



Title	太陽系外生命の第一原理計算をめざして：メタンハイドレート新高圧相など
Author(s)	飯高, 敏晃
Citation	低温科学, 64, 47-55
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/8314
Type	bulletin (article)
Note	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
File Information	TEION047-55.pdf



[Instructions for use](#)



太陽系外生命の第一原理計算をめざして

～メタンハイドレート新高圧相など～

飯高 敏晃 理化学研究所

水、氷、メタンハイドレートは地球生命の歴史に大きく関わってきた重要物質である。本稿ではメタンハイドレート高圧相、超高圧固体アルゴンおよび地球最深部構成物質 $MgSiO_3$ 、ポストペロプスカイトに関する筆者の研究を紹介し、宇宙と生命の歴史を分子シミュレーションで解き明かす夢を語る。

1. はじめに

最初の太陽系外惑星¹⁾が1995年に発見されると、新たな太陽系外惑星が続々と発見されだした^{2,3)}。その数は優に百を越える。はたして、そこには生命が存在するのだろうか。太陽系外惑星の質量や軌道半径は、太陽系惑星と全く異なる多様なものだった²⁾。地球上の生物学の常識はそのまま適用できない。太陽系外惑星に生命が存在するかを探るには、全宇宙に普遍的な物理法則(量子力学)をもとに、その惑星が何から出来ているか、どんな構造をしているかを知ることが鍵になる。

惑星の内部構造を研究する際の難しさは、惑星内部を直接「見る」方法が無いことである。太陽系外惑星は言うに及ばず、最も身近な地球ですら中心部を見た人はいない。科学者たちは地球内部と同様の温度・圧力を実験装置内に作り出して、高温高圧下の物質の性質を研究してきた。物理法則は実験装置内でも惑星内部でも同じはずなので、実験結果から観測不可能な惑星内部に関する情報が明らかにされる。観測を第一の研究方法、実験を第二の研究方法とすると、第三の研究方法として最近急速に注目されているのが第一原理分子動力学である(図1)。第一原理分子動力学では、全宇宙に普遍的な法則である量子力学に基づいて原子・分子・結晶の計算を行い、惑星内部の構造を探る。

水、氷、メタンハイドレートは地球の生命の歴史に大

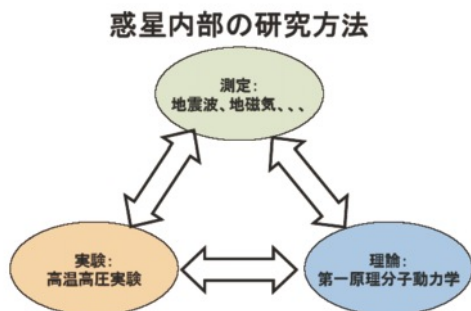


図1：惑星内部の研究手法

きく関わってきた重要物質である。水は太古から地球の生命を育み続けてきたし、その生命は宇宙空間のアモルファス氷から運ばれてきたとも言われる。また、「燃える氷」メタンハイドレートは、気候変動の原因となり生命の大量絶滅を招いたこともあるらしい。水や氷の第一原理分子動力学による研究は盛んに行われているが、メタンハイドレートの研究は比較的少ない。本稿では筆者の最近の研究から、メタンハイドレート高圧相に加えて、超高圧固体アルゴンおよび地球最深部構成物質 $MgSiO_3$ 、ポストペロプスカイトに関する第一原理分子動力学による分子と結晶の研究を紹介する。

2. メタンハイドレート

「燃える氷」と呼ばれる不思議な物質が注目を集めている^{4,5)}。一見氷のようであるが、水分子が作るカゴ構造や網目構造の中にメタン分子が閉じ込められていて、火をつけるとメタン分子が燃えだすのだ。この物質「メタンハイドレート」は、深海の海底など高圧下で安定に存在し、石油・天然ガスに代わる次世代エネルギー資源として注目されている。しかも、その推定埋蔵量は石油や天然ガスなど化石燃料全埋蔵量の2倍以上あるという⁴⁾。また、天然ガスの輸送手段としても注目されている。天然ガス(メタン)は常圧付近で $-160^{\circ}C$ の極低温まで冷却し体積を600分の1に圧縮した液化天然ガス(LNG)として貯蔵・輸送される。しかし、天然ガスと水から人工メタンハイドレートを作れば、圧力10気圧、温度 $10^{\circ}C$ で体積150分の1に圧縮して貯蔵輸送できる。圧縮率はLNGより小さいが極低温専用容器が不要なので貯蔵輸送コストを大幅に削減できるはずだ。

宇宙へ目を向けると、メタンハイドレートは、土星最大の衛星タイタン(図2)の大気中に多量に含まれるメタンの謎を解く鍵と考えられる。タイタン形成史の従来理論⁶⁾によると、タイタン内部のメタンハイドレートは圧力1~2 GPaで氷とメタンに分解、大気中に放出され

