

分子動力学法による秩序氷の加圧相転移

Phase Transitions in Proton Ordered Ice under Pressure by Molecular Dynamics Simulations

片岡 洋右 山田 祐理
Yosuke Kataoka, Yuri Yamada

法政大学工学部物質化学科

The proton ordered ice structures are obtained by NTV molecular dynamics simulations on the basic cells with small number of molecules at temperature $T = 1\text{K}$. The model potential is Jorgensen's TIP4P. Many NTP molecular dynamics simulations are performed to obtain enthalpy as a function of pressure for each ice structure. Phase transition pressures are estimated at low temperature $T = 1\text{K}$ in the proton ordered ice. Ice Ih, ice II and ice VIII are found stable at this temperature, although the extra ice IV appeared in the present work.

Keyword : Proton Ordered Ice, Molecular Dynamics Simulations, Ice Structure

1. はじめに

氷は多数の構造の固相を持つ。下の Fig. 1 に縦軸に圧力 p 横軸に温度 T をとった相図を示した。¹⁾

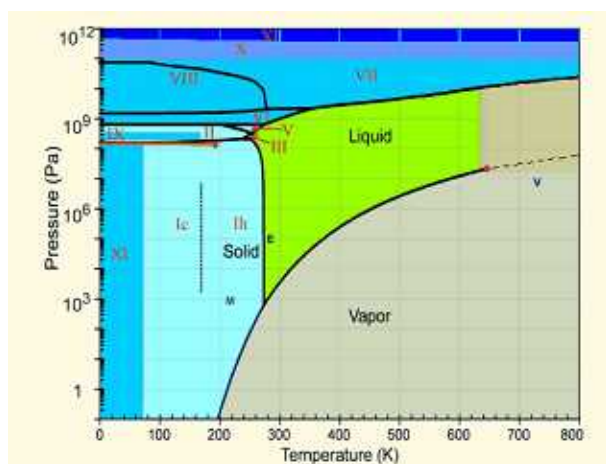


Fig.1 Phase Diagram of Water and Ice.¹⁾

氷についての分かりやすい解説は前野によって与えられている。²⁾ 氷の構造の特徴は水素結合で決まっている点である。たとえば氷 VII と氷 VIII では Fig.2 のような分子配置になっている。この中には2組の水素結合によるネットワークが存在する。

低圧領域には単一の水素結合ネットワークが疎な構造を作っているもの (Ih, Ic) があり、中程度の圧力領域には水素結合ネットワークが歪んで密度の高い構造をとるもの (II, III, V) が存在し、高圧領域には2個のネットワークがお互いの隙間に入り込んだ2重構造 (VI, VII, VIII) がある。²⁾ 図の球は酸素原子を示し、水素原子は酸素を結ぶ棒の上に存在する。

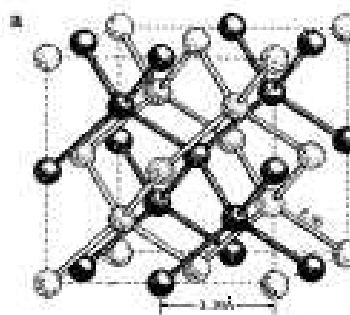


Fig.2 Hydrogen Bonded Network in ice VII and VIII.²⁾

原稿受付 2008 年 2 月 29 日
発行 2008 年 3 月 31 日
法政大学情報メディア教育研究センター

氷における加圧下の相転移は比較的高温においてモンテカルロ法で調べられており、実験的に得られている相図と対応する結果が得られている。³⁾

この論文では水分子の配向について秩序した相を低温において分子動力学法で作成し、エンタルピー H を圧力 p の関数として定める。低温における秩序相のエントロピー S はゼロと定めることができる。⁴⁾ そこで低温におけるエンタルピー H はギブス自由エネルギー G と見做すことができる。そこで各相のエンタルピー H の値の比較から相の間の安定性の比較を行う。

2. モデルと計算方法

分子動力学法⁵⁾ソフトウェア Materials Explorer v3 と v4⁶⁾ を使用した。水分子は剛体と近似する。これは水分子内の振動数は大きく熱力学量を求めるときは分子内の結合長・結合角は一定と見なせるからである。

