第一原理計算による理論高圧鉱物物性学の開拓

Creation of the ab initio theoretical high-pressure mineral physics

土屋 卓久 (Taku TSUCHIYA)*

Recent progress in theoretical mineral physics based on the ab initio quantum mechanical computation method has been dramatic in conjunction with the advancement of computer technologies. It is now possible to predict stability and several physical properties of complex minerals quantitatively not only at high pressures but also at high temperatures with uncertainties that are comparable to or even smaller than those attached in experimental data. Our present challenges include calculations of high- P,T elasticity to constrain the lower mantle mineralogy, transport properties such as lattice thermal conductivity, and further extensions to terapascal phase equilibria of Earth materials for studying planetary interiors.

Keywords: Ab initio density functional computation method, High- P,T phase diagram, Elasticity, Lattice thermal conductivity, Earth's lower mantle, Outer core

I. 第一原理鉱物物性学

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算法は本来物質の電子状態を調べる物性物理学の手法であるが(e.g., Kaxiras, 2003; Martin, 2004), 特に原子に働く力が精度よく求められるという長所から, 安定原子構造の決定や各種物性予測など高圧地球惑星科学において欠かせない研究手段の一つとなった。平面波基底と擬ポテンシャルを組み合わせた方法は計算精度と汎用性の両面で実用性が高く, 計算機の性能の向上とも相まって複雑な構造や組成を持つ鉱物への適用や, 原子の熱運動を考慮した有限温度効果の導入も十分に可能となった。本稿では, 我々が行ってきた地球惑星物質の高温高圧相平衡, 弾性特性及び輸送特性などに関する主な研究成果について紹介する。

II. 密度汎関数理論

第一原理計算法は, 必要最小限の近似によって電子系に対する量子力学の基本的な方程式を解く理論的なテクニックである。量子力学の基本原則から出発しているため, 金属, セラミクス, 有機物など結合の種類によらず, また分子系, 周期系, 無秩序系など構造の種類にもよらず, 様々な物質へ汎用的に適用できる。密度汎関数理論(density functional theory, DFT)は原則としては基底状態に対して

厳密な理論であり, これにより相互作用する多電子問題を一電子問題に変換することが可能となる(原子核は断熱的な背景ポテンシャルとみなされる)(Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham 1965)。変分原理を用いることにより, 全電子シュレーディンガー方程式からコーン=シャム方程式として知られる一電子波動方程式が導かれる。局所密度近似(local density approximation, LDA)(Kohn and Sham, 1965; Ceperley and Alder, 1980; Perdew and Zunger, 1981)は, 個々の座標点において, あらゆる量子多体効果を含む交換相関ポテンシャルを, その点での局所密度と等しい密度を持つ一様電子ガスの交換相関ポテンシャルで置き換えるという近似である。LDAは特に珪酸塩の状態方程式, 弾性定数, および熱力学特性などの計算において, 多様な物質に対し極めて有効に機能することが分かっている。十分に収束した計算から得られた格子定数および体積弾性率は, しばしば数パーセント以内で実験データと一致する。

密度勾配補正(Generalized gradient approximation; GGA)(Perdew *et al.*, 1992, 1996)は, 遷移金属(Bagno *et al.*, 1989)や水素結合系(Hamann, 1997; Tsuchiya *et al.*, 2002, 2005a)に対してLDAを大幅に改善することが報告されている。ただし, 一方でGGAは珪酸塩と酸化物に対しては化学結合を弱めに算出し, 実験値に比べて体積を過

doi: 10.2465/gkk.150104

(平成 27 年 1 月 4 日受付, 平成 27 年 1 月 9 日受理, 担当編集委員: 木村 眞)

* 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

* Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

E-mail: tsuchiya.taku.mg@ehime-u.ac.jp

大評価、弾性定数を過少評価するという証拠も得られている(Hamann, 1996; Demuth *et al.*, 1999)。零点振動を含めて有限温度効果を正しく考慮すれば、LDAにより構造および弾性特性に関しより妥当な(一般的に数パーセント以内での)精度での再現が提供される。これらの他、LDAとGGAによって計算された相転移圧力は、通常約10–15 GPaの不一致が見られることが指摘されている(e.g., Hamann, 1996; Tsuchiya *et al.*, 2004b; Dekura *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2007)。この際LDAが下限、GGAが上限を与え、実測の相転移圧は通常両者の中間からGGAより位置する。またLDA、GGAともに絶縁体のバンドギャップを40–50%程度過小評価するという問題もよく知られている(e.g., Städele *et al.*, 1999)。このような相転移圧やバンドギャップの実験値との不一致は交換相関ポテンシャルに対するLDAやGGAの本質的な欠陥に起因しているため、単純な補正などで克服することはできない。改善策としては、量子モンテカルロ法により交換相関ポテンシャルを高精度評価するのが正攻法であるが、計算量が大きく肥大化するため現状では実用性はまだ低い。また地球科学においてはLDAやGGAの精度でも十分な場合がほとんどである。

