



Title	氷の結晶成長機構を探る : 新しい水分子モデルの開発と分子動力学シミュレーション
Author(s)	灘, 浩樹; Nada, Hiroki; Eerden, J . P . van de 他
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, 77-87
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8318
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION077-87.pdf





氷の結晶成長機構を探る



～新しい水分子モデルの開発と分子動力学シミュレーション～

灘 浩樹 産業技術総合研究所, J. P. van der Eerden ユトレヒト大学, 古川 義純 北海道大学

コンピュータシミュレーションによる氷の結晶成長研究について述べる。氷の結晶成長をシミュレーションで調べるために我々が最近開発した水分子間相互作用モデルについて説明する。また、そのモデルを用いて行った氷の固液界面の分子動力学シミュレーションから得られたミクロな固液界面構造と成長機構について述べる。

1. はじめに

我々人間生活や地球上の生命存続にとって欠かせない物質である氷、その結晶成長に関連した研究トピックスは21世紀に入ってもなお尽きることはない。古くから行われている雪の形態形成に関する研究は、現在もお雪氷学や気象学、数理科学など幅広い分野において多くの注目を集めている。¹⁻³⁾ また最近では、純水からの成長だけでなく、不純物を含む水からの氷の結晶成長に関する研究トピックスも多い。中でも、極成層圏氷晶雲中のオゾン破壊反応や生体水の不凍現象などグローバルな地球環境問題や生命科学の問題と関連した氷の結晶成長研究がホットなトピックスとなっている。^{4,5)} このように氷の結晶成長に関する研究が様々な分野のトピックスと絡んで注目される中、マクロな氷の成長形態などに加えて表面・界面の分子レベル構造や分子挙動の追求など複雑で且つ直接観察が難しいものに対する解明が強く求められるようになってきた。

氷はいわゆる分子結晶の一つであり、金属や半導体結晶などのように分子・原子レベル表面・界面構造の解析に電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を適用しにくく、実験的に氷表面・界面の分子レベル構造を解析するのは困難なのが現状である。そこで氷の結晶成長の場合、コンピュータ・シミュレーションによる研究が重要となる。近年の著しい計算機能力の発展に伴い、分子動力学法(Molecular Dynamics法, MD法)やモンテカルロ法(Monte Carlo法, MC法)に代表される分子レベルのコンピュータ・シミュレーション(以下、分子シミュレーション⁶⁾)が、理論、実験に次ぐ第三の研究手段として活躍している。氷や水に関連した分子シミュレーション研究も盛んに行われており、それらの分子レベル構造や動的性質等の理解に対して大きく貢献してきた。氷の結晶成長機構の解明に対しても、分子シミュレーション研究による貢献が大きく期待されている。

ところで、氷や水の分子シミュレーションにおいて、

物質が氷または水であるということの特徴付ける唯一のファクターは水分子間に働く相互作用ポテンシャルを表すモデル(以下、水分子モデルと呼ぶ)であり、その良し悪しで現実の水や氷の再現性の良し悪しは決まる。したがって、氷の結晶成長に対する分子シミュレーション研究を行う場合には、現実の融点近傍における氷と水の両方の構造や諸性質を再現する水分子モデルを使う必要がある。しかし、これまでに提案された水分子モデルの殆どは“液体の水”を再現するように作られたものであり、氷と水の両方を再現するように作られたものではない。したがって、これまでに提案された水分子モデルを用いて氷の結晶成長に関する分子シミュレーションを行う場合、それらが適当な水分子モデルかどうかを予め調べる必要があるであろう。

本報では、これまでの代表的な水分子モデルに対する氷のシミュレーションへの適用性について調べた結果を紹介し、⁷⁾ 氷の結晶成長に関する分子シミュレーションに適当なモデルとはどのようなものかを議論する。そして、我々が提案する氷の結晶成長シミュレーションに適当な水分子モデル⁷⁾について説明する。また、その水分子モデルを利用した氷の結晶成長のMDシミュレーション^{8,9)}についても紹介し、そこから得られたミクロな固液界面構造と成長機構の知見について述べる。

2. これまでの水分子モデル

これまでに、水分子を剛体として取り扱うもの¹⁰⁻¹²⁾や分子内自由度を考慮したもの^{13,14)}また最近では分極効果を取り入れたもの^{15,16)}など様々なタイプの水分子モデルが提案されてきた。どのタイプの水分子モデルを使うかはシミュレーションで調べようとする対象にも依存するが、特に氷や水に関する大規模なシミュレーションの場合には、実験値の再現性が比較的良く且つシンプルで計算にかかるCPU時間が少なくすむ剛体水分子モデルが使われることが多い。その中でも、分子内の相互作用

サイト数が3個、4個、5個の剛体水分子モデル(以下、それぞれ3サイト、4サイト、5サイトモデルと呼ぶ)がポピュラーである。しかしながら、これらは“液体の水”の構造や諸性質を再現するために作られたものであり、氷のそれらを再現するために作られたものではないことに注意したい。これまでの氷に関する分子シミュレーションの多くは、¹⁷⁻²¹⁾ これらの剛体水分子モデルが液体の水と同様に氷に対しても良い再現性を示すと“仮定”した上で行われてきたが、最近になってその仮定はあまり正しくないことがわかってきた。

現実の1気圧の融点 (T_m) 近傍における氷(図1)は、プロトン“無秩序”配列六方晶氷²²⁾ (proton-disordered hexagonal ice, 以下 I_h^d と記述する) である。最近、代表的な3サイト、4サイト、5サイトモデル(それぞれ、SPC/E,¹⁰⁾ TIP4P,¹¹⁾ TIP5P¹²⁾ モデル)に対して、熱力学的に安定な(すなわち、Gibbs 自由エネルギー G が最小となる)氷の構造やその T_m が調べられた(図2)。^{7,23,24)}

その結果、SPC/E モデルでは現実には存在しない氷(文献23ではIceBと名付けられている)が、そしてTIP4PとTIP5Pモデルでは現実の T_m 近傍では準安定なプロトン“秩序”配列六方晶氷²⁵⁾ (proton-ordered hexagonal ice, I_h^o) が熱力学的安定相として与えられることがわかった。すなわち、これまでの剛体水分子モデルに共通した問題は、 T_m 近傍で I_h^d が熱力学的安定相として与えられないということである。

