

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654149

 研究課題名（和文） 水素原子の量子効果が引き起こす氷の異常相の経路積分計算による探究  
 研究課題名（英文） A study of path integral simulation on anomalous phases of ice induced by the quantum effect of hydrogen atom

研究代表者

衣川 健一 (KINUGAWA KENICHI)

奈良女子大学自然科学系教授

研究者番号：50254446

研究成果の概要（和文）：

低温で高密度の立方晶氷に対して、各原子を量子化することによって量子効果を取り込んだ経路積分分子動力学シミュレーションを行った。氷構造の維持のためには核の波動性が不可欠な役割を果たしていること、高密度の条件では氷構造を維持できずにアモルファス化することを見つけた。また、高密度立方晶氷または高密度アモルファス状態においては、ある分子の酸素原子と隣接する分子の酸素原子間の midpoint 付近にゼロでない確率で水素原子が存在することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

We have carried out the path integral molecular dynamics simulations of high-density cubic ice where each atomic nucleus is quantized. The quantum effect of atoms on the static properties has been revealed in this ice at low temperatures and high densities. It has been found that the quantum nature of atoms plays an essential role to maintain the ice lattice structure while the cubic ice structure is collapsed under compressed conditions to become a high density amorphous state which the simulation starting from the ice configuration eventually reaches. We have found that there is non-zero distribution probability at which hydrogen atoms are located at the midpoints between two neighboring oxygen atoms.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：化学物理、分子動力学、経路積分、氷、低温

## 1. 研究開始当初の背景

氷の多型の確定的な構造や出現する熱力学的条件は驚くほど明らかにされていない。現在までに氷 I～XV までの 15 種類の多型とアモルファス（準安定）構造が知られているが、特に低温・高圧といった極端条件下で存在する氷の安定相やアモルファス構造など、ありうる構造については実験的に結論が錯綜していたり、未踏の低温・高密度領域が残されているのが現状である。これは実験手

段として X 線回折または中性子回折では軽水素核の散乱から水素原子を含む分布関数を得るのが大変困難であることが理由である。一方、本申請者は 1995 年から経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) シミュレーションを用いて、液体・固体水素の熱力学的性質・量子ダイナミクスを調べ (J. Chem. Phys. 120, 10624 (2004) など)、水素核の量子効果は凝縮相水素で著しいことを明らかにした。さらにこのシミュレーションテクニックを

使って量子効果の著しい液体水素の集団運動や輸送係数などの物性が正確に計算できることを示してきた。これら液体水素における水素核の量子効果の研究の経験から、低温の氷においても水素原子の量子効果が氷の多型の構造や物性に本質的な影響を与えているのではないかという考えに至った。そこで本研究で経路積分シミュレーションの手法を用いて、低温での氷構造に関する研究を始めることにした。

## 2. 研究の目的

本研究では、低温で圧縮された条件で水素原子の波動性によってどのように氷の異常相の構造が出現するかや熱力学的性質、相転移を、水素原子核を量子化した経路積分分子動力学(PIMD)計算によって解明することを目的とした。なお、計算時間が長時間に及ぶので、実時間発展動力学を追跡できる CMD 法は用いず、専ら静的性質を計算するための PIMD 計算を行うことにした。

低温の氷 Ic の 10 K までの冷却、または静水圧印加に相当する高密度条件でどのような結晶相変態あるいは状態変化(準安定アモルファス化を含む)が起こるかを、水分子の各原子核の波動性・量子性を包含した PIMD シミュレーションを行うことによって探究することを目的とした。あわせて核の量子性がそれらの状態変化に及ぼす量子効果を、並行して行う古典極限での分子動力学 (MD) との比較によって明らかにすることも目的とした。

