

分子動力学シミュレーションによる氷 VIII から氷 VII への相転移

Phase Transition from Ice VIII to Ice VII studied by Molecular Dynamic Simulation

澤田 純平¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Junpei Sawada, Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学工学部物質化学科

²⁾ 法政大学工学部生命科学部環境応用化学科

Phase Transition from ice VIII to ice VII is studied by molecular dynamics simulation under high pressure. The orientation ordered ice VIII changed to disordered ice VII at T = 540K in the NTV N = 128 system. The entropy change is discussed in this phase transition.

Keywords : Phase Transition, Ice VIII, Ice VII, Molecular Dynamics

1. 緒言

近年、北極圏の氷が消失する等、海面上昇が急速に進行するという現象がある。これらの一因に、地球温暖化現象が考えられ、氷の融解が背景にある。

この氷には、普段我々の身近な六方晶系の氷以外に、広い温度・圧力範囲で考えると 11 種類の結晶構造が存在していること¹⁾が確認されている。

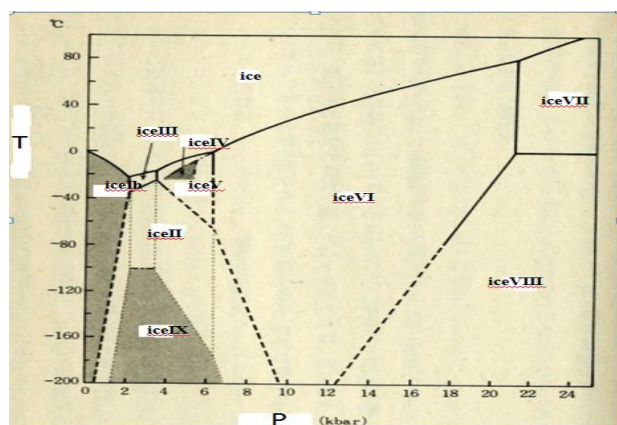


Fig.1 Phase diagram of water¹⁾, y-axis : Temperature (°C), x-axis : pressure (kbar).

本実験では、Materials Explorer 5.0 を用いて、高圧下での氷 VIII を作成し、温度を変化させた際の氷 VII への相転移を調べた。

2. 理論

2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics)

分子動力学法は、気体や液体を構成する分子集団を一つの系と考えた上で、この系内の分子運動を数値的に解いて、各時刻における原子・分子の軌跡を追跡していく手法である。²⁾

2.2 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。水分子は相手と水素結合するためにおもに回転により分子軸を変える。

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

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

2.3 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは原子・分子間の相互作用を記述したもので、関数形とそれに含まれるパラメータ値を与えることで決定する。氷に見合うポテンシャル関数として TIP4P ポテンシャル関数 (レナードジョーンズ関数にクーロン相互作用を加えたもの) が挙げられる。

[関数形]

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

上記の ϵ と σ は定数で、それぞれポテンシャルの深さ、ポテンシャルエネルギーが零になる分子間距離である。

3. シミュレーション方法と計算条件

3.1 NTV でのシミュレーション方法と計算条件

使用ソフト：Materials Explorer 5.0

本研究では、氷 VIII (正方晶系の氷)を基本セルに含まれる分子数 N を $N=2$ 、 $N=16$ 、 $N=54$ 、 $N=128$ 、の条件下で温度上昇を試みた際の氷 VII (立方晶系の氷)への相転移を調べるために、下記の条件下で計算を行う。

アンサンブルを NTV、

総ステップ数を 100,000 step、

時間刻み幅を 0.1 fs、

密度 2 g/cm³、

温度を 1 K から、

$N=2$ 、 $N=16$ 、 $N=54$ 、 $N=128$ 、

回転相関関数

3.2 NTP でのシミュレーション方法と計算条件

使用ソフト：Materials Explorer 5.0

本研究では、氷 VIII (正方晶系の氷)を基本セルに含まれる分子数 $N=128$ 、の条件下で温度上昇を試みた際の氷 VII (立方晶系の氷)への相転移を調べるために、下記の条件下で計算を行う。

アンサンブルを NTP、

総ステップ数を 100,000 step、

時間刻み幅を 0.1 fs、

圧力: 878000 atm、

温度を 1 K から、

$N=128$

回転相関関数

4. 結果

4.1 NTV

Fig. 2 において $N=2$ では、210~240 K で、 $N=16$ では、490~500 K、 $N=54$ では、510~540 K、 $N=128$ では、540 K でそれぞれ氷 VIII から氷 VII に変化したと考えられる。Fig. 3、4 とともに 540 K 付近でグラフにぶれがみられた。Fig. 5 では滑らかな曲線となった。Fig. 6 から氷 VIII はプロトン配置が

