



Title	非晶質相の構造の違いをいかに見分けるか : シミュレーションからのアプローチ
Author(s)	松本, 正和; Matsumoto, Masakazu
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 13-20
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8309
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION013-20.pdf





非晶質相の構造の違いをいかに見分けるか

～シミュレーションからのアプローチ～

松本 正和 名古屋大学

水を氷点よりも深く過冷却すると、2つの液相に相分離されていると言われている。これらは、分子スケールで見ても異なる構造（分子配置）になっているはずである。計算機シミュレーションの結果をもとに、2つのランダムな構造の違いを見わける方法を考察する。

1. ランダム構造を見極める

水は我々の生活に欠かすことのできない物質であるとともに、化学、物理学、生物学の分野においても古くから大きな関心を集めている。また、過冷却状態や界面近く、あるいは超臨界といった条件での水の挙動について、近年精力的に研究が進められている。

過冷却領域において、水には低密度液体状態（Low Density Liquid=LDL、あるいはLow Density Amorphous=LDA）と高密度液体状態（HDLあるいはHDA）の二状態があり、それらの間に共存線や臨界点（第二臨界点）が存在すると推定されている。¹⁻⁴⁾ 過冷却水の様々な異常な物性が、これらの異なる状態の水の混合状態として説明できると考えられており、^{5,6)} これらの状態の構造や物性の違いを捉えるために、配位数の違いなど様々なオーダパラメータが考案されている。⁶⁻⁸⁾

一方、たんぱく質周辺や内部に存在する水、⁹⁾ 氷の表面融解層の水、¹⁰⁾ 超高圧下の非晶質水、¹¹⁾ あるいは狭い空間に閉じ込められた水¹²⁾ の物性が、通常の水とは異なっているという主張をしばしば目にする。これらの、特殊な境界条件下にある水は、通常の水（あるいは過冷却水）とも構造が違うのだろうか。それとも、局所的に LDL/HDL の存在比が変わっているだけで、それらの様々な境界条件を考慮しても、とりうる形態はこの二種類だけなのだろうか。

このような問題を扱おうとすると、ランダムな構造同士を比較し、同一性や相違点を示す必要性がかならず出てくる。通常の相転移、すなわち気液、固液、固気相転移であれば、密度の差あるいは秩序の差が非常に大きいので、両相を識別するのは容易である。一方、液液相転移の場合、密度差も潜熱も小さい（つまり状態数の差も小さい）し、結晶のような明確な秩序もみられない。それでも、例えばシリコンの場合に、シミュレーションで液液相分離が見られることを考えると、分子スケールで構造の違いがあるのは確かである。¹³⁾ 何に着目すれば、

これらを見わけることができるだろうか。

2. 何を見るか、どうやって見るか

ランダムな構造を識別し、比較する場合に問題になるのは大きくわけて次の3点である。

一つめは、どうやって構造を観察するか、という問題である。

X線構造解析は、凝縮系の分子配置の違いを知る最も有力な手段である。結晶であれば、X線回折によって、原子配置を容易に知ることができる。液体やアモルファスに対してX線回折をおこなうと、一次元の構造因子（動径分布関数）が得られるので、ランダム相の場合でも動径分布関数の違いをもとに、構造の違いをある程度議論することができると考えられている。¹⁴⁾

分子配置と、動径分布関数が一対一に対応しているのであれば、動径分布関数から分子配置を推定することは容易である。多体相関が弱い単純液体などでは、逆モンテカルロ法や積分方程式などの手法により、与えられた動径分布関数を生み出すような分子配置を推定することができる。^{14,15)}

一方、3体相互作用が強く作用する系では、動径分布関数から逆に構造を正しく推定することはできない。ここでは Almarza らの研究を紹介する。¹⁶⁾ セレンやシリコン、ガリウムといった物質のモデルポテンシャル関数は、多体相互作用を含んでいる。このモデルポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、動径分布関数を得た後、この動径分布関数を再現するようなポテンシャル関数（二体相互作用のみ）と分子配置を逆推定すると、もとの多体相互作用を含む系の分子配置とは異なる配置が得られた。前者と後者は分子配置も分子間相互作用も異なるにも関わらず、結果として同じ動径分布関数を導いたことになる。つまり、異なる分子配置が、同じ動径分布関数を与える可能性があるため、動径分布関数は構造の違いを知る手がかりとして適切ではない。

同様の研究は水に関しても行われている。¹⁷⁾ 水はシリコンとおなじくネットワーク性の物質である。このため、動径分布関数を比較しただけでは、LDA や HDA などの異なるランダム相の構造の違いを言い分けることはできない。仮に動径分布関数に違いを認めることができたとしても、それが、どんな分子配置の違いに起因するのかを説明することは困難である。

