

4P026

## 遷移状態理論から解析する過冷却水中における水素結合破断：透過係数の温度依存性と活性化エネルギーの物理的実態

<sup>1</sup>阪大院基礎工

○菊辻卓真<sup>1</sup>, 金鋼<sup>1</sup>, 松林伸幸<sup>1</sup>

### Transition state theory analysis of hydrogen-bonds breakage in supercooled water: temperature dependence of transmission coefficient and physical implication of activation energy

○Takuma Kikutsuji<sup>1</sup>, Kang Kim<sup>1</sup>, Nobuyuki Matubayasi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University

**【Abstract】** Abstract in English (ca. 150 words).

In supercooled water below the melting temperature, tetrahedral structures of hydrogen-bond(H-bond) net-works become remarkable. The dynamics of water at low temperature was very slow and believed difference for one at high temperature, however the effect from decreasing temperature to structure transition represented H-bond to dynamics was elusive. In this study, we examined how H-bond breaking processes change in supercooled water with decreasing temperature using molecular dynamics (MD) simulations. We calculated the water systems with supercooled process by using TIP4 model. MD simulations were performed in the NVE ensemble at temperatures from 300 K to 190 K. From analysis, we found transition state theory for H-bond was broken and reason of these was derived that the transition pathway of H-bond was branched off two ways, which was hidden the general used distribution maps and we found by using new analysis for distribution map, temporal development of distribution map.

**【序】**

水分子の短時間での運動は、水素結合によって形成されたネットワーク構造の破断を伴うことが知られており、これらの破断のメカニズムはバルク中と結晶構造では異なる。私たちは過冷却水において水素結合の破断が、常温のバルク水中で生じることが知られている回転プロセスと、過冷却状態になるにつれ顕著になる並進プロセスの 2 つのプロセスが存在することを確認した。

本研究では 2 つのプロセスが特に低温で透過係数へどのように影響動を与えるのか、力学(MD)シミュレーションを古典的水モデルである TIP4P に対して計算を行い、水素結合ネットワークの揺らぎと破断プロセスの関係について解析した。

**【方法 (実験・理論)】**

本研究では GROMACS を用いて MD シミュレーションをおこなった。TIP4P モデル 1000 分子を 300 K~200 K の各温度において 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おこなった[1]。得られた分子軌道から、分子間の OH および OO 間距離・O-OH おおび O-HO 角度の組み合わせに対する分布関数を計算し自由エネルギー曲面を得た。またこの自由エネルギー曲面から水素結合範囲を定義した [2]。さらに水素結合の時間相関関数を用いて水素結合の緩和時間を導いた。

**【結果・考察】**

水素結合の定義を、水 2 量体の OO 間距離 0.35 nm、O-OH 角度 30 度以下として、水

素結合形成・破断プロセスを解析した。水分子の回転・並進方向に対して遷移空間領域を設定し、それらの空間へ遷移した水素結合の時間変化を示した。このように低温においては水素結合の破断プロセスが異なる時間領域で起こることが確認できた。この時間変化において、ピーク値を持つ時間は水素結合領域から各遷移空間への移動を決定づけていると考えられ、これらの時間を各遷移空間への移動の緩和時間として特徴付けた。自由エネルギー局面から求めた活性化エネルギーを、この各遷移空間への緩和時間と水素結合の緩和時間に対して Arrhenius プロットしたものを Fig.2 に示す。このように回転方向への遷移の緩和時間は直線関係を示しており Arrhenius 的振る舞いをしてきたが、並進方向への遷移の緩和時間は水素結合の緩和時間と同じような振る舞いをしてきたことが確認できた。このことから水素結合の破断プロセスのデカップリングは低温側によって生じ、透過係数の温度依存性は並進運動によりもたらされていることが確認できた。

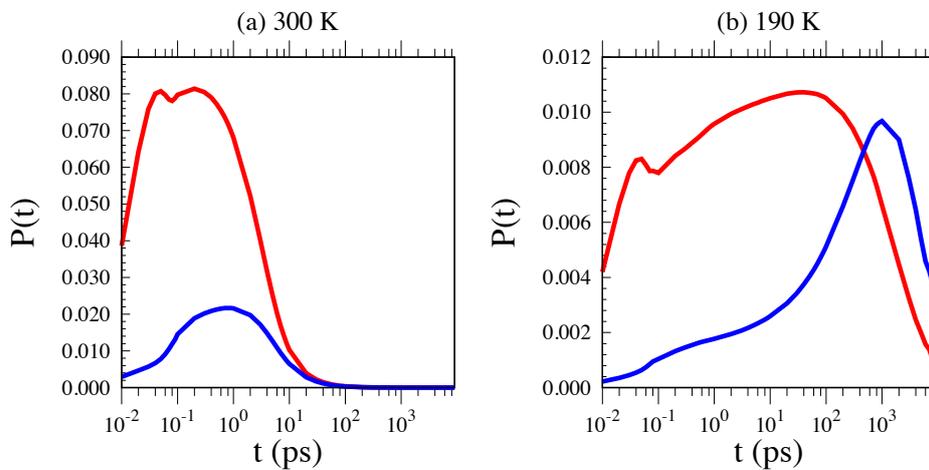


Fig. 1: Time evolution of normalized populations for Hydrogen bonding breakage regions at temperatures of 300 K (a) and 190 K (b). red shows breakage with rotational motion  $P_R(t)$ , blue shows that with translational motion  $P_T(t)$ .

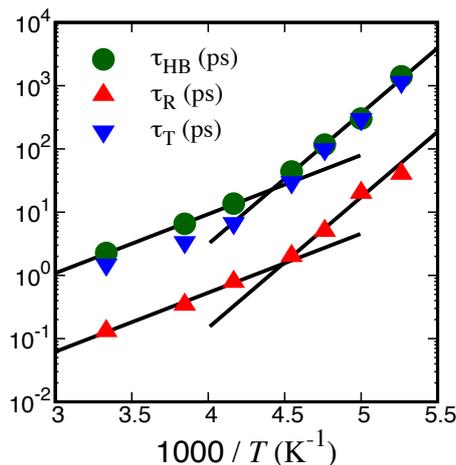


Fig. 2: Temperature dependence of the maximum times in  $P_R(t)$  and  $P_T(t)$  as denoted by  $\tau_R$  and  $\tau_T$ , respectively. Comparisons with  $\tau_{HB}$  are also shown. The straight lines represent Arrhenius behavior  $\exp(E_A/k_B T)$  in the high and low temperature ranges with activation energies with  $E_A = 17.9$  and  $39.6$  kJ/mol.

### 【参考文献】

- [1] P. Gallo and M. Rovere, J. Chem. Phys. 137, 164503 (2012).
- [2] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. 126, 204107 (2007).
- [3] A. Luzar, J. Chem. Phys. 113, 10663 (2000)