水分子間には液体の水のシミュレーション用に開発された TIP4P モデルを使用する。⁷⁾ 2 分子間の相互作用エネルギーの関数形は式(1)に与えた。

$$u(1,2) = \sum_{i,j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

ここで r_{ij} は原子間距離であり、 q_i 電荷の大きさ σ と ϵ はポテンシャルパラメタである。これらの値は

Table 1 Potential Parameters for O-O pair

| ϵ (gÅ ² /fs) | σ (Å) |
|----------------------------------|----------------|
| 1.0769000e-028 | 3.1536500e+000 |

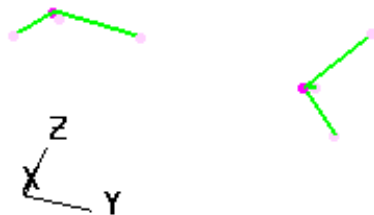


Fig.3 [Lowest Energy Configuration of a Pair of Water Molecule in TIP4P Model.](#)⁸⁾

Table1 で与えた。表に与えられた原子ペア以外については ϵ の値はゼロである。(1Å = 1.0e-10 m)

1 対の水分子の最低エネルギー配置を Fig. 3 に示す。図で濃いピンクが酸素原子 O であり、その両側に 2 個の水素原子が淡いピンクで表示されている。水素原子 H の上には陽子の電荷 e を単位として 0.52e の部分電荷が置かれている。このモデルでは酸素原子 O の上にはではなく、図の角 HOH の 2 等分線上の点にマイナスの符号を持つ部分電荷を置く。その大きさは陽子の電荷 e を単位として -1.04e である。この図において分子間距離は 2.7Å (= 2.7e-10 m) である。この配置におけるポテンシャルエネルギーを下の式で与えた。また k_B はボルツマン定数である。

$$\begin{aligned} U &= -4.284E-20 \text{ J} \\ U &= -25.80 \text{ kJ/mol} \\ U/k_B &= -3103 \text{ K} \end{aligned} \quad (2)$$

3. 秩序氷の構造の決め方

氷の構造は少なくとも酸素原子については報告がある。水素原子の位置については報告があるとは限らない。¹⁾ そこでここでは小さな基本セルに水分子を配置し、低温 ($T = 1\text{K}$) において NTV 分子動力学シミュレーションにより構造緩和させ、秩序構造を定めた。⁹⁾ この計算においてカットオフ距離をセルの辺の長さの半分ではなく 14Å と長くとした。

次の Fig.4 に構造緩和計算の例を示す。

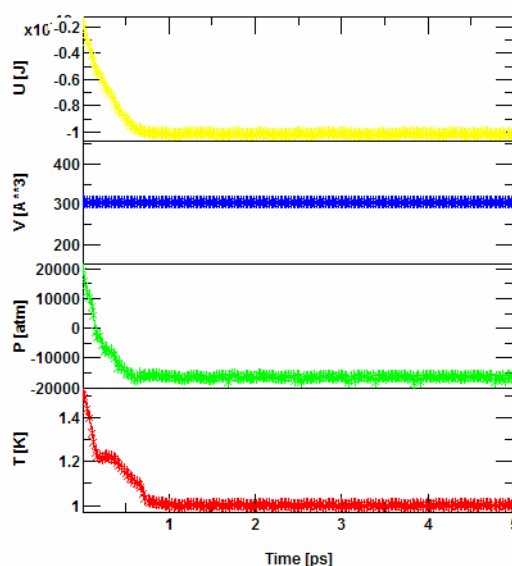


Fig.4 Internal Energy U , volume V , pressure p and Temperature T vs. time.