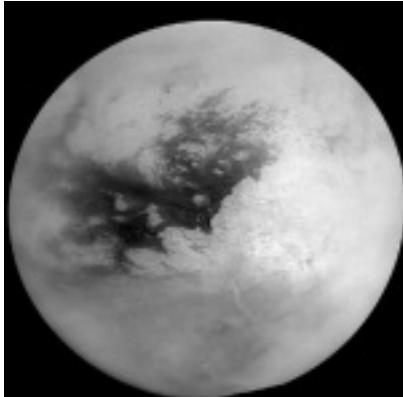


図2：Cassini から撮影した衛星タイタンの表面
Courtesy NASA/JPL-Caltech

光分解されるはずである。これではタイタン大気に含まれる大量のメタンの謎を説明できない。タイタン大気の謎を解明するために、1997年にNASAとESAは国際共同研究プロジェクトとして宇宙船Cassini-Huygensを打ち上げた⁷⁾。Cassini-Huygensは2004年7月1日に土星に到達し、12月24日に探査船Huygensが周回船Cassiniから分離して、2005年1月14日にタイタンに突入、大気の観測データをCassini経由で地球へ送ってきた。

いっぽう地球上では、2001年に Loveday ら^{8,9)}がX線・中性子線回折実験により室温高压下のメタンハイドレートが作る未知の構造を発見した。従来型のメタンハイドレート(MH-I, 図3a)を加圧すると、約0.8 GPaでMH-II(図3b)、約1.9 GPaでMH-III(図3c)という高压相に転移し、MH-IIIは10 GPa以上まで安定であった。平井ら¹⁰⁾とChouら¹¹⁾も同様な結果を得ている。MH-I, MH-IIでは、水分子が水素結合して作るカゴ構造にメタン分子が閉じ込められているのに対し、MH-IIIではカゴ構造の代わりに網目構造を作り、その隙間にメタン分子が詰まっている(filled ice構造)。平井らは最近MH-IIIが室温で42 GPaまで存在するという実験結果を報告している¹²⁾。これらの高压相の発見により、メタンガスが衛星タイタンの氷マントル中に100 km厚程度のメタンハイドレート層として貯蔵され、そこから放出され続けている可能性が出てきた⁸⁾。

メタンハイドレート研究は生命現象の理解にも重要である。炭化水素等と水分子間の疎水相互作用は蛋白質や生体膜の構造形成に重要な働きをしている¹³⁾。メタンハイドレートは、水分子と最も単純な炭化水素であるメタン分子から出来ているので、高压下でメタンハイドレートを圧縮してメタン・水間の距離を変化させれば、炭化水素と水分子間の疎水相互作用の詳細を調べることがで

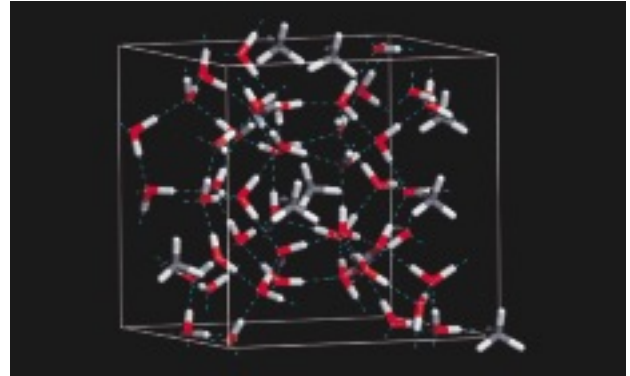


図3a：メタンハイドレート MH-I相

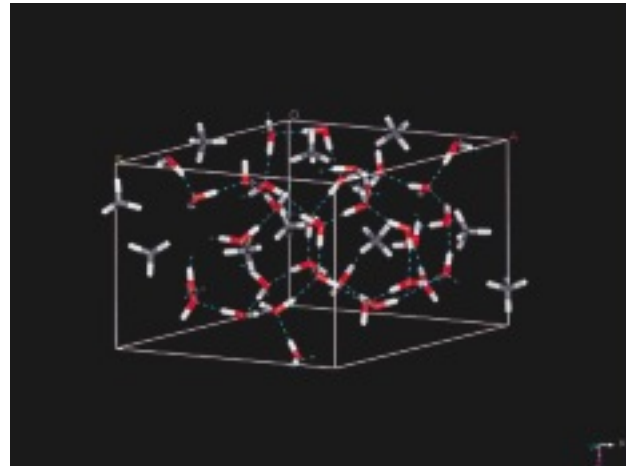


図3b：メタンハイドレート MH-II相

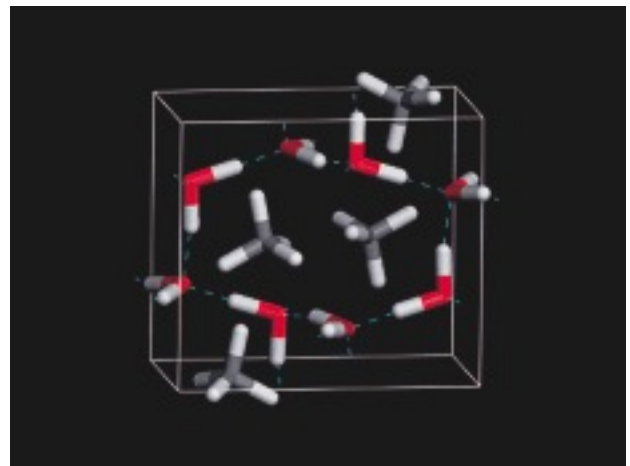


図3c：メタンハイドレート MH-III相

きるはずだ。

このように重要な物質であるにもかかわらず、メタンハイドレートの基礎物性は未解明の謎に満ちている。どのような温度圧力範囲でメタンハイドレートの各相は安定に存在するのか、とくにMH-IIIは何GPaまで安定か

(安定性の謎). そのとき水分子とメタン分子はどんな構造をとるのか(構造の謎). メタンハイドレートはどのように結晶化し,そして分解するのか(生成分解の謎). メタンハイドレートは光をどう吸収反射するのか(スペクトルの謎). 高压下で水分子はどこまで分子でいられるか(水素結合対称化の謎) などなど.

