

水が凍るメカニズムの解明

(~現代化学 2002 年 12 月号掲載~)

背景

純粋な液体が凍る過程は、現在では次のように進むと考えられている。過冷却状態の液体の中で、偶然に数十分子~数万分子程度の大きさの結晶のかけらが作られることがある。ほとんどの場合、そのかけらは小さく、まわりの分子と衝突する間に融けて消滅してしまうが、大きなかけらがたまたま作られた場合には、結晶が作られる速さが融ける速さを上回り、結晶はどんどん大きくなっていついっしょにすべてが結晶になってしまう。

過程の理論的な研究は、70 年以上前に遡る。Volmer らによる均一核生成理論(1926 年)は、がはじまるきっかけをうまく説明できる理論として現在でも教科書に載っている。

均一核生成理論は、実験で観察される核成長の様子を、実験で測定しうる巨視的な量(液体が固体になるときに放出される熱(潜熱)と、液体と固体の界面エネルギー)のバランスで記述する理論だが、もし過程を分子スケールで見ることができれば、分子の個性によって、結晶核生成過程にもさまざまなバリエーションがあるはずだ。

水が凍ると何が起こるか、融けると何がおきるか

水分子は、酸素と水素の電気陰性度の違いにより、分子内で電子分布が偏っていて、これが隣接する水分子間に静電的な引力をもたらす。これを水素結合と呼ぶ。水の場合、分子の形状と電荷の大きさから、安定な分子配置は周囲の水分子と 4 本の水素結合を持った四面体型になる。氷には、雪の結晶と同じように六角形を基本とした美しい秩序をもっていて、個々の水分子が四面体型の配置をとるために、結晶内部の空隙が多くなって密度が低くなる。

するときに体積が増加する物質は 4B 族元素(炭素、珪素、ゲルマニウム)など、ほかにもいくつかあるが、なかでも水がとびぬけて融点が低く、常温でこのような相転移を観察できるのは水をおいてほかにはない。

また、氷が解ける際には、潜熱 80cal/g が放出される。これは、水素結合の約 1 ~ 2 割が切れることに相当する。液体の水のなかでも四面体配置はかなり保たれているが、図からもわかるように全体的なネットワークの構造はまったくことなり、水のネットワーク構造の中には、氷的な秩序はまったく見出すことはできない。つまり、水は(8 ~ 9 割の水素結合が残っているにせよ)氷が部分的に崩れたものではないのだ。水は凍る際にたった 1 割しか新たな結合を作らないのに、そ

の分子配列は劇的に変化する。

水の構造。黄線は水素結合を表す。氷の結晶構造。

2つの過程

純水を静かに冷やしていくと、凝固点よりも低い温度まで液体のまま冷却することができる。これを過冷却状態と呼ぶ。室温から過冷却状態にゆっくりと冷やしていても、熱力学的な性質が不連続に変化するようなことはない。

実際には、純水を過冷却しようとしても、途中ですぐに凍ってしまう。ほんのわずかに含まれる不純物が氷を作り出すきっかけとなり、結晶成長が始まってしまうからだ。また、容器の壁面も氷の種を作ってしまう原因になる。水を -10 度以下に過冷却するには、ミセルに閉じ込めるなどの特別な工夫が必要になる。

現実の水が凍りやすいのはひとつには容器と接していたり、ほんのわずかながら不純物を含んでいたりするせいである。もうひとつの理由は、分子数(アボガドロ数)の大きさである。まったく不純物を含んでいなくても、分子数が十分に多ければ、そのなかにたまたま結晶的な構造が生まれる確率は高くなる。そして、いったんそのような氷のかけらができると、過冷却状態では氷の方が安定な構造なので、核は雪だるま式に成長していくことになる。前者の、不純物や界面からの核生成を不均一核生成、後者の、揺らぎによって自発的に生まれる核生成を均一核生成と呼ぶ。日常私たちが目にする過程はすべて、不均一核生成である。

