



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                   |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 氷多形の命名問題                                                                                          |
| Author(s)        | 小松, 一生                                                                                            |
| Citation         | 低温科学, 84, 121-138                                                                                 |
| Issue Date       | 2026-03-10                                                                                        |
| DOI              | <a href="https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.121">https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.121</a> |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/99024">https://hdl.handle.net/2115/99024</a>                 |
| Type             | departmental bulletin paper                                                                       |
| File Information | 13_p121-138_LT84.pdf                                                                              |



# 氷多形の命名問題

小松 一生<sup>1)</sup>

2025 年 9 月 26 日受付, 2025 年 11 月 14 日受理

氷には20を超える多形の存在が確認されており, それぞれ異なるローマ数字が付与されている. 近年の実験技術の発展に伴って, 氷多形の発見のペースは早まっている. 一方, どのような実験的証拠が得られればローマ数字を付与してよいかについての基準には, あいまいさが残っている. 本稿では, まず「結晶」や「相」といった基本概念の定義を確認し, そのうえで相転移の判別が困難な氷多形の具体例を取り上げる. 最後に, 氷多形におけるローマ数字付与の基準について, 筆者の見解を整理して述べることとする.

## Nomenclature problems of ice polymorphs

Kazuki Komatsu<sup>1</sup>

More than twenty polymorphs of ice have been identified to date, each assigned a distinct Roman numeral. In recent years, advances in experimental techniques have further accelerated the pace of discoveries of new ice polymorphs. Nevertheless, the criteria for determining what kind of experimental evidence are sufficient to justify the assignment of a new Roman numeral remain somewhat ambiguous. In this article, I first review the definitions of fundamental concepts such as “crystal” and “phase,” and then highlight examples of ice polymorphs for which phase transitions are difficult to discern. Finally, I present my perspective on the criteria for assigning Roman numerals to ice polymorphs.

キーワード: 氷多形, 結晶, 相

Ice polymorphs, Crystal, Phase

### 1. はじめに

多形 (polymorph) とは, 化学組成が同一である物質で, 結晶構造が互いに異なるものをいう. ほとんどの結晶が, 温度や圧力に応じて複数の多形を取りうることが知られているが, 氷は, 2025年9月時点において少なくとも20の多形の存在が明らかになっており (Kobayashi et al., 2025; Komatsu, 2022), その数の多さにおいて他の物質を

圧倒している. 一般に, 多形を区別する方法として, 1) I, II, III...のようにローマ数字をつけるもの, 2)  $\alpha, \beta, \gamma...$ のようにギリシャ文字をつけるもの, 3) 発見者が自由に名付けるもの, の主に3パターンがあり, どのパターンになるかは最初の多形の発見者の方針に従うケースが多い. 氷の場合は, 1900年にTammannが氷II, IIIを報告して以来 (Tammann, 1900), ローマ数字で番号付けされている. 表1に, 現在まで知られている氷XIXまでの氷多形について,

連絡先  
小松 一生  
東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設  
〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1  
Tel: 03-5841-4450  
Email: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1) 東京大学大学院理学系研究科 附属地殻化学実験施設  
Geochemical Research Center, Graduate School of Science,  
The University of Tokyo

**表1**：各氷多形の空間群および初めて報告した論文<sup>1</sup>とその同定手法（XRD: X線回折, ED: 電子線回折, ND: 中性子回折, VC: 体積変化, DM: 誘電率測定, IR: 赤外吸収分光, QENS: 中性子準弾性散乱）

| 氷多形                        | 空間群                                                | 初出の論文                                                                                                 | 同定手法                   |
|----------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| I <sub>h</sub>             | $P6_3/mmc$                                         | (Bragg, 1921; Dennison, 1920; Dennison, 1921; John, 1918) <sup>1</sup>                                | (XRD) <sup>1</sup>     |
| I <sub>c</sub>             | $Fd\bar{3}m$                                       | (König, 1943) <sup>2</sup> ; del Rosso et al., 2020; Komatsu et al., 2020                             | (ED) <sup>2</sup> , ND |
| II                         | $R\bar{3}$                                         | Tammann, 1900                                                                                         | VC                     |
| III                        | $P4_12_12$                                         | Tammann, 1900                                                                                         | VC                     |
| IV                         | $R\bar{3}c$                                        | Bridgman, 1935                                                                                        | VC                     |
| V                          | $A2/a$                                             | Bridgman, 1912                                                                                        | VC                     |
| VI                         | $P4_2/nmc$                                         | Bridgman, 1912                                                                                        | VC                     |
| VII                        | $Pn\bar{3}m$                                       | Bridgman, 1937                                                                                        | VC                     |
| VIII                       | $I4_1/amd$                                         | Whalley et al., 1966                                                                                  | DM                     |
| IX                         | $P4_12_12$                                         | Whalley et al., 1968                                                                                  | DM                     |
| X                          | $Pn\bar{3}m$                                       | Aoki et al., 1996; Goncharov et al., 1996                                                             | IR                     |
| XI                         | $Cmc2_1$                                           | Kawada, 1972                                                                                          | DM                     |
| XII                        | $I\bar{4}2d$                                       | Lobban et al., 1998                                                                                   | ND                     |
| XIII                       | $P2_1/a$                                           | Salzmann et al., 2006                                                                                 | ND                     |
| XIV                        | $P2_12_12_1$                                       | Salzmann et al., 2006                                                                                 | ND                     |
| XV                         | $P\bar{1}, Pmmn$ <sup>3</sup>                      | Salzmann et al., 2009                                                                                 | ND                     |
| XVI                        | $Fd\bar{3}m$                                       | Falenty et al., 2014                                                                                  | ND                     |
| XVII                       | $P6_122$                                           | del Rosso et al., 2016                                                                                | ND                     |
| XVIII                      | $Fm\bar{3}m$                                       | Millot et al., 2019                                                                                   | XRD                    |
| XIX                        | $P\bar{4}, Pcc2, Pbcn$                             | Gasser et al., 2018 <sup>4</sup> , (Gasser et al., 2021a; Salzmann et al., 2021; Yamane et al., 2021) | DM, ND                 |
| (XX) <sup>5</sup>          | $(Pn\bar{3}m \text{ or } Im\bar{3}m)$ <sup>6</sup> | (Prakapenka et al., 2021)                                                                             | XRD                    |
| (XXI) <sup>7</sup>         | $I\bar{4}2d$                                       | (Kobayashi et al., 2025; Lee et al., 2025)                                                            | XRD, ND                |
| (XXII) <sup>7</sup>        | $Fdd2$                                             | (Kobayashi et al., 2025)                                                                              | XRD, ND                |
| (XXIII) <sup>7</sup>       | $P2_12_12_1$                                       | (Kobayashi et al., 2025)                                                                              | XRD, ND                |
| (plastic ice) <sup>5</sup> | $Pn\bar{3}m$                                       | (Rescigno et al., 2025)                                                                               | XRD, QENS              |

<sup>1</sup> 初出の論文には結晶学的な情報が掲載されていないことも多い。氷Ihについては結晶構造解析が行われた初期の論文をまとめている。また、Komatsu, 2022では結晶構造解析が行われた主な論文をまとめているので、あわせて参照いただきたい。

<sup>2</sup> 合成方法から推察すると、König, 1943で報告されていたのは積層不整のある氷I<sub>sd</sub>であると思われる。

<sup>3</sup> 氷VIの秩序相については、Kamb, 1973によって空間群 $Pmmn$ の部分秩序構造が提案されており、Komatsu et al., 2016でも採用しているが断定されていない。

<sup>4</sup> 氷VIの2番目となる秩序相の存在がGasser et al., 2018により初めて示唆されたが、本当に水素秩序相かどうかについてはしばらく論争があった。詳しくはKomatsu, 2022を参照されたい。また氷XIXの空間群も氷XV同様断定されていない。

<sup>5</sup> 氷XXおよびプラスチック氷を他の多型と異なる結晶相とみなすかどうかについては議論がある。詳しくは本文を参照。

<sup>6</sup> 氷XXの空間群は実験的には未確認である。酸素の副格子のみを考慮すると $Im\bar{3}m$ になるが、水素が水素結合上に局在化していれば $Pn\bar{3}m$ となる。

<sup>7</sup> これらの新相については現在原稿が査読中であるため詳細な報告は別の機会としたい。

それぞれ最初の報告となった論文をまとめた。

多形の命名方法は、IUPACによる分子の命名方法や、IMAによる鉱物の命名方法のように体系化されておらず、同じ構造が文献によって異なる名前と呼ばれていたり、逆に異なる構造が同じ名前と呼ばれていたりなど、大なり小なり混乱をきたしていることが多い。氷の場合、1990年代に氷XIIをめぐる混乱があった。まず、1994年にSirotaとZhapparovがD<sub>2</sub>O氷について様々な温度圧力における体積を測定した結果を報告し（Sirota and Zhapparov, 1994）、その中で110 K, 1-2 GPaで新たな相を発見したと報告し、これを“氷XII”と名付けた。しかし、彼らの実験は再現性がなかった。次に、SvishchevとKusalikが1996年に分子動力学シミュレーションで高圧高電場下において生じる石英に類似した新しい構造を見出し、これを“氷XII”と名付けたが（Svishchev and Kusalik, 1996）、この構造の水は現在まで実験的には見つかっていない。そして、Lobbanらは1998

年に氷Vの安定領域内で生成した準安定相について、中性子回折実験から詳細な結晶構造を決定し（Lobban et al., 1998）、この構造が現在正式に氷XIIと認められているものである。Lobbanらはそれまでにいくつかの“氷XII”が文献中に見られていることを指摘しながら、氷多形に対するローマ数字は、「結晶学的に、あるいは少なくとも分光学的な実験により立証された結晶相」に対してのみ付与されるのが理にかなっていると主張した。この氷多形のローマ数字に対する基準はPetrenkoとWitworthの教科書「Physics of Ice」（Petrenko and Whitworth, 1999）にも採用され、氷研究者の間では一応の共通認識となっている。

しかしながら、近年の研究ではローマ数字を付与すべき結晶相かどうか判断に迷うケースがしばしば生じている。それらの混乱の本質的な原因は、研究者ごとに「結晶とは何か」、「相とは何か」、そして「結晶学的・分光学的な実験とは何か」という定義がぶれてしまっていることにあり

思われる。氷多形の命名問題については、現在、氷研究者の国際的なコミュニティで議論が行われており、近い将来国際的な学術誌において提言として報告する準備を進めている。本稿では、その議論のたたき台となる情報を整理する目的で、まずは「結晶」と「相」という二つの重要な概念についておさらいし、そして近年の研究で問題となっているいくつかの事例を挙げながら、氷多形にローマ数字が付与される基準について筆者の考えをまとめておきたい。

## 2. 結晶とは何か

結晶は、多くの物理化学の教科書（例えばAtkins and de Paula, 2017）では、「原子、分子、あるいはイオンの集団が規則的に繰り返したもの」として定義されており、ほとんどの研究者が結晶に対して持つ認識もこの定義の通りであると思われる。しかし、Dan Shechtmanによる準結晶の発見（Shechtman et al., 1984）に端を発して1992年に国際結晶学連合（IUCr）によって結晶の定義が見直された（Brock, 2021）。準結晶においては厳密には3次元の周期性を持たないにもかかわらず、明瞭な回折斑点が生じ、しかもそれらの回折斑点が通常の結晶点群では許されない10回対称を示す。また、準結晶の発見以前にも回折斑点の指数が逆格子ベクトルの整数倍では示されない不整合構造の存在も古くから知られている。これらの構造も含めて結晶と呼べるように、IUCrは結晶を以下のように二通りの方法で定義した（Brock, 2021）。

### ■ 実空間による定義

「原子・イオン・分子が、平均として長距離秩序を持つ固体」

(A solid is a crystal if its atoms, ions and/or molecules form, on average, a long-range ordered arrangement.)

