



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水素秩序化氷は圧縮しても壊れない?
Author(s)	望月, 建爾; Mochizuki, Kenji
Citation	低温科学, 84, 139-144
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.139
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99025
Type	departmental bulletin paper
File Information	14_p139-144_LT84.pdf



水素秩序化氷は圧縮しても壊れない？

望月 建爾¹⁾

2025 年 8 月 24 日受付, 2025 年 10 月 11 日受理

水を低温で圧縮するとアモルファスへ崩壊することが知られている。しかし、結晶構造の崩壊を避け、異なる氷へ相転移する経路はまったく存在しないのだろうか？我々は氷内の水分子の配向秩序に注目し、圧力誘起アモルファス化を防ぐ方法の検討を行った。本稿では、その結果について解説する。分子動力学計算を用いて、様々な水素秩序化氷Ihと同氷Icを圧縮したところ、水素秩序化氷IVとXIIへの転移を観察した。

Hydrogen-ordered ice may not collapse upon compression.

Kenji Mochizuki¹

It is known that ice collapses into an amorphous state when compressed at low temperatures. However, is there no way to avoid this pressure-induced collapse and instead undergo a phase transition to a different type of ice? We focused on the orientation order of water molecules within ice and investigated structures to prevent pressure-induced amorphization. In this paper, we explain the results of our recent investigation. Using molecular dynamics simulations, we compressed various hydrogen-ordered ice Ih and ice Ic and observed transitions to hydrogen-ordered ice IV and XII.

キーワード：高圧氷、水素秩序化、分子動力学シミュレーション

high-pressure ice, hydrogen ordering, molecular dynamics simulation

1. はじめに

H₂Oというシンプルな化学式からは想像し難いが、水は非常に豊かな結晶多形を示す (polymorphism)。実験で見つかった氷はローマ数字で識別されており、最新では氷XXIIIが報告されている (氷IだけにIhとIcがある)。(Kobayashi 2025) 分子シミュレーションで予測される氷はさらに多く、将来的に検出されると期待される。(Mochizuki 2014) (Yagasaki 2018) 結晶多形に加え、水はアモルファス

多形も示す (polyamorphism)。1984年、Mishimaらは氷Ihを77Kで圧縮すると1GPa付近で高密度アモルファス (HDA) へ転移すると報告した。(Mishima 1984) 氷IhからHDAへの転移は、氷Ihの融解曲線の延長上で起きるが、高温側の融解から、低温側の機械的な崩壊へとその分子機構を変える。(Strassle 2007) その後、HDAから低密度アモルファス (LDA) への一次相転移、LDA-HDA共存線の液液臨界点 (水の第二臨界点) での消失、そこから伸びるwidom lineが導く水の特異性、などの興味深い報告・議論が未だに続いている。

連絡先

望月 建爾

浙江大学化学科

〒310028 中国浙江省杭州市

Tel: XXX-XXX-XXXX

Email: kenji_mochizuki@zju.edu.cn

1) 浙江大学化学科

Department of Chemistry, Zhejiang University, China

そもそも、氷Iを低温で圧縮すると長距離秩序構造が壊れる（著者はトランプのタワーが崩れるようなイメージを持っている）のは何故だろうか？単純液体が体心立方格子から面心立方格子へ変化するように、氷Iから他の高密度氷へ直接転移しないのだろうか？比較的高温で圧縮を行うと、氷Ihは氷IX（140~170K）や氷II（>170K）へ相転移することから、結晶間の転移は高い活性化エネルギーを必要とし、十分な熱エネルギーが与えられない場合は圧縮によりHDAへ構造崩壊してしまうと考えられている。（Tonauer 2022）ShephardらはHDAは氷Iが氷IVへ向かう経路から「脱線」した状態と提唱した。（Shephard 2017）彼らは、氷Ihと類似構造を持つNH₄Fの相Iを圧縮すると、氷IVと類似構造を持つNH₄Fの相IIへ変化することを実演した。氷IとIVのネットワーク構造の類似性（25%の水素結合再構成で転移が実現できる）は氷IVの構造を決めた論文でも指摘されている。（Engelhardt 1981）H₂O結晶にあってNH₄F結晶にないもの、それは水素配置の無秩序性である。具体的には、氷Ih内のH₂OをNH₄⁺とF⁻に交互に置換するとNH₄F相Iになり、同様に氷IVはNH₄F相IIになるが、Hは常にNに共有結合している。

