

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04043

研究課題名(和文) 第一原理自由エネルギー計算による氷惑星内部構造の解明

研究課題名(英文) Ab initio free energy calculation of superionic ice

研究代表者

土屋 旬 (Tsuchiya, Jun)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授

研究者番号：00527608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：氷は超高温高圧下で水素が流動性をもつ超イオン相に変化する。本研究で行った第一原理分子動力学計算では氷超イオン相のBCC酸素副格子が100-500 GPa、2500 K以上で不自然な回転を示し、相転移を示唆する結果が得られた。さらに、第一原理分子動力学計算と熱力学積分法を組み合わせ開発した第一原理熱力学積分法を超イオン相へ適用するプログラム開発を行い、自由エネルギー計算を行った。さらに、水素原子核の量子効果を考慮した第一原理経路積分分子動力学計算も行い、原子核の量子効果が氷弾性定数に無視できない影響を及ぼすことが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、液体と固体の両方の性質をもつ氷超イオン相の自由エネルギー計算を参照系から第一原理系(現実系)への直接の熱力学積分により効率的かつ精度よく行う(第一原理熱力学積分法)計算手法開発を行う。この手法は、氷の超イオン相が主要な構成物質の可能性のある氷惑星内部構造を調べる上で重要であるため、惑星科学分野において学術的創造性、重要性を持っている。このような自由エネルギー計算法の開発およびそれによる物性の決定は計算科学・物質科学としても非常に重要かつ挑戦的な課題である。

研究成果の概要(英文)：Determining the structure and physical properties of ice is an important, ongoing issue in physics, chemistry, geophysics, and planetary science. At extreme high pressure and temperature conditions above 100 GPa and ~2000 K, the existence of the superionic ice has been suggested. However, the structure and physical properties of superionic ice phase are still unknown. Here we conducted the ab initio molecular dynamics calculation and found that BCC sublattice of oxygen rotate anomalously above 2500 K at 100-500 GPa. We also developed a program to apply first-principles thermodynamic integration method to the superionic phase and calculated the free energy. In addition, first-principles path integral molecular dynamics calculations were performed taking into account the quantum effects of hydrogen nuclei, and it was found that the quantum effects of nuclei have a non-negligible influence on the elasticity of high pressure ice phases.

研究分野：鉱物物理学

キーワード：氷超イオン相 氷惑星 第一原理 自由エネルギー

1. 研究開始当初の背景

H₂O は太陽系惑星の主要な構成物質のひとつであり、高温高圧下における挙動の解明は地球や惑星科学において重要な課題である。天王星や海王星は氷惑星と呼ばれ、水・メタン・アンモニアを主成分としていると考えられている。また、ボイジャー2号による探査によって、天王星や海王星の磁場が非軸対称・多極子構造をもつことがわかっている。氷惑星内部のような超高温超高圧下では、H₂O は超イオン状態をとると報告されている (Cavazzoni et al. 1999 Nature)。超イオン状態の H₂O は、酸素が結晶格子を形成し、その中を水素が液相のように伝導する (図1)。

この超イオン相が氷惑星深部で成層することにより、その上部の薄い伝導層でダイナモが発生し、これが天王星や海王星でみられる非双極子磁場の原因である可能性が指摘されている (Stanley & Bloxham, Nature 2004, Redmer et al. 2011 Icarus) (図2)。しかし、一方で、超イオン相をはじめとする H₂O 高圧相の安定温度圧力条件、および粘性、弾性、電気伝導度等の物性が不明であり、さらにメタン・アンモニアなどと共存する場合の相関係が不明である等、水に関する根本的な理解が不十分であることは明白である。

H₂O は化学的に単純な組成をもつにもかかわらず、高圧下における相図、状態方程式や基本的物性に一致した見解が得られていない。特に高圧下における氷の融解曲線 (50 GPa 付近より低圧側では液相と固相間、50 GPa より高圧側では超イオン相と液相間の相境界) は H₂O を主成分とする惑星内部における相境界を決定するために不可欠であるが、例えば比較的实验が容易な 30-50 GPa 付近においても 500-800 K ものばらつきが存在する (図3)。

