



Title	プラスチック氷の構造とダイナミクス
Author(s)	樋本, 和大; 松本, 正和; 田中, 秀樹
Citation	低温科学, 71, 131-140
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52366
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_016.pdf



プラスチック氷の構造とダイナミクス

樋本 和大¹⁾, 松本 正和¹⁾, 田中 秀樹¹⁾

2012 年 9 月 9 日受付, 2012 年 12 月 20 日受理

計算機シミュレーションにより氷Ⅶと液体状態の水に挟まれた温度・圧力領域での存在が予測されている水のプラスチック相（プラスチック氷）について、現在までに明らかとなった構造や水素結合連結性の特徴およびダイナミクスを紹介する。特に、プラスチック氷の存在を最初に取り上げた論文について、その発見に至る経緯と同定の根拠、およびプラスチック氷の性質を概観し、その後の進展について触れる。

Structure and dynamics of plastic ice

Kazuhiro Himoto¹, Masakazu Matsumoto¹, Hideki Tanaka¹

We review the features, which have been thus far revealed, of structural properties, hydrogen-bond connectivity, and dynamics of the plastic phase of water ("plastic ice") predicted to intervene between ice VII and the liquid phase. Given is an overview of the background to its discovery and the foundations to identify the plastic phase. Emphasis is placed on various properties of plastic ice with reference to the paper that first reported the existence of plastic ice. Further development of the studies on plastic ice is also introduced.

1. シミュレーションが予言する「プラスチック氷」の存在

水は数十 GPa までの圧力下では分子骨格（OH 結合長=0.96 Å, HOH 角=104.5°）を維持することが知られている。約 2 GPa 以上の高圧領域では体心立方（Body-Centered Cubic; BCC）格子点上に水分子が配置された、高密度の結晶相氷Ⅶが形成される。氷Ⅶは 2 つの独立なダイヤモンド型の水素結合ネットワークが自己包接した構造であり、プロトン位置が無秩序化した氷の相のひとつである。氷Ⅶを冷却すると、プロトン秩序相の氷Ⅷに相転移することが知られている（Asahara et al., 2010; Besson et al., 1994; Song et al., 2003; Umemoto et al., 2010）。

氷Ⅶの研究において、とくに興味深く未解決な問題のひとつが、実験方法による融解曲線の不一致である。それぞれの実験では各圧力における融点は圧力の関数として表されるが、その融解曲線が実験によって大きく異なる

（Bridgman, 1937; Datchi et al., 2000; Fei et al., 1993; Mishima and Endo, 1978; Pistorius et al., 1963）。初期の実験では体積の変化に注目して氷Ⅶの融解を判断し、また比較的最近の研究の多くは目視観測によっている。このように、融解曲線を決定する手法が異なる場合、それらを比較してどの実験が最も妥当な融解曲線を与えているかを判断することは難しい。一方、氷Ⅶの融解曲線の問題に対し一つの解釈を与えるものとして、瀧井らは分子動力学（Molecular Dynamics; MD）シミュレーションにより、氷Ⅶと液体状態の水（正確には超臨界水）に挟まれた温度領域で、水のプラスチック相^[註1]「プラスチック氷」が存在することを予測した（Takii et al., 2008）。このプラスチック氷については、後にも触れるように実験では現在までに確認されたという報告はないが、シミュレーションでは、構造とダイナミクス

^[註1] 個々の分子が格子点から拡散することなく自由に回転している、液体と結晶の中間相のひとつである。もうひとつの中間相が液晶相であり、回転運動が抑制されたまま並進運動を行う。液体と結晶の中間相が発現する場合、一般に、分子構造が球形に近いほどプラスチック相が出現し、球形からのずれが大きな分子では液晶が安定な相となりえる。水分子は球形に近いため、プラスチック相が現れることは十分期待される。

1) 岡山大学大学院自然科学研究科

¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama, Japan
Tel: 086-251-7769 Fax: 086-251-7769
e-mail: htanaka@cc.okayama-u.ac.jp

および自由エネルギーなどの計算結果から、非常に明確で議論の余地のない程度にプラスチック氷の存在が示唆されている。また、その他の実験とシミュレーションの両者からの状況証拠も考慮すれば、水の相挙動の研究に新たな展開をもたらす可能性もあり、このプラスチック氷の存在が予測されている温度圧力領域はこれからも注目を集めることになるだろう。

結晶である氷と液体の水の分子運動を特徴づける最も簡単な量として、平均2乗変位

$$C_{\text{MSD}}(t) \equiv \langle |\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

と再配向相関関数

$$C_{\text{RC}}(t) \equiv \langle \mathbf{u}_i(0) \cdot \mathbf{u}_i(t) \rangle \quad (2)$$

が挙げられる。 $\mathbf{R}_i(t)$ は分子 i の時刻 t における位置座標、 $\mathbf{u}_i(t)$ は分子に固定された単位ベクトルであり、角括弧はアンサンブル平均を表す。式(1)で定義される平均2乗変位は拡散的並進運動を表し、事実その傾きの1/6が自己拡散係数である。また式(2)は分子固定軸（ここでは双極子方向）の向きの相関を表していて、固体では衝振のため、初期の短時間で相関がやや減衰するが消失せず、分子の配向は長時間にわたって維持されることを示している。液体では、分子の回転のために長時間では分子配向の相関は失われて0となる。平均2乗変位（図1a）と分子配向の自己相関（再配向相関関数）（図1b）が示すように、プラスチック氷では、個々の水分子は回転運動して、長時間では初期の分子配向は失われるが、酸素原子間の動径分布関数（図1c）から分かるようにBCC格子点に束縛され振動的な並進運動を行っている（Himoto et al., 2011; Himoto et al., 2012; Takii et al., 2008）。氷Ⅶの融解曲線の不一致の原因が、氷Ⅶと水との間のプラスチック氷の存在に起因するならば、氷Ⅶから流体状態へ温度上昇に伴い水が迫る相変化の過程は、プロトン位置の無秩序化（氷Ⅶ）に始まり、続いて回転に関する融解（プラスチック氷）、最後に並進に関する融解（水）と、相挙動はより段階的なものになる（図

2）。

プラスチック氷は未だ実験では確認されておらず、その詳細な物性は不明のままであり、現時点では計算機シミュレーションが物性研究の唯一の手段である。複数の水分子モデル（TIP5P (Mahoney and Jorgensen, 2000), TIP4P (Jorgensen et al., 1983), TIP4P/2005 (Abascal and Vega, 2005), SPC/E (Berendsen et al., 1987)) でプラスチック氷の出現が確認されており、プラスチック氷が実在する水（氷）の形態であることが強く期待される（Aragones et al., 2009; Aragones and Vega, 2009; Himoto et al., 2011; Takii et al., 2008）。本稿ではシミュレーションによりこれまでに明らかとなったプラスチック氷の物性を総説する。

