



Title	Molecular Dynamics Simulation Studies of Hydrogen-bond Dynamics in Supercooled Water
Author(s)	菊辻 悠, 卓真
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88111
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 （ 菊 辻 卓 真 ）	
論文題名	Molecular Dynamics Simulation Studies of Hydrogen-bond Dynamics in Supercooled Water (過冷却水における水素結合ダイナミクスに関する分子動力学シミュレーション研究)
論文内容の要旨	
本論文は、過冷却水における水素結合ダイナミクスを分子動力学シミュレーションによって調べたものである。特に、水素結合ネットワークのダイナミクスを遷移状態理論および確率過程モデルにもとづいて理論的な解析を行うことで過冷却された状態において顕著となる遅いダイナミクスのメカニズムを明らかにしている。本論文は6章によって構成される。 第1章は序論であり、過冷却水を研究する学術的背景について述べている。過冷却水はガラス形成物質と同様に分子スケールを遥かに超えた非常に遅いダイナミクスを示す。さらに、局所的に4面体に秩序化された構造による水の異常性の起源を解明する上で重要であるとされている。その分子論的起源を理解するためには、水分子間の多体構造の変化を支配する水素結合ネットワークとそのダイナミクスについて解明することが求められる。 第2章では水素結合切断過程を評価するために、2つの水分子間の距離と角度の組み合わせを反応座標とした自由エネルギー曲面である2次元平均力ポテンシャル（PMF）を求め、水素結合領域と水素結合寿命時間の温度依存性について解析した。その結果、深い過冷却状態では、2次元PMF上の鞍点におけるエネルギー障壁と水素結合寿命時間との間に遷移状態理論では説明できない活性化エネルギー成分があることを確認した。さらに、遷移状態理論が破綻する温度領域では、常温とは異なり2次元PMF上の鞍点を通らない経路が出現することを明らかにした。これは過冷却状態では選択した2つの水分子における構造変化だけでは、水素結合破断の経路を適切に記述できないことを意味している。 第3章では分子動力学シミュレーションで使用される水素結合寿命の温度依存性を、異なる4種類の水素結合の定義を用いて調査した。水素結合ドナー・アクセプターを定義するために使用される、水分子2体間の距離・角度の座標を用いた2次元PMF4種（ドナー2種・アクセプター2種）を求めた。2次元PMF上の鞍点の位置から水素結合領域を決定し、水素結合の時間相関関数を求めることで、4種類の定義の整合性を調べた。その結果、常温から過冷却までの広い温度範囲において、4種類の定義は長時間の水素結合の時間相関関数に影響を与えず、それに対応して水素結合寿命時間にも影響を与えないことがわかった。 第4章では水素結合ネットワークにより過冷却水中での水分子の短時間の運動をケージ・ジャンプ描像によりモデル化した。運動性の低い液体中において分子の短時間の運動は、分子は隣接する分子により形成されたケージ内に留まった状態と、ケージが壊れることによって元の位置から脱出するためにジャンプする状態の2種類に分類できる。これら2状態を水素結合ネットワークのダイナミクスを基準に分割し連続時間ランダムウォークモデルを構築した。その結果、ケージ・ジャンプ運動の特徴的な長さや時間スケールが、平均二乗変位の長時間挙動から決定される自己拡散係数を記述できることを示した。 第5章ではマルコフ状態モデルと呼ばれる状態間を確率的に遷移するモデルを利用して、3分子の間で行われる水素結合の切り替え運動を解析した。水素結合のアクセプター分子が有する水素結合本数に基づきマルコフ過程による状態間遷移モデルを構築することで、過冷却状態になるにつれ4面体の水素結合ネットワークを破断しないような経路の選択率が増加することを明らかにした。 第6章では結論であり、本研究により過冷却水における遅いダイナミクスの起源が水素結合ネットワークを詳細に解析することにより解明されたことを述べている。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 菊 辻 卓 真 ）			
	（職）	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	松 林 伸 幸
	副 査	教 授	馬 越 大
	副 査	教 授	境 慎 司
	副 査	准教授	金 鋼

論文審査の結果の要旨

申請された論文は、分子動力学シミュレーションによって過冷却水における水素結合ダイナミクスの研究について述べたものである。過冷却状態は物質科学における未解明問題の一つであるガラス転移に伴う遅いダイナミクスの起源を明らかにするために重要な研究対象である。さらに過冷却状態にある水の性質は、水素結合により局所的な4面体により秩序化されることから、水の異常性を明らかにする上で本質的であると注目が集まっている。このように、本論文は物理化学における重要課題の理論的解明を目的とした研究である。

本論文の主な結果は以下のとおりである。(1) 水素結合の定義に用いられる2分子間の幾何学的変数である距離・角度の組み合わせを用いた反応座標が過冷却状態においても水素結合の破断経路を適切に評価するか遷移状態理論に基づいて評価している。過冷却状態では水素結合破断に要する活性化エネルギーが常温に比べて上昇することを明らかにした。さらに選択された幾何学的変数が反応座標として適切に機能しないことを見出し、その理由を自由エネルギー曲面上の分子運動を実際に可視化することで明らかにした。(2) 過冷却状態での水素結合状態と水素結合寿命時間の温度依存性が水素結合の定義ごとに変化するかを解析した。水素結合の定義で用いられる2分子間の距離・角度の組み合わせは、より一般的には4種類が考えられる。そこで種類ごとに自由エネルギー曲面、および自由エネルギー曲面から得られる水素結合領域の温度依存性を明らかにした。さらに水素結合寿命時間の温度依存性には定義によって変わらずコンシステントであり、温度低下に伴う活性化エネルギーの上昇を見出した。(3) 過冷却状態において顕著となるケージ効果により出現する間欠的でランダムに起こる分子ジャンプ運動を、連続時間型ランダムウォークモデルに基づくケージ・ジャンプモデルを提案した。特に、水分子間の水素結合ネットワークによる分子の運動性をケージとジャンプの2状態に分割することで分子周辺の局所的なダイナミクスと系全体の運動性を結びつけ、ケージ構造の特定や過冷却水における遅いダイナミクスの分子論的起源を明らかにした。(4) マルコフ状態モデルと呼ばれる確率モデルを用いて、水素結合の切り替え運動の遷移経路が示す温度依存性を明らかにした。先行研究で報告された常温での水分子3分子間の水素結合切り替え運動を基準に、過冷却状態での経路選択率を定量化した。その結果、アクセプター分子が有する水素結合本数に着目することで、水素結合ネットワークの欠陥構造によらない破断経路を明らかにした。

以上、本論文で得られた研究成果は、分子動力学シミュレーションに遷移状態理論および複数の確率モデルを融合させた解析手法を導入し過冷却水における水素結合ダイナミクスを包括的に解明したものであり、顕著な学術的貢献がある。したがって、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。