

課題名 (タイトル) :

結晶構造と物性の予測

利用者氏名 : 石河孝洋

Zhi Li

Cheng Lu

Yanming Ma

John Tse

○ 飯高敏晃

理研での所属研究室名 : 戎崎計算宇宙物理研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

本研究の目的は、遺伝的アルゴリズムによる結晶構造予測法の開発を行い、今回はスーパーアース深部における珪酸塩鉱物と水素の混合物に適用しその存在形態について新たな知見を得ることである。

情報科学において遺伝的アルゴリズムという計算手法がある[1]。生物の世界では同じ種に属する個体同士でも違った形質を有しており、取り巻く自然環境によってそれらの形質に優劣が生まれ、環境に適応した個体のみが子孫を残すことができ、その累積的变化によって種の進化がもたらされる。このような生物の進化をモデル化して最適解を探索する手法のひとつとして遺伝的アルゴリズムが 1975 年に Holland によって提案され、その後様々な研究者によって改良・応用が行われてきた。我々は、このような遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測法を開発し高温超伝導体の研究などに適用して大きな成果を挙げてきた[2, 3]。

いっぽう、地球内部には層状の構造が存在することが知られている[4]。表面から順に、地殻、上部マントル (かんらん石、 Mg_2SiO_4)、遷移層 (変形スピネル、スピネル： Mg_2SiO_4) と下部マントル (ブリッジマナイト、 $MgSiO_3$)、外核 (液体鉄合金, Fe)、そして地球最深部には内核 (固体鉄合金, Fe) が存在する。括弧内に各層の主要構成物質を記した。このような不連続な面をもつ層状構造は、おもに二つの原因で形成されたと考えられる。ひとつは、密度が低い珪酸塩成分が浮き、密度が高い鉄成分が地球深部に沈むことによる

マントルと核への分化が起きたこと。もうひとつが、構成物質が高圧下でより小さい体積の結晶構造に変化しようとする圧力誘起構造相転移が起こったことである。上部マントルのかんらん石 (Mg_2SiO_4) は、遷移層との境界で変形スピネル型結晶構造を経てスピネル型結晶構造に相転移する。スピネル型 Mg_2SiO_4 は下部マントル境界でペロプスカイト型の $MgSiO_3$ (ブリッジマナイト) と岩塩型の MgO に分解する。さらに、2004 年になると地球の核マントル境界付近の圧力条件 (約 125GPa) でブリッジマナイトが、層状構造を持つポストペロプスカイトに構造相転移することが発見された[5-8]。そして最後に外核から内核への転移は、液体鉄の圧力誘起結晶化である。

さらに、太陽系外の惑星 (系外惑星) として 1995 年にペガサス座 51 番星を周回する惑星が発見されて以来、観測技術の発展に伴い、数多くの系外惑星が発見された。その結果、スーパーアースと呼ばれる地球の約 1 ~ 2 0 倍の質量と地球と同程度の密度を持つ系外惑星が多く存在することが明らかになり、惑星形成論や地球外生命論の観点から地球の類似惑星として注目を集めている。スーパーアースは密度が地球と同程度であるので地球類似の化学組成や内部構造を持つと予測される。ただし、深部の圧力と温度は地球より遥かに高くなり、ポストペロプスカイト相はさらに新しい結晶構造に転移すると考えられている[4]。

ところで、人類が生きる地表は低温真空の宇宙空間と高温高圧の地球深部のあいだにある薄い層に過ぎない。地表に海と陸が共存し生命が誕生しうる適度な地表水の量は、膨大な地球深部鉱物

に含まれる水（水素）との微妙なバランスにより保たれていると考えられるが、水の全地球的輸送現象を理解するために必要な地球深部での水の輸送・存在形態を私たちは未だ良く知らない[9-13]。ブルームテクトニクスの描像によれば、地表の水は鉱物と結合して地球深部へと運ばれると考えられる。その結合形態としては、水素を含んだ特有の結晶構造をとる場合（含水鉱物）、無水鉱物に欠陥として水素が含まれる場合、珪酸塩融体に溶解している場合（含水珪酸塩融体）などがある。どの場合にも、水（水素）を含むことによって鉱物そのものの粘性など流体運動にかかわる物性値が大きく変わると考えられている。すなわち、鉱物中の水の存在形態および水が鉱物の物性に与える影響を第一原理計算により明らかにすることは私たちにとって重要課題であるといえる。最近、土屋旬氏は高圧実験と連携し含水鉱物であるパイライト型 FeOOH が核-マントル境界まで安定に存在する可能性を示している[14, 15]。

