

# 氷XI相の安定性



理化学研究所  
飯高敏晃

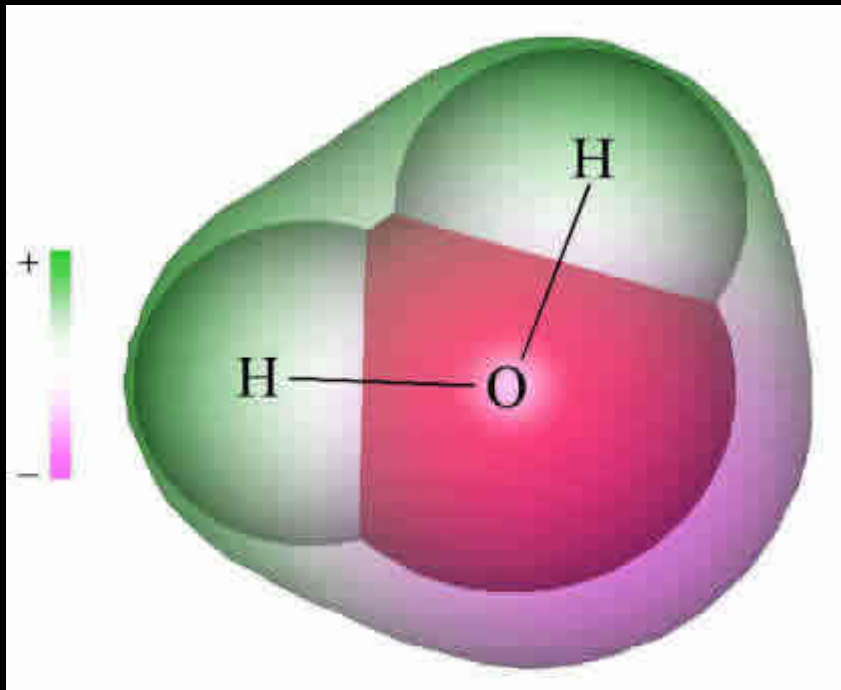
# 結論

氷XI相 ( $Cmc2_1$ 構造) は、  
氷Ih相の秩序相ではない。

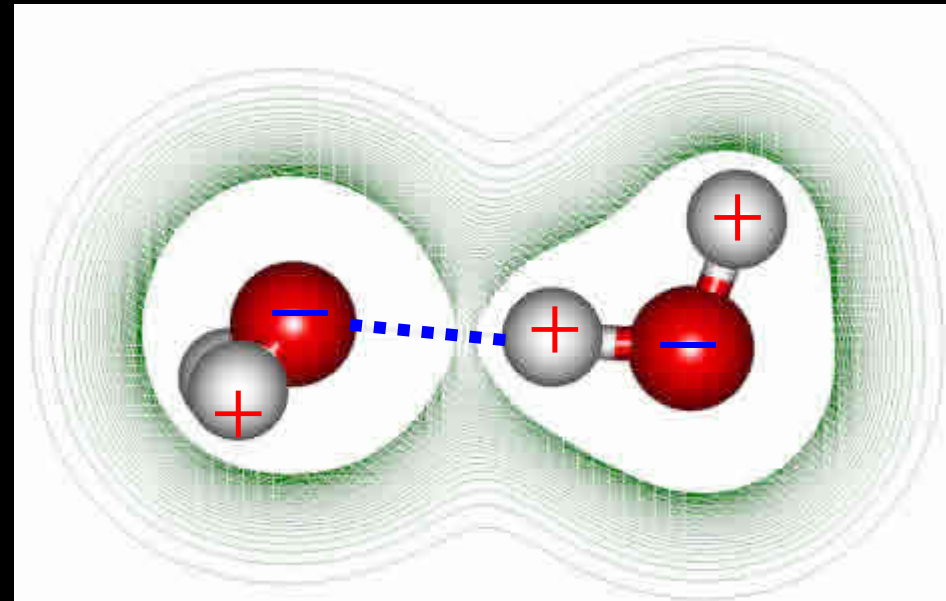
強誘電氷は、この世に存在しない。

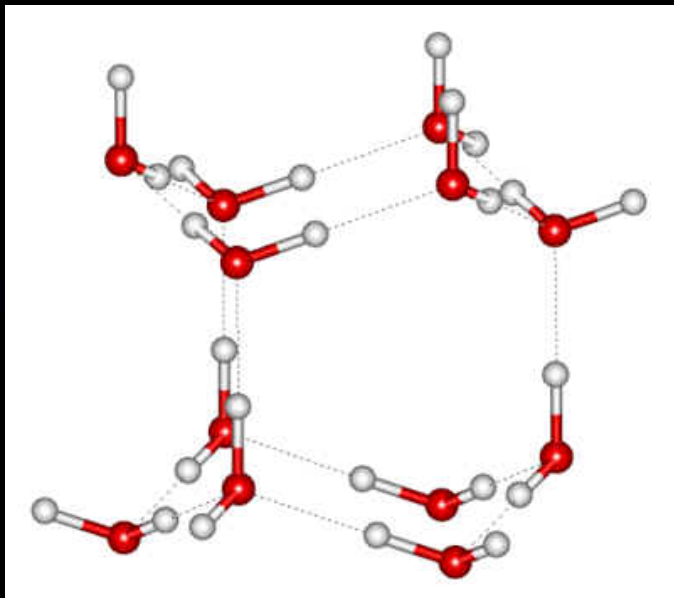
# 水分子と水素結合

## 電荷の分布



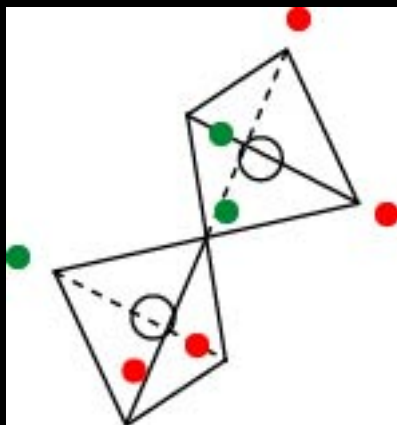
## 水素結合





# 氷 (水の結晶)

水素結合で水分子がつながって氷ができる



Ice Rules: 酸素の4本の結合のうち2本は水素が近くにある、2本は遠くにある。

氷Ih相: Ice Rulesの条件下でランダムな水素結合ネットワーク

# 不純氷 (KOHの添加)

- 秩序氷を求めて氷Ih相を冷却するも低温での水素の動きが遅く相転移しない
- Kawada1972, Tajima1982, KOHを触媒として添加し水素の動きを活性化、相転移を実現。不純氷の活用。
- 中性子回折実験:  $Cmc2_1$ 構造を支持

# Ih相とXI相の結晶構造

Koji Abe(2006)

Ordered (Ferro)

