

課題名(タイトル):

Materials properties under extreme conditions: Understanding planets in depth

利用者氏名:河津励(1)、Le The Anh(1)、 Hong Van Nguyen(1)、 John Sak Tse(1)、石河 孝洋(1)、梅本 幸一郎(1)、○飯高敏晃(1)

理研における所属研究室名:

(1) 情報システム本部 研究開発部門 計算工学応用開発ユニット

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

プレートテクトニクス理論の構築以降、地球のマントル対流によるプレートの移動と沈み込みが明らかとなり、その沈み込み帯(沈降スラブ)が多く地震の発生源であることが知られるようになった。また、東日本大震災や熊本地震、それらの余震による地震波の測定記録の充実によって、地球の内部構造の詳細が徐々に明らかになってきている。一方で、近年の実験技術の発展により、実験室で、最大数億気圧にも及ぶ超高压力や数千度の高温を生み出すことが可能となり、地球内部の高压高温下に存在する物質相についての研究が進みつつある。Kuribayashiらは、水酸化酸化アルミニウムの δ 相(δ -AlOOH)を実験室による高压高温下の合成により発見した [Phys. Chem. Minerals. 2014, 41, 303]。この δ 相は対称化した水素結合を持つが、同時に非対称な水素結合構造をとる低压相を持つ。これらの相は結晶の圧縮率においても区別される。Ootaniらは、この δ -AlOOHの生成条件を詳しく調べ、それがマントル対流による沈降スラブの温度圧力条件が広い範囲で一致していることを示した[Geophys. Res. Letts. 2008, 35, L03303]。このことから、水酸化酸化アルミニウム、もしくはその分解生成物である水とアルミナの物性が沈降スラブの変形や滑り摩擦係数に影響を与えている可能性が示唆されている。

本研究では、 δ -AlOOHの構造と物性、特に特徴的な転移である、圧力による水素結合の対称化、非対称化の影響に着目した研究を行った。また、対称物質として、よく似た水素結合の対称、非対称化が知られる氷 VII(VIII)-X相のモデルに関しても計算を行って比較した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

水素結合の対称化、非対称化の影響を調べる観点から、結合の繋ぎ変えに対応できる第一原理計算が必要であった。また、水素結合を詳細に調べる上では、軽い元素である水素が主要な役割を果たすことから、水素の量子論的振

る舞いを無視できないことが知られている。また、 δ -AlOOHは高温で生成されることから、熱揺らぎ効果を考慮することが望ましい。これらの要請から、本研究では、第一原理経路積分分子動力学法[M. E. Tuckerman, et al., J. Chem. Phys. 1993, 99, 2796]を用いた。本手法は、互いに相互作用を持つ P 個の古典レプリカ系の分配関数と、もとの量子系の分配関数が $P \rightarrow \infty$ で一致することを利用した手法であり、平衡状態の物理量の計算において、室温以上の有限温度であれば、比較的小さな P においてもよい結果を示すことが知られている。

計算には、経路積分分子動力学法プログラムパッケージ PIMD [<http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/index.en.html>]および、擬ポテンシャル第一原理計算プログラムパッケージ Quantum Espresso [<http://www.quantum-espresso.org>]を目的に合わせて改変したものをを用いた。サンプリングは NPT アンサンブルにより、それぞれの圧力に対して 1 万ステップの平衡化後に 10 万ステップずつ行い、温度は実験室環境を想定して 300 K とした。レプリカ数は $P=32$ とした。どちらのモデルについても、100 Ry のカットオフエネルギーを用い、projector augmented wave (PAW) 法を用いた。それぞれの計算で、AlOOH を二セット、もしくは、 H_2O を二セット含む系を周期境界条件で扱った。その他、 δ -AlOOH の計算では vdw-DF2c09 汎関数を用いて、 $2 \times 2 \times 3$ の k-point を使い、0-30 GPa の圧力での計算を 5 GPa 刻みで行った。Ice VII(VIII)-X モデルの計算では PBE 汎関数を用いて、 $3 \times 3 \times 3$ の k-point を使い、10-140 GPa の圧力での計算を 10 GPa 刻みで行った。

