



Title	氷Ih におけるプロトンの無秩序配置と局所秩序に関する一考察
Author(s)	河田, 脩二; Kawada, Shuji
Description	2章 水系物質の物性研究フロンティア
Citation	低温科学, 64, 157-166
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8328
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEI0N157-166.pdf





氷 I_h におけるプロトンの無秩序配置と局所秩序に関する一考察

河田 脩二 金沢大学 (名誉教授)

氷 I_h 中の陽子が無秩序配置にあることはエントロピーや構造解析から確かな事柄と推定され、氷の物性の理解に用いられている。一方、陽子配置に関する Bernal-Fowler rule (氷条件) は局所的に陽子配置の偏った2種の構造 (F-chain と F-ring) を作り出す。以下では主として F-chain について氷 I_h 構造の中でどのように実現され、直流電気伝導とどのように関わっているかを検討した結果を報告する。F-ring については基本的性質の検討に触れるにとどめた。

1. 発端

氷 I_h は氷の結晶系における代表的、且つ我々の最も身近にある形態として、十分な理解を必要としている物質様態である。その構造を簡潔に記述すると次に様である。まず、平面・非直線分子 H_2O が水素結合によって4方位に結合する結果、原子的に見れば、酸素原子がウルツ型格子を形成、c面投影では正六角形でその実配置は椅子型に、a面投影ではひしゃげた六角形で船型配置をなす。従ってO-O-Oのなす角はc面内とa面内では僅かにことなるが、その差は小さく、一個の酸素原子の周りの4個の酸素原子の配置はほぼ正四面体配置と考えてよい。一方水素原子 (電気的には電子が酸素原子に引き寄せられているためやや正電荷をおび、そのため陽子と表現されることも多い) は種々の構造解析の結果、また残余エントロピー量と矛盾しない配置として、氷条件 (ice rule と略称されることもある) を満たす配置を取ると理解されている。この配置は長距離秩序度 $S = 0$ 、短距離秩序度 $\sigma = 1$ と表され、結晶としては電気的分極を持ち得ない配置である。一方、古来氷 I_h には100に及ぶ比誘電率と誘電緩和や半導体的範疇にはいるほどの直流電気伝導度が観測されたため、氷条件を破る点状の欠陥の必要性が浮上し、それらを基に物性の理解が進められてきた¹⁾。

氷 I_h 中の陽子配置が物性とどのように関係するかを理解するために、二つの視点が試みられた。ひとつは樹枝上モデル²⁾、他方はリングモデル³⁾である。前者は一個の酸素原子から出発して水素結合を樹枝状に伸ばしていく方法で、水素結合の鎖が重要な要素である。後者は六個の水分子が水素結合でリング状に繋がり基本となる六員環を形成、これらが各稜を共有することで作られるものである。各モデルの陽子配置エントロピーは十分よい値で一致していて、どちらのモデルも優劣はないと思われる。

さて上述の、長距離秩序 $S = 0$ 、短距離秩序 $\sigma = 1$ の

陽子配置をよく観察すると、ジグザグの水素結合鎖や六員環上の陽子配置にはさまざまな変化があることに気付く。結合鎖上では一方向に陽子が偏って配置された多様な長さの鎖が、リング上ではやはり一方向に陽子が偏って配置されたリングがかなりの頻度で目に付く。これら陽子配置が偏った鎖とリングを我々は“F-chain”、“F-ring”と呼ぶことにする。“F-”記号はFerroelectric や Ferromagnetic の述語で代表される整列した、秩序のある配列を意味する。スペースや研究の進行度を考え、ここでは主にF-chainを扱い、F-ringはその特記的事柄のみを指示するに留めたい。

2. 陽子の局所秩序を考えさせる2・3の事柄

氷 I_h 構造の陽子配置エントロピーは樹枝状モデルでは $S = kN \cdot \ln(3/2)$ 、 N ; 分子数で表される²⁾。もし、氷 I_h 中の分子配向が水素結合が保たれたまま自由である (又は水素結合上の陽子位置が安定位置間で自由である) 場合には $S = k \ln(6)N$ であるから、上記の値は氷条件の制限がかなり大きいことを示す。さらに二方向の安定配置を持つイジングモデルのエントロピー $S = kN \cdot \ln 2$ と比べてみても小さい。この結果は何らかの秩序性が存在することを予想させる。さらに氷 I_h の電気伝導度の機構を表した Jaccard の理論では⁴⁾、明確な表記はないものの、結晶を貫通する (直線的という意味ではない) F-chain が多数存在するという前提がある。果たしてこのような構造が存在するのであろうか。また KOH 等水酸化アルカリを添加した氷 I_h で見出された陽子の秩序構造では、c軸方向の鎖は全てF-chainであり、無秩序配置では多数存在するF-ringが存在しない。F-構造の発達・消滅とマクロな陽子の秩序形成は何らかの関係を持つものと想像される。F-chain、F-ringの例はFlecherの“Physics of Ice¹⁾”に見られる氷 I_h の陽子配置にすらみられ、それらを灰色の水素結合で図示したものを参考に記

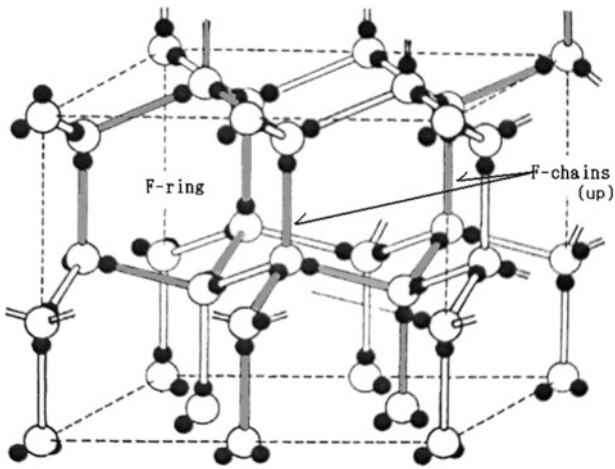


図1. 氷 Ih 中の陽子配置 (無秩序) の例と F-ring・F-chain (灰色部分)

載した。(図1)

