

## 高圧下でのTIP4P/2005モデルによる新型氷の発見

<sup>1</sup>岡山大学院自然科学, <sup>2</sup>岡山大異分野基礎研  
○平田 雅典<sup>1</sup>, 矢ヶ崎 琢磨<sup>2</sup>, 松本 正和<sup>2</sup>, 田中 秀樹<sup>2</sup>

### New ice phase of the TIP4P/2005 water model under high pressure

○Masanori Hirata<sup>1</sup>, Takuma Yagasaki<sup>2</sup>, Masakazu Matsumoto<sup>2</sup>, Hideki Tanaka<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan  
<sup>2</sup>Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

#### 【Abstract】

We report a new ice phase forming spontaneously at the interface between ice VII and liquid water in molecular dynamics simulations of TIP4P/2005 water. This new ice is quite similar to an ice originally found in homogeneous nucleation simulations of ice VII in liquid water. The new ice contains some water molecules rotating easily in the solid due to the number of hydrogen bonds less than four, so it can be regarded as a “partial plastic ice”. A rough estimation of the Gibbs free energies of the ice crystals indicates that the new ice is thermodynamically more stable than either ice VI or ice VII for the pressure ranging from 3 GPa to 18 GPa at 300 K. The fact that plastic ices have not been reported experimentally implies that it might be metastable in reality. However, it might be made with aids of dopants such as salts.

【序】 水は温度、圧力により様々な多形の氷を形成し、現在では17個の氷の相が存在することが実験的に示されている。実験的にはまだ観測されていないが、分子動力学(MD)シミュレーションでは TIP5P や TIP4P/2005 水分子モデルなどにおいて、高圧で結晶中の水分子が自由回転しているというプラスチック相の存在が示されている[1-2]。また氷 VII の核生成の途中に、準安定な別の氷の相が現れたという報告もある[3]。この準安定氷をここでは氷 R と呼称する。我々は氷 VI, VII, 液体の三重点付近で MD シミュレーションを行うことで、氷 R と類似しているが別の構造を持つ新たな氷を発見した。この新しい氷を氷 T と呼称する。氷 R や氷 T は一部の水分子が比較的回転しやすい“部分的に”プラスチックな相である。そこで本研究では4つの氷構造を比較し、それらの安定性について議論を行うことにする。

【方法】 10万前後の水分子からなる4種の氷 VI, VII, R, T の構造を用意する。これら構造は全て水素無秩序相かつ正味の分極を持たないように構成する。次に系の半分の水分子を固定することで固体構造を保ち、残りの水分子を高温で融解させることによって固液共存状態を作り出し、これを初期構造とする。水分子モデルは TIP4P/2005 を用い、計算は初期構造から様々な温度、圧力の点において系全体が一相となるまで続けることにする。温度浴は能勢-Hoover で、圧力浴は Berendsen 法を用いる。計算には Gromacs 4.6 ソフトウェアを利用する。

我々はまたこの4種の氷の構造全てに対し、氷のみ一相系の計算も行い、熱力学量の比較を行う。

**【結果・考察】** 氷 VII/水の二相共存系において  $T=300\text{ K}$ ,  $P=6\text{ GPa}$  の条件下で MD を行うと、以前に報告されているモデルの相図[4]からは氷 VII が界面から成長することが予想される。しかし実際には固液界面から別構造の氷が成長し、系全体を埋め尽くす様子が観察された。パターンマッチング技法でこの構造を調べたところ、この氷(氷 T)は図 1 に示される構造であることが分かった。図 1 中の青および水色で塗られた水分子は、元の氷 VII の格子点上にある一方で、ピンクおよびオレンジで塗られた水分子は二重らせん構造をとる配置をしている。また氷 T と氷 R は構造的に類似している。

氷 T は正方晶で  $I4_1$  空間群を持ち、単位格子は 72 分子から成っている。氷 T は一部の水分子が結晶内で自由に回転し、水素結合の相手が入れ替わるような“部分的”プラスチック相である。完全なプラスチック相である BCC, FCC プラスチックと比べると、これら氷 T と氷 R の回転の緩和時間は非常に長い。

我々はまた氷 VI, VII, R, T について、 $T=300\text{ K}$  における安定性の圧力依存性を解析した。各氷に対して行った共存系の計算結果から氷 VI, R と水の三重点と考えられる  $P \sim 2.5\text{ GPa}$  を自由エネルギー計算の基準とした。同じシステムの大きさで一相系のみの計算を行い、エンタルピー差から氷 VI と氷 R のエントロピー差を見積もった。さらに氷 T と氷 R の回転エントロピーが等しいと仮定する。以上の仮定と見積もりから Gibbs 自由エネルギーを概算して安定性を調べた結果が図 2 である。

図 2 は  $T=300\text{ K}$  では  $P < 4\text{ GPa}$  までは氷 VI が Gibbs 自由エネルギー的に有利であるものの、 $4\text{ GPa} < P < 7\text{ GPa}$  では氷 R が有利となり、 $7\text{ GPa} < P < 18\text{ GPa}$  で氷 T が有利となり、 $18 < \text{GPa}$  では氷 VII が有利となることを示す。同じ温度、圧力で比較した場合、氷 VII は密度が最も高く、かつ貫入構造を取るために、反発相互作用が大きくなり、高いポテンシャルを持つ。氷 VI は反発項の寄与が小さいために低いポテンシャルを取る。氷 T と氷 R のポテンシャルは 2 種の氷の中間の値を取る。

氷 T および氷 R も含めたプラスチック氷は未だ実験による報告がなく、現実存在するならば準安定であると考えられる。しかしながら、このような氷は、イオンをドーピングするなどして得られる可能性を秘めている。

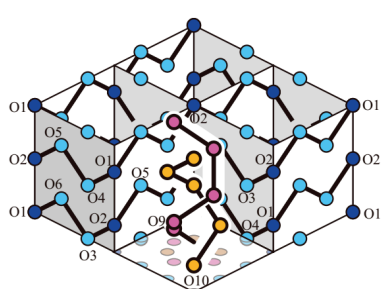


Fig.1 Schematic of the ice T structure.

A unit cell of ice T is shown in an orthogonal projection. Black solid lines are hydrogen bonds.

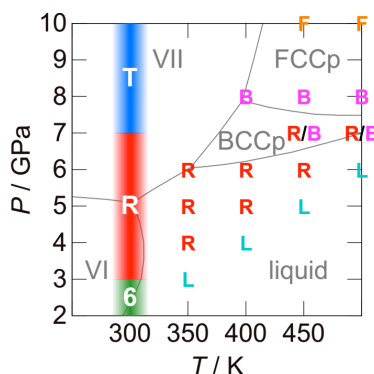


Fig.2 Pressure ranges where ice T (blue) or ice R (red) is the most stable phase at 300 K are overlaid on the phase diagram of TIP4P/2005 water[4](gray solid lines and labels). Color labels are the stable phases estimated from the liquid/solid coexistence simulations.

### 【参考文献】

- [1] Y. Takii *et al.* *J. Chem. Phys.* **128**, 204501 (2008)
- [2] J. L. Aragones *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 543 (2009)
- [3] K. Mochizuki *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16419 (2014)
- [4] J. L. Aragones *et al.* *J. Chem. Phys.* **130**, 244504 (2009)