

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22540342

研究課題名(和文) 常圧氷は本当に 72 K で秩序化するか? - 現代的理論アプローチ

研究課題名(英文) Is ice in ambient pressure really ordered under 72K? - Modern theoretical approach

研究代表者

岩野 薫 (Iwano, Kaoru)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師

研究者番号：10211765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000 円、(間接経費) 1,020,000 円

研究成果の概要(和文)：氷の水素自由度のみを扱った現象論的モデル(KKYモデル)を用いて、常圧最低温相(いわゆるIce XI)の安定性やその強誘電性について研究を行った。まず、Ice XIの予想される構造、および、そこから水素(プロトン)が配置換えを行った結果得られる16種類の構造について、上記モデルによりエナジेटックスを求めた。その結果、反電場効果をも考慮した場合、Ice XIに対応する結晶群 $cmc21$ が、形状が細線の場合を除いて、最安定にならないことが分かった。従って、可能な唯一の可能性は、細線が束になったような不完全な構造である。

研究成果の概要(英文)：We have studied the ferroelectricity of ice, which is believed to be realized under 72 K at ambient pressure by using a phenomenological model, that is, KKY model. By investigating totally 16 possible structures including Ice XI (ferroelectric ice), we have found that the Ice XI does not have the lowest energy. Although this means a limit of the present model because it is against the DFT analysis, we think that this conclusion is correct. The largest reason is the depolarization effect, which gives a large energy increase to the Ice XI and it becomes relatively unstable whether it is stable or not without the depolarization effect. The only exception is the small tube (filament) structure, and we think that a structure like bundled filaments may be realized in the actual material.

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：強誘電性 水素結合

1. 研究開始当初の背景

氷のIce XI相は、多種多様な相を有する氷の相図の中でも常圧最低温の場所に位置する。通常我々が目にする氷(Ih相)では、酸素原子からなる骨格は保持されているが、酸素原子と水素結合でつながった水素原子がいわゆるice rule(1つの酸素には2個の水素のみ結合、および、2個の酸素間には1個の水素のみ存在)を満たす範囲内でほぼランダムに位置している。一方、XI相では水素が一定の規則性で単位胞内に配置される(図1のNo.1構造を参照のこと)と言う意味で秩序化した相であり、最も基本的な物質の1つである水の常圧かつ72K以下の低温相として、さらに強誘電性を有する相として以前から強い興味を持たれてきた。

しかしながら、実験的にはおそらくは極めて長い緩和時間の故に純粋な氷では水素の秩序化が有限の時間内に実現せず、ごく微量のNaOH, KOHなどの添加物を導入して初めて実現する。そのようにして得られた結晶の構造は既に構造解析の手法で解かれており、いわゆるCmc21構造であることが決定されている。ここで問題は、NaOH, KOHなどの添加物の役割であり、もし触媒的なものならばその役割はただ単に相転移の促進だが、一方、それ以上の本質的な役割、たとえば、相構造の構成要素としての役割を果たしているかもしれず、その場合は純粋な氷の相としてのIce XIには疑問符が付いてしまう。このように実験的にはその存在は今現在でも必ずしも確立されておらず、それに対して理論の側からのアプローチが求められていた。

これに対し、筆者はそれまでの理論研究でいわゆるKKYモデルの有効性を確かめてきた。モデルの詳細は第3節で述べるが、特に水分子のlibration(回転)モードに着目し、それまで信じられていなかったその分散が有限に存在

する、つまり、1個の水分子のlibrationが周囲の分子に伝搬することを理論的に明確にした。また、そのエネルギー領域の状態数密度分布を求めた所、それは中性子非弾性散乱の結果と良く一致し、モデルの有効性が確かめられた。

2. 研究の目的

前節で説明したように、氷のIce XI相が本当に常圧最安定相として存在するか?を主としてモデル計算の立場から理論的に検証するのが目的である。

3. 研究の方法

以下に用いたKKYモデルを簡略に示す。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{\langle ij \rangle} U_{ij} + \sum_a V_{HOH}(\theta_a),$$

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + f_o(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + f_o\{D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp(-\beta_{3ij}(r_{ij} - r_3)^2)\}$$

$$V_{HOH}(\theta_a) = -f_K(\cos(2(\theta_a - \theta_0)) - 1)\sqrt{K_1 K_2}$$

まず、ハミルトニアンは水素と酸素の両原子位置を自由度として含む。その意味で、モデル計算としては最も仮定が少ないモデルと言える。また、原子間には第1式第2項の2体力に加え、第1式第3項に3体力も仮定している。また第2項においては遠距離クーロン力も加えており、もちろん全体としては中性であるが、分極が発生した場合はその影響を正しく考慮することが必要であり、その意味でこの扱いは重要である。なお、具体的にはいわゆるエバルト法を用いて遠距離成分を正確に扱っている。実際、Cmc21構造および格子定数の測定値をを仮定して単位胞内の構造最適化を行うとほぼ測定を再現する計算結果が得られ、モデルの妥当性を示す。なお、上記モデルで実際に用いられたパラメータ値については、過去の論文(K. Iwano et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 063601 (2010))を参照にされたい。