## 3. 研究の方法

低温でかつ、圧縮状態に相当する高密度氷に対して核を量子化した経路積分分子動力学(PIMD)シミュレーションを行い、熱力学量や原子の密度分布など、その状態を調べた。シミュレーションにあたり水分子間力および分子内力に SPC/F2 型ポテンシャルを設定した。このモデルでは水分子は分子間力と分子内力を感じて変形可能な分子として扱われ、各原子に対しては並進座標に対する経路積分表示がそのまま適用できる。77K 以下の温度で、いろいろな値の密度を設定して PIMD 計算を行い、定温・定積条件でシミュレーションが到達する固体の状態を、T-V 面上で俯瞰的に調べた。PIMD は定温・定積のカノニカルアンサンブルに対して Feynman 経路積分離散化表示に対する normal-mode 能勢-Hoover 型の PIMD 法 (K. Kinugawa et al., J. Chem. Phys. 106, 1154 (1997)) を用いた。当初結晶セルの変形できる Parrinello-Rahman 型の PIMD 計算を行う予定でプログラムの開発を行ったが、計算時間に負荷がかかることが判明したため、カノニカルアンサンブルに対する上述のシミュレーション法を採用するこ

ととした。

立方晶氷 Ic の原子配置を初期配置としてそこから PIMD シミュレーションを開始した。氷の低温 (77 K から 10 K) または高密度条件下で出現する氷またはアモルファス状態の熱力学的性質、原子配列構造、空間分布を解析した。

核の量子化による量子効果を調べるため、比較参照のために、PIMD と並行して同一条件での古典極限の MD 計算を行い、両者の結果との比較から、原子核の量子効果が氷の状態変化や原子の分布等の静的性質に及ぼす影響を明らかにした。また特に、隣接酸素原子にはさまれた水素原子の分布に着目し、低温での波動性の促進による水素原子の空間的非局在化を明らかにした。実験困難な低温・高密度条件下での氷の状態を、原子分布・熱力学的性質に対する水の原子核の波動性の及ぼす効果を明らかにしながら解明した。最終的に、氷のそれぞれの結晶相が安定に存在できる温度・密度範囲や、アモルファス構造が出現する条件を、量子効果を明らかにしつつ総括した。

## 4. 研究成果

(1) ポテンシャルエネルギーの密度依存性と結晶相としての安定性

各温度でモル体積 (密度) に対するポテンシャルエネルギーを PIMD と古典極限の MD で

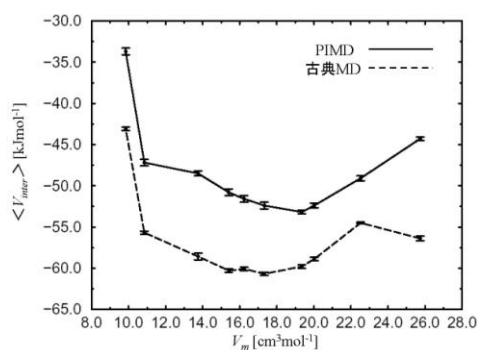


図1. PIMD および古典極限での分子動力学による 77K の氷 Ic におけるモル体積に対する分子間ポテンシャルエネルギー

計算した。図1は、77 K における PIMD と古典極限の MD からのポテンシャルエネルギー値のプロットである。まず、PIMD の方が古典極限よりも高い分子間ポテンシャルエネルギーを取っていることがわかる。これは零点振動による波動の広がりから起因すると考えられる。また、この図を見ると 77K で 19.4 cm<sup>3</sup>/mol で PIMD の結果ではポテンシャルエネルギーが最小であり、それ以上あるいは以下のモル体積ではエネルギーが増大している。

すなわち、PIMD の計算値は実験モル体積で最小になっている。これは、現実凝縮相としての安定状態がポテンシャルエネルギーが最小になるように発現するためであると考えられ、合理的な結果と考えられる。

