

【はじめに】氷・水・水蒸気系を議論するための準備として、今回は主として低温の氷のエンタルピーを求める。

【氷の特徴】氷の相図は下の図左に示したように、複雑なものである。特徴は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) と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) 最後に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。

氷のもうひとつの特徴は **proton ordering** である。日常見られる低圧の氷 Ih は残留エントロピーで有名なように **proton disorder** となっている。しかし **proton order** の構造をとるとエネルギーが特に低下するわけではない。これは **proton disorder** の氷でも水素結合はほぼ完成していると見られるからである。

【モデル】水分子は剛体として扱い、分子間相互作用には液体の水や氷などで広く使われている Tip4P モデルを仮定する。

【計算方法】単位セルの形と大きさ更にそれに含まれる分子数を決め、酸素の位置を近似的に与える。分子の配向は一様なものを初期配置とする。NVT アンサンブル分子動力学シミュレーションを $T=1\text{K}$ で行い、構造緩和させる。規則的水素結合ネットワークが完成しないときは初期配置に別の配向を与えて規則構造が得られるまで試行錯誤を続けた。この際、カットオフ距離を 14\AA と基本セルの長さに関係なく長めに設定した。続いて NPT アンサンブルで $T=1\text{K}$ での内部エネルギーを求めた。使用プログラムは Materials Explorer v3 である。

【解析方法】以上の方法で得られた構造は水素結合条件を満たし、かつ **proton order** となっているので低温ではエントロピーの値は小さいと見なすことができる。そこで各相の安定性の比較にはエンタルピーを圧力の関数として扱えば良い。

【結果】得られた $T=1\text{K}$ でのエンタルピーを図右に示した。ここで比較しやすいように、 pV_0 だけ差し引いた値を図に示した。 $V_0=25\text{\AA}^3$ 低圧では Ih, 次の圧力領域で II, IV, その次に VI, 最後に VIII が現れる。これは巨視的実験結果と概ね定性的に一致している。ただ、相 IV が途中で現れた点だけ異なる。L は層状構造である。