二つめは、観察した構造の中にどんな特徴を見出せばよいかという問題である。

単純液体の核生成のごく初期には、bcc (体心立方格子) 構造や正十二面体構造といった、局所的に安定になるような構造や準安定相の部分構造が出現することが報告されている。¹⁸⁾ bcc にしても正十二面体にしても、対称性が高い構造なので、部分構造を切り出してきて目視で確認することが可能である。一方、水の場合には、安定な局所構造は対称性が高いものばかりとは限らない。実際、氷 II, III, IV, V といった高圧下の氷の結晶構造は極めて複雑である。¹⁹⁾ これらの結晶から 20 分子程度の断片を切り出して得られる分子配置を見ても、それが結晶の一部であると判断するのは難しいだろう。見かけの対称性の高さが必ずしも構造の安定性とは結びつかないのである。

三つめは、どこまで分類すればよいか、という問題である。

水の場合、結晶相だけでも 10 を超える種類があり、準安定な相や局所構造を含めるとさらに多様な構造をとらう。適当なオーダパラメータを持ち込んで、いくつかの相の間の違いを弁別できても、おなじパラメータが他の隠れた準安定相を区別できるとは限らないし、そもそもどのような準安定相があるかを事前に知ることは不可能である。一方、シミュレーションを行えば、任意の時刻の任意の分子の配置を知ることができるので、原理的にはどんなわずかな構造の違いも見つけ出すことができる。極端な話、計算機の中でなら、液体のある瞬間の構造と、別の瞬間の構造を精密に比較し区別することも可能だが、極小エネルギー構造をすべて区別してしまうような過剰な構造分類は無価値である。事前の知識なしに、シミュレーションで得られた構造の集合だけをたよりに、構造の特徴を抽出し、主要な (準安定) 相を見分けることはできないのだろうか。

我々は、水の均一核生成過程が分子レベルでどのように進行するかを解析するにあたり、多種多様な局所構造指標を導入して、それらが核生成・核成長の過程でどのように変化するかを調べた。^{20,21)} その結果、一部の構造指標は核生成のごく初期から増加する一方、他の構造指標

は核がある程度大きくなってから変化しはじめることを見つけ、これらをもとに初期の核と最終的に形成される結晶とは構造が異なることを示した。初期の核は LDA と共通の特徴 (液体よりも低密度、ネットワーク欠陥^{*1}が少なく、水素結合の寿命が長い、など) を持っていたが、それが LDA と同一なのか、それとも LDA によく似た別の構造なのかはわからなかった。

水を深く過冷却すると、分子運動が遅くなり、水素結合の寿命が非常に長くなって、構造変化がなかなか起こらなくなる。しかし、詳しく解析してゆくと、水分子の拡散が大きい「柔らかい」領域と小さい「固い」領域が混在していること、そしてそのような領域自体は水素結合の寿命より少し長い程度の時間で活発に入れ替わっていることがわかる。²²⁾ このような、運動の不均一性は、局所構造の違いに起因すると予想される。一方、水素結合ネットワークのトポロジーを調べれば、液体の水の中に氷の断片 (フラグメント) はまれにしかできないことがわかる。結晶的な構造ができることで「固く」なっているわけではなさそうである。では、どんなネットワーク構造をとれば固くなるのだろうか。

これらを総合すると、局所構造の違いを見分ける技術が必要であることがわかる。ここでは、我々が最近利用しているフラグメント解析法を概説し、ネットワーク液体である水とシリコンに適用した例を示す。

3. フラグメント解析法

単純液体の核生成過程を解析する場合には、第一隣接分子の配置の違いで局所構造をうまく分類できると考えられているが、¹⁸⁾ 水の場合、液体状態では第一隣接分子の数は 4 個強、結晶状態では (既知のすべての結晶相において) 第一隣接分子数は 4 と、ほとんど違いがないため、⁵⁾ 局所構造を詳しく分類するためには第二隣接以遠を照合する必要がある。水の第二隣接分子は約 20 個あり、これらの分子の配置のしかたを精密に分類するのは困難である。

そこで、まず分子配置 (座標) の類似性を比較するのはひとまずあきらめて、ネットワークトポロジーの類似性で部分構造を比較分類することにする。水の場合、水素結合が二値的なので、構造をグラフでよく近似することができる。²³⁾ また、水素結合ネットワークの中に、結晶の部分構造 (テンプレート、図 1) を見つけ出すには、グラフのパターンマッチングを行えば良い。マッチした

