

経路積分分子動力学計算による氷 Ic の静的性質に対する量子効果の研究  
(奈良女子大学・院人間文化研究科化学専攻)

佐藤直香\*, ○衣川健一

Path integral molecular dynamics study of static properties of ice Ic  
(Division of Chemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,  
Nara Women's University)  
Naoka Sato\* and ○Kenichi Kinugawa

【緒言】氷 Ic は 1944 年に König によって発見された立方晶の氷で、13 種の氷の多型の中で氷 Ih と同様の最小の密度を持ち、似た物理的性質を示す。1984 年に Mishima らは氷 Ic または氷 Ih を 77 K で圧縮すると高密度アモルファス(HDA)が生成することを明らかにした[1][2]。また Johari らも氷 Ic から圧縮によって HDA を生成することを示している[3]。水素原子の位置情報は X 線または中性子回折実験から直接得ることが難しく、氷の低温・高圧条件での相図上の多型の出現やその構造についてはミステリアスである。一方で、水素原子のように質量の小さい原子は低温では de Broglie の熱的波長が相当に長く、無視できない波動性・量子性を示すはずである。低温・高圧条件下では、水素核の量子効果と高密度による分子間距離の減少が、相の出現や安定性、配列構造に少なからぬ影響を与えていることが予想される。

このような背景から、本研究では水素および酸素原子核を有限温度の経路積分表示に基づいて量子化した、経路積分分子動力学 (PIMD) 計算を氷に対して行い、氷 Ic 相の安定性や温度・密度に対する安定性、および原子の配列構造などの静的性質を調べた。また、原子の量子効果によって同一の熱力学条件下で古典極限とどのように異なる空間分布・配列構造が現れるかを調べた。

【方法】フレキシブルな水分子モデルである SPC/F<sub>2</sub> ポテンシャル[4]を用いた。分子数は 64 個とし、カノニカルアンサンブルに対して、立方体セルの周期境界条件を課したバルクに対する PIMD 計算および古典極限での MD 計算を行った。初期配置は氷 Ic の結晶配置とした。PIMD の場合、全原子を primitive に離散化経路積分量子化した。温度は Mishima らの HDA 化の実験と同じく 77 K とさらに低温の 10 K に設定した。MD 時間刻みは  $1.0 \times 10^{-17}$  s とした。トルッター分割数は 140 (77 K), 900 (10 K) ととった。クーロン力は Ewald 法による補正を行った。

【結果・考察】 図 1 は 77 K における系の分子間相互作用ポテンシャルエネルギー  $V_{\text{inter}}$  をモル体積に対してプロットしたものである。PIMD の結果に併せて古典極限での MD の結果も示した。PIMD の結果では、氷 Ic の実験値モル体積 ( $19.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 0.931 \text{ gcm}^{-3}$ ) において  $V_{\text{inter}}$  が最小であり、これは合理的である。最終的に初期配置の氷 Ic の結晶構造を保てたかどうかを各原子種間の動径分布関数から判断した。その結果、PIMD では氷 Ic 構造を保てたモル体積は、実測値を含む  $17.3\text{--}25.7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  の範囲であった。すなわち、実測よりやや高い密度から低密度側では氷 Ic 構造を平衡状態として保てた。一方、高密度側の  $9.84\text{--}16.2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  の範囲では、結果として得られた動径分布関数は氷 Ic とは異なって、結晶様の明瞭な分布が消失し、明らかにアモルファス状態であった。この体積範囲の中に Mishima らの HDA のモル体積値が含まれていた。

古典極限の MD でも同様の解析を行った。図 1 に示すように、 $V_{\text{inter}}$  のミニマムを与えるモル体積は実測値よりも高密度側に現れていることがわかる。氷 Ic 構造を保持できるモル体積範囲は PIMD の場合に比べて狭く、一方で、最も低密度の  $25.7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  では結晶配置を保持できずに

\* 現： (財) 日本食品分析センター

アモルファス化することが動径分布関数の解析からわかった。また高密度側では PIMD と同様にアモルファス化した。古典極限に比べて PIMD で氷 Ic の結晶構造を保つことのできる密度範囲が広い結果は、この相の熱安定性に量子効果が重要であることを示唆している。