2. 熱力学量の温度変化

周期境界条件を課した立方体セル内の432個のTIP5P水分子系において、最初に報告されたMD計算からの熱力学量について、はじめに概観する。氷Ⅶ、プラスチック氷、水のポテンシャルエネルギー、密度、エンタルピー、そして化学ポテンシャルの温度変化を図3に示す（圧力は10 GPa）（Takii et al., 2008）。化学ポテンシャル（自由エネルギー）の具体的な計算方法はAppendixで説明する。プラスチック氷と水との間の熱力学量変化において観測された明瞭なヒステリシスは両相の間の1次相転移を意味する。一方、プラスチック氷と氷Ⅶとの間のヒステリシスは観測されていない。しかし、直線で与えられた化学ポテンシャルの目安線の勾配は、氷Ⅶとプラスチック氷との間で明らかな差異があり、結晶状態である前者と自由回転相である後者がエントロピー的に大きく異なることを表している。これについて、文献（Takii et al., 2008）では、氷Ⅶとプラスチック氷との間の転移は1次相転移である可能性が示唆されている。またAragonesらは、別のモデルを用いた

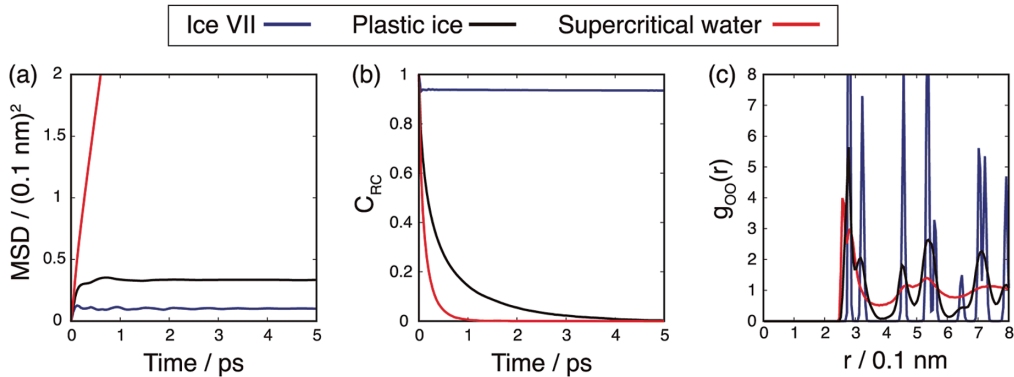


図1：圧力12 GPaにおける氷Ⅶ（500 K）、プラスチック氷（640 K）、水（960 K）の(a)平均二乗変位（MSD）；(b)再配向相関関数（RCF） $C_{\text{RC}}(t)$ ；(c)酸素原子間の動径分布関数 $g_{\text{OO}}(r)$ 。

Fig. 1: (a) Mean square displacement (MSD); (b) reorientational correlation function (RCF) symbolized by $C_{\text{RC}}(t)$; (c) oxygen-oxygen radial distribution function (RDF) symbolized by $g_{\text{OO}}(r)$ of ice VII (at 500 K), plastic ice (at 640 K), and liquid water (at 960 K) phases at the pressure of 12 GPa.

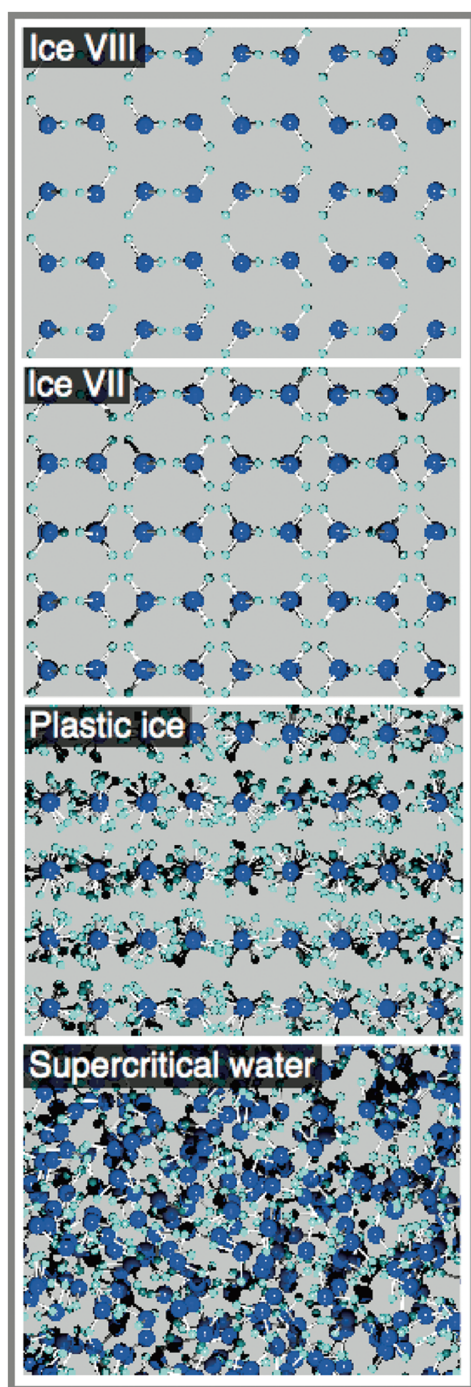


図2：氷Ⅷ，氷Ⅶ，プラスチック氷，および水のスナップショット．青色の球が酸素原子，水色の球が水素原子．水素結合は描いていない．

Fig. 2: Pictures of ices VIII and VII, plastic ice, and the supercritical water. Spheres denote oxygen atom (blue) and hydrogen atom (cyan). No hydrogen bond is illustrated.

