

マルチカノニカルMC法による水-氷VIIの二次相転移の研究

中京大国際教養

○六車千鶴

Multicanonical MC studies on second-order phase transition between water and ice VII

○Chizuru Muguruma

Department of International Liberal Studies, Chukyo University, Japan

【Abstract】 Multicanonical Monte Carlo calculations were carried out for investigating the second-order phase transition between ice VII and plastic ice. In the present study, we used two simple water models in which water molecules are fixed at the lattice points of the body-centered cubic lattice: one is S6 model that restricts the orientation of hydrogen bonds of water molecules, and the other is S12 model whose water molecules free to rotate. In the expected value of thermodynamic quantity, no singular point was appeared for S6 model, whereas singular point was appeared around $T = 1.0$ for S12 model. Since these values are continuously changing with temperature, we concluded that it is the second-order phase transition caused by the order-disorder transition of rotation of water molecules. The critical temperature and the critical exponents were also determined by using the finite-size scaling analysis.

【序】 分子動力学法による氷 VII の融解シミュレーションにおいて、氷 VII の結晶状態と液体水の間にはプラスチック相が存在することが報告されている[1,2]。プラスチック相（以下、プラスチック氷）では水分子の配置はほとんど固定されたまま水分子が自由に回転しており、氷 VII とプラスチック氷の間には相転移が存在する。一方、実験では氷 VII の融解曲線は、融解を検証する方法によって異なる結果が示されている [3]。後の分子動力学シミュレーションにより、氷 VII とプラスチック氷の間の相転移は 13.3 GPa 付近を境に一次相転移から二次相転移に変化し、プラスチック相の存在が融解曲線の不一致の要因の 1 つであろうと示唆されている[1b]。本研究では、簡単な水のモデルでマルチカノニカル(MUCA) MC 計算により、氷 VII とプラスチック氷の間の二次相転移を調べ、有限サイズスケール解析を行った結果を報告する。

【計算方法】 周期境界条件を課した立方体セルを用いて、 $N(=2L^3)$ 個の水分子系での MUCA MC 計算を $L=4,6,8,10,12,14,16,18,20$ に対して行った。ここで水分子内の酸素原子は、立方体セルの一辺に L 個の水分子が並ぶように、氷 VII の結晶構造である体心立方格子 (b.c.c.) の格子点上に配置した。**Fig. 1** に示すように b.c.c. の中心の水分子による水素結合の方向には A と B の 2 方向あり、それぞれの方向に対して 6 ($=4C_2$)通りの配向がとれる。本研究では、S6 モデルと S12 モデルを用いた。

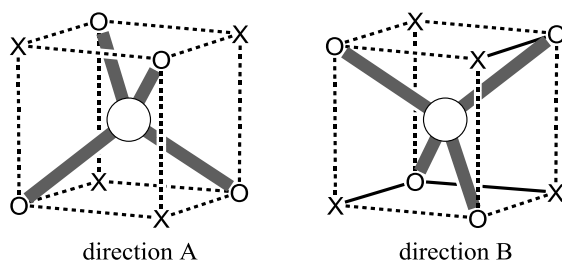


Fig. 1 Two directions A and B of hydrogen bonds by a water molecule. ○ stands for the nearest oxygen atoms that can form a hydrogen bond with the central water molecule, and X for the other oxygen atoms.

S6 モデルでは、水分子は決まった水素結合の方向をもち、6通りの配向をとる。系のエネルギーは隣接する2つの酸素原子間に1個の水素原子が存在するとき -1 、その他の場合は 0 とした。

S12 モデルでは、水分子が12通り(=2方向 \times 6通り)の配向をとる。系のエネルギーは隣接する2つの酸素原子が互いに水素結合を形成する方向に向き合い、その間に1個の水素原子が存在するとき -1 、その他の場合は 0 とした。