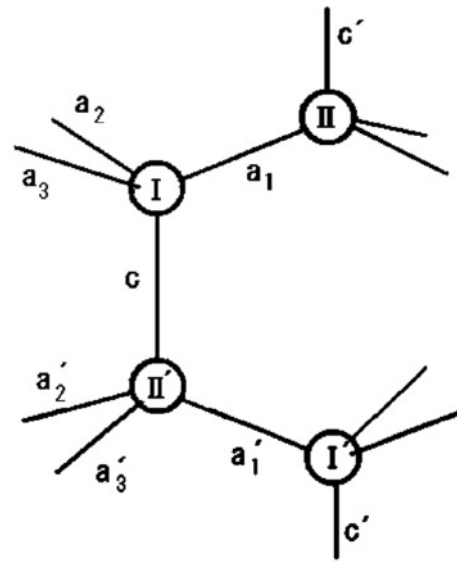


図2. 氷 Ih 中の8種類の水素結合 c, c', a1, a2, a3, a1', a2', a3'

3. 氷 Ih の陽子の無秩序配置をつくる

3.1 理想的な無秩序配置

氷 Ih の陽子が各水素結合上の2安定点に等確率で存在するか、陽子を見捨てた場合の対称性は $P6_3/mmc$ である。水素結合の方向と、周辺の水素結合配置を区別すると水素結合には8種類あることがわかる。次の $a_1, a_2, a_3; a'_1, a'_2, a'_3; c, c'$ で、図2に内容を示す。

従って、氷条件を満たし且つ結晶が電氣的に無極性であるためには、この8種の水素結合群それぞれに等確率で陽子が配置されなければならない。我々は理想的配置を目指すこととし、現実には作られた結晶での理想配置からのずれを点検することにする。

3.2 結晶の作成

種々の方法を検討した結果、これまでに得られた中で最もよい方法を以下に記述する。

次の仮定をする。c面の構成は縦20分子・横25分子・面内500分子とする。結晶はc面の積み重ねで成長し、まず最下層のc面の下付き水素結合の陽子位置を仮定して、面を構成、順次その上に新しいc面を構築する。

3.3 最下層の構成及び層内 a-bond 及び

u分子のc-bondへの陽子配置

c面を構成する酸素原子は半分が下方へのc-bondを(d分子と呼ぶ)、半分が上方へのc-bondを持つ(u分子と呼ぶ)ので、(01)乱数配列により、下向きのc-bondの半数に陽子を配置し、これがベースとなる。d-, u-分子については図3に示す。ついで別の(1, 2, 3)乱数表を用いて方位を指定し、下付き陽子を持つ分子には1個

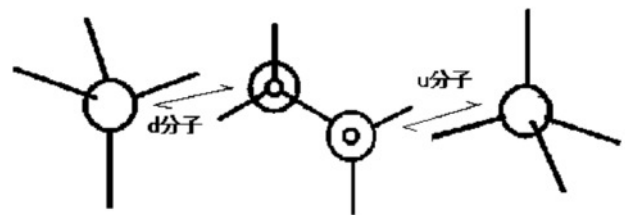


図3. c面内の2種類の水分子 d分子:下付きのc結合 u分子:上付きのc結合

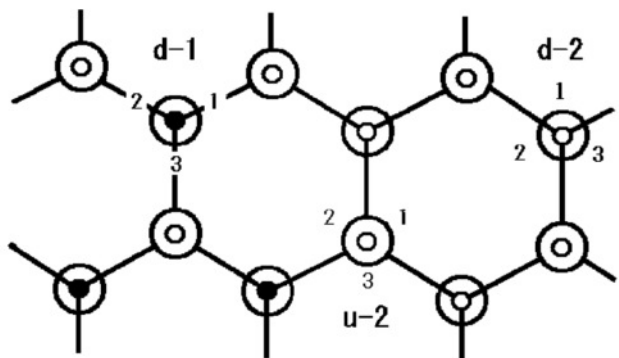


図4. 乱数表を利用した陽子配置
d-site (陽子1個; d-1)……数値の位置
d-site (陽子2個; d-2)……数値を挟む2位置
u-site (陽子2個; u-2)……数値を挟む2位置

の、持たない分子には2個の陽子をそれぞれのa-bondに配置する。数1, 2, 3と方位の関係については図4に示した。更にu分子の全てに2個のa-bond陽子を配置する。このように配置された陽子によって各a-bondは、0個, 1個, 2個の陽子を持つbondに分類される。ここ

で1個の陽子を持つ結合は確定し、2個の結合(D状態の結合)から0個の結合(L状態の結合)へ分子回転を考え陽子を移動する。この際、どの結合からどの結合に陽子を移動するかについては、次の原則を守ることとする。

1. 隣接するD・L結合は最優先する。
2. 選択肢がある場合は周辺の配置位置エネルギーの高い結合から移動する。
3. 隣接するD・L結合がない場合には中間分子の回転を含めて2連の移動を認める。
4. 面周辺(結晶端面)の陽子配置は端面の結合の半分に陽子が配置されるように考慮する。

この過程で残ったD状態の結合からu-bondに陽子を移動する。ほぼu分子の半分の結合に陽子が配置される。半分(125分子)に過不足がある場合には端面の結合により、半数になるよう調整する。

このようにu-bondの陽子配置が決まると、次のc面のd分子のc-bond陽子配置が定まり、同じ過程の繰り返しによってc面を積み重ねることが可能になる。この過程を8層から9層へ、図5のA, B, C, D, E, Fまでの変化として示した。但し、図5に画かれた部分は500分子c面内のほぼ中央部に位置する42分子の部分のみである。

3.4 F-chainの本数を求め、その変化を調べる

過程図5の変化は構成された結晶の第8層から9層への変化である。第8層中に破線で囲まれた領域にあるc-chainが底面から連続している陽子上付のF-chainである。上付き陽子を持つd分子から上付き陽子を持つu分子を経て、次の面上の上付き陽子を持つd分子に繋がるF-chainが構成されている。下付き陽子を持つF-chainは複雑になるので記述してないが、ほぼ同数存在する。