メタンハイドレート各相の結晶構造は, X線・中性子線回折により測定される. 実験で得られた回折データから, 結晶対称性, 格子定数, 原子位置を推定するのだ. それでもはっきりと決まらないときは第一原理計算¹⁴⁾が力を発揮する. 構造の各候補のエネルギー, 力, ストレスなどを計算して, 最も適切な構造を選ぶのだ. 本計算¹⁵⁾では周期的境界条件・Vanderbilt型擬ポテンシャル・平面波基底展開による, 絶対零度・定圧下での第一原理分子動力学を用いた. 交換相関相互作用にはGGA-PBE汎関数を用いた. そして圧力Pの下でエンタルピー $H = E + PV$ を最小化するように格子ベクトルと原子位置を決定した. 図3は, 実験結果を初期条件として計算したMH-I, MH-II, MH-IIIの結晶モデルである. 水分子の配向は秩序相を仮定した. MH-IIIの格子定数の計算結果を平井らのX線回折による実験値¹²⁾とともに図4に示す. 数GPaから42GPaの圧力範囲で両者は良く一致している, 実験およびモデルの妥当性を支持している.

さて, MH-IIIはどこまで高压で安定だろうか. 氷のX相が170GPa以上まで安定である^{16,17)}ことと比較して大変興味深い問題である. 最近, 平井らはMH-IIIを42GPaまで観測している¹²⁾. 結晶構造が力学的に安定(T=0で安定)であるための条件は, 結晶構造が単位胞の格子ベクトルの微小なずれに対して安定であることと, 各原子位置の微小なずれに対して安定であることである. 二つの条件が自動的に満たされていることは, 単位胞の格子ベクトルと単位胞内の原子位置を自由に動かし

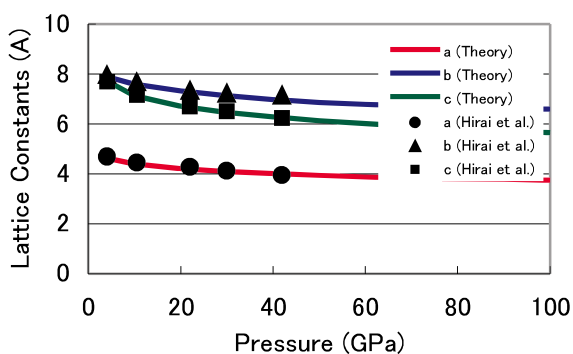


図4: MH-IIIの格子定数: 実線は第一原理計算による理論値¹⁵⁾. 記号は平井らの測定値¹²⁾.

ながらエネルギー(エンタルピー)が極小になる結晶構造を求めたのだから当然だ. ただし, この場合周期的境界条件を用いているので, 考慮されている原子位置のずれは単位胞の周期性を持ったものだけである. 単位胞の周期と異なった周期をもつ原子位置のずれに対する結晶の安定条件は, その波数を持った基準振動の振動数が実数となることである¹⁸⁾. 図5は, MH-IIIの基準振動を密度汎関数線形応答理論¹⁹⁾を用いて計算し, 波数の関数として表したものである²⁷⁾. 全ての基準振動の振動数が正の実数となっていて, 絶対零度80GPaのMH-III結晶が原子位置の微小変位に対して安定であることを示している. このことはMH-IIIが低温でこの圧力まで安定に存在する可能性を示唆しているが, 有限温度(T>0)における厳密な安定性(熱力学的安定性)に関しては今後の実験的理論的研究が待たれる. それにしても, 他のガスハイドレートに比べてなぜメタンハイドレートだけが超高压まで安定なのかその理由はいぜん謎のままである. メタンハイドレートとは実に不思議な物質である.

もしMH-IIIが数十GPaまで安定であるとする, 水素結合の対称化という面白い現象が観測されるはずである. 高压下の氷では水素結合の「対称化」が起きることが知られている²⁰⁻²⁶⁾. 水素結合している水分子の酸素原子間にある水素原子が感じるポテンシャルは, 低压で酸素原子間距離が大きいときは二極小型であり水素原子は片方の酸素原子に寄っている(図3c). 加圧により酸素原子間距離が短くなると, ポテンシャルが単一極小型になり水素原子は二つの酸素原子の中央に存在するようになるのだ(図6ab). メタンハイドレートでは, この水素結合の対称化がMH-IIIで約40-70GPaで起きると予測される. そこでMH-IIIを使えば氷よりもはるかに低压で容易に水分子の水素結合対称化を研究できるかもしれない. ここで水素結合に対する温度効果について触れておこう. 室温高压下での氷の対称化¹⁶⁾の説明として,

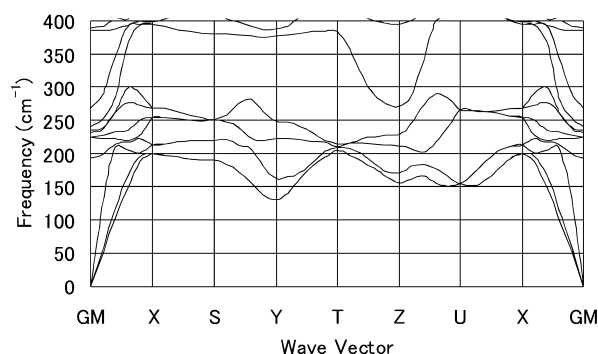


図5: MH-III相の80GPaにおけるフォノン分散図²⁷⁾(密度汎関数線形応答理論¹⁹⁾により計算).