秩序パラメータは、系の N 個の水分子が、b.c.c.の立方体の頂点に方向Aで、中心に方向Bで存在する割合を ω_1 とし、その逆の方向の割合を ω_2 として次式で求めた。

$$\eta = (\omega_1 - \omega_2) / (\omega_1 + \omega_2) \quad (1)$$

秩序関数 η は、水分子がランダムな方向を向いているときには 0 、完全に水素結合を形成するときは 1 または -1 の値をとる。

【結果・考察】 MUCAMC 計算で求めた熱力学量の期待値として、エネルギーと熱容量の温度依存性を **Fig.2** に示した。S6 モデル (破線) ではエネルギーにも熱容量にも特異点がないのに対して、S12 モデル (実線) では $T=1.0$ 付近に現れた特異点が格子サイズ L が大きくなるにつれて顕著になる様子がみられた。また、S6 モデルの $T=\infty$ での E/N は -1 であり、S12 モデルの $T=1.0$ 付近での E/N よりも低い。本研究では系の体積変化を考慮しておらず、熱容量の温度変化の形状や他の熱力学量が温度に対して連続的に変化している。これらのことから、S12 モデルで $T=1.0$ 付近に見られる相転移は二次相転移であり、水分子の回転による秩序-無秩序転移であるといえる。S12 モデルでの秩序パラメータの絶対値の温度依存性を **Fig.3** に示した。低温から相転移温度に近づくにつれて $|\eta|$ が 0 に近づく。格子サイズ L が大きくなるにつれて急激にその傾向が強くなっている。他の熱力学量や有限サイズスケール解析の結果などについては当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] a) Y. Takii, K. Koga, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 204501.
b) K. Himito, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *Phys Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5081-5087.
- [2] a) J. L. Aragonés, M. M. Conde, E. G. Noya, and C. Vega, *Phys Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 543-555.
b) J. L. Aragonés and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 244504.
- [3] J-F. Lin, B. Militzer, V. V. Struzhkin, and E. Gregoryanz, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8423-8427.

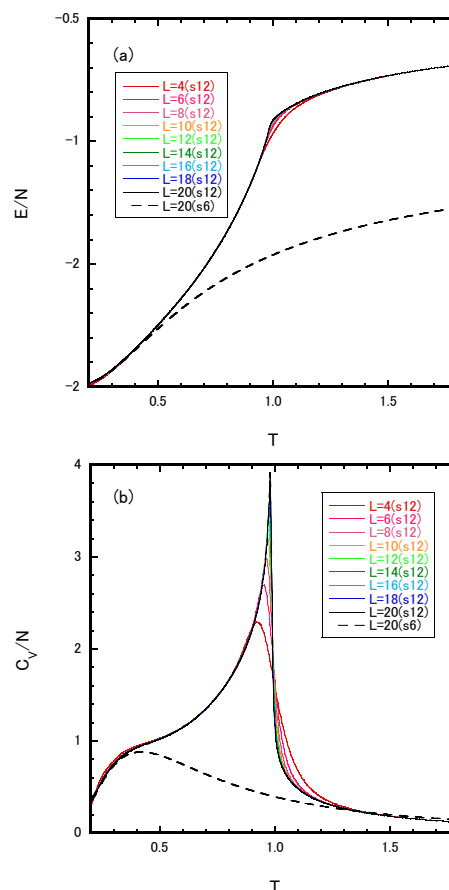


Fig. 2 Expectation values of thermodynamic quantities, (a) energy and (b) heat capacity, as a function of temperature.

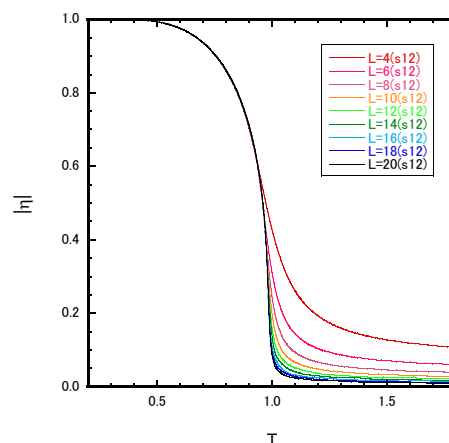


Fig. 3 Absolute value of order parameter as a function of Temperature.