第8層でのF-chainを見ると(1)8層で途切れ上の層に続かないもの、(2)8層のままで上の層に繋がるもの、(3)8層で2本の隣接するF-chainに別れ本数の増加に寄与するもの、(4)8層での隣接する2本のF-chainが合体して1本のF-chainとなり、本数の減少に寄与するものの4種の変化が見られる。(1)(4)は減少、(3)が増加、(2)は変化なしの寄与となる。

表1(A及びB)には各層を通過する際の解析に必要な種々のデータを含めて、基底面から途切れないF_n-chain(添え字nはnormalの意)の数(F数)の変化を記載してある。解析は2シリーズ(30層と28層)について行われ、F数の変化はほぼ一致した。F数の変化を詳細にみるためにF数の増減に関する上記の(1)(2)(3)(4)の場合について、それぞれの面での数を調べ該当欄(p, q, r, s)に記載した。一般に“減少に寄与する場合”>“増加に寄与する場合”であるが、逆の場合も見られる。以下こ

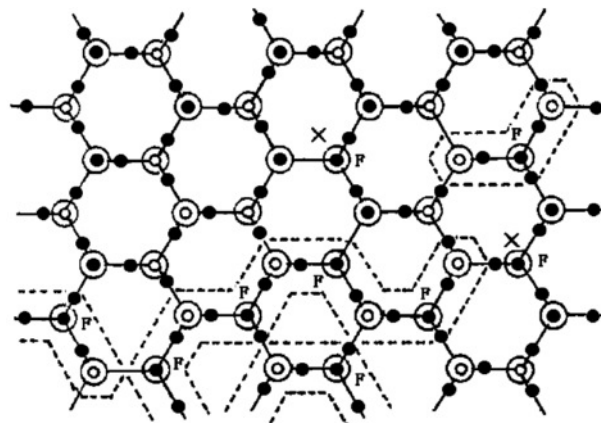


図5(A) 第8層の陽子配置とF-chain. F記号の付いたsiteが基底層から続いているF-chain位置、破線内はこの第8層の上側c-bondでもF状態を継続するchainが存在する領域。×印のchainはこの層で途切れたF-chain。

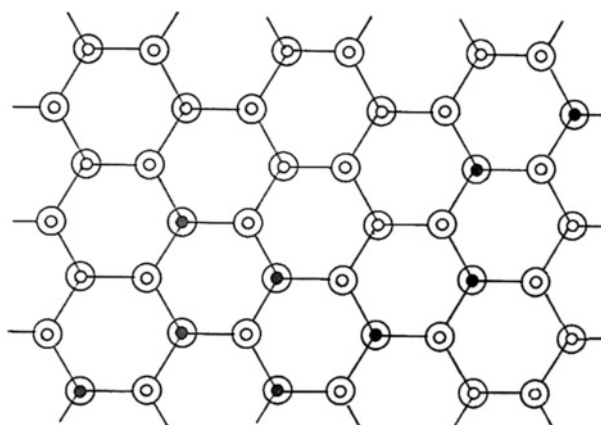


図5(B) 第9層でbaseとなる下側c-bondで、●はF-chain位置でd分子陽子上付きのF状態

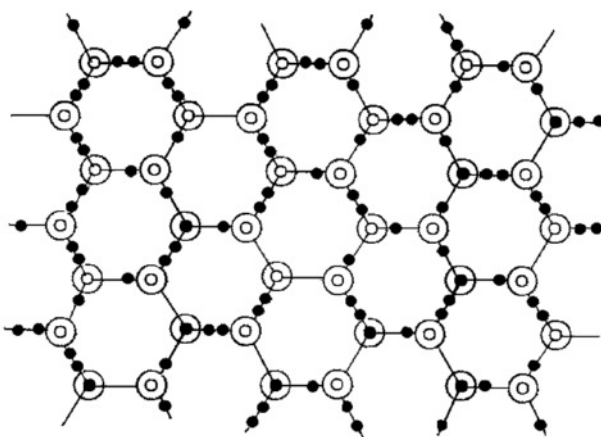


図5(C) (123) 乱数を用いたc面内a-bond上の陽子配置。Dd分子には陽子下付きには1個、付かないものには2個を配置、u分子は全て陽子2個を配置する。

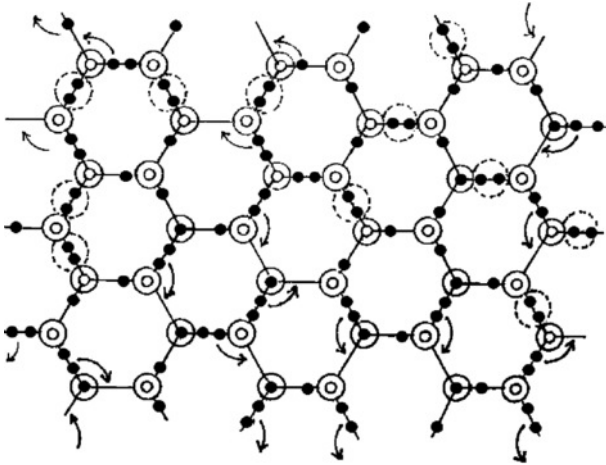


図5(D) 陽子がD状態の結合とL状態の結合の調整, 矢印は分子回転による陽子の移動
移動の優先順位は(1)隣接するDL, (2)位置エネルギーの高さ等

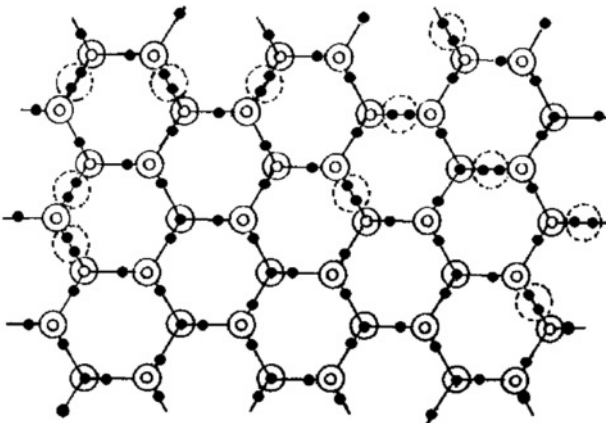


図5(E) (D)での作業で調整できずに残ったD状態の bond, U分子の上向き c-bond へ陽子を移動.