3. 結果

■ 構造最適化計算

まず、熱揺らぎ及び量子揺らぎの効果を含まない計算として、第一原理計算による構造最適化を行った。水素結合が対称化していない低圧力領域においては非対称な水素結合構造が安定であるが、初期構造を対称な水素結合構

造からスタートすることで、低圧力で対称なモデルを再現した。対称水素結合モデルは同圧力の非対称水素結合モデルよりも格子定数や体積が小さくなる傾向が見られた。

i. δ -AlOOH

20 GPa を超えたあたりで構造が対称化した。この系では水素結合が平面的であり、a, b, c 軸のうち、a, b 軸、特に b 軸方向の格子サイズに大きな影響を与えている。

ii. Ice VII(VIII)-X モデル

100 GPa あたりで、水素結合構造が対称化した。この計算で用いたのは Ice X を表現できる最小のモデルである。一方、立方晶の Ice X の水素結合が非対称化したものは Ice VII であるが、低温では直方晶の Ice VIII になる。そのため、ここで見られるのは Ice VIII-Ice X のモデルである。

■ 第一原理経路積分分子動力学法による水素結合構造の圧力依存性

δ -AlOOH と Ice VII(VIII)-X のそれぞれのモデルについて計算した水素結合上における水素の分布を図 2 および図 3 に示した。これらの横軸の x は図 1 に示した様な円柱座標上における二つの酸素を通る軸上での座標である。

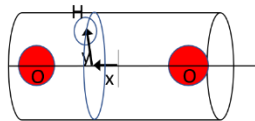


図 1 水素結合上の水素の円柱座標表示の模式図。

i. δ -AlOOH

図 2 の水素分布を見ると、10 GPa や 20 GPa ではほぼ完全にシングルピークを持ち、水素結合は対称化している。ここから、熱揺らぎや量子揺らぎの影響により、構造最適化の結果より低い圧力で水素結合の対称化が起こることがわかる。一方で、0 GPa では、わずかにピークの分裂が見られるものの、水素結合が非対称化しているというほどの分裂が見られなかった。これは、実験による測定と矛盾しており、原因としては、用いた汎関数の精度に問題があると考えられる。密度汎関数法の多くに見られる問題として、水素結合上におけるプロトン移動障壁を低く見積もることが挙げられる。そのため、ここでは、第一原理計算で計算されたポテンシャル V_0 に次のような補正を加えた。

$$V_0 \rightarrow V_0 + kx^2$$

$$\langle A \rangle_k = \frac{\langle A \exp(\beta kx^2) \rangle_0}{\langle \exp(\beta kx^2) \rangle_0}$$

ここで、 k はポテンシャル係数、 A は任意の物理量である。添え字の 0 はポテンシャル補正前の値を示す。この補正により得られた水素分布を図 2d に示した。プロトン移動障壁を高く見積もりなおすことで、ピークが二つに分離し、水素結合構造の非対称化を表すことができることがわかった。なお、この補正項は、10 GPa 以上の水素分布には見た目上ほとんど影響を与えない。

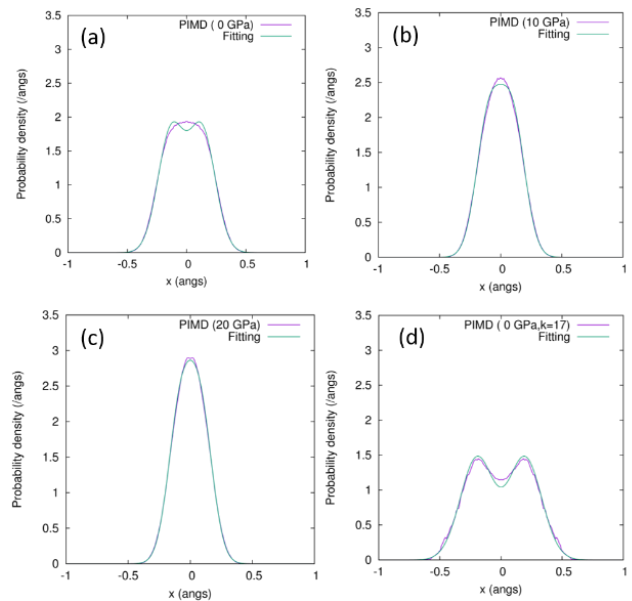


図 2 第一原理経路積分分子動力学法を用いて計算した δ -AlOOH の水素分布。(a) 0 GPa, (b) 10 GPa, (c) 20 GPa, (d) 0 GPa (ポテンシャル補正済)。Fitting は二つの同等の Gaussian を仮定し、標準偏差の二乗と四乗の値を用いて計算した。