これらの議論とは別に、LDA、GGA両者ともに、強い電子間相互作用を有する鉄-酸化物結合の説明に失敗することが知られている。内部無撞着LSDA + U法はこの問題を克服するための実用的な方法であり(Cococcioni and de Gironcoli, 2005)、これにより鉄-酸素系の電子状態において合理的な電子配置が得られ、鉄含有珪酸塩の構造と弾性に対してLDAと同じ再現性レベルでシミュレーションが可能となるとともに、スピン転移も定量的に取り扱えるようになる(Tsuchiya *et al.*, 2006a, 2006b; Tsuchiya and Wang, 2013)。このようなことから、本稿において紹介している計算では、非鉄含有珪酸塩(酸化物)、鉄含有珪酸塩および金属鉄に対し、それぞれLDA、内部無撞着LSDA + U、およびGGAが適用されている。

III. 原子構造研究への応用

1. 第一原理分子動力学法及び第一原理格子動力学法

原子核の質量は電子に比べずっと大きいため、通常電子は原子核ダイナミクスにおいて基底状態への緩和が可能であり、電子系に対し原子核のポテンシャルは静的(断熱的)な外場の一部とみなされる(Born and Oppenheimer, 1927)。原子核ダイナミクスにおいて量子効果が無視できる場合には、ボルン=オッペンハイマーエネルギー面に古典的なニュートンの運動方程式を適用することで、多原子系の時間発展がシミュレートできる。このテクニックは第一原理分子動力学(MD)法と呼ばれている。擬ポテンシャルと組み合わせることで利用可能となる平面波基底を用いれば、原子核に作用する力はヘルマン=フェインマンの定理に基づいて全エネルギーから効率的に正確に計算できる

(Feynman, 1939)。さらに拡張ラグランジアンの方法または速度(セル)スケーリング法により、温度一定または圧力一定の条件が実現される(Hoover, 1985; Nose, 1984; Parrinello and Rahman, 1980; Rahman and Parrinello, 1981)。これらにより、任意の温度圧力条件において固体、液体を問わず多原子系の動的性質が求められる。第一原理MD法はまた、減衰MDアルゴリズムと組み合わせることで安定構造探索や構造緩和計算へも応用できる。

ボルン=オッペンハイマーエネルギー(しばしば単に全エネルギーと呼ばれる)を平衡構造のまわりでテーラー展開した際、1次項はゼロでなければならない。2次項は力定数行列と呼ばれ、これを用いて多原子系の基準振動(フォノン)の振動数を求めることができる(Srivastava, 1990)。周期結晶に対しては、この方法は第一原理格子動力学(LD)法と呼ばれ、結晶の動的性質、また準調和近似(Wallace, 1972)と組み合わせることで有限温度熱力学特性を求めることが可能となる。密度汎関数理論の枠内で原子核の幾何学的変位による電子密度やエネルギーの線形応答を求める効率的な手法として密度汎関数摂動論(density functional perturbation theory, DFPT)(Zein, 1984; Baroni *et al.*, 1987; Gonze, 1995)があり、複雑な構造を持つ珪酸塩鉱物のフォノン特性の研究に適用され有効性が示されている(e.g., Karki *et al.*, 2000; Tsuchiya *et al.*, 2005b; Yu *et al.*, 2007)。しかしDFPTの計算効率はシステムサイズの増大によって急激に減少するため、元素固溶効果を研究するためにスーパーセルを用いる場合などにはこの技法は効率的ではなくなる。このため鉄含有MgSiO₃(ポスト)ブリッジマナイトや(Mg, Fe)Oフェロペリクレーズの熱力学特性は、内部無撞着LSDA + U法とスーパーセルを用いた直接LD計算の方法を組み合わせることにより計算されている(Fukui *et al.*, 2012; Metsue and Tsuchiya, 2011, 2012; Tsuchiya and Wang, 2013)。これら第一原理MD法

Fig. 1. Parallel cluster computer systems installed in Geodynamics Research Center of Ehime University. Resources with in total more than 1300 cores and 3 TB memory are currently available.