水分子は、水素結合を介して3次元的なネットワーク構造を形成している。熱ゆらぎによって一旦切れた水素結合を回復するためには、近くの分子と新たに結合を形成しなければならないが、それぞれの水分子は4本程度しか水素結合を作ることができないため、水分子の運動は非常に「窮屈」なものである。一方、水と氷の構造は大きく異なるため、水の構造から氷の構造を作りだすためには、非常にたくさんの水素結合を適切に組替えてネットワークポロジィを変える必要がある。このような制約の中で秩序ある構造を見付けだすことは、パズルを解くことに例えることができる。

私たちは均一核生成過程に注目している。不純物などの「たね」がない場合に、への道筋・手順を水分子はどのように見付けだすのだろうか。でこぼこしたポテンシャルエネルギー面上の多数の配置の中から、ごく少数の低エネルギーな構造をいかに発見するか、という問題は、タンパク質がどうやって自発的に適切な構造に折りたたまれるのか、という問題と本質は同一である。

乱雑な配置 秩序状態

計算機による均一核生成の再現

この30年の間に分子シミュレーションが新しい研究手法としてさかんになってきた。分子の間に働く力を理論的に計算し、分子運動を近似的に計算機の中に再現するこの手法は、分子のスケールでおきていることを、まじかに観察できるため、今では理論、実験とならんで、化学・物理の研究にかかせないものとなっている。

分子が行われはじめたごく初期から、研究者は過程に興味をいだいてきた。固体-液体の間の相

転移をとりあつかった最も古いシミュレーションは、1957年にAlderらによって行われた。この時の計算は、剛体球分子32個という、今から見れば非常に小規模なものだった。

その後計算機の性能は爆発的に向上した。1990年には、アルゴンのような単純な分子を模した分子で、100万分子の大規模なシミュレーションが行われ、核成長過程への興味はさらに大きな分子に向けられはじめた。しかし、水の結晶化には長い間成功しなかった。コンピュータであれば、界面や不純物の影響を除くのは容易だが、実験とは異なる困難が待ち構えている。実際、これまで、容器壁や結晶表面での結晶成長過程をしたり、水に外部から電場をかけて配列しやすくした条件での過程の研究はいくつかあったが、外場をあたえずに、ゆらぎによって自発的に核が形成され、成長してゆくプロセスを再現したものはなかった。

凍った！

私たちの研究室では、6年前からこの問題にとりくんできた。純水からの最初のは1998年に成功したが、そのときは水64分子の非常に小さな系だった。分子数の少ない系での計算結果から、が起こりうる温度や密度の条件をおおまかに推定して、より大きな系(512分子、4096分子)をスーパーコンピュータを用いて計算した。

計算の手順はおおよそ以下の通りである。まず、分子配列を乱雑化するために、温度を400Kまで上げてしばらく分子動力学計算を行ったあと、温度を一気に230Kまで下げ、その後温度を一定に保ったまま計算を続けた。系の密度は常圧での水と氷の密度のちょうど中間とし、周期的境界を持つ立方体セルで密度一定で計算を行った。以下では、主に512分子系での結果を示す。

凍るまでに要した時間は250ns、これは単独の水分子の回転運動の時間スケールがせいぜい数十fs程度であるのに比べるといかに長いかがわかる。をシミュレートするには、数億ステップの分子動力学計算を必要とした。

図には、230Kになってからのポテンシャルエネルギーの変化を示す。過程はポテンシャルエネルギーの変化の様子から、次の4ステージに分類できる：

1. 液体状態での非常に長い待ち時間
2. 250ns以降のゆるやかな低下
3. 290ns以降の急激な低下
4. 320ns以降、ごく緩やかに低下する過程

ポテンシャルエネルギーの時間変化。

この時、核はどのように形成されてゆくのだろうか。水素結合をその寿命に応じて色分けすることで、固体的な領域と液体的な領域を描き分けることにした。この温度では液相の水素結合はおおよそ180psの寿命があるので、その10倍にあたる2ns以上の寿命の水素結合が形成する領域を固体的領域とみなした。

図には、水素結合を、寿命が長いものほど明るい色で描いてある。第2ステージから、寿命の長い水素結合が生まれ、徐々に成長する様子を見ることができる。第3ステージでは固体領域は周期的境界を越えて連結して大きなドメインを形成する。