では、何故TIP4PやTIP5Pモデルは、 I_h^d ではなく I_h^o を熱力学的安定相として与えるのだろうか。よく知られている通り、氷中の水分子は互いに水素結合によって結ばれている。ところで I_h^d に含まれる二つの水分子間の水素結合構造(以下、水素結合ダイマーと呼ぶ)は、図3(a)に示す四種類(A, B, C, D)である。一方、 I_h^o に含まれる水素結合ダイマーはそれらの内の二種類(B, D)のみである。したがって、四種類全ての水素結合ダイマーをエネルギー的にほぼ等しく安定にする水分子モデル

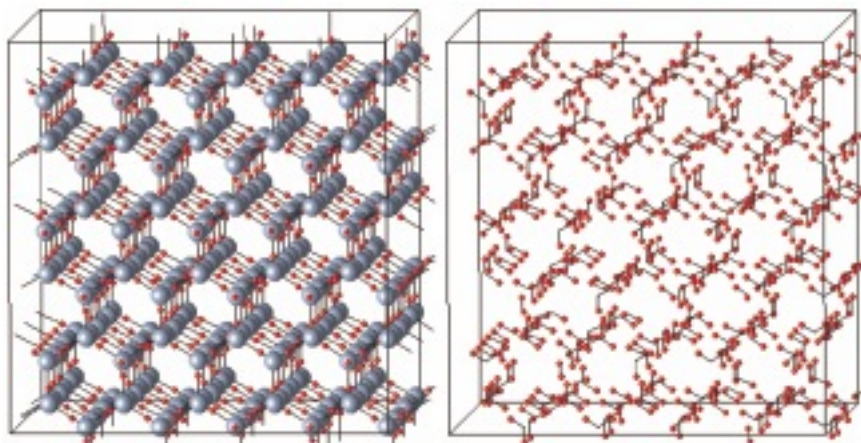


図1：プロトン無秩序配列六方晶氷 I_h^d 中の酸素原子(大きな灰色の球)および水素原子(小さな赤色の球)配列。右図は、水素原子配列のみを表示している。

タイプ	3サイト	4サイト	5サイト
代表モデル	SPC/E	TIP4P	TIP5P
分子形状			
相互作用	クーロン(電荷間)+レナード・ジョーンズ(酸素原子間)		
安定な氷の構造	六方晶以外 (IceB)	プロトン“秩序” I_h^o	プロトン“秩序” I_h^o
融点 T_m	295 K (IceB)	214 K (I_h^o)	270 K (I_h^o)

図2：SPC/E,¹⁰⁾ TIP4P,¹¹⁾ TIP5P¹²⁾ モデルに対する氷と水の G の計算結果のまとめ。^{7,23,24)} 図で、安定な氷の構造とは T_m において G が最小となる氷の構造を意味する。 T_m の値は、各々のモデルが与える熱力学的に安定な氷に対して長距離相互作用のカットオフ距離を約1nmとした場合の計算値。

ルは I_h^d を熱力学的に安定にし、BとDのみをエネルギー的に安定にするモデルは I_h^o を安定相として与えると想像される。もちろん、水分子モデルが与える安定な氷の構造はこれらの水素結合ダイマーのエネルギーだけでは決定されない。例えば、長距離相互作用も氷の熱力学的安定性に寄与する。しかしながら、最近接分子間のポテンシャルエネルギー (U) が最も大きく寄与することは明らかである。したがって、水分子モデルが作り出す氷の熱力学的安定性は、それが作り出す水素結合ダイマーのエネルギー状態を強く反映すると考えるのは自然であろう。

図3(c)に、TIP4PとTIP5Pモデルにおける水素結合ダイマーのポテンシャルエネルギー (U_d) を示す。TIP4Pモデルの U_d には、BとDの水素結合ダイマーに相当する回転角付近にのみ極小が現れている。このことは、TIP4PモデルがBとDの水素結合ダイマーのみによって構成される I_h^o を安定相として与えることを説明する。一方TIP5Pモデルの U_d には、四種類全ての水素結合ダイマーに相当する回転角付近に極小が現れている。しかしながら、BとDの U_d がAとCのそれに比べて極端に低く、TIP5Pモデルが I_h^o を熱力学的安定相として与えることを説明している。

では、TIP4PやTIP5Pモデルのポテンシャルパラメータ λ (ここで、 λ はポテンシャル関数中の電荷量やレナード・ジョーンズ項の ϵ , σ など) を変えることにより、 I_h^d を熱力学的に安定にすることができるだろうか。我々は、 λ に対する G の微分値、 $\partial G/\partial \lambda$ を I_h^d と I_h^o とで比較することにより、その可能性を検討した。その結果、どのような λ に対しても $\partial G/\partial \lambda$ の値は I_h^d と I_h^o でほぼ等しい、すなわちどの λ を変化させても I_h^d と I_h^o の G の大小関係は変わらないことがわかった。このことは、4または5サイトモデルの λ をどのように変えても、常に I_h^o が熱力学的安定相として与えられるということを意味している。更に、長距離相互作用に対するカットオフ距離を変えた場合も調べたが、 I_h^d が熱力学的安定相として与えられる可能性は見出せなかった。

以上により、4または5サイトの剛体水分子モデルは、 I_h^d を熱力学的安定相として与えないため現実の氷の結晶成長の分子シミュレーションには適当ではないと結論付ける。すなわち、剛体水分子モデルを用いて氷の結晶成長シミュレーションを用いて行う場合、 I_h^d を熱力学的安定相として与える新しいモデルを開発しなければならない。では、どのような剛体水分子モデルであれば I_h^d を熱力学的安定相として与えるのだろうか。