シミュレーションで，氷Ⅶとプラスチック氷の間の熱力学量のヒステリシスを観測し，1次相転移であると結論している (Aragones et al., 2009)．

相転移温度付近での氷Ⅶとプラスチック氷の間の密度差は，プラスチック氷と水の間の密度差と同程度である．氷Ⅶとプラスチック氷の間のポテンシャルエネルギー差は，プラスチック氷と水の間のポテンシャルエネ

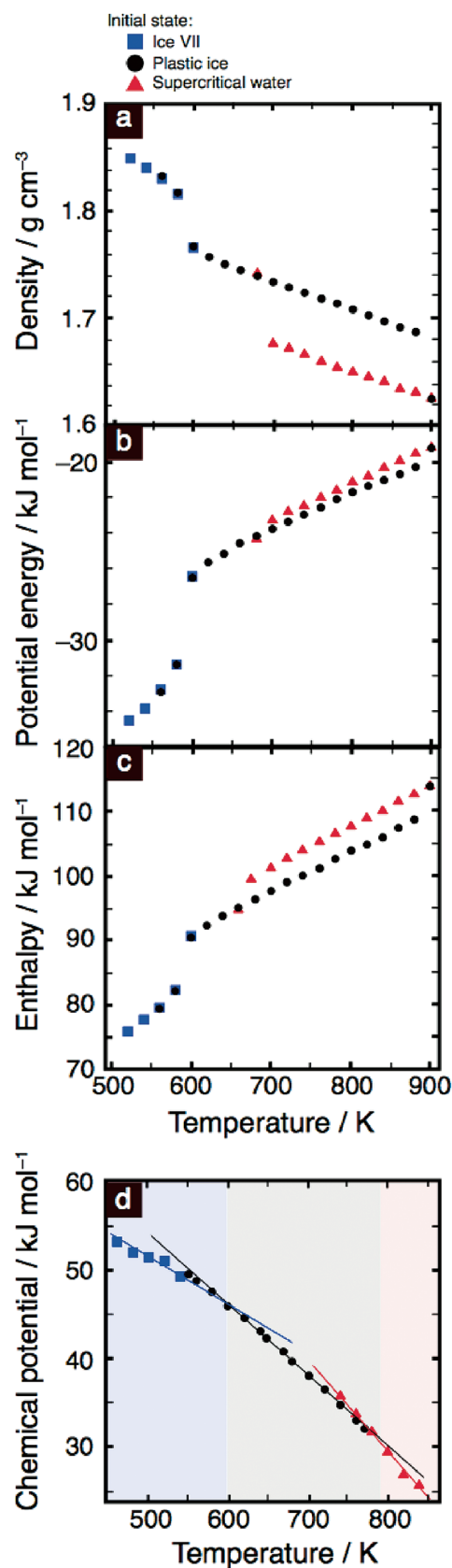


図3：圧力 10 GPa における熱力学量の温度変化．(a)密度；(b)ポテンシャルエネルギー；(c)エンタルピー；(d)化学ポテンシャル．

Fig. 3: Thermodynamic quantities against temperature at 10 GPa: (a) density; (b) potential energy; (c) enthalpy; (d) chemical potential.

ルギー差より大きい。氷Ⅶの水素結合ネットワークがプラスチック氷では維持されなくなるためである。またそのため、氷Ⅶとプラスチック氷の間の相転移温度付近でのエンタルピー差は、プラスチック氷から水への融解エンタルピーより大きくなる。氷Ⅶとプラスチック氷の間の相転移温度付近でのエントロピー差もまた、プラスチック氷から水への融解エントロピーより大きくなる（それぞれ $12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 5 J mol^{-1} ）。両エントロピー差は系の圧力に関係なくほぼ一定の値を保つ。そしてすでに述べた通り、密度差（体積差）は2つの相変化でほぼ等しいので、 T - p 平面における氷Ⅶ-プラスチック氷の共存曲線の勾配は、プラスチック氷-水の共存曲線の勾配より大きい。つまり圧力が低下するにつれて、 T - p 平面に占めるプラスチック氷の存在領域は狭まってゆく。

化学ポテンシャルの交差点から見積もった、圧力 7 GPa, 8 GPa, 10 GPa での氷Ⅶからプラスチック氷への融点はそれぞれ 500 K, 555 K, 595 K であり、プラスチック氷から水への融点はそれぞれ 610 K, 710 K, 780 K である。これまでに実験から得られたいくつかの氷Ⅶの融解曲線にこの結果を重ねたものを図 4 に示す。融解曲線のばらつきとプラスチック氷が存在する温度範囲が重なる。すでに述べたように、実験方法により異なった転移を観測した可能性もあり、より広範な温度圧力領域におけるプラスチック氷の存在も念頭においた実験が待たれる。

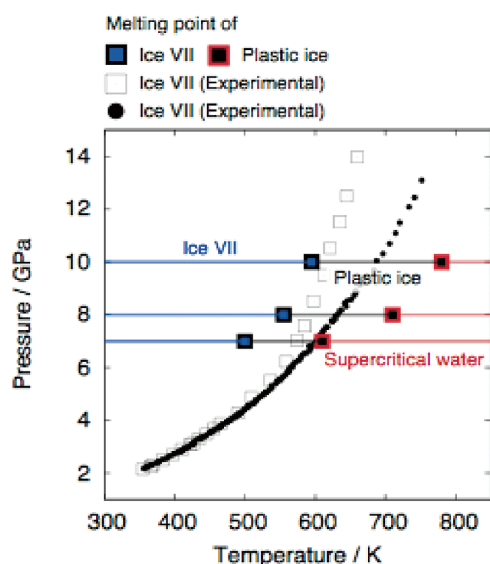


図 4：これまでに実験により得られていた、各圧力での氷Ⅶの融点（□：文献（Pistorius, et al. 1963）, ●：文献（Datchi et al., 2000））と、シミュレーションから得られた、氷Ⅶとプラスチック氷および水の存在領域（文献（Takii et al., 2008））の圧力-温度平面へのプロット。

Fig. 4: Melting points of ice VII obtained experimentally at various pressures (□: Ref. (Pistorius, et al. 1963); ●: Ref. (Datchi et al., 2000)). Overlaid are the phase boundaries between ice VII, plastic ice, and the supercritical water obtained by computer simulations at 7, 8, and 10 GPa (Ref. (Takii et al., 2008)).

3. プラスチック氷のエネルギーと構造の特徴

有限温度では、系は複雑なポテンシャルエネルギー地形の配置空間中を絶えず連続的に移動している。配置空間の地形の谷底に対応するポテンシャルエネルギー極小状態「inherent 構造」（Stillinger and Weber, 1983）では、系全体で分子間力が釣り合うように分子の位置と配向が最適化され、水素結合性が明確になる（Matsumoto, 2007; Ohmine and Tanaka, 1993; Stillinger and Weber, 1983）。本節ではプラスチック氷と氷Ⅶの inherent 構造から明らかとなった、両相の間の分子レベルでの構造の違いと水素結合性の特徴について述べる（Himoto et al., 2011）。

