

柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構： 氷ⅢとⅨの熱膨張率の異方性と非アフィン変形

田 中 秀 樹*

**Polymorphism of Ice Arising from Flexible Hydrogen Bonds:
Anisotropy in the Thermal Expansivity
and the Nonaffine Deformation for Ice IX and III**



*田中 秀樹 フェロー

Hideki TANAKA*

We explore anisotropic characters in the thermal expansivities of hydrogen-ordered ice IX and III. The free energies of these ice forms are calculated to obtain the lattice constants for tetragonal unit cell and the thermal expansivities at various thermodynamic conditions in the framework of quasi-harmonic approximation taking account of anisotropic nature. The thermal expansivities are also examined by applying a thermodynamic relation. Both calculations suggest that ice III and IX exhibit a negative thermal expansion along the a -axis but have a positive one along the c -axis at low temperatures. It is found that nonaffine deformation is essential in calculating the lattice constant. We also find that the nonaffine deformation is represented by the shift of the minimum energy positions in the potential manifold of hydrogen-ordered ice along a limited number of the normal mode coordinates, which is irrelevant to the system size. These modes become unstable against an applied strain so that the potential minimum moves along those normal coordinates. The unstable modes are all symmetry-preserving modes and the space-group symmetry is an invariant under displacement. The number of the unstable modes in ice IX is 8 while it is 1 in ice VIII.

水素秩序型氷Ⅸとその水素無秩序型氷Ⅲの水の自由エネルギーから、準調和近似を用いて正方晶単位格子の格子定数と異方性を考慮した熱膨張率を計算した。また、熱力学的な関係式を用いて Grüneisen パラメータと弾性係数からも熱膨張率を得た。低温の氷ⅢとⅨは、 a 軸方向に負の熱膨張を c 軸方向には正の熱膨張を有することが示された。この氷ⅢとⅨの熱物性の理論計算には、非アフィン変形が不可欠である。また、非アフィン変形は、配置空間中のポテンシャル多様体における最小エネルギー位置が、少数の基準振動座標に沿ってシフトすることによって得られることを見いだした。これらのモードは歪みに対して不安定になり、ポテンシャル最小の位置がこれらの基準座標に沿ってアフィン変換された構造から移動する。これらの不安定モードはすべて結晶対称性を保存するモードで、空間群はこれらの基準座標に沿った変位に対して厳密に不変である。氷Ⅸの不安定モードは8個、水素秩序氷Ⅷの不安定モードは1個であることも明らかになった。

1. はじめに

氷Ⅲは、水の相図において、液体の水および氷Ih, II, Vとの相境界に囲まれた小さな領域を占めている¹⁻⁴⁾。氷Ⅸは氷Ⅲの水素秩序型で、氷IIの安定領域に現れる準安定相である⁵⁻⁷⁾。氷ⅢとⅨは正方晶であり、複雑なネットワーク構造を持っているが、これは中圧領域の水多形に共通している。氷Ⅸは、300 MPa程度で安定相である氷IIが出現しないよう氷Ⅲを冷却したときに得ら

れ、準安定である。この転移の体積変化は異方的に起こる。すなわち、水素秩序化によって a 軸方向の格子定数 a は増加し、 c 軸方向の格子定数 c は減少する⁸⁾。

氷Ⅸは氷Ⅲの水素秩序型と信じられてきた⁹⁻¹⁰⁾。しかし、その後の研究により、氷Ⅲは完全な無秩序型でも、また氷Ⅸは完全な秩序型でもないことが分かっている¹¹⁻¹²⁾。氷ⅢとXIの線熱膨張率はかなり異方的であると期待される。氷ⅢとⅨの間の相変化では、上記の相転移では遅いダイナミクスのために、熱膨張率が明確ではない可能性がある⁵⁾。これらの氷の熱膨張率を調べるには、純粋な熱膨張と相転移の遅いダイナミクスを区別できる理論研究が有用である。

2023年2月13日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

岡山大学名誉教授、工学博士

専門分野：物理化学、理論化学

これまでに我々は、様々な氷多形の熱膨張率を理論的に計算し、低圧氷の負の熱膨張率の起源を調べてきた¹⁴⁻¹⁶。すなわち、負のGrüneisenパラメータの原因を明らかにし、それが等方的な格子における負の熱膨張率をもたらすことを示した。また、氷Ⅲのわずかな歪みに対しても水分子が再配列（非アフィン変形）することが正確な熱物性を得るための重要なステップであることを見出した。この場合の計算は、 a -と c -格子定数の等方的スケールリング、すなわち、比 c/a を固定して行われていた¹⁴。しかし、実際には a と c 軸は独立に変化する。本研究では、静水圧下での2つの格子定数 a と c の両方に対して、その自由エネルギーを最小化することにより求める。また、氷ⅢとⅨの熱的性質の計算における非アフィン変形の大きさとその方向について議論する。