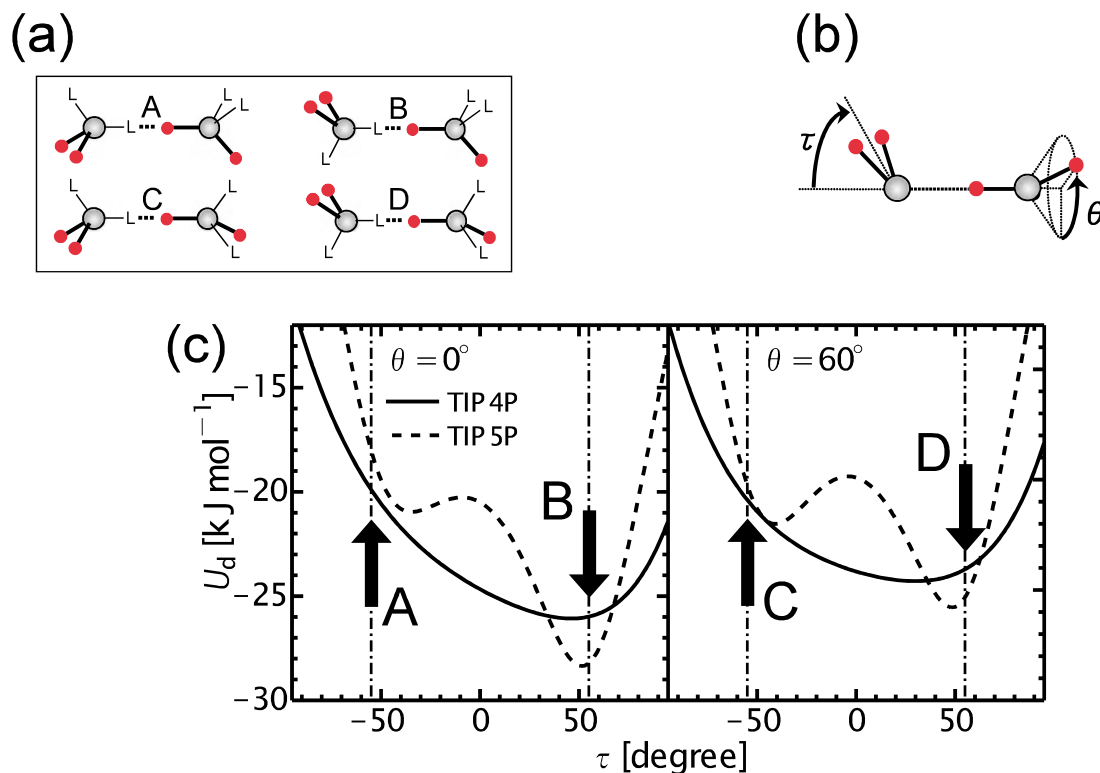


図3 : (a) I_h^d 中に含まれる四種類の水素結合ダイマー. (b) 回転角 τ , θ の定義. (c) TIP4P および TIP5P モデルに対する U_d の回転角 τ , θ 依存性.⁷⁾ I_h^d 中の水素結合ダイマーに相当する τ と θ の値は、A ($\tau = -55^\circ$, $\theta = 0^\circ$), B ($\tau = 55^\circ$, $\theta = 0^\circ$), C ($\tau = -55^\circ$, $\theta = 60^\circ$), D ($\tau = 55^\circ$, $\theta = 60^\circ$).

3. 氷の結晶成長シミュレーションに適当な水分子モデル⁷⁾

我々は、 I_h^d を熱力学的安定相として与え、尚且つ氷の結晶成長に関する分子シミュレーションに適当な剛体水分子モデルの作成に取り組んだ。我々が目指した水分子モデルは、最低限次の三つの条件を満たすものである。(1) I_h^d を 1 気圧の T_m 近傍で熱力学的安定相として与える。(2) 1 気圧における現実の T_m ($= 273.15$ K) を再現する。(3) 1 気圧の T_m 近傍における水の構造、 I_h^d と水の密度 (ρ) を再現する。様々な相互作用サイト配列の剛体水分子モデルに対するテストを重ねた結果、以上の 3 つの条件を満たすためには、少なくとも六つの相互作用サイトを有する水分子モデルを導入する必要があるという結論に到達した。以下に、我々が最終的に到達した水分子モデルについて述べる。

3.1 分子形状

図 4 (a) に、我々が提案する氷の結晶成長シミュレーションに適当な剛体水分子モデル、6 サイトモデル、の分子形状を示す。水分子は六つの相互作用サイト (水素原子 (H) $\times 2$, 酸素原子 (O), HOH 角の二等分線上のサイト (M), ローンペアサイト (L) $\times 2$) を持ち、H には正電荷、M と L には負電荷が置かれている。このように電荷を配置することにより、図 3 (a) に示した A から D の水素結合ダイマーが全てエネルギー的に安定になる。二つの水分子間の相互作用は、O および H 原子間に働くレナード・ジョーンズ相互作用と電荷間に働くクーロン相互作用の和によって表される。

3.2 ポテンシャルパラメータ

6 サイトモデルのポテンシャルパラメータの値 (図 4 (b)) は、1 気圧における氷の T_m , T_m 近傍における I_h^d と

水の ρ を再現するように次のような方法を用いて決定した。まず、モデル中の n 個のパラメータ λ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) に対して、仮のパラメータ値 λ_i^0 を入れる。そして、幾つかの温度に対して I_h^d および水の G と体積 V をシミュレーションにより計算し、パラメータ値 λ_i^0 が作り出す T_m および T_m 近傍における I_h^d と水の ρ を調べる。さらに、 $\lambda_i = \lambda_i^0$ における $\partial G / \partial \lambda$ と $\partial V / \partial \lambda$ の値を以下の関係式を利用して計算する。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{NPT} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{NPT} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{NPT} = \beta \langle V \rangle_{NPT} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{NPT} - \beta \left\langle V \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{NPT} \quad (2)$$

ここで $\beta = (k_B T)^{-1}$ (k_B はボルツマン定数)、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を表す。 $\partial U / \partial \lambda$ の値は、ポテンシャル関数を λ に対して微分した式を利用することによりシミュレーションのデータから容易に計算することができる。すなわち、 $\partial G / \partial \lambda$ と $\partial V / \partial \lambda$ の値は、面倒な G の計算を行うことなく求めることができる。²⁶⁾

次に、 $\partial G / \partial \lambda$ の値を用いて、各々の λ_i^0 が $\lambda_i^0 + \Delta \lambda_i$ へ変化したときの I_h^d および水の G の値 (G^{pre}) を、次のように線形近似を用いて予測する。

$$G^{pre}(\lambda_1^0 + \Delta \lambda_1, \dots, \lambda_n^0 + \Delta \lambda_n) \approx \sum_{i=1}^n \left[G(\lambda_i^0) + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda_i} \right)_{\lambda_i = \lambda_i^0} \Delta \lambda_i \right] \quad (3)$$

また、同様にして各々の λ_i^0 が $\lambda_i^0 + \Delta \lambda_i$ へ変化したときの V の値 (V^{pre}) も予測する。

このようにして予測される G^{pre} と V^{pre} が、 T_m と $\rho = N_w m / V$ (N_w と m は、それぞれ水分子の数と質量) の実験値に対応する G と V , G^* と V^* , に等しくなる