^{*1} 水素結合数が 4 本でない水分子のこと

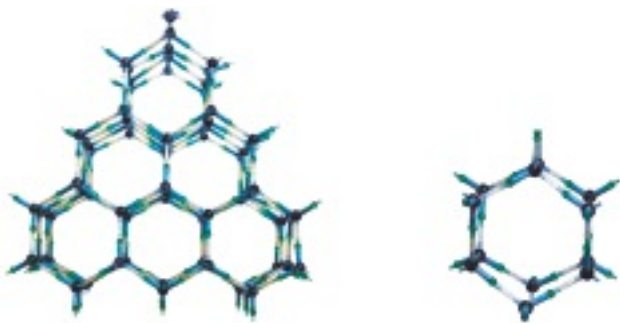


図1：六方晶氷I構造と，そのテンプレート。

か否かの判定にすこしゆるい条件を与えることで，テンプレートに完全に一致する部分ネットワークだけでなく，すこし「壊れた」部分ネットワークも探し出すことができる。(このような方法を非厳密グラフマッチングと呼ぶ)^{*2}

前節でも述べたように，非厳密グラフマッチングを用いても，特定の結晶構造などの部分ネットワーク（テンプレート）でパターンマッチしたのでは，未知の構造を見落とす可能性がある。原理的には，あらかじめ，可能なすべての部分ネットワークをテンプレートとして準備し，パターンマッチングすれば，ネットワーク中にどんな部分構造が埋め込まれているかを調べ上げることができるが，膨大な計算量を要する。

そこで，フラグメントの捜しかたを少し工夫する。いま，ネットワークの中に見つけ出したい部分構造は，安定な構造，氷の部分構造(図1)のような，それ自身「丈夫な」構造をもつ部分ネットワークである。そこで，「ダングリングボンド（結合数1のノード）を持たない」という規準を設ける。すると，部分ネットワークは常に環の集合体として表現できる。これをネットワークフラグメントと呼ぶことにする。

水素結合ネットワークを無向グラフとみなし，グラフに含まれる環をまず列挙する。^{*3}次に，互いに節点（分子）を共有する（隣接する）環数個からなるフラグメントを列挙し，出現順にデータベースに登録し，通し番号を振り，出現頻度をカウントする。座標で構造を比較するのは異なり，グラフの相同性チェックは非常に容易である。ネットワークの構造が違えば，出現するフラグメントの個数はそれぞれ異なるし，同じ相であれば，長時間平均すればフラグメント数は単一の分布に収束するはずであり，この分布は各相を識別する「指紋」として

² Inexact Graph Matching. 指紋認識などに使えるため，近年さかんに研究されている。

³ 環の数え方にはいろいろな流儀があり，数え方によって個数が違ってしまうことに注意すること。

使える。

フラグメントのサイズが大きすぎると，個々のフラグメントの出現頻度が小さくなり過ぎ，かつフラグメントの種類が多くなり過ぎる。逆にフラグメントを小さくしすぎると構造の違いを見落とすことになる。主要な結晶フラグメントはサイズ12以下だったので，^{*4}ここでは，環3つからなり，含まれる節点数（分子数）が13以下のフラグメントだけを分類対象とした。^{*5}

この手法を水の核生成過程のシミュレーション結果にあてはめてみる。ここでは，文献²³⁾の分子動力学シミュレーションで得られたのと同じ軌道を解析に用いた。図2に，水の均一核生成過程におけるポテンシャルエネルギーと，結晶フラグメントの数の時間変化を示す。ポテンシャルエネルギーは250 ns ごろから低下しはじめ，290 ns 以降急激に低下し，320 ns 以降はほぼ一定値で推移する。前半の，ゆっくりと変化する領域を第1ステージ，後半の，変化の速い領域を第2ステージと呼ぶことにする。結晶フラグメントの増加よりも，ポテンシャルエネルギーの低下が先行しており，結晶フラグメントが第2ステージに急増している。非厳密グラフマッチング^{*6}を用いた場合には，厳密なマッチングを行った場合よりも早い段階でフラグメント数が増えはじめているが，それでもポテンシャルエネルギーの低下よりも10 ns 近く遅れている。このことから，核生成第1ステージ後半において，局所的に結晶に似た構造も形成されているが，結晶類似構造の形成がポテンシャルエネルギーの低下と直接結びつかないことがわかる。

次に，主要なフラグメントの個数の時間変化を図3に示す。核生成が始まり，ポテンシャルエネルギーが下りはじめると同時に，様々なフラグメントが増加減少することがわかる。このことから，ポテンシャルエネルギーの低下は，ネットワークトポロジーの変化を伴っており，フラグメント解析法はそれをとらえているといえる。