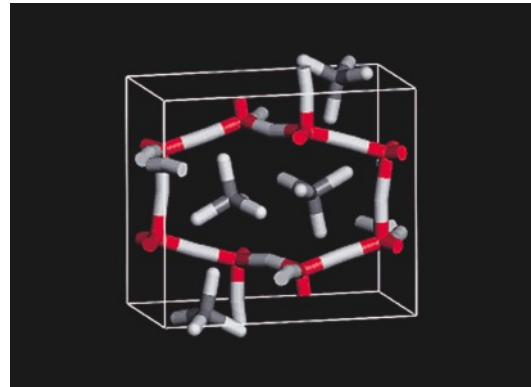
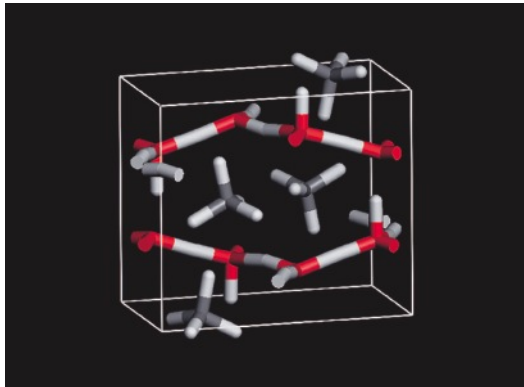


図6：MH-IIIにおける水素結合対称化。a) 60 GPa, b) 80 GPa.

Benoit らは「三段階説」を提唱した¹⁷⁾。圧力の上昇により、水素原子が一つの分子に束縛されている「分子状態」、熱エネルギーにより水素原子がポテンシャル障壁を乗り越えて分子間を行き来する「イオン化状態」、水素原子が酸素原子間の中心に位置する「対称化（中心化）状態」と遷移するというのだ。酸素原子間距離に基づく議論および有限温度分子動力学の結果によれば室温のMH-IIIでは約40 GPaでイオン化、約70 GPaで対称化が起ると推定される²⁷⁾。すなわちMH-IIIでも三段階説が有効と考えられる。

本章ではメタンハイドレートの謎に迫る第一原理計算の一端を紹介した。メタンの代わりに他のガスを含むハイドレートも興味深い。水素貯蔵物質 H₂ ハイドレート²⁸⁾、単純な構成要素を持つ希ガスハイドレート²⁹⁾、地球温暖化対策物質 CO₂ ハイドレート³⁰⁾ などの第一原理計算による理解も待たれる。また、衛星タイタンに突入した Huygens が送ってきたタイタン大気の情報解析が進むにつれ、メタンハイドレートの物性研究は天体物質科学の面からもさらに注目されるであろう。

3. 固体アルゴン

希ガスは水や二酸化炭素と違ってほとんど化学反応しないので、地球科学ではマンタルの脱ガスによる地球大気形成過程のトレーサーとして活用されている。その解析には、固体マンタル中の希ガスが水や二酸化炭素とともに部分溶融体に放出されることを仮定している³¹⁾。比較的低い圧力ではこの仮定が成立することが確かめられているが、地球内部の超高圧でも正しいかどうかは最新の研究テーマである³²⁾。Jephcoat³³⁾ は、希ガスが放出せずに地球深部に希ガス固体³⁴⁾として留まるという衝撃的な説を唱えている。もしこの説が正しければ現在信じられている地球大気形成史の書き換えが必要になるかも

しれない。

本章では、80 GPa までの超高圧固体アルゴンの弾性テンソルの初めての第一原理電子状態計算³⁵⁾を紹介し、Grimsditch ら³⁶⁾や清水ら³⁷⁾のブリルアン散乱による測定結果と比較する³⁸⁾。計算には周期的境界条件・Vanderbilt 型擬ポテンシャル・平面波基底展開による、絶対零度・定圧下での第一原理分子動力学を用いており、交換相関相互作用には GGA-PBE 汎関数³⁹⁾を使用した。図7に計算した状態方程式、図8に計算した弾性テンソルから求めた音速を示す。第一原理計算による結果は数 GPa から 70 GPa の圧力範囲で状態方程式および弾性テンソルをよく再現した。原理的には LDA, GGA などの局所密度汎関数はファンデルワールス力を正確に再現できないはずである。それゆえ原子間距離が大きくファンデルワールス力が重要になる低圧域では実験値との一致が悪く、斥力ポテンシャルが重要になる高圧域で一致が良くなると期待される。それにもかかわらず、この計算では比較的 low pressure まで実験値と良く一致する結果が得られたのは、GGA-PBE 汎関数が、たまたまファンデルワールス力に近い値を与える¹⁴⁾ためと考えられる。