### ■ 逆空間による定義

「本質的に鋭い回折パターンを示す物質」

(A material is a crystal if it has essentially a sharp diffraction pattern.)

この定義の変更は、準結晶や不整合構造を結晶として認識するよう意図していたものであったが、結果的に氷中の水素結合の無秩序構造も包含することになった。結晶中の分子の配向の無秩序構造は、厳密に言えば3次元の周期性を有していないが、平均構造に対応する鋭い回折パターンを示す。平均構造からのずれは散漫散乱として観察されるが、このような一部散漫散乱を示すものも本質的に鋭い

回折パターンを示せば結晶として定義される。分子の配向無秩序や固溶体など特有のサイトの元素置換による無秩序構造は、もとより結晶として認識されていたものの、上記の定義の変更に伴ってより明示的に結晶の仲間入りを果たしたと言える。

このIUCrによる結晶の定義の変更は、今から30年以上前に示されているにも関わらず、未だに全ての物質科学系研究者に浸透しているとは言い難い状況にある。また、「鋭い」とはどの程度鋭いことをいうのかについてはあいまいさも残る。より実際の観測として、試料由来のブロードさと装置由来のブロードさを分けることの技術的困難さもこの問題をより複雑にしている。極論を言えば、ピーク分解能が悪い装置では、別の装置では結晶と認識できるものがアモルファスと認識されてしまうかもしれない。また、回折といっても線源がX線・中性子・電子線などいろいろあるが、線源の種類やコヒーレンス、波長などの観察条件によって鋭い回折パターンを示す周期性の長さ・数には違いがあるであろう。このように結晶の定義が技術的な制約を受けることにやや違和感を持つ方もおられるだろうし、後述するように氷の多形の認識においてもすでに問題が生じている。とはいえ、我々は観測できるもので言葉を定義せざるを得ないので、観測に伴うあいまいさが生じるのは甘んじて受け入れないといけないのかもしれない。

ところで、科学的な結晶の定義とは話が逸れるが、結晶を示すcrystalの語源は、古フランス語のcristalやラテン語のcrystallusであり、さらにさかのぼると水晶を意味する古代ギリシャ語のκρύσταλλος (krustallos) に由来する。これはさらに「氷のような冷たさ、霜」を意味するκρύος (kruos) から転じたものである<sup>1</sup>。古代の人々は水晶を石化した水とみなしており、これが転じて水晶に限らず透明で美しい形状をした固体に対して一般的にクリスタルと呼ぶようになったようだ（宝石業界の一部では今でもクリスタルは水晶を意味するらしい）。この意味から、現在では透明度が高く美しくカットされたガラス製品はクリスタルガラスと呼ばれ、物質科学系の研究者でなければクリスタルと言えばクリスタルガラスをイメージする人も多い。科学的な意味のcrystalは一般に使われる意味でのクリスタルとは全く乖離してしまっている。語源をたどるとクリスタルガラスの方が実は本来の意味に近い気もするのだが、多くの結晶学者はともすると科学的（結晶学的）な定義に固執してしまうくらいがあるので自戒を込めて注意を促したい。

<sup>1</sup> 複数の語源辞典に同様の記述がある。例えば<https://www.etymonline.net/jp/word/crystal>を参照。

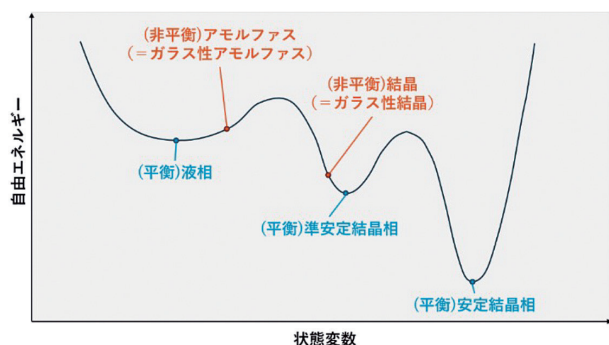


図1：エネルギーランドスケープによる平衡・非平衡の違いの模式的説明。

### 3. 相とは何か

相という概念は熱力学の根幹をなす重要な概念であるにも関わらず、分野や扱う対象によって、また理想的なモデルを扱うのか実際の物質を扱うかによって、微妙に意味合いが変わってくるやっかいな概念でもある。IUPACによれば、物質の相とは全体にわたって化学組成と物理的状态が一樣なもの (an entity of a material system which is uniform in chemical composition and physical state) とされ (IUPAC gold book, 2025), 一般的な物理化学の教科書も概ねこの定義になっている。ところが熱力学の教科書になると、系がマクロに見て均一な平衡状態にあるとき、その系は単一の相にある、という表現になり、「系」や「平衡状態」といった概念の理解が前提条件として必要となる。

平衡状態という概念に関連して、混乱を生みやすい概念に「安定相」と「準安定相」がある。これらの違いはしばしば図1に示すようなエネルギーランドスケープで説明される。すなわち「安定相」とはある温度圧力において(ギブス)自由エネルギーが最小となる状態で、「準安定相」とは最小ではないものの極小となる状態とされる。いずれも自由エネルギーの状態変数に対する傾きが0でかつ下に凸の形状となっており、一定の擾乱に対して元の状態に戻ってくるという意味で安定である。一方、非平衡状態はこの傾きが非ゼロの状態に対応し、熱流や原子拡散などなんらかの流れを伴い、物理的、化学的な性質が不可逆的に変化する。ちなみに熱力学では、非平衡状態に対して「ガラス」という言葉を割り当てているが(関集三, 1972), 業界によっては「液体を急冷凍させたもの」と製法に着目して「ガラス」を定義したり、非結晶状態であるアモルファスの意で使われたりすることも多く注意が必要である。

エネルギーランドスケープによる説明は直観的でわかりやすいものの、有名な田崎の教科書「熱力学 現代的な視点

から」では、このエネルギーランドスケープの考え方について「「自由エネルギー」の定義は何か、横軸は何を表しているかなどをまじめに考えた議論は、少なくとも著者の知る限り、存在しない」と批判しており、過飽和溶液や過冷却の液体など準安定状態と呼ばれているものは真の平衡状態ではない、としている(田崎晴明, 2000)。同様に、準安定状態は本質的には非平衡であるという意見はある程度浸透しているようで、さらに一步進んで準安定状態は相ではないのではないかという指摘も多い。

一方で、Callenの「熱力学および統計物理学入門」によれば、「実際には、真の完全な平衡状態にある系は減多に存在しない」とした上で、「ある系において、自発的に起こり得るあらゆる過程がすべて終了し、状態が比較的少数の変数で記述できるなら、系は準安定平衡状態にあるとみなせる。熱力学の応用においては、このような一種の制限付きの平衡状態を考えれば十分である。(中略)系の性質が熱力学の理論と矛盾しないならば、その系は実質上平衡状態にある。」と、実際の観点から準安定状態を(制限付きと断ってはいるものの)平衡状態と積極的に認めている(Callen, 1998)。そもそも温度や圧力といった状態変数は、厳密には平衡状態のもとでないと定義できないにも関わらず、実際には急冷や急圧縮など明瞭に非平衡状態と言えるものにまで拡張して用いられていることも多い。氷多形の問題で後述するように、どこまで平衡状態の定義を緩めてよいのかというジレンマは生じるものの、真の完全な平衡状態しか相と認められないのであれば、現実には相と呼べるものはほとんどないことになってしまう。

また、結晶の定義でも同様の問題があったが、相を定義するにあたっては、どのくらいの大きさの空間領域にわたって均質な状態であれば、それを単一の相と呼ぶことができるのか、言い換えれば、どの程度の大きさからマクロと言えるのが極めて重要である。仮にある系に一つの水分子しかなければ、それは気相とも液相とも固相とも言えず、当然ながら相転移も存在しない。この点に関して、若林の「構造物性物理とX線回折」では、「筆者の語感では、いくら基準を緩くしても100 Å以上の広がりが必要であろうと感じる。これは普通の実験室のX線回折計や中性子散乱実験で装置分解能と同程度に細いピークが出る、という基準である。」という結晶の定義に近い方法で、相とみなせる空間的広がりについて言及されている(若林祐助, 2017)。分子動力学シミュレーションによれば、クラスターサイズ(単位胞の繰り返し数)が50を超えるあたりから相転移に伴う比熱の異常が徐々に明瞭になることが示されており(Okamoto et al., 2015), “いくら基準を緩くしても100 Å以上”

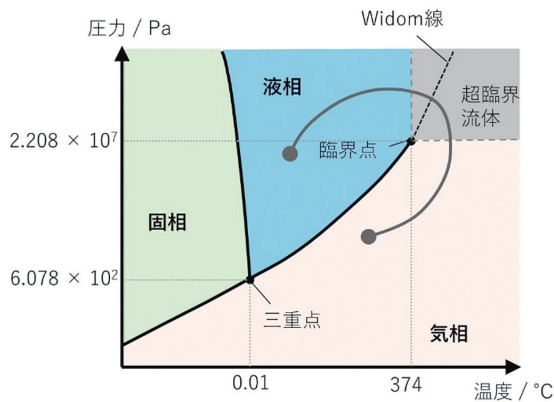


図2：水の状態図。

という文言は熱力学関数の不連続が生じ始めるスケール、すなわち相転移が観察されるスケールという点からもサポートされるように思われる。しかしながら、熱力学関数の不連続はクラスターサイズに対して連続的に明瞭になっていくのであり、ある特定のクラスターサイズに閾値のようなものがあるわけではない。やはり結晶の定義のように回折ピークの幅など、実験によって観察できるもので一応の便宜的な基準を設定せざるを得ないのだろうが、例えば高密度アモルファス氷のように対象が結晶でないものについては、この一応の基準すら適用外となる。

相転移を考える際に、事態をさらにややこしくしているのが臨界点の存在である。図2に示す水の状態図では、気相と液相の間は、臨界点を迂回すれば相転移することなく連続的に移り変わることができる。この事実から、Kivelsonらの「Statistical Mechanics of Phases and Phase Transitions」では、“In this sense, the two are really part of the same fluid phase!”という記載がある (Kivelson et al., 2024)。臨界点以上では気相と液相が区別できず一つの流体相として扱うべきであるという主張はどの教科書にも載っているが、近年、この主張に意を唱える論文がWoodcockによって発表された (Woodcock, 2013)。比較的詳しい日本語の解説が最近白井によって展開されているので (白井光雲, 2025)、ここでは結論のみを述べるが、臨界温度 $T_c$ や臨界圧力 $P_c$ は存在するものの、臨界体積 $V_c$ は存在しない、というものである。すなわち $T_c$ や $P_c$ においても液相と気相の体積の間には有意な差があり、臨界点以上においてもその差は消えずに残るらしい。従来から、気相と液相の相境界線の臨界点以上への外挿線はWidom線として知られており、密度や比熱などの熱力学関数が急激に変化することは広く知られている。しかしWidom線で体積に不連続があるという主張は、これまでの教科書の内容を覆すようなインパクト

