

## 分子動力学法による氷 VIII と氷 VII の相転移

## Phase transition of ice VIII to ice VII

## by the molecular dynamics simulation

門脇 智成 片岡 洋右

Tomonari Kadowaki, Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

We investigated the phase transition of ice VIII to ice VII by molecular dynamics simulation. First, the stable structure of ice VIII is prepared at 1 K by NVT ensemble simulation. Under the conditions of constant volume, we calculated the molar potential energy, rotational correlation function, the mean-square displacement at temperature up to 3500 K. The phase transition from ice VIII to ice VII at the  $T = 540$  K is found as a second-order phase transition. The ice VIII has a proton ordered configuration and ice VII has disordered one. The first-order phase transition from ice VII to liquid occurs at  $T = 2750$  K.

**Keywords:** Ice VIII, Ice VII, Rotational Correlation Function, The Mean-square Displacement, Molecular Dynamics Simulation

## 1. 緒言

氷には普段我々の身近な六方晶系の氷以外に、広い温度・圧力の範囲で考えると Fig.1 に示したように 11 種類の構造が存在している。本来、物質の性質を調べるには装置などを用いて実験値を求めるのが筋であるが、厳しい条件下での実験を余儀なくされることがある。

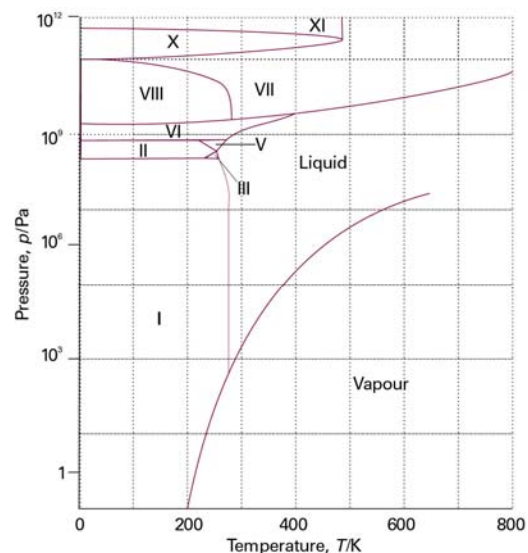


Fig.1 The temperature-pressure phase diagram for water.[1]

本実験では、分子動力学法アプリケーション 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 熱力学アンサンブル

(NTV) アンサンブル  
スケーリング法を用いる事で、温度及び体積が一定のアンサンブルである。

### 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。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。次に、定義式を示す。

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

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

### 2.4 平均二乗変位

平均二乗変位は、原子や分子の運動性や自己拡散の程度を調べるために用いられる。

$$L_{MSD} = \langle |r(T) - r(0)|^2 \rangle = \frac{1}{NM} \sum_i^N \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \quad (2)$$

M:時系列データの数

$t_k$ : k 番目の時系列データの開始時刻

### 2.5 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子の相互作用を記述するもので「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作用を加えたもの) が挙げられる。

ポテンシャル関数

= レナードジョーンズ関数 + クーロン作用

$$E_{ij} = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

$D_0, R_0$ : ポテンシャルパラメータ

$r_{ij}$ : 原子間距離(Å)

$q_i, q_j$ : 電荷(C)

$4\pi\epsilon_0$ :  $1.11265 \times 10^{-10}$  (C<sup>2</sup> / J · mol)

$q_i, q_j$ : 酸素原子・水素原子の電荷×真空の誘電率  $\epsilon_0$

酸素原子の電荷:  $-0.8476 \times 1.602177 \times 10^{-19}$  (C)

水素原子の電荷:  $0.4238 \times 1.602177 \times 10^{-19}$  (C)

$\epsilon_0$ :  $8.85419 \times 10^{-12}$  (C<sup>2</sup> / J · m)

## 3. シミュレーション方法と計算条件

本研究では、基本セルに含まれる分子数  $N$  を  $N = 128$  とした氷 VIII (正方晶系の氷) を作成し、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。

使用ソフト: Materials Explorer 5.0

アンサンブル: NTV

総ステップ数: 100,000 steps

時間刻み幅: 0.1 fs ,

出力開始ステップ: 100 step

出力間隔ステップ数: 100 steps

密度: 2.0 g/cm<sup>3</sup>,

温度: 1 K - 3500 K,

分子数: 128

ポテンシャル関数: 分子内は剛体, 分子間は TIP4P,

カットオフ距離 14 Å, 収束加速因子は 2.254932524

## 4. 氷 VIII の安定構造の作成方法

以下の条件下で氷 VIII を作成する。

使用ソフト: Materials Explorer 5.0

アンサンブル: NTV

総ステップ数: 100,000 steps

時間刻み幅: 0.1 fs ,

出力開始ステップ: 100 step

出力間隔ステップ数: 100 steps

密度: 2.0 g/cm<sup>3</sup>,

温度: 30 K,

分子数：16

ポテンシャル関数: 分子内は剛体, 分子間は TIP4P,  
カットオフ距離 14 Å, 収束加速因子は 4.509864685

## 5. 結果

結果を Fig 2-9 に示す。

Fig.2は固体の状態で氷 VIII から氷 VII へ相転移する温度を  $PE_m$  の変化から求めたものであり, Fig.4 は氷 VII から液体の水に相転移する温度を同様に求めたものである。

