

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540523

研究課題名(和文)「消えた元素」Xeの第一原理計算による探索

研究課題名(英文) Searching for Missing Xenon using First Principle Calculation

研究代表者

飯高 敏晃 (Iitaka, Toshiaki)

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：希ガス-SiO₂系および希ガス-H₂O系におけるクラスレート構造のエネルギー的安定性に対する希ガス種依存性を明らかにした。希ガスハイドレート冷却時の自発的対称性の破れについて明らかにした。また、副産物としてXe-ハロゲン系の高圧下での振結晶構造候補を発見した。これらについては、論文投稿の準備を進めている。ガスハイドレート系の予備的研究として高圧下の氷の構造と安定性について研究し、一部成果を既に出版した。今回の研究計画には含まれていなかったが、希ガスの熔融鉄(外核)に対する溶解度の評価はこの問題の最終的解決のための将来的重要課題である。

研究成果の概要(英文)：Rare gas dependence of the energetic stability of the clathrate structure in rare gas -SiO₂ system and the rare gas -H₂O system has been evaluated in details. Spontaneous symmetry breaking of rare gas hydrate at cooling has been proposed. In addition, a new crystal structure candidate of Xe - halogen system under high pressure was discovered as a by-product. These achievements are now being prepared for publication. The structure and stability of the ice under the high pressure was studied as a preparatory study for the rare gas hydrates. Although it was not included in the research plan, evaluation of the solubility of rare gas into molten iron (outer core) is an important issue to be addressed for the final solution of the problem.

研究分野：計算物質科学、地球惑星物質科学

キーワード：希ガス キセノン化学 地球惑星科学 籠状物質 結晶構造探索 高圧

1. 研究開始当初の背景

希ガスは価電子が閉殻を作るため化学的に安定・不活性であると考えられ、惑星大気や惑星内部の進化を探るトレーサーとして重用されてきた。

現在の地球大気中の希ガスの存在比と、地球大気の原材料物質とされるコンドライト隕石中の希ガスの存在比とを比較すると、Ne, Ar, Kr についてはよく一致するが、He と **Xe に関しては、地球大気においてその存在比が著しく低くなっている。** He は原子が軽く化学的に不活性であるので、重力に捕捉されずに継続的に地球から宇宙へ逃げてしまったと考えられる。**重い Xe は地球内部に留まっていると考えられるが、その行方は依然わかっていない。** [Hamane2011, Fujita2008]