さらに詳しく見てゆくと，核生成初期に，図3右上に示すような数種類のフラグメントが特に増加していることがわかる。図からわかるように，このフラグメントは六員環だけでなく，五員環や七員環を含み，結晶のフラグメントと明らかに異なる。これらのフラグメントを仮に非晶質フラグメントと呼ぶ。

⁴ 氷 I_cだと10分子，氷 I_hだと12分子。

⁵ この方法では，同じ分子がいくつものフラグメントに属することになり，フラグメントの出現頻度からエントロピーを推定することはできない。ある条件でのフラグメント出現頻度を基準として，温度変化や相転移によるフラグメント数変化に注目する。

⁶ 非厳密マッチングの手順は図2のキャプションを参照。

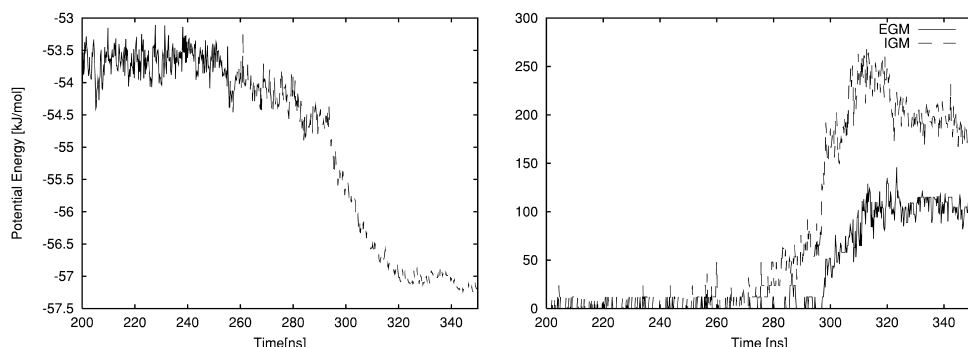


図2：左図：均一核生成前後のポテンシャルエネルギーの時間変化。右図：厳密グラフマッチング (EGM) および非厳密グラフマッチング (IGM) により数えあげた、結晶フラグメントに含まれる分子の数 (全分子数は 512 分子)。非厳密グラフマッチングの閾値は、編集距離 4 以下とした。つまり、水素結合ネットワークから切り出したサイズ 12 の部分グラフの辺を 4 回以下の編集操作 (ここで 1 回の編集操作とは、既存の辺を一本除去するか、あるいは辺を持たない 2 つの頂点の間に新たに辺を追加する操作を意味する) でテンプレートグラフ (ここでは 12 分子からなる氷断片のグラフ) に重ねられる場合に、部分グラフはテンプレートグラフと非厳密マッチしたとみなす。ポテンシャルエネルギーは 250 ns 付近からゆっくりと下がり始めるのに対し、結晶フラグメントは 10 ns 以上遅れて増加するのがわかる。

