

令和 6 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03698

研究課題名（和文）超高压高温下における不純物含有固体金属の第一原理研究

研究課題名（英文）First principles study of solid iron alloys under ultrahigh pressure and temperature

研究代表者

梅本 幸一郎（Umemoto, Koichiro）

東京工業大学・地球生命研究所・研究員

研究者番号：60726991

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：地球内核は固体鉄合金で構成されているが、その化学組成は未だに確定していない。内核の温度と圧力は非常に高く、直接この温度圧力条件で固体鉄合金の密度と音速を測定するのは極めて難しい。そこで、信頼性の高い第一原理分子動力学法を用いて、固体鉄合金の密度を計算した。同様の計算による先行研究と比べると、かなり大きい密度の水素濃度依存性を示すことができた。これにより、水素が存在することにより、先行研究で予想されたものより少ない量のケイ素、硫黄と水素を組み合わせることによって内核の密度欠損を説明できることが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球の核が主に鉄からできており、それが液体の外核と固体の内核に分かれていること、そしてそれらが純粋な鉄ではなく軽元素との合金であるとは地震波測定からわかっている。地球の核の化学組成は、地球物理学において長年の未解決問題の一つであり、地球の進化の過程、さらには生命の起源を知る上で重要な要素である。先行研究と異なる密度の水素依存性を予言した本研究は、水素の存在によりケイ素、硫黄の存在も大きく束縛されるであろうことも示唆し、内核の化学組成の問題解決に向けて大きな一歩となる。

研究成果の概要（英文）：The inner core of the Earth consists of solid iron alloy. However, its chemical composition has not been constrained yet. Since pressure and temperature of the inner core are extremely high, it is still difficult to conduct experiments to measure density and sound velocities on these conditions. Therefore we performed highly reliable first principles study to calculate densities of iron alloys. Compared with some previous similar studies, we predicted a stronger dependence of the density of the inner core on the hydrogen concentration. Based on this prediction, with the presence of hydrogen, amounts of silicon and sulfur smaller than those predicted previously may be able to explain the density deficit of the inner core.

研究分野：地球科学

キーワード：地球内核 超高压高音条件 鉄合金 第一原理計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球の中心にある核は主に鉄で構成されている。核が液体の外核と固体の内核に分かれていること、そしてそれらが純粋な鉄ではなく軽元素との合金であるとは地震波測定からわかっている。軽元素の候補としてはケイ素、硫黄、炭素、酸素、水素が挙げられているが、それらの実際の濃度は未だに確定していない。核の化学組成を決定するには、液体/固体の鉄合金について密度と音速を測定し、地震波測定の結果と比較することが必要であるが、核の温度と圧力は非常に高く、高温高圧実験技術が進歩している現在でも、直接この温度圧力条件で鉄合金の密度と音速を測定するのは極めて難しい。

そこで、信頼性の高い第一原理計算を用いて、核の温度圧力条件のもとで、液体/固体の鉄合金の密度と音速を計算することは、核の化学組成を決定する上で非常に有力な方法と考えられている。実際、過去の我々の研究では、外核の高温高圧条件のもと、液体鉄合金($(\text{Fe}, \text{Ni})_x(\text{H}, \text{Si}, \text{O}, \text{S}, \text{C})_{1-x}$)の密度と音速を、温度、圧力、軽元素の濃度の関数として計算し、地震波測定(PREM)と整合的な軽元素の濃度を推定することを試みた。そこでは、PREMと最もよく一致する外核の化学組成は、内核境界温度(T_{ICB})に強く依存することを示した。この T_{ICB} はまだ決定されていない。 T_{ICB} が高いとき($\sim 6,000\text{K}$)、酸素が最も主要な軽元素と予想された。一方、 T_{ICB} が低いとき($< \sim 5,400\text{K}$)、今度は水素が最も主要な軽元素であった。よって、内核にどれだけ水素が存在し得るかということは、外核の温度プロファイルを拘束する上で非常に重要な量である。そして、内核の温度プロファイルを決定するためにも最も基本的な情報となる。

2. 研究の目的

本研究では、過去の研究と同様の手法である第一原理分子動力学法を用いて、軽元素候補と鉄との二元系固体合金について密度と音速を計算することを目的とした。軽元素候補として、ケイ素、硫黄、炭素、酸素、水素があるが、そのうち固体鉄に不純物として固溶しにくい酸素と、外核の存在量が少なく、固体鉄と液体鉄間の分配の性質から内核の存在量も少ないと考えられる炭素を除いた水素、ケイ素、硫黄との固体鉄合金について計算を行った。

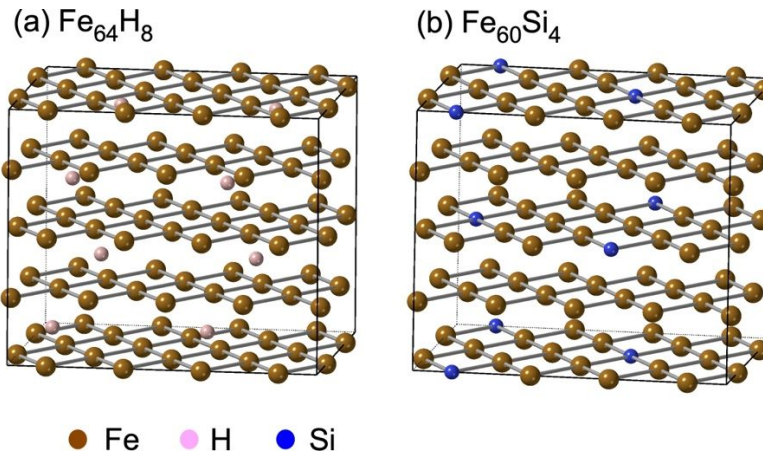
3. 研究の方法

密度汎関数法、擬ポテンシャル法、平面波展開に基づいた第一原理計算手法を用いる。液体/固体鉄合金については、高温高圧条件をシミュレーションするために、第一原理分子動力学法を用いた。第一原理計算のソフトウェアとしてオープンソースの Quantum-ESPRESSO パッケージを利用する。それを実行するため、東京工業大学 TSUBAME などのスーパーコンピュータシステムを利用した。