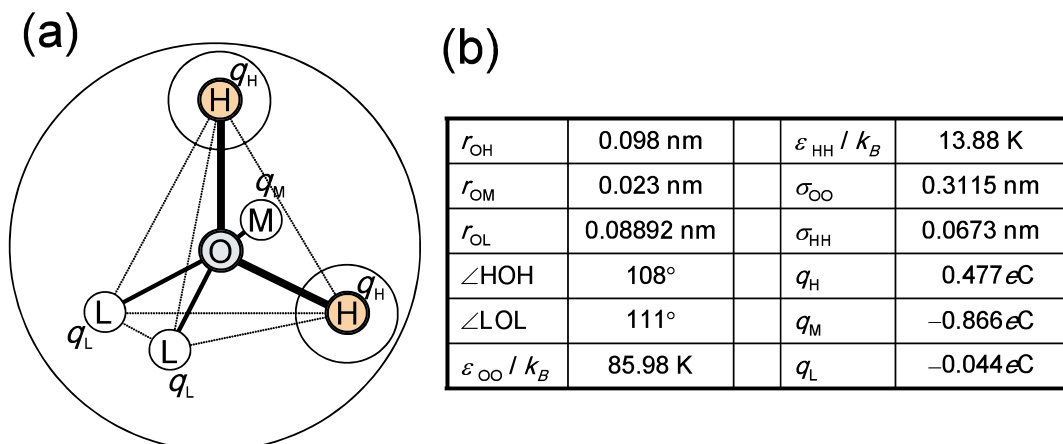


図 4 : (a) 6 サイトモデルの分子形状。(b)ポテンシャルパラメータの値。

ように $\Delta\lambda (= \Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2, \dots, \Delta\lambda_n)$ を決めることにより、現実の T_m と ρ を再現する最適パラメータの値が決まる。ここでは、温度 T_j ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) に対する G^{pre} と V^{pre} のデータから T_m と幅広い温度領域に対する ρ の実験値を再現するパラメータセットを一度に決定させるために、(4)式に示すように最小自乗法を用いて δ^2 の値が最も小さくなる $\Delta\lambda$ を求める方法をとった。

$$\delta^2 = \sum_p \sum_{j=1}^N W_{p,j}^G \left(\frac{G_p^*(T_j) - G_p^{pre}(T_j, \Delta\lambda)}{G_p^*(T_j)} \right)^2 + \sum_p \sum_{j=1}^N W_{p,j}^V \left(\frac{V_p^*(T_j) - V_p^{pre}(T_j, \Delta\lambda)}{V_p^*(T_j)} \right)^2 \quad (4)$$

ここで、 p は I_h^d または水を表す。 W は重み因子であり、実験値の再現性を特に良くしたい量に対して大きな値を設けるなど任意に設定することが可能である。

この方法で決定されたパラメータによる実験値の再現性は、(3)式で使った線形近似の良し悪しに大きく依存する。真の G と λ の関係 (未知) は実際には直線ではないと思われるため、 $\Delta\lambda$ の値はあまり大きくとるべきではない。次節にて示すように、本手法を利用してパラメータを決定した6サイトモデルにより、 T_m や ρ の実験値は概ねよく再現される。しかし、過冷却領域における水の ρ の実験値は予測値からのずれが大きかった。これは、過冷却状態の水に対する G と λ の関係が直線とは大きく異なっていたためと思われる。

また、本方法を用いることにより氷や水の G や V の絶対値を自由に変えることはできるが、 I_h^d と I_h^o の G の大小関係を変えることはできない。何故なら、前節にて述べたとおり $\partial G / \partial \lambda$ の値は I_h^d と I_h^o でほぼ等しいからである。したがって、 I_h^d を熱力学的安定相にするとい

う本研究で行ったモデリングの本質的な部分に対しては、本パラメータ決定法は何ら寄与していない。しかしながら、本方法は異なる相や複数の温度に対する実験値を同時に再現するパラメータを容易に得ることができるため、経験モデルのパラメータ微調整には極めて有効である。ここでは水分子モデルのパラメータ決定に対して用いたが、他の物質分子モデル、例えば有機分子などパラメータ数の多い複雑な分子モデルに対するパラメータ決定に対しても有効であると思われる。

3.3 氷と水の MC シミュレーション

以上により作成された6サイトモデルが真に I_h^d を熱力学的安定相として与えるかどうか、また T_m と ρ の実験値が再現されるかどうかをチェックするために、幾つかの氷の構造と水に対する MC シミュレーションを行った。シミュレーションは、等温・定圧のカノニカルアンサンブルを用いて 200 K から 350 K の温度領域に対して行った。圧力は 1 気圧とした。

図 5(a)に、 I_h^d , I_h^o , プロトン秩序配列立方晶氷 (proton-ordered cubic ice, I_c^o)、水のそれぞれに対する G を T の関数として示す。三種類の氷の中で、 I_h^d の G が最も低くなっているのがわかる。我々はさらに、他の幾つかの氷の構造に対する G とも比較し、 I_h^d の G が最も低いことを確認した。したがって、6サイトモデルは I_h^d を熱力学的安定相として与えると結論付ける。また、6サイトモデルの I_h^d の T_m は 271 ± 9 K と見積もられ、誤差の範囲内で実験値 273 K と一致することも確かめられた。

本モデルにより計算した U_d の回転角 τ, θ 依存性を図 5(b)に示す。A から D の全ての水素結合ダイマーに相当する回転角付近に U_d の極小が現れ、TIP4P や TIP5P モデルとは異なりそれら全てがエネルギー的に安定になっているのがわかる。このことは、6サイトモデルが

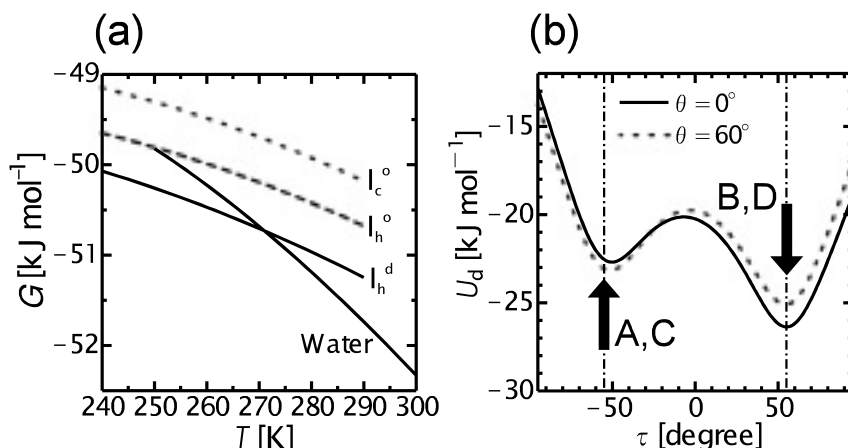


図 5 : (a) 6 サイトモデルを用いて計算した I_h^d , I_h^o , I_c^o , 水に対する G と T の関係. (b) 6 サイトモデルにより計算した U_d の回転角 τ, θ 依存性.