と第一原理 LD 法は、鉱物物性シミュレーションにおけるもっとも重要な基盤計算技術である。以下、具体的な研究例を示す。

これらのシミュレーションを実際に行うためには、並列クラスターなど数値計算に特化した計算機の使用が欠かせない (Fig. 1)。大規模シミュレーションの実行やコード開発を行うには、複数の学生や研究員が自由に使用できる計算機リソースを自前である程度整備することと、京コンピュータなどのハイパフォーマンスコンピューティングインフラの活用を並列して進めることが重要となる。

2. MgSiO_3 の超高压相関係

地球下部マントルは、主にマグネシウム珪酸塩ペロブスカイト (MgSiO_3 鉱物名ブリッジマナイト) やカルシウム珪酸塩ペロブスカイト (CaSiO_3) から成ると考えられている。1970 年代に発見されて以降 (Liu, 1975; Liu and Ringwood, 1975), それらの安定性について数多くの研究がなされ、例えば 1990 年代には下部マントル中部の温度圧力条件においてブリッジマナイトが SiO_2 と MgO に分解するなどの報告が相次いだ (Meade *et al.*, 1995; Saxena *et al.*, 1996)。しかしこれらのブリッジマナイトがいずれも高压安定型の鉱物であったこともあり、実験精度の問題点から決定的な結論は得られなかった。一方、数値計算からはブリッジマナイトは下部マントル全域で安定であることが指摘されていたが (Stixrude and Cohen, 1993), 当時の計算技術ではブリッジマナイトに変わる他の安定構造を十分に探索することは困難であった。このような状況は 2003 年から 2004 年にかけて一変することになった。放射光とレーザー加熱ダイヤモンドアンビルを組み合わせた実験技術が発展し、これによりブリッジマナイトの構造変化が 100 GPa 以上で観測された (Murakami *et al.*, 2004)。実験当初はしかし高压相の結晶構造が特定できなかったため、これが新たな相転移であるかは不明であった。結晶構造の特定とエネルギー的安定性の評価が、理論的な立場から相転移を裏付けるために必要であった。我々は実験グループとは独立して安定構造探索を進め、その結果 Figure 2 のような空間群 $Cmcm$ の対称性を持つ結晶構造が、高压実験と調和的な圧力で安定化することを見出したのである (Tsuchiya *et al.*, 2004b)。すぐにこの構造がカルシウムイリジウム酸塩 (CaIrO_3) が常温常圧下で持つ構造と同一であること、また実験グループにより同定された構造と等しいことが分かり、その結果ブリッジマナイトの新たな相転移、ポスト・ペロブスカイト転移の存在が確実なものとなった。

構造特定に続き、第一原理 LD 法と準調和近似を組み合わせた有限温度自由エネルギー計算からマントル温度での転移条件の特定を行った結果、相境界は約 8 MPa/K と大きな正の P, T 勾配 (クラペイロン勾配) を持ち、2500 K では約 125 GPa で相転移が生じることが分かった (Fig. 3)。また高温弾性特性から、相転移に伴い S 波速度に約 1.5%

のジャンプが生じることを示した (Tsuchiya *et al.*, 2004c; Wentzcovitch *et al.*, 2006)。この相転移条件は、核マントル境界 (CMB) から上方約 300 km にわたる D'' 層と呼ばれる領域の、ちょうど上端に当たる。環太平洋地域下部など

Fig. 2. The $Cmcm$ post-perovskite crystal structure. Blue, orange, and red spheres represent Si, Mg, and O ions, respectively.

Fig. 3. Phase boundary for the PPv transition calculated using the quasiharmonic approximation. The lower bound was determined from LDA calculations and the upper bound from GGA. Intermediate values (thick orange line) are expected to be more realistic. A red star is the P, T condition where the PPv phase was observed experimentally (Murakami *et al.*, 2004). The thin orange line is the mantle adiabat (Brown and Shankland, 1981). The vertical gray band is the pressure range across the D'' topography (Sidorin *et al.*, 1999). Modified from Tsuchiya *et al.* (2004b).