Disordered

Liquid

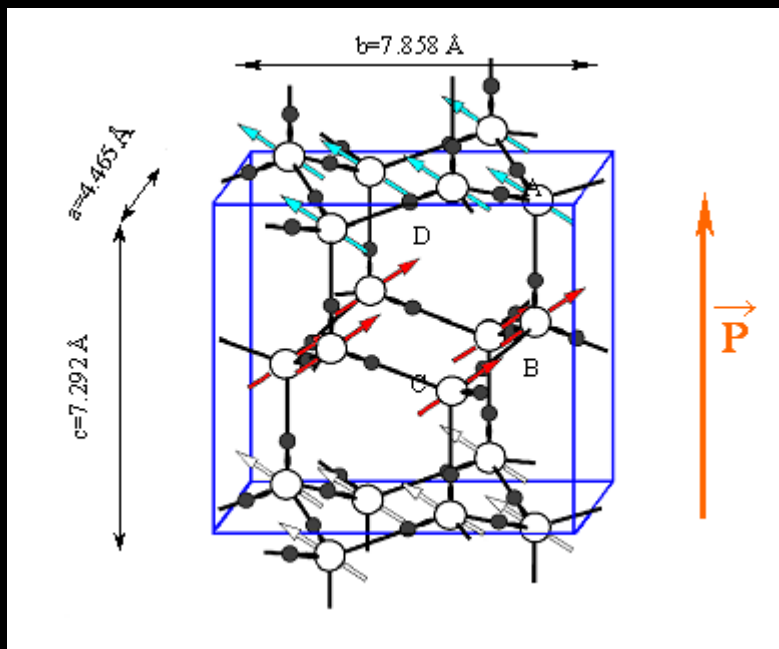
Orthorhombic.  $C_{2v}^{12}$

Hexagonal  $D_{6h}^4$

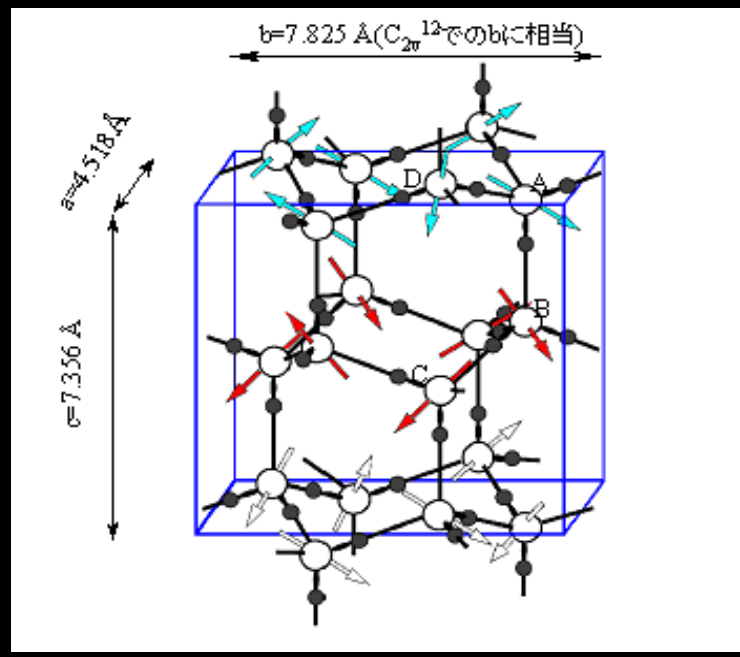
72

273

T[K]



Ice XI ( $C_{2v}^{12}$ ,  $Cmc2_1$ )



Ice I<sub>h</sub> ( $D_{6h}^4$ ,  $P6_3/mmc$ )

# 水素結合配置によるエネルギー (第一原理計算)

15858 *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 40, 2004

Hirsch and Ojamae

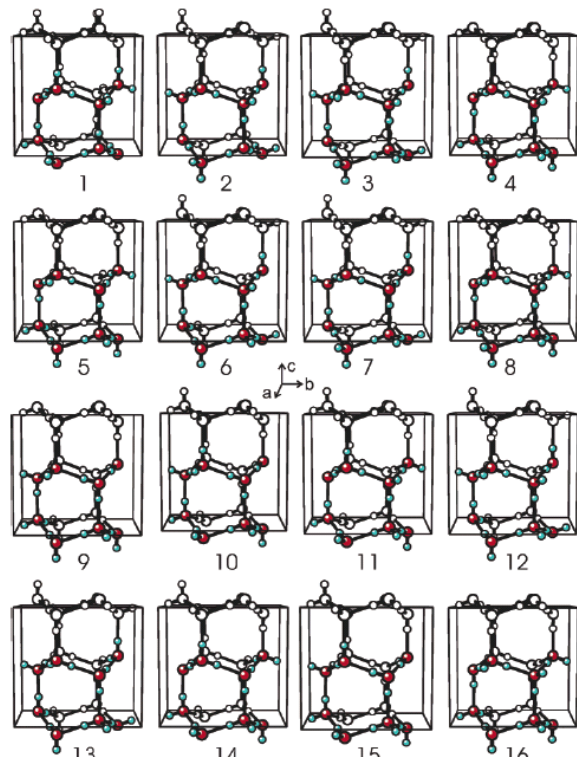
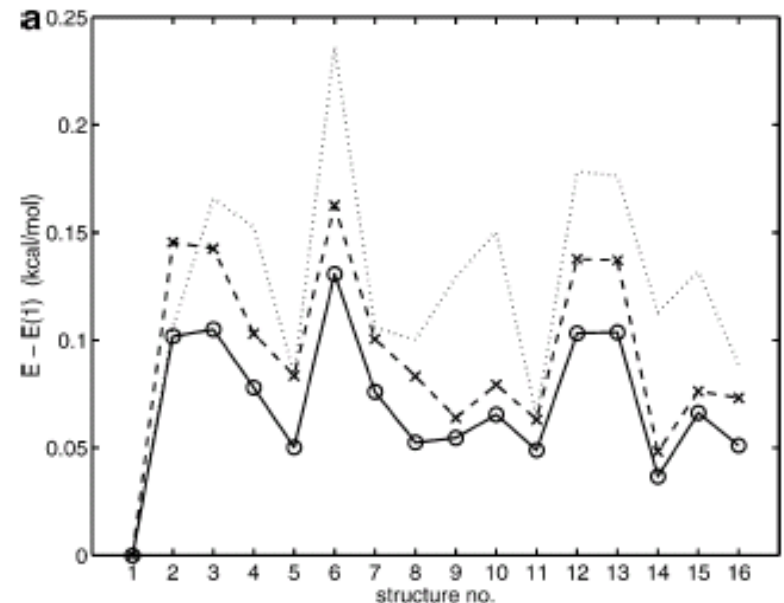


