

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20103005

研究課題名（和文） 高圧下における含水鉱物、マグマ、水の量子シミュレーション

研究課題名（英文） Quantum simulation of hydrous minerals, magma and water under high pressure

研究代表者

飯高 敏晃（IITAKA TOSHIAKI）

独立行政法人理化学研究所・戒崎計算宇宙物理研究室・専任研究員

研究者番号：60212700

研究成果の概要（和文）：

原子分子の視点に基づいたシミュレーションにより、含水鉱物の新高圧相の予測、高温高圧下の水の水素結合状態、氷高圧相のプロトン伝導の解明、水素ハイドレートの高圧相転移、水素化物の高温超伝導、多結晶ダイヤモンドの破壊シミュレーションなど、いままで知られていなかった高圧下での水（水素）の振る舞いの一端を明らかにした。今後の中性子散乱実験との協業により一層の解明が進むことが期待される。

研究成果の概要（英文）：

By means of atomistic simulations, we have revealed some unknown behaviors of water (hydrogen) under high pressure such as new high-pressure phase of hydrous minerals, hydrogen-bonding of water molecules under high pressure and high temperature, proton conduction in high-pressure phase of ice, pressure-induced phase transition of hydrogen hydrate, high temperature superconductivity of hydrides under high pressure, failure simulation of nanopolycrystalline diamond.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2009年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2010年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	38,000,000	11,400,000	49,400,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：高圧力、中性子散乱、量子シミュレーション、地球惑星科学、水、氷、含水鉱物、ナノ構造物質

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙に大量の水素分子が存在するのに対し、地球の大気中には水素分子は体積比で 1 ppm 以下しか存在しない。地球は岩石質・金属質の微惑星が集積して誕生した小質量高密度の惑星であるため重力が弱く、軽い水素分子は宇宙へと逃げてしまったのである。しかし、水素 (H) は地球形成史に大きく関わってきた重要元素である。原始地球の形成過程においては、地球の表面が高温の熔融状態 (マグマオーシャン) になり大量の水を貯蔵し水圏の形成に大きな役割を果たした可能性がある。現在の地球においては、水素は水(H<sub>2</sub>O)や含水鉱物 (OH 基) などの化合物として、あるいは無水鉱物やマグマなどに侵入した不純物として存在することになった。浸入した水 (水素) は鉱物やマグマの構造、融点、粘性などの物性に大きな影響を与えることが知られている。水の影響の原子レベルでの理解は、地球深部ダイナミクスにおける含水マグマ・含水鉱物の役割 [T.Sakamaki, *Nature* **439**, 192 (2006)] の解明、および火山噴火におけるマグマの生成・上昇および気泡生成過程 [A.Toramaru, *J. Geophys. Res.* **100**, 1913 (1995)] の解明に不可欠である。最近の 10 年間に実験地球科学の分野では SPring-8 などの高輝度 X 線源における高温高压 X 線回折実験が地球深部構造の解明などの分野で目覚ましい成果を挙げてきた。しかし、水素は X 線散乱断面積が小さいために X 線回折での検出が本質的に困難であることから、高温高压下で鉱物やマグマの物性に水素が与える影響については、ほとんど明らかにされていない。この X 線回折法の欠点を克服する手段として中性子線回折法があるが、従来の中性子源では試料体積の小さい高温高压実験に困難があった。そこで J-PARC に建設中の従来よりも 2 桁強力な次世代大強度パルス中性子源の活用により鉱物やマグマの物性に水素が与える影響の理解が飛躍的に進展することが期待される。また、近年物質科学において発展が著しい量子シミュレーションの手法は、地球科学における予測能力においても地球深部構成鉱物ポストペロブスカイトの発見に際して本質的な役割を果たすだけの実力を付けてきた [Iitaka *et al.*, *Nature* **430**, 442 (2004), Tsuchiya *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 241 (2004)]。本新学術領域では、この次世代大強度パルス中性子源を地球科学に本格的に応用するために高温高压実験用中性子回折装置を建設し、地殻から下部マントル最上部相当の高温高压下におけるマグマ、鉱物中の水 (水素) の役割を解明する。とくに本計画研究では、量子力学基本原理に基づいて原子構造・電子

