

反応経路自動探索法を用いた結晶形成初期段階における原子過程の解析

川野 潤 〈北海道大学大学院理学研究院 j-kawano@sci.hokudai.ac.jp〉

前田 理 〈北海道大学化学反応創成拠点 smaeda@eis.hokudai.ac.jp〉

結晶が形成する際、最初にどのようなことが起こるかを考えることは、興味深い課題である。従来、結晶が形成する最初のステップは、古典的核形成理論に基づいて説明されてきた。ここでは原子や分子がひとつひとつ凝集体に取り込まれることを想定しており、定性的には現象をうまく説明できる。しかし、わずかな数のみの原子・分子が関係するナノ領域の記述は十分であるとは言い難く、定量性には問題があることが知られていた。

一方、近年の観察手法の発展により、実際の結晶形成の初期段階における成長は、ひとつひとつの原子や分子の取り込みだけでなく、微粒子の重合でも起こることが明らかになってきた。さらに、重合する単位も、完全な結晶から非晶質相、いくつかのイオンが結合したイオン複合体までさまざまであり、これらの形成や重合、相転移が組み合わせられた、従来の想像より多様で複雑なものであると認識されるようになった。このようなプロセスは、“non-classical”な結晶形成パスとして注目を集めているが、その実態は明らかではない。結晶形成の初期過程を理解するには、それぞれの系における素過程を明らかにする必要がある。

そのための手法として、計算機シミュレーションが有効である。ここでは、気相反応や有機反応の網羅的な探索を目的として量子化学の分野で近年開発された**反応経路自動探索 (Global Reaction Route Mapping, GRRM) プログラム**に注目した。この手法を用いれば、生成物の構造が全くわからない場合でも、反応機構に関する初期推定を一切必要としない自動探索が可能である。結晶形成初期段階に適用することにより、その際に起こる原子・分子過

程を明らかにできる可能性がある。

本研究では、GRRMプログラムを用いた計算機シミュレーションにより、炭酸カルシウム CaCO_3 の形成初期過程を解析した。炭酸カルシウム多形の形成については、貝殻などの生体硬組織に、常温常圧で安定な相である calcite だけでなく、高压相の aragonite が観察されるなど、古くから興味深い現象が知られてきた。近年、そのような生体硬組織の形成最初期に、前駆体として非晶質相が形成しているとの報告が注目を集め、現在まで活発な議論が続いている。

GRRM プログラムを用いて形成初期段階に出現するクラスターの安定構造を探索した結果、 CaCO_3 が4つ重合したクラスターの積層構造はすでに calcite に近いが、 Mg^{2+} を1つ Ca^{2+} と置換すると、最安定な構造は aragonite に類似したものに変わることが示された。さらに、4つの CaCO_3 と1つの MgCO_3 を1つずつ重合させていった場合のエネルギー的な考察を行うと、まず $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ダイマーが形成したのち、 CaCO_3 がそのダイマーに重合して成長していくパスが優位となった。これらの結果は、 Mg^{2+} が存在する場合には、たとえ少量であっても、それを中心としたクラスターが形成されやすく、aragonite や非晶質相の準安定的な形成に積極的に関与している可能性が高いことを示唆している。

以上のように、反応経路自動探索法は結晶形成初期過程の解析にも有効であることが示された。今後は計算可能な粒子数も増加し、適用範囲が広がるが見込まれる。このことにより、さまざまな系における結晶形成初期過程の具体的な描像を明らかにすることが可能になると期待できる。

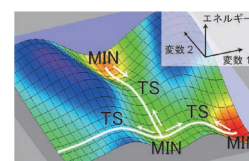
用語解説

“non-classical”な結晶形成パス：

一般に、単原子/分子の取り込みではなく、多様な微粒子の重合により進む結晶形成パスのことをいうが、文脈によって異なる使い方をすることもあるので注意が必要である。例えば生体鉱物の形成プロセスを記述する際などでは、古典理論の範疇であるオストワルドの段階則で説明できる非晶質相を経由するプロセスを指して“non-classical”と表現する場合もある。

反応経路自動探索プログラム：

量子化学計算を用いて反応経路を網羅的に探索し、化学反応のエネルギーポテンシャル曲面を作成することができる。従来、構造最適化計算から得られるエネルギー極小構造(下図のMIN)から遷移構造(TS)へ向かうパスを探索することが困難であったが、本プログラムにおいては、非調和下方歪み追跡および人工力誘起反応の2種類の手法によりこれを実現している。



エネルギーポテンシャル曲面の模式図。