4. 研究成果

まず以下に、単位胞内の 16 種類の水素配置のパターンを示す。

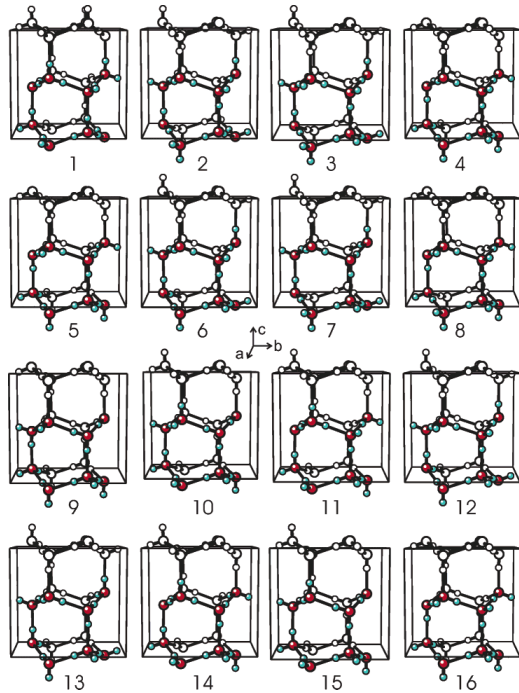


図 1: 16 種類の単位胞内の水素配置

既に述べたようにこのうち右上隅の No. 1 配置が Cmc21 構造であり、通常信じられている XI 相の構造である。本研究では、これらの配置を大まかに仮定し、それを酸素自由度も含めてモデルの範囲内でさらに最適化することを試みた。その結果、図 2 に示すような結果になった。

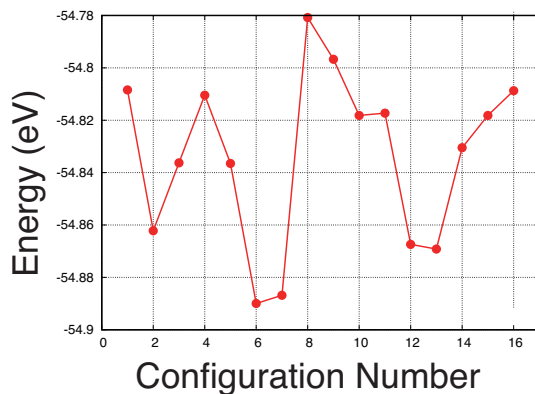


図 2: 配置依存のエネルギー

ここで、横軸は各配置番号に対応し、縦軸は単位胞あたりのエネルギーである。このように No. 1 に対応する Cmc21 構造が必ずしも最安定にならない。ただし、既に行われている

DFT 計算の結果では、確かに Cmc21 構造が最安定になっているので、それと矛盾している。この不一致については、以下のように考えている。すなわち、もっと古くに行われたより原始的なモデル計算においても前図とかなり類似したエネルギー分布が得られており、その意味で今回より洗練されたモデルを用いて現実的な記述を期待していたが必ずしもそうではなく、むしろ DFT 計算が正しいと判断している。

次に、各配置は最安定もしくは準安定であり、その意味でその付近では局所安定となっている。そのような構造がどの程度安定であるかを調べるために、Cmc21 構造 (No. 1 構造) を初期配置に選んだ上で温度を 300K にし、1000 MCS 程度のモンテカルロシミュレーションを行った。ちなみにこの温度は通常主張されている XI 相の転移温度 72K と比べるとかなり高い。なお、ここでシミュレーションは単位胞を単位として $3 \times 3 \times 5$ の超単位胞を用いて行っており、超単位胞に対しては周期的境界条件を課している。図 3 に、シミュレーションの結果を示す。

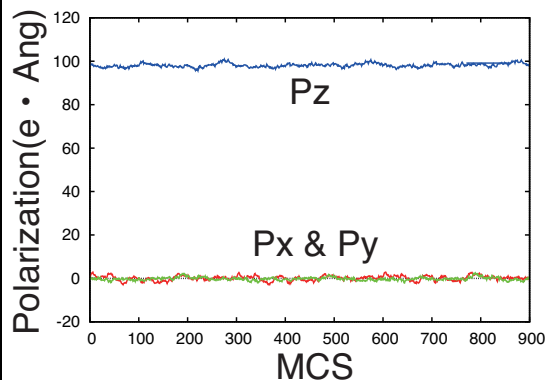


図 3: シミュレーション中の分極変化

なお、付記すると、既に述べたようにエバルト法を用いているため基本的に計算時間がかかる。そこで、モンテカルロステップにおける局所変位に対応して各ステップごとにエバルト法を適用する場合、なるべく同じ計算をしないようにプログラムのチューニング