3.1 プラスチック氷の格子構造

剛体水分子モデル（ここでは TIP5P モデル）では、水分子間の対相互作用エネルギー関数 ϕ_{ij} は酸素原子間の Lennard-Jones (LJ) 相互作用エネルギー項 $\phi_{ij}^{(LJ)}$ と電荷間の Coulomb 相互作用エネルギー項 $\phi_{ij}^{(Coul)}$ の和で与えられる（Mahoney and Jorgensen, 2000）：

$$\phi_{ij} = \phi_{ij}^{(LJ)} + \phi_{ij}^{(Coul)}. \quad (3)$$

系のポテンシャルエネルギー E と、その LJ エネルギー項 $E^{(LJ)}$ および Coulomb エネルギー項 $E^{(Coul)}$ は、それぞれ対応する対相互作用エネルギーのすべての分子対についての和とする：

$$E = E^{(LJ)} + E^{(Coul)}; \quad E^{(LJ)} = \sum_{i < j} \phi_{ij}^{(LJ)}, \quad E^{(Coul)} = \sum_{i < j} \phi_{ij}^{(Coul)} \quad (4)$$

密度が等しい (1.7699 g cm^{-3}) プラスチック氷 (640 K) と氷Ⅶ (500 K) のそれぞれ 100 通りの inherent 構造の平均から、両相のポテンシャルエネルギーが比較された（Himoto et al., 2011）。表 1 にプラスチック氷と氷Ⅶの E , $E^{(LJ)}$ および $E^{(Coul)}$ を示す。特徴的なのは、Coulomb 項ではなく LJ 項が両相の間のポテンシャルエネルギー差に大きく寄与していることである。自由回転による乱雑配向の影響よりも、それに伴う並進運動の影響が大きいことを示唆している。このことをより明確にするために、樋本らはそれぞれの相における分子位置について、完全な BCC 格子点からの変位を調べた。その結果、変位の分布は Gauss 型であり、その標準偏差は水

表 1：圧力は 12 GPa での inherent 構造におけるプラスチック氷 (640 K) と氷Ⅶ (500 K) のポテンシャルエネルギーとその LJ エネルギー項および Coulomb エネルギー項。

Table 1: Potential energies and their LJ and Coulombic terms of ice VII (at 500 K) and plastic ice (at 640 K) at 12 GPa.

	Plastic ice	Ice VII
Potential energy / kJ mol^{-1}	-45.283	-50.751
LJ term / kJ mol^{-1}	18.181	13.526
Coulombic term / kJ mol^{-1}	-63.465	-64.277

Ⅶの 4.5×10^{-4} nm とプラスチック氷の 2.7×10^{-2} nm とでは大きく異なる．同密度の BCC 配置でも，プラスチック氷と氷Ⅶとでは極小エネルギー構造において，分子レベルでの格子構造の差異が大きい．プラスチック氷における 1 分子あたりの大きな平均変位から，プラスチック氷がもつ高い LJ エネルギーを説明できる．与えられた密度における理想 BCC 格子点の最近接距離 0.267 nm では，LJ ポテンシャルは大きな斥力領域にある．もし水分子ペアが，この理想格子点の最近接距離から 2.7×10^{-2} nm だけ離れると，対 LJ エネルギーは 4.4 kJ mol⁻¹ 低下する．ところが，逆にこれと同じ距離だけ水分子ペアが近づくと，対 LJ エネルギーは 18.6 kJ mol⁻¹ も上昇する．したがって，平均としては系の LJ エネルギーは大きく上昇する．

3.2 プラスチック氷における水素結合の局所連結性

プラスチック氷はその回転運動ゆえに，グローバルに秩序化した水素結合ネットワークをもつことはできない．その場合，分子が整列したまま長距離秩序をもたない水素結合ネットワーク，すなわちプラスチック氷における水素結合の連結性は，どのように記述されるのだろうか？

氷Ⅶは 2 つの独立なダイヤモンド構造の水素結合ネットワーク（氷 Ic）が，直交座標空間の一軸方向に半格子だけずれて入れ子になったネットワーク構造となっている．これら 2 つのネットワーク格子を，それぞれ副格子 A および B と呼ぶことにする．氷Ⅶでは，個々の水分子は副格子 A または B のいずれか一方のみに属して（水素結合して）おり，両方の副格子に同時には属さない．氷Ⅶと同じ副格子 A と B をプラスチック氷に対して適用して得られた結果の要点を記す．

プラスチック氷において，水分子あたりの隣接する 8 個の水分子との水素結合の連結パターンの調査では，5 種類の主要な水素結合パターンをもつ水分子が，全分子のうち大部分（75%）を占めることがわかった．これら 5 つの水素結合パターンを，存在割合の大きい順に Type-(a)，(b)，(c)，(d)，(e)（割合はそれぞれ 28%，21%，13%，

9%，5%）と呼び，これらを図 5 に描いた．Type-(a) から (e) それぞれの特徴は以下の通りである．

Type-(a)：4 本の水素結合をもち，結合のすべてが副格子 A または B の片方のみに属する四面体型結合．氷Ⅶではすべての水分子がこの水素結合パターンである．最も理想的な水素結合パターンで，分子あたりの Coulomb 相互作用はすべての水素結合パターンの中でもとくに低エネルギー側に分布する（Himoto et al., 2011）．

Type-(b)：4 本の水素結合をもつが，そのうち 1 本はもういっぽうの副格子の水分子に繋がっている．つまり Type-(b) の水分子は副格子 A と B を架橋する．水分子あたりの Coulomb 相互作用は，同じ 4 本の水素結合パターンである Type-(a) と同様のエネルギー範囲に分布し，ピーク位置も Type-(a) とほぼ一致する．

Type-(c)：3 本の水素結合をもち，結合のすべてが副格子 A または B の片方のみに属する．すなわち Type-(a) の結合のうち 1 本が消失した水素結合パターンである．結合本数が少ないため，他の結合パターンよりも高エネルギー側に Coulomb 相互作用の分布がシフトする．

Type-(d)：3 本の水素結合をもち，2 本が片方の副格子に，1 本がもう一方の副格子に繋がっている．同じ 3 本の結合パターンで，より歪みの小さな Type-(c) よりも相互作用エネルギーは低エネルギー側にピークを持つ．これについては Type-(d) の水分子が単位格子の外側の水分子と水素結合している可能性が考えられる（第 2 近接分子まで含めた水素結合パターンの解析は行われていない）．

Type-(e)：5 本の水素結合をもち，4 本は Type-(a) と同じ結合パターンで，1 本がもう一方の副格子と繋がっている．結合本数が多いため，この結合パターンの分子あたりの Coulomb 相互作用は，ほかの水素結合パターン