我々が身近に接する普通の氷は氷Ihであり、水素無秩序化氷の一種である。「無秩序」は水分子が無作為に配向している事を示さず、Bernal-Fowlerの氷の法則を満たした上で特定の配向を持たないという意味である。分子性の氷（イオン性やプラスチック性の氷を除く）は周囲の4分子と水素結合を作るが、1つのH₂Oが提供できるHは2つだけである。その為、氷内の酸素配置は同じでも、Hを配置する場所（水分子の配向）が決まっている氷（水素秩序氷）と決まっていない氷（水素無秩序氷）が存在し、両者は一次相転移的に変化する。水素無秩序化氷は配向の乱雑さ（Paulingエントロピー）のために高温で熱力学的に安定である。温度を下げるとエントロピーの寄与が相対的に下がりエネルギー的に安定な特定の分子配向を持った水素秩序化氷が出現する。例えば、氷IhとXIや氷VIIとVIIIは水素無秩序氷と水素秩序氷の対である。

Shephardらは、NH₄Fとの比較から着想し、水素秩序化氷Icと氷IVの変化がEngelhardt-Kamb collapse経路に従うと仮定し、solid-state nudged elastic band method（配置空間上で始状態と終状態をバネで繋ぎ経路を調べる方法）を試したが、得られたエネルギーバリアは熱揺らぎよりだいぶ高く、Ic→IV転移の現実可能性が高いとは言えなかった（後述のように、我々はEngelhardt-Kamb collapse経路以外の経路を見つけた）。一方、UmemotoはDFT計算により、氷XI（水素秩序化氷）を0Kで圧縮すると氷VIIIに似た水素秩序化氷

へ直接転移すると報告した。（Umemoto 2005）また、Tulkらは、100Kでゆっくり圧縮すると氷IhからIX, XV, VIII（氷IX, XV, VIIIは水素秩序化氷、氷XV, VIIIは相互侵入型の水素結合ネットワークを持つ）と逐次的に相転移すると報告した。（Tulk 2019）彼らは、氷Ihから氷XVへ転移する場合、水素配置の秩序化と相互侵入型の水素結合ネットワークの形成を同時に要求する為、その実現は難しくHDAへ壊れてしまう。一方、氷IXの形成を経由すれば、2種類の構造変化を独立できる為、結晶-結晶相転移が可能になる、と考えた。残念ながらこの追実験は成功していないが、（Tonauer 2022）彼らの提案した分子機構は重要な指摘である。

液体から氷が核生成する場合、系が配置空間上を探索し、エネルギー的に安定な秩序構造を見つけるだけの熱揺らぎが必要となる。100Kはガラス転移温度やno man's land以下の温度であり、LDAからの結晶化は起こらない。この低温で、熱揺らぎにより氷Iの長距離秩序が失われ、異なる長距離秩序が再構成されるとは想像し難い。そもそも、高温では氷Ih→IXや氷Ih→IIのような結晶-結晶相転移が実験的に観測されるが、それらを分子シミュレーションで再現した例は上記Umemoto以外になく、結晶-結晶相転移の分子機構は不明な点が多い。水素無秩序氷Iを圧縮すると何故HDAへ壊れるのか、水素秩序氷Iなら避けられるのか、計算方法をしばらく逡巡したが、最終的に難しく考えるのをやめた。その代わり、氷IhとIcの小さい単位胞内での配向可能な全ての水素配置を網羅的に調べ、それを並べて水素秩序化氷を作り、分子動力学計算で押すという、非常に単純明快な戦略を採用した。（Mochizuki 2024 a b）

2. 計算手法

小さな単位胞を考えれば、Bernal-Fowlerの氷の法則を満たし、対称操作により重ならない(symmetry uniqueな)全ての構造を網羅的に調べることが可能である。（Komatsu 2016）具体的には、実験データから分子構造（水素無秩序化氷の場合、1つの酸素周りに4つの水素が現れる）を作り、各原子に番号を与え、水素結合するペアを調べる。水分子数N_wの場合、水素は水素結合する2分子のどちらかに共有結合する為、2^{N_w}の構造が作れる。その内、Bernal-Fowlerの氷の法則を満たす構造を選別する。さらに、空間群と対称操作から、symmetry uniqueな構造を選別する。VESTAとエクセル（もしくは簡単なpythonプログラム）を用いれば実行できる。氷IVの単位胞（16分子）の場合の詳細を（Mochizuki 2024a）のSIに記述した。氷IhとIcに対する、8分