次に、図 2 に 10 K の氷 Ic 中の水素原子の位置分布を示す。この図の横軸  $s$  は水素原子から最近接の 2 個の酸素原子 (1 個は共有結合する

酸素原子、もう 1 個は隣接する水素結合する酸素原子) までのそれぞれの距離の差を表す。縦軸  $R$  はそれらの 2 個の O-O 間距離を表す。まず古典極限では、水素原子と、それと共有結合する酸素原子との間の距離が、隣接して水素結合する酸素原子との間の距離より短いことが明らかである。一方、PIMD の結果では水素原子の位置分布が、原子の波動性によって古典極限の場合よりも広がり、かつ  $s=0$  付近にわずかながら生じている。この位置での出現頻度は、このグラフ中の最大頻度の  $7.12 \times 10^{-3}$  % である。これは 2 つの隣接する水分子の酸素原子 O-O 間の中点付近に水素分子が極めて少数ではあるが存在することを示している。明らかにこれは量子化によって水素原子の位置に空間的広がりが出てきたことに由来する。また氷中での水素原子のトンネリングの可能性を示唆するものである。

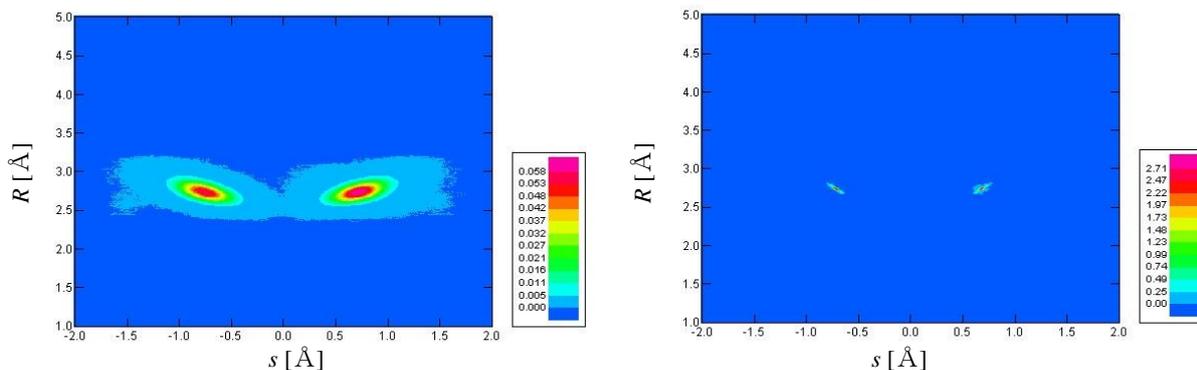


図 2. 氷 Ic 中の水素原子の位置分布図. 10 K,  $19.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (氷 Ic の実測値) で、左図が PIMD, 右図が古典極限の MD の結果。

【まとめ】 本計算で採用した SPC/F<sub>2</sub> モデルで、氷 Ic の安定性に及ぼす量子効果が明らかになった。また、原子分布の波動性による広がりによって水素原子は酸素原子間の中間にも小さい確率ではあるが分布することがわかった。その他紙面で示せなかった結果と議論、将来展望については当日の発表に譲る。

【参考文献】 [1] O. Mishima et al., *Nature* **310**, 393 (1984). [2] *ibid.*, 314, 76 (1985). [3] G.P. Johari et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 1212 (1990). [4] J. Lobaugh et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 2400 (1997).

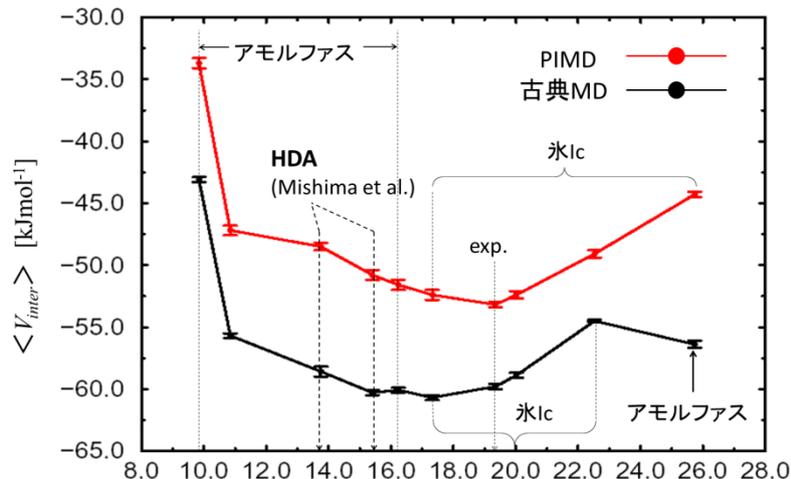


図 1. 77K における分子間相互作用ポテンシャルエネルギーのモル体積依存性. 計算された動径分布関数から判別された状態 (氷 Ic, アモルファス状態) を書き加えた。