秩序化されており、氷 VII は無秩序になることがわかった。

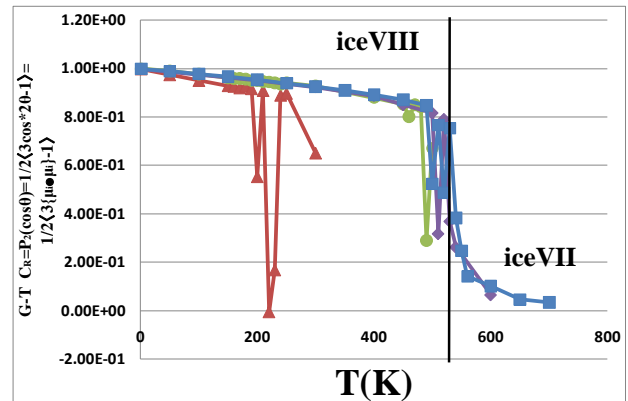


Fig. 2 Rotational correlation function as a function of temperature, $N=2$ (▲), $N=16$ (●), $N=54$ (◆), $N=128$ (■).

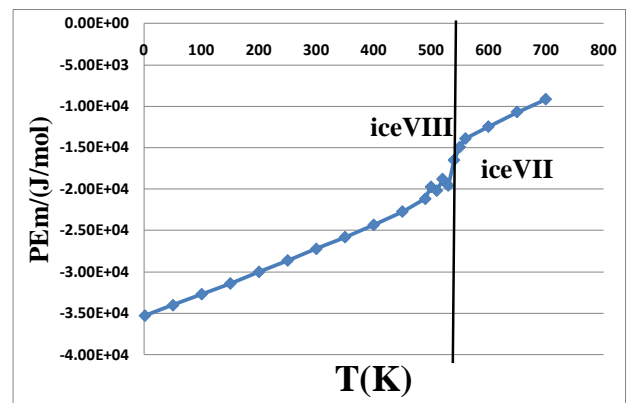


Fig. 3 Molar average potential energy PE_m vs temperature, $N=128$.

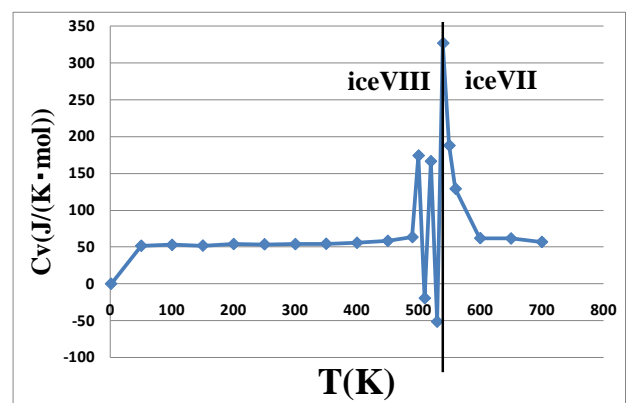


Fig. 4 Molar heat capacity C_v vs. temperature, $N=128$.

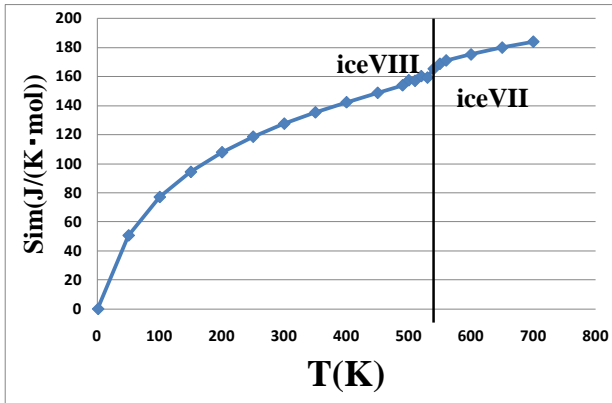


Fig. 5 Molar entropy vs. temperature, $N=128$.

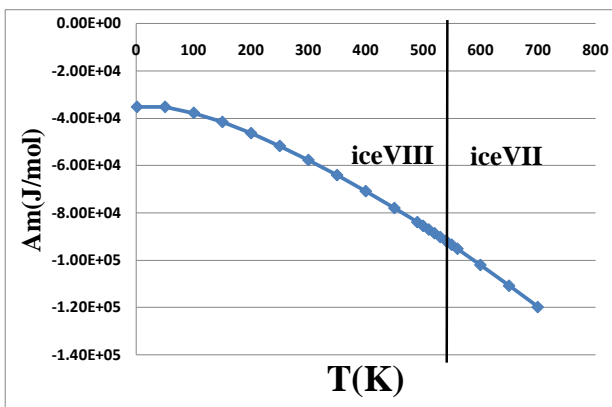


Fig. 6 Molar Helmholtz energy A_m vs. temperature, $N=128$.

