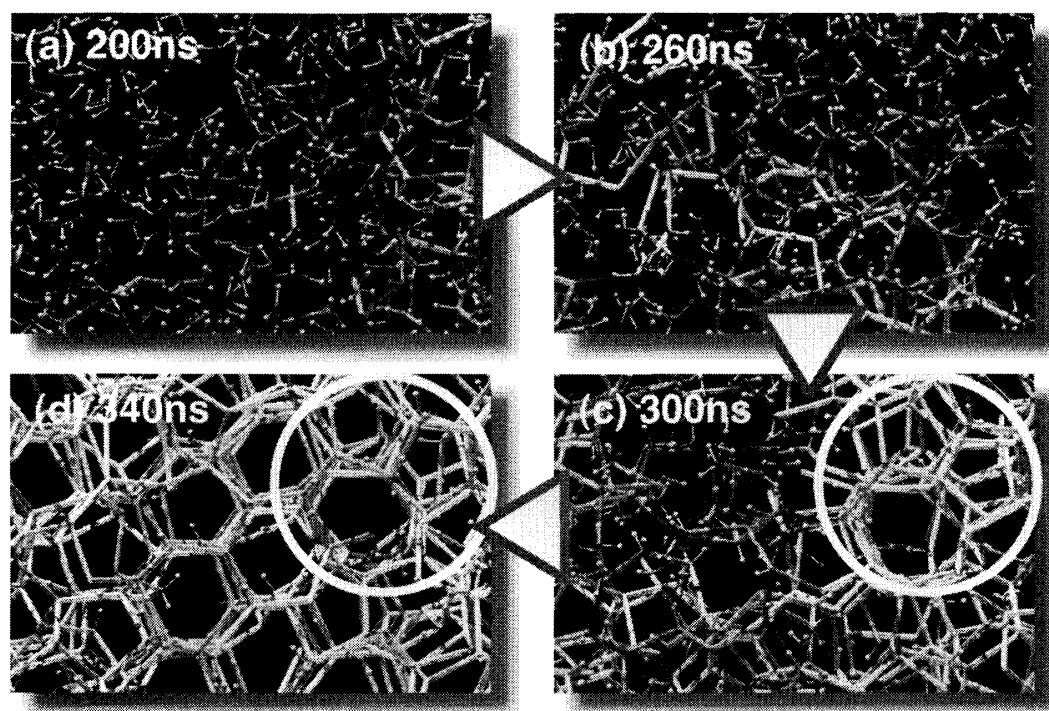


図 4: いくつかの時刻でのスナップショットを示す。水分子は棒球模型で表現し、さらに水素結合を、寿命が長いものほど明るい色で描いた。左上より時計回りに時刻 (a)200ns, (b)260ns, (c)300ns, (d)340ns での構造。図中の円については本文参照。

が低下する領域、第2ステージと呼ぶ)で、構造指標の変化が異なることがわかる。第1ステージで変化する指標は、着目する水分子の周囲に隣接分子が4配位しているかどうかを検出する指標であり、第2ステージで変化する指標は、もうすこし遠い分子配置まで含めた分子配置の秩序を検出する。これらのことから、第1ステージと第2ステージでは異なる構造変化が起こっていることがわかる。第1ステージでの構造変化は、第1隣接分子の配置はレギュラーになっているが第2隣接以遠が乱れていることから、低密度アモルファス氷状の構造を示唆する。

2.1 核をどうやって見分けるか。

単純液体であれば、fcc(面心立方格子)やbcc(体心立方格子)といった結晶の断片を探し出すことで、核の位置や大きさを決めることが出来た。しかし、水が結晶化する際には、最初に形成される核の構造は、非晶質的であり、既知の結晶の構造とは一致しない。欠陥の割合や非球面度、環の比率などのデータに特徴はみられるものの、これらはいずれも初期の結晶核に特有なものではなく、液体中でもある程度の割合で見つけられるため、核を

