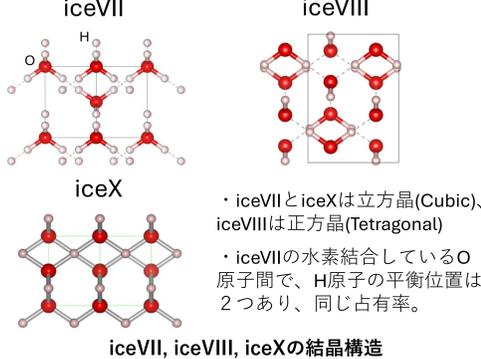
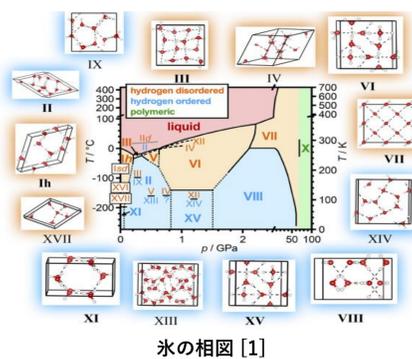
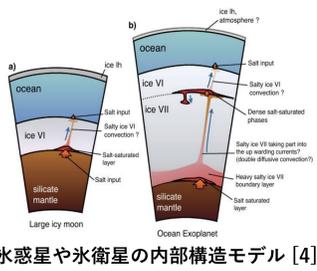


# 高圧におけるiceVIIのNaCl含有による構造変化

地学コース3回生 土屋旬研究室 梶原 萌

## 研究背景と目的

- 氷(H<sub>2</sub>O)には約20の相が知られており、高圧(>2 GPa)ではiceVII, iceVIIIやiceXがみられる。
- iceVIIからiceXへの相転移は水素結合の変化に起因すると考えられているが、その全様はよく分かっていない。
- iceVIIやiceXは氷惑星や氷衛星の内部、系外惑星に存在する可能性があり([2],[4]他)、無視できない量の不純物(e.g. NaCl, CH<sub>3</sub>OH, LiBr, CH<sub>4</sub>)を含む可能性が報告されている[3]。

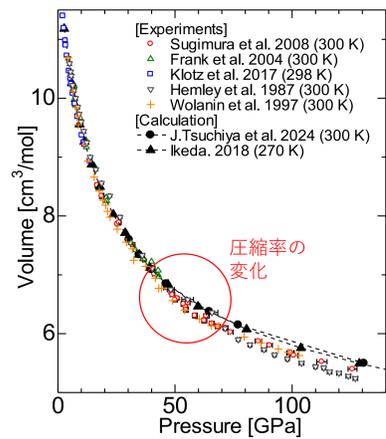


- 氷に不純物が含有されることで、弾性定数や熱伝導率など様々な物性に影響が現れることが報告されている[3]。⇒不純物を含む氷H<sub>2</sub>Oの高圧相は氷惑星や氷衛星内部の輸送特性に重要である可能性
- 特にH<sub>2</sub>O-NaCl系は、これまでに広い温度圧力条件下で検討されている。

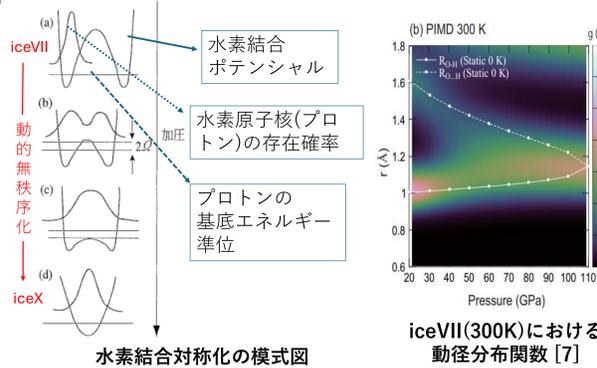
⇒ 本研究ではNaClを含有したことによりiceVIIにどのような構造変化が生じるかに着目し、文献調査結果をまとめ、0 Kでの第一原理電子状態計算を行った。

## 今までに研究されていること

### 1. iceVIIの状態方程式



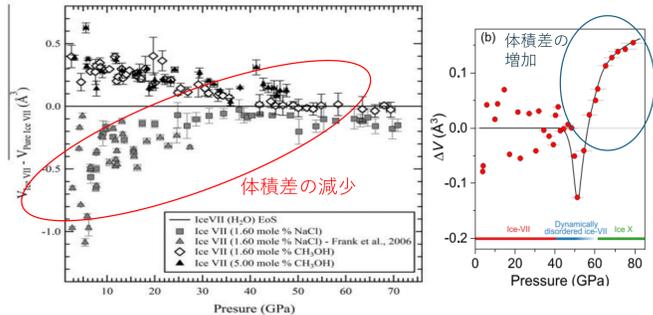
- 圧力約40 GPa以上で文献によって圧縮率が異なる。
- Hemley *et al.* 1997は、iceVIIが128 GPaまで室温で酸素格子の大規模な転移を伴わずに存在することを示唆。
- Sugimura *et al.* 2008によると、40 GPa~60 GPaの圧力範囲では異常な体積収縮が見られ、動的に無秩序な状態に移行していることを示唆。
- Klotz *et al.* 2017では、低圧域(2~10 GPa)では先行研究データとよく一致しているために信頼性が高く、10 GPa以上でもある程度の信頼性はありと報告。