2. 理論と計算方法

2.1. 分子間相互作用と結晶性氷構造の生成

分子間相互作用は、TIP4Pファミリーの一つで、液体の水と氷の両方のシミュレーションに最も適しているTIP4P/iceモデルにより記述する¹⁷。GenIceツールを用いて、水素位置無秩序の水Ic（1000水分子）、Ⅲ（768分子）、Ⅶ（1024分子）をそれぞれ100配置、また水素位置秩序の水Ⅷ（1152分子）とⅨ（768分子）を生成した¹⁸⁻¹⁹。

氷Ⅸには、結晶学的に異なる2つの分子位置が存在する。氷ⅨとⅢの単位格子は正方晶で、12個の水分子からなる。近傍4分子と結合した氷Ⅸの分子を図1に、相互作用エネルギーと水素結合エネルギーを表Iに示す。低エネルギーの分子は、ほぼ c 軸に平行な水素結合により相互に結合している。

図2は、氷Ⅲ、Ⅸ、Icについて、O-O距離が0.35 nm以下の水分子の対の分布を、対相互作用エネルギーに対して示したものである。氷Ⅲ（Ⅸ）が氷Icと異なる顕著な特徴の一つは、通常の水素結合強度 $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりも

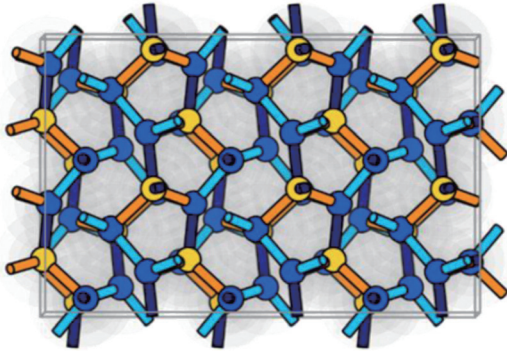


Fig. 1 Crystalline ice IX structure. The lower and higher energy molecules are represented by spheres colored blue and yellow. Light blue, dark blue, and orange pipes correspond to hydrogen bond energy of -30.0 , -30.2 , and $-21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively.

Table I. The interaction (binding) energies in kJ mol^{-1} of the two types of molecules (lower and higher) in ice IX and the hydrogen bond energies in each type denoted as HB_1 to HB_4 at 0 K and 300 MPa with the TIP4P/ice model.

type	Binding	HB_1	HB_2	HB_3	HB_4
low	-138.7	-30.0	-30.0	-30.2	-21.0
high	-136.6	-30.2	-30.2	-21.0	-21.0

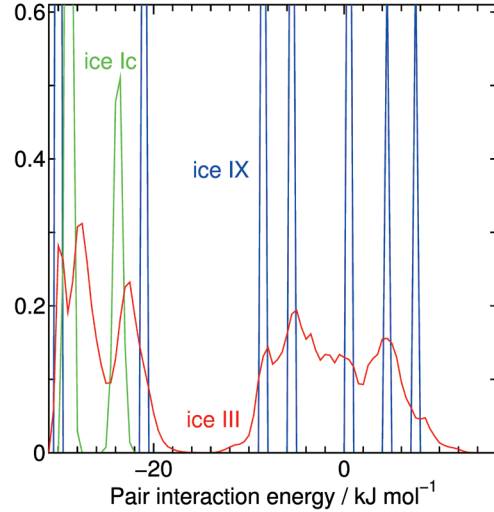


Fig. 2 Pair interaction energy distributions of ice Ic (green), III (red), and IX (blue) for molecular pairs separated by distances less than 0.35 nm. Molecular arrangement in each ice is optimized to have minimum potential energy with the lattice constants obtained from MD simulations at temperature 150 K and pressure 100 MPa for ice Ic and 300 MPa for ice III and IX.

弱いあるいは他の分子と反発し合う近接分子対が存在することである。氷Ⅲの水素位置の無秩序化は、水素結合と非水素結合の両方のエネルギー分布を広げている。

2.2. 氷の自由エネルギー

N_w 個の水分子からなる氷の温度 T 、体積 V におけるHelmholtz自由エネルギーは、最小相互作用エネルギー $U_q(V, N_w)$ ²⁰、振動自由エネルギー $F_v(T, V, N_w)$ ²¹、水素無秩序から生じる残余エントロピー $S_r(N_w)$ ²²という3項からなる。自由エネルギー $A(T, V, N_w)$ は、これらの和として次のように与えられる。

$$A(T, V, N_w) = U_q(V, N_w) + F_v(T, V, N_w) - TS_r(N_w) \quad (1)$$

Paulingによる近似的な残余エントロピーの値は、 k_B をBoltzmann定数として²³,

$$S_r(N_w) = N_w k_B \ln \frac{3}{2}, \quad (2)$$

である。微小振幅の振動では、振動の自由エネルギーは調和振動子の集まりで表され、量子力学的な分配関数から次のように計算される。

$$F_v(T, V, N_w) \sim k_B T \left\langle \sum_j \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{h\nu_j}{2k_B T} \right) \right\} \right\rangle. \quad (3)$$