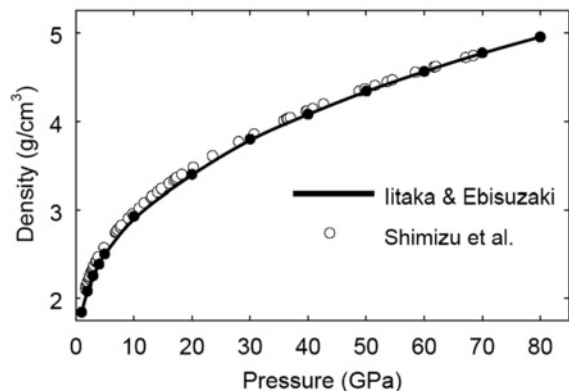


図7：超高圧固体アルゴンの状態方程式：密度 ρ の圧力依存性；白丸はブリルアン散乱実験によるもの³⁷⁾。黒丸付の実線は第一原理計算の結果³⁵⁾。

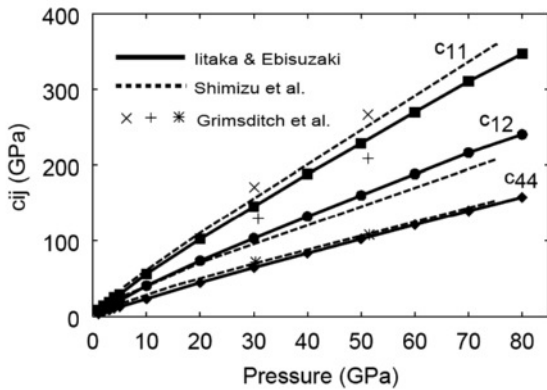


図8：超高圧固体アルゴンの弾性テンソル (c_{11} , c_{12} , c_{44}) の圧力依存性。破線はブリルアン散乱実験³⁷⁾によるもの。黒色記号付の実線は第一原理計算³⁵⁾によるもの。記号はGrimsditchらの計算値³⁶⁾。

弾性テンソル (c_{ij}) は、歪みテンソル $[\epsilon]$ と応力テンソル $[\sigma]$ をフックの法則, $[\sigma] = [c][\epsilon]$ で結びつける量である¹⁸⁾。弾性テンソルがわかると結晶の弾性的安定性や結晶中を伝わる振動の伝播速度などを知ることができる。一般の場合には21個の独立な成分を持つが、対称性により斜方晶系では独立な成分が9個、立方晶系では c_{11} , c_{12} , c_{44} の3個に減る (Voigt 記法を用いた)。弾性テンソルは、安定状態の結晶の単位胞を微量だけ歪ませたときに発生する応力テンソルを計算すれば求められる。80 GPa までの計算結果を図8の黒色記号付の実線で示す。この圧力範囲で弾性テンソルは、結晶の弾性的安定条件⁴⁰⁾, $c_{11} + 2c_{12} > 0$, $c_{44} > 0$, $c_{11} - c_{12} > 0$ を満たしている。ここで得られた c_{11} , c_{12} , c_{44} と最大最小 LA, TA 音速との4つの関係式を用いてそれぞれの v^2 を計算し、図9に黒色記号付の破線で示した。第一原理計算と実験値との一致は良好である。

弾性テンソルのコーシー関係式は、 $c_{12} = c_{44} + 2P$ で与えられ、原子間力が純粋に中心力である時に満たされる。この関係からのずれ、 $\delta (= c_{12} - c_{44} - 2P)$ は多体力の効果を示す。図10の黒丸付の実線で示されるように第一原理計算による δ の圧力依存性はコーシー関係からの大きなずれを示す。これは、超高圧固体アルゴンで原子間力が非中心力的になっていることを示し、原子間ポテンシャルに大きな多体力効果を入れる必要性を示している。図10の破線で示されるようにブリルアン散乱測定で得られた δ の値も計算結果を強く支持しており、多体力効果の重要性を明示している。

弾性テンソルの計算により超高圧力下では固体アルゴンは常温常圧力下の鉄より「硬く」なることが判明した。超高圧実験において固体アルゴンを「柔らかい」圧力媒体として使う場合はこのことに注意を要するだろう。固

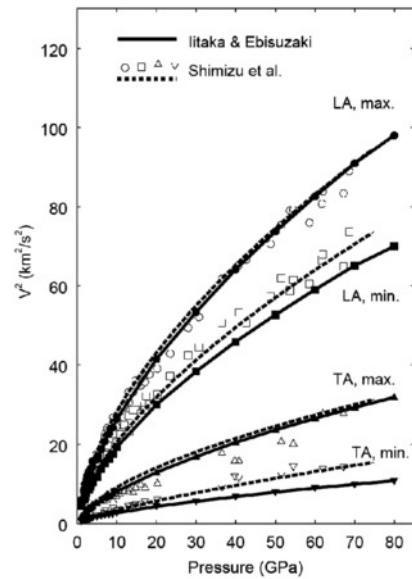


図9：超高圧固体アルゴンの音速, $v_{LA,max}$, $v_{LA,min}$, $v_{TA,max}$, $v_{TA,min}$ の2乗の圧力依存性。黒色記号付の実線は第一原理計算の値³⁵⁾。白抜き記号はブリルアン散乱実験値³⁷⁾。破線は最大最小値包絡線法によるフィッティング曲線³⁷⁾。