### 水素結合対称化について

水素結合軸上には水素原子核の平衡位置が2つあり、その間にはエネルギー障壁がある(iceVIIの状態)。加圧により2つの平衡位置が近くなり、ついに1つの平衡位置を持つようになる(iceXの状態)[9]。

### 2. 常温におけるiceVIIのNaCl含有による体積変化

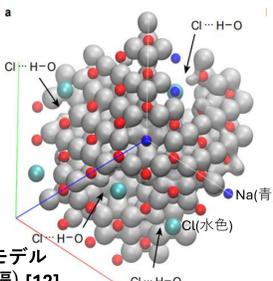


- 左：圧力約40 GPa以下のNaCl含有iceVIIは体積が減少しているが、約40 GPa以上になると顕著な変化は見られない。
- 右：50 GPa付近で体積が減少した後、50 GPa以上では体積は増加。

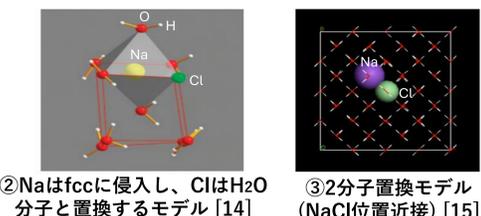
常温におけるNaCl含有iceVIIの加圧による体積変化(左:[10], 右:[11])

### 3. iceVII中のNaClの位置

- 現在までに3つのモデルが提案されている。
- ①NaとCl両方が面心位置(fcc)に侵入するモデル [13]
- ②Naはfccに侵入し、ClはH<sub>2</sub>O分子と置換するモデル [14]
- ③NaとCl両方が2個のH<sub>2</sub>O分子と置換するモデル ([14],[12])



- 天然のダイヤモンド中の(K,Na)Clを含むiceVIIにおいては、③の置換モデルが確認された[16]。



## 文献調査の結果

- iceVIIの状態方程式では文献によって40 GPa付近の圧縮挙動が異なる。
- 常温におけるiceVIIのNaCl含有による体積変化は文献により、特に40 GPa~60 GPa付近での体積変化の挙動が異なる。
- NaCl位置モデルのうち2分子置換モデルが有力であるといえる。

## 今回の計算

NaとCl両方が2個のH<sub>2</sub>O分子と置換するモデルを採用して、iceVIIの構造がどのように変化するのか、0 Kでの第一原理電子状態計算を行った。

### 計算条件

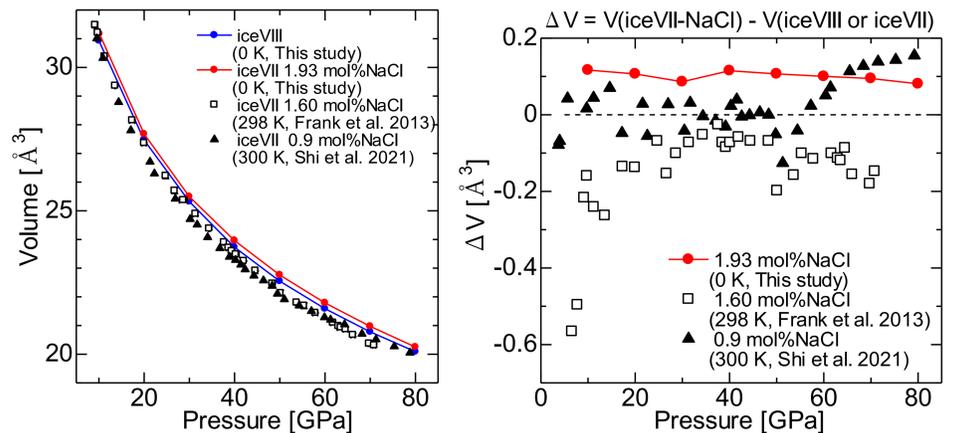
- Quantum-espresso code
- DFT(密度汎関数理論) GGA(一般化勾配近似)
- カットオフエネルギー: 80 Ry
- ポテンシャル: PAW
- K点サンプリング:  $\Gamma$  point
- 温度: 0 K (格子の振動効果を無視)
- 圧力: 10-80, 100 GPa

### 構造モデル

- iceVIII: 54 H<sub>2</sub>O
- iceVII-NaCl: 52 H<sub>2</sub>O + NaCl (6 wt% = 1.93 mol%) (2H<sub>2</sub>O  $\Rightarrow$  Na, Clに置換, NaCl間距離は遠隔な構造モデル[12]と同じ)