Fig.2において,  $T = 540$  K のところで氷 VIII から氷 VII に変化したと考えられる。Fig.3 において相転移を詳細に観ると, 値が連続して徐々に変化しており, 二次相転移であると考えられる。

この時, Fig.6 より  $T = 450$  K 以下では回転相関関数  $g = 1$ ,  $T = 600$  K 以上では  $g = 0.3$  のところで一定である。Fig.8 から, 氷 VIII はプロトン配置が秩序化されており, 氷 VII では無秩序になることがわかった。

また Fig.4 において,  $T = 2750$  K のところで氷 VII から液体の水に変化したと考えられる。Fig.5 において相転移を詳細に観ると, 二つの値の間でしか変化がなく不連続であることから, これは一次相転移であると考えられる。

平均二乗変位を調べたところ Fig.7 から,  $T = 2750$  K 以上では液体であることがわかった。ここには載せていないが  $T = 2740$  K 以下だと固体であり,  $T = 2700$  K では明らかに固体であることが示された。(Fig.7)

また Fig.9 に示した分子配置から  $T = 2750$  K の転移が固相 VII から液相への転移であることが確かめられた。

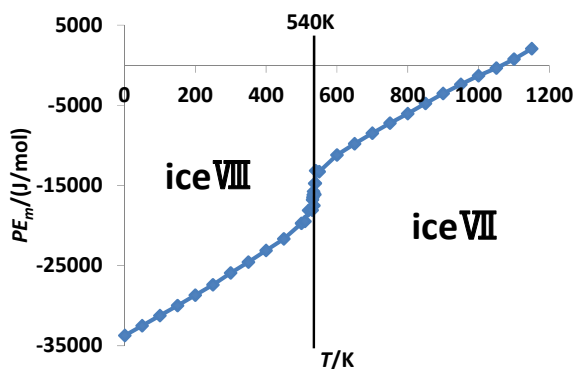


Fig.2 The variation of molar potential energy with temperature. (1 - 1150 K)

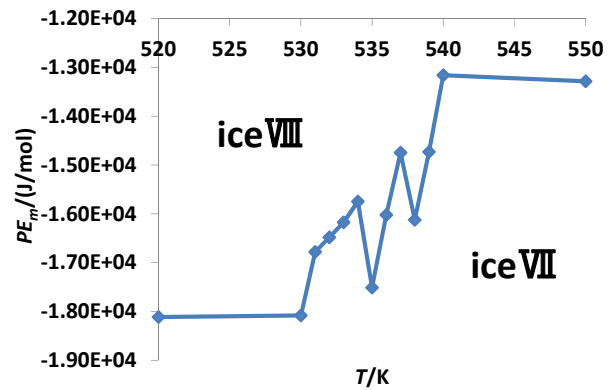


Fig.3 The variation of molar potential energy with temperature. (520 K - 1150 K)

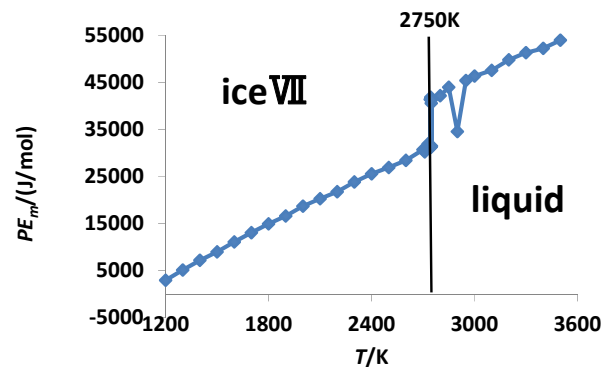


Fig.4 The variation of molar potential energy with temperature. (1200 K - 3500 K)

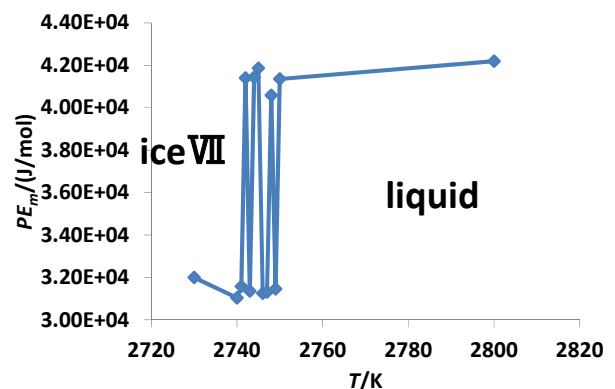


Fig.5 The variation of molar potential energy with temperature. (1200 K - 3500 K.)