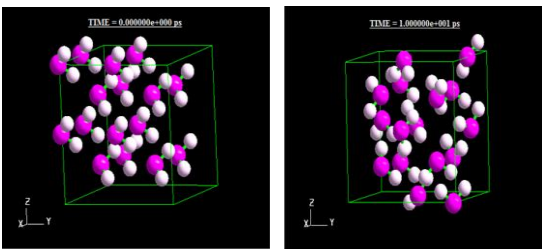


Fig. 7 Molecular configurations in ice VIII (left) and ice VII (right), $N=16$.

4.2 NTP

Fig. 9 にモルエンタルピー H_m の温度変化を示した。560 K で氷 VIII から氷 VII に変化したと考えられる。Fig. 10 に定圧熱容量 C_p を示した。 H_m , C_p ともに 560 K 付近でグラフにぶれがみられた。50 K 付近でグラフにぶれが生じてしまったのは、50 K でのエンタルピーの値がおかしく、分子配置を変更して計算したからだと考えられる。

Fig. 11 にエントロピー S_m を、Fig. 12 にはモルギブス自由エネルギー G_m を温度に対してプロット

した。 G_m ではなめらかな曲線となった。

1,000,000 steps では 530 K で氷 VIII から氷 VII に変化したと考えられる。

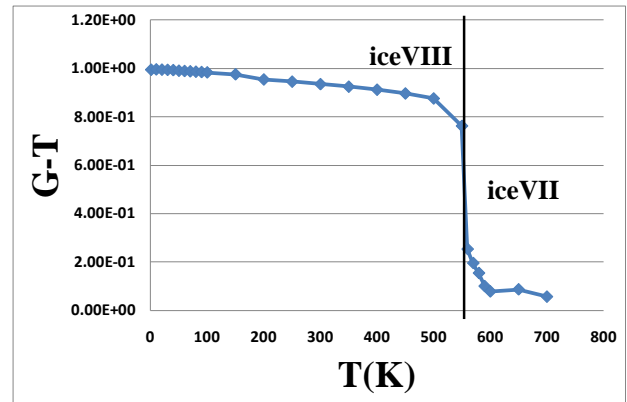


Fig. 8 Rotational correlation function vs. temperature, $N=128$.

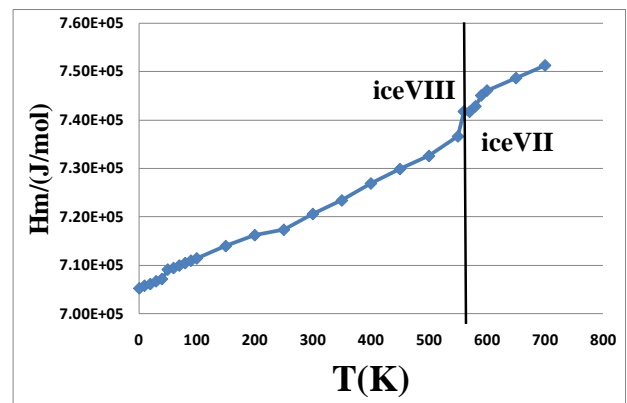


Fig.9 Molar enthalpy H_m vs. temperature, $N=128$.

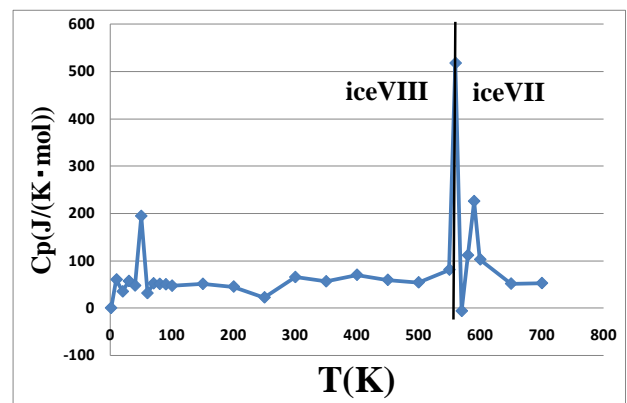


Fig.10 Molar heat capacity under constant pressure vs. temperature, $N=128$.

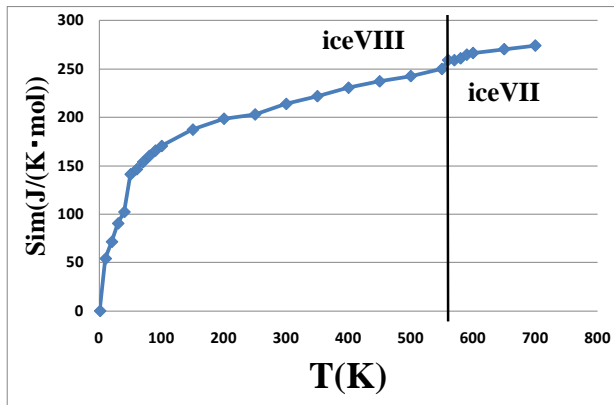


Fig. 11 Molar entropy vs. temperature, $N=128$.