一方、同じく 77 K の古典極限での MD では、PIMD よりも小さいモル体積 ( $17.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) でポテンシャルエネルギーのミニマムが現れ、実験値よりはるかに高密度で安定化する結果となった。もちろんこれは非現実的であり、核を古典的に扱おうと実際の状況が再現できないことを表している。高密度すなわち小さいモル体積でエネルギーが下がるのは、古典極限では核の零点振動に由来する波動の広がりが小さいため、必然的に体積が量子化した場合より縮んでしまうためであると考えられる。逆に PIMD では波動の広がり、すなわち量子古典同型対応での「ネックレス」が空間的に広がるため、古典極限に比較して膨張した体積を取るようになる。

より低温の 10 K でのデータを図 2 に示す。この温度の場合も 77 K と同様に、PIMD の方が古典極限よりも分子間ポテンシャルエネルギーが高い値と取っている。PIMD の場合、実験値モル体積 ( $19.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) より若干体積が小さい  $17.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  の体積を取っているが、両者の体積でエネルギー値に格段の違いはないので、この程度の体積のゆらぎがありうるのではないかと考えられる。古典極限での最小ポテンシャルエネルギーを与えるモル体積は若干 PIMD よりもやや小さい傾向があった。

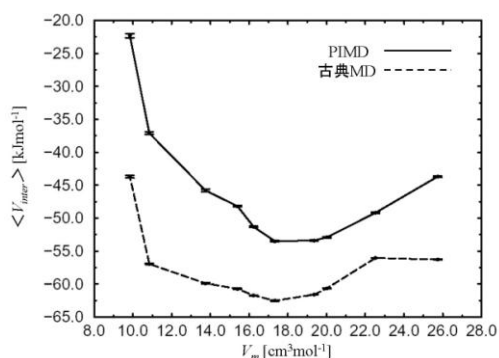


図 2. PIMD および古典極限での分子動力学による 10 K の氷 Ic におけるモル体積に対する分子間ポテンシャルエネルギー

## (2) 氷 Ic の安定存在密度と高密度アモルファスの出現

各温度において水分子の各原子ペアの動径分布関数を計算した。なお、各密度でのシミュレーションは氷 Ic を初期配置として始

めたことに再度注意したい。

### ① 77 K の結果

動径分布解析の結果より、77 K では氷 Ic の結晶構造は実験値密度である  $17.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  以上で、 $25.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  以下の範囲で保たれる

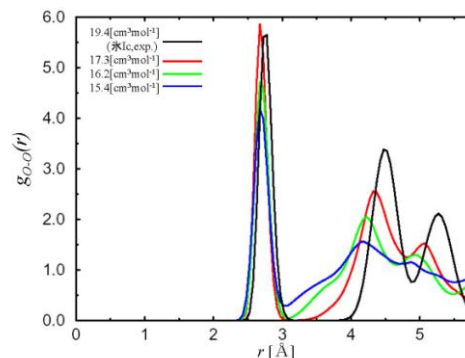


図 3. 77K の PIMD で計算された各酸素原子間の動径分布関数. 黒線:  $19.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (氷 Ic の実験値の密度); 赤線  $17.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; 緑線  $16.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; 青線  $15.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . モル体積の減少に伴い第 2 ピークが崩れアモルファス化することがわかる。

ことがわかった。実験密度 (この密度でポテンシャルエネルギーが最小である) よりも高密度の  $16.2 \sim 9.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  では配列構造は高密度アモルファス (HDA) となっていることがわかった。構造がアモルファスになっている証拠の一例を図 3 に示す。この図は酸素原子間の動径分布関数で、高密度 (低モル体積) になると、動径分布関数の第 2 ピークが崩壊し、アモルファス化していることが見て取れる。なお、77 K では実験的に  $15.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  では HDA になると報告されているが、確かにこのモル体積では本 PIMD 計算でも HDA となり、結論が一致した。