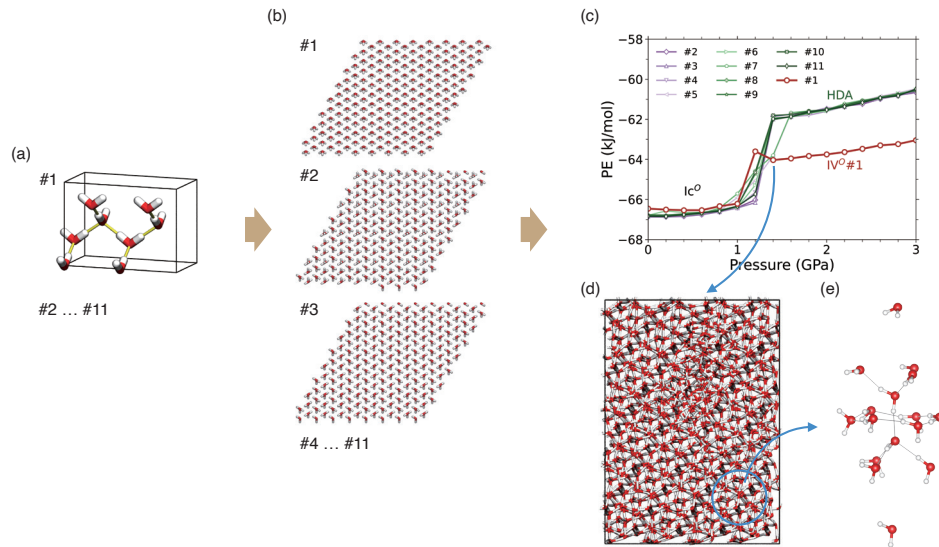


図1：11種類の水素秩序化Icの低温での圧縮。(a) 8分子セルを並べ (b) 1536分子セルを作る。(c) 80Kで圧縮した時のポテンシャルエネルギーの変化、(d) 1.4GPaでIc⁰#1からできた構造、(e) 水素秩序化氷IV (IV⁰#1)
Figure 1: Low-temperature compression of eleven hydrogen-ordered ice Ic (Ic⁰#1-11). (a) Orthorhombic unit cell with 8 molecules to make all possible configurations, (b) which are multiplied to make a larger cell. (c) Pressure dependence of potential energy at 80 K. (d) Ordered configuration resulting from the compression of Ic⁰#1, (e) which is identified as a hydrogen-ordered ice IV (IV⁰#1).

子の直方体単位胞が作る symmetry unique な構造はすでに調べられている。(Raza 2011) 単位胞が小さいと, symmetry unique な構造の数は少なく, 大きいと網羅的探索が計算コスト的に不可能であるので, 8分子は適度なサイズと言える。我々はGROMACSを用いて温度圧力一定の分子動力学計算を行った。水分子はTIP4P/Iceモデル (Abascal 2005) で再現された。

3. 結果

3.1 氷Icから氷IVへ

11種類の水素秩序化Ic (Ic⁰#1-#11) を80Kで圧縮したところ, #1だけが他と異なる挙動を示した (図1a, 1b)。氷Icの水素秩序化氷はまだ実験的に発見できていないが, DFT計算は#1が最もエネルギー的に安定だと示す。(Raza 2011) 図1cのように, #2-#11は1.2GPaを超えるとHDAへ崩壊しポテンシャルエネルギーを大きく上げるが, #1の変化はその半分程度である。構造を確認すると, 明らかに長距離秩序を持つ構造 (図1d) が生成されており, 水素秩序化氷IVであることを断定した (氷IV⁰#1と名付けた, 図1e)。Shephardらが予想したように, 水素配置の秩序化により氷IcからIVへの転移が実現できた。しかし, その分子機構は彼らの予想とは違った。Engelhardt-Kamb collapseは25%の水素結合再構成を必要とするだけでなく, 椅子型6員環を反転させ

る必要がある。一方, 我々が観察した転移は19%の結合の組み替えで, 椅子型6員環の反転も要求しない。その結果, 構造変化のエネルギーバリアは3.3kJ/molとEngelhardt-Kamb collapseの半分程度だった。(Shephard 2017) つまり, 我々は, 水素秩序化氷Icから同IVへの自発的な相転移を初めて実現し, 比較的容易な構造変化の経路を特定した。