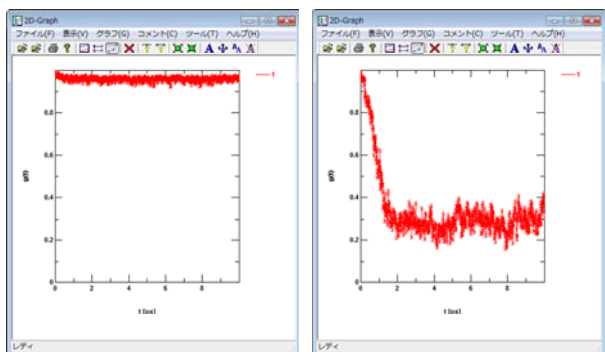


Fig.6 Rotational correlation function for water.  
 $T = 450$  K (left) and  $T = 600$  K (right); function p1 ev2 component

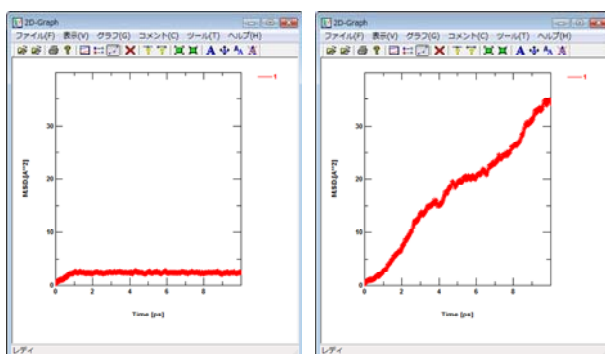


Fig.7 Mean-square displacement for water.  
 $T = 2740$  K (left) and  $T = 2750$  K (right)

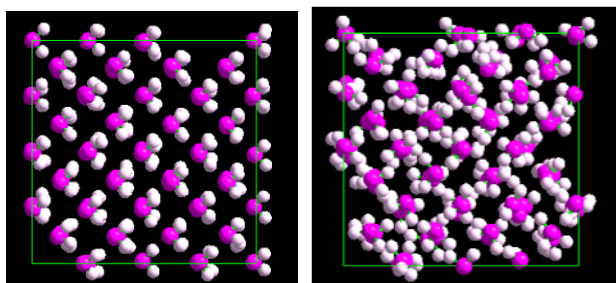


Fig.8 The final molecular configuration of ice VIII (left) and ice VII (right)

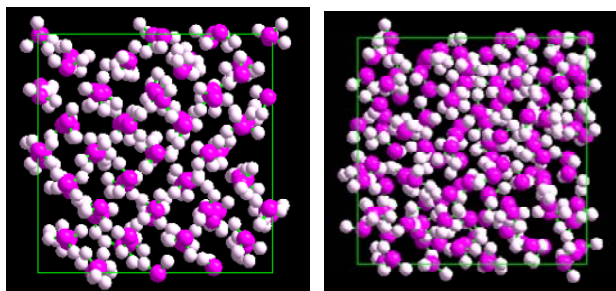


Fig.9 The final molecular configuration of solid state of ice VII (left) and liquid state of ice VII (right)

## 6. 結言

体積一定の条件では氷 VIII から氷 VII への相転移（二次相転移）は  $T = 540$  K で起きていることがわかった。また、 $T = 2750$  K のところで固体（氷 VII）から液体に相転移（一次相転移）することもモルポテンシャルエネルギーの変化よりわかった。

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

資料としてエクセルファイル[3], input ファイルの例[4], 平均 2 乗変位[5], 回転相関関数[6], 最終分子配置[7]の例を添付する。

## 7. 参考文献

- [1] アトキンス, 「物理化学」東京化学同人 (2000)
- [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」三井出版 (2000)
- [3] [氷 VIII と氷 VII の相転移.xlsx](#)
- [4] [改 VIIIIN128T150K.inp](#), [改 VIIIIN128T700K.inp](#), [改 VIIIIN128T3400K.inp](#)
- [5] [改 VIIIIN128T2740K.msdl](#), [改 VIIIIN128T2750K.msdl](#)
- [6] [改 VIIIIN128T450K.rcf](#), [改 VIIIIN128T600K.rcf](#)
- [7] [VIIIIN128T150K.bdl](#), [VIIIIN128T700K.bdl](#), [VIIIIN128T3400K.bdl](#)