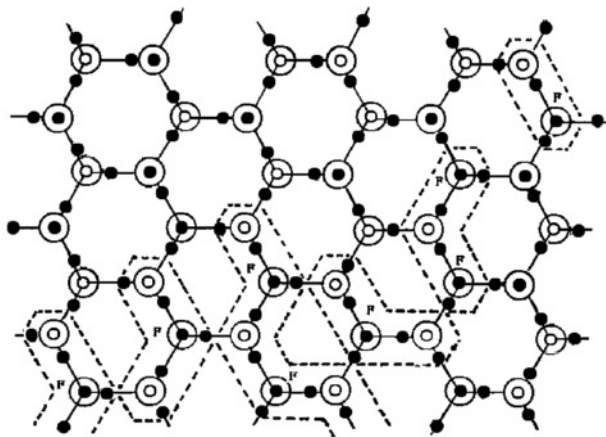


図5(F) 第9層の完成図 F記号は第8層から継続するF-chain 位置, 破線内は上の層へ続くF-chainの存在範囲

れらについて詳しく検討する. 又 c, c'-bond, (a1: a1')-, (a2, a2')-, (a3, a3')-bond の各々についての配置とアンバランスも記載した.

シリーズ1とシリーズ2における違いは, シリーズ1ではc-bond配置にいくらかのアンバランスを許し, シリーズ2では厳密に0に抑えたこと, またはc-面内a-bondの配置において配向に用いる乱数表に(詳細は省くが)数的アンバランスが無い(ゆらぎを減らす)よう考慮したことである.

表に示されたデータは図6(A), (B)にグラフとして記載した.

4. F-chain 増減のメカニズムと最適関数

F数の変化及び内部変化 $\backslash(1)(2)(3)(4)\prime$ をグラフに示したのが, 図6(A, B)である. F数の変化は層数が少ない場合は非常に急速に減少し, 層数の増加とともに次第に緩やかになる. また一時的に増加したり, また増減を伴うがほとんど変化しないところも見られる.

F数の増減と内部の変化 $(1)(2)(3)(4)$ とを詳細に比較すると, 以下のことがわかる.

(1): F-chainの停止, (2) F-chainがそのまま継続し; 1→1, (4) 2本のF-chainが合体; 2→1の各場合はF数全体の変化とは相関が見られないが, (3)のF-chainの増加; 1→2の場合の変化はシリーズ1ではそれほど強くはないが, シリーズ2ではF数の変化と強い相関を持つことが明らかである.

結論的にはF-数(結晶をc軸方向に貫通する陽子配置の偏ったchainの数)はF-chainの分裂増加の模様で決まる傾向が強いことになる.

結晶の厚みが小さい(c-層の層数が小さい)間に変化は指数関数的であるが, 総数がc面内の分子列数に近くと全体としてもべき関数近似の良いことがわかった. c面内の分子数は当初の50分子から125分子へ更に500分子へと増加させたが, その傾向は同じ様に明確に現れている.

500分子面30~28層の結晶でのc軸方向の F_n 数は, 2つのシリーズにほぼ共通して, 層数の増加とともに

$$\text{累乗関数 } F_n = A_0 \cdot n^{-a} \quad (1)$$

$$\text{又は 指数関数 } F_n = B_0 \cdot \exp(-b \cdot n) \quad (2)$$

で表されることが判った. ここでa, bは定数で共に正の数である. 図上にはべき関数及び指数関数表示を載せてある. 第6節の議論の中で述べるように, 指数関数での

表1(A) シリーズ1 (30層)

層数 n	F数 f	増減 ΔF	軸方向 ala2a3 & al'a2'a3'									c & c'			1 ↓ 0	2 ↓ 1	1 ↓ 2	1 ↓ 1
			al(u) al'(u)	al(d) al'(d)	u-d	a2(u) a2'(u)	a2(d) a2'(d)	u-d	a3(u) a3'(u)	a3(d) a3'(d)	u-d	c+(u) c'+(u)	c-(d) c'-(d)	u-d				
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s
0	128											c-面内			14	23	9	56
1	97	-31	110	141	-31	120	130	-10	140	99	41	128	119	9	15	6	7	58
2	78	-19	136	110	26	107	134	-27	122	120	2	131	124	7	9	5	4	54
3	67	-11	131	117	14	117	122	-5	110	129	-19	126	123	3	12	1	2	34
4	60	-7	123	128	-5	125	117	8	124	118	6	126	124	2	6	7	6	33
5	51	-9	130	119	11	104	138	-34	135	138	-3	126	124	2	11	3	8	26
6	45	-6	128	122	6	119	123	-4	115	127	-12	126	132	-6	5	1	13	24
7	51	6	146	104	42	103	139	-36	127	117	10	118	121	-3	5	3	7	30
8	46	-5	130	120	10	132	110	22	109	133	-24	129	126	3	5	0	12	27
9	51	5	119	131	-12	122	120	2	125	117	8	124	122	2	3	3	9	32
10	53	2	127	123	4	131	111	20	120	122	-2	122	115	7	5	1	9	36
11	55	2	144	106	38	98	144	-46	135	107	28	133	116	17	10	1	10	33
12	54	-1	139	111	28	126	116	10	116	126	-10	134	117	17	7	2	12	30
13	56	2	143	107	36	133	109	24	108	134	-26	133	109	24	6	6	10	27
14	53	-3	127	123	4	128	114	14	131	111	20	141	113	28	6	5	6	31
15	48	-5	120	123	-3	126	115	11	120	120	0	136	122	14	6	5	5	25
16	45	-3	118	130	-12	118	122	-4	129	115	14	126	127	-1	4	3	10	25
17	47	2	142	108	34	100	135	-35	123	118	5	123	129	-6	6	4	6	27
18	42	-5	106	133	-27	130	127	3	127	116	11	121	122	-1	1	3	12	24
19	51	9	143	108	35	115	130	-15	116	125	-9	128	124	4	4	5	12	24
20	53	2	129	116	13	116	125	-9	122	122	0	126	126	0	10	4	9	25
21	49	-4	114	125	-11	107	107	0	129	111	18	124	135	-11	8	3	6	26
22	41	-8	123	123	0	123	123	0	115	132	-17	115	137	-22	4	2	6	27
23	41	0	118	124	-6	116	126	-10	122	127	-5	132	113	19	8	1	8	23
24	40	-1	115	127	-12	137	103	34	119	131	-12	134	110	24	8	1	4	23
25	42	2	122	128	-6	107	135	-28	133	109	24	115	133	-18	5	1	8	24
26	50	8	134	115	19	115	127	-12	122	120	2	115	129	-14	3	0	10	30
27	46	-4	126	124	2	126	116	10	113	127	-14	121	133	-12	12	1	9	27
28'	44	-2	118	132	-14	106	136	-30	130	112	18	116	127	-11	8	3	10	23
29	45	1	140	111	29	117	125	-8	107	135	-28	117	128	-11	6	3	12	19
30	38	-7	137	113	24	111	131	-20	113	129	-16	120	129	-9	10	1	6	25