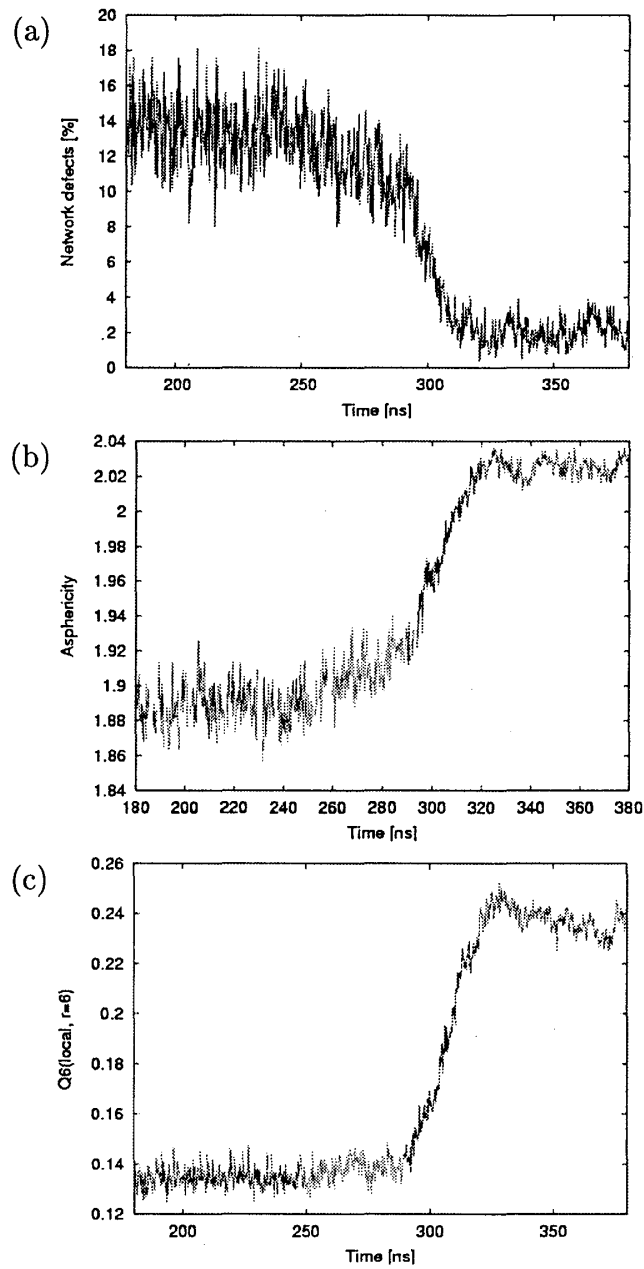


図 5: 様々な構造指標の時間変化を示す。(a) ネットワーク欠陥の割合、(b) 非球面度の平均値、(c) 結合配向指標 $Q6$ 。ネットワーク欠陥の割合と、非球面度の平均値は 250ns 直後から変化しはじめ、ほぼポテンシャルエネルギー変化に沿う形で変化しているのがわかる。一方、 $Q6$ は 290ns あたりから急激に増加し、第 2 ステージの構造変化だけを検出している。

切り出す手がかりとしては使いにくい。そこで、構造を手がかりに核を切り分けるのはあきらめ、映像で見られたとおりに、水素結合の寿命で判断することにした。水素結合の寿命がある閾値よりも長い水素結合を、長寿な水素結合と定義し、つながりあった長寿な水素結合がつくるクラスターを、初期の結晶核とみなすことにした。

連続したスナップショットを並べて、ある水素結合がどれぐらいのあいだ切断されることなく維持されているかを調べる。この持続時間を水素結合の寿命と呼ぶことにする。今回計算した温度では、液体での水素結合の寿命は 180ps 程度と見積もることが出来た。⁴ これをもとに、その約 10 倍の 2ns 以上の寿命を持つ水素結合を長寿な水素結合とした。

2.2 核の大きさ

核の大きさの時間変化を図 6 に示す。シミュレーションを開始してから 250ns ごろまで、時々 100 分子程度の大きな核が形成されている。また、256ns 付近で核のサイズが大きくなったあとは、核サイズはほとんど縮小することなく単調に成長しはじめることがわかる。最初に核が成長を開始する時刻は、ポテンシャルエネルギー変化の開始時刻とほぼ一致しており、前節の構造指標の一部の値が変化をはじめるタイミングとも重なる。この前後の分子配置から、速度をランダムに設定しなおしてシミュレーションを何回も行い、265ns 以降は 60% 以上の確率で核成長に向かうことがわかった。このことから、265ns 付近が臨界核であると考えられるが、この時点では核内部には結晶構造は生まれていない。