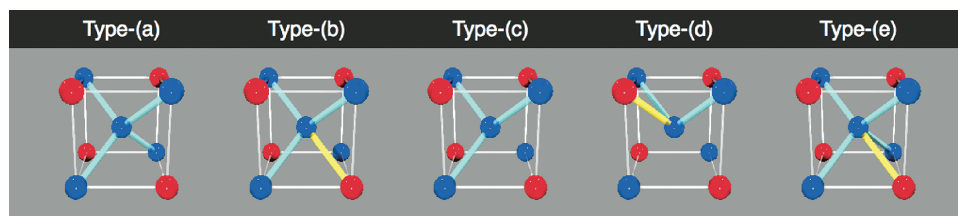


図 5：プラスチック氷（圧力 12 GPa，温度 640 K）における主要な 5 つの水素結合パターン．青色と赤色の球は酸素原子を表し，2 つの副格子で色分けした．青色と黄色の棒は水素結合で，それぞれ，同じ副格子の水分子対を結ぶ水素結合と，副格子間を架橋する水素結合を表している．水素原子は描かれていない．

Fig. 5: The five most popular hydrogen-bonding patterns in plastic ice at 12 GPa and 640 K. Spheres denote oxygen, which are divided into two sublattices by colors blue and red. Blue and yellow cylinders correspond to the hydrogen bonds, which connects water molecules on the same sublattice and bridges different sublattices, respectively. Hydrogen atoms are not illustrated.

よりも低エネルギー側にシフトする。

このように、プラスチック氷では、個々の水分子の持つ水素結合の連結パターンは多様である。この性質は4.1節で述べた個々の水分子の微小変位に関係する。Inherent 構造における微視的構造と水素結合パターンの解析結果が示すように、プラスチック氷は氷Ⅶとは格子構造もネットワーク性も異なる、水（氷）の一形態と考えられる。

4. プラスチック氷と氷Ⅶとの回転自由エネルギー障壁の比較

結晶相の氷Ⅶでは、水分子のOH結合は立方体の頂点方向 $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ のいずれかを向き、分子回転は熱エネルギーの指標 $k_B T$ (k_B はBoltzmann定数、 T は温度)をはるかに超える自由エネルギー障壁によって抑制される。しかしプラスチック氷では、自由に分子回転できることから、自由エネルギー障壁は $k_B T$ と同程度に低いはずであり、事実、以下のように氷とプラスチック相における回転の自由エネルギー障壁が示された。

OH結合の方向ベクトルは極角 θ と方位角 ϕ を用いて極座標系で表現でき、このとき θ と ϕ の関数としてのHelmholtz自由エネルギー $A(\theta, \phi)$ は規格化された確率密度 $\rho(\theta, \phi)$ を用いて $A = -k_B T \ln \rho$ により与えられる。 $\rho(\theta, \phi) d\theta d\phi$ は、MDシミュレーションからOH結合ベクトルの極角と方位角がそれぞれ $[\theta, \theta + d\theta]$, $[\phi, \phi + d\phi]$ の微小区間に存在する確率として求める。自由エネルギー障壁は自由エネルギーの最小値からの差 $\Delta A \equiv A(\theta, \phi) - A_{\min}(\theta_0, \phi_0)$ として求める。

10 GPaにおける氷Ⅶ (540 K, 560 K, 580 K) とプラスチック氷 (620 K, 640 K, 660 K) に関して、OH結合方向を $\theta = \pi/4$ に固定して区間 $-\pi/4 \leq \phi \leq \pi/4$ で回転させた場合の自由エネルギー障壁 $\Delta A(\theta = \pi/4, \phi)$ の変化を、対応する $k_B T$ とともに図6にプロットした。氷Ⅶでは自由エネルギー障壁は熱エネルギー $k_B T$ よりはるかに高く、プラスチック氷に相変化すると障壁は劇的に低下し、 $k_B T$ よりもやや低くなることが確認できる (Takii et al., 2008)。

5. プラスチック氷の水素結合ダイナミクスと回転運動

プラスチック氷と氷Ⅶおよび水の水素結合の自己相関は、履歴非依存型水素結合相関関数 (Starr et al., 2000)

$$C_{HB}(t) = \frac{\langle [h_{ij}(0) - \bar{h}] [h_{ij}(t) - \bar{h}] \rangle}{\langle [h_{ij}(0) - \bar{h}] [h_{ij}(0) - \bar{h}] \rangle} \quad (5)$$

により調べられている (Himoto et al., 2012)。ここで $h_{ij}(t)$ は時刻 t における分子対 $\{i, j\}$ 間の水素結合の有

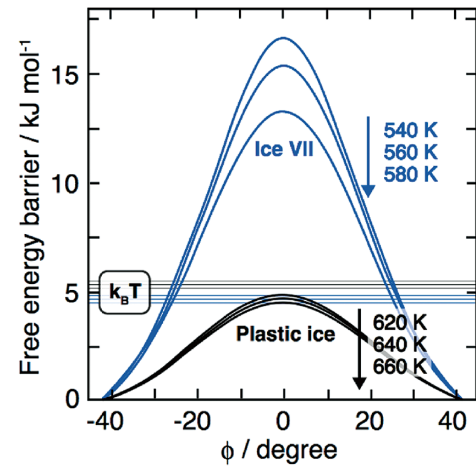


図6：圧力10 GPaにおける、氷Ⅶ (540 K, 560 K, 580 K) とプラスチック氷 (620 K, 640 K, 660 K) の、水分子の回転の自由エネルギー障壁の比較。青色が氷Ⅶに、黒色がプラスチック氷に対応する。水平の線は各温度における熱エネルギー $k_B T$ を表す。

Fig. 6: Rotational free energy barriers for ice VII and plastic ice at 10 GPa. The blue and black curves correspond to ice VII (at 540, 560, 580 K) and plastic ice (at 620, 640, 660 K), respectively. Horizontal lines indicate the corresponding thermal energies $k_B T$.

無を表す指標パラメーターで、水素結合していれば値1、そうでなければ値0をもつ。角括弧 $\langle \dots \rangle$ は対象とする分子対 $\{i, j\}$ の組み合わせと、時刻の原点の数との両方についての平均を意味する。また $\bar{h}$ は、 $h_{ij}(t)$ の長時間平均をさらに分子対 $\{i, j\}$ の組み合わせについて平均をとったものである。 $C_{HB}(t)$ はその定義から、初期時刻で水素結合していた水分子対が、時間 t の経過後に（途中に起こる結合の切断と再結合に関係なく）結合している確率を表している。

