

## 新しい氷の結晶構造を計算機で探す

松本正和 〈岡山大学異分野基礎科学研究所 vitroid@gmail.com〉

矢ヶ崎琢磨 〈岡山大学異分野基礎科学研究所 t.yagasaki@gmail.com〉

平田雅典 〈岡山大学大学院自然科学研究科 masanori.hirata@s.okayama-u.ac.jp〉

マクロな単成分系では、温度、圧力が指定されれば、熱力学的に最も安定な相が一意に定まり、その構造は分子（の相互作用）のみに依存する。つまり、結晶構造は分子そのものにエンコードされていると言える。では、我々は分子を見ただけで、「ああ、この分子は結晶の種類が多いな」「この分子の相図は単純にちがいない」と判断できるだろうか？ この質問に答えるためには、さまざまな物質で相図をくまなく描き、分子間相互作用と相図の複雑さの一般的な関係を導く必要があるが、現状ではこの問題はほとんど手つかずと言ってもしつかえないだろう。

水に関していえば、分子はもうこれ以上ないほど単純であるにもかかわらず、これまでに実験で17種類もの**結晶形**が見つかっている。しかも、おそらく最も研究されてきた物質なのに、今も次々に新たな結晶形が発見されているのである。

近年の傾向として、計算機シミュレーションが実験に先立って氷の結晶構造とその物性を予測するようになったことが挙げられる。計算機を使えば、極端な熱力学条件を扱いやすいし、安定相だけでなく、競合する準安定相の安定性を見積もることができる。2014年に合成された第16番目の氷結晶形（氷XVI）は、2001年にはその物性や安定条件が理論的に予測されていた。次に合成される結晶形も、シミュレーションですでに予測されているかもしれない。

水は分子が極めて単純なので、最もシミュレーションしやすい物質のひとつである。水分子は原子3つが共有結合でつながった小分子で、ごく単純化されたモデル

を使って近似計算すれば、さまざまな熱力学的な物性を短時間で再現できる。そのため、極めて早い時期（1970年代初頭）には分子動力学シミュレーションが実施され、以来計算機の発展とともに大規模なシミュレーションが行われ、相互作用モデルも精密化されてきた。

では、計算機を使えば、冒頭に書いたように、分子間相互作用の知識だけから氷の相図を描けるのか。これまでにさまざまな結晶予測手法が提案されているものの、決定打と言うべき方法はまだ見つかっていない。分子間相互作用が弱く、精密な相互作用計算が必要であること、氷の単位胞が大きく、探索すべき構造の多様性が膨大であることがこの問題を難しくしている。

我々は、はじめから新しい氷を探しだすことを狙っていたわけではなく、また、結晶構造を探索する革新的な手法を見つけたわけでもない。既知のさまざまな氷の結晶形の相転移過程（融解・凍結）を計算機シミュレーションで再現したい、という目的で計算をはじめたが、その過程で期せずして新奇な氷の形成に次々に遭遇し、結晶構造探索の奥深さと困難さを思い知ることになった。一方で、**水素結合ネットワーク**が形作る結晶構造の面白さと可能性を知ることができた。

分子が多数集まることではじめて生じる面白い現象を、水分子を先鋒として探していこう、そこでの発見や経験がゆくゆくはもっと複雑な分子で起こる現象、ひいては新しい物理の発見にもつながるだろう、というのが我々の研究の目指す方向である。

### 用語解説

#### 結晶形：

同じ組成の化学物質に、複数の結晶構造が存在する現象を多形と呼び、そのそれぞれを結晶形（あるいは結晶多形）と呼ぶ。ダイヤモンドとグラファイトの例からわかるように、同じ組成であっても、結晶形が異なれば、物性は異なる。

#### 水素結合ネットワーク：

氷や水では、水分子は水素結合で互いに弱く結合して複雑なネットワークを形成する。氷の結晶形の違いは、このネットワークのトポロジーの違いに由来する。