

過冷却水における水素結合破断経路の解析

¹阪大院基礎工

○菊辻卓真¹, 金鋼¹, 松林伸幸¹

Comprehensive analysis of breakage pathway of hydrogen bonds in supercooled water

○Takuma Kikutsuji, Kang Kim, Nobuyuki Matubayasi
Graduate School of Engineering Science, Osaka University

【Abstract】 Water is ubiquitous liquid around us with playing very important roles in various fields such as, environment science, biology, and chemistry. It is believed that the anomalous properties of water are related to the molecular structures and dynamics. In this study, we focused on dynamics of hydrogen bond network in supercooled water. In particular, we calculated the proportion of coordinate number of hydrogen bonds using molecular dynamics simulation. We also examined the local dynamics for each coordinate number. With decreasing temperature, the degree of tetrahedral structure due to the hydrogen bonding is increased. We characterized jump motions from cage and analyzed the duration time of cage motion and jump motion. This enabled us to characterize the mean jump length at each temperature.

【序】

水素結合は水の高い融点や 4°C で最大となる密度などの様々な特異性の主な原因として考えられている。特に動的性質において、水素結合の局所的な運動性と溶液全体の性質との関係を求める様々な研究が行われている。また融点以下の過冷却状態にすると水素結合ネットワークによる 4 面体ネットワークが強く構造化し、ガラス転移温度以下で密度の異なる 2 種類アモルファス氷をもたらす液体間相転移のシナリオが提案され、その真偽について現在論争中である。

本研究では水素結合の動的構造の温度依存性を解析するために、分子動力学(MD)シミュレーションにより、水分子の剛体回転モデルである TIP4P モデルを用いて水素結合で形成されるネットワーク構造を配位数ごとにその比率を求めた。さらに配位数ごとに短時間での挙動を計算し、ネットワーク構造を元に、分子が移動するジャンプ状態と周囲の分子で囲まれ運動が制限されているケージ状態の 2 種類に分類した[1]。

【方法 (実験・理論)】

本研究では全てのシミュレーションには GROMACS ソフトを用いて計算を行った。TIP4P モデル 1000 分子を 300 ~ 190 K の温度において NVT 一定条件下で十分に平衡化し、その後 100 ns 間 NVE 一定条件下で計算を行った。これより得られた各分子の軌道から、分子間の距離・角度の様々な組み合わせの分布関数を解析し、Luzar と Chandler により提唱された水素結合領域を参照に定義域を決定した[2]。この水素結合領域に存在する分子の数を配位しているとみなし、分子ごとにそれらの割合を求めた。

さらに配位数の時間変化を追跡し、配位数が一定数以上の場合は周辺の分子により運動が阻害されているケージ状態と、一定数以下の場合では分子が拡散的な運動をしているジャンプ状態とを区別し、それぞれの状態の継続時間とジャンプ状態での移動距離の確率分布を求めた。

【結果・考察】

Fig. 1 に、水素結合の配位数の割合の温度依存性を示した。水素結合定義を用いて、各分子の配位数を 3 以下(P3)、5 以上(P5)と 4 の 3 種類を割り当て、さらに 4 配位の分子には、配位している水分子の水素結合数が全て 4 配位(P4)とそれ以外(P4*)の 2 種類に分類した。この図より常温では 3 配位の水分子が多く存在するが、低温になるにしたがって 4 配位の割合が増加し、200K 以下では 4 面体構造による秩序化がより顕著になることが確認された。

さらに得られた配位数から、4 配位(4 面体構造)の時に分子はケージ状態であり、3 配位以下ではジャンプ状態であるとし、ケージ状態の平均継続時間、ジャンプ状態の平均継続時間、ジャンプ状態における分子の平均移動距離を求めた。ケージ状態の平均継続時間はジャンプ状態の平均継続時間よりも低温でより長時間継続するようになった。さらにジャンプ状態での平均移動距離は温度を下げていくほど減少した。

発表では得られた結果を用いて、水素結合の配位数分布から動力学に関する物理量を特徴付ける手法を報告する。

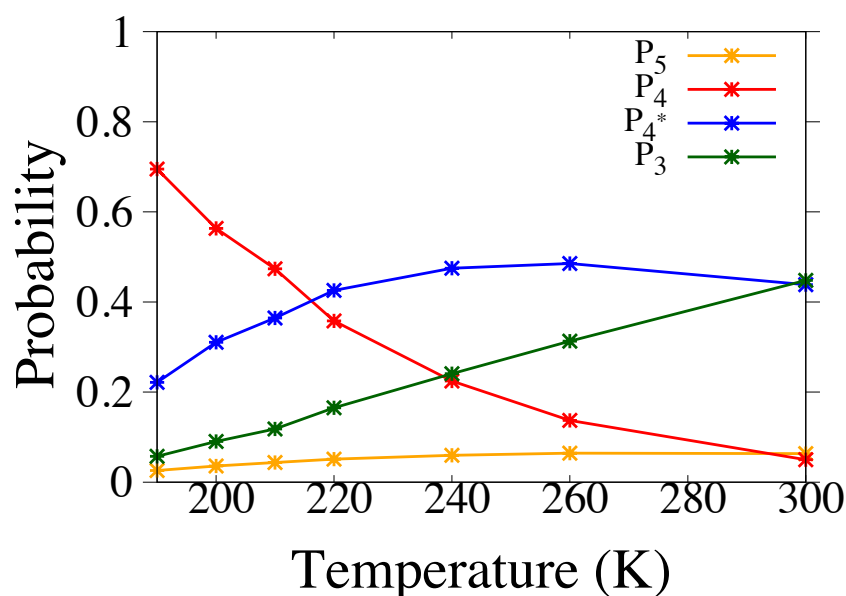


Fig. 1: Temperature dependence of distribution of coordinate number of hydrogen bonds (Red represents P4, blue represents P4*, green represents P3, orange represents P5 respectively).

【参考文献】

- [1] Pastore, R., Coniglio, A., & Pica Ciamarra, M., "From cage-jump motion to macroscopic diffusion in supercooled liquids," *Soft Matter*, **10**, 5724–5728 (2014).
- [2] Luzar, A., & Chandler, D., "Hydrogen-bond kinetics in liquid water," *Nature*, 379, 55–57 (1996).