初期配置は文献¹⁰⁾を参考に Fig.5 のように置いた。構造緩和して得られた構造を Fig.6 に示した。

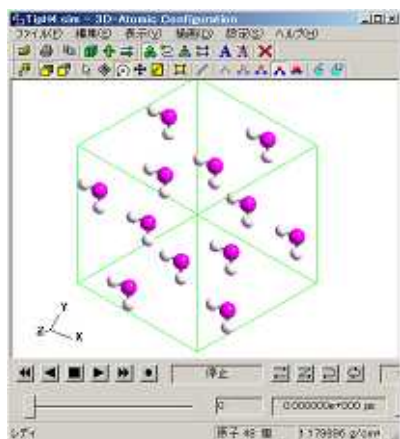


Fig.5 [Initial Configuration in Ice II.](#)¹¹⁾

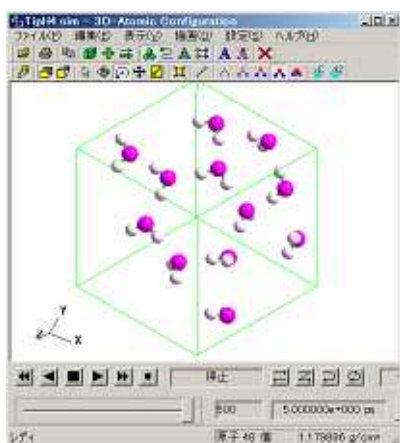


Fig.6 [Relaxed Configuration in Ice II.](#)¹¹⁾

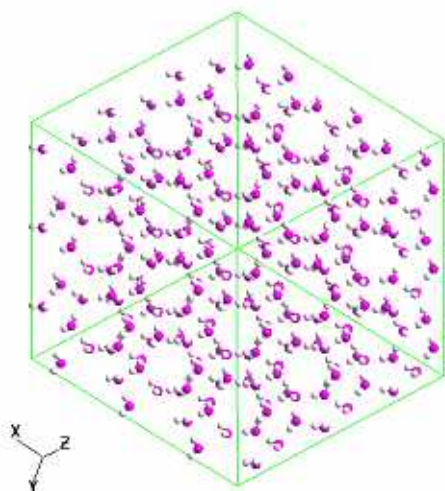


Fig.7 [Hydrogen-Bonded Pattern in Ice II, N = 324.](#)¹²⁾

このようにして得られた基本セルからセルの積み重ねにより大きな基本セルを作り、そこでの水素結合のパターンを Fig.7 のように文献¹²⁾と比較した。

4. 各種氷の構造

氷 Ih (秩序形は XI と呼ばれるがこの論文では Ih の呼称を使用する), Ic, II, III (秩序形は IX と呼ばれるがこの論文では III の呼称を使用する), IV, V, VIII とシミュレーションの途中で見つけた層状構造の仮称 L の基本セルを図で示した。(Fig.8- Fig.16) 構造は三面図で示されている。またこれらの構造を使用した計算が可能になるように参考ファイルも添付した。