があり、にわかには信じがたい。あくまで筆者の素人の雑感であるが、考えるスケールの問題がここでも生じているように思われる。WoodcockはWidom線上においてもミクロに見れば液相と気相は不連続に混在しているという考えのようだが、どこまでミクロなスケールまで熱力学を適用してよいかで議論が分かれるところだろう。

臨界点が存在する場合、相をどうとらえるかについては、LandauとLifshitzの「統計物理学」に以下のような記述がある (ランダウ-リフシッツ, 1980)。やや長いが、重要な観点なのでここに引用する。

“物質のすべての二つの状態の間に臨界点が存在するならば、2相に分離するようなことが決して起こらないような連続的転移をおこなわせることができる。——そのためには、臨界点を迂回し、かつ平衡曲線とはいかなる点でも交わらないような曲線に沿って、状態を変えてゆけばよい。この意味では、臨界点が存在する場合には、相異なる相という概念そのものが条件つきとなり、したがってどんなばあいにも、どのような状態があるひとつの相で、どのような状態が他の相かを指摘することは不可能となる。厳密に言えば、二つの相についてうんぬんすることができるのは、両者が互いに接触しながら同時に存在するばあい、すなわち、平衡曲線上にあるばあいに限られているのである。”

気相と液相という二つの相として認識できるのは、平衡曲線上にある場合に限られる、ということは、気相や液相という状態そのものが相転移の存在によってはじめて認識されることを意味する。したがって、相転移をどう定義するかが極めて重要である。清水の「熱力学の基礎」では、相転移を以下のようにかなり慎重に定義している。

“単一の相にある平衡状態から出発して、エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \dots$ で張られる熱力学的状態空間の中のひとつの道筋に沿って状態を変化させてゆき、最後まで単一の相であったとする。このとき、最初と最後の状態が同じ相でなかったら (すなわち、完全な熱力学関数のいづれかが解析的でない領域が途中にあったら)、相転移したという。”

すなわち相転移を検出するには熱力学関数の不連続を観察すればよいことになるが、残念ながらこれも実験測定上の限界から一筋縄ではいかない。どんなに精密な実験でも必ず測定誤差が存在するため、測定された熱力学関数が連続か不連続かを判断することは厳密な意味では不可能なのである。しかしながら、唯一、熱力学関数の不連続を対称性の不連続によって証明することは可能である。ランダウ理論によれば、異なる対称性を持つ二つの相の熱力学関数は解析的につながることができない。このことは、以下の

ようにLandauとLifshitzの教科書に、より簡単な表現で書かれている。

“液体と固体（結晶）、あるいは同一物質の異なった結晶形のような相は、相互の間に質的な相違がある。というのは、それらは内部の対称性の点で区別されるからである。対称の特性（要素）については、あきらかに、すべてそれが在るか、あるいは無いのか、ということはいえるだけである。対称の特性は、一度に、飛躍的に現れたり消えたりすることがあるだけであって、徐々に現れたり消えたりするものではない。物体はそれぞれの状態において何らかの対称性を具えているであろうから、ある物体が2相のうちどちらに属するかはいつでも指摘することができる。したがって、このような相にとっては臨界点は存在しえない。そして平衡曲線は無限遠に去るか、それとも別の相間の平衡曲線と交わってそこで終わるかするよりほかはない。”

したがって、結晶学的にある相の対称性が変化することをとらえることができれば、熱力学関数の不連続をとらえたことになり、すなわち相転移をとらえたことになる。結晶の対称性の変化は回折ピークの出現、消滅、分離等によってとらえることが可能であるが、回折実験に伴う誤差の範囲を超えて観察することができれば、という条件付きとなる。やはり実験や観察によって言葉を定義しようとすれば、それはどこまで行っても測定誤差との闘いになる。

本章の最後に、清水の「熱力学の基礎」から言葉の定義に関して含蓄ある一節を紹介したい。

“物理学では、用語は完全に統一されているわけではない。統一する必要もないし、統一してしまうとかえって不便な点も少なくないからである。言葉の定義は、そのとき読んでいる文献に合わせて臨機応変に使い分けるものであり、普遍的な定義などないのである。”

清水の「熱力学の基礎」では、ミクロとマクロの違いと物理の基礎的な理論には扱える適当なスケールの範囲があること、平衡状態の熱力学ではマクロな系のみが適用範囲であること、ミクロとマクロの境界領域は非平衡状態の熱力学や統計物理学の範疇であることなど、注意深い導入が展開されている。普遍的な言葉の定義などない、という主張とは裏腹に（だからこそ）一つ一つの言葉が丁寧に定義されており、物理における言葉に対する強いこだわりを感じる。たしかに、「相」という言葉一つとっても、教科書レベルですらこれだけ定義に幅があるものを、あらゆる分野で共通に使えるように統一するのは無理があるだろう。しかし、少なくとも氷の多形の問題を論じる場合には、研究者の間である程度結晶や相に対する概念を共通にする必要があることは論を待たないと思う。

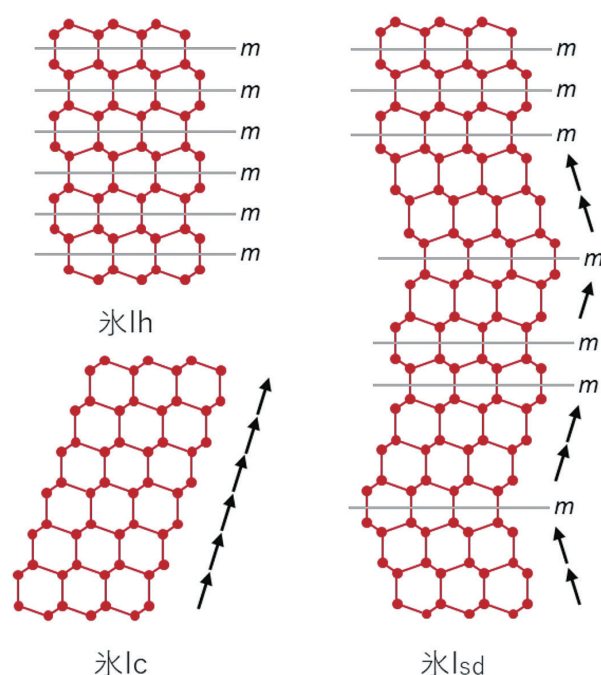


図3：氷Ih, Ic, Isdの構造の模式図。赤丸は酸素を表し、水素結合を赤線で表している。氷Ihは酸素が作る層が鏡映(m)操作で積層するのにに対し、氷Icは並進操作(矢印)で積層する。氷Isdは鏡映操作と並進操作が混じりあっている。

## 4. 相転移の判別が困難な例

新たな氷の多形を同定するには結晶学的・熱力学的な観察、特に対称性の変化や熱力学関数の測定による相転移の検出を目指すことになるが、実験的に相転移を検出することが困難な例が多数存在する。本節ではその具体例を挙げながら、最近の氷多形研究の現状を整理してみたい。

### 4.1 氷Iとその秩序相

#### 4.1.1 氷Ih, Ic, Isd

氷多形におけるローマ数字問題を考えるうえで、まず頭を悩ませるのが氷Iである。氷Iには、六方晶系のIh、立方晶系のIc、積層不整を含むIsdが知られており（図3）、さらに氷Isdの中でもIhとIcに対応する積層成分の量を示す目的で、Ihの成分の比が小さい順から $Ic \rightarrow I_{ch}^{sd} \rightarrow I_{ch}^{sd} \rightarrow I_{ch}^{sd} \rightarrow Ih$ とする表記も提案されている（Johari and Andersson, 2015）。まず各種添え字で示されているものが、それぞれ結晶なのか、そして相なのか、という観点から見直してみたい。あらかじめ注意を喚起すると、氷Iについて、それぞれの添え字の意味はあくまで構造の特徴を示したものであって、相としての同一性を示しているものではない。

まず、氷Ihについて考えよう。氷Ih中の水素の占有率は0.5で空間的に無秩序状態にあるため、厳密には3次元の周期性を持たないにも関わらず、平均構造として単位胞を定義することができ、明瞭な回折ピークも示す。そして大気圧で0°C以下では、どの氷の構造よりも小さな自由エネルギーを持つ。この意味で、氷Ihについては疑いなく結晶であり、安定平衡状態にある相でもある。

次に氷Icである。氷Icは1943年のKönigによる発見が最初と言われているが、König以前にも急速に冷却した水中には、氷Ihとは異なる回折ピークを示すことは知られていたようである (e.g., Burton and Oliver, 1935)。その後、しばらく氷Icは実際に存在する準安定相として信じられていたようだが (Finney, 2015)、様々な方法で合成された氷Icと言われているものが、すべからず積層不整していることが明らかになると、積層不整していない完全な氷Icの存在自体が次第に疑われはじめた (Malkin et al., 2015)。そんな中、我々を含む2つの研究グループが、水素ハイドレートからの脱水素という方法で、積層不整を含まない<sup>2</sup>氷Icの合成に成功した (del Rosso et al., 2020; Komatsu et al., 2020)。

注目すべきは、2つの研究グループで氷Icの分解温度が大きく異なっていることである。del RossoらはC<sub>0</sub>という水素ハイドレートを低温下で回収し、真空中で昇温することによって氷Icを得ているが、180 K程度から相転移が始まり徐々に氷Ihの成分が増え始めている。一方、我々はC<sub>2</sub>という氷Icと同型の水素結合ネットワークを持つ水素ハイドレートを出発物質とし、100 Kで脱圧することで、アモルファス様の構造を経て氷Icを得た。このようにして合成された氷Icは240 K程度までは氷Ihになることなく存在していた。おそらくdel Rossoらの氷Icと我々の氷Icとでは、積層の滑りの起点となる転位濃度に差があったのではないかと予想している。問題は、水素ハイドレートからの脱水素によって得られた氷Icが準安定平衡相なのか、非平衡で過渡的な状態なのか、ということである。氷Icは、少なくとも180 K程度までは温度変化に対して可逆的な熱膨張・収縮をすることが分かっているため、一定の擾乱に対して安定とみなすことができるだろう。その意味で、氷Icは180 K程度までは準安定平衡相で、かつ結晶である。したがって、本来であれば異なるローマ数字が割り当てられるべきなのかもしれないが、すでに氷Icという名称は長らく使われて定着してしまっている。また氷Icは、氷Ihと積層の違いに