過程のスナップショット。上より、第1ステージ(200ns)、第2ステージ(260ns)、第3ステー

ジ (300ns)、第 4 ステージ (340ns) での構造。寿命の長い水素結合ほど明るい色で描いてある。

の各ステージ

核の内部構造はどのようになっているのだろうか。シミュレーションなら、核のの部分構造を、氷 (氷 I 相だけではなく、ほかのさまざまな相も含めて) のの部分構造と照合することで、氷の構造の断片が核のなかに含まれているかどうかを調べることができる。

第二ステージでの核の構造上の特徴は、液体に比べてネットワーク (脚注: 水素結合が 4 本でない水分子をネットワークと呼ぶ) の割合が少なく、四面体配置のゆがみが小さく、相対的に密度が低い一方、長距離の周期的な構造は見出せず、(非晶質) 的な構造である。

一方、第 3 ステージの核の構造は、結晶の断片的な構造をたくさん含んでいて、氷の 小片と考えてよいだろう。

もともと過冷却下の水の中には、低密度な構造のドメインと、高密度な構造のドメインが混在していると言われている。このうち、低密度な部分のほうがネットワークが少なく「固い」構造である。今回の計算のように非常に深く過冷却した環境では、このような密度の低いドメインがまず形成され、この構造が氷と水の構造の大きな違いを橋渡しし、自由エネルギー障壁を下げているのではないかと考えている。つまり、結晶核の表面を非晶質氷が「濡らす」ことで、液体と結晶をなじませ、核の成長を容易にしているのではないだろうか。

第 4 ステージでは、水分子は結晶的な配列を持っているものの、かなりの量の欠陥を含んでいるため、さらに計算を続けると非常にゆっくりとネットワーク構造を組み替え、徐々にの少ない安定な構造に変化していく。

第 1 ステージでは、核が間欠的に生成しているが、十分な大きさに成長することなく消失してしまふ。消失した核のサイズや形状を解析して、第 2 ステージ以降成長を続けた核の構造と比較した結果、生成消滅している核内部の構造は、第 2 ステージで成長しはじめた核と同様であることがわかった。

つまり、核生成理論が想定したように、核は、間欠的に生成と消滅を繰り返し、ある時に偶然ある程度のサイズの核が形成されると、それが(多少サイズや位置を変えながら)徐々に大きくなっていく。ただし、初期の核の形状は球形ではなく大きくひずんでいて、内部は非晶質的な構造をもっているため、単純に核生成理論をあてはめることはできない。水の均一核生成過程をうまく表せるような拡張が必要であり、これは今後の課題である。

おわりに

水の均一核生成過程を見ることにはじめて成功したとはいえ、まだ非常にサンプル数が少なく、一般的な過程を議論したり、実験データとの定量的な比較ができる段階には至っていない。私たちの研究の目的は、パズルの答(氷の構造)をさがすことではなく、パズルの解き方(への道筋)を見付け出すことである。その意味では、今回の結果はほんの手掛りにすぎない。今後は、さらに分子数の多い系で、多数の計算を行い、より緻密なデータを得て、分子スケールでの過程の描像を明らかにしていきたいと考えている。

参考文献

(引用文献ではなく、できるだけ関連学習図書を選んでおきます)

- ・カウズマン / アイゼンバーグ, 「水の構造と物性」, みすず書房 (1975)
- ・ザイマン, 「乱れの物理学」, 丸善 (1982)
- ・F.F. Abraham, "Homogeneous Nucleation Theory", Academic Press (1974).
- ・F.Franks ほか, "Water A Comprehensive Treatise", Plenum (1972).
- ・チェイキン / ルベンスキー, 「現代の凝縮系物理学」, 吉岡書店 (2000).
- ・上田顕, 「コンピューターシミュレーション」, 朝倉書店 (1990).
- ・M.Matsumoto ほか, Nature 416, 409-413 (2002).
- ・E.Shiratani ほか, J. Chem. Phys. 108, 3264 (1998).

[4 時間前]