アンバランス (計・比率) 236 3.20% -175 2.40% 10 0.10% 57

表1(B) シリーズ2 (28層)

層数 n	F数 f	増減 ΔF	軸方向 ala2a3 & al'a2'a3'									c & c'			1 ↓ 0	2 ↓ 1	1 ↓ 2	1 ↓ 1
			al(u) al'(u)	al(d) al'(d)	u-d	a2(u) a2'(u)	a2(d) a2'(d)	u-d	a3(u) a3'(u)	a3(d) a3'(d)	u-d	c+(u) c'+(u)	c-(d) c'-(d)	u-d				
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s
0	125											c-面内						
1	110	-15	137	112	25	122	124	-2	114	135	-21	125	125	0	4	10	12	76
2	101	-9	123	126	-3	128	116	12	120	125	-5	125	125	0	11	13	15	58
3	99	-2	122	126	-4	119	127	-8	133	114	19	125	125	0	9	5	11	72
4	84	-15	117	134	-17	120	126	-6	128	113	15	125	125	0	9	7	6	84
5	87	3	118	131	-13	132	112	20	123	127	-4	125	125	0	12	3	18	48
6	78	-12	103	143	-40	133	117	16	136	110	26	125	125	0	11	4	5	63
7	79	1	122	128	-6	124	124	0	127	120	7	125	125	0	11	2	14	49
8	78	-1	115	133	-18	129	117	12	123	120	3	125	125	0	11	2	12	52
9	82	4	132	119	13	126	121	5	119	130	-11	125	125	0	9	2	14	52
10	79	-4	124	121	3	120	127	-7	117	129	-12	125	125	0	6	7	10	52
11	79	0	137	111	26	117	131	-14	120	128	-8	125	125	0	7	5	12	50
12	81	2	110	140	-30	133	117	16	128	117	11	125	125	0	6	5	13	50
13	73	-8	124	124	0	129	118	11	122	128	-6	125	125	0	5	9	8	48
14	68	-6	120	129	-9	128	118	10	118	127	-9	125	125	0	7	5	6	50
15	67	0	125	126	-1	141	108	33	106	146	-40	125	125	0	8	3	10	44
16	66	-1	124	126	-2	120	124	-4	128	120	8	125	125	0	8	3	10	43
17	69	3	117	133	-16	140	106	34	116	127	-11	125	125	0	9	4	16	33
18	71	2	130	119	11	119	127	-8	122	123	-1	125	125	0	8	4	14	39
19	65	-5	122	127	-5	129	120	9	124	122	2	125	125	0	10	7	12	35
20	58	-7	129	123	6	121	121	0	114	131	-17	125	125	0	7	4	4	46
21	64	5	110	139	-29	125	122	3	137	109	28	125	125	0	4	4	13	33
22	67	3	114	137	-23	119	124	-5	138	113	25	125	125	0	7	2	12	42
23	71	4	120	137	-17	118	128	-10	131	114	17	125	125	0	4	4	12	43
24	62	-9	125	125	0	117	131	-14	125	117	8	125	125	0	11	7	9	37
25	69	7	122	128	-6	122	121	1	125	121	4	125	125	0	5	0	12	45
26	68	-1	121	125	-4	125	122	3	126	124	2	125	125	0	7	5	11	41
27	64	-4	122	129	-7	117	130	-13	133	112	21	125	125	0	10	2	8	46
28	68	4	129	120	9	115	129	-14	125	121	4	125	125	0	4	4	13	38
計					-80			129			-37			0				

欄: a (層No.), b (F数), c (F数増減), def (a1方向のバランス), ghi (a2方向のバランス)

Jkl (a3方向のバランス), mno (c方向のバランス), pqrs (f数増減の内訳)

各表の最下行の欄には全体での a1, a2, a3 及び c 方向のアンバランス数総計・比率を記載した。

図 6 (A)

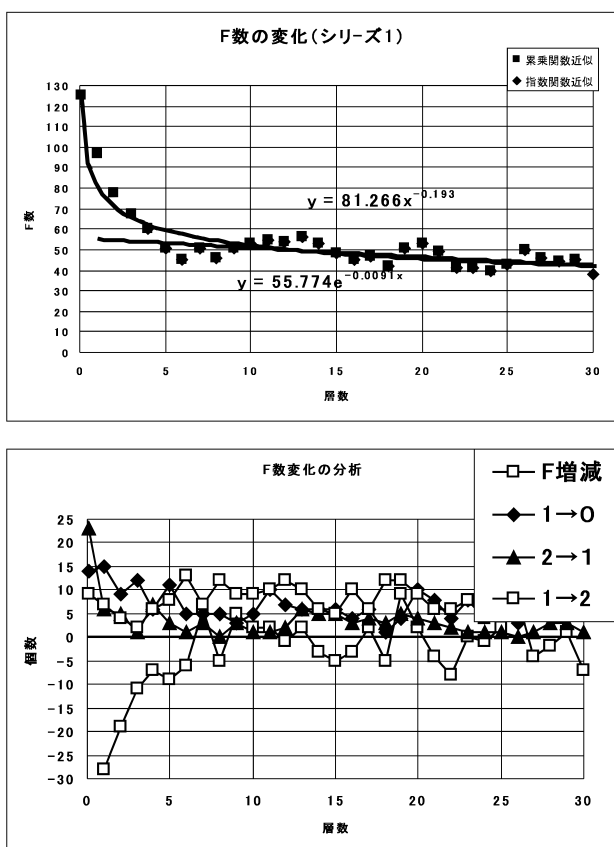


図 6(A) シリーズ 1. 上図：層数の増加と共に F 数（最下層から継続している F-chain (up)）の本数の変化二種類（累乗と指数関数による fitting の模様（但し指数関数の場合は 3 層までのデータを省く）. 下図：F-chain の変化に寄与する 4 つのケースの内、(1)(3)(4) の変化を示す.