水素は、X線にて極めて検出し難く、また非常に反応性が高いため、実験の制御が難しい。さらにダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験は、温度の定量的決定に疑問の余地がある。さらに融解曲線の決定は、試料の反射率の変化に基づいているが、固相・超イオン相の相境界を超イオン相と液相の相境界と混同している可能性が指摘されている。

かねてより第一原理計算で予想されてきた H₂O 超イオン相も、最近になり、漸くレーザー衝撃圧縮実験によって検出された (Milot et al. 2018 Nature Phys.)。さらに第一原理自由エネルギー計算により、超イオン相の酸素副格子が体心立方(BCC)から面心立方(FCC)格子へ相転移する可能性が指摘されていたが (Wilson et al. 2013 Phys. Rev. Lett.)。最近、この FCC 酸素副格子をもつ超イオン相がレーザー衝撃圧縮実験により検出されたとの報告がなされた (Milot et al. 2019 Nature)。しかし、この BCC-FCC 型超イオン相変化は理論計算においては圧力変化に伴うものであるとされているのに対し、実験では温度上昇により相転移が起こると報告されている (図3 波線)。また上記実験では、X線回折により体積減少を見積り、それが BCC から FCC への相転移によると解釈されているが、熱力学的に安定な相を検出しているという保証はない。

2. 研究の目的

本研究では、背景に述べた超高圧下における H₂O の相図、特に FCC-BCC 超イオン相の相境界、および融解曲線 (液相・超イオン相境界) を決定し、それらの物性、特に弾性・プロトン伝導度の決定を目的とする。

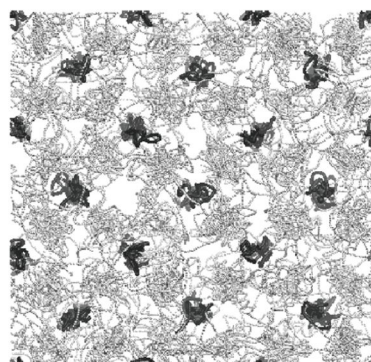


図1 第一原理分子動力学計算で得られた BCC 氷超イオン相の原子軌跡 (約 100 GPa, 2000 K)。黒 (酸素) 灰色 (水素) を表す。酸素は格子点近傍を振動する一方、水素は縦横に拡散している。

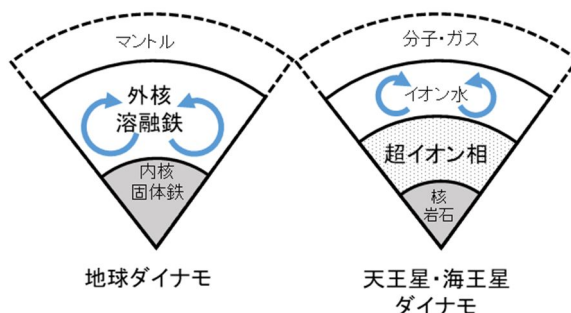


図2: Stanley&Bloxham 2004, Redmer et al. 2011などによって提唱された天王星・海王星内部構造モデル

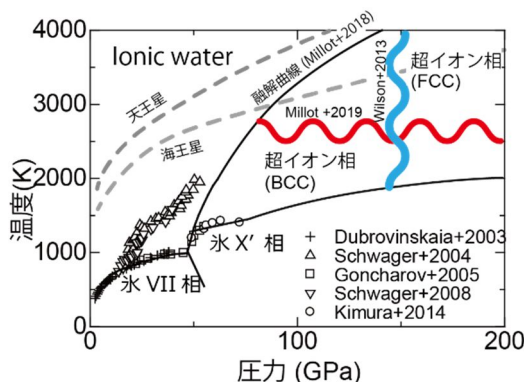


図3: 氷高圧相図。記号はすべて実験による氷の融解温度圧力を示す。実線: Milot+2018による氷相図。破線: 天王星・海王星の等エントロピー線。太波線: Milot+2019 および Wilson+2013による超イオン相境界

