

課題名 (タイトル) :

## 第一原理計算による地球惑星科学

利用者氏名 : 飯高敏晃

所属 : 戎崎計算宇宙物理研究室

## 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

高圧力下にある氷の物理的・化学的性質を研究することは、木星や土星の氷衛星、天王星、海王星、ある種の系外惑星などの氷で構成される天体の構造、形成、進化を理解するうえで大変重要である。Cavazzoni et al. は、H<sub>2</sub>O の液体相と固体相に挟まれた高温高圧領域 (P>20GPa かつ T>2000K) に超イオン伝導相が存在することを理論的に予測した。超イオン伝導相では酸素原子が bcc 格子点上に存在し、その酸素原子の間を水素原子が自由に動き回るため高い電気伝導率を示す。超イオン伝導相の低温側にある固体相 (氷 VII 相) は広い温度圧力範囲で安定であり、水素結合系に対する温度圧力効果を研究するためのモデル系としても最適である。本研究では、この氷 VII 相における水素原子の運動 (プロトンダイナミクス) に対する圧力効果を考察する。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

氷の電子構造は 5~7eV のバンドギャップをもつ絶縁体なので、電子ではなく、水分子から電離したプロトンの移動によって電流が流れる。そこでプロトン拡散運動を分子動力学シミュレーションで計算して電気伝導率  $\sigma_p$  を評価しよう。水分子のイオン化を取り入れるために、一般に使われる剛体水分子ポテンシャルの代わりに全自由度経験的ポテンシャルを採用し、初期構造は 128 水分子から成る氷 VII 相の結晶構造を用いた。典型的な場合、温度範囲が 750 K から 900 K まで圧力範囲が 2 GPa から 60 GPa までの温度圧力領域で時間 100 ps (最大 500 ps) のシミュレーションを行い、粒子の平均二乗変位

$$\langle \Delta X^2(\tau) \rangle = \langle (X(t+\tau) - X(t))^2 \rangle \quad (2)$$

を用いて、拡散係数を

$$D = \frac{1}{6} \frac{d \langle \Delta X^2(\tau) \rangle}{d\tau} \quad (3)$$

と評価した。

## 3. 結果、まとめ、今後の計画・展望

水素結合中のプロトンダイナミクスは、多くの物理化学系、生命系において重要な基礎過程である。本研究においては昨年度に引き続き氷高圧相 (Ice VII) のプロトン電気伝導度の圧力依存性を、イオン欠陥と回転欠陥の非平衡統計力学、および酸素原子と水素原子の分子動力学計算の二つ方法を用いて考察した。その結果、氷 VII 相の相図中に固体-固体境界点が存在すると考えると、プロトン伝導度の圧力依存性におけるピーク、Ice VII の「回転相」から「イオン相」への遷移、X 線回折パターンの異常、超イオン伝導などの現象を統一的に理解できることを明らかにした。本研究の結果は、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下でのインピーダンススペクトロスコピー測定によっても確認され、理論・実験連携の論文として Scientific Reports 誌に掲載された。

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

Taku Okada\*, Toshiaki Iitaka\*, Takehiko Yagi, Katsutoshi Aoki, "Electrical conductivity of ice VII", Sci. Rep. 4, 5778 (2014).

<http://www.nature.com/srep/2014/140722/srep05778/full/srep05778.html>