ここで、 h はPlanck定数、 ν_j は j 番目のモード振動数を表し、 $\langle \dots \rangle$ で示される平均は、水素無秩序氷の場合、生成された配置に対して取られたものである。振動数 ν_j は、 $\mathbf{K} = \mathbf{m}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{m}^{-1/2}$ (\mathbf{H} は分子間相互作用のHessian行列、 \mathbf{m} は質量テンソル)を対角化して得られる¹⁴⁾。

2.3. 準調和近似 (QHA) による異方性熱膨張率

格子定数は氷Icのような立方晶と同じ方法で計算される。ここでは、温度 T と圧力 $p_j = -\tau_{jj}$ (応力テンソルの j 番目の法線成分)により変化する正方格子であって、独立な各格子定数 l_i を考え、また圧力は静水圧とする。氷ⅢやⅣのような正方晶の独立定数を a, c とすれば、体積 V は a^2c である。このような結晶では、以下の関数を a と c に対して最小化する。

$$A(T, V_0, e_{11}, e_{33}, N_w) + (p_1[1 + e_{11}] + p_2[1 + e_{22}] + p_3[1 + e_{33}])V_0 = A(T, a, c, N_w) + 2p_1aa_0c_0 + p_3a^2c \quad (4)$$

ここで、 e_{jj} は歪みテンソルの j 番目の法線成分であり、せん断歪みは考慮しない。これは以下の連立方程式に還元される。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a} \right) + 2p_1ac = 0 \quad (5a)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c} \right) + p_3a^2 = 0. \quad (5b)$$

線熱膨張率は、自由エネルギーを最小化する格子定数の温度依存性から求められる。

2.4. 熱膨張率の熱力学的関係

線膨張率は、熱力学的な関係から別の方法で計算される。個々の格子定数 l_i (a, c)に対する熱膨張率は、Grüneisenパラメータ γ_j 、弾性コンプライアンス s_{ij} 、および格子サイズ一定の熱容量 C_V とのあいだに、以下の関係がある²⁵⁾。

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial \ln l_i}{\partial T} \right)_p = - \sum_j \left(\frac{\partial \ln l_i}{\partial p_j} \right)_{T,p'} \left(\frac{\partial p_j}{\partial T} \right)_p \\ = \sum_j \frac{l_i}{V} \left(\frac{\partial \ln l_i}{\partial p_j} \right)_T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial l_j} \right)_{l_i} = \frac{C_V}{V} \sum_j s_{ij} \gamma_j. \quad (6)$$

Grüneisenパラメータは調和結晶に対しては容易に計算されて

$$\gamma_j = - \frac{l_j}{V} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial l_j} \right)_T = -C_V^{-1} \sum_k C_k \frac{\partial \ln \nu_k}{\partial \ln l_j} \quad (7)$$

のようになる。ここで ν_k は、 k 番目の調和振動数である。弾性コンプライアンス s の ij 成分は以下のように与えられる。

$$s_{ij} = - \left(\frac{\partial \ln l_i}{\partial p_j} \right)_{T,p}. \quad (8)$$

一般に弾性コンプライアンス s は、歪み e_{ij} に対する自由エネルギーの変化から以下のように求める²⁵⁾。

$$\mathbf{s}^{-1} = \frac{1}{V} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11}^2} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{22}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{33}} \\ \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{22}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{22}^2} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{22} \partial e_{33}} \\ \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{33}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{22} \partial e_{33}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{33}^2} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -p_1 & p_1 & p_1 \\ p_2 & -p_2 & p_2 \\ p_3 & p_3 & -p_3 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

結晶の熱容量は、各振動モードの熱容量 C_k の和 ($C_V = \sum_k C_k$)として得られる。また C_k は振動数 ν_k を用いて

$$C_k = k_B \frac{\left(\frac{h\nu_k}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_k}{k_B T} \right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_k}{k_B T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (10)$$

のように与えられる。

2.5. 非アフィン変形のエネルギー

氷IcのGrüneisenパラメータの数値計算では、分子座標の一般的なスケールングのみによりほぼ正確に得られる。一方、氷Ⅲでは一般的なスケールング後の構造緩和が必要である¹⁴⁾。歪みが加えられると、分子の位置と配向は、一般にスケールングされる(アフィン変換)だけでなく、エネルギー的に安定な構造に再配置される(非アフィン変形)²⁶⁾。アフィン変換からの変位 $\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \lambda}$ は、Hessianの逆行列 \mathbf{H}^{-1} と並進と回転座標に共役な一般化力 $\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \lambda}$ を用いて、以下のように書ける。