圧力12 GPaにおけるプラスチック氷 (640 K) と氷Ⅶ (500 K) および水 (960 K) の、水素結合相関関数 $C_{HB}(t)$ が図7に与えられている。氷Ⅶでは衝振 (libration) による結合の切断がやや $C_{HB}(t)$ を下げるが、1にかなり近い値で横這いを保つ。水では分子拡散に伴い $C_{HB}(t)$ は急激に減衰し、その後0へと収束する。これは、流体において一度離れた水分子ペアが再び巡り合うことがないことを示す。一方でプラスチック氷では、回転運動のために水素結合が切断されるので、水と同様に $C_{HB}(t)$ が急激に減衰するが、有限の値（ここでは0.323程度）へと収束する。これはプラスチック氷を構成する水分子が拡散しないことが原因であって、いったん結合が切断しても、回転を繰り返すうちに再びもとの分子と結合する。

水素結合相関関数 C_{HB} と再配向相関関数 C_{RC} の減衰の緩和時間について、プラスチック氷と水を比べてみる。とくに C_{HB} の緩和時間は、水素結合の寿命に対応する。それぞれの緩和時間を表2に示す。水では C_{RC} の緩和時間が C_{HB} よりかなり長いのに対し、プラスチック氷で

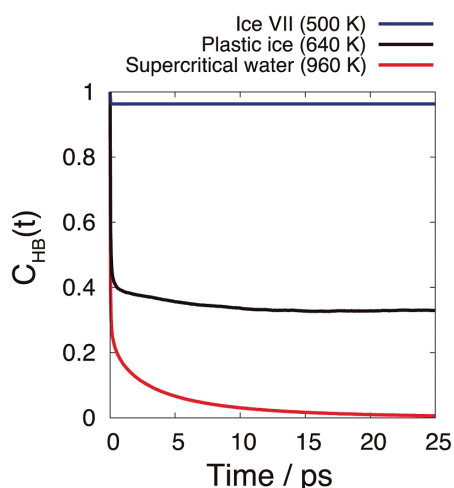


図7：圧力 12 GPa における、氷Ⅶ (500 K)、プラスチック氷 (640 K)、水 (960 K) の水素結合相関関数。圧力は 12 GPa。

Fig. 7 : Hydrogen-bond correlation functions of ice VII (at 500 K), plastic ice (at 640 K), and supercritical water (at 960 K) at a pressure of 12 GPa.

表2：プラスチック氷と水の再配向相関関数と水素結合相関関数の緩和時間。圧力は 12 GPa で、プラスチック氷と水の温度はそれぞれ 640 K と 960 K。

Table 2 : Relaxation times of the reorientational correlation and the hydrogen-bond correlation functions for plastic and the supercritical fluid phases. The temperatures of plastic and the supercritical fluid phases are 640 K and 960 K, respectively, at the pressure of 12 GPa.

	Relaxation time of correlation function / ps	
	Reorientational	Hydrogen-bond
Plastic	1.01	0.839
Fluid	0.223	2.54

は C_{HB} と C_{RC} の緩和時間は、おおむね近い値といえる。この結果は、プラスチック氷の格子点への束縛と自由回転を端的に示している。またそれゆえ、水における C_{HB} と C_{RC} の緩和時間の差異は並進運動の影響に起因するといえる。

6. H₂O-like モデルでのプラスチック相と H₂S のプラスチック相

水素化合物として水 (H₂O) の類縁である硫化水素 (H₂S) では、最密充填構造である面心立方 (Face-Centered Cubic ; FCC) 型のプラスチック相が、すでに実験により同定されている (Collins et al., 1989)。硫黄の電気陰性度は酸素より小さいため、硫化水素の水素結合は水より弱い。硫化水素では、充填の効果が水素結合に比べ相対的に大きく、そのため水と同じ BCC 配置ではなく、最密充填構造のプラスチック相となると考えられる。そこで、プラスチック相における水素結合の影響を評価するために、TIP5P モデルの Coulomb 相互作用にパラメーター q を乗じることで、水素結合の強さ

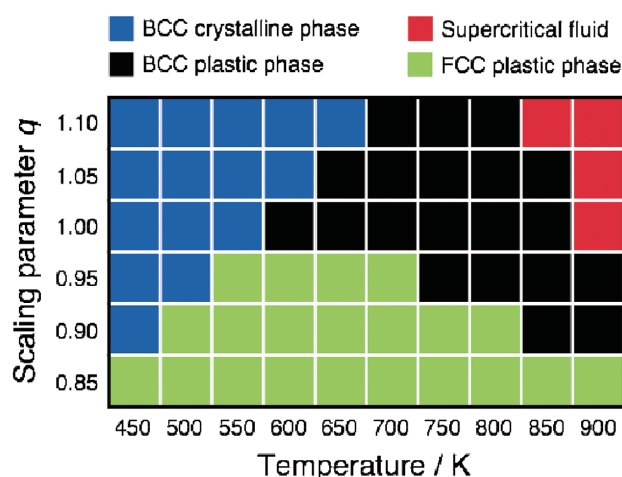


図8：圧力 10 GPa における Coulomb 相互作用エネルギーのスケールパラメーター q に対して、温度上昇に伴い系が辿る相の変化。

Fig. 8 : Stable phases of water at 10 GPa upon successive heating of ice VII under various q values that scale the Coulomb interaction energy of the original model (i.e., $q=1$).

を人為的にスケールした H₂O-like モデルを用いて、プラスチック相の再現が試みられた (Takii et al., 2008)。 $q=1$ が本来の水分子モデル (ここでは TIP5P) に対応し、 $q>1$ ならば Coulomb 相互作用はより強く、 $q<1$ なら弱い。圧力を 10 GPa に設定し、 q の値を変え、MD シミュレーションで BCC 結晶の温度を変えて相変化を調べる。 q の値が 0.85 から 1.1 までの範囲で、温度が 450 K から 900 K に至るまでに系が辿る相の変化を図 8 に示す。 q の値が大きくなるにつれ、BCC 型プラスチック相が存在する温度領域が徐々に狭まってゆく。 q が小さくなると、最密充填 (FCC) 配置のプラスチック相が発現し、BCC を抑え支配的になってゆく。 $q \leq 0.85$ では 450 K の時点で、BCC 結晶は最密充填 (FCC) 型のプラスチック相へと相変化する。この結果から、プラスチック相の分子配置は水素結合の強さに依存し、水素結合と充填の効果の大小関係が大きな要因であるといえる。水素結合が強ければプラスチック相は BCC 型となり、水素結合が弱ければ分子充填が優勢になり、最密充填型のプラスチック相が発現する。相互作用を弱めた H₂O-like モデルで最密充填型プラスチック相が発現することは、上記の H₂S のプラスチック相が最密充填 (FCC) 型であることに対応づけられ、水のプラスチック相が実在する可能性を補強する。

7. 最密充填型プラスチック氷

H₂O-like モデルによる前節の結果は、もうひとつ重要な示唆を含んでいる。最密充填型プラスチック氷の存在の可能性である。前節の要点は、分子間相互作用エネルギーの弱い (つまりポテンシャルエネルギーが高い)