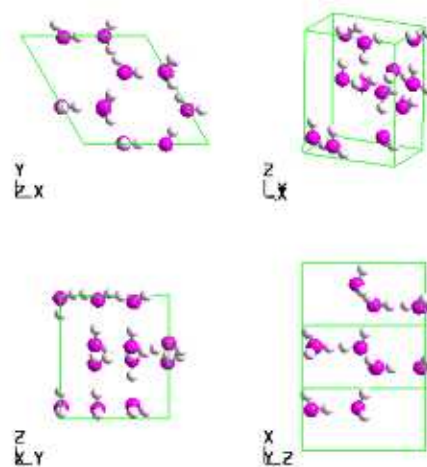


Fig.8 [Ice Ih.](#)¹⁴⁾

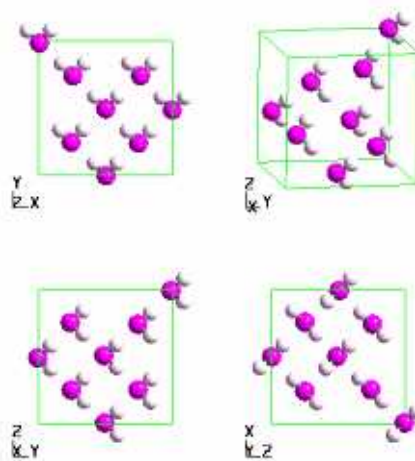


Fig.9 [Ice Ic.](#)¹⁷⁾

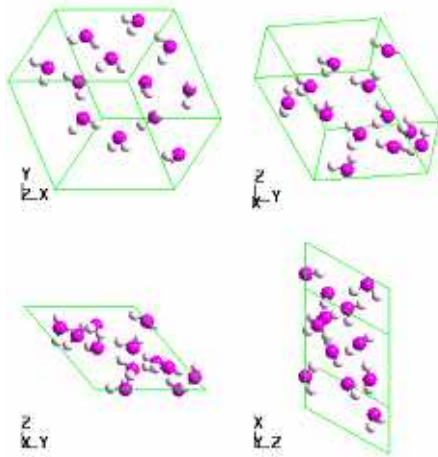


Fig.10 [Ice II](#).¹⁶⁾

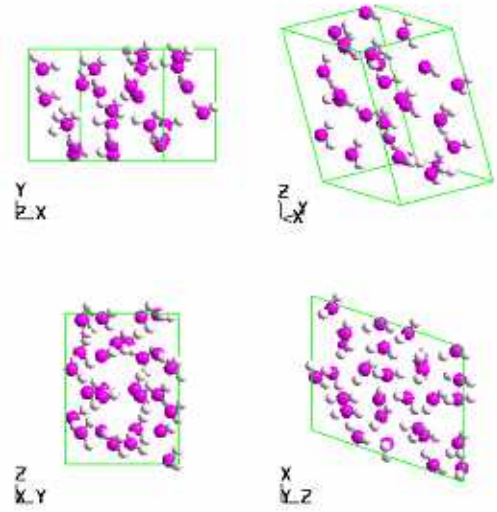


Fig.13 [Ice V](#).¹⁹⁾

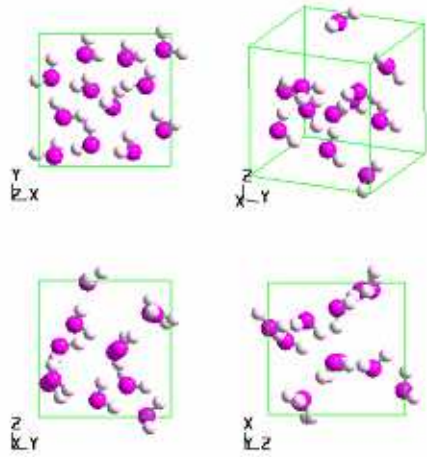


Fig.11 [Ice III](#).¹⁷⁾

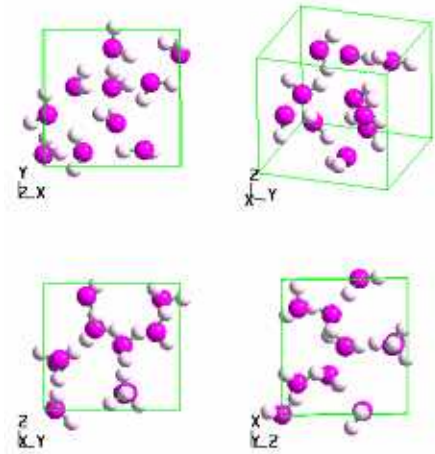


Fig.14 [Ice VI](#).²⁰⁾

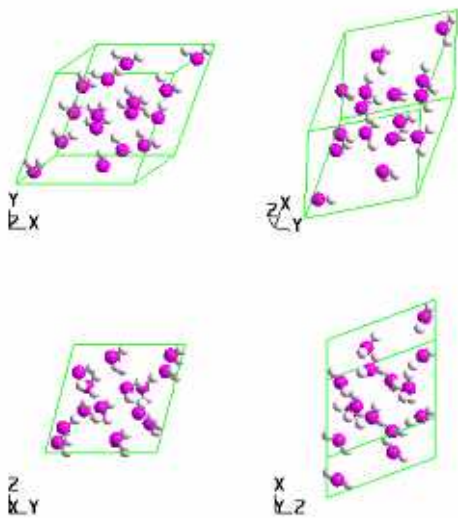


Fig.12 [Ice IV](#).¹⁸⁾

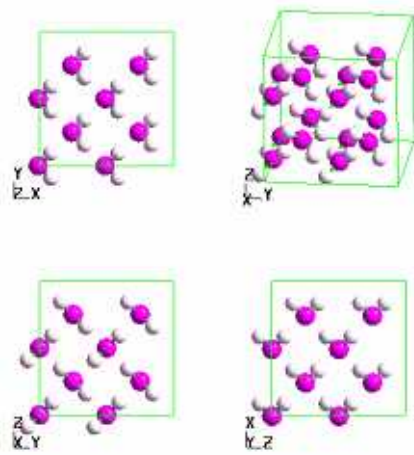
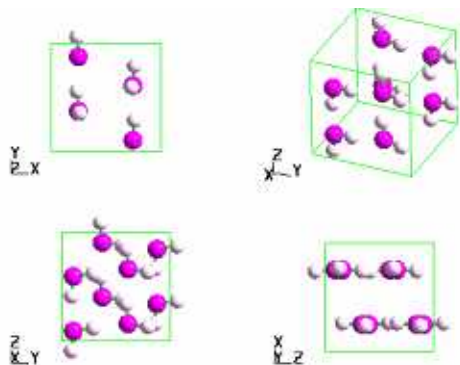