水素秩序化氷IVは実験的に未発見の為, 我々が見つけた氷IV⁰#1が水素秩序化氷IVの中でどの程度安定なのか不明であった。そこで, 氷IVの単位胞 (16分子) が作る全ての水分子の配向を網羅的に調べ282構造を特定し, DFT計算でエネルギーを比較した。その結果, 282構造中2つの構造が明らかに低いエネルギーを持ち, その一つが氷IV⁰#1であった。将来的に水素秩序化氷Icと同IVが実験的に生成されたとき, 加圧と減圧で両者が直接相転移するのか, その結果を待ちたい。

3.2 氷Ihから氷XIIへ

16種類の水素秩序化Ih (Ih⁰#1-#11, Ih⁰#1は氷XIに対応する) を80Kで圧縮したところ#6だけが他と異なる挙動を示した (図2a)。図2b-eにIh⁰#6内の分子配向と圧縮の過程を示す。Ic⁰#1の場合と異なり, Ih⁰#1は他のIh⁰と類似のエネルギー上昇を見せたが, その圧力依存性が他と若干違うように見える。2.0GPaにおけるIh⁰#6の構造 (図2e) を確認したところ, 完全な結晶とは言えないが, 何らかの秩序構造

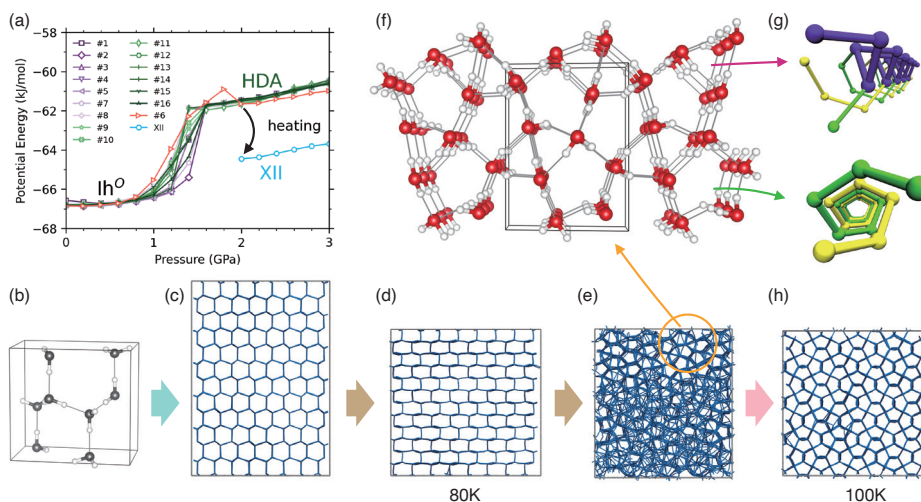


図2：16種類の水素秩序化Ihの低温での圧縮。(a) 80Kで圧縮した時のポテンシャルエネルギーの変化，(b) Ih⁰#6の8分子セル，(c-e)それを1536分子セルに拡大し圧縮した様子．各圧力は0.0, 1.8, 2.0GPa. (f) 氷Mの構造と(g)含まれる螺旋状の水素結合ネットワーク．(h) Ih⁰#6の圧縮から生成した氷Mと乱れた構造の混合を100Kに昇温すると氷XIIができる様子．

Figure 2: Low-temperature compression of sixteen hydrogen-ordered ice Ih (Ih⁰#1-16) (a) Pressure dependence of potential energy at 80 K. (b) Orthorhombic unit cell of Ih⁰#6 with 8 molecules, which is multiplied to make a larger cell of 1536 molecules. (c-e) Compression of Ih⁰#6 at 0.0, 1.8, and 2.0 GPa. (f) Molecular structure of ice M, (g) which includes helical hydrogen-bond networks. (h) Formation of ice XII from the mixture of ice M and disordered structures.