よってのみ区別できるという点からも、氷多形命名基準の一つの例外として氷Iの一種として扱うべきかもしれない。仮に、今後より長周期の多型 (polytype) が出現した場合でも、例えば氷I<sub>15R</sub> (15Rは多型の積層タイプを示すラムスデル記号の一例) などのように氷Iというローマ数字は残すべきではないかと筆者は考えている。

一方で、氷Isdについては、昇温過程においては氷Ihの成分が増える方向にのみ、不可逆的に転移が進むことがわかっており (Hansen et al., 2008)、非平衡状態であることが伺える。また、氷IhやIcと異なり平均構造としても3次元の周期性は持たない。また、積層欠陥の濃度が高いものについては、回折パターンも積層方向に垂直な方向には著しくブロードになる。しかしながら、積層面内の周期性に起因する回折ピークはシャープなまま残るため、強いて言うなら低次元の結晶と言えるかもしれない。まとめると、 $I_{c(h)}^{sd}$ ,  $I_{ch}^{sd}$ ,  $I_{c(h)}^{sd}$  のような表記は、結晶の一種ではあるかもしれないが、それぞれ明瞭な相転移なしに連続的に推移することができ、かつ非平衡で過渡的な状態を示しているという意味で、それぞれが異なる相とは言えず、単に積層成分の量比を示したものの、ととらえるべきである。さらに、氷Ih, Ic, Isdを含めた総称として氷Iと呼ばれることがあるが、氷I自体は個別の相ではないことにも注意が必要である。

#### 4.1.2 氷XIh, XIc, (XIIsd)

氷Ihの水分子の配向秩序化の兆候がはじめて実験的に報告されたのは、1972年のKawadaによる誘電率測定の結果と思われる (Kawada, 1972)。KawadaはKOH (0.101 N) をドープした氷試料の誘電率を測定し、70 K付近で誘電率の急激な低下をとらえ、この原因が水分子の配向秩序化によるものであらうと考察した。その後、1982年にTajimaらによって測定されたKOH (0.1 N) をドープした氷試料の比熱は、72 Kでシャープな立ち上がりを示しており、この比熱異常は水分子の配向の秩序状態から無秩序状態への一次相転移によるものであることが明らかになった (Tajima et al., 1982)。さらにその後、Leadbetterらによって粉末中性子回折実験が行われ、Cmc2<sub>1</sub>の空間群を持つ秩序構造モデル (このモデルはKambやMinagawa (Kamb, 1973; Minagawa, 1983) によって予想されていた) で構造解析された (Leadbetter et al., 1985)。氷Ihの秩序相は、その後氷XI (あるいは氷Icの秩序相である氷XIcと区別する場合には氷

<sup>2</sup> ここで積層不整 (stacking disorder) と積層欠陥 (stacking fault) という二つの用語の違いを明確にしておきたい。積層がずれている箇所の一つ一つを積層欠陥といい、回折実験によって実験的に観察できるほど積層欠陥が多数含まれた状態を積層不整とここでは呼んでいる。我々の合成した氷Icにおいても、回折実験ではわからない程度の微量の積層欠陥は含まれていると考えられる。

XIh)と呼ばれるようになるが、ここで氷XIがローマ数字を付与されるに値する相かどうかを改めて考察してみたい。

実験的な観察結果として、氷XIと氷Ihの間には、誘電率や比熱の飛びに代表される明瞭な相転移が見られており、さらに、中性子回折から、氷Ihと氷XIでは空間群が異なっていることも分かっている。したがって、氷XIを氷Ihとは異なる相として別のローマ数字をつけることは問題がなさそうに見えるが、以下に述べるように実はいくつか懸念も残っている。

まず、これまでに得られた氷XIと呼ばれているものは、全て部分秩序状態であり、完全な秩序相ではない。相転移温度の72 K ( $D_2O$ では76 K) 以下でアニーリングすると、徐々に秩序化が進行していく (例えばFukazawa et al., 2002)。その意味で、これまでに得られた氷XIは観察できるレベルで非平衡状態にあると言える。もしローマ数字を (観察可能な流れが見られないという意味で) 実質的に平衡相と言えるものに限定するのならば氷XIにローマ数字を付与するかどうかは議論の余地がある。一方で、結晶学的な対称性が氷Ihとは異なるという事実は、それだけで氷XIが相となりうるという要件を満たしていると考えられることも可能だろう。また、長いアニーリング時間を経れば実質的な平衡状態へと向かうということが期待され、かつ期待される平衡状態と現在の状態の対称性が変わらない場合は、現時点で非平衡状態であっても異なるローマ数字を付与することが適当であるように思われる。

結晶学的な対称性が熱力学的な平衡・非平衡の違いよりも、明瞭な分別基準になりうるとするならば、その空間群は非常に重要な意味を持つ。氷Ihの秩序構造としては、氷XIと同じ単位胞に8つの水分子を含むセルでは16通り考えられる。最近Yamazakiらは、透過型電子顕微鏡内で様々な気圧で氷を生成し、その電子線回折像を得たところ、 $Cmc2_1$ の空間群では消滅則となる回折ピークの存在を報告している (Yamazaki et al., 2024)。さらに水素の秩序構造によるとみられる回折ピークは120-150 Kで観察されており、従来から報告されている誘電率や比熱の異常、中性子回折ピークの消滅が見られる72 Kよりもかなり高温である。この現象に関連して、Arakawaらは、一度氷XIになった氷は、相転移温度を超えてもミクロな秩序構造が残っており、それが少なくとも150 K程度までは残ることを報告している (Arakawa et al., 2011)。さらにSugimotoらは、和周波発生分光法を用いて、白金基盤上にヘテロエピタキシャルに成長した氷薄膜について、175 K程度までは強誘電的な秩序構造が見られることを明らかにしている (Sugimoto et al., 2016)。これらの結果から、バルクの氷の秩序構造と局所

的な秩序構造には乱れ始める温度に違いがあることが示唆される。

電子線回折による氷の観察は、氷Ic (おそらくIsd) に対しても行われており、無秩序構造では見られない回折ピークの存在も複数報告されている (Kobayashi and Yasuda, 2012; Kouchi et al., 2021; Yamazaki et al., 2024)。また氷Ic (おそらくIsd) の秩序化については、赤外吸収分光からも示唆されている (Geiger et al., 2014)。しかし、このような電子線回折や赤外吸収によって観察された秩序化したドメインは、相として認識できるほどの空間的広がりを持っていない可能性がある。もしこれらの秩序構造が局所的であるならば、それらを別の相としてローマ数字を付与することは適当ではないと思われる。

## 4.2 氷IVとその秩序相

氷IVは、1900年のTammanの氷II, IIIの報告時からその存在が示唆されていた多形であり (Tamman, 1900)、1912年のBridgmanによる氷V, VIの報告時には、氷IVが発見されたためのIVは空番になっていた (Bridgman, 1912)。しかし、氷IVは通常の温度圧力パスでは滅多に出現しない準安定相であったために、その存在が確実なものとして報告されたのは氷IVが空番となってから23年後のことであった (Bridgman, 1935)。現代的な視点で言えば、氷IVの命名は実験の実証が得られた時点でなされるべきであったが、過去にさかのぼって訂正することができない、という点はローマ数字という逐次的な命名法の欠点でもあろう。

氷IVは、氷XVIIIやXXといった超高压下で存在する氷や、氷XVI, XVIIのようにガスハイドレートからの脱ガスによって生成された氷を除けば、氷多形の中で唯一、対応する秩序相が発見されていない。氷IVの水素秩序相を探索する試みは、Salzmannらのグループによって、ラマン分光法 (Salzmann et al., 2003)、示差走査熱量測定 (DSC) (Salzmann et al., 2011; Shephard et al., 2017)、および粉末X線回折法 (Rosu-Finsen and Salzmann, 2022) といった測定手法を用いて行われてきた。彼らは高密度アモルファス氷 (HDA) を加熱して氷IVを生成し、それを液体窒素温度まで急冷したのち、常圧に回収し各種測定を実施した。この過程で得られた回収試料のDSC測定の結果によれば、HClをドープした氷IV試料では、常圧下における昇温過程で約120 K付近に弱い不可逆的吸熱ピークが観測されたのに対し、非ドープ試料やLiOHドープ試料ではそのようなピークは検出されなかった。また、この吸熱ピークは、高い圧力で試料をアニールした場合により顕著に現れることが確認された。Rosu-FinsenとSalzmannは、その原因として「水素秩序化」「配

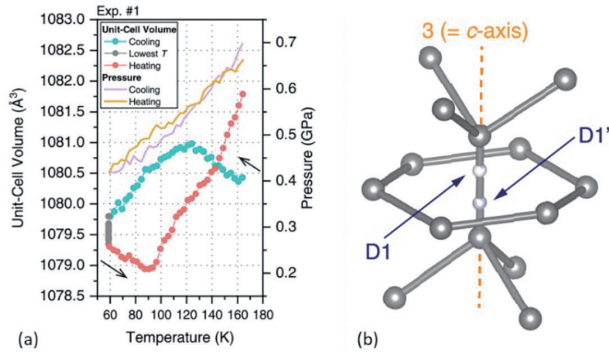


図4：(a) 氷IVの単位胞体積と試料室内圧力の温度変化。(b) 氷IVの結晶構造の一部。単純化のためD1とD1'以外の水素は描いていない。Kobayashi et al., 2023より一部改訂。

向ガラス転移」「格子歪みの解放」という三つの可能性を挙げて議論している (Rosu-Finsen and Salzmann, 2022) が、その原因の特定には至っていない。

最近、Kobayashiら我々の実験グループでは、DCIをドーブしたD<sub>2</sub>O試料から氷IVを生成し、その場粉末中性子回折実験によって低温高压下でごく弱い水素秩序化の兆候をとらえた (Kobayashi et al., 2023)。あまりよく知られていない事実であるが、実は飛行時間法を用いた粉末中性子回折実験では、一般的な角度分散型X線回折よりも比較的容易に高精度・高確度なセルパラメーターが得られる (小松一生, 2009)。この特徴を活かして、我々は0.2-0.6 GPaで温度を変えながらその場中性子回折実験を行い、約120 Kにおいて水素秩序化によるものと思われるわずかなセルパラメーターの変化をとらえることに成功している (図4 (a))。さらに、58 K, 0.42 GPaで得られた中性子回折パターンを氷IVの空間群 $R\bar{3}c$ の部分群である $R3c$ モデルを用いてリートベルト解析すると、D1サイト (図4 (b)) の占有率が0.356 (5) となり、わずかに0.5からずれていることが分かった。しかし、 $R\bar{3}c$ と $R3c$ では消滅則に違いはなく、占有率のわずかなずれのみでは対称性の違いは明瞭とは言えない。さらに、セルパラメーターの温度変化は不連続と言えるほどには明瞭ではなく、加えて昇温過程と冷却過程で通常とは逆のヒステリシスも観察されており (図4 (a)) その原因も不明なままである。したがって、氷IVのわずかに水素秩序化したと思われる状態は、その同一性を主張できるほどの観察結果が得られているとは言い難く、我々は現段階では、この状態について新たなローマ数字を付与することは躊躇している。