ii. Ice VII(VIII)-X モデル

図 3 の水素分布では、20 GPa で水素結合が非対称化した二つのピークを持っており、120 GPa では完全に対称化したシングルピークになっている。それらの間では水素が disorder した中間の状態が再現されている。ただし、今回用いたモデルでは Ice VII の水素結合ネットワークを再現するには小さすぎるため、10-20 GPa の結晶構造は Ice VIII-like である。一方で、30 GPa 以上では、構造最適化の結果とは異なる立方晶となり、Ice VII に近い構造となった。

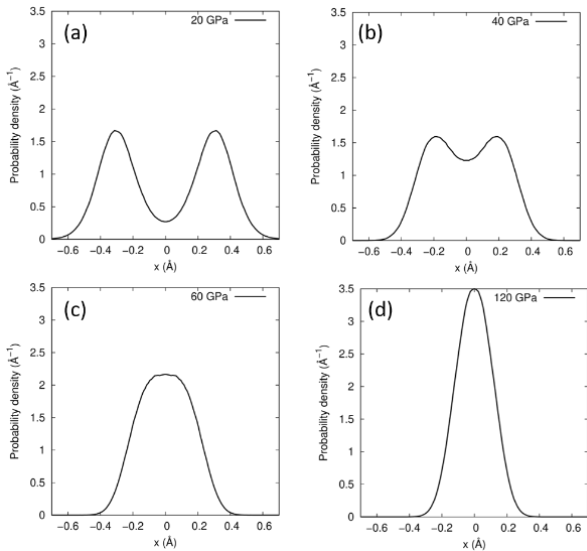


図 3 第一原理経路積分分子動力学法を用いて計算した Ice VII(VIII)-X モデルの水素分布。(a) 10 GPa, (b) 40 GPa, (c) 60 GPa, (d) 120 GPa。

■ 第一原理経路積分分子動力学法による運動エネルギーの圧力依存性

水素結合構造と直接的に結び付けられる物理量の一つに、運動エネルギーが挙げられる。量子力学によると、ある粒子が限られた領域に閉じ込められているとき、その粒子は絶対零度でもゼロ点振動エネルギーを持ち、その有限温度での運動エネルギーはゼロ点振動エネルギーおよびその励起振動エネルギーを含む。このとき、ゼロ点振動エネルギーは閉じ込められている領域のサイズに依存し、より狭い範囲に閉じ込められているほど高いエネルギーを持つ。これは、水素結合上の水素原子についても同様ではなく、酸素原子近傍のポテンシャルに閉じ込められた水素原子は高い運動エネルギーを持ち、より高圧下で自由にプロトン移動障壁を超えられる状態では低い運動エネルギーを持つことが予想される。また、さらに高い圧力条件下で、狭いシングルウェルポテンシャルに閉じ込められた条件では再び高いゼロ点振動エネルギーを持つはずである。図 4 にそれぞれの原子種ごとに計算した運動エネルギーの圧力分布を示した。ただし、これらの計算結果は、300 K の古典力学的な運動エネルギー 0.9 kcal/mol/原子を含んでいる。

i. δ -AlOOH

図 4a の δ -AlOOH に置いて、水素原子の運動エネルギーは上述のゼロ点振動エネルギーの性質に沿った増減傾向を確かに示しているが、同時に、酸素原子がより強く同様の傾向を示している。これは、O-H 結

合の繋ぎ変えが Al-O 結合の繋ぎ変えとカップルしていることを示していると考えられる。このことから、 δ -AlOOH の水素結合構造はより詳細には Al-O 結合も含めて考える必要があるかもしれない。