を含んでいるように見えた．そこで，パターンマッチングを駆使し類似の局所構造を抽出し，図2eの秩序構造が作る結晶を再現した．Monoclinicの単位胞から構成されるので氷Mと名付けた(図2f)．氷Mの水素結合ネットワークは3員環と5員環で構成されているように見えるが，実際は図2gのようなヘリックス構造で構成されている．その片方の五角形二重螺旋ネットワークは氷XIIにも共通する構造である．氷Ih⁰#6から綺麗な氷Mができないか，システムサイズ，温度，圧縮速度を変えて試みたが，うまくいかなかった．氷Ih⁰#6が煉瓦積みのように歪んだ構造から氷Mが生まれる詳細(図2dから2e)を調べると，氷Ih⁰#6の部分的崩壊のあとに氷Mが出現した．部分崩壊がストレスを逃がしているようにも見えるが，詳細は不明である．得られた氷Mと無秩序構造の混合を100Kへ昇温したところ，氷XIIへ転移した(図2h)．ガラス転移温度以下の100Kでの構造変化は，氷Mと氷XIIのネットワークの類似性から実現したと考えられる．

4. まとめ

我々が得た結果は，「水を低温で押すと長距離秩序が壊れてHDAになる」という常識を覆す．なぜ特定の水素秩序化氷は他の氷へ結晶-結晶相転移を起こすのだろうか？低

温圧縮で機械的に氷を歪ませた時，水素結合は部分的に切断・形成される．それらが過不足なく再構成され，終状態の全ての水分子がBernal-Fowlerの氷の法則を満たし，エネルギーランドスケープに極小を作れるほど安定であれば(つまり準安定氷を形成できれば)，異なる氷間の転移が起きる．図3に結晶-結晶相転移を可能にする水素結合ネットワーク組み替えの分子機構を概略的に示す．図3aから3bへの変化では，緑色と水色の水素結合を組み替えるが，その前後で欠陥はできず全ての分子がBernal-Fowlerの氷の法則を満たす．一方，図3aの橙色の水素結合を反転刺せると，図3cのような水素無秩序氷が作れる．この構造に3aから3bと同様な変化を試みると，赤い円で示したBernal-Fowlerの氷の法則を満たさない欠陥分子が生じる(図3d)．氷Ic⁰#1やIh⁰#6以外に見られたように，水素秩序化氷であっても，圧縮による構造変化は水素結合ネットワークの再構築を保証しない．低温では熱揺らぎが不十分なので，欠陥を修復しながら別の氷構造へ転移する余裕はなく，そのまま壊れてしまう．

水素秩序化氷Iを圧縮した結果，氷IVとXIIができたのは非常に興味深い．なぜなら，HDAは氷Ihを圧縮して作るが，HDAを0.6-1.6GPaの圧力範囲で温めると主に氷IVとXIIが形成されることが知られているからだ(低圧・低昇温速度で氷IVが出来易い)．(Tonauer 2023) 氷IVとXIIはともに準

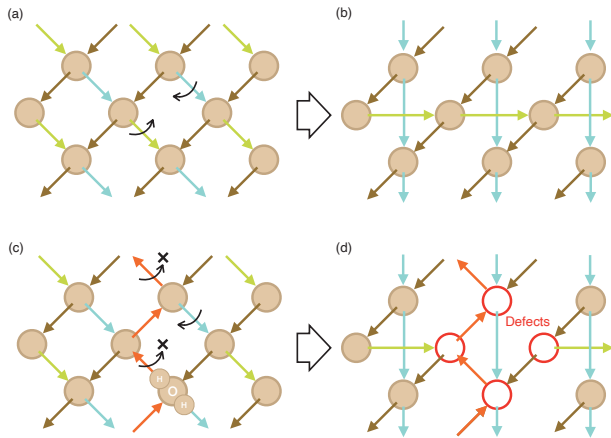


図3：ネットワークの組み替えを表す概略図。矢印と円は有向水素結合と水分子を表す。(a-b) ある水素秩序氷が、緑色と水色の水素結合を組み替えて、別の水素秩序氷を作る様子。(c) 構造(a)から橙色の水素結合を反転させて作られた水素無秩序氷。(d) a→bと同じ転移を試みるが、水素結合の組み替えが上手く進まず、欠陥ができる様子。

Figure 3: Schematic description to show reorganization of hydrogen-bond networks. Arrows and circles represent directed hydrogen bonds and water molecules. (a-b) A hydrogen-ordered ice reorganizes bonds in green and skyblue to form a different hydrogen-ordered ice. (c) A hydrogen-disordered ice generated by flipping bonds in orange from the structure in (a). (d) On the way to mimic the transition from (a) to (b), the reorganization of hydrogen bonds does not work well and generate defective molecules.