グを行った。結果の縦軸は超単位胞あたりの分極の大きさを示しているが、強誘電の発生方向である z 方向の分極が保たれており、あくまで準安定という意味で、かつ、後述の反電場効果を除外できる条件においてだが、比較的安定性があることがこの範囲内では分かる。

さて、以上述べたようにモデル計算では DFT 計算の信頼性をしのごことが出来ない。しかしながら、よく知られているように通常 DFT 計算は並進対称性を仮定しているため、巨視的な分極が存在している場合に発生する反電場(巨視的電場)によるポテンシャル勾配を記述できない。言い換えれば、そのような反電場効果を見逃した計算になっている。この事を最初に指摘したのは理研の飯高氏で、その効果を考慮した場合、たとえ DFT 計算において Cmc21 構造が最安定でも最終的には準安定になってしまうことを論じた。ただし、その計算では、slab (薄膜) という最も反電場が効く場合のみを扱っていた、DFT 計算の結果に反電場エネルギーを分極値から評価し加えただけだった、などの問題点もあった。

一方、本モデルでは反電場の影響を形状を指定することによって正確に取り込むことが出来る。例えば、その影響の下で構造最適化をやり直すことが出来、反電場エネルギーをより現実的に評価することが出来る。実際、例えば Cmc21 構造を例にとると、rod(細線)、slab, cube の 3 つのシステム形状を考えた場合、rod の場合と比べて、slab, cube の z 方向の分極は、それぞれ、79%、53%にまで減少する。ちなみに、よく知られているように分極が z 方向の場合、rod においては反電場が発生しない。従って、反電場効果を考慮しない計算は rod に対応するという言い方も出来る。このような構造、ひいては分極の再最適化を経て、単位胞あたりのエネルギーを各配置に対し評価した結果が図 4 である。

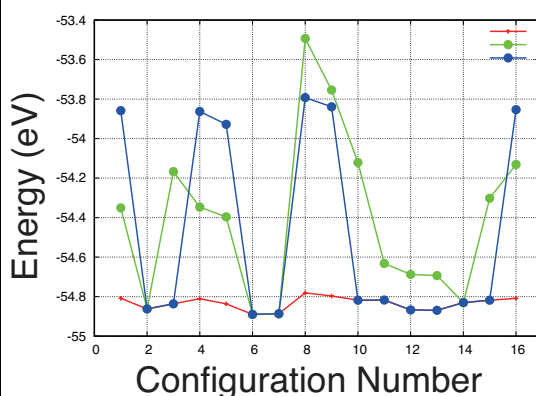


図4: 配置依存のエネルギー

(赤: rod、緑: cube、青: slab)

ここで、赤、青、緑の各線がそれぞれ、rod, cube, slab である。例えば、No.1 構造の場合、この順番にエネルギーが高くなっており、反電場効果がより顕在化していることが分かるが、それは反電場の大きさがこの順番に大きくなっていく(反電場係数がそれぞれ、0, 1/3, 1)であることを考えると容易に理解できる。なお、上図において3つのケースで違いがある配置、無い配置がそれぞれ強誘電状態、および常誘電もしくは反強誘電状態である。

最後に配置間の相対的な安定性について述べる。既に触れたように、No. 1 状態は例えば slab の場合、分極をほぼ半分まで減らしたという意味で相当の緩和を示したが、それでも強誘電状態である限りエネルギーが上がり、強誘電でない状態と比べて不安定化する。その不安定化の程度が問題であったが、上図に明確に示されるように、それは非常に大きく、元々の反電場がない場合の配置間のエネルギー差 (0.1 eV 程度) と比べると一桁大きい。これはやはり反電場が存在する場合の XI 相などの強誘電状態の不安定性を意味しているように強く思われる。

以上、まとめると、現在の研究からは氷の XI 相は反電場が存在しない細線状の形状の場

合は最安定の可能性はあるが、それ以外の形状の場合は最安定にならない。従って、もし高温相からの相転移の可能性があるとすると、例えば細線状の構造が緩く束ねられたような状態に留まることが示唆される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等:特に無し。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩野 薫 (Iwano, Kaoru)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師

研究者番号 : 10211765

(2) 研究分担者 無し

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 無し

()

研究者番号 :