フィッティングの際、F 数を導く際の条件が一樣ではない可能性がある non-F-chain の少ない 3 層までのデータを除いてある.

二つの関数の優劣はこの解析データからは明らかではないが、F-chain の振る舞いに対する結果は非常に異なる。累乗関数の場合は層数の増加と共に F 数の減少は緩やかになり、有限値に収束する。従って、結晶を貫通する F-chain は多数存在し、Jaccard の理論は十分その力を発揮する。他方、後者の指数関数が適用される場合には、現実に取り扱うサイズの結晶（層数； 10^6 程度）では、F 数は非常に減少し、結晶を貫通するような F-chain は存在し得ないという結論に導く。

5. ここまでの結果

5.1 F-chain と Jaccard 理論

氷 I_h 中の陽子配列を出来るだけ無秩序に配置するこ

図 6 (B)

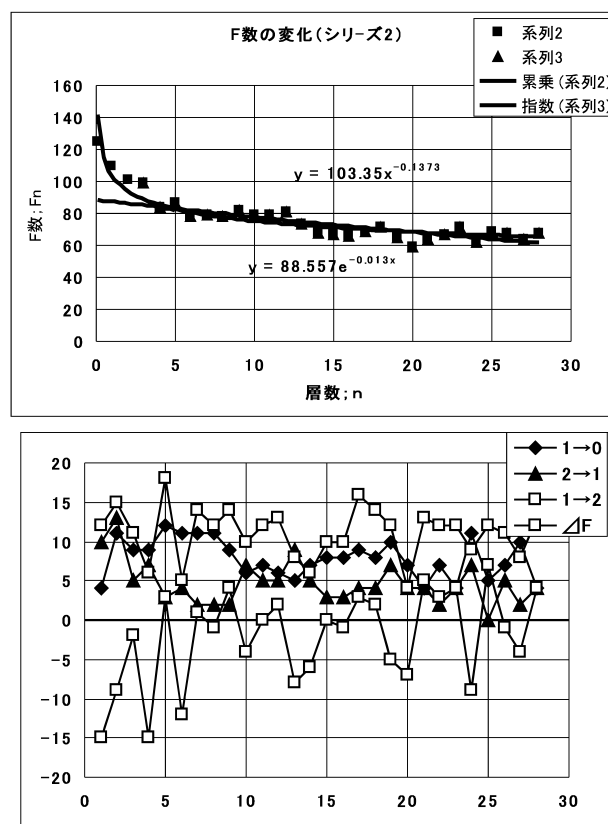


図 6(B) シリーズ 2

このシリーズでは F 増減と (1→2) の変化に強い相関が見られる。シリーズ 1 との差は c 方向の配置アンバランスを極力小さくしたこと。

とを試み、且つ陽子配列が c 軸方向で偏った水素結合の鎖がどの程度の割合で存在するかの検証は、c 面内 500 分子、c 方向約 30 層の大きさ（分子数 $500 \times 30 = 1500$ の大きさの結晶）では c 軸方向に底面から上面まで貫通する F-chain が数多く存在することに否定的な結果も肯定的な結果も得られなかった。従って、Jaccard 理論がその中で要請する chain に沿った（+欠陥、D 欠陥）（-欠陥、L 欠陥）の組み合わせによる相互作用に基礎付けられた電気伝導の可能性にも明確な結論は得られなかったことになる。又、この試論が通常扱いうる結晶に十分適用できるかどうかはまだ十分ではない。

上記解析の結果、F 数（n 層に亘って結晶を +c 軸方向に逆行せず貫通する陽子の偏った chain 数）の変化を表す関数は、累乗関数、指数関数近似それぞれについて

$$\text{シリーズ 1 では } F_n = 81 \cdot n^{-0.193},$$

$$F_n = 56 \cdot \exp(-0.009n)$$

$$\text{シリーズ 2 では } F_n = 103 \cdot n^{-0.14}$$

$$F_n = 88 \cdot \exp(-0.013n)$$

で表された。

6. 議論

6.1 F-chain と変化について

500 分子 c 面では面内の分子列は 20, 25 分子で構成される。結晶構成で重要と思われる事項は(1)面内の陽子配置の無秩序度, (2)結晶全体の陽子配置の無秩序度, (3)結晶端面(今の場合, c 軸に平行な側面)での F-chain の処理方法, (4)面内分子列と c-層の数の関係等がある。

(1) 面内陽子の無秩序さについては, c-bond については面構成で述べたように, 下付き・上付き共に半数に陽子が配置する様調整済みであり, 無秩序さは保たれている(表 1 の欄 o)。一方乱数による配置と調整を経た面内の 3 方向の a-bond については $p = \{n(a+) - n(a-)\} / \{n(a+) + n(a-)\}$ でアンバランスを評価した。各層については最大で 15%, 最小は 0%, 結晶全体ではシリーズ 1 では 3.1%, シリーズ 2 では 1.6% であり, 結晶全体では大きな値とは思われない。しかし, F-数の増加が見られた層においては a_1, a_2, a_3 の 3 方向の内の 2 方向にアンバランスが大きい場合が多く目に付く。これらの場合に F-chain が 2 本に別れ, 増加するのは理解しやすい。勿論例外も見られ確実な事象とはまだ考えられないが, やはり面内 a-bond の陽子配置のアンバランスもできるだけ避ける方法がとられなければならない。ある層での F 数の増加はこの層の F 数を基準とした次の層における F-chain の変化や実数に影響するため, もし増加が揺らぎではなく無秩序からのずれの影響であるのなら, 全体の関数形にも影響することが考えられ, 最適関数が確定できなかった理由であろう。