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \lambda} = -\mathbf{H}^{-1} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{r} \partial \lambda} = \mathbf{H}^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \lambda}. \quad (11)$$

ここで Φ は分子間相互作用である。 \mathbf{H}^{-1} は基準振動の2乗を成分とする対角行列 Λ_d と Λ_d を得るためのユニタリ行列 \mathbf{U} により表される $\mathbf{T} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}$ を用いて以下のように書き直される²⁶⁾。

$$\mathbf{H}^{-1} = \mathbf{T} \Lambda_d^{-1} \mathbf{T}^t. \quad (12)$$

非アフィンエネルギー ΔU_n は小さな歪み $\lambda = e_{11} + e_{22} + e_{33}$ に対して

$$\Delta U_n = - \frac{\lambda^2}{2} E_n = - \frac{\lambda^2}{2} \sum_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \lambda} \\ = - \frac{\lambda^2}{2} \frac{\partial \mathbf{f}^t}{\partial \lambda} \mathbf{H}^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \lambda} = - \frac{\lambda^2}{2} \sum_{j=1}^{6N-3} E_{n_j} \quad (13)$$

のように表される。

3. 結果および考察

3.1. 氷ⅢとⅨの格子定数

化学ポテンシャルとともに得られる格子定数の温度依存性を図3に示す。この格子定数の理論計算は、氷ⅨからⅢへの転移の際に a 軸が収縮し c 軸が膨張するという実験結果と一致する⁸⁾。無秩序化によって c 軸が大きく膨張して a 軸の収縮より優勢となり、体積が増加する。この際に、歪みが分子の位置や配向に影響を与え、その位置が歪みによって単純に変化する(アフィン変換)だけでなく、各単位格子で大きな再配列が起こる(非アフィン変形)。無秩序化に伴う a 軸の収縮は、量子自由エネルギーからのみ得られる。

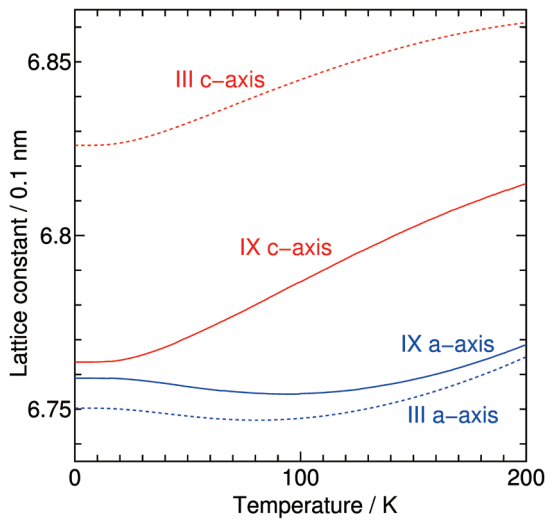


Fig. 3 Lattice constants a and c of ice IX (solid curves) and ice III (dotted curves).

3.2. 熱膨張率

格子定数の温度依存性から算出した静水圧 300 MPa での氷Ⅸの熱膨張率 α を図4にプロットした。 c 軸方向の α_c は0~200 Kの温度範囲では常に正である。体積熱膨張率 α_v は、低温では α_c による正の寄与が α_a による負の寄与を超えるために正である。300 MPaの氷Ⅸの負の α_a は95 K付近で正に転じ、0.1 MPaの氷Ic (~60 K) より少し高い。これらの熱的挙動は実験からも得られており、 α_a は45 K以下で負となる²⁷⁾。熱力学的関係から得られた熱膨張率は、ここには示していないが、QHAから得られた熱膨張率とよく一致している。

3.3. 低温での異常の原因となるポテンシャル面

氷Ⅸにおいて、アフィン変換によって生じた低温での異常がどのモードに由来し、また非アフィン変形によってどのように部分的に解消されるかを調べる。そのために、氷Ⅸのポテンシャル多様体において、各基準座標に沿ったポテンシャル面を計算する。 j 番目の $q_j = Q_j \sqrt{k_B T_0} / (2\pi v_j)$, ($-1 \leq Q_j \leq 1$) で与えられる基準座標に沿ったポテンシャル面は、以下により得られる。

