

密度が低い氷の多形の多様性

¹岡山大院, ²岡山大基礎研

○松井 貴宏¹, 平田 雅典¹, 矢ヶ崎 琢磨², 田中 秀樹², 松本 正和²

Diversity of the low-density ice polymorphs

○Takahiro Matsui¹, Masanori Hirata¹, Takuma Yagasaki², Hideki Tanaka², Masakazu Matsumoto²

¹ Graduate School of Natural Science, Okayama University, Japan.

² RIIS, Okayama University, Japan

【Abstract】

Recently, stability of ice has been investigated by using molecular simulations under negative pressure, extremely low density ice phases, which are stable in deep negative pressure had been discovered. Due to the PV term in the Gibbs energy, an ice phase is more stable than denser ice phase under negative pressure. Therefore, if we can find lower density ice than the previously reported low density ices, the structure may become the most stable ice at deeply negative pressure. In this study, we generate hypothetical low density ice structures based on 219 zeolite structures and 84 Space Fullerene structures and calculated their thermodynamic quantities. We also propose a type of ice, called aeroice. The density of aeroice can be infinitely low with an appropriate geometric manipulation. Considering its limit, this ice becomes the most stable under negative pressure.

【序】

氷には多数の多形が存在し、準安定なものを含むと、現在 17 種の氷の多形が実験的に発見されている。最近、新たな低密度の氷の発見が相次いでおり、Falenty らが 2014 年に iceXVI を Ne ハイドレートから Ne を引き抜くことで作成に成功し¹、理論面からは Huang らが、ゼオライトの構造を持つゲスト分子の入っていない空のクラスレートハイドレート 3 型と 4 型という新しい構造を発見し、それらが深い負圧下で非常に安定な構造であることを示した。²⁻⁴ 準安定な氷の相の調査は、限られた空間における水の複雑な相挙動を理解するのに役立つ、また相転移の動力学に影響する可能性がある。本研究では負圧下で安定な新しい構造を探索する。

【方法】

MD シミュレーションのための水の初期構造は zeolite database のものと Space Fullerene を用いた。ゼオライトの構造は水と同じ四面体構造なので、適切に水素原子を配置することで新しい水の結晶構造の候補とすることが可能である。単位格子の大きさと形状は各氷の構造ごとに異なるため、水分子の数は構造ごとに異なり、約 1000 ~ 10000 の範囲となっている。TIP4P/2005 水モデルを使用して、温度 T は Nose-Hoover 法によって 77 K にした。まず等温-定積 MD シミュレーション 0.1 ns と、圧力 p = 1 bar での等温-等圧 MD シミュレーションによる平衡化を 1.1 ns 行った。圧力制御には Berensen 法を用いた。それから等温-等圧 MD シミュレーションを 2 ns 行い、その間の熱力学量の平均値を求めた。

【結果・考察】

zeolite database には 219 種類の 4 配位構造が存在する。しかし、219 種のゼオライト氷構造のうちの 17 種は、水素結合の 3 員環のような不安定な部分の存在のために構造が崩壊したため、評価から外した。Space Fullerene の 84 種の中の 9 種も構造が崩壊したため評価から外した。図 1 は今回評価した氷のポテンシャルエネルギーとモル体積の関係である。密度の高い構造ではポテンシャルエネルギーが低くなる傾向がある。図から、ITT 構造の氷が他よりも密度が低いことがわかる。この構造は Huang らが深い負圧領域で安定としていた FAU 構造や RHO 構造の氷よりもポテンシャルエネルギーが低く、深い負圧下での氷の相図の領域を占めることがわかる。では、この ITT 構造よりも密度の低い氷は存在するのだろうか。FAU, RHO, ITT 構造の特徴として、多面体が角柱によって連結されていて、大きな穴を持つというものがある。このような角柱の氷構造は、機械的に安定であり、またカーボンナノチューブ中ならば熱力学的にも安定で^{5,6}、実験的に生成することが可能である。⁷ これら角柱の長さを延長することによって super-network topology を変えることなく密度を低くすることができる。その極限では氷の大部分が角柱となるため、1 分子のポテンシャルエネルギーを角柱部分のポテンシャルエネルギーに近似できる。この *aeroice* はエントロピーを無視できる極低温では、他の結晶構造に比べて圧倒的にエンタルピー的に有利であり、負圧での準安定相の中で最も安定の構造となる。