(2) 結晶端面の影響は深刻なものかどうか明らかではないが検討の余地がある。F-chain が層を通過する際に c 面の端に来ると中断することが多く, 結晶サイズが小さい場合に影響が大きい。端の処理は端の bond の陽子の配置・非配置を均等にただけで, F-chain に対する配慮(どうすればよいのかという問題も含めて)は行っていない。特に端に存在する F-chain の中断か・分離増加かの判断は, 具体例は示さないが, 統一的に扱うことは困難である。また無秩序性のため cyclic boundary condition も適用できない。

(3) F 数の減少傾向を見ると最初の数層での減少が急激であることが分る。F 数変化で述べたように, 変化の要因は層通過の際の 4 種の基本的変化がその基をなしている。これらの変化のうち(3)の F-chain の分離増加の場合は, 最初の数層で non-F-chain が少数であり, F-chain

がかなりの%を占める段階では(3)の場合が少なく, 且つ(4)が多いことが必然であり, 数層以上の層での現象と同一に扱えない可能性も存在する。この場合最初の数点を除いた F-数の変化が正しいかもしれない。このように処理した場合の最適曲線はベキ関数よりもむしろ指数関数が適しているようにも見える。この曲線も F 数変化のグラフに記載してある。指数関数の場合は現実に扱う結晶サイズでは結晶を貫通する F-chain は殆ど 0 になり結果は異なることに注意してほしい。

(4) 今回の解析では面内分子列と同程度又はやや多い層数までの結晶を作った。現実の結晶は分子列も層数も比較にならないほど大きい。20 列~30 列の大きさの結晶での結果が当てはめられるかどうか判らない。

(5) 陽子配置の方法に関して, 二つのシリーズでの配置に対する配慮の差と結果との関係を考えておく。シリーズ 1 とシリーズ 2 の表を比べてみると陽子配置のアンバランスに差が有ることがわかる。F 数の変化を示す関数はほとんど一致しているのだから, 陽子配置のアンバランスは大きな影響を持たないのかもしれない。

(6) 上記の F-chain の状態を導き出す過程でもう一点重要な要素は, 存在するといわれる点欠陥と系の揺らぎである。上記の結晶を作る過程では, 点欠陥の存在や第 8 節以下で記述する F-ring の影響は考慮に入っていない。即ち, 陽子配置は ice rule にしたがって固定され, 配置のゆらぎは生じない。言い方を変えれば Frozen disorder 又は Static disorder と呼ぶべき状態である。現実の結晶で観測される 80 にも及ぶ比誘電率に対応するゆらぎは変化の速さは小さくても, 陽子配置は固定されていないことを示す。が, 一方では純水の配置エントロピーは 100 K 付近の小さな変化を除いて融点までほとんど変化していない。配置の自由度はどのようにかかえたら良いのであろうか。これらを考察することで, 上記の F-chain の振る舞いに対する結果がゆらぎを通じてどのように修正されるべきなのか, 現段階では分からない。

7. 付随した二三問題

(1) 無秩序配置からのずれと結晶の対称性

一つの c 面での陽子配置アンバランスはその方向に電気分極の有限値を意味する。元々酸素原子が構成する格子や水素結合上での陽子の等確率配置の場合は空間群 $P6_3/mmc$ の対称性を有するので結晶は無極性である。また, 結晶全体としてあるいくつかの方向にアンバランスがあっても, 固定的でなく時間的に絶え間なく変動す

るならば、その平均構造は同じとして扱ってよい。点欠陥の存在や運動などによる構造的ゆらぎが極端に小さいと予想される低温では（誘電緩和のデータから見ても分かるように氷 I_h の場合は -100°C 付近）平均構造は難しく、むしろ static disorder と考えてよい。この状態で、結晶全体として陽子配置の不均衡が存在すれば結晶対称性は極端に低下し、小さいが圧電性や焦電性を持つことが生ずる。その大きさや方向は陽子配置の不均衡の大きさや方向に依存することになり、結晶形成や温度処理の過程で個々の結晶に表れる性質に差が現れてよい。過去のいくつかのレポートに見られる氷 I_h に関する圧電性・焦電性や強誘電性などの報告もそのような性質を有する結晶に出会った可能性も考えられ、楽しい。

(2) KOH 添加氷 I_h の 72 K に見られる陽子秩序相への相転移は熱的には 1 次の転移であり、その機構は第一種相転移と考えられている。即ち高温相と低温相の対称性に群論的相関が見られないという意味である。他方、高温相が $P6_3/mmc$ で低温相が $Cmc2_1$ の場合は Ishibashi⁷⁾ によって議論され、第二種の相転移の可能性が指摘されている。もし高温相が陽子の static disorder の状態である場合は群論的関連はなくなり、相転移は第一種にならざるを得ない。KOH 添加の効果は 72 K 付近での系の誘電緩和時間を 10^{-7} 倍にも短縮し、且つ添加された周辺の小領域が転移を起こす実験事実を考えると、添加された KOH の周辺では static disorder が解消され、dynamic disorder 状態即ち $P6_3/mmc$ の対称性が実現されているとも考えられる。その際、空間的に混在していた F-chain と非 F-chain が全ての c-chain で F-chain 化すると考えることも可能である。しかしこのような低温領域では点欠陥の熱的生成や添加によって存在する欠陥も可動性が低下し、Jaccard 理論に見られる点欠陥の移動は起こらず、電気伝導は観測できないであろう。

添加氷 I_h の低温領域で観測される種々の奇妙な振る舞いについてはここで議論しないが、純氷 I_h を含め、氷の複雑な性質の根源が陽子の配置の状態に関係していることは確かなように思える。

8. F-ring について

氷 I_h の構造のなかで陽子配置が一方（右回り又は左回り）に偏って配置したリングのあることは、Hollings³⁾ のリング構造を基にした陽子配置エントロピーの考察の中にすでに現れている。