一方、ポテンシャルエネルギーが急激に低下する第 2 ステージでは、核の大きさも急激に増大している。核が周期境界をまたいでパーコレートするのは 280ns ごろなので、このことが核の表面積を減らし、核の成長を加速させていると思われる。

2.3 核内外の構造の違い

核内外の構造の違いを明らかにするため、核内部と、液体領域で、前節で定義した構造指標の空間平均を求めた結果が図 7 である。欠陥の数や、非球面度といった、第 1 ステージの構造変化をとらえる構造指標の平均値は、初期核が形成された直後から、初期核内部とそれ以外の領域でかなり異なる値をとっていて、しかも核が成長してもほとんど変動しないことがわかる。このことから、

- 初期核内部は、液体とは異なる構造をもち、その構造は第 1 ステージではほとんど変動せず、領域の大きさだけが拡大する。
- 水素結合の寿命に注目した核の定義は、うまく核内外の構造の違いを切り分けている。

と言える。

第 2 ステージには、結晶構造を捉える構造指標（結晶フラグメントの割合、Q6 など）が核内部で増加する。このことから、第 2 ステージには、核の内部が結晶に変化していると考えられる。

⁴ 水素結合の寿命は、定義の仕方であり変化する。ここでは 10ps ごとのスナップショットの Quench 構造をもとに、水素結合の寿命を計算した。

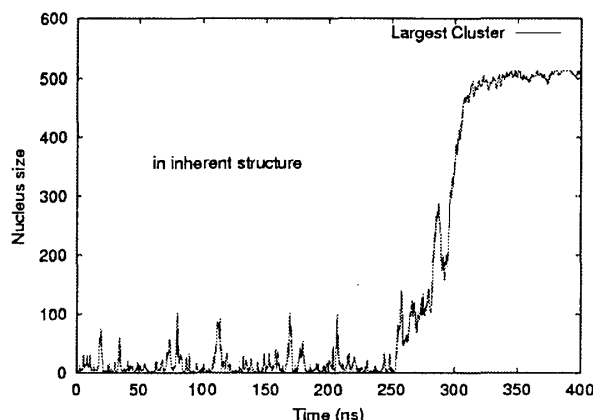


図 6: 核の大きさの時間変化。寿命 2ns 以上の水素結合が作る連結なクラスタのうち、最大のものを核と定義した。核成長がはじまる 250ns より以前にも、100 分子程度の大きさの核は間欠的に形成されている。

2.4 結晶が出来るのは核の内部か外部か

第 2 ステージで、ランダムな構造を持つ初期核の中に、結晶的な秩序を持つ領域が増えてくるとのべた。ten Wolde の描像のように、初期核の内部が変化して結晶になるのだろうか、それとも初期核を種にして、その周囲に結晶が成長するのだろうか。

今回の計算では、もともと長寿な水素結合をもつ水分子を核と定義しているの、第 1 ステージで形成された硬いアモルファス構造が、再び構造を変えて結晶に転換するには、かなり時間がかかりそうである。スナップショットを見る限り、初期核のランダムな構造 (図 4(c) の円内、5 員環や 7 員環が見える。) の位置は、40ns 程度経過したスナップショット (図 4(d) の円内) でもほぼそのまま残っているように見える。しかし、この計算では、時刻 280ns ごろには核が周期境界をまたいでつながってしまうため、核の外縁があやふやになってしまい、どのように結晶成長がおきているのかよくわからない。

そこで、より分子数の多い系 (4096 分子) で計算した結果、ステージ 2 での核は、固い結晶構造の周辺に、アモルファス構造をまとっているが、アモルファス構造の衣の厚さは場所によって大きく異なり、その形状は不定形であることがわかった。結晶が直接液体に露出する部分もかなりあることから、一旦結晶ができてしまえば、アモルファス構造を介さなくても、液体から直接結晶成長ができるのかもしれない。アモルファス構造の領域は 10ns ほどかけて結晶構造に変化するが、結晶部分にはかなりの量の格子欠陥を含んでおり、それらは 100ns 以上の長いタイムスケールでゆっくり解消してゆくことがわかった。

2.5 非晶質化と結晶化の分岐

第 1 ステージで形成される核は、構造指標の特徴から、おそらく LDA 相だと想像される。LDA 相の構造については、短距離構造 (ネットワーク欠陥が少ない)、長距離構造 (構

