

マルチカノニカルモンテカルロ法による
mW 単原子水の液体 - 固体相転移

(中京大・国際教養) ○六車千鶴

【序】 一気圧のもとでは水は 0°C で凍る。分子動力学計算による氷の結晶成長のプロセスは松本らにより報告されている¹。しかし、TIP4P ポテンシャル²を用いたマルチカノニカル (MUCA) モンテカルロ (MC) 計算では、水の徐冷により得られたのはアモルファス氷であり、結晶氷を得ることはできなかった³。今回は、水分子が配向を持たず、正四面体構造で安定化する Molinero らの mW 単原子水モデル⁴を用いて、水が凍るメカニズムを調べた結果を報告する。

【計算方法】 周期的境界条件を課した立方体セルに密度が 0.985 g/cm³ となるように、64 個および 216 個の水を入れ、初期温度 250 K で MUCA MC 計算⁵を行った。重み関数のアップデートには Berg の方法⁶を用いた。水の相互作用には mW ポテンシャルを用いた。

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}),$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right),$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\epsilon (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2 \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right),$$

ここで、 $A=7.049556277$, $B=0.6022245584$, $p=4$, $q=0$, $\gamma=1.2$, $a=1.8$, $\theta_0=109.47^\circ$, $\sigma=2.3925$ Å, $\epsilon=6.189$ kcal/mol, $\lambda=23.15$ である。

得られた結果を比較するために、密度 0.985 g/cm³ で温度 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 K での MC 計算を行った。

【結果と考察】 まず、NVT アンサンブルでの MC 計算により、液体状態から 50K ずつ系の温度を下げていったときの温度による系のエネルギーの変化と、氷 I_c の結晶構造から 50K ずつ系の温度を上げていったときの温度による系のエネルギーの変化を調べた。系の平均エネルギーと温度の関係を図 1 に示す。いずれの水系でも 400 K では液体状態のみが得られ、その他の温度

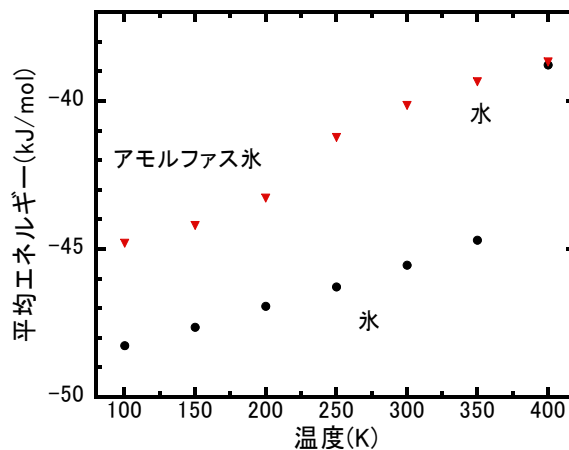


図 1 平均エネルギーの変化

では、液体様の高エネルギー状態と、固体様の低エネルギー状態が得られた。

次に、初期温度 250 K で氷 I_c の結晶状態から 64 個水系の MUCA MC 計算を行い、少しずつサンプルするエネルギーの上限を変化させて、300 K の水のエネルギー以下の重み因子を求めた。さらに、初期温度 300 K の水の状態を初期構造とする MUCA MC 計算を行って重み因子を求めた。現在得られている二つの重み因子をもとに求めた水、結晶氷、アモルファス氷のヘルムホルツエネルギーと温度の関係を図2に示す。氷の結晶構造を保ったまま 400 K 付近

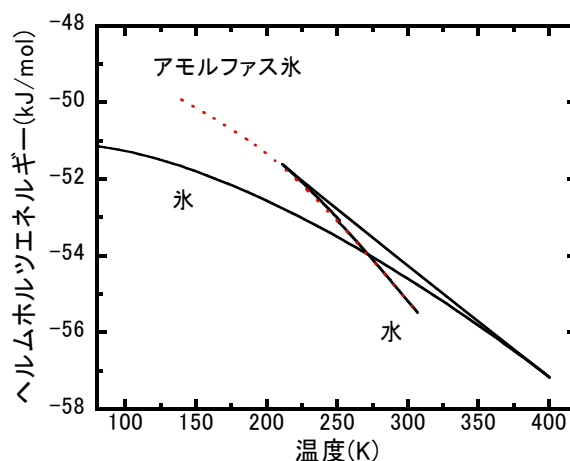


図2 ヘルムホルツエネルギーの変化

まで温度が上昇した後、220 K 付近まで系の温度が変化して水の構造に変化している。そして、氷と水のヘルムホルツエネルギーが交わる 273 K 付近が融点であることがわかる。また、アモルファス氷のヘルムホルツエネルギーは、水の温度変化を示す曲線の延長線上に存在していることがわかる。

現時点では 64 個水系の MUCA MC 計算では水の構造から結晶氷が得られたが、216 個水系では得られていない。MUCA 重み因子をさらに精製し、決定した MUCA 重み因子を用いて長い production run を行い、得られた結果に再重法を適用して任意の温度と圧力での期待値を求めた結果および構造解析の結果について、当日報告する予定である。

【参考文献】

1. M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416**, 409-413 (2002).
2. W. L. Jorgensen, L. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926-935(1983).
3. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Internet Electron. J. Mol. Des.* **1**, 583-592 (2002).
4. V. Molinero and E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4008-4016(2009).
5. B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Lett.* **B267**,249–253(1991); B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 9–12(1992).
6. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* **63A-C** 982 (1998).