この局所的な一種の秩序構造には構造上の特徴が存在する。F-ring 上の陽子の偏りは周辺の陽子の配置を乱す

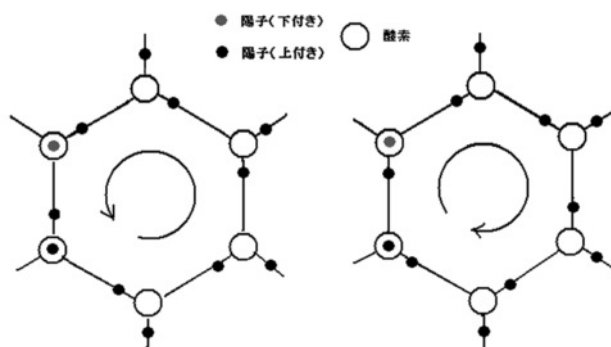


図7. F-ring とその反転

ことなく逆転することが可能であるという事実である（図7）。このような反転が可能であれば氷 I_h の陽子配置は点欠陥の存在を（全くとは云えないが）必要とせず、内部の異なる配置に移り変わることが可能となる。

次に簡略にこのような F-ring の全リング中の存在確率を求めてみよう。基本的には Hollings の方法を踏襲する。各六員環は独立と仮定し、相関は無視する。

六員環状上で陽子を配置できる位置は 12 箇所あり、6 個の陽子を配置する方法は次のように分類される。六員環上に 2 個の陽子を持つ酸素原子の数が 0, 1, 2, 3 の 4 通り（奇数の場合はない）あり、次の表のように表される。

表2 ○は陽子存在, ×はなし, 又コンマ記号(,)は水素結合を表す。(右回りのみ表示)

0 個	○×, ○×, ○×, ○×, ○×, ○×	1 通り
1 個	○×, ○○, ××, ○×, ○×, ○×	6C2 = 15 通り
2 個	○×, ○○, ××, ○○, ×○, ××	6C4 = 15 通り
3 個	○○, ××, ○○, ××, ○○, ××	1 通り
		計 32 通り

これらのそれぞれの場合が生ずる確率は次のように計算される。

○×又は×○のペアが出来る確率は $2/3$, ○○又は××のペアが出来る確率は $1/3$ であるから、

$$0 \text{ 個: } (2/3)^6 \times 1 = 64/3^6$$

$$1 \text{ 個: } (2/3)^4 \cdot (1/3)^2 \times 15 = 240/3^6$$

$$2 \text{ 個: } (2/3)^2 \cdot (1/3)^4 \times 15 = 60/3^6$$

$$3 \text{ 個: } (1/3)^6 \times 1 = 1/3^6$$

従って F-ring (0 個の場合) の生ずる確率は $64/365 = 17.5\%$ となる。

試みに 500 分子 c 面を用いた上記の F-chain 計算のモデルでの c 面内 F-ring の割合は 20% 程度である。

9. 秩序・無秩序への F-ring の寄与

発端の節でも述べたように KOH 添加氷 I_h に観測される陽子の秩序構造⁶⁾ は $Cmc2_1$ で F-ring は存在しない。この構造の状態数は 1 であり、格子中で 2 通りの配列を可能にする F-ring の存在は許されるはずがないのは当然である。因みに過去に提案されているいくつかの低温秩序層といわれる構造を検討してみると、 $Cmc2_1$ 構造を除く全ての構造には F-ring が存在し、エントロピーゼロの状態ではないことが分かる。

ここでは紙面の都合で詳細は省くが、無秩序配置の中での F-ring の振る舞いの詳細についてはまだ十分な検討ができていないこともあり、23 の特徴を示すにとどめたい。

(1) ある F-ring の偏りが反転すると水素結合を稜として共有する隣接 ring が新しく F-状態に変わることが多く、新しく生じた F-ring が更に反転することが可能になる。その結果、F-ring の存在はそれ自身にとどまらずその周辺の陽子配置にも影響する可能性を持っていると考えられる。

(2) F-ring はそれ自身陽子の偏りが閉じているので、電気分極を持たず、従ってその反転では誘電率のゆらぎには寄与しない。

(3) F-ring の反転が F-chain を切断したり、又は結合したりすることは容易に想像できるが、反転がどの程度のエネルギーを必要とするかは評価が出来ていないし、反転の頻度や周期も不明である。

10. まとめ

氷 I_h 中に見られる陽子配置のローカルな秩序配置について検討した。

(1) c 面を積み上げて作られる結晶 (500 分子×30 層) では、結晶を c 軸方向に貫く F-chain はかなりの割合で存在する可能性もあり、Jaccard 理論の背景となる考えの成否の結論は得られなかった。但し本研究で用いられたモデルが現実の結晶を十分に表しうるかどうかは確かでない。ここにひとつの試みとして紹介する。

(2) F-ring の存在は無秩序配置の中でも点欠陥無しで陽子は位置を変える可能性を持っており、興味深い存在である。今後の検討に期待したい。

参考文献

- 1) N. H. Flecher, *The Physics and Chemistry of Ice*, Cambridge University Press. 1970.
- 2) L. Pauling, *Journal of Physical Chemical Soc.* **57** (1935) p.2680.
- 3) G. T. Hollins, *Proc. Phys. Soc.* **84** (1964) p.1001.
- 4) C. Jaccard, *Helvetica Physics Acta*, **52** (1959) p.89.
- 5) S. Kawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981) p.1233.
- 6) Y. Tajima, T. Matuo and H. Suga, *Nature* **229** (1982) p.810.
- 7) Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) p.3528.
(2005 年 12 月 28 日 改訂受付)

Studies on disordered proton arrangement and two kinds of locally ordered structure of proton in ice I_h

Shuji Kawada
Kanazawa University

abstract:

Disordered arrangement of proton in ice I_h has been confirmed by studies of Entropy and Structure, and was a useful tool for understanding many properties of ice I_h . On the other hands, Bernal-Fowler rule about proton arrangement brings two kinds of locally ordered structures in which protons in those structures polarize. We give these structures the names of F-chain and F-ring. In this paper, F-chain is mainly discussed relating to structures and dc-conductivity in ice I_h . Then the several basic properties of F-ring are discussed for following researches.

河田脩二

〒920-0955 金沢市土清水 2-179
金沢大学 名誉教授
e-mail: skawada@plum.ocn.ne.jp