

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：33908

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540423

研究課題名（和文） 低温・高圧水の液体 - 液体相転移の分子シミュレーション法による解明

研究課題名（英文） Molecular simulation studies of the liquid-liquid phase transition of low temperature and high-pressure water

研究代表者

六車 千鶴 (MUGURUMA CHIZURU)

中京大学・国際教養学部・教授

研究者番号：80319219

研究成果の概要（和文）：

拡張アンサンブルでのモンテカルロ計算を行い、水の諸性質を調べた。低温・高圧条件下での水の“液体 - 液体相転移”や“第二臨界点”の存在可能性を調べるために、一分子水モデルを用いた 216 個の水系の multibaric-isothermal モンテカルロ計算を 180 K で行った。MUBA 重み因子のアップデートを繰り返す間に 0.2 GPa, 0.5GPa で相転移と思われる体積変化と構造変化が見つかった。しかし、この系では同じ圧力で体積の異なる複数の状態が混在しており、MUBA 重み因子を表す別の方法を探す必要がでてきた。

研究成果の概要（英文）：

Monte Carlo calculations under the extended ensemble were performed to investigate the various character of water. In order to investigate the existence possibility of the "liquid-liquid phase transition" and "second critical point" of water under low temperature and high-pressure conditions, the multibaric-isothermal Monte Carlo calculation was carried out at 180K with the 216 water by using the monatomic (mW) model. While updating the MUBA weight factor, the significant changes in volume and in structure, which are considered to be phase transitions, were found at 0.2 GPa and 0.5GPa. Since there were several states that have different volume under the same pressure in the present system, we need to find another way to express the MUBA weight factor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
2012年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	900,000	270,000	1,170,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

 キーワード：(1)分子シミュレーション (2)モンテカルロ法 (3)拡張アンサンブル法
 (4)液体 - 液体相転移 (5)液体 - 固体相転移 (6)水 (7)L-J アルゴン

1. 研究開始当初の背景

高压条件下で水は、氷 II、III、V、VI、VII といった安定な結晶構造をとるが、130K、100 kPa 付近のガラス転移点以下ではガラス状氷（以下、アモルファス氷とよぶ）となる。アモルファス氷は、低密度のアルファモス氷 (LDA) [E. F. Burton and W. F. Oliver, *Proc. R. Soc. Lond. A* **153**, 166-172 (1936)] と高密度のアモルファス氷 (HDA) [O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393-395 (1984); H. -G. Heide, *Ultramicroscopy* **14**, 271-278 (1984); O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76-78 (1985)] に大別でき、LDA と HDA は加圧や減圧により、20%以上もの体積変化を伴ってお互いに変化することが実験的に確認されている [O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393-395 (1984); O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76-78 (1985); O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910-5912 (1994) など]。この二つのアモルファス氷 (LDA, HDA) は一次相転移をしている可能性が高く、実際に一次相転移をしている場合には、液相として低密度水 (LDL) と高密度水 (HDL) の2つが存在し、液体状態間でも一次相転移をしている可能性や、さらには水蒸気-水間の臨界点 (第一臨界点と呼ぶ) に加えて LDL-HDL 間の臨界点 (第二臨界点と呼ぶ) が存在する可能性が出てくる。しかし、実験では過冷却水をさらに冷却しても、LDA を昇温しても、HDA 昇温しても結晶化してしまうため、LDL や HDL が存在していると考えられる温度領域を直接検証することはできない [O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910-5912 (1994); H. Kanno, R. Speedy, and C. A. Angell, *Science* **189**, 880-881 (1975); O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **392**, 164-168 (1998)]。また大気圧下で水が凍ると体積が増えることは、水の特異な性質の1つとしてよく知られている。これは日常的に経験する相転移だが、コンピュータの中で分子シミュレーション計算により水から結晶氷を作ることは非常に困難である [M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416**, 409-413 (2002)]。その理由として水分子が形成する水素結合のネットワークとそれに起因した複雑に入り組んだポテンシャルエネルギー表面が挙げられている。ここでできた氷 (I_h) と LDL、HDL の関係についても明らかにしたい。

研究代表者はこれまで、拡張アンサンブル法の中でも、圧力一定条件で幅広い温度領域をサンプルできる isobaric-multithermal (MUTH) 法や温度一定条件で幅広い圧力範囲をサンプルできる multibaric-isothermal (MUBA) 法を用いて Lennard

