

酸素の物性

Physical Properties of Solid Oxygen

種岡 宏介 片岡 洋右

Hiroyuki Taneoka¹⁾, Yosuke Kataoka²⁾¹⁾ 法政大学工学部物質化学科²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

The phase transitions in solid oxygen are studied by molecular dynamics simulation. The low temperature ordered phase (α -phase) and others are obtained from a small size unit cell ($N = 4$). One is Pa3 structure and the other is the γ ordered phase. The Gibbs free energies of these three phases are compared by thermodynamic integration. The α -phase is most stable at low temperatures.

Keywords : Solid Oxygen, α Ordered Phase, γ Ordered Phase, Pa3-Structure

1. 緒言

本来、物質の性質を調べるためには実験装置を用いて実験値を求めるのが筋であるが、そのためには大掛かりな装置が必要である。しかし、現在はコンピュータの目覚ましい進歩によってコンピュータシミュレーションでもある程度は物性を調べることができる様になった。ここでは、分子動力学法¹⁾ (Molecular Dynamics : MD 法) シミュレーションを用いて O₂ の物性について調べた。

2. 理論

2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics : MD 法)

分子動力学法とは物質を構成する原子・分子を古典力学に従う質点又は剛体と見なし、目的に合った系についての運動方程式を作りその方程式の時間積分を行う事によって、分子の運動の軌跡を求め追跡する方法のことである。

2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数は、分子動力学計算を行うにあたって必要となる原子間の相互作用の相対的な位置の関数として与えるものである。

最も普通に用いられるのがレナードジョーンズ型のポテンシャルであり次式で表わされる。

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

ここで ε はエネルギーの次元を持つ定数、 σ は長さの次元を持つ定数である。

2.3 回転相関関数

回転相関関数は分子軸の方向がどの程度の緩和時間をもって緩和するかを見るために計算される。回転相関関数は、時間 0 に分子軸ベクトル $u_i(0)$ の分子が時間 t に分子軸ベクトル $u_i(t)$ になった場合、Legendre 多項式を使用して

$$C_R^{(2)}(t) = P_2(\cos \theta(t)) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta(t) - 1 \rangle \quad (2)$$

$$= \frac{1}{2} \langle 3 \{ u_i(t) \cdot u_i(0) \} - 1 \rangle$$

で定義される。ここで $\theta(t)$ は $u_i(0)$ と $u_i(t)$ のなす角である。また、回転のスペクトルは、回転相関関数に含まれる周波数を調べるもので次の式で計算される。

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty C_R^{(2)}(t) \cos(\omega t) dt \quad (3)$$