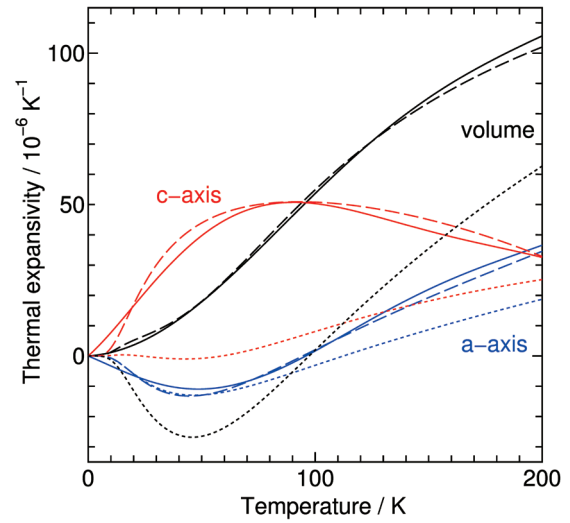


Fig. 4 Grüneisen parameter γ and γ times the mode heat capacity at constant volume, C_v , for ice IX by way of affine, nonaffine, and partially (T: translation, R: rotation) nonaffine deformation.

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U} \mathbf{q}_j + \mathbf{R}_0, \quad (14)$$

ここで、 \mathbf{R}_0 は平衡位置での分子座標を表す。パラメータ T_0 は200 Kに固定する。

図5(a), (b)は、 51 cm^{-1} の振動数を持つ基準座標に沿ったポテンシャル面を、歪みによる非アフィン変形(実線)とアフィン変換(破線)の場合に示した。 a 軸方向に伸びると曲率が大きくなり、負のGrüneisenパラメータと一致する。他のモードも0–100 cm^{-1} の間の振動数領域で同様の異常な性質を持つ。この範囲は、氷IcとIhの負の熱膨張率領域とほぼ重なっている。非アフィン変形(実線)はアフィン変換による変化をある程度打ち消している。水素位置の乱れによって、ポテンシャル面への影響はやや不明瞭になるが、図5(c)に示すように、一般的な性質はそのまま残っている。図5(d)のように低圧氷Icでは全く異なり、アフィン構造と非アフィン構造の区別は殆どない。

3.4. 歪みの非アフィンエネルギーと不安定モード

氷Ⅸ(氷Ⅲも)では非アフィン変形が重要な役割を担っている。非アフィン変形の大きさは、「非アフィンエネルギー」によって定量化できる。これは、ある歪み下で完全に緩和した非アフィン構造のエネルギーと、対応するアフィン構造のエネルギーとの差として定義される。非アフィンエネルギーは、ポテンシャルエネルギーの差として直接か、式(13)に従って間接的に計算される。

水素結合以外の分子対が非アフィンエネルギーに寄与しているため、歪み下での非アフィンエネルギーと水素結合強度の間に明確な関係は見いだせない。その代わりに、式(13)の振動モードに沿った非アフィンエネルギーから、ある歪みによってポテンシャル面がどのよう