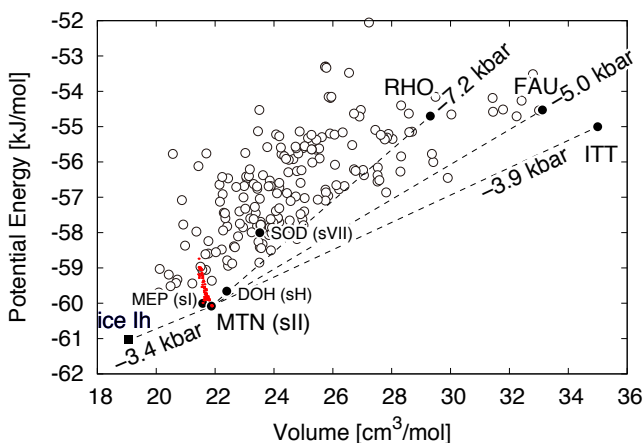


Fig.1. Potential energy plotted against the volume. A filled square, red dots, and open circles are iceIh, space fullerenes, and zeolitic ices, respectively. The negative of the slope of a dashed line connecting two ices indicates the phase transition pressure between them.

【参考文献】

- [1] A. Falenty, T.C. Hansen, and W.F. Kuhs, *Nature* **516**, 231 (2014).
- [2] M. Martin-Conde, C. Vega, G.A. Tribello, and B. Slater, *J. Chem. Phys.* **131**, 034510 (2009).
- [3] Y. Huang, C. Zhu, L. Wang, X. Cao, Y. Su, X. Jiang, S. Meng, J. Zhao, and X.C. Zeng, *Science Advances* **2**, e1501010 (2016).
- [4] Y. Huang, C. Zhu, L. Wang, J. Zhao, and X.C. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* **671**, 186 (2017).
- [5] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 39 (2008).
- [6] S. Li and B. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 7303 (2015).
- [7] H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, Y. Inami, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H.

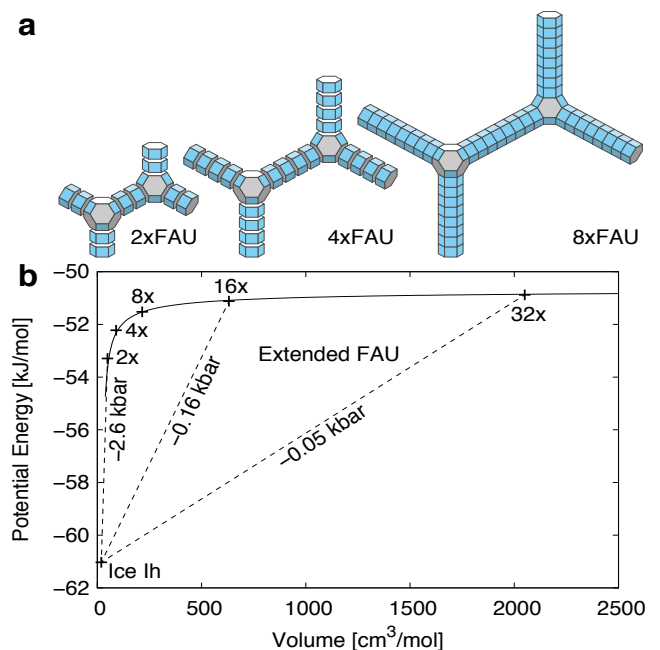


Fig 2. Extended Zeolite FAU structures at 1 bar and 77 K.