

4P093

マルチカノニカルモンテカルロ法による氷の残余エントロピーの算出

(中京大教養^A, フロリダ州立大^B, 名大理^C)

○六車千鶴^A, B. A. Berg^B, 岡本祐幸^C

【序】熱力学第三法則では、純物質の完全結晶のエントロピーは絶対零度で0になる。しかし、系が完全結晶ではない場合や結晶中の分子の配向などに乱れがある場合には、ground state に縮退があるため、残余エントロピーをもつ。結晶氷中では、絶対零度でも水分子の配向が完全な秩序状態にないために残余エントロピーをもつことが知られている。

1935年にPaulingは、結晶中では H_2O が分子として存在し、隣接する2個の酸素原子間には1個の水素原子が存在すると仮定して (ice rules)、氷 I_h の残余エントロピーを算出した¹⁾。後にOnsagarとDupuisは、その計算値が正しい値の下限であることを示している²⁾。本研究ではコンピュータシミュレーション法により残余エントロピーを計算することを目的とし、マルチカノニカルモンテカルロ (MUCAMC) 法を用いて、氷 I_h の残余エントロピーを計算した³⁾。今回は、その結果を報告する。

【計算方法】周期的境界条件を課した基本セルに、氷 I_h の構造に従って水分子を配置し、酸素原子の位置を固定したまま、マルチカノニカルモンテカルロ (MUCAMC) 法を用いて水分子の配向を変化させて、その結晶構造でのポテンシャルエネルギー表面を検索した。

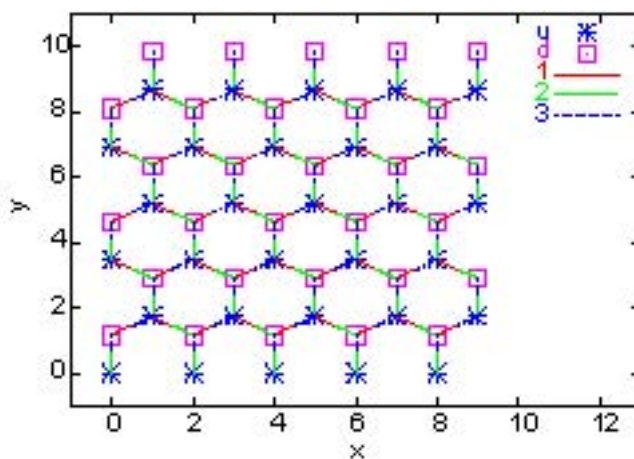
系の状態数は、次の2種類のモデルを用いて数えた：

- ① 6方向に H_2O 分子を回転させる6-state model、
- ② 水素結合を形成する隣接した酸素原子のどちらに水素原子が結合しているかを決定する2-state H-bond model。

これらのモデルでは、系は ice rules を満足したときに最低エネルギー状態をとる。

【考察と結果】図1に氷 I_h の酸素原子の配置 (1層分) を示した。基本セルが立方体に近い128個、360個、576個、896個、1600個の水分子系で得られた最低エネルギー状態数 W_{hex} の値から、 $N=\infty$ での状態数 W_∞ を外挿した結果を表1

図 1



に示す。

表 1

n_s	n_x	n_y	n_z	6-state model		2-site H-bond model		Q
				W_{hex}	N_{cyc}	W_{hex}	N_{cyc}	
128	4	8	4	1.528 52(47)	1854	1.528 69(23)	7092	0.72
360	5	12	6	1.515 22(49)	223	1.515 46(15)	1096	0.65
576	6	12	8	1.512 64(18)	503	1.512 79(10)	1530	0.47
896	7	16	8	1.510 75(16)	208	1.510 92(06)	2317	0.32
1600	8	20	10	1.509 39(09)	215	1.509 45(05)	619	0.56
∞				1.507 41(33)	—	1.507 37(17)	—	0.91

どちらのモデルでも、粒子数が増えるほど最低エネルギー状態数 W_{hex} は減少した。2つの結果を組み合わせて最終的に最低エネルギー状態数として

$$W_{\text{hex}}=1.507\ 38(16)$$

を、残余エントロピーとして

$$S_0^{MUC A} = 0.815\ 50(21)\ \text{cal/deg mole}$$

を得た。この値は、ポーリングの値の補正值を与え、Nagle⁴⁾による解析近似値ともよく一致していた。

【参考文献】

1. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
2. L. Onsagar and M. Dupuis, Rc. Scu. int. Fis. ‘Enrico Fermi’ **10**, 294 (1960).
3. B. A. Berg, C. Muguruma, and Y. Okamoto, Phys. Rev. B **75**, 092202 (2007).
4. J. F. Nagle, J. Math. Phys. **7**, 1484 (1966).