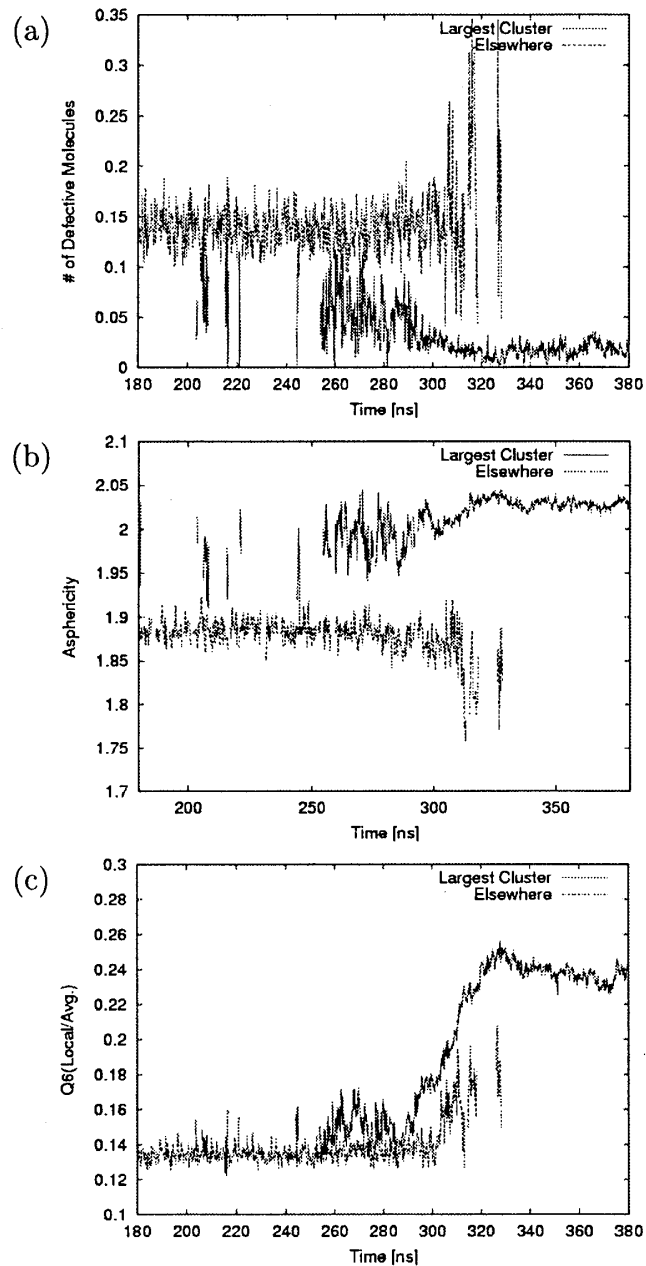


図 7: 核内、および液体領域の構造指標の比較。それぞれの領域での (a) ネットワーク欠陥の割合、(b) 非球面度の平均値、(c) 結合配向指標 Q_6 をプロットした。ただし、核サイズ、および液体領域のサイズが 30 分子以下の場合にはプロットしない。ネットワーク欠陥の割合と非球面度の平均値は、核が形成された当初から液体とは異なる値をとり、その後ほとんど変動しないのに対し、 Q_6 の値は第 2 ステージ以降核内のみ急増するのがわかる。

造因子など)の特徴がいくつか知られている。[BA75] 今回の計算で得られた核も、ネットワーク欠陥が少ない点は共通しているが、構造因子を計算できるほどの大きさがなく、比較が難しい。

そこで、別途分子動力学法で作成した LDA 構造、および CRN(Continuous Random Network; 局所的に四面体配置を持つランダムネットワーク。非晶質 Si などの構造モデル [BA75]) と、核の構造をいくつかの構造指標を用いて比較した。

均一核生成を再現するべく様々な温度で分子動力学計算を行って得た軌道の中から、結晶化した軌道よりも低温で、かつ長時間シミュレーションしても核生成が起きなかった軌道(密度 0.96 g cm^{-3} 、温度 215 K)を選んで、それを LDA 構造のサンプルとした。