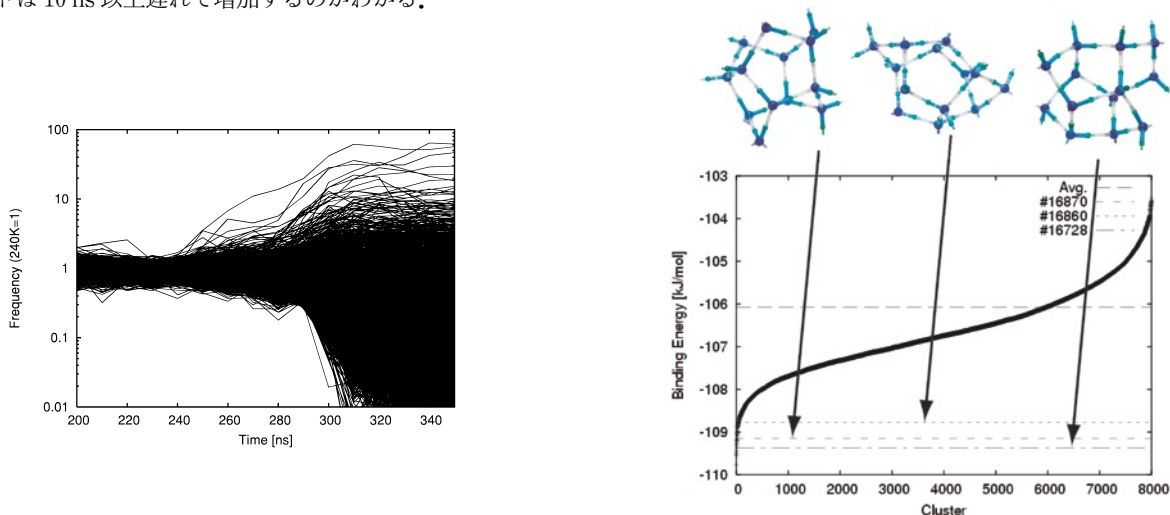


図3：左：均一核生成過程における、各フラグメントの個数の増減。240 K で別の分子動力学計算を行って得られた、各フラグメントの平均数を基準として、そこからの増減をプロットした。一本一本の折線が異なるフラグメントに対応している。240 K でほとんど出現しないフラグメントは除いた。核生成のごく初期 (250 ns 付近) から、大きく増加するフラグメントが少数ある。また、結晶構造が急激に形成される 290 ns 以降、多くのフラグメントが減少するのがわかる。右上：核生成初期に増加するフラグメントの例。右下：240 K の過冷却水に出現する主要なネットワークフラグメント 8000 種類について、それぞれに含まれる水分子の結合エネルギーの平均値を、低い順にプロットした。太線が各フラグメントに属する水の平均結合エネルギー、中央の破線は全水分子の平均結合エネルギー、その下の 3 本の水平線は、上図のフラグメントに属する水分子の平均結合エネルギーのレベルを表す。

なぜこのようなフラグメントが、結晶形成に先行して出現したのだろうか。過冷却水中でサンプルした各フラグメントに含まれる水分子の平均結合エネルギーを図3右下に示す。均一核生成初期に増加した非晶質フラグメントはいずれも平均に比べて結合エネルギーが 3 kJ/mol 程度低い。また、非晶質フラグメントは、五員環や七員環を含むものの、個々の結合角は結晶の結合角 (109.5 度) に近く、また、同じ分子数を含む結晶フラグメントに比べて、フラグメント内の結合数が同等かもしくは少し多い*7) ので、比較的安定な構造だと考えられる。過冷却液体の中に、いきなり結晶やガスハイドレート類似の構造²⁴⁾ を作るよりも、このようなコンパクトな

フラグメントを作ったほうが、水との密度差が小さく、少ない仕事で局所構造を安定化することができるのではないかと考えている。ただし、このようなフラグメントでは、結晶フラグメントのようにすきまなく空間を埋めつくすことはできないので、核の大きさが大きくなるにつれて、結晶構造が優位になると思われる。*8

*7 この性質を我々は「コンパクトさ」と呼んでいる。

*8 核生成初期に出現する「固い」構造が、LDA と同一構造がどうかはこの単一のシミュレーションの結果だけでは何とも言えない。手続きとしては、核生成過程のシミュレーションを多数行い、得られた構造におけるフラグメント数分布が、LDA のそれと有意に異なるかどうかを検定すればよい。

以上のことから、今回のシミュレーションで、核生成初期に形成されているのは結晶ではなく、非晶質構造であることがわかる。このような非結晶の前駆状態は、水の結晶化だけでなく、シリコン等の、他のネットワーク液体でも見られるのだろうか。

4. シリコンとの比較

水とシリコンの間には様々な共通点がある。どちらも四面体型ネットワーク構造をもち、過冷却域において密度の極大があり(水の場合は4°Cで極大を持つ)、また結晶化時に体積が増加する。最近ではLDL/HDL転移が一次相転移的に起こることがシミュレーションにより確認されている。^{13,25)} 水のネットワークの場合には、結合(水素結合)に方向性があるため、結合の組み替えなどのダイナミクスにはシリコンとの違いがあると思われるが、それでもシリコンの物性を研究することは、水の物性を理解し、予測する上で非常に役に立つ。

そこで、過冷却液体シリコンの液液相転移と均一核生成過程を分子動力学法でシミュレーションしてみる。シリコンのモデルには、Stillinger-Weber のものを用いた。²⁶⁾ このモデルでは、原子間相互作用は二体力と三体力の単純な和で表される。Andersenの方法を用いたNPHアンサンブル、⁹⁾ 0気圧でさまざまな密度-温度条件下で計算を行い、各数nsの軌道を得た。シリコンの構造をネットワークで表現するために、便宜的に距離の閾値を導入し、原子間距離が0.28 nm よりも近ければ結合していると見なすことにした。¹⁰⁾

温度設定を融点(約1700 K²⁷⁾)以上にしてしばらく計算して融解させたあと、徐々に温度を下げると、水と同様、TMD(密度極大温度)を経て、冷却すればするほど加速的に膨張しはじめる。²⁸⁾ (図4)シリコンの場合には、1060 K付近で急激な体積増加が観察され、一次相転移を経て低密度液体相になる。^{25),*11)}

フラグメント解析を用いて、液液相転移前後で、どのように構造が変化するかを調べた。温度-密度曲線に沿って、全エンタルピー約-364 kJ/molから約-374 kJ/molの間を等分して選んだ6点(図4に矢印で示す)での、フラグメント数の変化を図5に示す。温度を下げてゆくと、液液相転移をはさんで、フラグメント数に大

