

プロジェクト名(タイトル):

Magma from the early Earth to the current Earth

利用者氏名:

福井宏之(1)、新井幸(2)、John Sak Tse(1)、○飯高敏晃(3)

理研における所属研究室名:

(1)創発物性科学研究センター 計算物質科学研究チーム

(2)開拓研究本部、Nori 理論量子物理研究室

(3)計算科学研究センター和光分室 離散事象シミュレーション研究チーム

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

マグマとは、一般的に惑星内部で発生した高温の流体のことを指し、地球内部では岩石の熔融体やミネラルに富んだ熱水の溶液ないしは不混和液体であると考えられる。過去から現在に至るまでのマグマの高温高压下での振る舞いを考察するにあたり、単成分である H_2O について考えることは有益である。

高温高压流体としての水だけではなく、その固体である水の物理化学的性質を理解することは非常に重要である。高压下において、氷は多彩な相転移を示すことが報告されているが、2 GPa を超える圧力では、酸素が体心副格子を形成する高密度氷が安定となることが実験的に報告されている[1]。酸素副格子中での水素の配置によって、高密度氷はVII相、VIII相、X相に分けられる。VII相とVIII相は約 60 GPa まで安定に存在し、水分子が無秩序に方向を変えている高温相がVII相で、水分子の向きが反強誘電的にそろった低温相がVIII相である。60 GPa 以上で安定となるX相では、水素原子が 2 つの酸素原子の間に存在し、水分子は乖離している。

氷VIII相の研究は盛んに行われているが、高温高压条件でのみ安定であるため、実験自体が難しくデータの解釈に完全ではないところがあった。一方で、氷VIII相は水素の位置が秩序化されているため、計算による取り扱いが比較的容易である。本研究では、氷VII相や流体相への展開も視野に入れ、第一原理分子動力学法(MD)に基づく氷VIII相の原子振動を計算する。また、報告されている氷VIII相の結晶構造対称性を仮定した密度汎関数摂動理論(DFPT)に基づく格子力学(LD)計算も行う。両者の結果を比較することで、これまでの氷VIII相のダイナミクスに関する知見を整理する。

2. 具体的な利用内容、計算方法

計算は Hokusai BW にインストールした第一原理計算パッケージ Quantum ESPRESSO を用いて行った。このパッケージでは平面波基底と擬ポテンシャルにより計算を行う。擬ポテンシャルとしては Hartwigesen, Goedecker, and Hutter により提案されたものを用いた。交換相関相互作用は Perdew, Burke, and Ernzerhof によるものを用いた。エネルギーカットオフは 350 Ry とした。逆格子空間では $4 \times 4 \times 4$ 点のメッシュでエネルギーサンプリングを行った。圧力 40 GPa にてエンタルピーが最小となるように格子定数と原子座標の緩和を行い、その構造を MD 計算の初期構造にするとともに、この構造に基づき LD 計算を実施した。

MD 計算は Born-Oppenheimer 型にて、粒子数を 24 (H_2O で 8 分子)、体積を 642.96 a.u.^3 に固定して実施した。温度は Stochastic velocity rescaling thermostat にて 120 K または 240 K へと制御した。時間ステップは 0.096 fs とし、計算開始から 2~7 fs 後のデータを用いて解析を行った。計算により得られた原子軌道をフーリエ変換することで、波数-エネルギー空間での相関関数を求めた。

LD 計算においては、非解析項を考慮し、ガンマ点における動力的行列を解くことによりフォノンの振動数と固有ベクトルを求めた。

3. 結果

LD 計算は複数の圧力で完了しているが、MD 計算は 40 GPa でのみ行ったため、ここでは 40 GPa におけるガンマ点での結果のみを示す(図 1)。赤線(120 K)と青線(240 K)は MD の結果で、10000 ステップのデータから得られたものである。また、緑の縦線は LD 計算の結果を示す。また、上部には実験で得られた結果(青:ラマン散乱[2]、赤:赤外吸収[3])を示した。

LD と MD は、おおむね調和的な結果を示した。注目すべ

きところは、 $2000\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ と $2600\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の領域において、MDの結果に複数のピークが見られることである。このピークの強度は、温度が高くなると強くなった。またこの振動数領域ではLDではフォノンが観測されず、実験ではシグナルが観測されていた。これらのことは、この振動数領域において、非調和効果により結合されたフォノンの励起が存在していることを強く示唆する。

