

## 氷の融解に関する理論的研究

(名大院理<sup>1</sup>、名大物国セ<sup>2</sup>、分子研<sup>3</sup>) 望月 建爾<sup>1</sup>、松本 正和<sup>2</sup>、斉藤 真司<sup>3</sup>、大峯 巖<sup>1</sup>

水の多様性は、その三次元水素結合ネットワークによる影響にその源がある。そのため、配向のない LJ 分子にない、特異的性質が水には現れる。日常よく目にする氷から水への相転移時の密度の増加もその一つであり、水特有の興味深い現象である。氷は、水素結合ネットワークにより長距離秩序を保ち、非常に安定な構造を形成している。氷の融解は、この安定な秩序構造を破壊し、長距離秩序の無い液体への相転移である。今まで物質の融解現象について多くの研究がなされてきたが、水のような配向がある分子の融解過程を分子論的立場から、議論した研究は少ない。我々は、氷の融解過程の研究を通し、秩序だったネットワーク構造が如何に壊れるのかを解明することを目的とした。

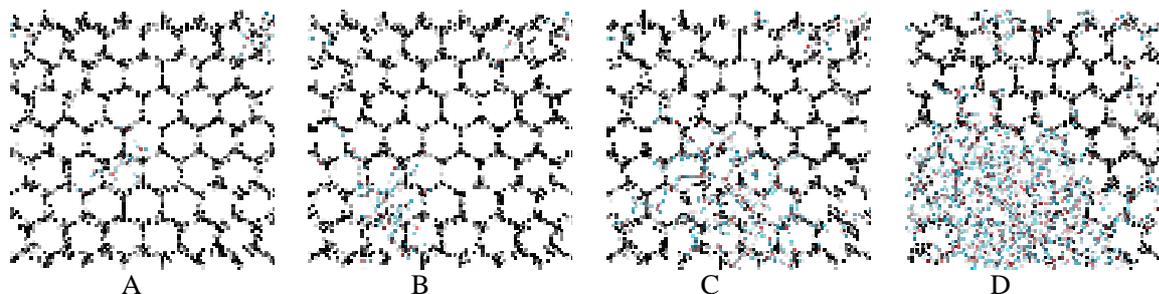


図1: 融解過程のスナップショット

色が付いた分子は、氷構造に属さない分子を表している。

本研究では、分子動力学計算を用いて融解過程のダイナミクスの解析を行った。低温の氷状態では、各水分子は水素結合による正四面体構造を保っている。しかし温度を上昇させると、水素結合の乱れが生じ、正四面体構造を崩した分子(構造欠陥)が現れる。さらに温度を上昇させると、その乱れが成長し、融解が起こる(図1)。

融解の初期過程では、最も単純な構造欠陥である 5-7 構造欠陥と LD 構造欠陥が間欠的に出現する。5-7 構造欠陥は、隣接二分子が 90 度回転することにより生成し、生成の前後で水素結合の総数が不変であり、移動することは無い。一方、LD 構造欠陥は水素結合を一本切ることによって生成し、隣接の分子が配向を変えることで移動する。我々は、これらの生成過程の最小ポテンシャルエネルギー経路(MEP)を求めることにより、5-7 構造欠陥の寿命は LD 構造欠陥のものより長いこと、5-7 構造欠陥の生成障壁は中心二分子の水素結合の配向と生成時の回転方向に依存していることを明らかにした。また、5-7,LD 構造欠陥が既存の構造欠陥の周りに生成するときの MEP を調べたところ、構造欠陥の存在しない氷構造の中に生成するときの MEP より、生成障壁と生成構造が  $\sim 1\text{kcal/mol}$  低くなることが明らかになった。(図2)

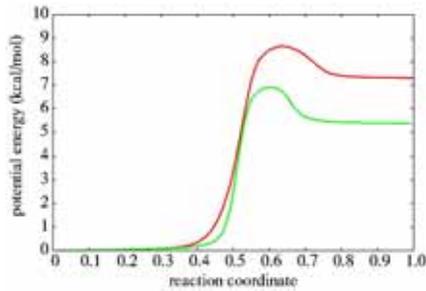


図2 LD 構造欠陥生成過程の MEP

1つの LD 構造欠陥を作る過程の MEP。赤線は構造欠陥が無い氷の中に出来るとき、緑線は 5-7 構造欠陥のすぐ近くに LD 構造欠陥が出来るとき。

融解が進むと、間欠的に出現していた小規模な構造欠陥の一つが成長を始める。融解核が小さいと、それに属する分子は水素結合の組み換えは行いが、拡散は非常に小さい。しかし、融解核が約100分子になると融解核の中心分子は動けるようになる。我々は、この段階の融解核の中心は低密度液体状態の構造であることを明らかにした。また、融解核の成長過程での、融解核に属する分子の数と水素結合の組み換え数を調べた。その結果、融解核が段階的に成長していることが明らかになった(図3、4)。

現在、融解核の成長過程における段階的な成長の理由について更なる解析を進めている。また、熱揺らぎにより氷構造がどこまで崩れることができるのか、臨界核サイズがどの程度かを調べるため、秩序パラメータを用いた自由エネルギーの計算を行っている。

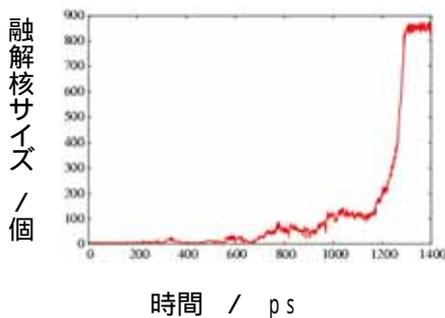


図3 融解核に属する分子の数の変化

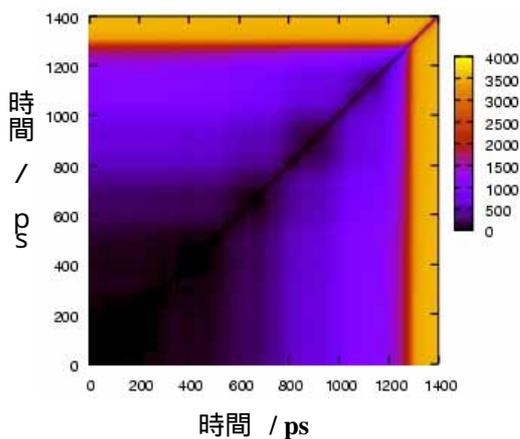


図4 水素結合が生成・消滅した数

黒く見える島は、水素結合の組み換えが少なくなっている時間を表わしている。

$$Z(t_1, t_2) = \sum_{ij} (1 - \delta_{h_{ij}(t_1)h_{ij}(t_2)})$$

$h_{ij}(t) = 1$  時間tで分子 i,j が水素結合をしている

0 時間tで分子 i,j が水素結合をしていない