本研究の目的は、遺伝的アルゴリズムによる結晶構造予測法の開発を行い、今回はスーパーアース深部における珪酸塩鉱物と水素の混合物に適用しその存在形態について新たな知見を得ることである。関連する文科省のプロジェクトとしては、ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦」[16]、科研費新学術研究「コア-マントル共進化」[17]がある。関連する Hokusai の課題として課題番号 G17036, G17027, Q17246 がある。

2. 具体的な利用内容、計算方法

遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測プログラムをスパコン用に調整して動作確認を行った。それを適用して、巨大地球型惑星内部に相当する 400 万気圧と 500 万気圧の圧力領域でケイ酸塩が水素化するかを第一原理的に検証した。各世代に 20 個の結晶構造をサンプル個体として使用し、遺伝的操作を繰り返すことによって最安定構造を探索した。ひとつの個体につき 32 コアを使用して構造最適化を実行した。

3. 結果

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{H}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{H}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{H}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{H}_4$ について構造探索を実行し、現在のところ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{H}$ と

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{H}_2$ は候補となる構造がいくつか得られた。

4. 今後の計画・展望

上記 4 つの化合物の安定構造を引き続き探索し、これらの化合物間で形成エンタルピーを比較することで、 Mg_2SiO_4 が水素化するかを明らかにする。

参考文献

- [1] 石河孝洋, 進化論的手法による超伝導水素化合物の探索, 高圧力の科学と技術 **27**, 213 (2017).
<http://dx.doi.org/10.4131/jshpreview.27.213>
- [2] H. Wang, J. S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, and Y. M. Ma, Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **109**, 6463 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1118168109>
- [3] T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, and N. Suzuki, Superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure, Sci. Rep. **6**, 23160 (2016). <http://dx.doi.org/10.1038/srep23160>
- [4] 梅本幸一郎, 地球型系外惑星内部における物質構造相転移の第一原理計算による研究, 高圧力の科学と技術 **27**, 205 (2017).
<http://dx.doi.org/10.4131/jshpreview.27.205>
- [5] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi, Post-perovskite phase transition in MgSiO_3 , Science **304**, 855 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1095932>
- [6] T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura, and M. Murakami, The elasticity of the MgSiO_3 post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle, Nature **430**, 442 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1038/nature02702>
- [7] A. R. Oganov, and S. Ono, Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO_3 in Earth's D " layer, Nature **430**, 445 (2004).
- [8] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, and R. A. Wentzcovitch, Phase transition in MgSiO_3 perovskite in the earth's lower mantle, Earth Planet Sc Lett **224**, 241 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.017>

[9] 唐戸俊一郎, *地球はなぜ「水の惑星」なのか* (講談社, 2017), ブルーバックス.

<http://www.amazon.co.jp/dp/4065020085>

[10] 土屋旬, 地球深部への水の輸送—新たな高密度含水マグネシウムケイ酸塩鉱物の発見, *科学* **84**, 1063 (2014).

<http://www.iwanami.co.jp/kagaku/mokuji201410.pdf>

[11] 大谷栄治, 地球惑星内部における水の役割, 高圧力の科学と技術 **6**, 30 (1997).

<http://dx.doi.org/http://doi.org/10.4131/jshpreview.6.30>

[12] 小野重明, 地球マントル中の水, 高圧力の科学と技術 **9**, 3 (1999).

<http://dx.doi.org/http://doi.org/10.4131/jshpreview.9.3>

[13] 土屋旬, 地球惑星内部における含水物質の理論的研究, 高圧力の科学と技術 **27**, 183 (2017).

<http://dx.doi.org/10.4131/jshpreview.27.183>

[14] M. Nishi, Y. Kuwayama, J. Tsuchiya, and T. Tsuchiya, The pyrite-type high-pressure form of FeOOH, *Nature* **547**, 205 (2017).

<http://dx.doi.org/10.1038/nature22823>

[15] 西真之, *地球内部の大規模な水循環の解明へ - 理論と実験に基づき新しい結晶構造の水酸化鉄を発見*, <https://academist-cf.com/journal/?p=5382>

[16] ポスト「京」萌芽的課題(1)サブ課題C, *地球惑星深部物質の構造と物性*,

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

[17] 科研費 新学術研究 「核-マントルの相互作用と共進化」, <http://core-mantle.jp/>