-Jones 流体の液体 - 固体相転移を扱ってきた [C. Muguruma and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **77**, 051201 (2008); C. Muguruma and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 697-702 (2008)]。拡張アンサンブル法では重み因子として系のエントロピーを決定する。Lennard-Jones 流体では液体から固体への相転移に伴って系のとりうる状態が変わるため、エントロピーが相転移点付近で大きく変化していた。同様に水系に MUTH 法や MUBA 法を適用すれば、エントロピー変化を調べることで、相転移の有無が判別できると考えた。

2. 研究の目的

実験で存在可能性が示唆されている“液体 - 液体相転移”や“第二臨界点”を分子シミュレーション法の立場で、主として拡張アンサンブル法を用いて検証することを目的として研究を行う。

本研究では特に、実験では到達できない条件を分子シミュレーション計算で実現し、

(1) 低温・高压条件下での水の“液体 - 液体相転移”や“第二臨界点”の存在可能性を検証することを主目的とする。2つの液体相と結晶氷との関連について興味があるので、

(2) 大気圧下で最大密度である 4℃の水から結晶氷が生成するメカニズムについても明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、それぞれ以下の方法を用いてモンテカルロ計算を行う。

(a) 結晶氷が生成するメカニズムを調べるのに isobaric-multithermal (MUTH) 法を、

(b) 水の“液体 - 液体相転移”の存在可能性を調べるのに multibaric-isothermal (MUBA) 法を、

(c) 水の“第二臨界点”の存在可能性を調べるのに multibaric-multithermal (MUBATH) 法を、水のポテンシャル関数については、Molinero らによる単原子水 (mW) モデルポテンシャル [V. Molinero and E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4008-4016 (2009)] を用いた計算でおおよその傾向を掴んでから、よく利用されるポテンシャル関数を適用する。系の構造の変化は近接する粒子で形成される多面体の種類や数を数え上げる方法を試みる。

本研究はプログラム作成、実行、解析まで一人で行う研究である。簡単な計算から少しずつ複雑な計算へと移行しながら、着実に研究成果を発表していく。

4. 研究成果

次の分子シミュレーション計算をモンテカルロ (MC) 法を用いて行った。

(1) 低温・高圧条件下での水の“液体 - 液体相転移”や“第二臨界点”の存在可能性

水分子間の相互作用に Molinero らの一分子水 (mW) モデルを用い、周期的境界条件を課した 216 個の水系の立方体セルでの NPT MC 計算を行った。このとき、温度 180 K のまま圧力を 1 気圧から 2.5 GPa まで徐々に変化させた。その結果、同温同圧下で、(i) 氷 I_c に近い構造と (ii) 過冷却水の構造の 2 つの状態が見つかった。

続いて、同じ温度で 216 個の mW 水系の multibaric- isothermal (MUBA) MC 計算を行い、直前の計算結果を組み込んでアップデートを繰り返しながら MUBA 重み因子を決定していった。状態 (i) は 1 気圧~2.5 GPa の圧力範囲では相転移らしき変化は認められなかった。状態 (ii) では 0.2 GPa, 0.5 GPa, 1.0 GPa 付近に相転移と思われる体積および構造の変化が見られ、いくつかの体積範囲で相転移と思われる変化が認められた。しかし、相転移圧力と思われる付近で、MUBA 重み因子の変化から求められる圧力が同じ場合にもサンプルする体積範囲が大きく変化した。そして、同じ体積のときに MUBA 重み因子の変化から求めた圧力もまたサンプルする状態によって大きく変化した。しかも、MUBA 重み因子のアップデートを繰り返しながら長く計算を続けていくと同じ状態が繰り返し現れた。そのため、同じ体積で異なる圧力をもつ複数の状態を再現できる MUBA 重み因子を体積の関数として表すことはできないことがわかった。

テスト計算のつもりで、MUBA 重み因子を決める体積の bin サイズを大きくとっていたことが原因である可能性を考え、温度 180 K のまま 1 気圧から 1.0 GPa の圧力範囲で、より細かい bin サイズで MUBA 重み因子を決定しなおした。その結果、0.2 GPa, 0.5 GPa で体積および構造の変化が見られ、やはり同じ体積で異なる圧力をもつ複数の状態が繰り返し現れた。これらの状態は非平衡系を平衡系として扱っているために生じている可能性が高い。今後は MUBA 計算で扱うことが可能か、可能であれば重み因子をどう決定するかを考える必要が出てきた。

(2) 大気圧下で最大密度である 4 °C の水から結晶氷が生成するメカニズム

周期的境界条件を課した 64 個の mW 水系の立方体セルでの NPT MC 計算を行った。このとき、1 気圧で徐々に温度を変化させた。このとき、(iii) 水 \rightleftharpoons アモルファス氷間の変化と (iv) 結晶氷 \rightarrow 水 \rightarrow アモルファス氷の変化が

