

氏 名	橋 本 保
生 年 月 日	
本 籍	新 潟 県
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 200 号
学 位 授 与 の 日 付	平 成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	課 程 博 士 (学 位 規 則 第 4 条 第 1 項)
学 位 授 与 の 題 目	高 圧 氷 の 構 造 相 転 移
論 文 審 査 委 員	(主 査) 樋 渡 保 秋 (副 査) 一 瀬 孝, 高 須 昌 子 河 田 脩 二, 西 川 清

学位論文要旨

Abstract A classical molecular dynamic simulation was performed in order to investigate high pressure phases of ice using recently developed pair and three-body potential model proposed by Kawamura, *et al.*, At about 600 GPa and 400 K we have observed an amorphous phase with hydrogen bonds symmetrized formed from a supercooled water by pressuring, and after increasing temperature to 2,400 K, we were able to crystallize it into ice X. After further isobaric heating to 16,000 K we have obtained a new phase in which oxygen atoms form a fcc lattice with protons having a liquid-like self diffusion coefficient.

氷には10以上の相がある。2 GPa 以下の圧力では比較的入り組んだ構造をしているのに対し、2 GPa 以下では、結晶構造は単純である。2 GPa より高压では、270K 以上では、酸素は bcc (氷VII) であり、270K 以下では、それが正方晶に歪んでいる (氷VIII)。80 GPa 以上では、酸素の配置は bcc であるが水素結合が対称化した氷Xがあると考えられている。氷Xの現れるといわれている圧力は現在実験で達成し得る圧力の限界に近い。氷Xの物性に関する実験から得られる情報はまだ多くはない。このため、それ以上の高压での氷の構造に関する情報を得るために分子動力学シミュレーションは有効な手段であると考えられる。

我々が今まで行ってきた研究の目的の一つは、簡単なポテンシャル・モデルを使用した分子動力学シミュレーションによって氷の構造相転移がどの程度再現出来るか調べるということにある。本研究で使用した河村らの開発した KKY ポテンシャルは常圧相の水と氷及び比較的低压相の氷 (II, IX) を再現するように1994年に開発され、様々な MD シミュレーションに適用されている。これは内部自由度を持ち、水分子を質点の集まりとして扱う原子間ポテンシャルで、水分子の角度を再現するために3体ポテンシャルを使用している点の特徴である。このポテンシャルは、圧縮による VIII-VII-X の転移を再現出来る点で他の原子間ポテンシャルモデル、例えば LSR モデルよりも自然に水分子の内部自由度を表現していると言える。

我々はこのポテンシャルを高压相の相転移の MD シミュレーションに適用し、これまでに VI-VII (昇圧)、VIII-VII (昇温)、VIII-VII-X (昇圧) などを再現する事が可能であることを示した。更に、本研究では、まだ実験されていない高压・高温の結晶構造の予測をおこなった。我々の得た結論は他の高

圧相専用の氷のモデルによる MD シミュレーションと近い結果が得られた。つまり、KKY ポテンシャルは低圧相のみならず、高圧相においても実験を再現し、構造の予測も可能であるという結論に達した。

KKY ポテンシャルは圧力が実験と合わない、すなわち圧縮率が小さ過ぎるという欠点がある。この問題は、河村らにより改善の努力がなされているが、完全に実験を再現するのは難しいようである。この点は解決されるべきである。

圧力一定の MD シミュレーションの方法にはアンデルセンの方法や河村による方法があるが、固体の相転移を再現するためには、基本セルが変形可能な圧力一定のアルゴリズムである1980年に発表された Parrinello-Rahman 法を用いるのが一般的である。この方法は現在までに SiO₂ の相転移や C₆₀ や C₇₀ の MD など、様々なシミュレーションに適用され、相転移の MD にとって非常に重要なテクニックである。この方法は氷の相転移を研究する手段としても有効であると考えられる。

氷 X は酸素が bcc 格子を組み、水素が二つの酸素の中央にある、すなわち水素結合が対称化している。1984年、Polian らは Brillouin scattering により、氷 VII を 300 K で 67 GPa まで圧縮する実験を行い、VII-X 転移が 44 GPa で起こると発表した。1987年、Hemley らは常温で 128 GPa まで酸素の bcc 格子が存在し続けると報告した。1993年、Pruzan らは Raman spector により氷 VIII の高圧側の相の境界を調べた。その結果、氷 VIII は 62 GPa で T_c が 0 になる、すなわち、氷 VIII はそれ以上高い圧力では存在しないことが示された。彼らの実験により、氷の高圧の相図の一部が明らかになった。このように、氷の高圧相に関する実験は、水素結合の対称化した氷 X を発見する目的で盛んに行われている。一方、この注目されている氷 X への転移に関して、我々は MD シミュレーションを行い、これまでに VIII-VII-X 転移を再現することが出来た。このように、この圧力と温度の領域では、現在実験と理論 (MD) の両方の面から様々なアプローチが行われ、多くの結果が得られつつある。

しかし、氷 X の高圧側や高温側の相に関しては、実験的にはまだ調べられていない。氷 X よりも高圧で、酸素が fcc 格子の相が存在するか、或いは hcp 格子の相が存在するかは興味深い問題である。Demontis らは経験的なモデルを用いて、氷 X を圧縮するシミュレーションを行い、氷 X は酸素が fcc 格子に配置する新しい相に転移することを示した。Benoit らは *Ab initio* 定圧 MD により、常温・300 GPa で氷 X は hcp 構造に転移すると発表した。このように氷 X よりもさらに高圧な相に関しては MD シミュレーションによって調べられている。