他方、実験値モル体積よりも大きい体積 (低密度) では、 $25.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  において分子間ポテンシャルエネルギー (図 1) が  $-44.3 \text{ kJmol}^{-1}$  まで上がっても氷 Ic の結晶構造を保っているが、逆に実験値モル体積よりも体積が小さくなると (高密度)、 $16.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  で  $-51.6 \text{ kJmol}^{-1}$  という比較的低いポテンシャルエネルギーを取るにも拘わらず結晶構造を保てていない。結局、この温度では氷 Ic は体積を小さくするとすぐに結晶構造を保てなくなることがわかった。

77 K での古典極限の MD から得られた動径分布関数の一例を図 4 に示す。古典極限の MD では、氷 Ic の構造を保つ密度範囲は  $17.3 \sim 22.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であり、PIMD の結果よりも狭い範囲であった。これは核が量子化されている

PIMD の場合には、原子の空間分布に広がりがあるため、古典極限の場合よりも柔軟性を持って安定に結晶構造を保ちうることを示唆している。また核の波動性が立方晶氷を保つ密度範囲の広がり不可欠の原因になっていると結論づけることができる。核に波動性がなければ現実よりもはるかに狭い密度範囲にしか立方晶氷構造は保てないということもできる。

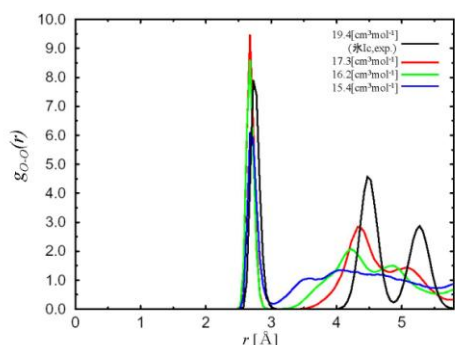


図4. 77K の古典 MD で計算された各酸素原子間の動径分布関数. 黒線: 19.4  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  (氷 Ic の実験値の密度); 赤線 17.3  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ ; 緑線 16.2  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ ; 青線 15.4  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . モル体積の減少に伴いアモルファス化することがわかる。

## ② 10 K の結果

一方、10 K では氷 Ic が存在できる密度範

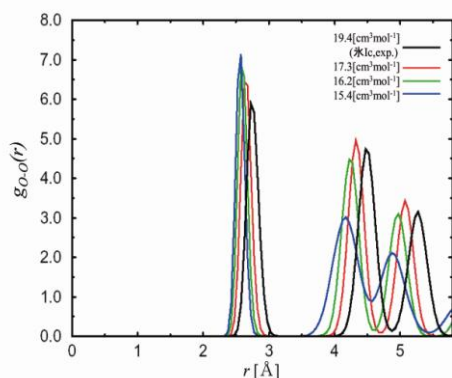


図5. 10K の PIMD で計算された各酸素原子間の動径分布関数. 黒線: 19.4  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  (氷 Ic の実験値の密度); 赤線 17.3  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ ; 緑線 16.2  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ ; 青線 15.4  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . 図3 と同じモル体積を減少であるが、高密度でもこの範囲ではアモルファス化していない。

囲は 77K より広い (15.4~25.7  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ ) こ

とがわかった。図5に酸素原子間の動径分布関数を示す。表されているデータのモル体積の条件は図3 (77 K) と同じであるが、77 K とは異なり、示された密度範囲ではアモルファス化が起らず、氷 Ic の結晶構造がそのまま保たれていることが読み取れる。実験的にはこの密度領域内には氷 XI が存在することがレポートされているが、本計算では定積アンサンブルでかつ立方晶に形状を固定したために氷 Ic が存在しえたものと考えられる。この点は今後 Parrinello-Rahman 法を用いた PIMD によって検討すべき課題である。13.8  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  より小さいモル体積では HDA と考えられるアモルファス状態となった。