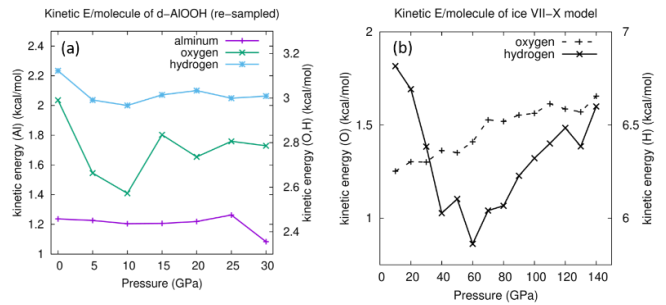


図 4 第一原理経路積分分子動力学法を用いて計算した原子種ごとの運動エネルギーの圧力依存性。(a) δ -AlOOH、(b) Ice VII(VIII)-X モデル。数値は合計で AlOOH もしくは H₂O になるように原子数を合わせてある。

ii. Ice VII(VIII)-X モデル

図 4b のグラフでは、より顕著に水素結合構造の変化と水素原子の運動エネルギーの関係を見ることができる。10-30 GPa の非対称な水素結合領域では、ダブルウェルポテンシャルの片方の井戸に閉じ込められた水素原子が高い運動エネルギーを持ち、100 GPa 以上の領域では、狭いシングルウェルポテンシャルに閉じ込められた水素原子がやはり高い運動エネルギーを持っている。それに対して、それらの中間の圧力領域では、水素原子が比較的広い範囲を自由に移動でき、それに伴って低い運動エネルギーを持っているのがわかる。一方、酸素原子の運動エネルギーは圧力の上昇に伴って少しずつ上昇しており、これは、結晶の圧縮の効果であると考えられる。

4. まとめ

第一原理経路積分分子動力学法を用いて、 δ -AlOOH および Ice VII(VIII)-X モデルの水素結合構造と原子の量子論的な運動エネルギーの圧力依存性を調べた。 δ -AlOOH の汎関数にはまだ再考の余地があるものの、圧力の増加に伴う水素結合構造の非対称-対称転移を定性的に再現することができた。また、水素結合構造の変化に伴うゼロ点振動エネルギーの変化を調べ、事前の理論予測に合致する相関関係を得た。また、 δ -AlOOH のゼロ点振動エネルギーが O-H 振動と Al-O 振動のカップリングにより

決まっているのに対し、Ice VII(VIII)-X モデルでは、シンプルに水素原子の振動により決まっていることがわかった。

5. 今後の計画・展望

δ -AlOOH に関しては、より適合した汎関数の探索が必要と考えている。また、今回用いたモデルはどちらも最小のセルを用いているが、水素結合ネットワークを考慮する場合は十分とは言えず、より大きなセルを用いた計算が望まれる。また、今回計算した物理量の運動エネルギーは圧力や自由エネルギー、同位体分別係数等と関連しており、これらと水素結合構造との関係をもっと整理していきたい。それにより、沈降スラブ上の水という問題に、具体的なアプローチを出来ればと考えている。

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

1. 河津 励、飯高 敏晃、2019 年第 2 回ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦」・「極限マテリアル」合同公開ワークショップ。口頭発表 “圧力による水素結合相転移とそれに伴う水素同位体分配の評価”、1月、東京
2. 河津 励、飯高 敏晃、H₂O を科学する 2018。口頭発表 “プロトン量子効果に着目した(最小氷”VII”-X モデルと)含水アルミナの計算”、12月、札幌
3. 河津 励、飯高 敏晃、2018 年第 59 回高圧討論会。口頭発表 “含水鉱物における圧力による水素同位体分別の理論的研究”、11月、岡山
4. 河津 励、飯高 敏晃、PCoMS シンポジウム&計算物質科学スーパーコンピュータ共用事業報告会 2018。口頭発表 “経路積分分子動力学法を用いた含水アルミナ水素結合の圧力相転移の再現と課題”、10月、仙台
5. 河津 励、飯高 敏晃、日本地球惑星科学連合 2018 年大会。口頭発表 “Computational study of the quantum fluctuation on the δ -AlOOH crystal structure”、5月、千葉

【ポスター発表】

1. 河津 励、飯高 敏晃、IMS Symposium, Water at interfaces 2018, ポスター発表, “A computational study of the deuteron fractionation between high-pressure phase of the ice and hydrous alumina”, 2019 年 1 月, 岡崎
2. 河津 励、飯高 敏晃、NINS 分野融合型共同研究ワークショップ。ポスター発表 “第一原理経路積分分子動力学法を用いた圧力同位体分別の研究”, 2018 年 10 月, 宇治