

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400525

研究課題名(和文)地球外核圧力下における液体鉄合金の理論研究

研究課題名(英文)First principles study on liquid iron alloys in the Earth's core

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：地球外核は軽元素との液体鉄合金で構成されているが、その軽元素の種類と量はこれまで決定されていなかった。本研究では、第一原理計算を用いて液体鉄合金の密度と音速を計算し、地震波測定から推定されているものと比較することによって、軽元素の種類と量を可能な限り決定することを試みた。その結果、水素が非常に有力な軽元素候補であり、水素単独でも地震波測定による密度と音速が再現できることを示した。この結果を他の軽元素候補にも拡張し、地震波測定と総合的な軽元素の組み合わせを提案した。

研究成果の概要(英文)：The outer core of the Earth consists of liquid iron alloys with light elements. However, the amounts and kinds of light elements have not been constrained yet. In this study, we performed a series of first principles calculations of density and bulk sound velocity of liquid iron alloys. By comparing them with seismic observations, we tried to constrain the amounts and kinds of light elements as much as possible. We found that hydrogen is a very potential candidate of light element since hydrogen solely can reproduce density and bulk sound velocity by seismic observations. With calculations for other light elements, we proposed combinations of light elements which are consistent with seismic observations.

研究分野：地球惑星物理

キーワード：第一原理計算 地球外核 液体鉄合金 高压物性

1. 研究開始当初の背景

地震波測定から、地球深部の外核は、鉄と軽元素からなる液体合金であると考えられている。地震波測定から推定されている密度は、液体純鉄よりも10%ほど小さい。その軽元素の種類と量については、過去にも議論はされてきたにもかかわらず、特定されていなかった。地球深部の外核の温度圧力条件での液体相の実験は未だに困難であることから、信頼できる第一原理計算の研究が期待されていた。

2. 研究の目的

定量的に信頼できる第一原理分子動力学法を用いて、鉄と軽元素との液体合金の密度、音速等の物理量を、外核に相当する圧力と温度、および軽元素の濃度の関数として計算する。軽元素の候補として、ケイ素、酸素、硫黄、炭素、水素を考える。その結果と地震波測定と比較することにより、外核に存在する軽元素とその量を決定したい。

3. 研究の方法

第一原理計算として、64個、あるいは128個の原子(鉄+軽元素)を配置したスーパーセルについて、密度汎関数法+擬ポテンシャル+平面波展開を用いて、以下の分子動力学計算をスーパーコンピュータ(東京工業大学のTSUBAME)上で行う。

- 10,000K という高温で、およそ2ピコ秒にわたり分子動力学シミュレーションを実行し、液体構造を作る。
- こうして生成された液体構造を、任意の温度に冷やし、平衡状態に到達した後さらに十分な時間をかけて(10ピコ秒以上)1フェムト秒刻み(水素を含む場合は0.5フェムト秒)の分子動力学シミュレーションを行う。こうして得られた構造が液体かどうかは動径分布関数(Radial distribution function: RDF)と平均二乗変位量(Mean squared displacement: MSD)から判定される。
- セルの圧力とエネルギーを時間平均により求める。これを幾つかの密度と温度について繰り返す。これにより密度と音速が、温度と圧力の関数として得られる。

そうして得られた密度と音速を、地震波観測から推定されたモデル(PREM: Preliminary Reference Earth Model)と比較する。

4. 研究成果

(1) まず、軽元素として硫黄を扱った。Fe₆₄, Fe₅₆S₈, Fe₅₂S₁₂, Fe₄₈S₁₆ 各組成について、4000ケルビンから7000ケルビンまで温度を振って、地球外核をカバーする圧力であるおよそ100から350ギガパスカルまでの密度を計算した。これにより、密度を圧力と温度と硫黄の濃度の関数で表すことができるようになった。考えている濃度領域においては、密度は濃度に対してほぼ線形に変化することが示された。この結果を用いて、すでに提唱されている外核の温度圧力プロファイル上に密度を内挿した。これにより、硫黄を