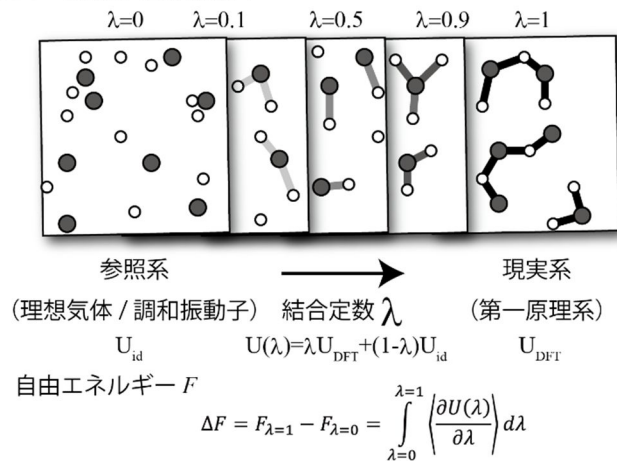
3. 研究の方法

(1) 第一原理熱力学積分法を超イオン相に対応した手法へと開発する。液相の場合は参照系を理想気体にとるが、超イオン相では酸素副格子が固相であるため、酸素は3次元調和振動子(アインシュタイン結晶)、水素は理想気体として設定する。すでに研究代表者・分担者・大学院生と共同で開発に着手している。熱力学積分法は数値的厳密手法であるが、積分を行う際の中間状態の離散化により系統誤差が入る。この積分の精度を上げるには、 λ の値を細かくとる必要があるが、計算効率との均衡により本研究を行う上で必要な精度を検証する。

(2) すでに開発された液相や固相の自由エネルギー計算手法(Taniuchi and Tsuchiya 2018)と組み合わせ、氷の液相 超イオン相 固相の相境界を決定し、氷惑星の層境界に制約(上限)を与え、非軸対称・非双極子磁場がこの超イオン相成層により説明可能かについて議論する。同時に BCC - FCC 超イオン相の相境界(これには HCP 酸素副格子が安定であるかの検証も含む)が圧力変化もしくは温度変化によるものかを明確にする。

(3) さらに、H₂O 超イオン相の弾性を第一原理分子動力学計算を用いて計算する。固体と液体の間のような構造的特徴を持つ物質が弾性的にはどのようにふるまうかについてこれまでの研究代表者の研究と比較する。プロトン伝導度についても第一原理分子動力学計算を用いて見積もる

図4 熱力学積分概念図



4. 研究成果

まず、本研究では Quantum-espresso を用いて、第一原理電子状態計算および分子動力学計算(NVT アンサンブル)を行い、高温・高圧下における水素の挙動を確認した。交換相関ポテンシャルには一般化勾配近似(GGA-PBE)を用い、擬ポテンシャルにはノルム保存型ポテンシャル(Trouillier-Martins型)を用いた。平面波展開の運動エネルギーカットオフは80 Ryに設定した。まず、静的0 Kにおいて構造最適化を行い、100, 200, 500 GPaで氷X相(BCC-H₂O)および酸素副格子がFCC構造をとるH₂O(FCC-H₂O)の構造最適化を行った。得られた単位格子の体積を基に、BCC-H₂Oについては3x3x3(162原子)、FCC-H₂Oについては2x2x2(96原子)のスーパーセルを作成し、温度条件を2000 5000 Kで分子動力学計算を行った。1ステップは0.5 fsとし、10000ステップの計算を行い、1000から10000ステップの結果を平均した。その結果、これらの計算ではすべての圧力条件において2500 K以上で水素の平均自乗変位(MSD)が増加し、超イオン相が確認された。また、4000 K以上で酸素も拡散し、液相に変化した。さらに、BCC-H₂Oにおいては3000 K以上で、計算途中に酸素副格子の不自然な回転が見られた。構造を解析したが、BCC格子の状態は維持されていた。これは、Milot et al. 2019で報告されたようにBCC-H₂O超イオン相が3000 K以上の高温下で不安定化し、相転移を示唆する可能性がある。

次に、本研究では参照系から第一原理系への第一原理熱力学積分法の開発を行った。この超イオン相の参照系として、水素は理想気体、酸素はアインシュタイン結晶をとるように Quantum-espresso のソースコードの書き換えを行った。その際、N個のH₂O原子を含む超イオン相の参照系は酸素の分配関数をZ_O、水素の分配関数をZ_Hとすると、

$$Z = Z_H Z_O = \frac{1}{(2N)!} V^{2N} \left(\frac{2\pi m_H}{\beta h^2} \right)^{3N} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_O}{kT}}} \right)^{3N} e^{-\frac{3N\hbar\omega_O}{2kT}}$$

