

2004 秩序氷の安定性の分子数依存性

○片岡洋右、山田祐理(法政大工)

[始めに] 秩序氷の安定性の比較において、今回は主として分子数への依存性を求める。またエンタルピーの低温の極限も求める。

[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。

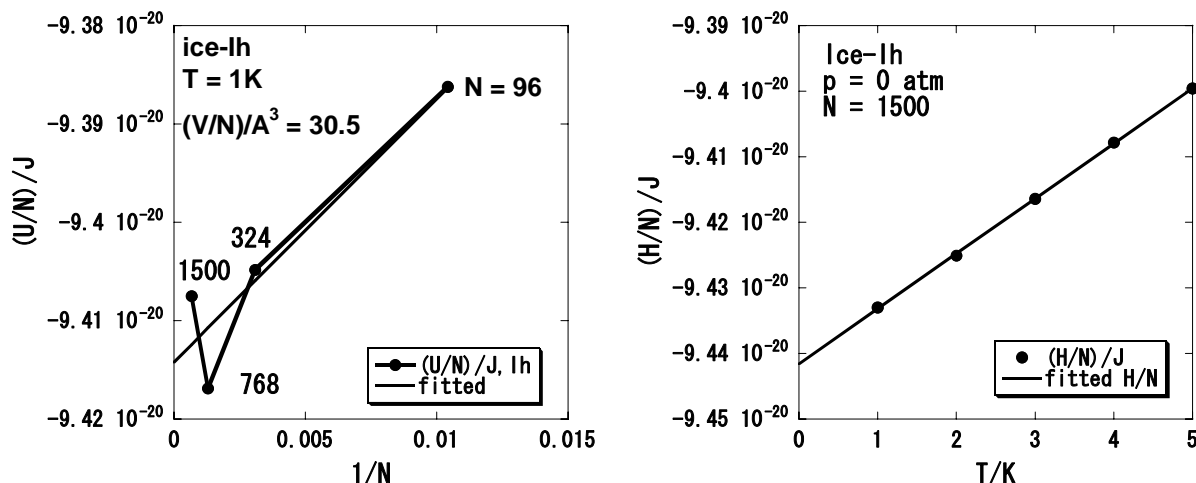
氷のもうひとつの特徴は proton ordering である。日常見られる低圧の水 Ih は残留エントロピーで有名なように proton disorder となっている。しかし proton order の構造をとるとエネルギーが特に低下するわけではない。これは proton disorder の氷でも水素結合はほぼ完成していると見られるからである。

[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、酸素の位置を結晶構造に基づき与える。分子の配向は一様なものを初期配置とする。NTV 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 NTP 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 および v4 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の極限ではエントロピーの値は 0 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] 始めに氷 Ih の 1 分子あたりの内部エネルギー U/N の分子数 (N) 依存性の一例を図に示す。 $T = 1\text{ K}$, $(V/N) = 30.5\text{ \AA}^3$ 。計算は NTV アンサンブルによる。 $(1/N)$ に関して内部エネルギーは必ずしも単調ではないことが分かった。この図にあるように $(1/N)$ の 1 次式で近似して分子数が無限大の値を推定した。次に氷 Ih の 1 分子あたりのエンタルピー H/N の温度依存性を代表的な圧力で温度を $T = 1\text{ K}$ から $T = 5\text{ K}$ まで 1 K 間隔で計算し図に示した。 T の 1 次式で近似して低温の極限値を推定できる。



他の氷についても同様の操作により、低温かつ分子数無限大での H/N の極限値を推定し相の安定性を比較する。