系では充填の効果が大きく、最密充填構造のプラスチック相が発現することである。したがって、さらに高圧では充填効果が優先して、BCC型プラスチック氷はFCC構造へと相転移する可能性が示唆される。その可能性を裏付けたのがAragonesらによるFCC型プラスチック氷の発見である(Aragones and Vega, 2009)。彼らはTIP4P/2005モデルでのMDシミュレーションにより、BCC型プラスチック氷と相境界で隔てられて、FCC型プラスチック氷がより高圧側で存在することを示した。

8. おわりに

計算機シミュレーションにより、氷Ⅶと水に挟まれた温度・圧力領域で存在が予測されているプラスチック氷について、現在までに明らかとなった構造やダイナミクスの特徴をまとめた。プラスチック氷の発見は、未解明だった氷Ⅶの融解曲線の不一致の問題にひとつの解釈を提示するものであるが、現状ではシミュレーションによる予測にとどまる。しかしながら、様々な水の剛体ポテンシャルモデルでプラスチック氷の発現が確認されており、プラスチック氷が実在する水の相であることが強く期待でき、実験による同定が待たれる。計算機シミュレーションからのアプローチとしては、内部自由度や多体相互作用を取り入れた多自由度水分子モデルでの検証や、化学結合の変化も取り入れた計算によるプラスチック氷の同定・物性評価も有用だろう。

Appendix : 自由エネルギーの計算

氷Ⅶ, プラスチック氷, 水のHelmholtz自由エネルギーの計算方法を示す(Takii et al., 2008)。Helmholtzエネルギー A が得られれば、Gibbs自由エネルギー G は $G=A+pV$ により計算できる。ここで V は系の体積のアンサンブル平均で、設定圧力 p のもとで定温定圧MDシミュレーションにより求める。いまは1成分系を取り扱うので、化学ポテンシャルは G のモルあたりの量として求まる。また、本節で述べる自由エネルギー計算に関し、水または氷が関係する相転移の詳細については、文献(Koyama et al., 2004)と(Nakayama et al., 2009)を参照されたい。

A. 氷Ⅶ

固体のHelmholtz自由エネルギー $A(T, V)$ (T は温度)は

$$A(T, V) = U_q(V) + F_h(T, V) + F_a(T, V) - TS_c \quad (A1)$$

と表せる(Takii et al., 2008; Tanaka, 1998; Koyama and Tanaka, 2001; Koyama et al., 2004; Nakayama et al., 2009)。 $U_q(V)$ は温度 $T=0$ での内部エネルギー(つまりポテンシャルエネルギー)であり、残余エント

ロピー S_c の原因となる複数の構造(すべてice rule^[注2](Bernal and Fowler, 1933)をみたし、分極をもたない)に対するInherent構造のポテンシャルエネルギーの平均値を用いる。残余エントロピー S_c は、 N 個の水分子からなるプロトン無秩序氷では $Nk_B \ln(3/2)$ である(Pauling, 1935)。氷Ⅶの残余エントロピーの実測値(Brown, 1966)は $0.47 R$ (R は気体定数)で、これはPaulingの残余エントロピー $Nk_B \ln(3/2)$ ($\sim 0.41 R$)にかなり近い。氷Ⅶ構造では、すべての結合角がほぼ 109.5° であるため水素結合ネットワークの歪みも小さく、各分子がとりうる6種類の配向はエネルギー的に等価とみなせるので、Paulingの残余エントロピーをそのまま適用するのは妥当である。式(A1)の $F_h(T, V)$ と $F_a(T, V)$ はそれぞれ調和振動自由エネルギーと非調和振動自由エネルギーである。 $F_h(T, V)$ は、調和振動の振動数 ν_i により、

$$F_h(T, V) = k_B T \sum_i \ln \left(\frac{h \nu_i}{k_B T} \right) \quad (A2)$$

から計算される。 h はPlanck定数である。 $F_h(T, V)$ も上記の $U_q(V)$ と同様に、プロトン位置の無秩序性を考慮し、多数の異なる分子配向についての平均値を用いる。非調和振動自由エネルギー $F_a(T, V)$ は関係式

$$\frac{F_a(T, V)}{T} = - \int_0^T \frac{U_a}{T'^2} dT' \quad (A3)$$

により求まる。ここで U_a は非調和振動エネルギーで、これは個々のプロトン配置における調和振動からのずれに起因するが、他のプロトン配置に至る経路は考慮されていない(代わりに、これは残余エントロピーに取り込まれている)。定温定容MDシミュレーションにより得られる内部エネルギー U から、上述の U_q と調和振動エネルギー $U_h = (6N-3)k_B T$ を差しひくことで求められる:

$$U_a = U - U_q - U_h. \quad (A4)$$

B. プラスチック氷

熱力学的積分法により計算される。熱力学的積分法では自由エネルギーは、カップリングパラメーター λ の関数として、次の形式で表されるポテンシャルエネルギー関数

$$\Phi(\lambda) = \Phi_0 + \lambda^k (\Phi_1 - \Phi_0) \quad (A5)$$

を用いて

$$A_1 = A_0 + \Delta A \\ = A_0 + \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \Phi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{N, V, T, \lambda} d\lambda \quad (A6)$$

によって計算される(Takii et al., 2008; Koyama et al., 2004; Nakayama et al., 2009)。下付き添字の0と1は

[注2] Ice rule とは「水は分子として存在し、各分子は必ず水素結合を2本受容し、2本供与する」という規則である。

それぞれ参照系と実在系を意味する．カップリングパラメーター λ は0から1までの範囲で任意の値をとり，式(A5)からもわかるように参照系のポテンシャルエネルギー関数値は $\Phi_0 \equiv \Phi(\lambda=0)$ ，実在系のポテンシャルエネルギー関数値は $\Phi_1 \equiv \Phi(\lambda=1)$ である． k は2以上の値をもつ任意の整数で，状況に応じて適当な値に設定する．文献(Takii et al., 2008)ではプラスチック氷では $k=6$ に設定している．添字付きの角括弧 $\langle \dots \rangle_{N,V,T,\lambda}$ は N, V, T, λ を一定に保ったMDシミュレーションから得られる長時間平均を表す．ここで V の設定値は与えられた圧力下での定温定圧MD計算から得る体積の長時間平均を使用する．以上をもとに ΔA の被積分項 $\langle \partial \Phi(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{N,V,T,\lambda}$ を区間 $[0,1]$ の間で λ に関して数値積分すれば，式(A6)の積分項が求まる．プラスチック氷の参照系は自由回転子と振動数 ν_0 ($=75 \text{ cm}^{-1}$)のEinstein振動子とを組み合わせた系とし，そのHelmholtzエネルギー A_0 は解析的に

$$A_0 = U_q(V) + 3Nk_B T \ln \left(\frac{h\nu_0}{k_B T} \right) - Nk_B T \ln \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_{\alpha=1}^3 \left(\frac{8\pi I_{\alpha} k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{A7})$$