のように与えられる(m_H, m_Oはそれぞれ水素と酸素の原子質量)。ここで、各振動数 ω_0 を2 (Ry/bohr²)に設定し、結合定数 λ を0, 0.02, 0.05, 0.3, 1.0と変化させて原子の運動の様子を確認した。酸素副格子は $\lambda=0$ のとき調和振動子としてふるまうことが確認された。一方、水素原子は $l=0$ のとき、理想気体としてふるまうことが期待されたが、運動の様子を解析すると微小な振動が見られた。この結果については2022年度の日本地球惑星科学連合大会にて報告を行った。この微小な振動が自由エネルギーの計算結果にどれくらい影響を及ぼすか現在確認中であるが、問題が解決次第 BCC-H₂O および FCC-H₂O の自由エネルギー計算結果を論文に報告する予定である。

また、この自由エネルギー計算に考慮する必要があるのが、水素原子核の量子効果である。一般に量子効果は高温では温度の効果に比較して重要ではないと考えられているが、相境界等は微小なエネルギー差で決定されるため、その量子効果の影響が無視できない。このような水素原子核の量子効果が氷高圧相の相境界に与える影響を調べるために、第一原理経路積分分子動力学計算による高温高圧下の氷X相の計算を行った。またその弾性特性についても計算を行った。その結果、弾性特性については、原子核の量子効果が氷の弾性特性の増加に顕著に影響を及ぼす

ことが判明した。これについても 2022 年度の日本地球惑星科学連合大会にて報告を行った。現在論文を投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Thompson, E. C., Campbell, A. J., & Tsuchiya, J.	4. 巻 22
2. 論文標題 Elastic properties of the pyrite type FeOOH-AlOOH system from first principles calculations.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochemistry, Geophysics, Geosystems	6. 最初と最後の頁 e2021GC009703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2021GC009703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Hsieh Wen Pin, Marzotto Enrico, Ishii Takayuki, Dubrovinsky Leonid, Aslandukova Alena A., Criniti Giacomo, Tsao Yi Chi, Lin Chun Hung, Tsuchiya Jun, Ohtani Eiji	4. 巻 127
2. 論文標題 Low Thermal Conductivity of Hydrous Phase D Leads to a Self Preservation Effect Within a Subducting Slab	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Solid Earth	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2022jb024556	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Thompson Elizabeth C., Campbell Andrew J., Tsuchiya Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Calculated Elasticity of Al-Bearing Phase D	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 922 ~ 922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min12080922	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Tsuchiya Jun, Thompson Elizabeth C.	4. 巻 9
2. 論文標題 The role of hydrogen bonds in hydrous minerals stable at lower mantle pressure conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Progress in Earth and Planetary Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s40645-022-00521-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Jun Tsuchiya and Taku Tsuchiya
2. 発表標題 H/D partitioning between forsterite, wadsleyite and ringwoodite : ab initio free energy calculation
3. 学会等名 日本地球惑星連合2021年大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Tsuchiya and Taku Tsuchiya
2. 発表標題 H/D partitioning between forsterite, wadsleyite and ringwoodite : ab initio free energy calculation
3. 学会等名 AOGS (Asia Oceania Geoscience Society) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋 旬, 井上 紗綾子
2. 発表標題 第一原理電子状態計算を用いた沈み込む海洋プレート中の蛇紋石の構造モデリング
3. 学会等名 日本地球惑星連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Tsuchiya
2. 発表標題 Path integral molecular dynamics calculation of the elasticity of high-pressure Ice phases
3. 学会等名 IMA2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土屋旬, 土屋卓久
2. 発表標題 第一原理熱力学積分法による氷超イオン相の自由エネルギー計算
3. 学会等名 JpGU 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土屋旬, 志賀基之, 常行真司
2. 発表標題 第一原理経路積分分子動力学計算による氷高压相の弾性特性
3. 学会等名 JpGU 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun Tsuchiya
2. 発表標題 irst principles investigations of proton dynamics in hydrous phases at high pressure conditions
3. 学会等名 2022 IUCr High-Pressure Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土屋旬
2. 発表標題 第一原理経路積分分子動力学計算による氷高压相の弾性特性
3. 学会等名 第五回ハイドロジェノミクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	土屋 卓久 (TSUCHIYA TAKU) (70403863)	愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授 (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------