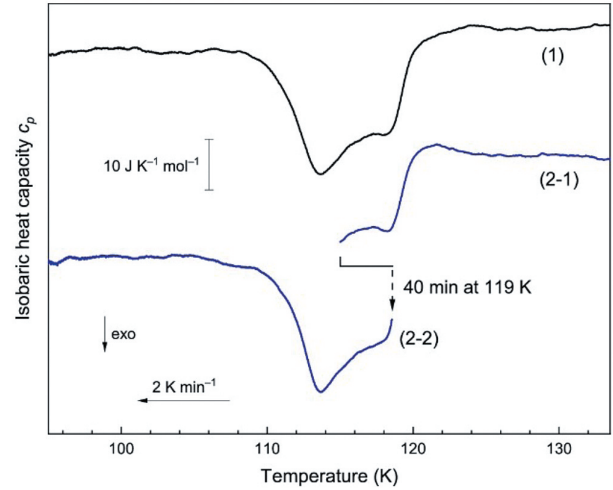


図5：0.01 M HClをドーブした氷V/XIIIのDSC曲線 (冷却速度 2 K/min)。(1) 134 Kから93 Kまで連続的に冷却した場合。(2-1) 134 Kから115 Kまで冷却した後、119 Kで40分間アニーリングした場合、続いて (2-2) 119 Kから93 Kまで冷却した場合。Yamashita and Loerting, 2024よりCC-BY 4.0ライセンスのもとで転載。

#### 4.3 氷V-XIIIとその中間状態

氷Vは、およそ0.35-0.6 GPaに安定領域を持つ無秩序相で、氷XIIIはその対応する秩序相である。Lobbanらは様々な温度压力下で氷Vの中性子回折実験を行ったが、いずれの温度压力条件下においても氷Vは多かれ少なかれ秩序化しており、完全な無秩序相ではないことが明らかとなっている (Lobban et al., 2000)。酸素の副格子のみを考えると、氷Vは氷多形の中で最も対称性が低く、水素結合上にある2つの水素サイトが結晶学的に非等価であるため、周囲のポテンシャルによってどちらかのサイトがより有利になりやすいのだろう。Salzmannらは、HCl (またはDCI) をドーブした試料に対し中性子回折実験を行い、概ね完全に秩序化した氷Vの秩序相を見出し、これを氷XIIIと宣言した。したがって、氷V-XIII転移は、部分秩序相—秩序相間の相転移ということになりそうだ。

最近、YamashitaとLoertingは、回収試料のDSC測定により氷VとXIIIの間に中間状態が存在しうることを指摘した (Yamashita and Loerting, 2024)。氷Vから氷XIIIへの相転移において、DSCカーブには2つの発熱ピークが確認され (図5)、秩序化の過程で何等かの中間状態を経ることが示唆された。さらに相転移の途中で40分間のアニーリングを得た後でも、アニーリングしなかったものと変わらない発熱ピークが観察されたことから、この中間状態は熱力学的な平衡状態にあると彼らは主張している。氷Vの対称性の低さを考えると、水素結合ネットワーク全体が同時に秩序

化するのではなく、いくつかの秩序化しやすい部分ネットワークが先行して秩序化する可能性は十分に考えられよう。そして、そのような部分秩序構造が実質的に平衡状態にあるという主張も実験結果からサポートされているように見える。しかし、もしこの中間状態の対称性が氷Vや氷XIIIのいずれかと同じであれば、氷Vと中間状態あるいは氷XIIIと中間状態は平衡状態を保ちながら連続的に変化することが可能となり、その場合は必ずしも中間状態を氷VあるいはXIIIと異なる相とはみなすことができない。中間状態の中性子回折実験の結果が待たれる。

#### 4.4 氷VI-XV-XIX

氷XVおよび氷XIXは、水素無秩序相氷VIの秩序相である。一つの無秩序相に対し複数の秩序相が見つかった初めての例となった。これら3つの相の研究史については既報の解説記事 (Komatsu, 2022; 山根峻, 2021; 小松一生, 2020; 小松一生ら, 2017) に詳しいので、ここでは命名問題に関することのみ簡単に補足したい。

氷VIに対応する完全な秩序相はこれまで発見されておらず、氷XV, XIXはいずれも部分秩序状態である。部分秩序状態にある他の氷多形と同様に、この部分秩序状態が完全な秩序状態に移行する過渡的な非平衡状態なのか、あるいは実質的な平衡状態として部分秩序状態となっているのかは不明のままである。筆者らは2016年に、氷XVにおいては、複数の秩序ドメインがほぼ同等のエネルギーを持つことを示し、100 K程度の温度ではこれら複数のドメインが混合しているほうが、単一のドメインのみが存在するよりも有利であることを示した (Komatsu et al., 2016)。当初は私も、氷多形のローマ数字に対して現在ほど深く考えていたわけではなく、氷XV以外の秩序状態が将来見つかった場合には $\beta$ -XVや氷XV ( $Pmmn$ ) のように、新しいローマ数字は付けず、ギリシャ文字で区別したり、氷XVに空間群などの補佐的な情報を付けたほうがよいのではないかと考えていた (小松一生ら, 2017)。しかし、このような呼び名では、真に存在が確認された結晶相であるかどうか疑わしいという指摘があり、認識を改めることになった。実際、Gasserらが初めて、氷XIXの兆候を見つけた際には、 $\beta$ -XVと呼ばれていたが (Gasser et al., 2018)、この呼び名は発見された新相と思われるものが真に新しい結晶相かは未確定であることを暗に示していた。その後、中性子回折によって氷XVとは異なる対称性を持つことが明らかになった時点で、晴れて氷XIXという新しいローマ数字が付与されることになった (Gasser et al., 2021a; Yamane et al., 2021)。とはいうものの、氷XVおよび氷XIXの空間群は未だに明瞭

には分かっておらず、重要な未解決問題の一つである。

Gasserらは、低温下で常圧に回収した氷XIXが昇温とともに氷XVに相転移する過程で、過渡的な無秩序状態である氷VI<sup>\*</sup>が現れることを示した (Gasser et al., 2021b)。異なる秩序状態間を遷移するときに、一時的に無秩序状態が出現するのは、自然な現象に思える。氷VI<sup>\*</sup>は常圧下では不可逆的に氷XVに移行することが分かっているが、逆に氷XVが高压下で氷VI<sup>\*</sup>を経て氷XIXに移行するかは明らかになってない。いずれのケースでも氷VI<sup>\*</sup>は非平衡不安定状態にあると思われ、対称性も氷VIと違いが見られないことから、氷VI<sup>\*</sup>に対し新たなローマ数字が付与されることはないだろう。

#### 4.5 氷VII-VIII-X

氷VIIは室温で2-80 GPaもの広い圧力領域で安定な無秩序相である。氷VII中の酸素の副格子は体心立方格子をとり、一見すると単純な結晶構造である。氷VIIIは氷VIIに対応する秩序相であり、水素の副格子の秩序化に伴って立方晶系から正方晶系に対称性が落ちる。氷Xは、氷VIIや氷VIIIと同じ水素結合ネットワークを持つが、水素結合上の水素が酸素—酸素間の中心に来るいわゆる水素結合が対称化した状態にある。

水素結合の対称化の概念が最初に示されたのは、おそらくKambとDavisが1964年に発表した氷VIIの結晶構造に関する論文 (Kamb and Davis, 1964) と思われる。実験的には、GoncharovらやAokiらによる赤外分光法による研究が最初であり (Aoki et al., 1996; Goncharov et al., 1996)、氷VII中の水素結合が室温で対称化する圧力はH<sub>2</sub>Oで60 GPa、D<sub>2</sub>Oで70 GPa程度とされてきた。しかし近年報告された、X線回折、Raman散乱分光法、核磁気共鳴等の研究 (Grande et al., 2022; Méndez et al., 2021; Meier et al., 2018) では、水素結合の対称化圧力は20-75 GPaの範囲で大きくばらついていた。最近、筆者らは、氷の粉末中性子回折実験を100 GPaを超える圧力まで実施し、水素の分布が80 GPa程度で二極大から一極大へと変化する様子を直接とらえることに成功した (図6, Komatsu et al., 2024)。当然、この対称化圧力にも測定に伴う誤差があるが、少なくとも最近の研究で主張されていたような20 GPa程度での対称化は考えにくいことが明らかとなった。

この超高压中性子回折実験によって、一応の水素分布の圧力変化は明らかとなったが、この水素結合の対称化が相転移と呼べるかどうかは、また別の問題である。なぜなら、氷VIIとXは同じ空間群 $Pn\bar{3}m$ を持ち、さらに水素が熱的ホッピングや量子トンネリングによりダイナミックに無

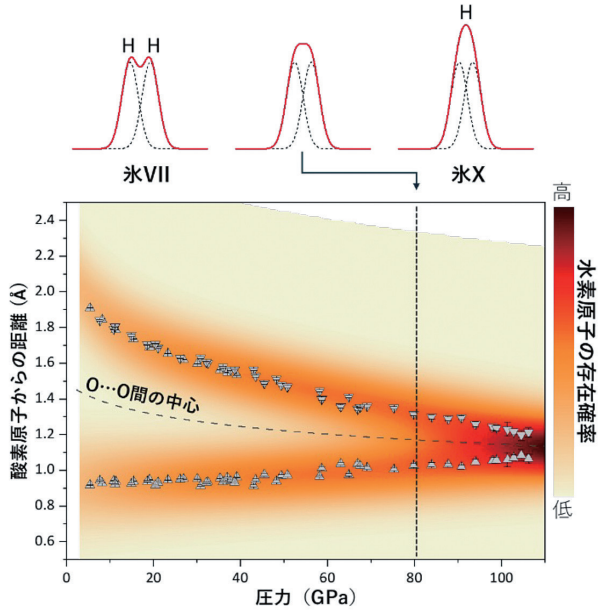


図6：中性子回折実験から明らかになった氷VII-Xにおける水素原子分布の圧力変化。Komatsu et al., 2024より改訂。

秩序状態になった氷VII'や水素の時間空間平均としての位置分布が水素結合と平行に広がった氷X'など、氷VIIと氷Xの間にいくつかの中間的な状態が考えられるからである(小松一生, 2023)。ちなみに筆者らが中性子回折で明らかにした二極大から一極大への変化は、氷VII'からX'への変化と考えられる。氷VII → VII' → X' → Xへの遷移において、これまでのところ体積や体積弾性率など熱力学的関数に明瞭な不連続は観察されていない。一方で、15 GPa程度の圧力で、X線回折パターンにおける110ピークが顕著にブロードニングあるいは分裂する兆候があることがSomayazuluらによって指摘されており(Somayazulu et al., 2008)、さらにGrandeらはこの分裂が正方晶系への対称性の低下によるものであるとして、氷VIIIと命名した。110のブロードニングは筆者らが観察した中性子回折パターンにおいても同様に見られたが、ピークの半値幅は試料室の形状やRunごとに大きくばらつくことを明らかにし、このブロードニングが異方的な応力による格子歪として説明できることを明らかにした(Komatsu et al., 2024)。現時点では、氷VIIIが氷VIIと異なる結晶相であるという強い証拠はないが、氷VIIIが正方晶系であることを考えると、氷VIIをミクロに見れば正方晶系のドメインから構成されている、と考えることも不自然ではない。つい最近、FukuiとIitakaはIba2の空間群を持つ強誘電氷が反強誘電的な配置を持つ氷VIII(空間群 $I4_1/amd$ )に近いエンタルピーを持ちうることを第一原理計算から示している(Fukui and Iitaka, 2025)。エンタ