によって与えられる．ここで I_{α} ($\alpha=1,2,3$)は水分子の主慣性モーメントである． σ は水分子の対称数で値2をもつ．

C. 水

プラスチック氷と同様の手順で熱力学的積分法により求める(Takii et al., 2008; Koyama et al., 2004; Nakayama et al., 2009)．文献(Takii et al., 2008)では式(A5)のパラメーター k の値は8に設定している．参照系は剛体非線形分子の理想気体とする．つまり参照系のHelmholtzエネルギー A_0 は解析的に

$$A_0 = Nk_B T \left\{ \ln \rho - 1 + \ln \Lambda^3 - \ln \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_{\alpha=1}^3 \left(\frac{8\pi I_{\alpha} k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{A8})$$

によって与えられる．ただし $\rho \equiv N/V$ であり， Λ は熱de Broglie 波長である．

参考文献

- Abascal, J. L. and Vega, C. (2005) A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, **123**(23), 234505.
- Aragones, J. L., Conde, M. M., Noya, E. G., and Vega, C. (2009) The phase diagram of water at high pressures as obtained by computer simulations of the TIP4P/2005 model: the appearance of a plastic crystal phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(3), 543–555.
- Aragones, J. L. and Vega, C. (2009) Plastic crystal phases of simple water models. *J. Chem. Phys.*, **130**(24), 244504.
- Asahara, Y., Hirose, K., Ohishi, Y., Hirao, N., and Murakami, M. (2010) Thermoelastic properties of ice VII and its high-pressure polymorphs: Implications for dynamics of cold slab subduction in the lower mantle. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **299**(3–4), 474–482.
- Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., and Straatsma, T. P. (1987) The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, **91**(24), 6269–6271.
- Bernal, J. D. and Fowler, R. H. (1933) A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.*, **1**(8), 515.
- Besson, J. M., Pruzan, P., Klotz, S., Hamel, G., Silvi, B., Nelves, R. J., Loveday, J. S., Wilson, R. M., and Hull, S. (1994) Variation of Interatomic Distances in Ice-VIII to 10 GPa. *Phys. Rev. B*, **49**(18), 12540–12550.
- Bridgman, P. W. (1937) The Phase Diagram of Water to 45,000 kg/cm². *J. Chem. Phys.*, **5**(12), 964.
- Brown, A. J. (1966) Preliminary Investigation of the Phase Boundaries between Ice VI and VII and Ice VI and VIII. *J. Chem. Phys.*, **45**(11), 4360–4361.
- Collins, M. J., Ratcliffe, C. I., and Ripmeester, J. A. (1989) Deuteron and sulfur-33 NMR line-shape studies of the molecular motion in the liquid and solid phases of hydrogen sulfide and the solid II phase of hydrogen selenide. *J. Phys. Chem.*, **93**(21), 7495–7502.
- Datchi, F., Loubeyre, P., and LeToullec, R. (2000) Extended and accurate determination of the melting curves of argon, helium, ice (H₂O), and hydrogen (H₂). *Phys. Rev. B*, **61**(10), 6535–6546.
- Fei, Y., Mao, H., and Hemley, R. J. (1993) Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H₂O-ice VII to 20 GPa. *J. Chem. Phys.*, **99**(7), 5369.
- Himoto, K., Matsumoto, M., and Tanaka, H. (2011) Lattice- and network-structure in plastic ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(44), 19876–19881.
- Himoto, K., Matsumoto, M., and Tanaka, H. (2012) Rotational dynamics of plastic ice. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, SA023.
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., and Klein, M. L. (1983) Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, **79**(2), 926.
- Koyama, Y., Tanaka, H., Gao, G. T., and Zeng, X. C. (2004) Melting points and thermal expansivities of proton-disordered hexagonal ice with several model potentials. *J. Chem. Phys.*, **121**(16), 7926.
- Koyama, Y. and Tanaka, H. (2001) Thermal expansivity of two-dimensional ice. *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 619–624.
- Mahoney, M. W. and Jorgensen, W. L. (2000) A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, **112**(20), 8910.
- Matsumoto, M. (2007) Relevance of hydrogen bond definitions in liquid water. *J. Chem. Phys.*, **126**(5), 054503.
- Mishima, O. and Endo, H. (1978) Melting curve of ice VII. *J. Chem. Phys.*, **68**(10), 4417.
- Nakayama, T., Koga, K., and Tanaka, H. (2009) Augment-

- ed stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules. *J. Chem. Phys.*, **131**(21), 214506.
- Ohmine, I. and Tanaka, H. (1993) Fluctuation, relaxations, and hydration in liquid water. Hydrogen-bond rearrangement dynamics. *Chem. Rev.*, **93**(7), 2545–2566.
- Pauling, L. (1935) The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(12), 2680–2684.
- Pistorius, C. W. F. T., Pistorius, Martha C., Blakey, J. P., and Admiraal, L. J. (1963) Melting Curve of Ice VII to 200 kbar. *J. Chem. Phys.*, **38**(3), 600.
- Song, M., Yamawaki, H., Fujihisa, H., Sakashita, M., and Aoki, K. (2003) Infrared observation of the phase transitions of ice at low temperatures and pressures up to 50 GPa and the metastability of low-temperature ice VII. *Phys. Rev. B*, **68**(2), 024108.
- Starr, F. W., Nielsen, J. K., and Stanley, H. E. (2000) Hydrogen-bond dynamics for the extended simple point-charge model of water. *Phys. Rev. E*, **62**(1), 579–587.
- Stillinger, F. H. and Weber, T. A. (1983) Inherent structure in water. *J. Phys. Chem.*, **87**(15), 2833–2840.
- Takii, Y., Koga, K., and Tanaka, H. (2008) A plastic phase of water from computer simulation. *J. Chem. Phys.*, **128**(20), 204501.
- Tanaka, H. (1998) Thermodynamic stability and negative thermal expansion of hexagonal and cubic ices. *J. Chem. Phys.*, **108**(12), 4887.
- Umemoto, K., Wentzcovitch, R. M., de Gironcoli, S., and Baroni, S. (2010) Order-disorder phase boundary between ice VII and VIII obtained by first principles. *Chem. Phys. Lett.*, **499**(4–6), 236–240.