構造等を詳細に知ることが出来るという量子シミュレーションの特長を活かし、実験結果の予測による実験の効率化と実験結果の理論的理解の両面で中性子線実験を行う実験各班を支援する。すなわち、地表環境から高温高压領域までの水、マグマ、鉱物の構造、動的性質、反応性といった物性に対する水素や水素結合の影響を解明し、その知見に基づき原始地球形成、地球深部ダイナミクス、火山噴火における水の重要な役割を明らかにする。また、中性子線回折用の大きな試料体積を得ることができる次世代 DAC の素材となる多結晶ナノダイヤモンドの生成過程・強度・熱伝導などを量子シミュレーションにより研究する。

## 2. 研究の目的

**含水鉱物：** 各種含水 (および非含水) 鉱物の水素位置を含めた結晶構造を予測し、水素の存在形態と存在量を明らかにする [J. Tsuchiya *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1909 (2002)]。OH 基の赤外吸収スペクトルの環境・偏光・温度依存性等を計算し、含水鉱物班が中性子実験の解析のために行う赤外吸収測定の結果を支援する。また、高压下における水素結合対称化 [J. Tsuchiya *et al.*, *Amer. Mineral.* **90**, 44 (2005)] そして水素の量子効果や温度効果が含水鉱物の物性にどのような影響を与えるかを明らかにする。

**水：** 水は含水鉱物の成分でありマグマ (MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系) の端物質であるので、水の構造と物性の理解は含水鉱物やマグマの理解の基礎となる。しかし、水の水素結合の形態は常温常圧下ですら完全には理解されておらず最先端のホットトピックスである [P. Wernet *et al.*, *Science* **304**, 995 (2004); T.Tokushima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008); O.Fuchs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027801 (2008)]。他方、高压力下の水では 4 配位の水素結合構造は変わらずに酸素原子が単純液体の配置をとる、という中性子線回折の結果も得られている [Th. Strassle *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067801 (2006)]。このような高温高压下での水分子の水素結合の形態とその物性を明らかにする。また、水の特異性を明らかにするため他の液体・金属融体の量子シミュレーションも行う。

**氷：** 海洋リソスフェアの沈み込みの際には、水は連続した脱水反応により含水鉱物から分離するが、沈み込み帯の温度が低い場合には氷高压相として存在する可能性が指摘されているほか、天王星型惑星はおもに水、メ

タン、アンモニアなどの氷から構成される。木星型惑星の衛星にも氷から出来ている衛星が多い。さらに太陽系外惑星のなかでも大型水惑星内部には氷高压相が存在すると考えられている。最近ではガス惑星や氷惑星・衛星への探査が計画されているので、今後はガスや氷の高压物性の解明が重要になると考えられるので、氷、ガスハイドレートの高压物性を分子動力学シミュレーションにより明らかにする。

**マグマ：** 複雑液体であるマグマ ( $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系)に含まれた水分子が、高温高压下でどのような形態 (水素結合ネットワーク、イオン化状態) でマグマ中に存在し、マグマの融点、粘性、拡散係数にどのようなメカニズムでどれだけ影響を与えるか [T. Inoue, *Phys. Earth. Planet. Inter.* **85**, 237 (1994)] を明らかにする。また、その原子構造 [A. Yamada *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **34**, L10303 (2007)] を、the first sharp diffraction peak (FSDP) や Si-O ネットワークの形成、水の存在形態等から議論する。

**多結晶ナノダイヤモンド：** 高温高压下でグラファイトから転換して作られた多結晶ナノダイヤモンド [T. Irifune *et al.*, *Nature* **421**, 599 (2003)] は、高压用大型 DAC の素材としても注目されている [Y. Nakamoto *et al.*, *JJAP* **46**, L640 (2007)]。この多結晶ナノダイヤモンドの構造、機能、強度、熱伝導、生成過程などを量子シミュレーションにより原子のレベルから明らかにする。