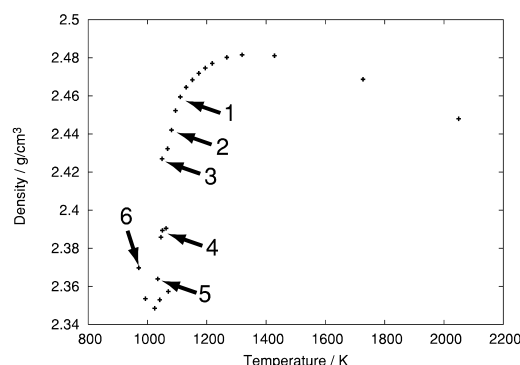


図4：Stillinger-Weber モデルシリコンの0気圧での温度-密度図。矢印は、フラグメント解析に用いた温度-密度条件を示す。6つの点の選び方については本文を参照。

きな変化が起こっていることがわかる。このうち、低密度相側で特に増加しているフラグメントを抽出した結果、ダイヤモンド構造(とその類似形状)の断片であることがわかった。ダイヤモンド構造の結晶フラグメントに属する分子の数は、液液相転移で倍増するが、それでも全分子のうちの一割強にすぎず、結晶化していないことは明らかである。

この液液相転移での、環の数の変化を図6に示す。興味深いことに、環の数は、液液相転移をはさんで、ほぼ一定の割合で増減しており、図5のように低密度相側で階段状に変化することはなかった。つまり、低密度相では、単に六員環の数が増えているのではなく、六員環の組みあわせによる高次構造(ここではダイヤモンド構造)が協同的に形成されていると言える。

Stillingerらのポテンシャル関数のうち、3体相互作用項は、隣接分子配置の、四面体型になりやすさを制御する重要な項である。この三体相互作用を5%強めると、LDA/HDA転移は連続転移になる(共存状態が消失する)し、²⁹⁾ さらに強めるとHDA相自体が消失する。逆に、この項の強さを一割減らすだけで、LDA相が出現なくなる。このように、三体相互作用の相対的な強さが、シリコン(おそらく水も)の相図に強く影響を与える。図7には、三体相互作用項を10%強めた場合の、0気圧での温度-密度図を示す。HDAからLDAへの変化は連続的になり、転移温度は上昇する。

三体相互作用を10%強めた系では、LDA-HDA転移温度付近で長時間シミュレーションを行っている間に均一核生成から結晶化に至るケースがあった。結晶化が起こる軌道のポテンシャルエネルギーの変化を図7に示す。3ns程度の待ち時間のあと、加速的にポテンシャルエネルギーが低下するのがわかる。^{*12)}

そこで、フラグメント解析を適用し、結晶化の前後で

⁹⁾ 粒子数、圧力、エンタルピー一定条件下での分子動力学シミュレーション

¹⁰⁾ 閾値を変えるとネットワーク構造が変わることに注意。

¹¹⁾ なお、水でも0気圧下で同様な一次相転移が見られるかどうかについては議論がある。^{1,4)}

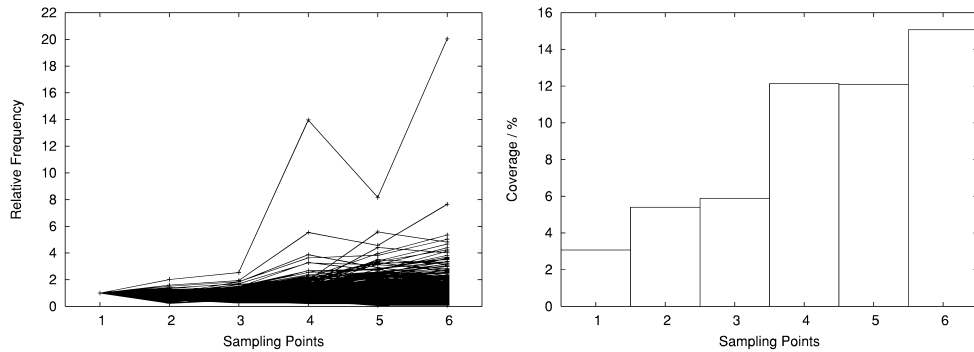


図5：左図：液液相転移前後でのフラグメント数の変化。横軸は図4に矢印で示した温度-密度条件に対応している。6つの点の選び方については本文を参照。それぞれの線が、各フラグメント数の、点1でのフラグメント数との比を表している。低密度側でとりわけ増加しているのはダイヤモンド構造(とその類縁)、とりわけ減少しているのは4員環を含むフラグメントである。右図：液液相転移前後での、ダイヤモンド構造の断片に含まれる原子の割合を示す。低密度相では、高密度相と比べて、断片の数が倍増している。