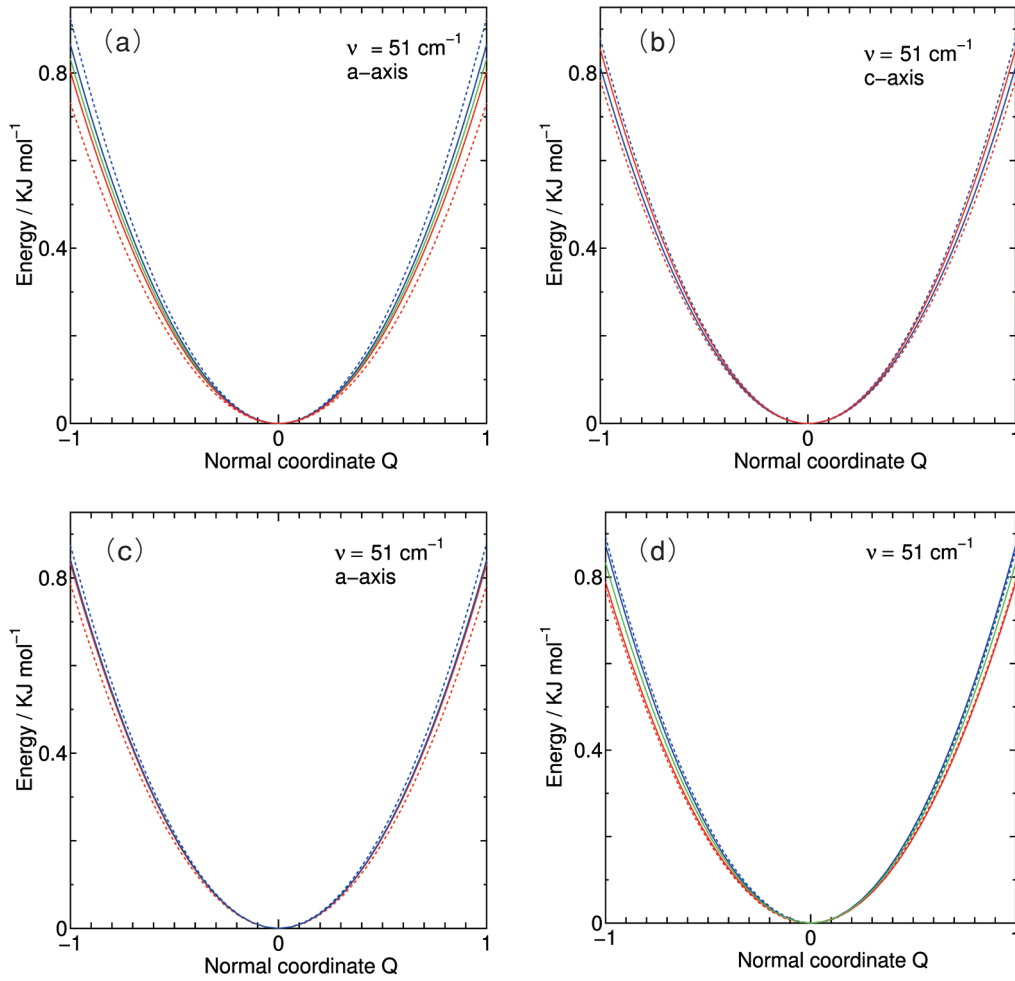


Fig. 5 Potential surfaces of ice forms for affine (dotted) and nonaffine (solid) structures. (a) ice IX under strain along the a -axis, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/2$ (green: no strain, blue: elongated, red: contracted), (b) ice IX under strain along the c -axis, $e_{33} = \pm 0.01$ (blue: elongated, red: contracted), (c) ice III under strain along the a -axis, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/2$ (blue: elongated, red: contracted), (d) ice Ic under isotropic strain, $e_{11} = e_{22} = e_{33} = \pm 0.01/3$ (green: no strain, blue: elongated, red: contracted).

に変化するかを調べることができる。非アフィン変形は、式 (11), (12) に従えば、ポテンシャル多様体における最小エネルギー位置がいくつかの基準座標に沿ったシフトによって表される。これらのモードは歪みに対して不安定であるため、ポテンシャル最小値の位置はこれらの基準座標に沿ってアフィン変換された構造から変位する。

前節と同様の手順で歪み下の氷Ⅸのポテンシャル面に関して、歪みのある場合と無い場合を図 6 に示す。図 6 (a) は $-4 \leq Q_j \leq 4$ における歪みに対する安定モードの典型的なポテンシャル曲面である。 a 軸と c 軸方向の何れの歪みの影響も小さく、それぞれのエネルギー曲面は完全な放物線状である。ほぼ全ての基準座標に対しても図 6(a) の曲線と同様である。図 6(b) は、非アフィンエネルギーに寄与するモードの代表的なポテンシャル面である。基準座標に沿ったポテンシャル面は、歪みのない状態 ($e = 0$) では二次曲線であるが、歪みを加えると基準座標上の最小位置が移動し、エネルギーの最小値は

低下する。このエネルギー減少が非アフィンエネルギーの起源である。他のモードの大部分は非アフィンエネルギーの低下に寄与しない。事実、歪みに対して不安定なモードの数は、氷Ⅸでは 8 個、氷Ⅷでは 1 個である。これらの数は単位格子数 n_c には無関係であって、エネルギー減少は n_c に比例し、移動する基準座標位置は $\sqrt{n_c}$ に比例することから、非アフィンエネルギーは示量変数であることがわかる。したがって、これらはフォノン分散関係における Γ 点での光学モードである。

個々のモードに対する式 (13) の非アフィンエネルギー係数 E_{ν_i} の大きさを、水素秩序氷ⅨとⅧについて図 7 に示す。非アフィンエネルギーに実質的に寄与しているモードはごくわずかであることがわかる。また、水素無秩序氷Ⅲ, Ⅷ, Ic のポテンシャル面も調べた。氷 Ic には明確な非アフィンエネルギーを持つモードは実質的に存在しない。氷Ⅲでは、そのようなモードの数は系のサイズに依存し、非常に多くなる。氷Ⅸとの違いは、水素無秩序によって個々の振動モードの participation ratio が変