14.4wt%を含む液体鉄合金が、PREMの密度を非常によく再現することを示した。外核の温度圧力プロファイル上に内挿した密度から、状態方程式を用いて音速は計算できる。硫黄の濃度を増やすと音速は上昇するのだが、PREMの密度を再現できる14.4wt%もの硫黄を入れてしまうと、PREMの音速よりかなり早くなってしまう(図1)。このことは、軽元素として硫黄単独では地震波測定の結果を説明できないということである。この成果は、論文1にて発表した。

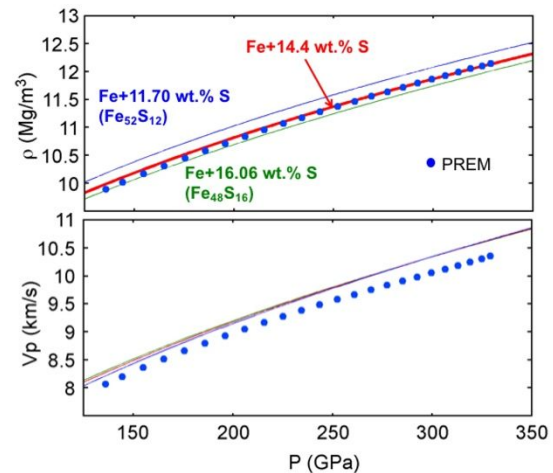


図1: 外核圧力温度プロファイル上における鉄硫黄合金の密度と音速。青点は地震波測定から推定されたPREMの値を示している。

(2) 次に、軽元素として水素を研究した。近年、水素は実は地球深部に相当量があるのではないかと、あればマントル鉱物や鉄合金の融点を大幅に下げると言われるようになり、注目を集めてきている。ところが水素はこれまでも軽元素の候補としては挙がっていたが、本研究の文脈においては、理論的にこれまで深く研究されてはいなかった。そこで、硫黄の時と同様に、4つの水素濃度について、外核に相当する温度圧力条件のもと、計算を行った。期待通り、水素濃度を増やせば、密度が減少した。およそ1wt%の水素が鉄合金に入れば、PREMの密度が説明できることが明らかになった。さらにここでは、グルナイセンパラメータも計算した。水素が入ることにより、グルナイセンパラメータが大きく減少することを突き止めた。このパラメータは物質の熱力学的性質に大きく関与している。また、外核の圧力温度プロファイルが満たす微分方程式にも現れる重要な量であるので、グルナイセンパラメータが水素によって大きく減少するということは、もし外核に水素が存在していれば、外核の圧力温度プロファイルがこれまで考えられていたものから変化することが期待される。さて、グルナイセンパラメータが計算されたので、これと等温の状態方程式から音速を温度と

圧力の関数として計算することができる。そうして計算した音速を PREM と比較したところ、PREM の密度をほぼ再現する 1wt% の水素が入った時、PREM の音速もまた再現されることが明らかになった (図 2)。すなわち、硫黄の時とは異なり、軽元素として水素単独でも地震波測定の結果を説明できるといことである。この成果は、論文 2 にて発表された。

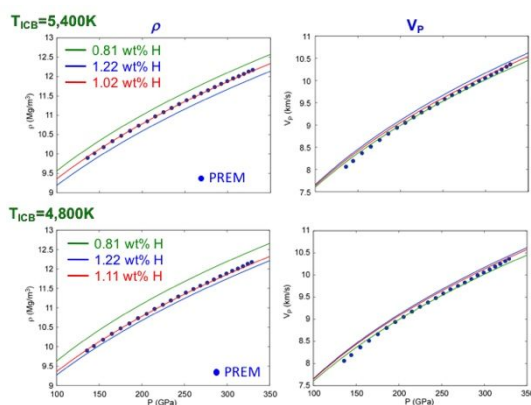


図 2 : 外核圧力温度プロファイル上における鉄水素合金の密度と音速。外核圧力温度プロファイルは内核外核境界温度を仮定して計算した。ここでは 5400K (上図) と 4800K (下図) を用いた。青点は地震波測定から推定された PREM の値を示している。