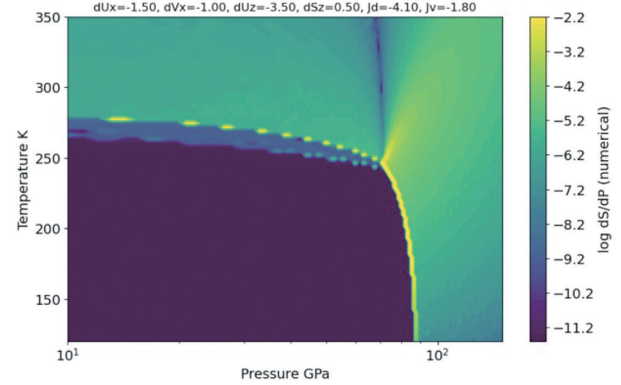


図7：モデル計算から得られた熱力学関数( $dS/dP$ )の温度圧力プロット。実験から得られた相図に類似するようにパラメータが調整されている(詳細はAckland et al., 2025を参照)。左下の濃い青色の領域が氷VIIIに対応し、氷VIIとXの相境界はこの氷VIIIの安定領域内にある臨界点で終わっている。氷VII-X境界の延長が黄色の線または青色の線に沿う可能性がある。Ackland et al., 2025よりCC-BY 4.0ライセンスのもとで転載。

ルピーの小さい複数のドメインが氷VII中に共存することは可能であろう。しかし、このようなドメインが相として認識できるほどの空間的広がりを持つかどうかは未解決な問題である。

氷VIIから氷Xへの段階的遷移が相転移と呼べるかどうか疑わしい一方、氷VIIIから氷Xへの転移は空間群が異なるため確実に相転移と言える。最近、Acklandらは、氷VIIIの安定領域内に準安定な氷VIIと氷Xとの相境界の端点、すなわち臨界点が存在することを熱力学的なモデル計算から示した(図7)。この臨界点は室温以下にあると想定されるため、室温での加圧に伴う体積や体積弾性率には不連続は存在しないことになる。実験的には、体積弾性率にわずかな極小値が存在するかもしれない(例えばMéndez et al., 2021)が、これもWidom線上での(急激ではあるが)連続的な変化ととらえると辻褄は合っているように思える。今後、氷VII-X臨界点仮説を検証する作業が進むことを期待したい。

#### 4.6 氷XVIII, XX, プラスチック氷

氷VII, VIII, Xはいずれも酸素の副格子が体心格子をとる構造で、これは水素結合の四面体配置を保ちつつ高密度になりうる。しかし、体心格子自体是最密充填構造ではないので、さらに高い圧力では面心立方格子(fcc)や六方最密充填構造(hcp)となることがかなり古くから予想されていた(例えばKamb and Davis, 1964)。fccをとる氷(氷XVIII)が発見されたのは、2019年のことで、最初はレーザー衝撃圧縮による高温高压発生法が用いられた(Millot et al., 2019)。その後、Prakapenkaらによって、ダイヤモンドアンビル

|                                                | Local Snapshot | Space-ave. Snapshot | Local Time-ave. | Space-ave. Time-ave. |
|------------------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| ice VIII                                       |                |                     |                 |                      |
| ice VII (static disorder)                      |                |                     |                 |                      |
| ice VII' (dynamic disorder by thermal hopping) |                |                     |                 |                      |
| ice VII' (delocalization by quantum tunneling) |                |                     |                 |                      |
| ice X (ice X')                                 |                |                     |                 |                      |
| ice X                                          |                |                     |                 |                      |
| bcc plastic ice                                |                |                     |                 |                      |
| bcc super-ionic ice (ice VII')                 |                |                     |                 |                      |
| bcc super-ionic ice (ice VII'')                |                |                     |                 |                      |

図8：氷VIIIおよび各種bcc氷の構造の模式図。Komatsu, 2022および小松一生, 2023より一部改訂。

セルを用いた静的圧縮でも氷XVIIIの存在は確認され、さらに、可視分光測定による吸収係数の結果から20 GPa, 1000Kでbcc氷である氷XXが、また約1500 K以上ではfcc氷である氷XVIIIがそれぞれ超イオン状態となることを主張している (Prakapenka et al., 2021)。

図8に、様々なbcc氷の構造の違いをまとめた。この図では、各氷の状態を、ある特定の水素結合のある瞬間をとらえたもの (local snapshot)、それを空間平均したもの (space-ave. snapshot)、時間平均したもの (local time-ave.), 時間空間平均したもの (space ave., time-ave.) という観点から区別している。氷VIIを圧縮して氷Xになるまで、いくつかの中間的な状態を経ることが提案されているが (詳しくは小松一生, 2023を参照)、前節で議論したようにこれらの状態変化は室温では連続的に推移している可能性が高く、それぞれ異なる相とは言えないだろう。

超イオン氷は、酸素の副格子は周期的対称性を保っているものの、水素は酸素間を比較的自由に動き回る状態と考えられる。そのため非常に高い電気伝導度や反射率を示すと予想され、実際これらの物性測定の結果が超イオン相の

根拠とされている。

氷XVIIIの安定領域については超高温高压条件ということもあり論文ごとに大きな隔たりがあるものの、fccの氷が出現することについては複数の論文で再現されているようである (Forestier et al., 2025; Husband et al., 2024; Weck et al., 2022)。さらに理論的には、hcp氷やfccとhcpとの積層不整氷の出現も予想されている (Cheng et al., 2021)<sup>3</sup>。もし純粋なhcp氷や積層不整した氷の出現が確認された場合には、氷Ih, Ic, Isdの例に習って、氷XVIIIfcc, XVIIIhcp, XVIIIsdのように命名するのが適当と思われる。

氷XVIIIはfccであるため、他の氷とは対称性もトポロジーも異なる。したがって、氷XVIIIが真に超イオン相かどうかには依らず、新たなローマ数字が付与されることには異論はないだろう。しかし、氷XXは酸素の副格子だけ見ると氷VIIやXと同じであり、水素の分布まで観察できるまでは対称性の違いは判別することができない (あるいは水素まで含めても同じ対称性である可能性もある)。氷VIIやXとXXの間には有意な体積の不連続が観察されることも報告されているが (Queyroux et al., 2020)、この体積変

<sup>3</sup> 本稿執筆後に、hcp氷の存在が示唆される実験結果が発表された (Forester et al., 2025, arXiv:2510.24305)。

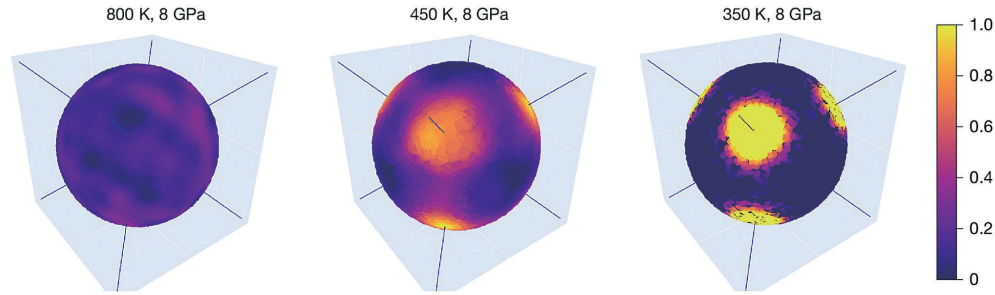


図9: 分子動力学シミュレーションから得られた8 GPaにおける液体(800 K), plastic ice (450 K), 氷VII (350 K)の水素の位置分布. Rescigno et al., 2025より一部抜粋.

化が超イオン相への転移に対応するのかどうかは確定的ではないと思われる。というのは、最近Rescignoらによって報告されたプラスチック氷の存在があるからである(Rescigno et al., 2025)。プラスチック氷もやはり酸素の副格子はbccとなっているが、水分子自体の構造は保ちつつもbccの格子点を重心として頻繁に回転している(図8)。プラスチック氷の場合は、水素はまだ水素結合上に位置しやすいという特徴があるために(図9)、空間群は氷VIIやXと同じ $Pn\bar{3}m$ となると考えられるが、超イオン氷の場合は水素位置は酸素副格子間に広がった状態となることが予想される(図8)。その場合には、超イオン氷の空間群は酸素の副格子のみの対称性である $Im\bar{3}m$ となる(表1)。しかし、水素が局在化した超イオン状態の存在も理論計算から示されており、超イオン氷の対称性は水素の局在状態とリンクしている(Hernandez and Caracas, 2016)。水素が局在化した超イオン氷も氷VII'と呼ばれ、さらに非局在化したものは氷VII''と呼ばれる(図8)。現在氷XXと呼ばれているものが、氷VII'と氷VII''のどちらの状態に対応するのかは明らかになっていない。そもそも、氷VII'に至っては、もはや氷VIIとはかなり異なる平均構造を有すると考えられるため、その平均構造が明らかになった際には、名称を改めた方がよいと筆者は考えている。超イオン氷をめぐる構造と物性、およびそれらと名前をどう結び付けるかは混乱を極めている。

プラスチック氷は氷VIIとの間に約3%の体積の不連続が存在することがRescignoらによって示されているが、体積のデータ点が1点しかなく、今後の再現性の確認が待たれるところである。氷VIIからプラスチック氷への転移においても体積の不連続があるとするに従来、超イオン氷への転移と考えられていた体積変化もプラスチック氷への転移だったのではないかと疑問が生じる。プラスチック氷と超イオン氷では水素の分布まで観察できれば対称性の違

いを見分けられる可能性があるが筆者らを含めいくつかの研究グループで、これらの状態のその場中性子回折による観察が試みられている。

一方、仮に超イオン氷もプラスチック氷と同様の水素位置分布をとっている場合には、両状態の間に対称性の違いはなくなってしまふ。さらに動的無秩序構造あるいは超イオン状態の氷VII'とプラスチック氷も同じ対称性を持つため、氷VII'-プラスチック氷-超イオン氷VII'-超イオン氷VII''の四つの状態をどう区別するのが問題となる。筆者の認識では、氷VII'中の水素のほとんどは水素結合上の水素サイトに位置しており、欠陥が移動することで動的無秩序を実現しているのに対し、プラスチック氷は多くの水分子が回転移動して特定サイトにいる時間が少なくなり、さらに超イオン氷ではもはや個別の水分子が定義できないほど分子間の並進移動も常に生じている状態(図8)と考えている。これら三状態、あるいは水素の局在・非局在の二種類の超イオン状態も含めれば四状態の間で体積の不連続があるかどうか、これらの熱力学的状態を正確に認識する上で重要な実験となるとと思われる。

## 5. 氷の多形に関する新たな命名規則(案)

最後に、新たな氷多形としてローマ数字を付与できる基準について、現時点での筆者の考えを記しておきたい。これはあくまで今後の議論のたたき台として提示するので、国内外で認められた基準というわけではないことに注意されたい。