Fig.15 [Ice VIII](#).²¹⁾

Fig.16 Ice L.²²⁾

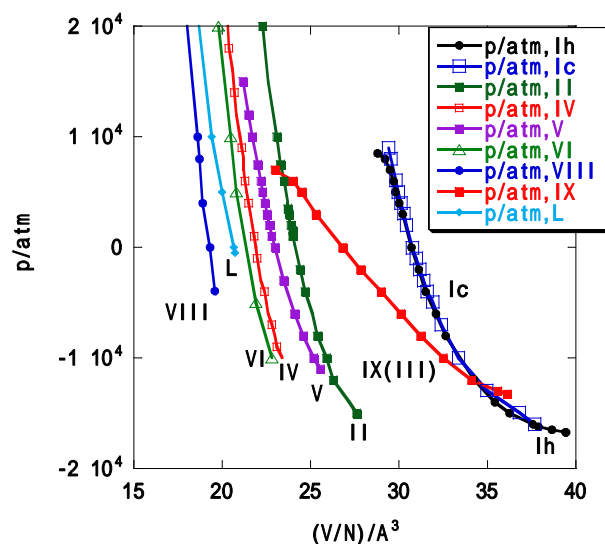
5. 各種氷の熱力学量

各種氷について次の Table 2 に示す分子数 N を基本セルに含む系について NTP 分子動力学シミュレーションを $T = 1\text{K}$ において圧力の値をいくつも選んで行った。なお表におけるユニットセルは結晶学的なユニットセルではなく、秩序構造を定めるために使用した小さい基本セルを意味する。計算に使用した時間刻みは 0.1fs であり標準的計算のステップ数は 5 万である。この計算においてカットオフ距離をセルの辺の長さの半分ではなく 14\AA とした。

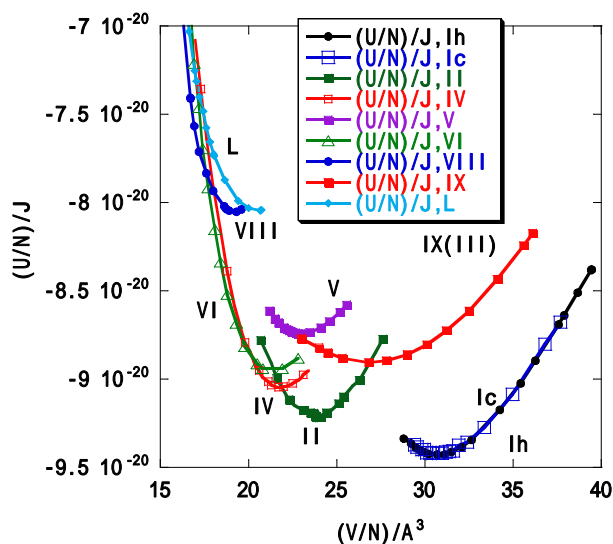
Table 2 Number of Molecule in Basic Cell

| Phase | N | $N/\text{unit cell}$ |
|-------|-----|----------------------|
| Ih | 324 | 12 |
| Ic | 216 | 8 |
| II | 324 | 12 |
| III | 324 | 12 |
| IV | 128 | 16 |
| V | 224 | 28 |
| VI | 270 | 10 |
| VIII | 432 | 16 |
| L | 216 | 8 |

分子あたりの体積 V/N と圧力の関係を Fig. 17 に示した。氷 Ih と Ic は疎な構造をとるため分子あたりの体積が大きく、一方氷 VIII, L, VI は分子あたりの体積が小さいことが分かる。また氷 III と II と V などが中間的な体積を持つことが図から分かる。

Fig.17 Pressure p vs. Volume per Molecule V/N at $T = 1\text{K}$.

次に分子あたりの内部エネルギー U/N と分子あたりの体積 V/N の関係を Fig. 18 に示す。

Fig.18 Internal Energy per Molecule U/N vs. Volume per Molecule V/N at $T = 1\text{K}$.