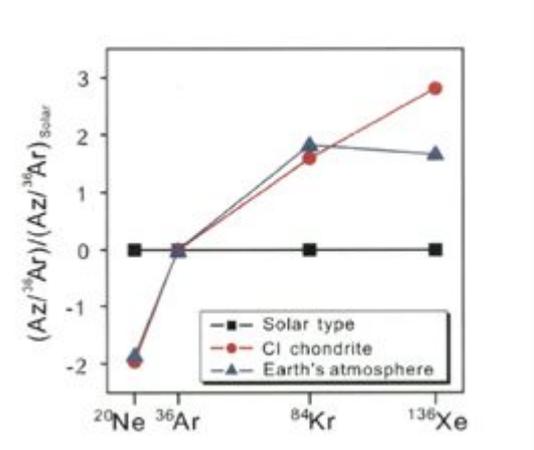


図1: 希ガスの存在比。文献[Hamane2011]。

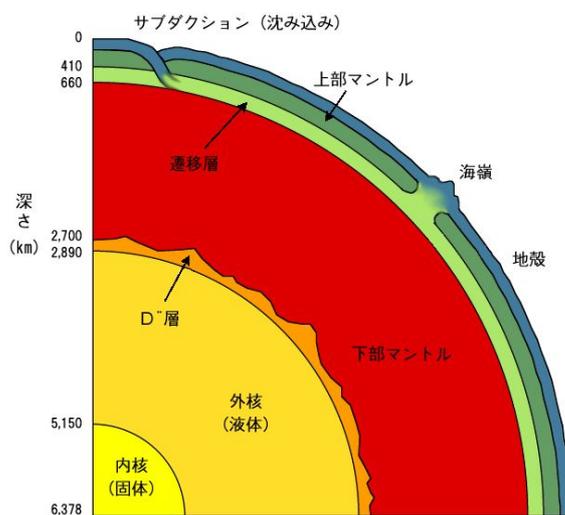


図2 地球の内部
<http://www.edu.pe.ca/southernkings/compositionch.htm>

Xe は希ガスであるにもかかわらず次のような化学的特異性がある。Xe は原子番号が大きく電子を多数含むので、遠く離れた最外殻電子から見た原子核は内側の電子に遮蔽されて小さな電荷を持つように見える。その結果、Xe は希ガスとして閉殻電子構造を持つものの、その**イオン化エネルギーは比較的小さく**なり、わずかながら**化学的活性**を示すようになり、さらに高圧下では**金属化**する [Eremets2000]。このことは、Xe が地球内部物質 (地殻・マントル・核) と複合物・化合物を作って地球内部に留まっている可能性を示唆している。

消えた Xe の行方を探る研究が様々行われてきた。Xe が地球内部で **Xe 結晶**として存在する可能性 [Jephcoat1998]、地球の核で **Fe-Xe 合金**として存在する可能性 [Lee2006]、**水素、氷やクラスレートに捕捉**されて複合物・化合物として存在する可能性 [Sanloup2005, Wacker1984, Sill1978] などが検討されてきたが、現在までのところ消えた Xe の行方を説明するに至っていない。

2. 研究の目的

希ガスは化学的に安定・不活性なので惑星大気誕生以来その存在比が一定であると考えられる。 そのため惑星大気や惑星内部の進化を探るトレーサーとして重用されてきた。ところが、現在の地球大気とその原材料物質とされるコンドライト隕石とを比較すると、**現在の地球大気中の Xe の存在比が著しく低い。** 重い元素である Xe は宇宙に散逸せず地球に留まっているはずなので消えた Xe の行方を探る研究が様々行われてきたが、その行方は依然わかっていない。**本研究では、行方不明の Xe が地球内部物質 (地殻・マントル・核) と複合物・化合物を作って地球内部に留まっている可能性について、第一原理電子状態計算を用いて探究する。**

3. 研究の方法

Xe と複合物を作る地球物質の候補としては、地殻・マントルを構成する (1) **シリカ** (SiO₂) および (2) **珪酸塩鉱物**、そして核を構成する (3) **鉄**、(4) **クラスレート**・**ハイドレート** の 4 つの物質系を取り上げる。各物質系について、(A) **第一原理結晶構造探索法**による新結晶構造探索および (B) **既知の結晶構造からの類推**による探索を行う。まず温度効果を無視 (T=0K) して、各地球物質の地球における存在圧力領域において、方法 (A) および (B) により結晶構造探索を行う。結晶構造の安定性は Xe と候補物質が分離して存在した場合と複合物を構成した場合のエンタルピーを比較することにより行う。わずかなエンタルピー差で準安定になった構造は、温度効果により安定に転じる可能性があるため、さ

らに準調和振動子近似を用いて温度効果を含めた自由エネルギーによる比較を行う。

(1) Xe-SiO₂ 系 まず、シリカ(SiO₂)は、メラノフロジャイト[Gies1982,Yagi2007]、千葉石[Momma2011]など籠状結晶(シリカ・クラスレート)を作ってガスを内包することが知られているので、この籠状結晶にXeガスが捕捉されている可能性について探索する。シリカ・クラスレートの結晶構造は、クラスレート・ハイドレート(ガス・ハイドレート)と同型であり、二つの物質群の間にはSiO₂四面体構造とH₂O四面体構造の置き換えによる対応関係が存在する。これまで、この対応関係は構造slを持つメラノフロジャイトのみで知られていたが、構造sIIを持つ千葉石が発見され、この対応関係が一般的に成立することが示唆される。メタン・ハイドレートは、2GPaを超える高圧力で構造Hの籠状構造から、さらに密度の高いfilled ice構造へと相転移することが知られている[Loveday2001, Iitaka2003]。一般に籠状結晶は、(ガス分子を内包したとしても)結晶内の隙間が大きく密度が低いので、高圧下ではエンタルピー的に不利になる。そして、より高密度のfilled ice構造へ相転移する。申請者は、**シリカ・クラスレートも同様に高圧下ではfilled ice構造類似の高密度構造として安定に存在する可能性**を考えた。このような高圧領域(10GPa程度以上)では、実験的研究も未だ行われていないので、本計算結果が注目される。