Figure 1. 16 different unique H-bond ordering schemes possible in a 4-molecule orthorhombic unit cell. The shaded molecules are the eight molecules in the unit cell, whereas the unshaded molecules are periodic images of the fore mentioned molecules.



No.1: Cmc21構造(強誘電)

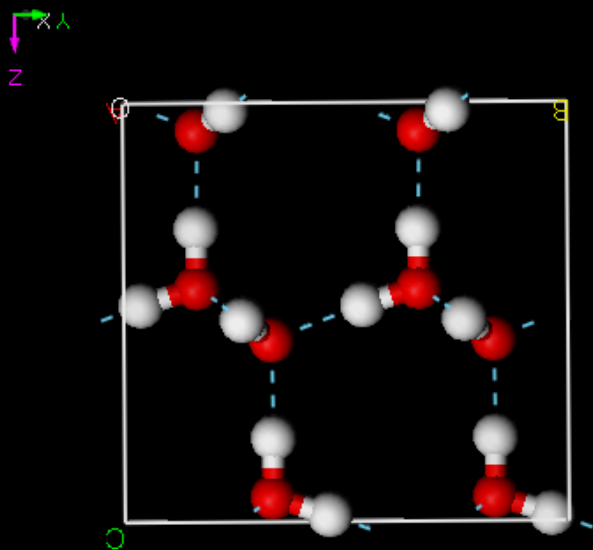
No.2: Pna21構造(反強誘電)

Hirsch & Ojamae (2004)

2010年5月24日

日本地球惑星科学連合2010年大会  
(飯高敏晃)