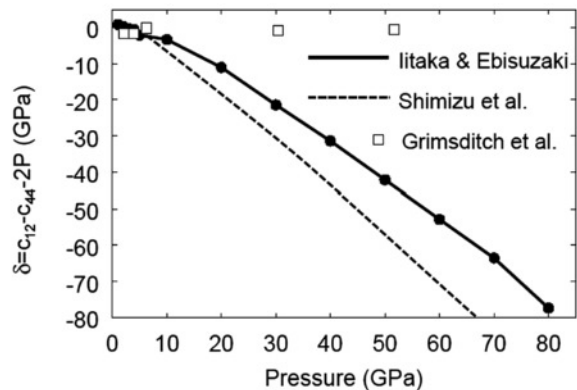


図10：高圧力下の弾性テンソルのコーシー関係式からのずれ：破線はブリルアン散乱実験³⁷⁾によるもの。黒丸付の実線は第一原理計算³⁵⁾によるもの。白抜きの四角はGrimsditchらの計算値³⁶⁾。

体アルゴンは圧力媒体として重用されてきたが、弾性的性質は実験的にも理論的にもほとんど未知であった。わずかにGrimsditchらの33 GPaまでの測定³⁶⁾があるのみであった。彼らの結果は清水らの測定結果と大きく異なっている。他の測定が無いのでどちらが正しいか議論となるところだが、第一原理計算の結果との比較により清水らの結果の信頼性を確かめることができた。

この研究により第一原理計算があまり使われていなかった超高圧希ガス固体の研究に有効であることが示された。また、次章のポストペロプスカイトでも述べるように、高圧力下での結晶の弾性テンソルの第一原理計算は地震波による地球マントル層の研究にも活用されてお

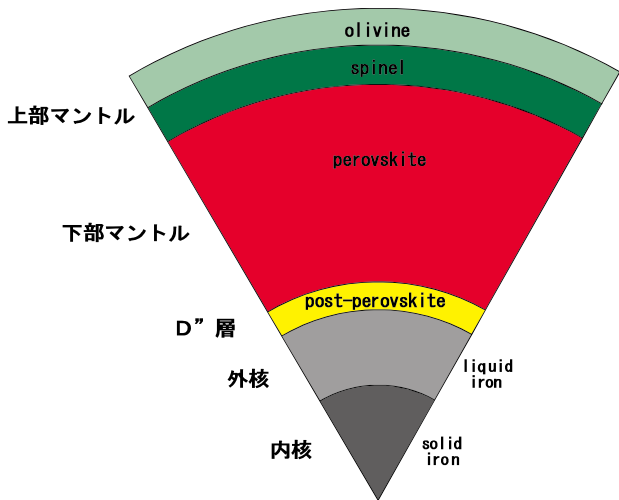


図 11：地球の内部構造

り, Jephcoat³³⁾ が主張するような希ガス固体の塊が地球内部に存在するとしたら, 本研究がこの塊の地震学的探査に大いに役立つにちがいない。

4. ポストペロブスカイト

地球の内部構造は主に地震波解析によって調べられてきた。地殻の下から深さ 2,900 km までがマントルでその下に核がある。マントルは上から順に, 上部マントル, 遷移層, 下部マントル, D'' 層という層構造を持つ(図 11)。下部マントルと D'' 層は MgSiO₃ ペロブスカイトと呼ばれる鉱物(図 12 a) であると考えられてきたが, MgSiO₃ ペロブスカイトでは D'' 層での地震波速度の不連続性・異方性などの観測結果を果うまく説明できず, D'' 層がどんな物質からできているのかはよくわからなかった⁴¹⁾。

実験物理学者たちは, 地球の内部構造を探るために地球最深部の温度圧力を実験装置内に再現し X 線結晶構造解析を行う技術を進展させてきた。そして 2004 年には最先端放射光施設 SP-Ring8 を利用した実験により, D''

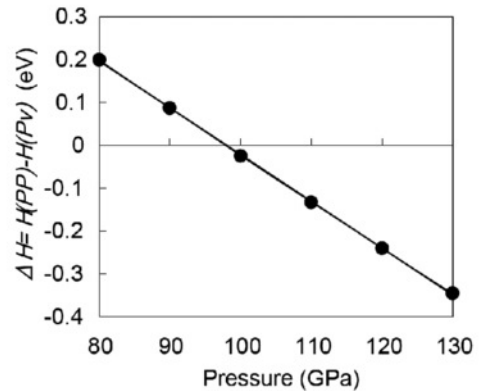


図 13：ペロブスカイトとポストペロブスカイトのエンタルピー差の圧力依存性⁴³⁾。

層が MgSiO₃ ポストペロブスカイトという新発見の鉱物(図 12 b) から成り立っているらしいことを発見した^{3,42)}。実験は MgSiO₃ ポストペロブスカイトの結晶構造を明らかにしたが, MgSiO₃ ポストペロブスカイトの弾性テンソルの測定はできなかった。前章でも述べたように弾性テンソルとは結晶を歪ませたときに生じる応力の大きさを表す比例定数で, 鉱物の硬さを表し地震波速度を決める量である。