	TIP4P	TIP5P	6 サイトモデル	Exp.
安定な氷	I_h^o	I_h^o	I_h^d	I_h^d
T_m [K]	214±6	270±7	271±9	273.15
$\rho_l(T_m)$ [g/cm ³]	0.966	0.982±0.002	0.917±0.002	0.917
$\rho_w/\rho_l(T_m)$	1.073	1.018±0.011	1.079±0.013	1.089
a [nm]	0.481	0.475±0.001	0.452±0.001	0.4523
b/a	1.52	1.53±0.01	1.73±0.01	1.732
c/a	1.46	1.49±0.01	1.63±0.01	1.629

表 1 : TIP4P, TIP5P, 6 サイトモデルが作り出す熱力学的に安定な氷の T_m , T_m における安定な氷と水の ρ , および安定な氷の格子定数 a, b, c .⁷⁾ 長距離相互作用に対するカットオフ距離を約 1 nm として計算した. また, 実験データは文献 27 と 28 を参照した.

I_h^o ではなく I_h^d を熱力学的安定相として与えることを説明している.

表 1 に, T_m における ρ および氷の格子定数を示す. 6 サイトモデルは, TIP4P や TIP5P に比べて実験値をよく再現しているのがわかる. 以上により, 本研究にて用いたパラメータ決定法による ρ の実験値の再現性が確認され, また I_h^d の格子定数の実験値も再現されることがわかった.

図 6 (a) に, T_m 近傍における I_h^d と水の ρ を T の関数として示す. 過冷却領域における水の ρ は実験値からのずれがやや大きい, T_m より少し高い温度で水の ρ の極大が現れることや T_m 近傍における水の ρ が I_h^d のそれに比べて約 9% 大きいことなど, 現実の I_h^d と水の ρ の特徴は概ね再現されているのがわかる. また, 図 6 (b) に $T = 1.09 T_m$ (25°C に相当) における水の動径分布関数を示す. 6 サイトモデルは, 液体の水のシミュレーション用に作られた TIP4P や TIP5P モデルと同じくらい

水の構造もよく再現することわかる.

以上により, 6 サイトモデルが現実の水の安定構造 (I_h^d) とその T_m , そして T_m 近傍における I_h^d と水の ρ や構造を全て再現することが確認された. したがって, 本モデルは I_h^d の結晶成長シミュレーションに適切なものであるに違いない. 次章にて, 6 サイトモデルを用いた I_h^d の結晶成長に関する MD シミュレーションについて述べる.

4. 氷の結晶成長シミュレーション^{8,9)}

我々は, 6 サイトモデルが氷の結晶成長の分子シミュレーションに適切な水分子モデルであることを実証するために, 1 気圧の T_m 近傍における I_h^d -水界面の MD シミュレーションを実施した. 以下に, MD シミュレーションの概要および結果について述べる.

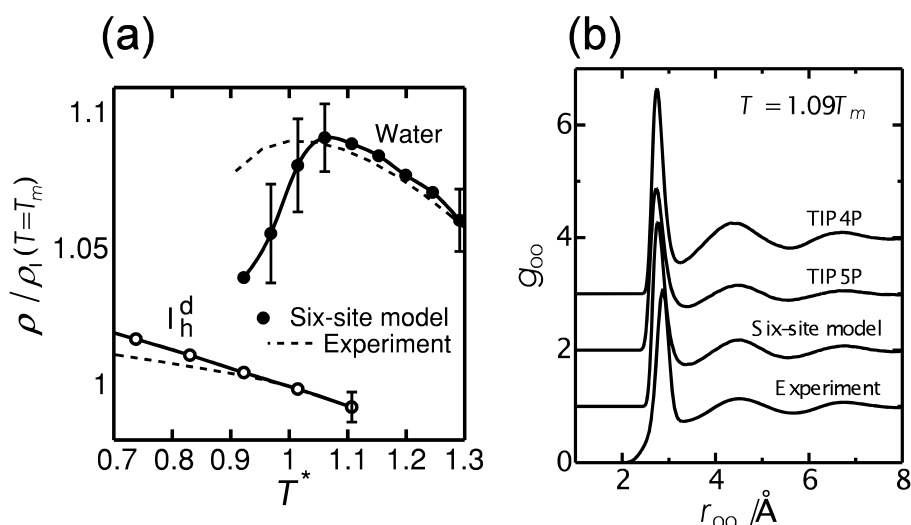


図 6 : (a) 6 サイトモデルを用いて計算した T_m 近傍における I_h^d および水の ρ の T 依存性. (b) 温度 $1.09 T_m$ (25°C に相当) における液体の水の動径分布関数.⁷⁾ 実験結果は, 文献 29 のデータより作成した.

4.1 シミュレーション方法

シミュレーション系として、図7(a)に示すような直方体セルを用いた。系は、720個の水分子からなる I_h^d 相と360個の水分子からなる水の相二つを含む。すなわち、系は二つの I_h^d -水界面を含む。系の三方向には周期境界条件を課した。ここでは、 I_h^d のベーサル面 ($\{0001\}$ 面)、プリズム面 ($\{10\bar{1}0\}$ 面)、 $\{11\bar{2}0\}$ 面の界面に対する三種類の系を用意し、それぞれの系に対してシミュレーションを行った。

MDシミュレーションにおいて、各水分子の運動方程式は蛙飛び法³⁰⁾を用いて時間ステップを1フェムト秒 ($=10^{-15}$ 秒) として解き、合計で約4ナノ秒 (1ナノ秒 $=10^{-9}$ 秒) 分の分子運動を計算した。温度と圧力は、それぞれ268 Kと1気圧に一定に保った。³¹⁾