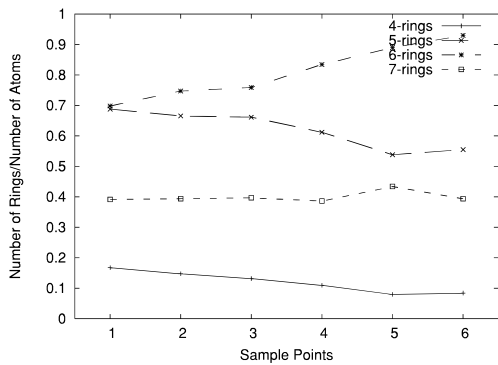


図6：液液相転移前後での環数の変化。横軸は図6に矢印で示した温度-密度条件に対応している。縦軸は全原子数に対する環の数。4員環～7員環だけを示した。完全なダイヤモンド構造の結晶であれば6員環が2、その他はすべて0になる。

どのようなフラグメントが増えるのかを調べてみよう。主要なフラグメントの増減を図8に示す。ウルツ鉱型(六方晶氷と同型)のフラグメント、およびダイヤモンド構造のフラグメント(および類縁)が増加し、最終的にはダイヤモンド晶が大半を占めることがわかった。さらに、ダイヤモンド構造の結晶フラグメントのみの割合の時間変化を図に示す。ポテンシャルエネルギーが低下しはじめる時刻と、結晶フラグメントが増加する時刻がほぼ一致していることがわかる。つまり、この系では、結晶核の形成がトリガーとなって、結晶化が起こると考えられる。

ただし今回の計算では、シリコンの三体相互作用を若干強めたせいで、結晶構造がより安定になり、そのこと

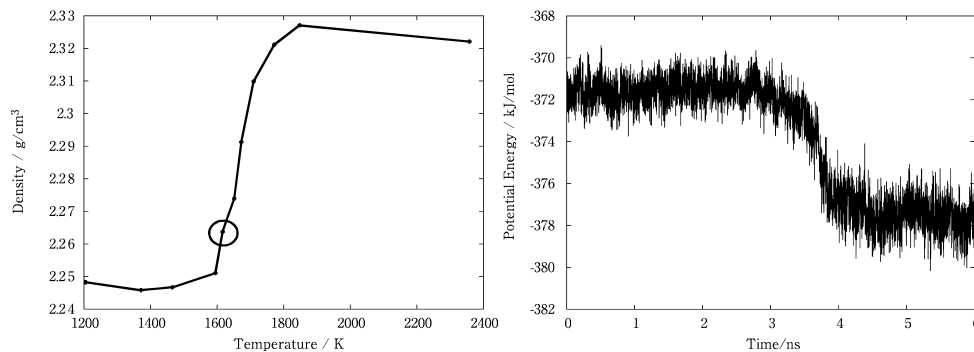


図7：左図：Stillingerらのポテンシャルの三体相互作用を10%強めた系の0気圧での温度-密度図。丸で示した温度-密度で、均一核生成が観察された。右図：均一核生成が起こった軌道での、ポテンシャルエネルギーの時間変化。

¹² エンタルピーが一定となる条件で計算をしているので、結晶が成長するにつれて、潜熱が放出され、温度が上昇してゆく。最終的に全体がほぼ結晶化した時点では、温度は約2300 Kまで上昇したが、このモデルの融点に比べれば十分に低い。

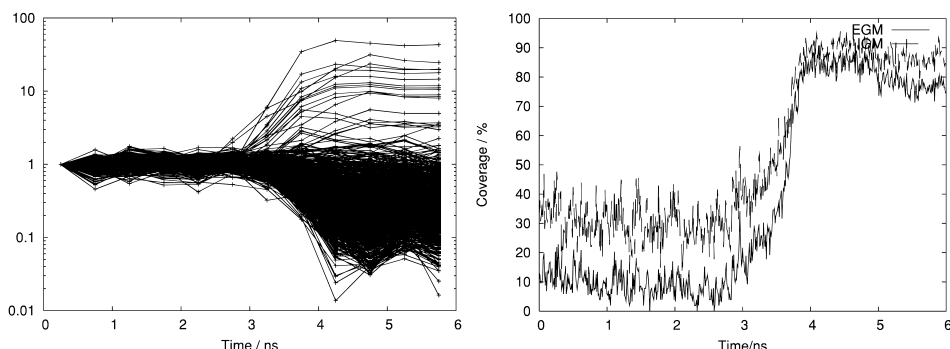


図8：左図：均一核生成が起こった軌道での、主要なフラグメントの数の時間変化。時間0～0.5 nsの平均フラグメント数を1とした比率で表す。3 ns以降、ウルツ鉱型とダイヤモンド晶(とその類縁)のみが増加していること、水の場合と異なり、増加しているフラグメントの種類が非常に少ないことがわかった。右図：ダイヤモンド晶の結晶フラグメントに属する分子の割合の時間変化を示す。EGM, IGMはそれぞれ厳密および非厳密グラフマッチングでの計数を意味する。いずれもポテンシャルエネルギーの低下が始まるのとほぼ同時に増加していることがわかる。