見られた。さらに、1 気圧で、周期的境界条件を課した 64 個の mW 水系の立方体セルでの isobaric-multithermal (MUTH) MC 計算を行った。NPT MC 計算の結果と同様に (iii) 水 \rightleftharpoons アモルファス氷間の変化と (iv) 結晶氷 \rightarrow 水 \rightarrow アモルファス氷の変化が見られ、MUTH MC 計算では結晶氷 \rightleftharpoons 水の変化は計算できなかった。

次に、周期的境界条件を課した 64 個の mW 水系の立方体セルでのマルチカノニカル (MUCA) MC 計算を行い、アップデートを繰り返して MUCA 重み因子を決定していった。このとき、密度が 0.985g/cm³ となるように体積を固定した。(iii) 水 \rightleftharpoons アモルファス氷間の変化と (iv) 結晶氷 \rightarrow 水 \rightarrow アモルファス氷の変化に加えて、(v) 結晶氷 \rightleftharpoons 水間の変化が見られた。しかし、結晶氷 \rightarrow 水となる温度と、水 \rightarrow 結晶氷となる温度は大きく隔たっていた。そこで、multiple-histogram reweighting technique を適用して MUCA 重み因子を refine することで、結晶氷 \rightarrow 水および水 \rightarrow 結晶氷の変化を表す一つの MUCA 重み因子を得た。ところが、その MUCA 重み因子は、特定の始状態から結晶氷 \rightarrow 水または水 \rightarrow 結晶氷の変化をしたが、長い production run の間に結晶氷 \rightleftharpoons 水の間を何度も行き来するものではなかった。さらに refine を続けても、結晶氷 \rightarrow 水または水 \rightarrow 結晶氷のいずれかを示す MUCA 重み因子が得られた。結晶氷 \rightleftharpoons 水の間を何度も行き来する MUCA 重み因子を得るには、さらなる検討が必要である。

そのため、より大きな系でのエネルギーや体積の変化を調べる目的で、周期的境界条件を課した 216 個の mW 水系で 1 気圧での NPT MC 計算を行った。同じ温度・圧力の 64 個の mW 水系と比較して、液体の水の状態と結晶氷状態の間でサンプルするエネルギー・体積範囲はどの温度でもかけ離れていた。水から結晶氷を形成するには、温度の低下に従ってエネルギーは常に減少していくが、体積は一旦減少してから急激に大きくなり、氷の体積に近づく必要がある。そこで、圧力の変化でエネルギー・体積範囲がどう変化するかを、-500 MPa (現実には負の圧力はない)、0 気圧、500 MPa で、温度を少しずつ変化させて調べた。その結果、低圧になるにつれて結晶氷に近い体積のアモルファス氷が得られることがわかった。

(3) Lennard-Jones アルゴン系の MC 計算

(1) の mW 水モデルを使った MUBA MC 計算において、同じ圧力でも体積変化が大きいこと、同じ体積でも異なる圧力の状態が存在し、MUBA 重み因子を何度もアップデートするうちに同じ状態が繰り返し現れることなどから、MUBA 重み因子を体積のみの関数として表すのは難しいとわかった。これらの問題は、もっとシンプルなポテンシャル関数を用い

たモデル系でも存在するのかわ、パラメータをアルゴンに合わせたLennard-Jones (L-Jアルゴン) ポテンシャルを用いて調べることにした。

まず、温度 125 K で周期的境界条件を課した立方体セルでの MUBA MC 計算を 108 個、256 個、500 個の L-J アルゴン系でそれぞれ行った。108 個の L-J アルゴン系では、160 MPa 付近で液体状態と固体アルゴンの結晶構造である面心立方格子 (fcc) とと思われる状態間の相転移が見られた。108 個の L-J アルゴン系では、160 MPa で液体状態と固体アルゴンの結晶構造である面心立方格子 (fcc) とと思われる状態間の相転移が見られた。256 個の L-J アルゴン系では、225 MPa 付近で状態間の相転移が見られたが、固体に相当する高圧力側の状態は fcc 結晶ではなく、規則性が見られないアモルファス状態だった。fcc 結晶から減圧していくと液体状態になるが、液体状態を加圧するとアモルファス状態になった。このアモルファス状態をさらに加圧しても fcc 結晶に転移することはなかった。500 個の L-J アルゴン系は現在計算中である。fcc 結晶から減圧していくと液体状態になることが確認できた。そして、液体状態を加圧していくと、fcc 結晶ではなくアモルファス状態に行き着きそうである。L-J アルゴン系では、MUBA 重み因子を体積のみの関数として表すことについては問題はなかったが、得られる固体状態が系のサイズによって異なっていた。