また、CRN 構造については、2つの異なるアルゴリズムで生成したものを解析した。

- クラスタ成長法: 欠陥を含まないように、クラスタ表面に新しいノードを次々に付け加えてゆく。完成した部分には手をつけない。成長過程でおこるゆがみは解消されないが、クラスタ内部には欠陥はまったく含まれない
- 局所最適化法: 周期境界を持つ箱の中に、一定数のノードを置き、最隣接ノードの配置が四面体型になるように、局所構造を緩和させてゆく方法。欠陥はある程度残るが、ひずみは解消しやすい。

ほかにもいくつかのアルゴリズムが知られている。[TTG98]

これらのリファレンス構造と、核生成していない過冷却水の構造、核生成がおきた軌道の構造について、Q6、ネットワーク欠陥の割合、全分子数に対する5員環、6員環の個数の割合、結晶の断片の個数などの構造指標を計算して比較した。

表1には、それぞれの構造での構造指標の値を列挙した。2つの方法で調製した CRN 構造はどちらもよく似た特徴をもっており、LDA 構造とも共通点が多いのがわかる。LDA 構造には、過冷却水に比べると結晶の断片が多く含まれているものの、それらは空間的に散在していて、断片同士がいくつかつながった大きなものはほとんど見付からなかった。核生成直後の過冷却水の構造は、ネットワーク欠陥の割合が少し減っている以外は、通常の過冷却水とほとんど違いがないことがわかる。

次に、2つの構造指標の相関をプロットして、核生成がどのように進行するかを明らかにする。図8(a)には、6員環の割合と欠陥の割合がどう相関しているかを、核生成前および第1ステージでの過冷却水の構造、LDA 構造、CRN 構造についてプロットした。第1ステージでの構造変化が、LDA 構造へ向かう構造変化であることが示唆される。その延長線上には、CRN 構造があることから、ネットワーク欠陥のない理想的な LDA 構造は CRN の構造に極めて近いと考えられる。図8(b)には、結合配向指標 Q6 と 6員環の割合がどう相関しているかをプロットした。過冷却水、第1ステージの水、LDA、CRN が一直線に並ぶ点は図8(a)と同様だが、第2ステージ以降で明らかな分岐がおこって、結晶構造を形成する方向へ、構造変化の方向性が変化することがわかる。核生成初期に形成される LDA 的な核は、液体と結晶の間の構造の違いを緩和し、バリアを低める「自己触媒」として働くのではないかと考えられる。

表 1: 様々な方法で作成した過冷却水および非晶質構造の、構造指標の比較。A: 核生成前の過冷却水の構造 (4096 分子、温度 230K、密度 0.96g cm^{-3})、B: 核生成直後の過冷却水の構造 (512 分子、温度 230K、密度 0.96g cm^{-3})、C: LDA 構造 (4096 分子、温度 215K、密度 0.96g cm^{-3})、D: CRN 構造 1(クラスタ成長法) E: CRN 構造 2(局所最適化法) の 5 つの構造について、氷の断片構造とマッチした水分子の割合 (a)、分子の個数に対する環の個数の比 (b)、分子の個数に対するネットワーク欠陥の割合 (c) を数えあげた。

	過冷却水 ^A	過冷却水 ^B	LDA ^C	CRN ^D	CRN ^E
氷 Ic の断片 ^a	2% (9%)	1% (8%)	6% (24%)	8% (30%)	4% (29%)
氷 Ih の断片 ^a	0% (0%)	0% (1%)	0% (2%)	5% (5%)	1% (2%)
5 員環 ^b	35%	37%	36%	46%	43%
6 員環 ^b	41%	43%	61%	70%	63%
欠陥 ^c	26%	22%	12%	0%	3%

3 おわりに

今回の計算で、準安定構造である低密度非晶質氷が水の結晶化に重要な役割を果たしていることはわかったが、第二臨界点との関わりなど、不明な点はまだまだ多い。水の核生成の自由エネルギー面地形を計算するなどして、核生成から結晶成長過程の一般的な分子プロセスを明らかにしたい。

均一核生成速度が体積と時間の逆数の単位をもつことからわかるように、均一核生成を目の当たりにできる僥倖にめぐりあわせるためには、計算規模を大きくし、計算時間を長くすればよい。⁵ 現在のパソコンの性能は、一昔前のスーパーコンピュータの性能をしのご。計算機性能が今後も同じように向上するとすれば、1CPU あたりの計算量は指数関数的に増加するので、10 年もすれば計算機の性能は 50 倍にもなり、現在だと一年かかる計算が、一週間で片付いてしまうことになる。今はちょっと無理に思えるような研究対象でも、10 年後には手のとどく範囲になるかもしれない。