(2) Xe-珪酸塩鉱物系 具体的には、オリビン、ウォズリアイト、リングウッドイト、ペロプスカイト、ポストペロプスカイト等である。これらの結晶は、複雑な構造を持ち、単位セル内の原子数が多いので、計算量の点から第一原理結晶構造探索法が比較的不得意とするものである。そこで、まずSi-Xe置換による点欠陥を探索する。最近の研究[Brock2011]によれば、Xeは4価のイオンとしてSiと置換することができるが、価電子数が異なるため原子価殻電子対反発則により、SiO₂が正四面体構造をとるのに対しXeO₂は平面四角構造をとると考えられる。

(3) Xe-Fe 系 Xe-Fe系は155GPaまで実験的に探索されているので[Hamane2011]、とくに155GPa以上から地球中心部の圧力である400GPaまで探索する。理論研究としては、申請者の知る限り、核の条件下でのXe-Fe固溶体の可能性を探究したものの[Lee2006]があるのみである。本研究では、[Xe]_n[Fe]_mの化学組成を持った結晶構造を第一原理結晶構造探索法により探索する。ただし、計算時間の制限により実際に探索できるnとmは、小さな値(10程度)に制限される。

(4) クラスレートハイドレート(Xe-H₂O)系

水とガスの混合系は、高圧下でクラスレート(籠)構造を持った安定な結晶を作ることが知られている。ガス・ハイドレートあるいはクラスレートハイドレートと呼ばれる物質である[Iitaka2003]。Xeハイドレートの安定性を議論するために、まず予備研究として高圧下の氷の結晶構造と物性の研究を行う。さらに各種希ガスを成分とするガスハイドレートの安定性と構造を第一原理分子動力学法により評価する。

[Hamane2011] 浜根大輔、藤田尚行、八木健彦、「コア圧力下におけるキセノン-鉄系のふるまい」、高圧力の科学と技術 21 巻 2 号 109 頁 (2011)。

[Fujita2008] 藤田尚行、八木健彦、小暮敏博、「Xe-SiO₂系の高圧下のふるまい」、高圧力の科学と技術 18 巻特別号 266 頁 (2008)。

[Jephcoat1998] Jephcoat, A.P., Rare-gas solids in the Earth's deep interior, Science 393, 355 (1998)。

[Lee2006] Lee, K.K.M., Steinle-Neumann, G., High-pressure alloying of iron and xenon: "Missing" Xe in the Earth's core? J. Geophys. Res., 277, 930 (2006)。

[Sunloup2005] Sanloup, C., Schmidt, B.C., Chamarro, P., Eve, M., Jambon, A., Gregoryanz, E., Meaouar, M., Retention of Xenon in Quartz and Earth's Missing Xenon, Science, 310, 1174 (2005)。

[Wacker1984] Wacker, J.F. and Anders, E., Trapping of Xenon In Ice - Implications for The Origin of The Earth Nobel-Gases Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2373 (1984)。

[Sill1978] Sill, G.T., Ice Clathrate as a Possible Source of Atmospheres of Terrestrial Planets ICARUS, 33, 13 (1978)。

[Eremets2000] Eremets, M.I., Gregoryanz, E.A., Struzhkin, V.V., Mao, H.K., Hemley, R.J., Mulders, N., Zimmerman, N.M., Electrical conductivity of xenon at megabar pressures Phys. Rev. Lett., 85, 2797 (2000)。

[Momma2011] Momma K., Ikeda T., Nishikubo K. et al., New silica clathrate minerals that are isostructural with natural gas hydrates, Nature Communications 2, 196 (2011)。