4. 研究成果

多くの軽元素との鉄合金において、その量が多くない時、内核に相当する高圧領域(330~360 ギガパスカル)では主格子を構成する鉄は hcp(六方最密構造)を取るため、本研究でも hcp 構造を仮定した。理想的な鉄の hcp 構造では単位格子は4個の鉄原子からなる。これを64個のスーパーセルに拡張し、ケイ素、硫黄、水素を不純物として導入した。珪素と硫黄は、hcp 格子の鉄と入れ替える形で合金を組む置換型で配置し、水素は鉄格子間に入れる侵入型で配置した。その組成は、 Fe_{64} (純鉄)、 Fe_{64}H_4 、 Fe_{64}H_8 、 $\text{Fe}_{64}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Fe}_{60}\text{Si}_4$ 、 Fe_{60}S_4 、 $\text{Fe}_{64}\text{Si}_4\text{H}_4$ 、 $\text{Fe}_{64}\text{S}_4\text{H}_4$ を用いた(図)。第一原理分子動力学シミュレーションで設定する圧力は最中心部に相当する360ギガパスカルとした。内核の温度は未解決の問題であるため、3000ケルビンから7000ケルビンまで1000ケルビンごとに変化させた。シミュレーションは約10-20ピコ秒行い、その密度を時間平均して求めた。

実際はケイ素と硫黄も存在するはずであるが、仮に不純物が水素のみであるならば、内核の中心部の温度が6500ケルビン程度であると仮定すると、 $\text{Fe}_{64}\text{H}_{12}$ の水素濃度で、PREMで示されている内核の密度欠損がおおよそ説明できた。この密度の水素濃度依存性は、同様の計算による先行研究(Li et al., EPSL 493, 118; Wang et al., EPSL 568, 117014)のものよりかなり大きいものであった。これにより、水素が存在することにより、先行研究で予想されたものより少ない量のケイ素、硫黄と水素を組み合わせることで内核の密度欠損を説明できることが期待される。



図：本研究で用いた hcp 鉄合金の例

5 . 今後の展開

水素と同様にケイ素、硫黄を含んだ鉄合金の密度の計算結果の解析も行う必要がある。ケイ素、硫黄も水素と同様に密度を減少させる効果があることはわかったが、さらに定量的に密度欠損を説明するためには追加計算が必要であることがわかり、本研究では終了しなかった。今後は音速の計算も含めて本研究をさらに発展させる必要がある。実際の地震波測定の結果と比較して内核の化学組成を絞り込みたい。化学組成が絞り込めれば、計算して得られるグルナイセンパラメータと T_{ICB} から、内核の温度プロファイルも推定できる。固体であることが内核の大きな束縛条件として存在するので、推定した温度プロファイルと鉄合金の融点を比較することも、化学組成をさらに絞り込む強力な手段となるであろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hikosaka Koutaro, Tagawa Shoh, Hirose Kei, Okuda Yoshiyuki, Oka Kenta, Umemoto Koichiro, Ohishi Yasuo	4. 巻 12
2. 論文標題 Melting phase relations in Fe-Si-H at high pressure and implications for Earth's inner core crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10000
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-14106-z	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 -

1. 著者名 Sakai F., Hirose K., Umemoto K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Melting experiments on Fe-C-O to 200 toGPa; liquidus phase constraints on core composition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geochemical Perspectives Letters	6. 最初と最後の頁 1~4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7185/geochemlet.2218	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 -

1. 著者名 Koichiro Umemoto and Renata M. Wentzcovitch	4. 巻 5
2. 論文標題 Ab initio prediction of an order-disorder transition in Mg ₂ GeO ₄ : Implication for the nature of super-Earth's mantles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 93604
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.093604	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 Oka Kenta, Tateno Shigehiko, Kuwayama Yasuhiro, Hirose Kei, Nakajima Yoichi, Umemoto Koichiro, Tsujino Noriyoshi, Kawaguchi Saori I.	4. 巻 107
2. 論文標題 A cotunnite-type new high-pressure phase of Fe ₂ S	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1249 ~ 1253
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2138/am-2022-7959	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 -

1. 著者名 Yokoo Shunpei, Umemoto Koichiro, Hirose Kei	4. 巻 129
2. 論文標題 Equation of State of Liquid Fe7C3 and Thermodynamic Modeling of the Liquidus Phase Relations in the Fe-C System	5. 発行年 2024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) 10.1029/2023JB028116	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 -

1. 著者名 Efthimiopoulos Ilias, Stavrou Elissaios, Umemoto Koichiro, Mayanna Sathish, Torode Antonius, Smith Jesse S., Chariton Stella, Prakapenka Vitali B., Goncharov Alexander F., Wang Yuejian	4. 巻 107
2. 論文標題 High-pressure phase of cold-compressed bulk graphite and graphene nanoplatelets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.184102	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

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Koichiro Umemoto
2. 発表標題 First-principles prediction of order-disorder transition in Mg2GeO4
3. 学会等名 JpGU meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅本幸一郎
2. 発表標題 NaMg2F5における秩序無秩序相転移
3. 学会等名 第62回高圧力学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koichiro Umemoto and Renata M. Wentzcovitch
2. 発表標題 Temperature-induced phase transition in post-post-perovskite phases by first principles
3. 学会等名 AGU Fall meeting 2021
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------