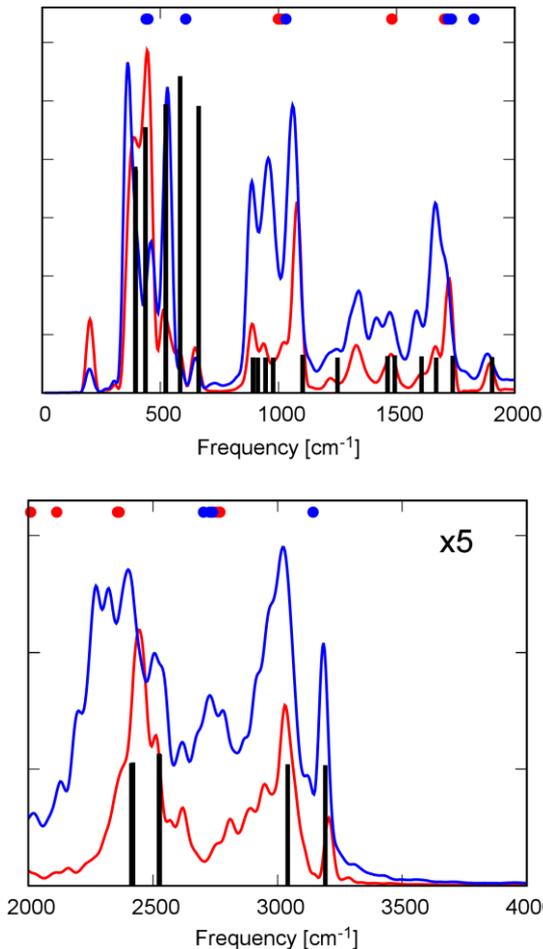


図1 計算によって得られたスペクトル(赤線:MD@120 K、青線:MD@240 K、黒線:LD)と実験で観測されたシグナルの位置(青丸:ラマン散乱[2]、赤丸:赤外吸収[3])。

また、MDでのみ得られているピークが存在することも明らかとなった。例えば約 210 cm^{-1} や 1340 cm^{-1} で見られるピークである。ひとつの可能性としては、このMD計算は温度一定条件で行ったが、その際の時定数に関連するものである。これを確かめるためには、マイクロカノニカルアンサンブルでのMD計算結果との比較が重要であろう。もうひとつの可能性としては、氷Ⅷ相の安定領域に存在しうる準安定相の可能性である。例えば、我々が提唱した強誘電秩序結晶構造(*Iba2*)を持つ高密度氷が候補として挙げられるかもしれない[福井・飯高、「 H_2O を科学する」,2021]。

ピーク位置の温度変化に着目してみる。強度も同時に変化しているため評価が難しいところであるが、例えば240 Kで見られる約 360 cm^{-1} のピークは120 Kで約 390 cm^{-1} にあったピークがシフトしたものである可能性がある。また120 Kで約 1085 cm^{-1} に見られたピークは、240 Kで約 1060 cm^{-1} にシフトしているように見える。これも、高密度氷中のフォノンの非調和性に関係しているかもしれない。

4. まとめ

氷Ⅷ相のダイナミクスを明らかにし、実験データを正しく解釈するため、第一原理MD計算とDFPTに基づくLD計算を行った。本研究により、実験ではフォノンの非調和効果に起因するシグナルが得られていることが確認された。しかしながら、実験結果との不一致も見られた。また近年報告された非常に小さい熱膨張率をサポートするような振動数の温度変化が得られている可能性がある。

5. 今後の計画・展望

今回はMD計算の結果から動的な性質を引き出し、LD計算や実験の結果と比較を行った。MDの結果はダイナミクスの情報だけではなく構造情報を含む。今回の結果を静的構造の観点から解析することで、強誘電性高密度氷(あるいはさらに別の秩序を示すもの)が一時的にでも発現していないか検証していくべきであろう。また、マイクロカノニカルアンサンブルでのMD計算も行っていく。

参考文献

- [1] W.F. Kuhs et al., J. Chem. Phys. **81** 3612 (1984).
- [2] A.F. Goncharov et al., Phys. Rev. Lett. **83** 1998 (1999).
- [3] M. Song et al., Phys. Rev. B **68** 014106 (2003).

2021年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

【会議の予稿集】

【口頭発表】

福井宏之、飯高敏晃、氷Ⅷ相の原子振動計算、氷・水・クラスレートの物理化学に関する研究集会 H₂O を科学する・2021、2021年12月6日、オンライン

【ポスター発表】

福井宏之、飯高敏晃、氷Ⅷ相の原子振動計算と構造に対する考察、第62回高圧討論会、2021年10月20日、アクリエひめじ(兵庫県姫路市)

【その他(著書、プレスリリースなど)】