[Brock2011] David S. Brock and Gary J. Schrobilgen, Synthesis of the Missing Oxide of Xenon, XeO₂, and Its Implications for Earth's Missing Xenon, J. Am. Chem. Soc., 133 (16), pp 6265-6269 (2011)。

[Iitaka2003] T. Iitaka and T. Ebisuzaki, Methane hydrate under high pressure, Phys. Rev. B68, 172105 (2003)。

4. 研究成果

希ガス-SiO₂系および希ガス-H₂O系におけるクラスレート構造のエネルギー的安定性に対する希ガス種依存性を明らかにした。希ガスハイドレート冷却時の自発的対称性の破れについて明らかにした。また、副産物としてXe-ハロゲン系の高圧下での振結晶構造候補を発見した。これらについては、論文投稿の準備を進めている。ガスハイドレート系の予備的研究として高圧下の氷の構造と安定性について研究し、一部成果を既に出版した。今回の研究計画には含まれていなかったが、希ガスの溶解鉄(外核)に対する溶解度の評価はこの問題の最終的解決のための将来的重要課題である。

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5件)

Taku Okada, Toshiaki Iitaka, Takehiko Yagi, Katsutoshi Aoki, "Electrical conductivity of ice VII", *Sci. Rep.* 4, 5778 (2014) 査読あり
<http://www.nature.com/srep/2014/140722/srep05778/full/srep05778.html>

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* (ISSN1880-7593), 71, 121-124 (2013) 査読あり
<http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/52362>

Toshiaki Iitaka, "Simulating proton dynamics in high pressure ices", *The Review of High Pressure Science and Technology*, 23 (2), 124-132 (2013)
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*(ISSN: 1348-1940), 23 (2), 124-132 (2013) 査読あり
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshp-review/23/2/23_124/_article/-char/ja/

Toshiaki Iitaka, "Is the ice inside the planet salty?", *Ensemble*, 15(3), 168-171 (2013)

飯高敏晃, 「氷天体深部の氷はしょっぱいか」, *アンサンブル*(ISSN1884-6750), 15(3), 168-171 (2013) 査読あり
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/mssj/-char/ja/>

Jingyun Zhang, Jer-Lai Kuo, Toshiaki Iitaka, "First principles molecular dynamics study of filled ice

hydrogen hydrate", *J. Chem. Phys.* 137, 084505 (2012). 査読あり
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/135/4/10.1063/1.3615936>

[学会発表](計26件)

飯高敏晃, X-ray Raman Spectroscopy measurement for detecting pressure-induced dissociation of water molecules in ice VII, *Icy Grain Chemistry for Formation of Complex Organic Molecules: From Molecular Clouds to Protoplanetary Disks, Comets and Meteorites*, 東京工業大学(東京都・目黒区) 2015/3/5

福井宏之、平岡望、飯高敏晃、入船徹男、NPDを用いた高密度氷のX線ラマン散乱、第2回愛媛大学先進長高圧科学研究拠点(PRIUS)シンポジウム、愛媛大学(愛媛県・松山市) 2015/2/24

飯高敏晃, Early Earth Simulator、第17回物質科学研究討論会、核融合科学研究所(岐阜県・土岐市) 2015/2/25

飯高敏晃, 極限環境での状態変化: 物質の理解から惑星深部へ、基礎科学のフロンティア - 極限への挑戦「京」からポスト「京」に向けた分野融合型基礎研究検討会、TKP東京駅前カンファレンスセンター(東京都・中央区) 2015/1/16

飯高敏晃, Early Earth Simulator Project、The 3rd ELSI International Symposium、東京工業大学(東京都・目黒区) 2015/1/13

飯高敏晃, 極限環境での状態変化: 物質の理解から惑星深部へ、第5回CMSI研究会、東北大学(宮城県・仙台市) 2014/12/9

飯高敏晃, A Critical Point of Ice VII、第55回高圧討論会、徳島大学(徳島県・徳島市) 2014/11/22

飯高敏晃, "量子固体"水素高圧相の結晶構造、第12回水素量子アトムクス研究会、東北大学(宮城県・仙台市) 2014/10/23

飯高敏晃, メタンハイドレート高圧相の構造と分光、DACテラヘルツ波分光ミニ研究会、東北大学(宮城県・仙台市) 2014./08/01

岡田卓、飯高敏晃、八木健彦、青木勝敏、The Origin of Superionic Ice., AOGS 11th Annual Meeting、ロイトン札幌ホ