ここで ω は周波数 (cm^{-1}) である。

2.4 固体酸素

固体酸素²⁾には全部で6種の異なる相が知られている。

α 相：1 atm では、23.65 K 以下で形成。単斜晶。

β 相：1 atm では、43.65 K 以下で形成。三方晶。

γ 相：1 atm では、54.21 K 以下で形成。立方晶。

δ 相：室温条件では、9 GPa で形成。

ϵ 相：室温条件では、10 GPa で形成。

ζ 相：金属状態。全ての温度条件で、96 GPa 以上で形成。

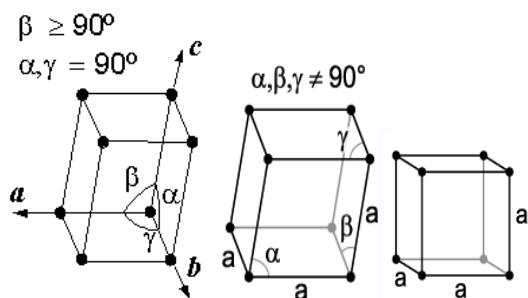


Fig. 1 Crystal lattice L : Monoclinic
C : Triclinic R : Cubic

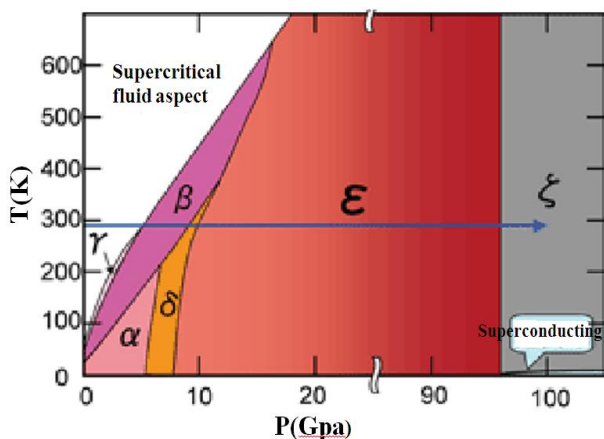


Fig. 2 Phase diagram of oxygen³⁾

3. 実験方法

3.1 シミュレーション方法と条件

初めに O_2 を 4 分子での安定した結晶を作り、ポテンシャルエネルギーが最小値を取る密度 (g/cm^3) を見つけた。Fig. 3 に O_2 結晶の初期配置を示す。

Fig. 4 の結果を用いて、以下の条件で 1~160 K までの計算を行いエネルギーの変化を見る。さらにその結果を基に平均 2 乗変位や回転相関数を求めることで、融点・沸点などの物性の変化を観察した。

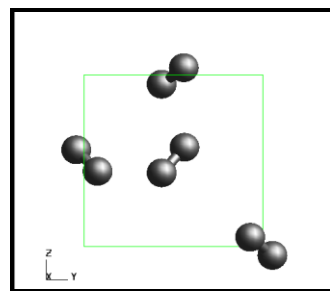


Fig. 3 Initial placement of O_2 crystal

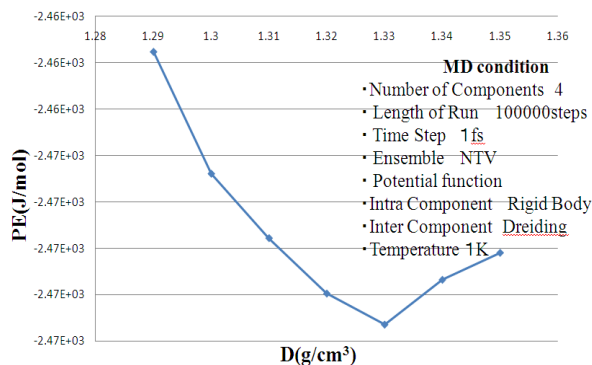


Fig. 4 Density change of Potential energy
Graph in the vicinity of minimum value
in O_2 crystal

使用ソフト： Materials Explorer 5.0

分子数： 256 個

アンサンブル： NTP

総ステップ数： 100,000 steps

時間刻み幅： 1 fs

圧力： 1 atm

密度： $1.33 g/cm^3$

温度： 1~160 K

カットオフ距離： 100 Å

ポテンシャル関数： Dreiding

4. 解析

4.1 酸素の物性

Fig. 5 の結果より今回の計算条件では融点 70 K 付近であり、沸点は 140 K 付近であった。22 K と 25.5 K の間でポテンシャルエネルギーに変化が見られた。また、固体酸素内でもポテンシャルエネルギーに ① と ② を境に変化が見られた。Fig. 7 や平均 2 乗変位の結果から固体の状態内での変化であることが考えられる。