そこで我々は第一原理分子動力学⁴³⁾ を使って MgSiO₃ ペロブスカイトと MgSiO₃ ポストペロブスカイトのエンタルピー(図 13) と弾性テンソルを計算し各結晶中の地震波の伝わり方を詳細に調べた(図 14)。その結果, MgSiO₃ ペロブスカイトが核マントル境界付近の圧力でより安定な MgSiO₃ ポストペロブスカイトに相転移して D'' 層を作ると考えると, D'' 層における地震波速度の不連続性・異方性など種々の観測結果を矛盾無く説明し得ることが明らかになった。例えば, 垂直方向に揺れる横波の速さを V_{sv} , 水平方向に揺れる横波の速さを V_{sh} とすると, MgSiO₃ ポストペロブスカイトでは $V_{sh} > V_{sv}$ となって観測と一致するが, MgSiO₃ ペロブスカイトでは $V_{sv} > V_{sh}$ となって観測と矛盾する。この

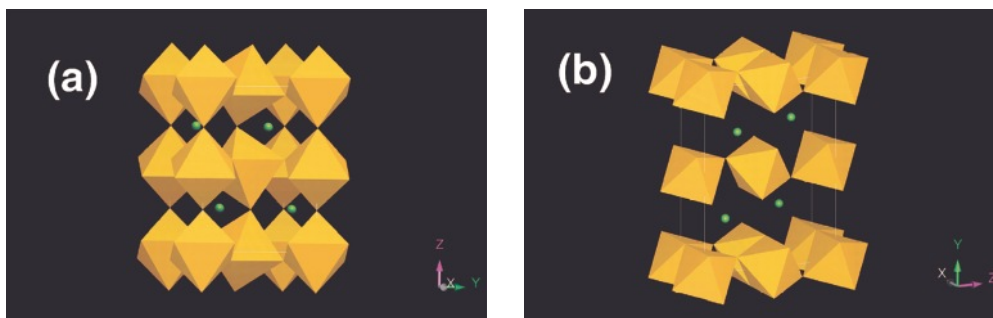


図 12：a) MgSiO₃ ペロブスカイト. b) MgSiO₃ ポストペロブスカイト. 緑の球は Mg, 正八面体の中心には Si, 各頂点には O 原子がある⁴³⁾。

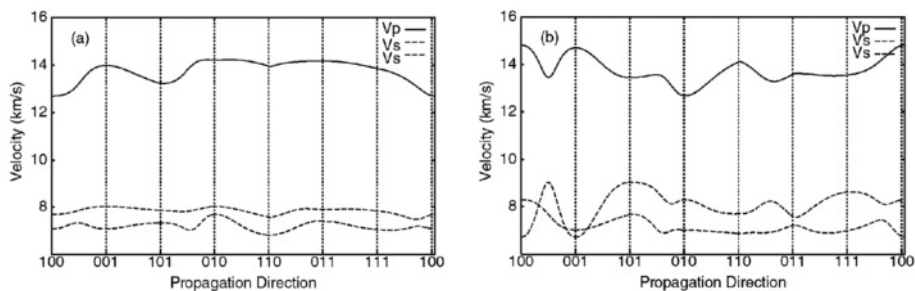


図 14：地震波速度の結晶軸方向依存性。実線はP波，点線はS波の二つの偏向⁴³⁾。
(a) ペロブスカイト (b) ポストペロブスカイト

ことは、地球科学の最も重要な謎の一つであるD”層の主構成要素がMgSiO₃ポストペロブスカイトであると考える重要な根拠を与えるものである。

従来の地震波伝播，マントル対流などを扱う地球モデルではMgSiO₃ポストペロブスカイトの存在が考慮されていない。地球内部の活動が地表の環境変動を引き起こすメカニズムを理解するために，MgSiO₃ポストペロブスカイトの存在を考慮した地球モデルの再構築が急務である。D”層のモデルが精密化されることにより，マントル対流の実態，とくにマントルの底からの上昇流(ホットブルーム)の発生メカニズムが解明される大きな可能性がある。ホットブルームは地球深部の熱を地表へ輸送し大規模な火山活動をもたらす，現在活動しているハワイやアイスランドといった巨大火山も作り出した。過去には超大陸の分裂，大量ガス放出などを引き起こしたりもした。

5. まとめ

しばし宇宙の過去と未来に思いをはせよう。水，氷，二酸化炭素，メタンハイドレート，ポストペロブスカイト，こういった分子と結晶たちが地球と生命の歴史を舞台裏で動かしてきたのだ。宇宙空間中のアモルファス氷に抱かれて生命のもととなる有機物が合成され，地球の海へと降りそそぐ。生命は母なる海で繁栄しやがて陸上へと広がって行く。しかし，あるとき地球最深部ポストペロブスカイトから成るD”層付近で高温のマントル上昇流が発生する。上昇流は地殻に到達すると深海底に堆積したメタンハイドレートを融解させメタンガスを大量放出させる⁴⁴⁾。メタンガスは二酸化炭素の約20倍の温暖化効果があり，気候を激変させ生物種の95%が絶滅する⁴⁵⁾。……分子と結晶たちは太陽系外の惑星でも活躍して幾つもの異なった生命の歴史を紡いでいるだろう。ひとつひとつの第一原理計算は地味に見えるかもしれないが，多くの計算結果が集まればやがて断片をつなぐ糸が