逆にこの温度での古典極限では氷 Ic を保つ密度範囲は逆に 77K よりも狭かった (19.4 ~ 22.5  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )。これら PIMD と古典 MD の対照的な結果は、核の零点振動による空間分布の広がりが立方晶の保持の原因になっていることを示している。10K での HDA は 77K の場合より高密度の 13.8  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  以下でしか出現せず、温度の低下によってこの立方晶型の存在域が広がることに対応しているといえる。

### (3) 水素原子の位置分布の異常性

10 K, 77K の量子化された氷 Ic では、高密度の場合に低い頻度ではあるが隣接する2個の酸素原子の midpoint 付近に水素原子が存在する分布が生じていることがわかった。それを以下に述べる。図6に 10 K の高密度での水素原子の空間分布の例を示す。横軸は水素原子と2つの隣接する酸素原子との間の距離 (2つ) の差である。例えば、横軸の値が0になるのは、2つの酸素原子間から等距離の位置に水素原子が存在することを意味する。グラフの縦軸はその2つ

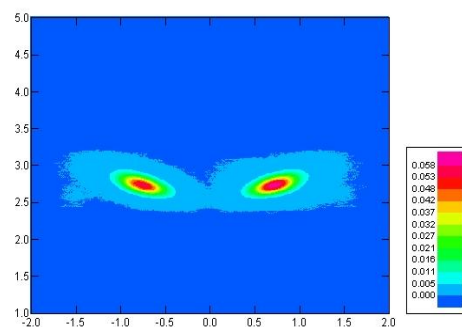


図6. 10K, 9.84  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  における PIMD 計算による氷 Ic の水素原子の空間分布。

の酸素原子間の距離である。図6では横軸の0付近に分布があり、さらにこのグラフとは別に詳細に解析したところ、この分布は2つの酸素原子間の midpoint 付近に存在することを

反映していることがわかった。

実験値の密度条件での、この中点での確率は77K(0.007%)より10K(0.01%)の方が大きく、より低温で量子効果が大きいことに対応していた。さらに圧縮されたHDA状態ではさらにその確率は増え最大0.7%に達した。

一方、古典極限のシミュレーションではこの位置で分布確率は完全にゼロであり、酸素原子間の中点に水素原子が存在することはありえなかった。図7にその例を示す。確かに横軸の0付近に分布確率が全く存在していない。

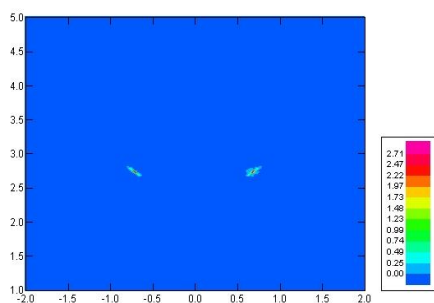


図7. 10K,  $9.84 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ における古典極限でのMD計算による氷Icの水素原子の空間分布

核が量子化された場合に、上述のような酸素原子間の中点付近に水素原子が分布することは、低い確率ではあるがポテンシャルエネルギー的には不利になる位置に水素原子が存在するという広義のトンネル現象が低温の氷やHDA中で起こっていることを示している。実験的には水素原子分布はX線や中性子の回折では観測が困難であるので、低温の氷中でのこのような計算結果は大変示唆に富んでいるといえる。

但し現行のシミュレーションモデルでは、水分子内のO-H結合と、分子間のO $\cdots$ Hは明確に区別されているので、図6～7の分布は、O-H $\cdots$ Oと、O $\cdots$ H-Oの二つの配置にそれぞれ対応した断熱的なポテンシャル面を反映したものといえる。実際にはこの2つの断熱ポテンシャルを透熱表示で扱い、O $\cdots$ H $\cdots$ Oの配置では水素原子が単一ポテンシャル面の鞍部に位置するようなポテンシャルモデルを採用すべきと考えられる。これは今後の改善課題であるが、このようにモデルを変えればおそらく中点存在確率は今の場合よりも大きくカウントされると予想される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

衣川 健一 (KINUGAWA KENICHI)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：50254446