### 3. 研究の方法

- 低温高压領域において (含水・無水) 鉱物に含まれる水素が物性 (弾性、光学的性質、レオロジー、電気伝導度、拡散係数など) に与える影響の予測を行う。
- 遺伝アルゴリズムによる結晶構造予測法の改良を行い、未知の含水鉱物の結晶構造を予測する。
- 高温高压領域の水の局所構造、水素結合状態、分子解離機構、物性への影響を解明する。
- 大規模な  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系に対して量子シミュレーションを行い、マグマの密度、局所原子構造、ネットワーク構造、水分子の存在形態など組成比依存性・温度圧力依存性の知見を得る。
- 多結晶ナノダイヤモンドの生成過程および強度とナノ構造塑性変形過程の関係を、原子配置および電子状態解析 ( $sp^2 \cdot sp^3$  競合系など) から探求する。実験結果と比較・解析し、DAC 向け多結

晶ナノダイヤモンド生成法の改良に役立てる

- 高温高压領域において (含水・無水) 鉱物に含まれる水素が物性 (弾性、光学的性質、レオロジー、電気伝導度、拡散係数など) に与える影響の予測を行う。
- 含水鉱物 $\leftrightarrow$ マグマ間の融解・結晶化過程のシミュレーションを行い、含水鉱物やマグマの生成過程を明らかにする。
- 広範囲の温度圧力領域の水中におけるイオンの水和構造とそのメカニズムを明らかにする。これは含水マグマにおける水の役割を理解する基礎となるものである。
- 大規模な  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系に対して量子シミュレーションを行い、マグマの局所原子構造、ネットワーク構造、水分子の存在形態と、粘性・拡散係数などの物性との関連を調べる。

多結晶ナノダイヤモンドの構造・物性と各種スペクトル測定との関係を明らかにし、DAC 向け多結晶ナノダイヤモンド生成法の改良に役立てる。

### 4. 研究成果

**含水鉱物：** 地球深部に水を運搬すると考えられる高压含水マグネシウムケイ酸塩の新高压相、東北日本や西南日本の沈み込み帯で観測される地震波の様々な特徴の蛇紋石の高压弾性特性による説明、蛇紋石の 10GPa 付近での弾性異常、Al00H の 30GPa 付近での弾性異常 170GPa での Pyrite 構造への相転移 300GPa での分解、無水鉱物中での不純物として水素の存在形態などを理論的に予測した。これらの結果は、地球内部ダイナミクスにおける含水鉱物の役割に対して原子レベルの視点から新たな理解をもたらす成果である。

**水：** 通常の水と同程度の密度からより高密度までの領域の超臨界水での水の振る舞いが明らかとなり、これまで知られていなかった水の性質の理解がまた一歩前進したと言える。また、高压下でも水分子の回転運動として高い運動性が保持されることがわかった。近年、地球深部にも水が含水鉱物の形で存在し、マグマの生成などのさまざまな現象にも水が深く関与していることが明らかになっている。本研究であきらかになった高温高压下での水分子の振る舞いは、高温高压の地球深部で重要な働きをしていると考えられている水の役割の解明に役立つと期待される。また、今回、実験的に確かめることができなかった、水素の位置の解明には中性子の利用が必要である。実験班による J-PARC での高温高压中性子実験の実現によって、研究がさ

らに進むことが期待される。さらに液体リチウムおよび液体ガリウムの第一原理分子動力学シミュレーションを行った。今後、実験班と協力して各種液体の構造と動的構造の圧力依存性、対応する固相の結晶構造との関係を探っていきたい。

**氷**：地球内部や宇宙に存在するかもしれない氷 VII 相 [E. Sugimura, T. Iitaka et al., Phys. Rev. B 77, 214103 (2008).] 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、プロトン伝導度の圧力依存性におけるピーク、Ice VII の「プラスチック状態」から「結晶状態」への遷移、X 線回折パターンの異常、X 線励起による (H<sub>2</sub>) (O<sub>2</sub>) 結晶の生成などの現象を統一的に説明する視点を得た。