安定氷であり、なぜHDAから優先的に彼らが出現するのか、その分子機構は不明である。本研究は、水素秩序化が低温領域の氷の相転移網羅的に理解する鍵となり得ることを示唆している。

さらに大きく言えば、相図の作成を始めとする氷の熱力学的な安定性の研究に比べ、氷多形間を繋ぐ経路の有無やその分子機構についてはほとんど調べられていない。過去20年くらいの間、分子シミュレーションは液体から固体への相転移について多くの知見を与えてきたが、固固相転移は計算コストの問題から敬遠されてきた。本研究を皮切りに、我々は氷の結晶多形間相転移の分子機構に少しずつ踏み込んでいきたい。

謝辞

本稿は、東京大学の小松一生氏および浙江大学のYifeng Yao氏との共同研究に基づいて執筆されたものであり、研究を進めるにあたり両氏との有益な議論に深く感謝いたします。さらに、北海道大学低温科学研究所で開催される氷や水に関するさまざまな研究会に参加させていただ

き、活発な議論の中で研究の着想を練るとともに、新たな共同研究者と出会う機会を得られましたことに感謝申し上げます。

参考文献

- Abascal, J. L. F.; Sanz, E.; García Fernández, R. and Vega, C. (2005) A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice, *J. Chem. Phys.*, 122, 234511
- Engelhardt, H. and Kamb, B. (1981) Structure of ice IV, a metastable high-pressure phase, *J. Chem. Phys.*, 75, 5887–5899
- Kobayashi, H.; Komatsu, K.; Mochizuki, K.; Ito, H.; Momma, K.; Machida, S.; Hattori, T.; Hirata, K.; Kawano, Y.; Maki-Yonekura, S.; Takaba, K.; Yonekura, K.; Xue, Q.; Sato, M. and Kagi, H. (2025) New metastable ice phases via supercooled water. Available: <https://arxiv.org/abs/2507.14415>.
- Komatsu, K.; Noritake, F.; Machida, S.; Sano-Furukawa, A.; Hattori, T.; Yamane, R. and Kagi, H. (2016) Partially ordered state of ice XV, *Sci. Rep.*, 6, 28920
- Mishima, O; Calvert, L. D. and Whalley, E. (1984) ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids, *Nature*, 310, 393-395
- Mochizuki, K; Himoto, K.; and Matsumoto, M. (2014) Diversity of transition pathways in the course of crystallization into ice VII, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 16419-16425
- Mochizuki, K; Yao, Y. and Komatsu, K. (2024) Absence of Amorphous Forms When Ice XIc Is Compressed at Low Temperature, *J. Phys. Chem. Lett.*, 15, 10734–10741
- Mochizuki, K. (2024) Hydrogen Ordering in Ice Ih Facilitates the Transition from HDA to Ice XII, *J. Phys. Chem. C*, 128, 18582–18587
- Raza, A.; Alfè, D.; Salzmann, C. G.; Klimes, J.; Michaelides, A. and Slater, B. (2011) Proton ordering in cubic ice and hexagonal ice; a potential new ice phase—XIc, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 19788–19795
- 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?, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 1645–1650
- Strässle, T.; Klotz, S.; Hamel, G.; Koza, M. M. and Schöber, H. (2007) Experimental Evidence for a Crossover between Two Distinct Mechanisms of Amorphization in Ice Ih under Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 175501

- Tonauer, C. M.; Bauer, M. and Loerting, T. (2022) The impact of temperature and unwanted impurities on slow compression of ice, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 35–41
- Tonauer, C. M.; Fidler, L.; Giebelmann, J.; Yamashita, K.; Loerting, T. (2023) Nucleation and growth of crystalline ices from amorphous ices, *J. Chem. Phys.*, 158, 141001
- Tulk, C. A.; Molaison, J. J.; Makhluf, A. R.; Manning, C. E. and Klug, D. D. (2019) Absence of amorphous forms when ice is compressed at low temperature, *Nature*, 569, 542–545
- Umemoto, K and Wentzcovitch, R. M. (2005) Low↔high density transformations in ice, *Chem. Phys. Lett.*, 405, 53–57
- Yagasaki, T; Matsumoto, M.; and Tanaka, H. (2018) Phase Diagrams of TIP4P/2005, SPC/E, and TIP5P Water at High Pressure, *J. Phys. Chem. B*, 122, 7718-7725