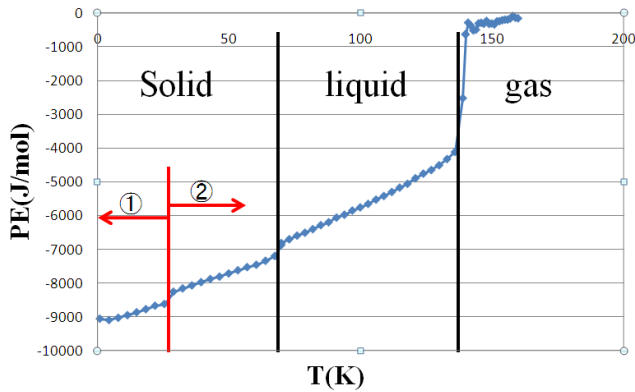


Fig. 5 Temperature change of Potential energy

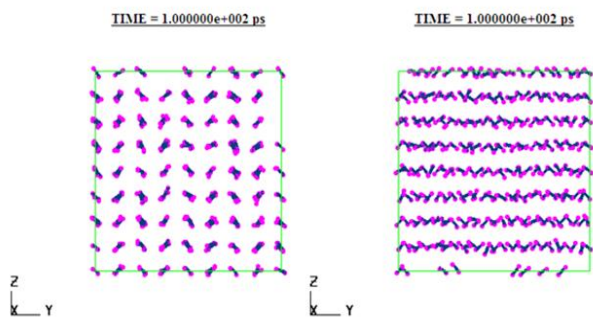


Fig. 6 The final, molecular arrangement

L : 22 K R : 25.5 K

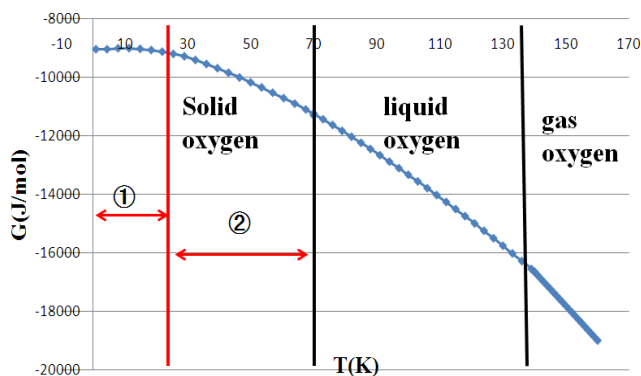


Fig. 7 Temperature change of Gibbs free energy

これらを踏まえ、ギブズ自由エネルギー⁴⁾と温度変化のグラフを Fig. 7 に示した。Fig. 6 より明らかに分子同士の配置の仕方が違う事が判る。この結果より、Fig. 7 に示した ① は配向秩序を持つ固体酸素。② は配向秩序を持たない固体酸素として固体内の相転移点を境に分けた。

※以下、秩序相を固体窒素で見られる Pa3 構造とし、無秩序相を γ 相とする。

4.2 固体酸素(立方体を保つ)

次に固体酸素で変化の大きかった 1 ~ 25.5 K を基に分子数を変え計算を行った。しかし、4 分子系ではアンサンブル NTP では立方体が保てなかったためアンサンブル NTV の条件で計算を行った。

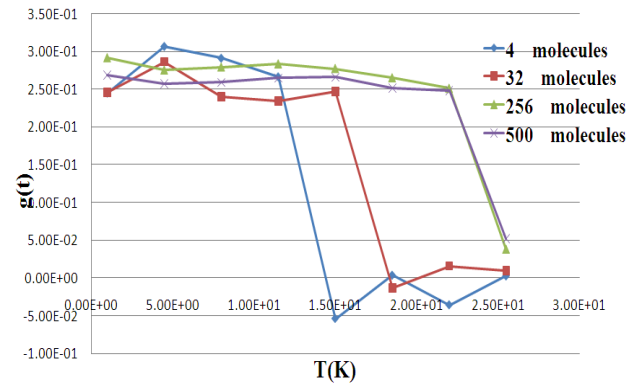


Fig. 8 Temperature changes of rotational correlation functions, N = 4, 32, 256 and 500

固体酸素において Fig. 8 の結果より各分子とも、ある一定の温度になると構造が変化することが見てとれる。分子数が少なくなるにつれて変化する温度が下がることが分かる。しかし、256 分子以上では変化する温度は 22 ~ 25.5 K の間と収束すると考えられる。

4.3 固体酸素(立方体を保たない)

立方体を保った状態では γ 相・Pa3 だけの变化であったため、巨視的実験と比較するには α 相・ β 相からのデータと比較する必要がある。しかし、今までの計算条件では γ 相・Pa3 しか発見できていないため α 相・ β 相を見つけることから始める。基本単位系 FCC で得られた O₂ (4 分子) で密度を変えていき単斜晶・三方晶の基を作った。