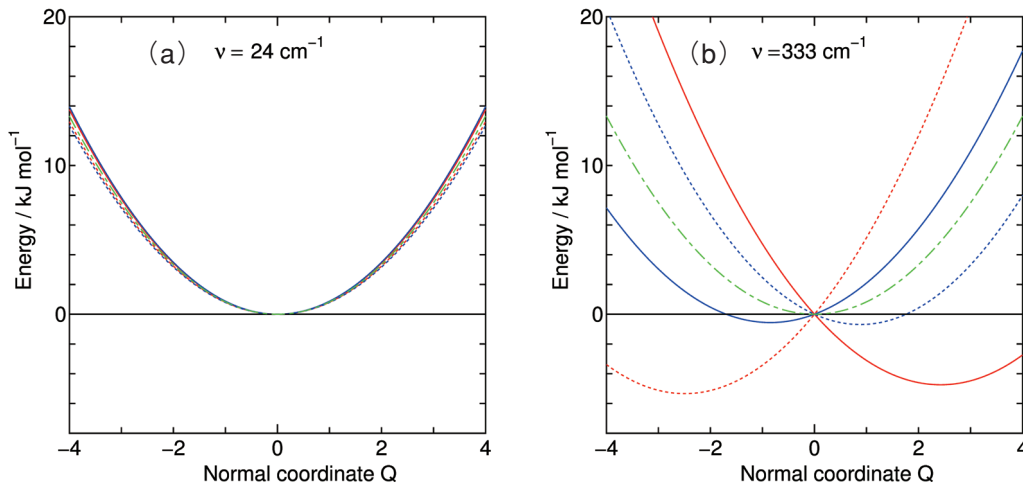


Fig. 6 Potential energy surface against a specific normal coordinate under no strain (green), strain along the a -axis (blue, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/\sqrt{2}$), and strain along the c -axis (red, $e_{33} = \pm 0.01$) for (a) stable mode, (b) unstable modes. Solid lines: $e > 0$, dotted lines: $e < 0$.

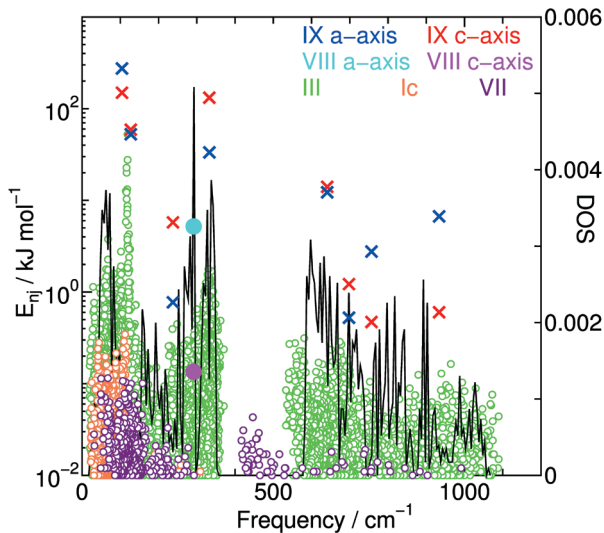


Fig. 7 Nonaffine energy coefficient against vibrational frequency for ice IX (blue: a -axis, red: c -axis), VIII (light blue: a -axis, magenta: c -axis), III (green), Ic (orange), VII (purple) with a strain. The density of state of intermolecular vibrations for ice IX (black line) is drawn.

化していることに対応する¹⁸⁾。しかし、ほとんどの振動モードにおいて、非アフィン変形によるエネルギー減少の大きさは、氷Ⅸよりも氷Ⅲの方がずっと小さい。氷Ⅲのモード数が多いことは、個々の基準座標に沿った非アフィンエネルギーの減少を補い、氷Ⅲの全非アフィンエネルギーは氷Ⅸのそれと同程度になる。

それらの不安定モードの基準座標を調べた結果、非アフィンエネルギーに関連するすべての基準モードが対称性保存モードであることが分かった。すなわち、氷Ⅸにおいて空間群が不変である対称性保存モードは8個であり、これらは全て不安定モードでもある。

相互作用ポテンシャルの観点から非アフィン変形を探索することも有効である。これは、ポテンシャルエネ

ギーをクーロンとLennard-Jones (LJ) の寄与に分解することによって行う。つまり、クーロンとLJ相互作用の $Q=0$ の場合からの変化を計算する。すべてのモードを調べたが、図8では 104 cm^{-1} (対称性保存) と 84 cm^{-1} (対称性非保存) の2つのモードだけを比較している。

両方のモードのポテンシャル面 (クーロンとLJの和) はほぼ等価であり、2本の緑の曲線が重なっている。クーロン相互作用もLJ相互作用も、対称性保存モードでは $Q=0$ に対して反対称であるが、対称性非保存モードでは $Q=0$ に対してほぼ対称になる。このような反対称性は、すべての対称性保存モードで観測されるが、どの対称性非保存モードにも認められない。

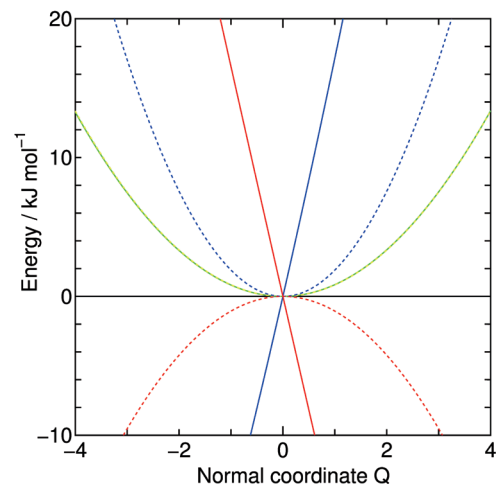


Fig. 8 Total (green), Coulombic (blue) and LJ (red) components of the potential energy surfaces plotted against specific normal coordinates for modes of frequency 104 cm^{-1} (solid lines, symmetry-preserving) and 84 cm^{-1} (dotted lines, symmetry-breaking).