# 水分子の双極子による 表面電荷と巨視的電場

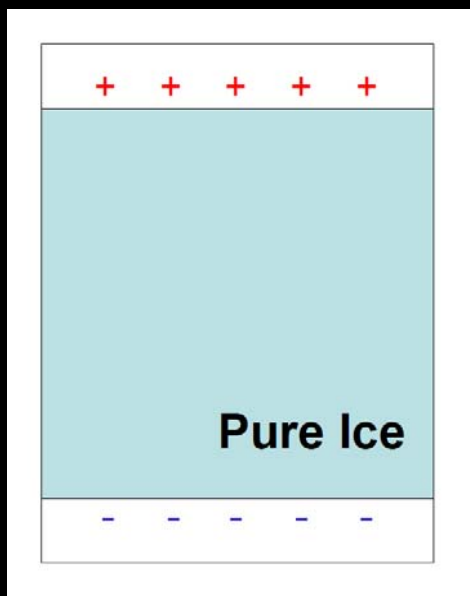


•従来の第一原理計算は**周期的境界条件**を使う。

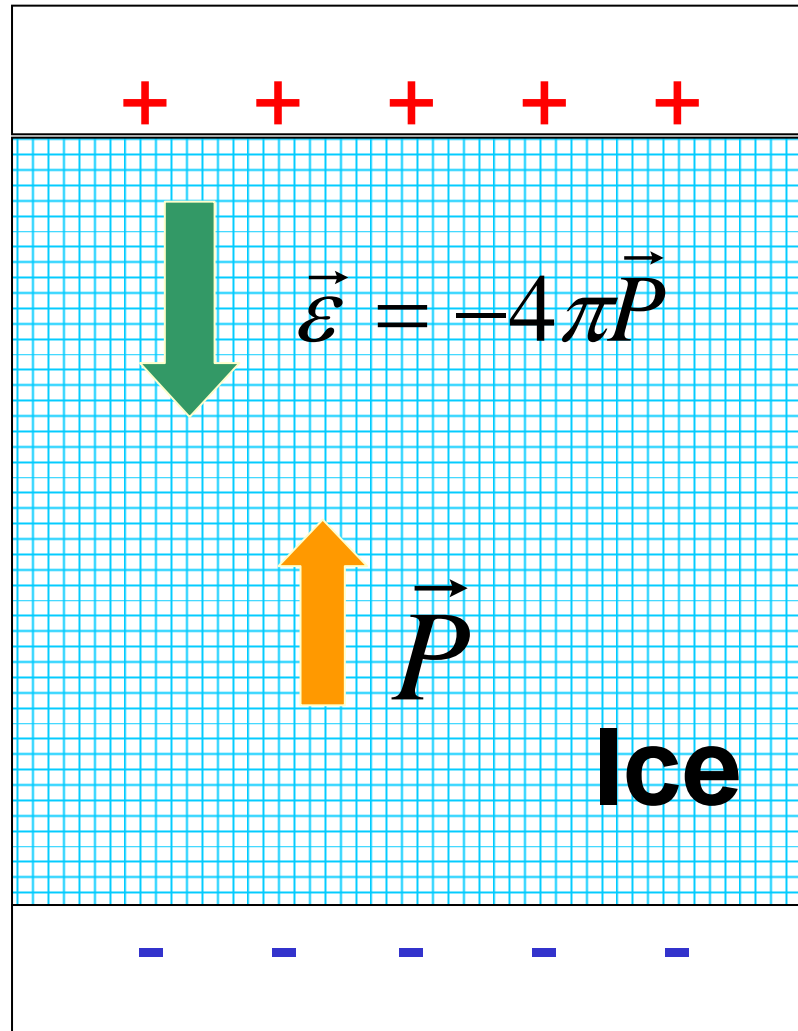
⇒無限に続く結晶を仮定

⇒表面電荷や巨視的電場を無視

•本研究では、**強誘電氷**における**表面電荷**や**巨視的電場**の効果を考察する。



# 純氷XI相の微結晶



$$q_{pol} = PL^2$$

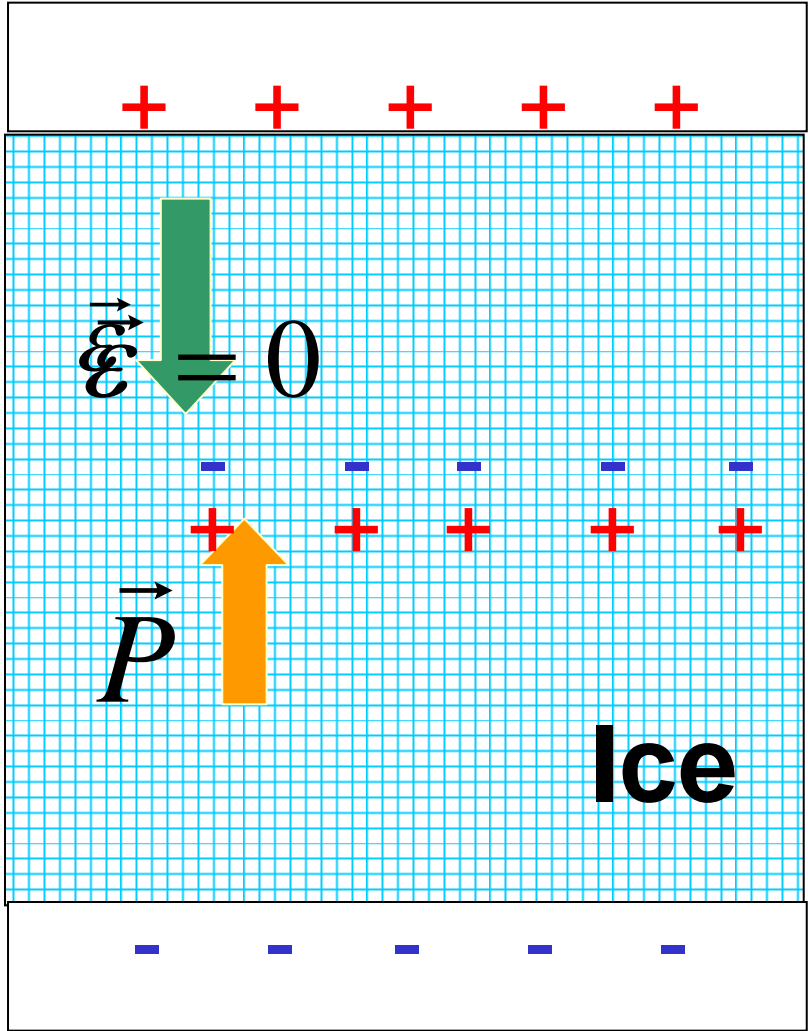


L



$$-q_{pol}$$

# 不純氷XI相の微結晶



$$q = q_{pol} + q_{imp} = 0$$

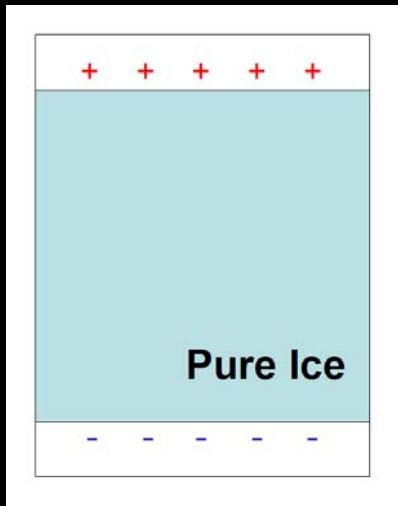


L



$$q = 0$$

# 不純物による氷XI相の安定化



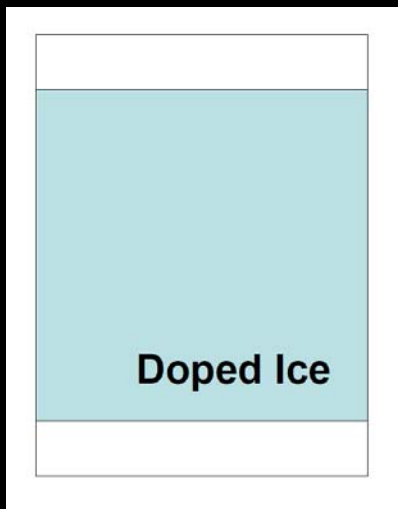
純氷と不純氷の違いは、表面電荷のみ。  
エネルギー差は、帯電による静電エネルギー。

⇒ 平行平板コンデンサーの帯電エネルギー

$$E_{\text{pure}} = E_{\text{doped}} + q^2 / C = E_{\text{doped}} + 2\pi P^2 L^3$$

KOHは、触媒としてだけでなく  
安定化剤としても働いている。

第一原理計算は、 $\epsilon = 0$ の不純氷の結果。



# 結晶構造のエネルギー

## 全エネルギーの比較

$E_{KS}$ : 第一原理計算によるエネルギー

$2\pi P^2 \Omega$ : 静電エネルギー

$P$ : 電気分極  $\Omega$ : 単位胞の体積

| #  | $E_{KS}(n) - E_{KS}(1)$ | $P_x$   | $P_y$   | $P_z$   | $2\pi P^2 \Omega$ |
|----|-------------------------|---------|---------|---------|-------------------|
| 1  | 0                       | 0.0000  | 0.0000  | 0.0035  | 0.1296            |
| 2  | 0.001196435             | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000            |
| 3  | 0.001101339             | 0.0042  | 0.0000  | 0.0000  | 0.1962            |
| 4  | 0.000676559             | 0.0000  | 0.0000  | -0.0034 | 0.1290            |