次に分子あたりのエンタルピー H/N と圧力 p の関係を Fig. 19 に示した。ただし、エンタルピー H そのものを p に対してプロットするとカーブが重なるため、平均的な体積 v_0 を次の式(3)のように選び、 $H/N - v_0 * p$ と圧力の関係を示した。

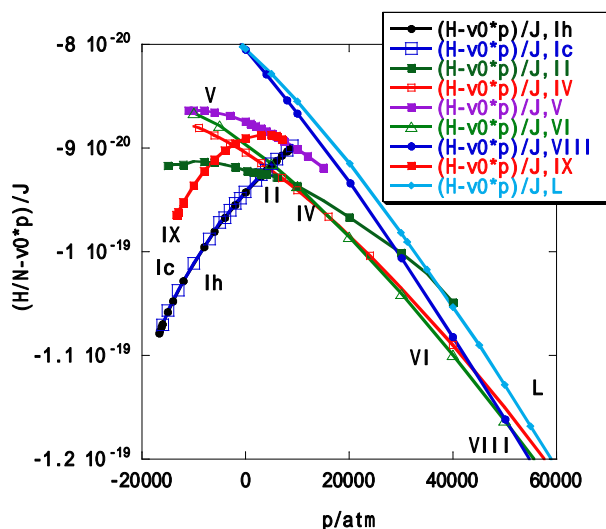


Fig.19 Enthalpy per Molecule $H/N-v_0^*p$ vs. Pressure p at $T = 1\text{K}$.

$$V_0 = 25\text{\AA}^3 \quad (3)$$

各圧力においてエンタルピーが最も低い値をとる氷の構造がその圧力で最も安定と考えられるから、今回のシミュレーションの結果を巨視的実験で得られている相図を低温に外挿して得られた相転移圧力の値を Table 3 で比較した。

Table 3 Phase Transition Pressure at $T = 1\text{K}$.

| | $p(MD) / \text{G}$ Pa | | $p(\text{extrap.}) /$ GPa |
|---------|--------------------------|---------|------------------------------|
| VI-VIII | 5.1 | VI-VIII | 1.2 |
| IV-VI | 1.6 | II-VI | 1 |
| II-IV | 0.77 | | |
| Ih-II | 0.35 | Ih-II | 0.05 |

この表と Fig.19 から分かることは、氷 Ih が低圧領域で最も安定であり、次の圧力領域では氷 II が最も安定であり、最も高圧の領域では氷 VIII が最も安定である点で、実験とシミュレーションは対応していることである。しかしシミュレーションでは中間圧力領域で氷 IV が安定な領域が現れている点では巨視的な実験とは合っていない。この点は検討を要する。Ntp 分子動力学シミュレーションに使われた基本セルに含まれる分子数 N をより大きくとることが次の課題と考えられる。

本研究は法政大学 2006 特別研究助成金を受けて行われた。

参考文献

- [1] 次のサイトには水と氷についての多数の研究結果が示されている。
<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>
- [2] 前野紀一、"新版 氷の科学"、北海道大学図書刊行会 (2004)。
- [3] E. Sanz, C. Vega, J. L. F. Abascal, and L.G. MacDowell, "Phase Diagram of Water from Computer Simulation", Phys. Rev. Letters, **92**, 255701-1-4 (2004).
- [4] P. W. Atkins, 千原秀昭、中村宣男訳、"物理化学"、第6版、東京化学同人、(2001)。
- [5] 片岡洋右、三井崇志、竹内宗孝、"分子動力学法による物理化学実験"、三共出版、2000/12。
- [6] <http://venus.netlaboratory.com/me4/>
- [7] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impley, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).
- [8] Materials Explorer で次のファイルを開くことができる。[Tip4p2.inp](#) また次のファイルが関連ファイルである。[Tip4p2.sim](#)
- [9] V. Buch, R. Martonak and M. Parrinello, "A New Molecular-Dynamics based Approach for Molecular Crystal Structure Search", J. Chem. Phys. **123**, 051108-1-4 (2005).
- [10] W. C. Hamilton, B. Kamb, S. J. LaPlace, A. Prakash, "Deuteron Arrangements in High-Pressure Forms of Ice", Physics of Ice, Edited by N. Riehl, B. Bullemer and H. Engehardt, Plenum Press, New York, 1969, 44-58.
- [11] Materials Explorer で次のファイルを開くことができる。[TipH4.inp](#) また次のファイルが関連ファイルである。[TipH4.sim](#)
- [12] [TipIIP0-20G.inp](#)
- [13] http://www.lsbu.ac.uk/water/ice_ii.html
- [14] Materials Explorer で次のファイルを開くことができる。[IhN12.bdl](#)
- [15] [IcN8.bdl](#)
- [16] [IIN12.bdl](#)
- [17] [IIIN12.bdl](#)
- [18] [IVN16.bdl](#)
- [19] [VN28.bdl](#)
- [20] [VIN10.bdl](#)
- [21] [VIIN16.bdl](#)
- [22] [LN8.bdl](#)