本研究では、氷 X の高温側の相がどのようなものであるかという問題について MD シミュレーションを行った。その結果、氷 X の高温側には酸素が fcc 格子の相があり、ここでは超イオン導電体のように水素が拡散している事が予想された。水素の拡散係数は平均 2 乗変位のグラフの傾きより $8.96 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ という結果が得られた。超イオン導電体は融点よりも低い温度で一方の原子が格子を組み、他方の原子が液体の様に拡散する物質であり、その拡散係数は液体の拡散係数 ($\sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$) 程度の大きさであるが、我々の MD によって得られた相の拡散係数は、典型的な超イオン導電体の拡散係数の値よりも 100 倍程大きい。これは温度が 16,000 K と高温なためである。

一方、氷の高圧での圧力による秩序-無秩序転移について、幾つかの興味深い事実が分かっている。

1987年、Tse らは TIP 4P ポテンシャルを用いた MD シミュレーションを行い、圧縮により HDA (High Density Amorphous ice) は氷 VIII に転移すると報告した。彼らは、長距離秩序を持たない HDA の $g_{OO}(r)$ が、15 GPa に圧縮することにより 4.5 Å と 5.2 Å にピークが現れ、それが氷 VIII の $g_{OO}(r)$ のピークに似ている事や、得られた $g_{OO}(r)$ の 1st ピークの積算配位数が 8 である事、密度が 1.88g/cm³ で氷 VIII の値に近い事から、HDA-VIII 転移が得られたと結論づけた。但し、彼らの氷 VIII は配向秩序化していない事から、氷 VII とみなす方が適当である。

1989年、Hemley らの実験によって、非晶質の氷を圧縮すると結晶化するという実験結果が報告された。これは非晶質固体が圧縮だけで結晶化することを示した最初の実験であった。

このような圧力による秩序化と昇温による結晶化が KKY ポテンシャルでも可能であるかを調べた。

本研究では、過冷却液体を急速に (250×10^{12} GPa/sec) 圧縮することにより、水素結合が対称化した非晶質の氷 (氷 X') が得られた。本研究の MD シミュレーションでは、圧縮速度が大きい点と圧縮の最大圧力が氷 X が安定に存在する圧力である 608 GPa (格子定数の比較から実験では 100 GPa 程度に相当する) もの高圧である点で、上の MD 及び対応する実験とは条件が異なる。最近の赤外吸収スペクトルによる実験によれば、氷 X は 60 GPa で得られる。非晶質相をこの圧力まで急速に圧縮することで、我々の観測した氷 X' が得られるかも知れない。

氷 X' を昇温することにより、氷 X が得られた。圧力 608 GPa で 400 K から 2,400 K へ昇温することによって得られた X' - X 転移は、圧力 1~4 GPa, 温度 150 K 以下の低圧・低温の条件で非晶質相 (HDA) が昇温により氷 VI, VII, VIII に結晶化する実験に対応すると考えられる。HDA が昇温により結晶化することは、実験では普通に観測されることである。しかし、実験ではごく普通な現象も、MD シミュレーションでは粒子数の制限や周期境界条件などの制約があるために、再現することさえ難しいことがある。今回の MD シミュレーションで無秩序相から秩序相が得られたことは意義のある結果であると考えられる。

MD シミュレーションで得られた氷 X は、酸素の bcc 格子は完全に秩序化しているわけではなく、一部に格子の乱れた部分が見られ、その部分の水素が拡散していることが観測された。酸素格子の欠陥が氷 X の水素の拡散に重要な役割があることが示された。

学位論文の審査結果の要旨

提出された論文の内容の審査をはじめ、平成 9 年 1 月 29 日開催された発表会での質疑応答を経て、その後開催された審査会において慎重な審査を行い以下の結論を得た。

KKY ポテンシャルを使った (N, P, T) 一定の MD シミュレーションにより、高圧での氷の相転移に関して次のような結果が得られた。

- (1) 過冷却液体を急速に (250×10^{12} GPa/sec) 圧縮することにより、水素結合が対称化した非結晶の氷が得られた。
- (2) 非晶質氷を昇温することにより、氷 X が得られた (圧力 608 GPa で 400 K から 2,400 K へ昇温)。非晶質相が昇温により結晶化することは、実験では、普通に観測されることである。しかし、実験ではごく普通な現象も、MD シミュレーションでは粒子数の制限や周期境界条件などの制約があるために、再現することさえ難しいことがある。今回の MD シミュレーションで得られた氷 X は、酸素の bcc 格子は完全に秩序化しているわけではなく、一部に格子の乱れた部分が見られ、その部分の水素が拡散していることが観測された。酸素格子の欠陥が氷 X の水素の拡散に重要な役割があることが示された。
- (3) 加圧により氷 VIII-VII-X 転移を明らかにすることが出来た。これは最近の高圧実験 (Pruzan ら) と一致している。
- (4) 氷 X の高温側には酸素が fcc 格子の相があり、そこでは超イオン導電体に類似な相、つまり水素が拡散している結果が得られた。水素の拡散係数の値は典型的な超イオン導電体の拡散係数の値よりも 100 倍程大きい。

本論文は内容、記述の正確さにおいて博士 (理学) 論文として合格と判断した。