4.2 シミュレーション結果

図8(a)に、プリズム面の系における U および ρ の時間変化を示す。また、シミュレーション開始から3.4ナノ秒経過後におけるプリズム面の界面周辺の水分子配列スナップショットを図9(b)に示す。時間とともに U と ρ は単調減少している。これは、プリズム面において I_h^d が連続的に成長していることを意味する。プリズム面における I_h^d の成長は、図8(b)のスナップショットからも明らかである。また、同様にしてベーサル面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の系においても I_h^d の成長が明確に確認された。したがって、6サイトモデルを用いたMDシミュレーションにより1気圧における現実の T_m 近傍での I_h^d の成長が

再現できることが実証された。

界面における成長速度を三つの面で比較したところ、プリズム面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の成長速度がベーサル面よりも大きかった。この結果は実験と定性的に一致している。²²⁾ したがって、本シミュレーション結果を詳しく解析することにより、分子レベルの界面構造と成長機構の結晶面方位依存性とマクロな I_h^d 結晶の成長形との関係が理解されるものと期待される。

我々は界面構造を明らかにするために、次のような解析を行った。①まず、界面付近の各水分子の時間平均座標を計算した。 I_h^d 中の水分子は、時間とともに各格子点を中心とした周期的な運動をしているため、時間平均座標は各々の結晶格子点と一致する。一方、液体の水の中では各水分子が結晶格子点に束縛されることなく動き回るため、各水分子の時間平均座標は空間上にランダムになる。したがって、時間平均座標を解析することにより、界面における各水分子が I_h^d に属しているか液体の水に属しているかを知ることができる。②次に、時間平均座標の中から“氷の性質を持つ”水分子のみをピックアップする。ここでは、 I_h^d 中の水分子と同様に最近接位置に四つの水分子が配位し且つそれらと水素結合を組んでいるものを氷の性質を持つ水分子とした。以上の解析により、図8(b)に見られるような境界のはっきりしない界面から I_h^d の構造部分のみをピックアップすることができ、界面構造を明確にすることができる。

図9に、成長中の各界面付近における氷の性質を持つ

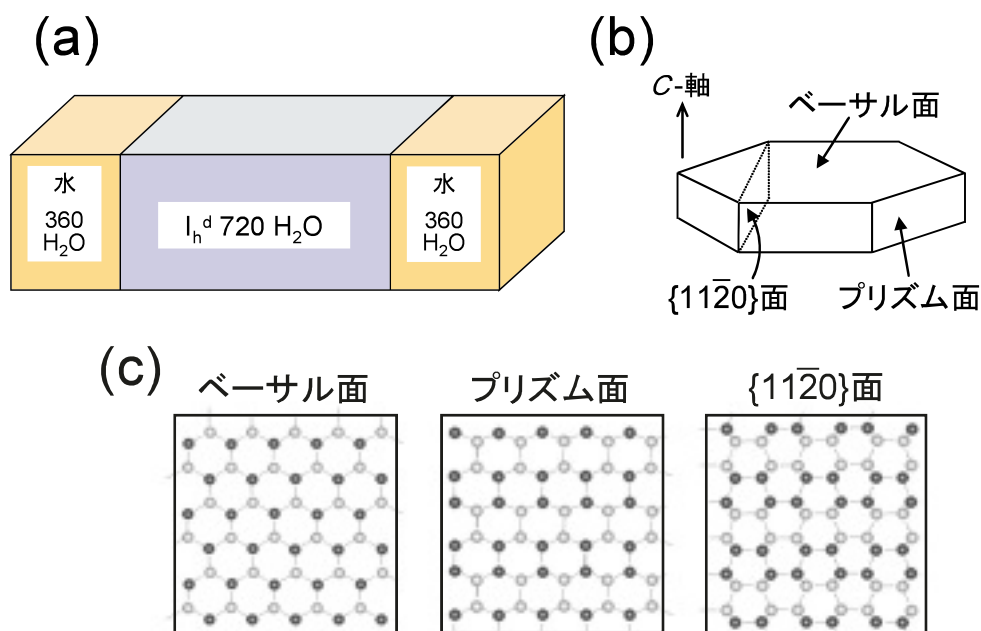


図7：(a) I_h^d -水界面を含むシミュレーション系。(b) I_h^d の単結晶形。(c) ベーサル面、プリズム面、 $\{11\bar{2}0\}$ 面の酸素原子配列。ここで、黒色と灰色の違いは“高さ”の違いを意味する。

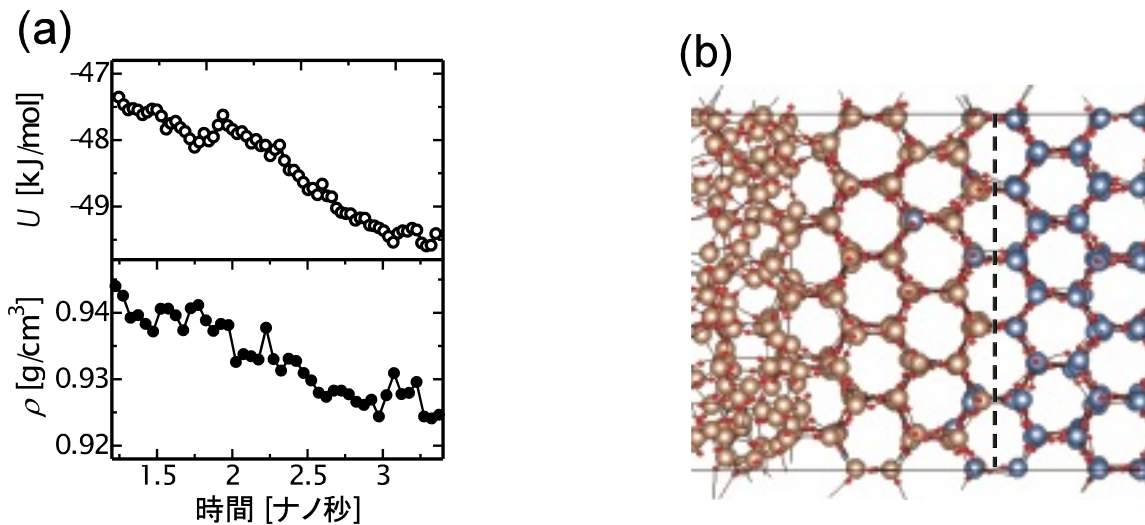


図8：(a)プリズム面の系における U および ρ の時間変化. (b)シミュレーション開始から3.4ナノ秒経過後のプリズム面系の界面付近の水分子配列スナップショット. 銀色と金色の分子は、それぞれシミュレーション開始時に I_h^d 、液体の水に含まれていた水分子を表す. 破線は、シミュレーション開始時の界面位置を示す.