また、核生成の機会を増やすという点では、同じ条件の計算を並列に多数行うことも有効である。現在世界最速のスーパーコンピュータである地球シミュレータの性能は、パソコンの一万倍を超える。SETI@home や Folding@Home プロジェクトのように、世界中で分散処理を行って計算量を稼ぐという方法もある。桁違いの計算能力は、実はやろうとおもえばすぐにでも手に入れることが可能である。地球シミュレータを使えば、一日計算するだけで、4000 分子程度の系の 1μ 秒の分子動力学計算ができる。これは、Huang らの実験 (水マイクロクラスタの結晶化) の時間空間スケールに匹敵する。[HB95] 実験技術の進歩と計算機性能の向上により、実験とシミュレーションで扱える領域が重なりはじめてるのである。たとえば、Snow らは Folding@Home プロジェクトを援用して、タンパク質の折りたたみ過程の、実験と計算機シミュレーションでの直接比較を行っている。[SNPG02]

⁵ すでに述べたように、温度の微妙な変化で核生成速度は劇的に変化するので、温度、密度をうまく設定することは言うまでもない。

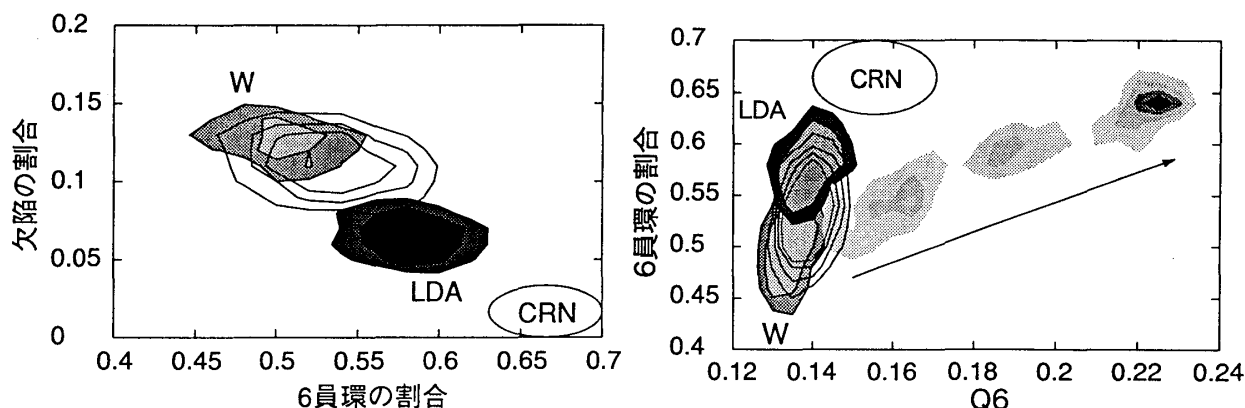


図 8: 構造指標の相関図。(a) では、分子の数に対する水素結合ネットワークの 6 員環の数を横軸に、分子の数に対するネットワーク欠陥の割合を縦軸にとり、分子動力学法で得られたヒストグラムをプロットした。W(薄い灰色で彩色された等高線)は過冷却水のヒストグラム、LDA (濃い灰色で彩色された等高線)は別の分子動力学計算で得られた低密度非晶質構造 (温度 200K、512 分子、密度 0.96 g cm^{-3})、彩色されていない等高線は、核生成の第 1 ステージ (260ns-290ns) のヒストグラム。CRN については、2つの方法で作成した CRN 構造の値を含むような、適当な楕円を描いた。(b) には、結合配向指標 Q6 の値を横軸にし、縦軸に分子の数に対する水素結合ネットワークの 6 員環の数をとった。矢印を描いてある 3つの島は、第 2 ステージ (290ns-320ns) でのヒストグラムを示している。過冷却水→第 1 ステージの変化は、LDA や CRN 構造に向かう構造変化であり、第 2 ステージでは大きく方角を変えて分岐するようすが読みとれる。

