

負圧領域の氷の相図

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, 松本正和², 田中秀樹²

Phase diagram of ice under negative pressure

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

¹ Graduate School of Natural Science, Okayama University, Japan

² RIIS, Okayama University, Japan

【Abstract】

Recently, the thermodynamic stability of extremely low-density ice phases was investigated by Huang et al, using molecular simulations. They found two ice phases stable at deeply negative pressures. Due to the pV term in the Gibbs energy, a sparse ice phase is more stable than a denser ice phase under negative pressure. Therefore, if we find an ice structure which is less dense than the previously reported two low density ices, it can be the most stable ice at deeply negative pressure. We adopt zeolite structures as templates of low-density ices and evaluate the stability of them using MD simulations, and find a zeolite ice structure can occupy a wide area of the phase diagram in the deeply negative pressure region. We also find even lower density ices by appropriate geometric manipulation to zeolite ices. These structures, called aeroice, are more stable than zeolite ices in the deeply negative pressure region. We determine phase the diagram of ice containing these structures.

【序】

最近、Huangらにより分子シミュレーションを用いて圧力が負の状況下での氷の相図が報告された¹。彼らは新しい2つの構造を発見し、深い負圧下で最も安定な構造であると示した。しかしながら、この研究はあらゆる可能な構造を考慮したものではなく、さらに安定な構造が存在する可能性がある。本研究では分子動力学シミュレーションにより、新しい構造がないかを調べ、新たな相図を作成する。

【方法】

ギブスエネルギーの圧力項のために、深い負圧下では密度の低い構造がより安定となる。本研究では、密度の低いゼオライトとSpace Fullereneの構造をもとに氷の構造を作った。ゼオライトのネットワーク構造は水と同じ四面体構造なので、Si原子を酸素原子に置き換え、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。これらの構造の熱力学量を分子動力学シミュレーションを用いて調べた。さらに、相図を作成するため、調査した中で密度の低い安定な構造について、自由エネルギーを基準振動解析により計算した。

【結果・考察】

図 1 は今回評価した構造のポテンシャルエネルギーとモル体積の関係である³。図から、ゼオライトの ITT 構造の氷が Huang らが安定としていた FAU や RHO 構造のいずれの氷よりも密度が低いことがわかり¹、深い負圧下での氷の相図の領域を占めることがわかった。それでは、この ITT 構造よりも密度の低い氷は存在するのだろうか。ゼオライトの FAU, RHO, ITT 構造には、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特徴がある。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²、実験的に生成することも可能である。ゼオライト構造の角柱部分を延長することによって任意に密度を低くすることが可能である。このような構造を我々はエアロアイスと名付ける。図 2、3 に自由エネルギー計算から求められた、負圧領域での氷の相図を示す。図 2 は、比較的安定なゼオライト氷と氷 1h の相図であり、ITT 構造が以前安定とされていた構造よりもさらに安定だということがわかる。図 3 はエアロアイスも考慮した相図であり、ゼオライトの構造が出現しない結果となった。エアロアイスはエントロピーの寄与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自由エネルギー的に有利であり、負圧での準安定相の中で最も安定の構造となる。負圧下でのエアロアイスは、他の構造より調和近似のもとで熱力学的に安定であることはわかったが、非調和性が大きくなる高温領域での安定性については、まだ明らかではない。今後は、MD シミュレーションによりエアロアイスの機械的安定性を調査する。

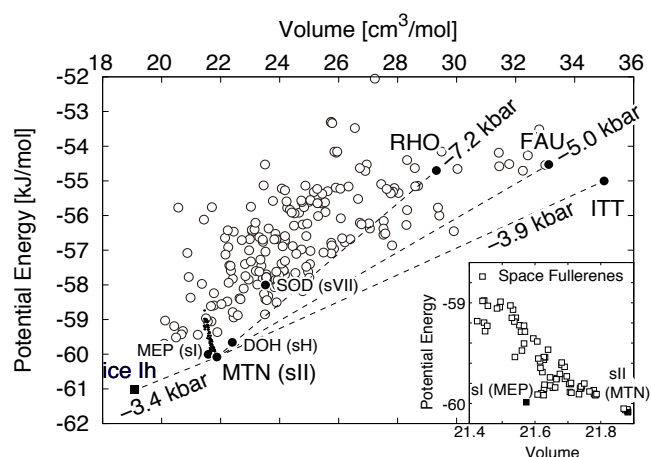


Fig 1. Potential Energy against molar Volume of Zeolite ice Structure

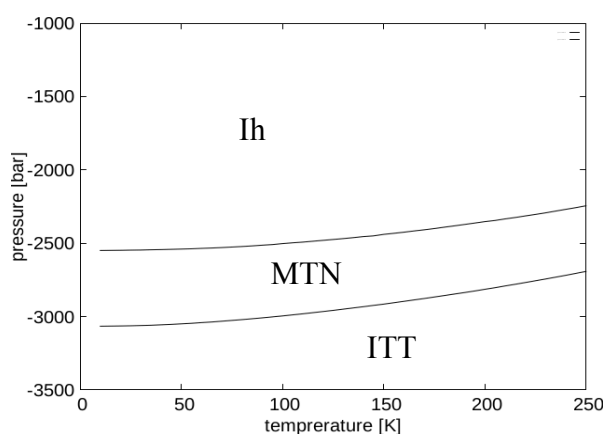


Fig 2. Phase diagram of ices under negative pressure.

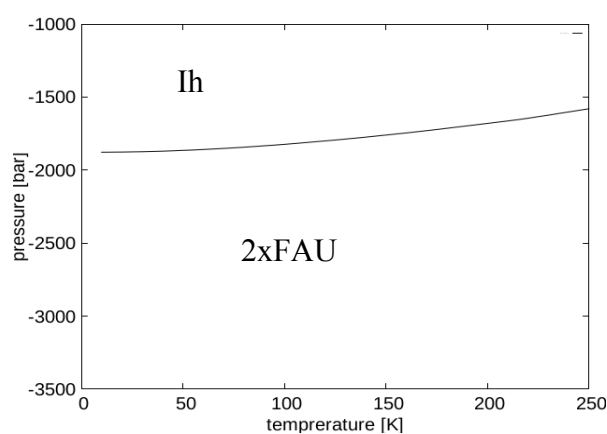


Fig 3. Phase diagram of ices under negative pressure considering an aroice phases, 2xFAU.

【参考文献】

- [1] Y.Huang, C. Zhu, L. Wang, J. Zhao, and X.C. Zeng, Chem. Phys. Lett. **671**, 186 (2017)
- [2] K. Koga, H. Tanaka, X. C. Zeng. Nature. **408**. 564-567 (2000)
- [3] T. Matsui, M. Hirata, H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki. J Chem. Phys. **147**. 091101 (2017)