4. 結 論

水素秩序氷Ⅸとその水素無秩序氷Ⅲの熱膨張率、および2つの氷の間の転移における格子定数の変化を、QHAと熱力学的関係から調べた。QHAは、氷ⅢからⅨへの転移時に a 軸が膨張し c 軸が収縮するという実験的な測定を再現した。格子定数から求めた両氷の異方的な熱膨張率は、熱力学的関係式から求めた値と一致し、対応するGrüneisenパラメータや弾性定数と関連づけることができた。両計算何れによっても、氷ⅢとⅨは低温では a 軸方向に負の熱膨張を示すが、低温でも c 軸方向には正の熱膨張を持つ。これらの膨張率は、熱力学的関係式を介して自由エネルギーの歪みに対する変化を計算する際に、アフィン変換だけを用いると著しく減少する。非アフィン変形の導入は、氷ⅢとⅨの弾性定数の理論計算においては不可欠である。

非アフィンエネルギーの大きさは、歪み下のアフィン構造と完全な緩和構造とのポテンシャルエネルギーの差として定義される。非アフィンエネルギーが、個々の基準座標に関連したエネルギー減少の寄与に分解されることを示した。非アフィン変形は、ポテンシャル多様体における最小エネルギー位置が、限られた数の基準モード座標に沿ってシフトすることによってあらわされることがわかった。これらのモードは歪みに対して不安定である。ポテンシャルエネルギー最小の位置は、歪みを加えたときにこれらの基準座標に沿って移動する。不安定モードの数は、氷Ⅸでは8個、氷Ⅲでは1個である。これらの数は分子数とは無関係であるため、 Γ 点での光学モードである。不安定モードは全て対称性を保つモードであり、空間群対称性はこれらの基準座標に沿った変位に対して不変である。氷Ⅸの非アフィン変形の大きさと重要性は、氷Ⅲの場合とは大きく異なっている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、松本正和准教授（岡山大学）と矢ヶ崎琢磨准教授（大阪大学）には、有用で批判的な議論を頂いた。また、日本学術振興会科研費21H01047、計算科学研究センターによる計算機資源の提供の支援を受けた。さらに、氷Ⅸの熱膨張率の異方性に関する情報を提供して頂いた参考文献14の匿名の査読者の一人に感謝する。

参 考 文 献

- 1) B. Kamb and A. Prakash, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **24** (1968) 1317.
- 2) V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- 3) C. G. Salzmann, *J. Chem. Phys.*, **150** (2019) 060901.
- 4) M. Millot, F. Coppari, J. R. Rygg, A. Correa Barrios, S. Hamel, D. C. Swift and J. H. Eggert, *Nature*, **569** (2019) 251.
- 5) E. Whalley, J. B. R. Heath and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 2362.
- 6) K. Nishibata and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 3189.
- 7) Minceva-Sukarova, W. F. Sherman and G. R. Wilkinson, *J. Mol. Struct.*, **115** (1984) 137.
- 8) J. D. Londono, W. F. Kuhs and J. L. Finney, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 4878.
- 9) G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 2384.
- 10) E. Whalley and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 2148.
- 11) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb and A. Prakash, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 567.
- 12) W. F. Kuhs, C. Lobban and J. L. Finney, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7** (1998) 1141.
- 13) C. Lobban, J. L. Finney and W. F. Kuhs, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 7169.
- 14) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **151** (2019) 114501.
- 15) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **152** (2020) 074501.
- 16) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **155** (2021) 214502.
- 17) J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 234511.
- 18) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *J. Comput. Chem.*, **39** (2018) 61.
- 19) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **155** (2021) 164502.
- 20) F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. A*, **25** (1982) 978.
- 21) A. Pohorille, L. R. Pratt, R. A. LaViolette, M. A. Wilson and R. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 6070.
- 22) J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 515.
- 23) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 2680.
- 24) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 4887.
- 25) D. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Wiley, New York, 1972).
- 26) A. Lemaitre and C. Maloney, *J. Stat. Phys.*, **123** (2006) 415.
- 27) Communication with one of the anonymous reviewers for ref. 14. According to the comment, α_a obtained from the experiment is negative below 45 K.