

## 過冷却水の拡散過程：遷移状態の温度圧力変化

(豊橋技科大) 墨 智成, 関野 秀男

Diffusion Process of Supercooled Water:  
Temperature and Pressure Dependence of Transition State

(Toyohashi University of Technology) Tomonari Sumi, Hideo Sekino

## 【序】

水は Lennard-Jones 流体としてモデル化できる単純な液体とは異なり、ある温度(大気圧なら 4°C)以下での温度低下により体積が増加する。これは水の水素結合ネットワークに起因した熱力学的異常性の一つである。また、均一核生成温度(1bar, 233K)以下の過冷却領域における水の動力的異常性として、蛋白質水溶液中[1]および細孔中[2]での水分子の緩和時間が、220K 付近で Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)(すなわち、non-Arrhenius)挙動から Arrhenius(Arr)挙動への Fragile-to-Strong(F-S)クロスオーバーを示す事が、Chen らにより報告されている。これらの観測結果に関連し、Stanley らは分子シミュレーションの結果に基づき、F-S クロスオーバーに対応した non-Arr 挙動から Arr 挙動への動的クロスオーバーが現れることを主張している[3]。さらに Chen らは、細孔中の水の緩和時間において、低圧で観測される F-S クロスオーバーが、1600bar 以上の高圧下で消失すると指摘している[4]。これらの実験及びシミュレーション結果は、水の液-液転移の第二臨界点仮説( $P_c=1600\text{bar}$  付近)と矛盾しないとされている。

ところが最近、蛋白質水溶液の誘電分光によるプロトン緩和時間の測定により、水の動的クロスオーバーは、二つ以上存在する事が示された[5]。一つは 252K 付近での高温 VFT(1) 挙動から低温 VFT(2) 挙動への Fragile-to-Fragile クロスオーバー、すなわち高温 non-Arr(1) から低温 non-Arr(2) への動的クロスオーバーである。一方、もう一つは 181K 付近における低温 VFT(2) 的挙動から Arr 挙動への Fragile-to-Strong クロスオーバーであることが示唆されている。従って、高温側での動的クロスオーバーは、これまで言われていた様な F-S クロスオーバーではなく、F-F(すなわち non-Arr(1)-non-Arr(2))クロスオーバーである可能性が浮上してきた。

以上を踏まえ本研究では、過冷却領域を含む広い温度-圧力領域での水の分子動力学シミュレーションを実行し、その結果から拡散係数を精密に決定するとともに、活性化体積  $\Delta V$ 、活性化エンタルピー  $\Delta H$ 、および活性化エントロピー  $\Delta S$  を算出する。これらに基づいて、拡散運動における non-Arrhenius 性を定量化し、水素結合ネットワークおよび分子の込み合い効果による non-Arrhenius 性への寄与を明らかにする。そして最終的に、拡散運動において観測されている一連の動的クロスオーバーに関する論争に対して、一つの結論を与える事を目的とする。

## 【計算方法】

水の分子モデルとして、最近 Vega らによって提案された TIP4P/2005 を採用した。1bar~10000bar 間の等圧線に沿った水 4000 分子の等温等圧 MD シミュレーションを(最大 0.3 $\mu\text{s}$ )実行した。拡散過程における Gibbs エネル

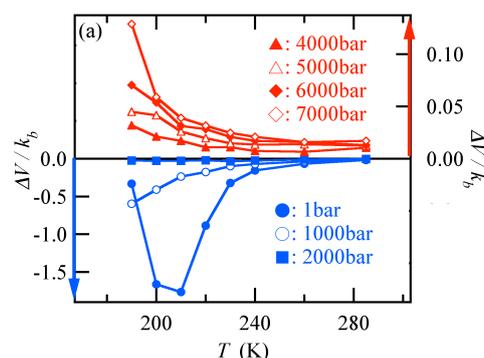


Fig.1 活性化体積の温度依存性

ギー  $\Delta G$  を、 $D(T,P) = D_0 \exp(-\Delta G/k_B T)$  によって定義すると、拡散係数の温度-圧力依存性から  $\Delta V$ ,  $\Delta H$ , および  $\Delta S$  を得る事が出来る。Arr 過程では  $\Delta S \rightarrow 0$  となるので、 $\Delta S$  は non-Arr 性を定量化するパラメーターであると解釈される。

【結果および考察】

Fig. 1 に等圧線に沿った  $\Delta V$  の温度依存性を示す。3000bar を境に低圧側の氷様四面体型水素結合ネットワークが発達した低密度領域での  $\Delta V$  は負であり、遷移状態を経由する際、ネットワーク構造が一時的に歪むことにより系の体積が減少すると解釈出来る。一方、高圧下の歪んだネットワーク構造を持つ高密度側での  $\Delta V$  は正であり、他分子を押し分けながら遷移状態を経由するため、系の体積は増加すると考えられる。