これまで様々な氷多形の結晶あるいは相としての同一性を議論する中で、結晶の対称性の違いが最も大きな制約となってきたことがわかれると思う。したがって、1) 観察された氷が既存の多形とは異なる対称性であることが結晶学的に示された場合、それだけでローマ数字が付与

される基準を満たすことを提案する。ここで結晶学的に、というのはX線あるいは中性子回折によって結晶の対称性がある程度制約されることを意味する。電子線回折は、X線や中性子に比べると波長が2桁ほど短いため、散乱に寄与する領域が局所的な構造のみを反映している可能性があり、かつ多重散乱が存在するために対称性の制約は必ずしも容易ではないと思われるため、より注意深い観察結果が必要となる。また、Lobbanらが氷XIIを命名した際、ローマ数字の命名基準の中で“少なくとも分光学的な”という文言を入れたのは、当時、赤外吸収分光の他に相転移を示す実験的報告のなかった氷Xを意識してのことと推察する。しかし、分光学的な手法のみでは、対称性の変化や明瞭な熱力学的関数の不連続を確実にとらえることは困難であるため、“少なくとも分光学的な”という文言は取り除いた方がよいと思われる。

次に、氷III-IXや氷VII-プラスチック氷のように、2) 結晶の対称性が同じである場合には、体積や比熱など熱力学的関数の不連続が再現性良く明瞭にとらえられた場合にローマ数字を付与する、という基準を提案する。この基準をクリアするのは容易ではなく、例えば誘電率測定などは、水分子のダイナミクスの情報が感度よく得られるものの、熱力学的関数に関する情報を直接得られるわけではないため、単独では相転移の根拠としては弱い。また、前章で議論したように、氷V-XIIIの中間層はDSCカーブの極小が観察されているものの、不連続というほどには明瞭ではなく、氷VII-プラスチック氷では、体積に不連続があるように見えるが再現性の確認が待たれる。一方、氷III-IXについては、DSCカーブに明瞭なピークが存在することから(Nishibata and Whalley, 1974) 相転移ととらえて問題ないだろう。

結晶や相であることについて、具体的にどのような手法でどのように確認するか細かく規定を定めることは、様々な測定・観察手法が存在する現代においては限界があるだろうし、無理に定めるべきではないと考える。上記の案をたたき台として今後一定の共通認識が生まれることを期待したい。

## 謝辞

本稿の内容は、筆者の研究室および国内外の学会・研究会における数多くの研究者との議論を通じて得た着想をもとにまとめたものである。特に望月建爾博士、松本正和博士、飯高敏晃博士、土屋旬博士、渡邊悠樹博士、服部高典博士、町田真一博士、青木勝敏博士、則竹史哉博

士、山根峻博士、山下恵史朗博士、伊藤颯氏、小林大輝氏、Stefan Klotz博士、Graeme J. Ackland博士、John S. Loveday博士、Andreas Hermann博士、Livia E. Bove博士、Thomas Loerting博士との議論から多くの示唆をいただいた。ここに改めて感謝申し上げる。

## 参考文献

- Brief guides to nomenclature in *IUPAC*, International Union of, Pure and Applied, Chemistry, <https://iupac.org/what-we-do/nomenclature/brief-guides/>
- Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC), International Mineralogical Association (IMA) <https://cnmnc.units.it>
- 'phase' in *IUPAC*, 5th ed. International Union of, Pure and Applied, Chemistry, Online version 5.0.0, 2025. <https://doi.org/10.1351/goldbook.P04528>
- Ackland, G.J., Hermann, A., Komatsu, K., Yamashita, K., and Loveday, J.S. (2025) Distinction between ice phases VII, VIII, and X. *Physical Review B*, 112, 094116.
- Aoki, K., Yamawaki, H., Sakashita, M., and Fujihisa, H. (1996) Infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa. *Physical Review B*, 54, 15673-15677.
- Arakawa, M., Kagi, H., Fernandez-Baca, J.A., Chakoumakos, B.C., and Fukazawa, H. (2011) The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive. *Geophysical Research Letters*, 38, L16101.
- Atkins, P., and de Paula, J. (2017) アトキンス物理化学. 東京化学同人.
- Bragg, S.W.H. (1921) The Crystal Structure of Ice. *Proceedings of the Physical Society of London*, 34, 98-103.
- Bridgman, P.W. (1912) Water, in the Liquid and Five Solid Forms, under Pressure. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 47, 441-558.
- Bridgman, P.W. (1935) The Pressure - Volume - Temperature Relations of the Liquid, and the Phase Diagram of Heavy Water. *The Journal of Chemical Physics*, 3, 597-605.
- Bridgman, P.W. (1937) The Phase Diagram of Water to 45,000 kg/cm<sup>2</sup>. *The Journal of Chemical Physics*, 5, 964-966.
- Brock, C.P. (2021) Change to the definition of "crystal" in the IUCr online dictionary of crystallography. *IUCr Newsletter*, 29(2), <https://www.iucr.org/news/newsletter/volume-29/number-2/change-to-the-definition-of-crystal-in-the-iucr->

- online-dictionary-of-crystallography.
- Burton, E.F., and Oliver, W.F. (1935) The crystal structure of ice at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 153, 166-172.
- Callen, H.B. (1998) キャレン 熱力学および統計物理入門 第2版(上) . 19 p.
- Cheng, B., Bethkenhagen, M., Pickard, C.J., and Hamel, S. (2021) Phase behaviours of superionic water at planetary conditions. *Nature Physics*, 17, 1228-1232.
- del Rosso, L., Celli, M., Grazzi, F., Catti, M., Hansen, T.C., Fortes, A.D., and Ulivi, L. (2020) Cubic ice Ic without stacking defects obtained from ice XVII. *Nature Materials*, 19, 663-668.
- del Rosso, L., Celli, M., and Ulivi, L. (2016) New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice. *Nature Communications*, 7, 13394.
- Dennison, D.M. (1920) The Crystal Structure of Ice. *Science*, 52, 296-297.
- Dennison, D.M. (1921) The Crystal Structure of Ice. *Physical Review*, 17, 20-22.
- Falenty, A., Hansen, T.C., and Kuhs, W.F. (2014) Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate. *Nature*, 516, 231-233.
- Finney, J.L. (2015) *Water: A Very Short Introduction*. Oxford University Press, USA.
- Forestier, A., Weck, G., Datchi, F., Ninet, S., Garbarino, G., Mezouar, M., and Loubeyre, P. (2025) X-Ray Signature of the Superionic Transition in Warm Dense fcc Water Ice. *Physical Review Letters*, 134, 076102.
- Fukazawa, H., Ikeda, S., Oguro, M., Fukumura, T., and Mae, S. (2002) Deuteron Ordering in KOD-Doped Ice Observed by Neutron Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 6021-6024.
- Fukui, H., and Iitaka, T. (2025) Non-collinear ferroelectric H<sub>2</sub>O ice VIII. *The Journal of Chemical Physics*, 163.
- Gasser, T.M., Thoeny, A.V., Fortes, A.D., and Loerting, T. (2021a) Structural characterization of ice XIX as the second polymorph related to ice VI. *Nature Communications*, 12, 1128.
- Gasser, T.M., Thoeny, A.V., Greussing, V., and Loerting, T. (2021b) Calorimetric Investigation of Hydrogen-Atom Sublattice Transitions in the Ice VI/XV/XIX Trio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125, 11777-11783.
- Gasser, T.M., Thoeny, A.V., Plaga, L.J., Köster, K.W., Etter, M., Böhmer, R., and Loerting, T. (2018) Experiments indicating a second hydrogen ordered phase of ice VI. *Chemical Science*, 9, 4224-4234.
- Geiger, P., Dellago, C., Macher, M., Franchini, C., Kresse, G., Bernard, J., Stern, J.N., and Loerting, T. (2014) Proton Ordering of Cubic Ice Ic: Spectroscopy and Computer Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 10989-10997.
- Goncharov, A.F., Struzhkin, V.V., Somayazulu, M.S., Hemley, R.J., and Mao, H.K. (1996) Compression of ice to 210 gigapascals: Infrared evidence for a symmetric hydrogen-bonded phase. *Science*, 273, 218-220.
- Grande, Z.M., Pham, C.H., Smith, D., Boisvert, J.H., Huang, C., Smith, J.S., Goldman, N., Belof, J.L., Tschauner, O., Steffen, J.H., and Salamat, A. (2022) Pressure-driven symmetry transitions in dense H<sub>2</sub>O ice. *Physical Review B*, 105, 104109.
- Hansen, T.C., Koza, M.M., Lindner, P., and Kuhs, W.F. (2008) Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 285105.
- Hernandez, J.-A., and Caracas, R. (2016) Superionic-Superionic Phase Transitions in Body-Centered Cubic  $\{\mathrm{H}\}_2\mathrm{O}$  Ice. *Physical Review Letters*, 117, 135503.
- Husband, R.J., Liermann, H.P., McHardy, J.D., McWilliams, R.S., Goncharov, A.F., Prakapenka, V.B., Edmund, E., Chariton, S., Konôpková, Z., Strohm, C., Sanchez-Valle, C., Frost, M., Andriambariarijaona, L., Appel, K., Baetz, C., Ball, O.B., Briggs, R., Buchen, J., Cerantola, V., Choi, J., Coleman, A.L., Cynn, H., Dwivedi, A., Graafsma, H., Hwang, H., Koemets, E., Laurus, T., Lee, Y., Li, X., Marquardt, H., Mondal, A., Nakatsutsumi, M., Ninet, S., Pace, E., Pepin, C., Prescher, C., Stern, S., Sztuk-Dambietz, J., Zastrau, U., and McMahon, M.I. (2024) Phase transition kinetics of superionic H<sub>2</sub>O ice phases revealed by Megahertz X-ray free-electron laser-heating experiments. *Nature Communications*, 15, 8256.
- Johari, G.P., and Andersson, O. (2015) Effects of stacking disorder on thermal conductivity of cubic ice. *The Journal of Chemical Physics*, 143, 054505.
- John, A.S. (1918) The Crystal Structure of Ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 4, 193-197.
- König, H. (1943) Eine kubische Eismodifikation. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 105, 279.