本研究では、純粋な水の結晶化を見てきたが、溶液の凍結現象にはさらに多様性があり、さまざまな興味深い現象がある。電解質水溶液が凍結する際の溶質排除過程、ガスを取り込んで結晶化しガスハイドレートが形成される過程、氷核タンパク質や不凍タンパク質のような、非常に小さなタンパク分子による結晶化の促進や抑制など、分子スケールで凍る様子をのぞいてみたいと思わせる現象がたくさんある。これらの分子過程も、近い将来計算機シミュレーションで再現されることを期待している。

4 Acknowledgment

本研究は、名古屋大学理論化学研究室の大峰巖、斉藤真司、米倉祐志、小笠原啓、下部博一、馬場昭典、稲垣久司らの努力と創意により、分子研計算機センター (現計算科学研究センター) と、名古屋大学情報連携基盤センターのスーパーコンピュータ VPP5000、および理論化学研の計算機クラスタをもちいて行われた。地道な研究に力を尽した卒業生たちに感謝する。

参考文献

- [BA75] P. Boutron and R. Alben, *J. Chem. Phys.* **62**, 48484 (1975).
- [BD35] R. Becker and W. Doering, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
- [BHSOW97] A. Baba, Y. Hirata, S. Saito, I. Ohmine, and D. Wales, *J. Chem. Phys.* **106**, 3329-3337 (1997).
- [BTSMO98] A. Baba, J. Tanaka, S. Saito, M. Matsumoto, and I. Ohmine, *J. Mol. Liq.* **77**, 95-103 (1998).
- [EK69] D. Eisenberg and W. J. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford Press (1969).
- [G61] J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Dover, New York (1961).
- [GRH83] A. P. Gast, W. B. Russell, and C. K. Hall, *J. Colloid Interface Sci.* **96**, 251 (1983).
- [GRH86] A. P. Gast, W. B. Russell, and C. K. Hall, *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 161 (1986).
- [H48] L. Hall, *Phys. Rev.* **73**, 775 (1948).
- [HB95] J. Huang and L. S. Bartell, *J. Phys. Chem.* **99**, 3924 (1995).
- [JA97] C. A. Jeffery and P. H. Austin, *J. Geophys. Res.* **102**, 25269 (1997).
- [KHWLRSB99] B. Kraemer et al, *J. Chem. Phys.* **111**, 6521 (1999).
- [MO96] M. Matsumoto and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **104**, 2705 (1996).
- [MS98] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329-335 (1998).
- [MSO02] M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416**, 409 (2002).
- [NM02] S. M. Nakhmanson and N. Mousseau, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6627 (2002).
- [O97] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **22**, 289 (1897).
- [OT90] I. Ohmine and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **93**, 8318 (1990).
- [OTW88] I. Ohmine, H. Tanaka, and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **89**, 5852 (1988).
- [P95] H. R. Pruppacher, *J. Atmos. Sci.* **52**, 1924 (1995).
- [RZ96] D. Rosenbaum and C. F. Zukoski, *J. Crystal Growth* **169**, 752 (1996).
- [RZZ96] D. Rosenbaum, P. C. Zamora, and C. F. Zukoski, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 150 (1996).
- [S82] R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **86**, 982 (1982).
- [SA76] R. J. Speedy and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **65**, 851 (1976).
- [SNPG02] C. Snow, H. Nguyen, V. Pande and M. Gruebele, *Nature* **420**, 102-106 (2002).
- [SNR83] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).

- [SS98] E. Shiratani and M. Sasai, *J. Chem. Phys.* **108**, 3264 (1998).
- [SSM94] J. -P. Shih, S. -Y. Sheu, and C. -Y. Mou, *J. Chem. Phys.* **100**, 2202 (1994).
- [TO87] H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **87**, 6128 (1987).
- [TO89] H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **91**, 6318 (1989).
- [TTG98] Y. Tu, J. Tersoff and G. Grinstein, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4899 (1998).
- [VW26] M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1926).
- [WO93b] D. Wales and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **98**, 7257-7268 (1993).
- [WO93] D. Wales and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **98**, 7245-7256 (1993).
- [tWF97] P. R.ten Wolde and D. Frenkel, *Science* **277**, 1975 (1997).
- [www1] M. Chaplin, *Explanation of the anomalies of water*,
<http://www.sbu.ac.uk/water/explan.html> .