浮き上がって宇宙のあちこちで生命が生まれては滅びていく物語が明らかになるに違いない。

謝辞

共同研究者の皆様，そして研究会参加の機会を与えてくださった本堂教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Mayor and D. Queloz, *Nature* **378** (1995) p.355.
- 2) 井田茂，「異形の惑星—系外惑星形成理論から」，日本放送出版協会，2003.
- 3) パリティ「特集：惑星科学」，**19**，No.12，(2004) p.4.
- 4) E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases 2nd ed.*, Marcel Dekker, 1998.
- 5) 高圧力の科学と技術，**12**，No. 1，(2002)。〈ガスハイドレート〉特集号；**13**，No. 3 (2003) 〈第一原理計算による高圧分子固体の探究〉特集号。
- 6) J. I. Lunine and D. J. Stevenson, *Astrophys. J. Suppl.* **58** (1985) p.493.
- 7) Jet Propulsion Laboratory, NASA. <http://saturn.jpl.nasa.gov/>
- 8) J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, S. A. Belmonte, D. R. Allan, D. D. Klug, J. S. Tse, Y. P. Handa, *Nature* **410** (2001) p.661.
- 9) J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, D. D. Klug, J. S. Tse, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) p.215501.
- 10) H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, T. Yagi, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.7066.
- 11) I. M. Chou, A. Sharma, R. C. Burruss, R. J. Hemley, A. F. Goncharov, L. A. Stern, S. H. Kirby, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) p.4664.
- 12) H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y.

- Yamamoto, and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **68** (2003) p.172102.
- 13) B. Alberts, A. Johnson, M. Raff, P. Walter, D. Bray, J. Lewis, K. Roberts, 「Essential 細胞生物学」, 南江堂, 1999.
- 14) T. Ikeda and K. Terakura, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 6784.
- 15) T. Iitaka, T. Ebisuzaki, *Phys. Rev. B* **68** (2003) p.172102.
- 16) P. Loubeyre, R. LeToullec, E. Wolanin, M. Han, D. Hausermann, *Nature* **397** (1999) p.503.
- 17) M. Benoit, A. H. Romero, D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) p.145501.
- 18) D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Dover, 1998.
- 19) X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55** (1997) p.10337. <http://www.abinit.org/>
- 20) A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Science* **273** (1996) p.218.
- 21) K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, *Phys. Rev. B* **54** (1996) p.15673.
- 22) A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, H. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) p.1998.
- 23) V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, 1999.
- 24) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, 1997.
- 25) 高圧力の科学と技術, **10**, No.1, (2000). <水素結合> 特集号.
- 26) M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello, *Nature* **392** (1998) p.258.
- 27) T. Iitaka, T. Ebisuzaki, *J. Phys.: Condens. Matt.* **16** (2004) p.S1171.
- 28) W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* **297** (2002) p.2249.
- 29) H. Shimizu, S. Hori, T. Kume, S. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003) p.132.
- 30) Y. H. Mori, *Energy Convers. Mgmt.* **39** (1998) 1537.
- 31) M. Ozima, *Nature* **393** (1998) p.303; M. Ozima and G. Igarashi, *Earth and Planet. Sci. Lett.* **176** (2000) p.219.
- 32) E. Chamorro-Perez, P. Gillet, A. Jambon, J. Badro and P. McMillan, *Nature* **393** (1998) p.352.
- 33) A. P. Jephcoat, *Nature* **393** (1998) p.355.
- 34) *Rare Gas Solids*, ed. J. A. Venables and M. L. Klein, Academic, 1976.
- 35) T. Iitaka and T. Ebisuzaki, *Phys. Rev. B* **65** (2002) p.012103.
- 36) M. Grimsditch, P. Loubeyre, and A. Polian, *Phys. Rev. B* **33** (1986) p.7192.
- 37) H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki, *Phys. Rev. Lett. Phys.* **86** (2001) p.4568.
- 38) 清水宏晏, 飯高敏晃, 日本物理学会誌第 57 巻第 8 号 「最近の研究から」
- 39) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) p.3865.
- 40) J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) p.4182.
- 41) T. S. Duffy, *Nature* **430** (2004) p.409.
- 42) M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi, *Science* **304** (2004) p.855.
- 43) T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura, M. Murakami, *Nature* **430** (2004) p.442.
- 44) H. Svensen, S. Planke, A. Malthe-sorensen, B. Jamtveit, R. Myklebust, T. R. Eidem, S. S. Rey, *Nature* **429** (2004) p.542.
- 45) C. H. Lo, S. L. Chung, T. Y. Lee, G. Y. Wu, *Earth and Planetary Science Letters* **198**, (2002) p.449.

(2006年1月4日 改訂受付)

First principles calculations from methane hydrate to extrasolar life

Toshiaki Iitaka
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)

abstract:

Water, ice, and methane hydrate are substances that have important influences on life on earth. In this article, I introduce my research on methane hydrate, solid argon, and MgSiO_3 post-perovskite, and discuss about my aim of deciphering the history of life and the universe from first principles.

飯高敏晃

〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
理化学研究所 中央研究所
URL: <http://www.iitaka.org>
e-mail: tiitaka@riken.jp