

氷の融解は、最も身近な相転移であり、ミクロな構造変化がマクロな状態を大きく変える点で物理化学的にも非常に興味深い現象である。従って、水に関する物理化学の研究が始まって以来、幾多の研究がなされてきた (1, 2)。しかし、融解過程における分子レベルでの構造変化のダイナミクスは未だ十分に解明されていない。我々は、分子動力学法を用いて氷の融解過程を再現し、規則正しい構造をもつ氷の水素結合ネットワークが、如何に壊れ、その規則性が崩壊していくのかを明らかにすることを目的とした。

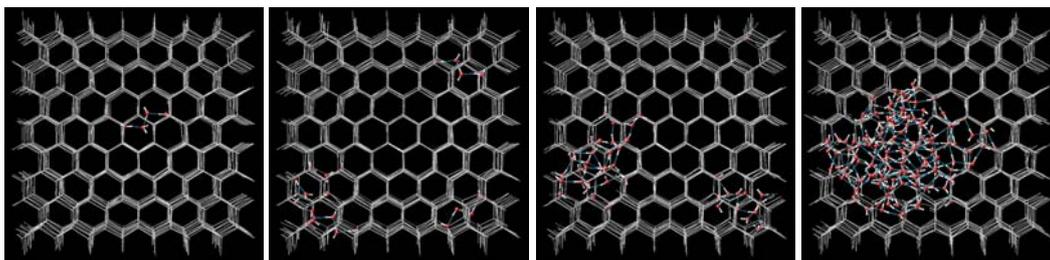


図 1 : 融解過程のスナップショット (左から A, B, C, D)

まず、融解過程の構造変化の特徴を調べた。図 1 に示したように、構造を均一に乱していくのではなく、核生成的に融解が進行することが分かった。そして、系の融解進行の程度は氷と液体の水との構造的特徴の違いを表すパラメータ (四配位分子の数、結晶点からのズレ) によって表せることを明らかにした。この 2 つのパラメータを用いて系の状態密度分布を調べたところ、ある時点で分布の傾きが変化していることが分かった (図 2)。傾きの変化の境目では、状態密度が小さく自由エネルギーのバリアが存在すると考えられる。

次に、この傾きの変化と構造・運動における変化との対応を調べた。構造的な特徴として、領域 B に入ると図 1-C のような乱れた分子が数十個集中しているため、乱れの中心部分では液体の水に近い構造が現れる。運動的な特徴として、運動の不均一性を調べたところ、領域 B に入るとその値が急激に増加していることが分かった。つまり、領域 B に入ると構造的にも運動的にも液体の水と呼べる領域が出現し、その後は水の領域が増加し続ける。

現在、構造の乱れの成長の原因を解明するため、基準振動解析を行っている。乱れた領域の大きさと、構造変化に関するモードとの対応について当日発表する予定である。

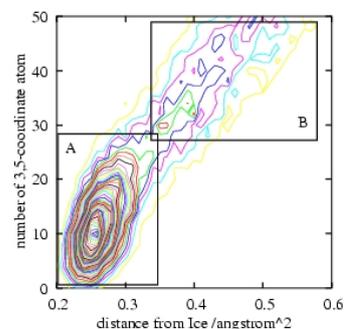


図 2 : 融解の状態密度分布

1 Grishina, N. and Buch, V. J. Chem. Phys. 2004, 120, 5217.

2 Parrinello, M. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 5421.