- Kamb, B. (1973) Crystallography of ice. In E. Whalley, S.J. Jones, and L.W. Gold, Eds. *Physics and chemistry of ice*, p. 28-41. Royal Society of Canada, Ottawa.
- Kamb, B., and Davis, B.L. (1964) Ice VII, The densest form of ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 52, 1433-1439.
- Kawada, S. (1972) Dielectric dispersion and phase transition of KOH doped ice. *Journal of the Physical Society of Japan*, 32, 1442-1442.
- Kivelson, S.A., Jiang, J.M., and Chang, J. (2024) *Statistical Mechanics of Phases and Phase Transitions*. 5 p. Princeton University Press.
- Kobayashi, H., Komatsu, K., Ito, H., Machida, S., Hattori, T., and Kagi, H. (2023) Slightly Hydrogen-Ordered State of Ice IV Evidenced by In Situ Neutron Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14, 10664-10669.
- Kobayashi, H., Komatsu, K., Mochizuki, K., Ito, H., Momma, K., Machida, S., Hattori, T., Hirata, K., Kawano, Y., and Maki-Yonekura, S. (2025) New metastable ice phases via supercooled water. *arXiv preprint arXiv:2507.14415*.
- Kobayashi, K., and Yasuda, H. (2012) Phase transition of ice Ic to ice XI under electron beam irradiation. *Chemical Physics Letters*, 547, 9-12.
- Komatsu, K. (2022) Neutrons meet ice polymorphs. *Crystallography Reviews*, 28, 224-297.
- Komatsu, K., Hattori, T., Klotz, S., Machida, S., Yamashita, K., Ito, H., Kobayashi, H., Irifune, T., Shinmei, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2024) Hydrogen bond symmetrisation in D2O ice observed by neutron diffraction. *Nature Communications*, 15, 5100.
- Komatsu, K., Machida, S., Noritake, F., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., Yamane, R., Yamashita, K., and Kagi, H. (2020) Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate. *Nature Communications*, 11, 464.
- Komatsu, K., Noritake, F., Machida, S., Sano-Furukawa, A., Hattori, T., Yamane, R., and Kagi, H. (2016) Partially ordered state of ice XV. *Scientific Reports*, 6, 28920.
- Kouchi, A., Kimura, Y., Kitajima, K., Katsuno, H., Hidaka, H., Oba, Y., Tsuge, M., Yamazaki, T., Fujita, K., Hama, T., Takahashi, Y., Nakatsubo, S., and Watanabe, N. (2021) UV-Induced Formation of Ice XI Observed Using an Ultra-High Vacuum Cryogenic Transmission Electron Microscope and its Implications for Planetary Science. *Frontiers in Chemistry*, 9, 799851.
- Leadbetter, A.J., Ward, R.C., Clark, J.W., Tucker, P.A., Matsuo, T., and Suga, H. (1985) The equilibrium low - temperature structure of ice. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 424-428.
- Lee, Y.-H., Kim, J.K., Kim, Y.-J., Kim, M., Cho, Y.C., Husband, R.J., Strohm, C., Ehrenreich-Petersen, E., Glazyrin, K., Laurus, T., Graafsma, H., Bauer, R.P.C., Lehmkuhler, F., Appel, K., Konôpková, Z., Tang, M., Dwivedi, A.P., Sztuck-Dambietz, J., Randolph, L., Buakor, K., Humphries, O., Baecht, C., Eklund, T., Mohrbach, L.K., Mondal, A., Marquardt, H., O'Bannon, E.F., Amann-Winkel, K., Yoo, C.-S., Zastrau, U., Liermann, H.-P., Nada, H., and Lee, G.W. (2025) Multiple freezing-melting pathways of high-density ice through ice XXI phase at room temperature. *Nature Materials*.
- Lobban, C., Finney, J.L., and Kuhs, W.F. (1998) The structure of a new phase of ice. *Nature*, 391, 268-270.
- Lobban, C., Finney, J.L., and Kuhs, W.F. (2000) The structure and ordering of ices III and V. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 7169-7180.
- Méndez, A.S.J., Trybel, F., Husband, R.J., Steinle-Neumann, G., Liermann, H.P., and Marquardt, H. (2021) Bulk modulus of H<sub>2</sub>O across the ice VII - ice X transition measured by time-resolved x-ray diffraction in dynamic diamond anvil cell experiments. *Physical Review B*, 103, 064104.
- Malkin, T.L., Murray, B.J., Salzmann, C.G., Molinero, V., Pickering, S.J., and Whale, T.F. (2015) Stacking disorder in ice I. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 60-76.
- Meier, T., Petitgirard, S., Khandarkhaeva, S., and Dubrovinsky, L. (2018) Observation of nuclear quantum effects and hydrogen bond symmetrisation in high pressure ice. *Nature Communications*, 9, 2766.
- Millot, M., Coppari, F., Rygg, J.R., Correa Barrios, A., Hamel, S., Swift, D.C., and Eggert, J.H. (2019) Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice. *Nature*, 569, 251-255.
- Minagawa, I. (1983) Order-Disorder Phase Transition and Dielectric Constant of Ice Ic. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52, 1641-1645.
- Nishibata, K., and Whalley, E. (1974) Thermal effects of the transformation ice III-IX. *The Journal of Chemical Physics*, 60, 3189-3194.
- Okamoto, A., Kuwatani, T., Omori, T., and Hukushima, K. (2015) Free-energy landscape and nucleation pathway of

- polymorphic minerals from solution in a Potts lattice-gas model. *Physical Review E*, 92, 042130.
- Petrenko, V.F., and Whitworth, R.W. (1999) *Physics of ice*. OUP Oxford.
- Prakapenka, V.B., Holtgrewe, N., Lobanov, S.S., and Goncharov, A.F. (2021) Structure and properties of two superionic ice phases. *Nature Physics*, 17, 1233-1238.
- Queyroux, J.A., Hernandez, J.A., Weck, G., Ninet, S., Plisson, T., Klotz, S., Garbarino, G., Guignot, N., Mezouar, M., Hanfland, M., Itié, J.P., and Datchi, F. (2020) Melting Curve and Isostructural Solid Transition in Superionic Ice. *Physical Review Letters*, 125, 195501.
- Rescigno, M., Toffano, A., Ranieri, U., Andriambariarijaona, L., Gaal, R., Klotz, S., Koza, M.M., Ollivier, J., Martelli, F., Russo, J., Sciortino, F., Teixeira, J., and Bove, L.E. (2025) Observation of plastic ice VII by quasi-elastic neutron scattering. *Nature*, 640, 662-667.
- Rosu-Finsen, A., and Salzmann, C.G. (2022) Is pressure the key to hydrogen ordering ice IV? *Chemical Physics Letters*, 789, 139325.
- Salzmann, C.G., Kohl, I., Loerting, T., Mayer, E., and Hallbrucker, A. (2003) Raman Spectroscopic Study on Hydrogen Bonding in Recovered Ice IV. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2802-2807.
- Salzmann, C.G., Loveday, J.S., Rosu-Finsen, A., and Bull, C.L. (2021) Structure and nature of ice XIX. *Nature Communications*, 12, 3162.
- Salzmann, C.G., Radaelli, P.G., Hallbrucker, A., Mayer, E., and Finney, J.L. (2006) The preparation and structures of hydrogen ordered phases of ice. *Science*, 311, 1758-1761.
- Salzmann, C.G., Radaelli, P.G., Mayer, E., and Finney, J.L. (2009) Ice XV: A New Thermodynamically Stable Phase of Ice. *Physical Review Letters*, 103, 105701.
- Salzmann, C.G., Radaelli, P.G., Slater, B., and Finney, J.L. (2011) The polymorphism of ice: five unresolved questions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 18468-18480.
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., and Cahn, J.W. (1984) Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Physical Review Letters*, 53, 1951-1953.
- Shephard, J.J., Ling, S., Sosso, G.C., Michaelides, A., Slater, B., and Salzmann, C.G. (2017) Is High-Density Amorphous Ice Simply a “Derailed” State along the Ice I to Ice IV Pathway? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 1645-1650.
- Sirota, N., and Zhapparov, K. (1994) Phase diagram of heavy ice at low temperatures and high pressures. *Physics-Doklady*, 39, p. 99-102.
- Somayazulu, M., Shu, J.F., Zha, C.S., Goncharov, A.F., Tschanner, O., Mao, H.K., and Hemley, R.J. (2008) In situ high-pressure x-ray diffraction study of H<sub>2</sub>O ice VII. *Journal of Chemical Physics*, 128, 064510.
- Sugimoto, T., Aiga, N., Otsuki, Y., Watanabe, K., and Matsumoto, Y. (2016) Emergent high-T<sub>c</sub> ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in a heteroepitaxial ice film. *Nature Physics*, 12, 1063-1068.
- Svishchev, I.M., and Kusalik, P.G. (1996) Quartzlike polymorph of ice. *Physical Review B*, 53, R8815-R8817.
- Tajima, Y., Matsuo, T., and Suga, H. (1982) Phase transition in KOH-doped hexagonal ice. *Nature*, 299, 810-812.
- Tammann, G. (1900) *Ann. Phys.*, 2, 2.
- Weck, G., Queyroux, J.-A., Ninet, S., Datchi, F., Mezouar, M., and Loubeyre, P. (2022) Evidence and Stability Field of fcc Superionic Water Ice Using Static Compression. *Physical Review Letters*, 128, 165701.
- Whalley, E., Davidson, D.W., and Heath, J.B.R. (1966) Dielectric Properties of Ice VII. Ice VIII: A New Phase of Ice. *The Journal of Chemical Physics*, 45, 3976-3982.
- Whalley, E., Heath, J.B.R., and Davidson, D.W. (1968) Ice IX: An Antiferroelectric Phase Related to Ice III. *The Journal of Chemical Physics*, 48, 2362-2370.
- Woodcock, L.V. (2013) Observations of a thermodynamic liquid–gas critical coexistence line and supercritical fluid phase bounds from percolation transition loci. *Fluid Phase Equilibria*, 351, 25-33.
- Yamane, R., Komatsu, K., Gouchi, J., Uwatoko, Y., Machida, S., Hattori, T., Ito, H., and Kagi, H. (2021) Experimental evidence for the existence of a second partially-ordered phase of ice VI. *Nature Communications*, 12, 1129.
- Yamashita, K., and Loerting, T. (2024) Thermodynamically Stable Intermediate in the Course of Hydrogen Ordering from Ice V to Ice XIII. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15, 1181-1187.
- Yamazaki, T., Kouchi, A., Murata, K.-i., Katsuno, H., Nada, H., Hama, T., and Kimura, Y. (2024) In situ cryogenic transmission electron microscopy observation on the formation of hydrogen-ordered hexagonal ices and its astrophysical implications. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 527, 2858-2868.

- ランダウ-リフシッツ. 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, and 横田伊佐秋 (1980) 統計物理学 第3版(上) . 関集三 (1972) ガラス転移現象. 日本結晶学会誌, 14, 335-345.
- 山根峻 (2021) 氷XIXの発見－複数通りの配向秩序化. 日本結晶学会誌, 63, 179-180.
- 若林祐助 (2017) 構造物性物理とX線回折. 115 p. 丸善出版, 東京.
- 小松一生 (2009) ISIS における高圧下中性子散乱実験の実際. 高圧力の科学と技術, 19, 31-43.
- 小松一生 (2020) 高圧中性子回折実験が氷多形の研究にもたらしたもの. 日本結晶学会誌, 62, 190-197.
- 小松一生 (2023) 氷の結晶多形およびアモルファス氷の構造多様性と水素結合. 高圧力の科学と技術, 33, 237-245.
- 小松一生, 山根峻, 則竹史哉, and 町田真一 (2017) 氷XVの部分秩序状態について. 日本結晶学会誌, 59, 293-300.
- 田崎晴明 (2000) 熱力学 現代的な視点から. 134 p. 培風館, 東京.
- 白井光雲 (2025) 臨界体積は存在するか? . 高圧力の科学と技術, 35, 93-98.