① 単斜晶：分子数 108 個 密度 1.64 g/cm³

② 三方晶：分子数 256 個 密度 2.02 g/cm³

以上の条件で作られた、構造で温度を上げた。

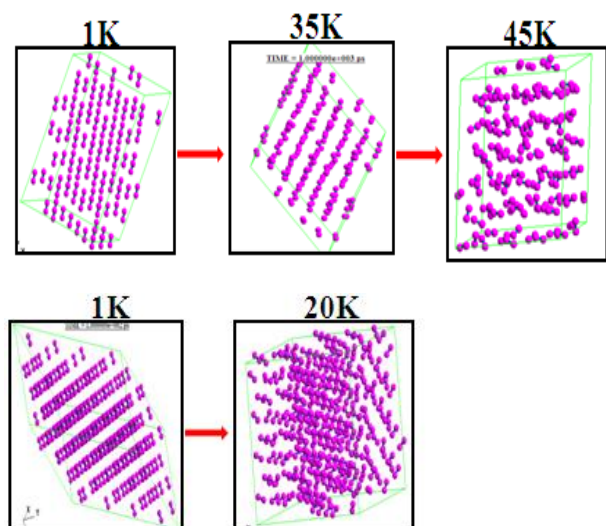


Fig. 9 The final molecular arrangement
Top : Monoclinic Bottom : Triclinic

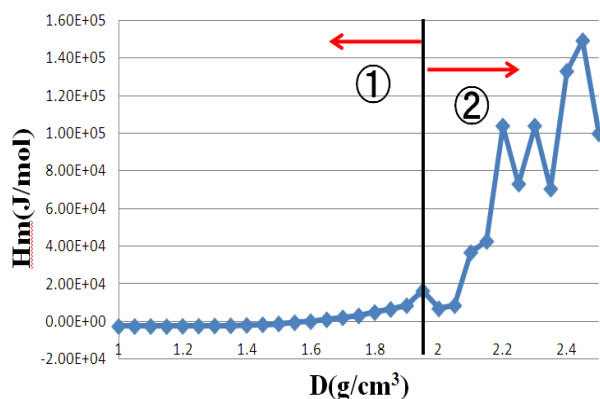


Fig. 10 Density change of Enthalpy

Fig. 9 の結果より、①の条件で温度を上げていくと α 相から始まり β 相→破壊という特徴が見られた。②の条件で温度を上げていくと β 相から始まり破壊という特徴が見られた。Fig. 10 の結果より、立方体を保たない状態では初期配置時に密度を変更することにより①では α 相→ β 相→破壊を、②では β 相→破壊の変化を辿り、構造の変化は圧力・温度だけでなく密度にも依存してくることが考えられる。

α 相・ β 相・ γ 相の 3 相を比較するのに、今までの関数 Dreiding だと構造が温度の変化で破壊してしまうため、関数 OPLS を用いて計算を行った。条件として 1 atm での各相、安定構造を作り、温度を上げていった。

Fig. 11 の Gibbs エネルギー⁴⁾の結果より、52.5 K を境に、 α 相と β 相の順序が入れ替わった。このことより、Fig. 2 の相図では α 相→ β 相→ γ 相で構造が変化するが、今回の結果より、 α 相→ γ 相の順序で変

化することが考えられる。そして、低圧 1 atm の条件では β 相への変化はないのではと考えられる。

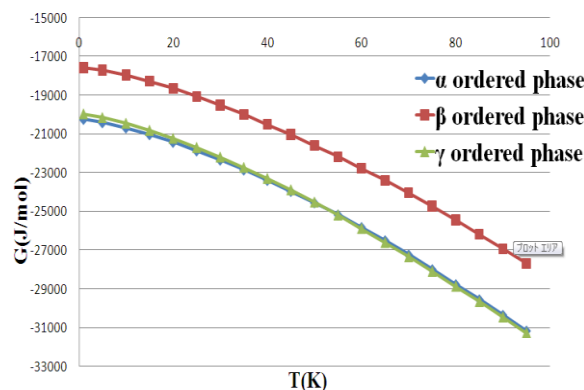


Fig. 11 Temperature change of Gibbs free energy

5. 結言

本研究では固体酸素に関して、実験値と計算値でいくつか違いが生じた。① γ 相の中にも Pa3 と γ 相の 2 種類あるのではないかと。そして、相転移の温度は分子数に依存するのではないかと。②固体酸素の構造の変化は、密度にも依存するのではないかと。③低圧の条件では α 相→ γ 相の順で変化するのではないかと。

今後の研究として、各相の条件を一定にして計算を行い正確に比較すること。密度・温度・圧力を変え、多くの条件で計算を行い本研究・実験値と比較していくことが上げられる。

6. 参考文献

- [1] 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)
- [2] 鈴木信夫、“化学便覧 基礎編 改訂 4 版”、丸善、(1993)
- [3] 財団法人高輝度光科学研究センター http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_31
- [4] P. W. ATKINS 訳 千原秀昭、中村宣男、“アトキンス物理化学(上) 第 6 版”、東京化学同人、(2001)