**ガスハイドレート**：第一原理分子動力学シミュレーションによって水素ハイドレートの充填氷 C2 相における構造変化、相図、及び振動特性を検討した。その結果、従来室温で報告されている充填氷 C2 相の「立方晶」構造 [W. L. Vos et al., Phys. Rev. Lett. 71, 3150 (1993).] は低温/高圧下では不安定になる [J. Zhang, J. L. Kuo, T. Iitaka, *J. Chem. Phys.* 137, 084505 (2012); H. Hirai et al., *J. Chem. Phys.* 137, 074505 (2012).] ことが明らかになった。

**水素化物**：カルシウム水素化物について、カルシウムと水素の化学量論比をいろいろと変えて、第一原理結晶構造探索を行った。その結果、CaH<sub>6</sub> の化学量論比において、今まで全く知られていなかった水素のソーダライト型かご構造を含む体心立方構造が圧力 150GPa 以上で安定になることが明らかになった。この構造の超伝導転移温度は 150GPa で 220-235 K と予測された。今後、中性子散乱実験の発展によりこの結晶構造が確認されることを期待したい。より高い転移温度を実現するために他の金属水素化物の探索も行いたい。

**多結晶ナノダイヤモンド**：破壊に関する 10 万原子系の大規模量子分子動力学シミュレーションを行った [Takeo Hoshi, Toshiaki Iitaka, Maria Fyta, *J. Phys. : Conf. Ser.* 215, 012118 (2010).]。その後、数値アルゴリズムの改良を行い、理化学研究所に設置されたスーパーコンピューター「京」を活用することにより、1000 万原子系の大規模量子分子動力学シミュレーションへの拡張および sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> 領域の自動判別に成功した。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 43 件)

1. 飯高敏晃：“氷高圧相におけるプロトンダイナミクス” 低温科学 71. 121-124 (2013) (査読有)
2. 飯高敏晃：“氷高圧相におけるプロトンダイナミクス・シミュレーション” 高圧力の科学と技術 23. (2013) (査読有)
3. Hui Wang , John S Tse , Kaori Tanaka , Toshiaki Iitaka , Yanming Ma: “Superconductive “sodalite”-like clathrate calcium hydride at high pressures” Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS) 109. 6463-6366 (2012) (査読有)
4. Jingyun Zhang, Jer-Lai Kuo, Toshiaki Iitaka: “First principles molecular dynamics study of filled ice hydrogen hydrate” *J. Chem. Phys.* 137. 084505 (2012) (査読有)
5. 池田隆司：“高温高圧水の構造と動的性質” 低温科学 71. 125-129. (2012) (査読有)
6. Takeo Hoshi, Susumu Yamamoto, Takeo Fujiwara, Tomohiro Sogabe, Shao-Liang Zhang: “An order-N electronic structure theory with generalized eigenvalue equations and its application to a ten-million-atom system” *J. Phys. : Condens. Matter* 24. 165502. (2012) (査読有)
7. J. Yang, J. S. Tse, T. Iitaka: “First-principles study of liquid gallium at ambient and high pressure” *J. Chem. Phys.* 135. 044507 (2011) (査読有)