テル (北海道・札幌市) 2014/07/29

岡田卓、飯高敏晃、八木健彦、青木勝敏、エレメツツ、トラジャン、Dyanamics Transition on Ice VII compressed up to 40 GPa at Room Temperature、PHYSICS AND CHEMISTRY OF ICE 2014、ニューハンプシャー (アメリカ) 2014/03/19

飯高敏晃、Proton Dynamics in Ice、PHYSICS AND CHEMISTRY OF ICE 2014、ニューハンプシャー (アメリカ) 2014/03/17

飯高敏晃、Proton dynamics in ice VII、Seminar of Institute of High Performance Computing、(シンガポール) 2013/8/26

飯高敏晃、Proton dynamics in ice VII、The 15th Asian Chemical Congress、(シンガポール) 2013/8/22

飯高敏晃、Simon van Gorp、GPU による反水素生成、2013 年度理研シンポジウム : 理研 RICC 新搭載 GPU と科学へのアプリケーション、理化学研究所 和光キャンパス 鈴木梅太郎記念ホール (埼玉県・和光市) 2013/6/27

飯高敏晃、氷 VII 相におけるプロトンダイナミクス Proton dynamics in Ice VII、日本地球惑星科学連合 2013 年度連合大会、幕張メッセ (千葉県・千葉市) 2013/05/22

飯高敏晃、高圧化における水、氷、含水鉱物、ナノ物質の量子シミュレーションの報告、科研費「新学術領域研究」高温高圧中性子実験で拓く地球の物質科学 科研費「学術創成研究」強力パルス中性子源を活用した超高压物質科学の開拓共同研究会、J-PARC (茨城県・那珂郡) 2013/03/19

飯高敏晃、氷の電気伝導率と熱伝導率、第 15 回物質科学研究討論会、核融合科学研究所 (岐阜県・土岐市) 2012/12/27

飯高敏晃、氷高圧相におけるプロトンダイナミクス、H₂O を科学する・2012、北海道大学 (北海道・札幌市) 2012/12/06

服部高典、佐野亜沙美、塩家正広、山田明寛、有馬寛、内海渉、片山芳則、永井隆哉、稲村泰弘、伊藤崇芳、小松一生、飯高敏晃、井上徹、鍵祐之、八木健彦、J-PARC 超高压中性子回折装置 (PLANET) の性能、第 53 回高圧討論会、大阪大学

館 (大阪府・豊中市) 2012/11/09

21 張静雲、郭哲来、飯高敏晃、ガスハイドレート高圧低温相の第一原理計算、第 53 回高圧討論会、大阪大学会館 (大阪府・豊中市) 2012/11/09

22 飯高敏晃、氷 相におけるプロトンダイナミクス、第 53 回高圧討論会、大阪大学会館 (大阪府・豊中市) 2012/11/08

23 服部高典、佐野亜沙美、有馬寛、内海渉、片山芳則、永井隆哉、飯高敏晃、井上徹、鍵祐之、八木健彦、超高压中性子回折装置 PLANET の性能評価、日本結晶学会年会、東北大学 (宮城県・仙台市) 2012/10/25

24 飯高敏晃、氷高圧相におけるプロトンダイナミクス、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学 (神奈川県・横浜市) 2012/09/21

25 張静雲、郭哲来、飯高敏晃、水素ハイドレート Field Ice 相の第一原理分子動力学、日本地球惑星科学連 2012 年度大会、幕張メッセ (千葉県・千葉市) 2012/05/23

26 飯高敏晃、氷 相におけるプロトンダイナミクス、日本地球惑星科学連合 2012 年度大会、幕張メッセ (千葉県・千葉市) 2012/05/20

〔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, 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