(3) 前述の通り、硫黄と水素のほかにも、外核の軽元素の候補として、ケイ素、炭素、酸素がある。これらを入れるとどうなるか？この疑問に答えるため、硫黄と水素の研究をこれら 3 種類の軽元素にも拡張した。ケイ素と炭素については、硫黄と同じく単体では PREM の密度と音速を同時に再現することはできない。一方、酸素は水素と同様に単独で PREM をよく説明できる。また、外核に存在する軽元素としては、1 種類の軽元素のみである必要はない。複数の軽元素の組み合わせをとってもよい。二元液体鉄合金 (鉄と 1 種類の軽元素からなる液体鉄合金) をエンドメンバーとして線形結合をとることにより、多元液体鉄合金の密度と音速を計算した。この線形結合が成り立つということは仮定ではあるが、実際に水素と他の軽元素を混ぜた三元鉄水素合金について試験的に計算を行ったところ、密度についてこの線形結合が非常によく成り立つことが確かめられたので、この仮定を用いることができる。そうして得られた多元液体鉄合金の密度と音速を PREM と比較するのだが、実際には PREM には誤差がある。この誤差の範囲で PREM を満たす軽元素の組み合わせを探すことに成功した。先に述べたように水素と酸素は単独で PREM と整合的なので、水素と酸素は非常に有力な軽元素候補である。水素と酸素に加えて、他の軽元素を少量加えてもまた、

誤差の範囲内で PREM と整合することがわかった。ケイ素と硫黄は比較的相性が良いが、炭素はごく少量でしか PREM とは整合的にならない。以上のことから、本研究では、水素と酸素が非常に有力な外核の軽元素候補であること、ケイ素と硫黄が存在する可能性はある、炭素は低い、という結論が導かれる。しかし、密度と音速だけでは、ここからさらに種類と量を決定するのは困難である。他の条件が必要になる。たとえば、ごく最近、ケイ素と酸素は同時に外核条件下で液体鉄に溶けにくいことが実験的に明らかになった (引用文献 1)。これは軽元素の種類と量について非常に強力な拘束条件になる。今後、このような研究と協力することにより、さらに外核の軽元素の種類と量が決定されていくだろう。この成果は現在執筆中である。

<引用文献>

K. Hirose, G. Morard, R. Sinmyo, K. Umemoto, J. Hernlund, G. Helffrich, and S. Labrosse, *Nature* **543**, 99-102 (2017).

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 4 件)

K. Umemoto, K. Hirose, S. Imada, Y. Nakajima, T. Komabayashi, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Liquid iron-sulfur alloys at outer core conditions by first-principles calculations, *Geophys. Res. Lett.* **41**, 6712 (2014)、査読有。

K. Umemoto and K. Hirose, Liquid iron-hydrogen alloys at outer core conditions by first-principles calculations, *Geophys. Res. Lett.* **42**, 7513 (2015)、査読有。

K. Umemoto, K. Kawamura, K. Hirose, and R. M. Wentzcovitch, Post-stishovite transition in hydrous aluminous SiO₂, *Phys. Earth Planet. Inter.* **255**, 18-26, (2016)、査読有。

K. Umemoto and R. M. Wentzcovitch, First principles study of volume isotope effects in ice VIII and X, *J. Appl. Phys.* **56**, 05FA03 (2017)、査読有。

[学会発表](計 5 件)

K. Umemoto and K. Hirose, "Density of liquid iron alloys at outer core conditions by first principles", *Iron Elasticity Workshop*, Takaraduka, Hyogo, Japan, Feb 2014.

K. Umemoto and K. Hirose, "Liquid iron alloys at outer core conditions by first-principles calculation", AGU Fall Meeting 2014, San Francisco, CA, USA, Dec 2014.

K. Umemoto and K. Hirose, "Liquid Iron Alloys with Hydrogen at Outer Core Conditions by First Principles", AGU Fall Meeting 2015, San Francisco, CA, USA, Dec 2015.

K. Umemoto, "Liquid Iron Alloys with Light Elements at Outer Core Conditions by First Principles", 99th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Halifax, Canada, June 2016 (招待講演).

K. Umemoto and K. Hirose, "Solid iron-hydrogen alloys under high pressure by first principles", AGU Fall Meeting 2016, San Francisco, CA, USA, Dec 2016.

(3) 連携研究者
(該当なし)()

研究者番号 :

(4) 研究協力者
廣瀬敬 (HIROSE, Kei)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況(計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

(該当なし) ()

研究者番号 :