| 5  | 0.000384392             | 0.0000  | 0.0000  | 0.0035  | 0.1296            |
| 6  | 0.001494462             | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000            |
| 7  | 0.000797285             | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000            |
| 8  | 0.000290129             | 0.0043  | 0.0000  | -0.0034 | 0.3272            |
| 9  | 0.000487221             | 0.0000  | -0.0037 | -0.0034 | 0.2770            |
| 10 | 0.000662458             | 0.0021  | -0.0037 | 0.0000  | 0.1972            |
| 11 | 0.000527363             | 0.0021  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0498            |
| 12 | 0.001151043             | 0.0021  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0490            |
| 13 | 0.001145400             | -0.0021 | 0.0000  | 0.0000  | 0.0491            |
| 14 | 0.000383602             | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000  | 0.0000            |
| 15 | 0.000665316             | 0.0000  | -0.0037 | 0.0000  | 0.1473            |
| 16 | 0.000337611             | 0.0021  | 0.0000  | -0.0034 | 0.1789            |

- 静電エネルギー >> 水素結合のエネルギー差
- 強誘電氷は存在できない。
- 純氷Ih相の秩序相は、 $P=0$ の非強誘電体であるべき
- 真の構造の発見は、今後の実験的、理論的課題

# 結論

氷XI相 (Cmc21構造) は、  
純氷Ih相の秩序相ではない。  
強誘電体の純氷は存在しない。  
これまで研究して来たのは、  
実験も理論も不純氷であったのだ。

1972年以来の大転換。