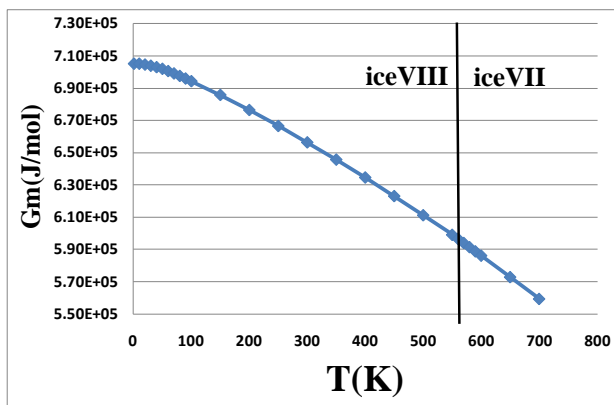


Fig. 12 Molar Gibbs energy G_m vs. temperature, $N=128$.

4.3 相転移に伴うエントロピー変化 ΔS

シミュレーションの値 $\Delta S = 13.0 \text{ J/(K/mol)}$

配向の数の変化による解析³⁾

配向の数 W 秩序相では 1

無秩序相では W

$$\Delta S = R \ln(W)$$

R は気体定数である。この式から W を計算すると

$$W = 4.76$$

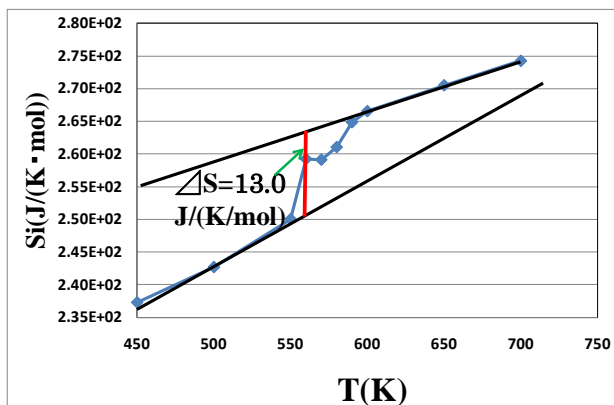


Fig. 13 Change of entropy around phase transition ΔS .

4.4 TIP4P と SPCE の違い

TIP4P と SPCE の違いを分子間距離 r と対ポテンシャルエネルギーの値 $u(r)$ で比べた。

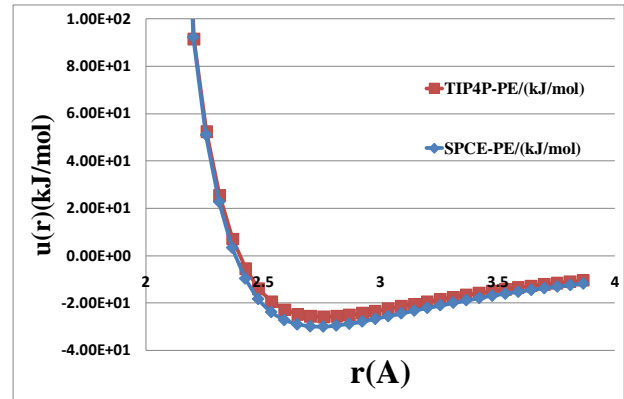


Fig.14 Pair molecular interaction energy $u(r)$ vs. molecular distance r .

5. 結言

$N=128$ 以上で、体積一定の条件では氷 VIII から氷 VII への相転移は 540 K でおきていることがわかった。平均ポテンシャルエネルギー、定容熱容量ともに氷 VIII から氷 VII へ相転移している 540 K 付近で変化が起こることがわかった。ギブス自由エネルギーは相転移に関係なくなめらかな曲線を描くことがわかった。

分子配置では、氷 VIII はプロトン配置が秩序化されており、氷 VII は無秩序になることがわかった。

NTP アンサンブルに変えたり、総ステップ数を増やしたりすることで、氷 VIII から氷 VII への相転移は 530 K でおきていることから温度が下がることがわかった。

秩序相では、水分子の双極子は決まった面の方向を向く。無秩序相では、水分子の双極子は 6 個の面のどれかの方向を向くと考えると $W = 6$ に近い値と考えられるので無秩序相での $W = 4.76$ はよいシミュレーション結果だと考えられる。

TIP4P と SPCE はほとんど違いがないことがわかった。

6. 参考文献

- [1] 前野紀一、“新版 氷の科学”、北海道大学図書刊行会 (2004)
- [2] 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)
- [3] P. W. ATKINS 著、千原秀昭、中村亘男 訳、「アトキンス物理化学 第 6 版」、東京化学同人 (2001)