Fig. 2 では non-Arr 性を定量化する  $T\Delta S$  の等圧線に沿った温度依存性を示す。低圧/高圧共に温度低下に伴い non-Arr 性は基本的に増加する。しかしながら 3000bar より低圧側のネットワーク構造が発達した低密度領域では、圧力上昇により non-Arr 性の増加は大幅に抑制され、逆にネットワーク構造が歪んだ高圧下における高密度領域では、圧力上昇により non-Arr 性が若干増加している。これらの結果は、non-Arr 性および  $\Delta G$  の物理的起源が両者で異なる事を明示している。

Fig. 3 に  $D$  の Arrhenius プロット(左軸)と、 $\Delta H$  および  $T\Delta S$  のプロット (右軸)を示す。 $D$  が Arr 挙動を示す場合は直線となる。青線は  $(T - T_{MCT})^\nu$  による Power law Fitting を示す。温度低下に伴い、高温域を良く記述する power law 曲線からの顕著な逸脱が観測される。この振舞いは、Stanley らによる TIP5P モデルによる分子シミュレーションの結果と定性的に一致する。しかしながら、低圧(1bar)及び高圧(4000bar)共に温度低下に伴い  $T\Delta S$  が著しく増加している事から、低温側でも Arr 的ではないことは明らかである。従って本解析結果は non-Arr(1)挙動から non-Arr(2)挙動への動的クロスオーバーである事を定量的に示しており、Chen らの実験[1,2]および Stanley 等によるシミュレーション[3]とは異なる結果と成った。特に高圧下(4000bar)で顕著にみられるが、 $\Delta H$ ,  $T\Delta S$  共にある温度で一旦減少した後、増加が急勾配になるとともに、高温域での non-Arr(1)挙動から逸脱が次第に大きくなっている。これは動的クロスオーバーが non-Arr 性の増大に起因している事を示していると言える。

【参考文献】

- [1] S.-H. Chen *et al.*, PNAS **103**, 9012 (2006). [2] S.-H. Chen *et al.*, PNAS **103**, 12974 (2006). [3] P. Kumar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 177802 (2006). [4] L. Liu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 117802 (2005). [5] M. G. Mazza *et al.*, PNAS **108**, 19873 (2011).

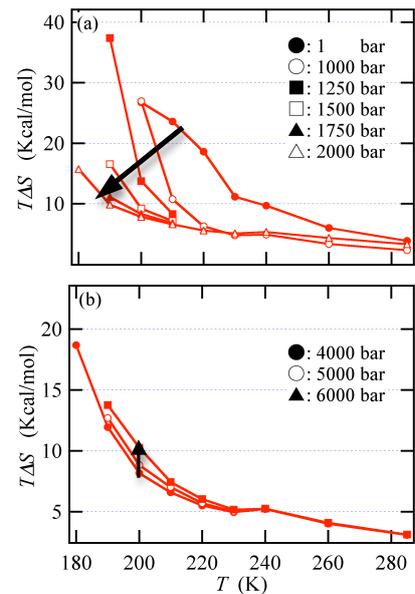


Fig.2 活性化エントロピーの温度変化

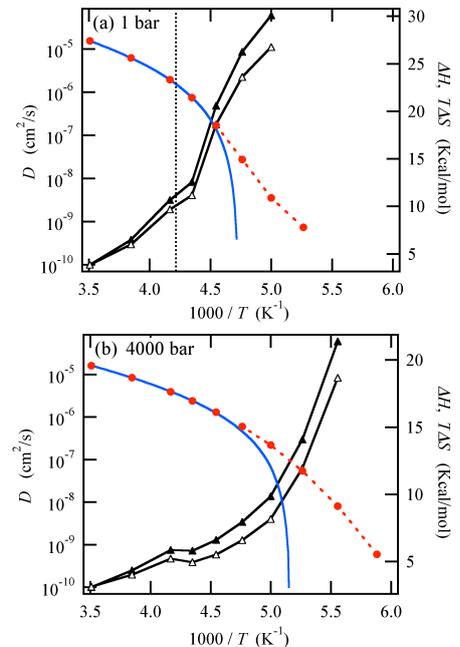


Fig.3  $D$  (●),  $\Delta H$ (▲),  $\Delta S$ (△)の温度依存性. 青線は power law. (a)1bar. (b)4000bar.