そこで、系の温度を変化させることで fcc 結晶が固体状態として得られるのではないかと考えた (アルゴンの融点の実験値は 83.75 K)。温度 60 K, 70 K, 80 K, 90 K, 100 K で、周期的境界条件を課した 256 個の L-J アルゴン系での NPT MC 計算を行い、それぞれ圧力を少しずつ変化させて系の状態変化を調べた。液体を 0 Pa から 200 MPa まで 50 MPa ずつ加圧していくと、70 K と 80 K では結晶とまではいかないが、やや規則正しい構造が得られた。90 K と 100 K では MUBA MC 計算で得られたのと同じアモルファス構造となった。60 K では液体状態となる圧力が負の値だったため、さらなる検討はしなかった。さらに、70 K と 80 K で 0 Pa から 200 MPa まで 10 MPa ずつ加圧していくと、80 K で fcc らしき結晶構造が得られた。今後、加圧によって得られる固体状態の温度依存性をさらに詳しく調べていくことにした。

(4) その他

MUCA MC 法を用いて氷の残余エントロピーを精密に計算した。計算方法はかつて発表したものと同じく、氷の結晶構造に合わせて酸素原子を配置し、(a) 酸素原子が 2 個の水素原子と結合している (= 水分子) とし、水分子を回転させて過不足なく水素結合を作る配

置の数を求める、(b) 酸素原子を中心に 4 つの水素結合が存在するとし、酸素原子の周りに 2 個の水素原子が存在する配置の数を求めるものである。今回は、前回よりも大きな粒子系の計算を行い、統計学的に、そしてより有限サイズ効果が補正された残余エントロピーとして、 $S_0 = 0.815149(46)$ cal/deg/mole が得られた。これらの結果は Molecular Simulation 誌に発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① B. A. Berg, C. Muguruma, Y. Okamoto, “Residual entropy of ordinary ice calculated from multicanonical Monte Carlo simulations”, Molecular Simulation, 査読有, 38 巻, 2012, 856-860, <http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2011.651140>

[学会発表] (計 9 件)

- ① 六車千鶴、 “MUBA MC 法による Lennard-Jones 流体の圧力誘起相転移と結晶構造の研究 II”、2013 年 3 月 26-28 日、広島大学東広島キャンパス (広島)
- ② 六車千鶴、 “MUBA MC 法による Lennard-Jones 流体の圧力誘起相転移と結晶構造の研究”、第 26 回分子シミュレーション討論会、2012 年 11 月 26-28 日、九州大学西新プラザ (福岡)
- ③ 六車千鶴、 “拡張アンサンブル法による mW 単原子水の液体 - 固体相転移”、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18-21 日、東京大学本郷キャンパス (東京)
- ④ 六車千鶴、 “拡張アンサンブル法による mW 単原子水の液体 - 固体相転移”、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター (北海道)
- ⑤ 六車千鶴、 “MUBA MC 計算による mW 単原子水系の圧力依存性”、水の構造と物性研究の最前線、2011 年 8 月 18-19 日、姫路市美術館講堂 (兵庫県)
- ⑥ 六車千鶴、 “L-J 流体系の液体 - 固体相転移に伴う n 員環の数の変化”、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会 & 10 周年シンポジウム、2011 年 6 月 15 日、東京工業大学 (東京)
- ⑦ 六車千鶴、 “mW 単原子水系への multibaric -isothermal MC 法の適用”、日本物理学会 2011 年春季大会、2011 年 3 月 26 日、新潟大学 (新潟) (※ 東日本大震災のため中止となったが、講演資料公開により、一般講演は成立したものとし

て扱うことになった。講演資料は提出済み。)

- ⑧ 六車千鶴、 “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”、第4回分子科学討論会2010大阪、2010年9月17日、大阪大学豊中キャンパス (大阪)
- ⑨ 六車千鶴、 “Monte Carlo simulation in the multibaric-isothermal ensemble on the liquid-solid phase transition of L-J fluids” , 1st international conference on Reaction Kinetics in Condensed Matter (RKCM' 10), 2010年9月22-26日, Moscow Region State University (ロシア)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

六車 千鶴 (MUGURUMA CHIZURU)

中京大学・国際教養学部・教授

研究者番号：80319219