が初期核構造をより結晶に近い構造にした可能性が否定できない。相互作用パラメータが核生成にどのような影響を与えるか、さらに調べる必要がある。また、シリコンのシミュレーションにおいて、NPHアンサンブルを選択したが、この条件では潜熱を系外へ放出することができないので、液液共存状態が抑制されてしまう。このことは、液液相転移を観察するには都合が良いが、均一核生成を促進すると考えられる大きな密度揺らぎが起こらなくなってしまう。熱が入り出りできる系での核生成との違いについて、慎重な解析が必要である。

5. まとめ

ランダム構造の違いを見分ける手段としてフラグメント解析法を提案し、例として水の核生成、シリコンの液液相転移、および核生成過程に適用した。水とシリコンでは、初期核の構造が異なり、水の場合には5員環を含む非晶質フラグメントの増加が見られたが、シリコンの場合ははじめから結晶構造の核が形成されることがわかった。

今回紹介したフラグメント解析法は、水やシリコンのネットワーク性を生かした手法なので、非ネットワーク性液体にはそのままでは適用できない、しかし、おなじポリシー(部分構造を切り出し、トポロジーをデータベース化し、比較する)は他の様々な液体系のシミュレーション結果の構造解析に応用できると考えている。

参考文献

- 1) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396** (1998) p. 329.
- 2) P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) R1669.
- 3) C. A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** (2005) p.559.
- 4) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **380** (1996) p.328.
- 5) D. Eisenberg and W. J. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford Press, 1969.
- 6) E. Shiratani and M. Sasai, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) p.3264.
- 7) Hajime Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **11** (1999) p.L159.
- 8) J. R. Errington and P. G. Debenedetti, *Nature* **409** (2001) p.318.
- 9) S. K. Pal, J. Peon, and A. H. Zewail., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99**, (2002) p.1763.
- 10) Y. Furukawa, *OYO BUTURI* **61** (1992) p.776.
- 11) T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, and A. Hallbrucker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) p. 5355.
- 12) K. Koga, X. C. Zeng, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) p.5262.
- 13) P. Keblinski, M. Z. Bazant, R. K. Dash, and M. M. Treacy, *Phys. Rev. B* **66** (2002) p.064104.
- 14) J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, 1986.
- 15) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1** (1988) p.369.
- 16) N. G. Almarza, E. Lomba, and D. Molina, *Phys. Rev. E* **70** (2004) p.021203.
- 17) T. Head-Gordon and F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) p.3313.

- 18) W. C. Swope and H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* **41** (1990) p.7042.
- 19) V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999.
- 20) M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416** (2002) p.409.
- 21) M. Matsumoto, *Bussei Kenkyu (Kyoto)* **80** (2003) p. 769.
- 22) A. Baba, Thesis, Nagoya University (2004).
- 23) M. Matsumoto and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) p.2705.
- 24) G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, and Y.-J. Zhao, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) p.1542.
- 25) S. Sastry and C. A. Angell, *Nature Material* **2** (2003) p.739.
- 26) F. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31** (1985) p.5262.
- 27) M. D. Kluge and J. R. Ray, *Phys. Rev. B* **39** (1989) p.1738.
- 28) "Water: Comprehensive Treatise" edited by F. Franks, Vol.1 P.24 Fig.7, Plenum press (1982).
- 29) P. Beaucage and N. Mousseau, Preprint for *J. Phys.: Condens. Matter* (2004).
(2006年2月8日 改訂受付)

Distinguishing two liquid phases of supercooled water

Masakazu Matsumoto
Nagoya University

abstract:

Recent studies revealed the liquid-liquid phase transition in the supercooled liquid region of water and silicon. In this article, a new method of classifying the local structure of amorphous water and silicon by the use of pattern matching technique and graph theory is introduced.

松本正和

〒464-8602 名古屋市千種区不老町
名古屋大学 物質科学国際研究センター

e-mail: matto@nagoya-u.jp

URL: <http://www.chem.nagoya-u.ac.jp/og/wiki/wiki.cgi/matto>