8. T. Hoshi, S. Yamamoto, T. Fujiwara, T. Sogabe, S.-L. Zhang: "An order-N electronic structure theory with generalized eigenvalue equations and its application to a ten-million-atom system" *J. Phys. : Condensed Matter* (査読有)
9. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya: "First-principles prediction of a high-pressure hydrous phase of AlOOH" *Phys. Rev. B* **83**, 054115(1-5) (2010), 1 (査読有)
10. Wai-Leung Yim, John S. Tse, Toshiaki Iitaka: "Pressure-Induced Intermolecular Interactions in Crystalline Silane-Hydrogen" *Phys. Rev. Lett.* **105**, 215501(1-4) (2010), 1 (査読有)
11. Guoying Gao, Artem R. Oganov, Yanming Ma, Hui Wang, Peifang Li, Yinwei Li, Toshiaki Iitaka, Guangtian Zou: "Dissociation of methane under high pressure" *J. Chem. Phys.* **133**, 144508(1-5) (2010), 1 (査読有)
12. G. Gao, A. R. Oganov, P. Li, Z. Li, H. Wang, T. Cui, Y. Ma, A. Bergara, A. O. Lyakhov, T. Iitaka, and G. Zou, High-pressure crystal structures and superconductivity of Stannane (SnH<sub>4</sub>), *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 1317, 2010.
13. J. Yang, J.S. Tse and T. Iitaka, First-principles studies of liquid lithium under pressure, *J. Phys. : Condens. Matter*, **22**, 095503, 2010.
14. T. Iitaka, GPU-accelerated large-scale quantum molecular dynamics simulation of 3-dimensional C60 polymers, *J. Phys. : Conf. Ser.*, **215**, 012119, 2010.
15. Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, and K. Funakoshi, Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa, *Phys. Rev. B*, **81**, 014109-1-014109-6, 2010.
16. T. Ikeda, Y. Katayama, H. Saitoh, and K. Aoki, High-temperature water under pressure, *J. Chem. Phys.*, **132**, 121102-1-121102-4, 2010.
17. T. Hoshi, T. Iitaka, M. Fyta, Large scale simulation of quantum-mechanical molecular dynamics for nano-polycrystalline diamond, *J. Phys. : Conf. Ser.*, **215**, 012118, 2010.
18. Y. Yao, J. S. Tse, J. Sun, D. D. Klug, R. Martoňák, and T. Iitaka, Comment on "New Metallic Carbon Crystal, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 229601, 2009.
19. J. Tsuchiya, and T. Tsuchiya, Elastic properties of  $\delta$ -AlOOH under pressure: first principles investigation, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **174**, 122-127, 2009.
20. J. Tsuchiya, and T. Tsuchiya, First-principles investigation of the structural and elastic properties of hydrous wadsleyite under pressure, *J. Geophys. Res.*, **114**, B02206, 2009.
21. T. Hoshi, and T. Fujiwara, Development of simulation package 'ELSESES' for extra-large-scale electronic-structure calculation, *J. Phys. : Condens. Matter*, **21**, 064233 (4pp), 2009.

22. T. Hoshi, and T. Fujiwara, Domain boundary formation in helical multishell gold nanowire, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 272201 (7pp), 2009.

[学会発表] (計 118 件)

1. 池田隆司: “第一原理分子動力学に基づいた水の振動分光解析” 共同研究集会「H2Oを科学する・2012」. (20121206). 北海道大学低温科学研究所 (北海道札幌市)
2. 土屋旬, 土屋卓久: “First-principles investigation on the structure and elasticity of serpentine” AOGS-WPGM 2012. (20120816). Resorts World Convention Centre (シンガポール)
3. Toshiaki Iitaka: “Proton dynamics in ice phases under high pressure” Workshop on Dynamics and Structure of Water: From Gas Phase Clusters to Condensed Phase . (20111016). Taipei Taiwan
4. 星健夫: “電子状態計算から見た自動チューニングへの期待” 日本応用数学会. (20110914). 同志社大学 京都

[その他]

ホームページ等

<http://www.iitaka.org/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯高 敏晃 (IITAKA TOSHIKI)

独立行政法人理化学研究所・戎崎計算宇宙物理研究室・専任研究員

研究者番号：60212700

### (2) 研究分担者

池田 隆司 (IKEDA TAKASHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット・研究主幹

研究者番号：60370350

土屋 旬 (TSUCHIYA JUN)

愛媛大学・上級研究員センター・講師

研究者番号：00527608

星 健夫 (HOSHI TAKEO)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80272384

### (3) 連携研究者

宮崎剛 (MIYAZAKI TSUYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・主幹研究員

研究者番号：50354147