水分子のスナップショット(時間平均座標)を示す. ベーサル面の界面構造は、水分子レベルで平坦であるのがわかる. 一方、プリズム面上および $\{11\bar{2}0\}$ 面上には結晶格子点に取り込まれた付着分子が多数見られる. これは、プリズム面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の界面が分子レベルで幾何学的に荒れた構造を持つことを意味する. また、 $\{11\bar{2}0\}$ 面の系の中に、プリズム面が現れているのがわかる(図9の点線). 一般に、結晶の成長形は成長の遅い面で取り囲まれたものとなる. すなわちこの結果は、 $\{11\bar{2}0\}$ 面の成長速度がプリズム面よりも大きく、またプリズム面の成長が c 軸に垂直な面の中で最も遅いことを反映しており、 I_h^d の成長形が図8(b)のような六角板になることをほのめかしている. このことは、本シミュレーションと同等の温度領域における I_h^d の成長形の実験結果と定性的に一致する.³²⁾ 以上により、成長中の各界面構造を分子レベルで明確にすることに成功した.

さらに、界面における成長機構を解析した. 図10に、プリズム面上で成長している一分子層内の水素結合ネットワーク構造の時間変化を示す. 明らかに、成長機構は気相からの成長の場合のように一分子ごとに氷の結晶格子点に取り込まれるものではなく、界面付近の水分子間の水素結合ネットワークが再配列することによるものである. このことは、最近行われた氷の核生成に関する MD シミュレーション結果とも定性的に一致している.³³⁾ 我々はさらに本研究において、ベーサル面上において水素結合ネットワークが再配列する際にエネルギー障壁を乗り越えるなど、再配列ダイナミクスの結晶面方位依存性も確認した. このことは、ベーサル面の成長速度が他の結晶面に比べて遅いことを説明し、マクロな成長形とも関連するため極めて重要と思われる. 本シミュレーション結果の詳細は、文献8と9を参照されたい.

このように、6サイトモデルを用いた MD シミュレー

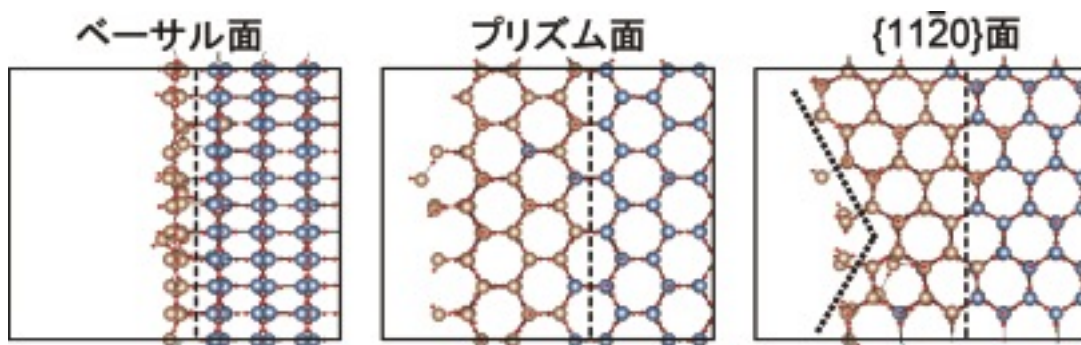


図9：各界面付近における時間で平均した水分子位置のスナップショット. ここでは、氷の性質を持つ水分子だけを表示している.

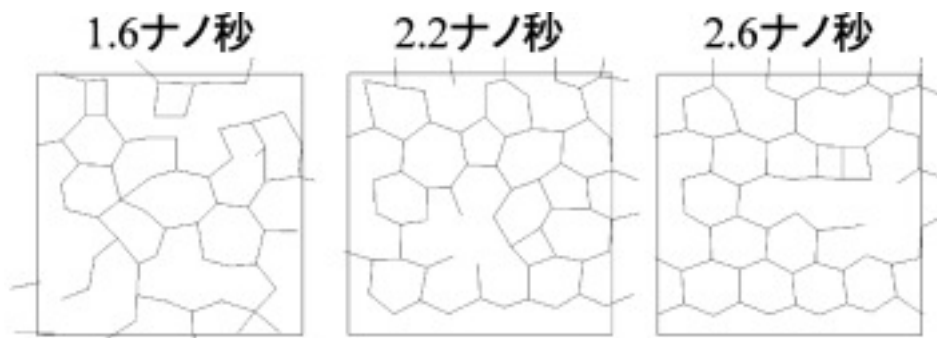


図 10：プリズム面上で成長する分子層内の水素結合ネットワーク構造の時間変化。

シオンにより、1 気圧の T_m 近傍における I_h^d の成長がベーサル面、プリズム面、 $\{11\bar{2}0\}$ 面の全てにおいて初めて再現された。本シミュレーション結果は実験結果と定性的に一致し、したがってマクロな成長形と直接結びつく分子レベルの界面構造および成長機構の結晶面方位依存性の知見を与えたと言える。しかし、本研究で用いたシミュレーション系のサイズはまだ小さく、また計算時間も十分に長くはないため、実験結果と定量的な比較をするまでには至らなかった。今後、より大規模な MD シミュレーションを実施することにより、マクロな成長形と分子レベルの界面構造および成長機構との関係に対する理解をさらに深めることが重要であろう。

5. おわりに

本報では、氷の結晶成長に関する分子シミュレーションに適当な水分子モデルについて議論し、我々が最近開発した水分子モデル、6 サイトモデル、の詳細を述べた。また、6 サイトモデルのパラメータ決定の際に利用した方法の詳細を説明した。この方法は、各パラメータに対する G と V の微分値を利用して、 T_m と ρ の実験値を与えるパラメータセットを予測する方法であり、本モデルの最適パラメータの決定において極めて有効であった。6 サイトモデルの作る氷と水の性質は、次のようにまとめられる。(1) 1 気圧の T_m 近傍において現実と同じ構造を持つ氷、プロトン無秩序六方晶氷 (I_h^d) を熱力学的安定相として与える。(2) 1 気圧の T_m は 271 ± 9 K で、実験値 273.15 K をよく再現する。(3) T_m 近傍における I_h^d と水の ρ およびそれらの構造をよく再現する。