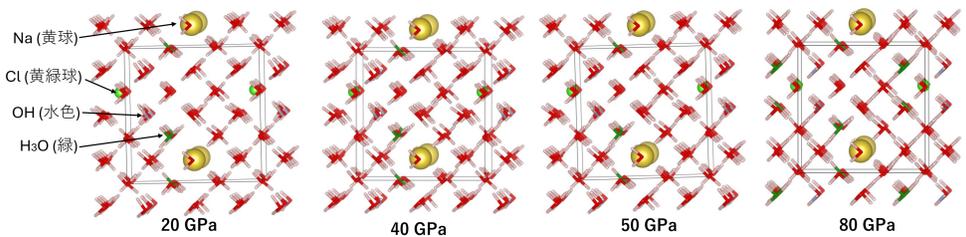
本計算(0 K)ではiceVIIとiceVIIIの体積差がほぼ等しいことが分かっているため、iceVIIIの計算結果とiceVII-NaClの計算結果とを比較する。

## 氷の状態方程式[左]とNaCl含有による体積変化[右]



- NaCl含有iceVIIの体積は純粋なiceVIIIと比べ増加。
- NaCl含有iceVIIの先行研究の値よりも同圧力での体積は増加。
- iceVIIIとiceVII-NaClの体積差は圧力と共に減少していく傾向にあるが、顕著な変化は見られない。
- 圧力40 GPa付近で体積差の傾きが変化するのが気になる。

## 構造変化



## NaCl間距離による構造安定性

NaCl間の距離 [Å]	エンタルピー-H [eV/1H <sub>2</sub> O]
8.185 (遠隔)	-622.959
3.104 (近接)	-622.965

NaClの位置によるエンタルピー値(圧力20 GPa)

- 圧力20 GPaではNaCl間距離を近くした方がわずかに構造的に安定。
- 高温条件と0 Kの体積変化率はほとんど大差はないといえる。

## 温度変化による体積変化率

温度	体積変化率
0 K (This study)	0.01
1600 K (Hernandez <i>et al.</i> 2022)	0.006

体積変化率 =  $(V(\text{iceVII-NaCl}) - V(\text{iceVII})) / V(\text{iceVII})$   
各温度におけるNaCl含有による体積変化率 (圧力100 GPa, NaCl濃度6 wt%)

## まとめ・今後の展望

### 《文献調査》

- iceVIIの状態方程式は、40 GPa付近で圧縮率が文献によって異なっている。
- NaCl含有によるiceVIIの体積変化は未解明。特に40 GPa付近の体積変化の挙動が異なる。
- iceVII構造中のNaCl位置については3つのモデルが提案されている中で、2分子置換モデルは天然ダイヤモンド中の(K,Na)Clを含むiceVIIにおいて確認されている。

### 《今回の計算》

- 私が行った0 Kでの第一原理計算では、NaCl含有iceVIIはiceVIIよりも体積は増加。
- NaClの位置は近接させた方が構造的にはわずかに安定。
- 同一圧力、同一NaCl濃度において、高温条件(1600 K)と0 Kでは体積変化率はほとんど大差はないといえる。

- 温度を変えると格子の振動状態が変わるので、今後は有限の温度での計算が必要。また、重水D<sub>2</sub>O-NaCl結晶の計算との比較も有効なのではないかと。
- H<sub>2</sub>O-NaCl系の固液の相境界にも関心がある。自由エネルギー計算を通したH<sub>2</sub>O-NaCl系の相図の決定についても取り組んでみたい。

[1] F.D. Pia *et al.* (2022), *J.Chem.Phys.* 157, 134701 .  
[2] B. Journaux *et al.* (2020), *Space Science Reviews* 216, 7 .  
[3] L.E. Bove and U. Ranieri (2019), *Phil.Trans.R.Soc.A.* 377, 2146 .  
[4] B. Journaux *et al.* (2017), *Earth and Planetary Science Letters* 463, 36-47 .  
[5] M.R. Frank *et al.* (2004), *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 68, 13, 2781-2790 .  
[6] E. Sugimura *et al.* (2008), *Physical Review B* 77, 214103 .  
[7] J. Tsuchiya *et al.* (2024), *Physical Review Research* 6, 023302 .  
[8] T. Ikeda (2018), *J.Chem.Phys.*148, 102332 .  
[9] 青木勝敏 (1999), 日本物理学会誌 Vol.54, 4, 解説  
[10] M.R. Frank *et al.* (2013), *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 215, 12-20 .  
[11] W. Shi *et al.* (2021), *Geophysical Research Letters* 10, 1029 .  
[12] J.A. Hernandez *et al.* (2022), *Nature Communications* 13, 3303 .  
[13] M.R. Frank *et al.* (2006), *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 155, 152-162 .  
[14] S. Klotz *et al.* (2009), *Nature materials* 8, 405-409 .  
[15] 飯高敏晃 (2013), 分子シミュレーション研究会誌"アンサンブル" Vol.15, 3, 168-171 .  
[16] O. Tschauer *et al.* (2018), *Science* 359, 6380, 1136-1139 .  
[17] R.J. Hemley *et al.* (1987), *Nature* 330, 737-740 .  
[18] E. Wolanin *et al.* (1997), *Physical Review B* 56, 10, 5781-5785 .