1 気圧の T_m 近傍における I_h^d - 水界面の MD シミュレーションによりベーサル面、プリズム面、 $\{11\bar{2}0\}$ 面上での成長の観察に成功し、6 サイトモデルが結晶成長など T_m 近傍における氷の相転移に関する分子シミュレーション研究に有効であることを実証した。各界面構造を

解析した結果、ベーサル面は分子レベルで平坦であり、プリズム面および $\{11\bar{2}0\}$ 面は幾何学的に荒れた構造を持つことが明確に示された。また、成長機構は水素結合ネットワークの再配列によるものであることが示された。本シミュレーション結果は、マクロな実験結果とも定性的に一致した。したがって、本シミュレーションは、マクロな I_h^d の成長形と密接に関連した界面構造および成長機構の結晶面方位依存性に対する知見を分子レベルで与えたものと言える。

本研究において、数ナノ秒程度の MD シミュレーションでも I_h^d の成長が明確に再現されることがわかった。最近、高速な CPU が複数搭載された並列計算機も安価で手に入れることができる。したがって、不純物が混入した水からの結晶成長など成長が遅い系に対しても 6 サイトモデルを用いた分子シミュレーションにより十分アプローチが可能と思われる。現在までに、6 サイトモデルを用いた MD シミュレーションにより、不純物を含む氷として知られるガスクラスレート水和物の結晶化の観察にも成功している。³⁴⁾ また我々は、次のステップとして、最近の“ホット”な研究テーマである不凍タンパク質（あるいは不凍糖タンパク質）を含む水からの氷の結晶成長³⁵⁾ に関する分子シミュレーション研究に本モデルを適用することを計画している。

最後に、氷と水の分子間相互作用モデリングは今後も重要であるということ述べておく。ここで紹介した 6 サイトモデルは、氷の結晶成長など T_m 近傍における相転移現象をシミュレートするために作られた初めてのものであり、 T_m や ρ の実験値をよく再現することから、現実の相転移機構を本質的に理解する上で大きく貢献できるものと思われる。しかし、本モデルはこれまでの代表的なものと同様に剛体水分子タイプのものであり、現実の複雑な水分子間相互作用をまだまだ単純化しすぎている。今後、更に計算機能力が向上するに伴い、分極効果などを取り入れたより複雑な水分子モデルを導入したシ

ミュレーションも実施し、本シミュレーション結果と比較することにより現実の氷の結晶成長機構に対する理解をさらに深めていくことも重要であろう。³⁶⁾

参考文献

- 1) K. G. Libbrecht, *Rep. on Prog. in Phys.* **68** (2005) p.855.
- 2) C. A. Reiter, *Chaos, Solutions, & Fractals* **23** (2005) p.1111.
- 3) F. Dominé and P. Shepson, *Science* **297** (2002) p.1506.
- 4) S. Woittequand, C. Toubin, B. Pouilly, M. Monnerville, S. Briquez and H.-D. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **406** (2005) p.202.
- 5) C. S. Strom, X. Y. Liu, and Z. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) p.428.
- 6) D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1996.
- 7) H. Nada and J. P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) p.7401.
- 8) H. Nada, J. P. van der Eerden and Y. Furukawa, *J. Cryst. Growth* **266** (2004) p.297.
- 9) H. Nada and Y. Furukawa, *J. Cryst. Growth*, **283** (2005) p.242.
- 10) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) p.6269.
- 11) W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) p.926.
- 12) M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) p.8910.
- 13) D.-M. Duh, D. N. Perera and A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) p.3736.
- 14) N. Kumagai, K. Kawamura and T. Yokokawa, *Mol. Sim.* **12** (1994) p.177.
- 15) M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) p.9337.
- 16) H. A. Stern, F. Rittner, B. J. Berne and R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.2237.
- 17) O. A. Karim and A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) p.926.
- 18) G.-J. Kroes, *Surf. Sci.* **275** (1992) p.365.
- 19) H. Nada and Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) p.6163.
- 20) H. Nada and Y. Furukawa, *Surf. Sci.* **446** (2000) p.1.
- 21) A. Al-Halabi, A. W. Kleyn and G.-J. Kroes, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.482.
- 22) P. V. Hobbs, *Ice Physics*, Oxford University Press, Oxford, 1974.
- 23) L. A. Báez and P. Clancy, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) p.9744.
- 24) M. J. Vlot, J. Huinink and J. P. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) p.55.
- 25) E. R. Davidson and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) p.3741.
- 26) D. Frenkel, *Computer Simulation in Material Science*, ed. M. Meyer and V. Pontikis, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991.
- 27) S. J. Laplaca and B. Post, *Acta. Crysta.* **13** (1960) p.503.
- 28) G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data*, **20** (1975) p.97.
- 29) A. K. Soper and M. G. Phillips, *Chem. Phys.* **107** (1986) p.47.
- 30) D. Fincham, *Mol. Sim.* **8** (1992) p.165.
- 31) H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) p.3684.
- 32) M. Maruyama, Y. Kishimoto and T. Sawada, *J. Cryst. Growth* **172** (1997) p.521.
- 33) M. Matsumoto, S. Saito and I. Ohmine, *Nature* **416** (2002) p.409.
- 34) H. Nada, to be published.
- 35) 古川義純, 西村良浩, 横山悦郎, 猪原直美, 日本結晶成長学会誌 **50** (2003) p.21.
- 36) A. Grossfield, P. Ren and J. W. Ponder, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) p.15671.

(2005年12月27日 改訂受付)

Computer simulation studies on the growth kinetics of ice: development of a new H₂O potential model and molecular dynamics simulations

Hiroki Nada
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

J. P. van der Eerden
Utrecht University

Yoshinori Furukawa
Hokkaido University

abstract:

We describe computer simulation studies on the crystal growth of ice. An intermolecular potential model of H₂O, which we recently developed for simulation studies on the crystal growth of ice, is explained. Moreover, molecular-scale structures of ice-water interfaces and growth kinetics obtained by molecular dynamics simulations using the model are presented.

灘 浩樹

〒305-8569 つくば市小野川 16-1
産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門
e-mail: hiroki.nada@aist.go.jp

J. P. van der Eerden

Condensed Matter and Interfaces, Utrecht University
3508 TA Utrecht, The Netherlands

古川義純

〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目
北海道大学 低温科学研究所