のD'層上端ではわずかな地震波速度増加(D'地震波不連続面)が観測されており(Lay *et al.*, 1983), 相転移とちょうど対応する。一方, この不連続面は大きな地域性を有しており, 中央太平洋やアフリカ下部では明瞭には観測されない。このD'層の大きな水平不均質性を説明するために, Sidorin *et al.* (1999)は不連続面の成因として6 MPa/K以上の大きなクラペイロン勾配を持つ未知の相転移の存在を指摘していたが, これも我々の計算と大変調和的であった。これらの結果, ポスト・ペロプスカイト転移がD'地震波不連続の起源であることが明らかとなった。我々の計算の多くは実験的にもおおむね支持されているといえるが, ただしCMB領域の高温高压実験には大きな誤差が存在しており, 研究グループにより異なった結果が報告されている場合もある(例えば, Mao *et al.*, 2005; Shim *et al.*, 2008; Sinmyo *et al.*, 2011の相転移条件など)。

熱力学的安定性とは別に, 構造最適化計算からブリッジマナイトとポスト・ペロプスカイトの密接な結晶幾何学的関係も明らかになった。CaIrO₃型構造は, SiO₆8面体が稜と頂点を共有して連なる高密度2次元シートとそれに挟まれるMg層とからなる。GdFeO₃斜方ペロプスカイト型構造に比べ体積が約1.5%小さく, このことが安定化に大きく寄与している。この構造は一見するとGdFeO₃型構造とは大きく異なっているように見えるが, MgイオンもGdFeO₃型構造と同様三角柱の頂点+2酸素の8配位構造(bicapped trigonal prism)をとっている(Fig. 2)。よく知られているように, GdFeO₃型構造ではSiO₆8面体が回転することにより, 立方ペロプスカイト構造から歪んでいる。SiO₆8面体の回転はブリッジマナイトの圧縮機構についても重要な役割を果たしており, 圧力上昇に伴い回転角が増大し, 構造歪を増大させることが知られている。静水圧下で生じるSiO₆8面体の回転は, 剪断歪み(ϵ_6 成分)を加えることによって外因的に加速させることができる。このとき8面体を限界まで回転させると, どうなるだろうか。徐々に ϵ_6 歪みを増加させた際の構造変化をFigure 4に示す。剪断歪みが増加するとやがて一部のSi-O結合が分断され, 結合の組み換えが起り, CaIrO₃型構造が出現する。Figure 4をよく見ると, 陽イオン位置はそれほど変化していないこと, 構造変化の前後でc軸は維持されていることが分かる。このようにGdFeO₃型構造とCaIrO₃型構造の間には, 非常に単純な幾何学的変換経路がある(Tsuchiya *et al.*, 2004b)。

3. Al₂O₃の超高压相関係

MgSiO₃と同様の高压相転移の存在は, Al₂O₃でも見出されている(Tsuchiya *et al.*, 2005c)。ただしAl₂O₃ではコランダム相の高压相として斜方ペロプスカイト構造は安定化せず, 代わりにRh₂O₃(II)型相が出現する(Funamori *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2004)。Rh₂O₃(II)型構造は, GdFeO₃型斜方ペロプスカイト構造のA席の陽イオン位置をシフトしB席と等価とすることにより得られる構造で, 両者

は結晶学的に密接な関係がある(Tsuchiya and Tsuchiya, 2008)。我々は, このRh₂O₃(II)型相の高压相としてポスト・ペロプスカイトと同形のCaIrO₃型構造が安定化することを, MgSiO₃と同様の計算を行い明らかにした(Fig. 5)。この結果, イルメナイト型構造を持つアキモタイトとコランダム, ブリッジマナイトとRh₂O₃(II)型相, さらにそれらの高压相のCaIrO₃型相というように, MgSiO₃とAl₂O₃で高压相関係に極めてよい対応があるという興味深い事実が判明した。ただしAl₂O₃においてRh₂O₃(II)型相とCaIrO₃型相の相境界は負のクラペイロン勾配を示し, MgSiO₃とは異なっている。このことはMgSiO₃にAl₂O₃成分が固溶するとポスト・ペロプスカイト相境界の勾配が減少するという, 多配置サンプリング法に基づく2成分系

Fig. 4. Relaxed (optimized) *Pbnm*-perovskite structure at 120 GPa under shear strain ϵ_6 . A complete relaxation following the relaxation of internal degrees of freedom with $\epsilon_6 = 0.4$ lead to the PPv structure.

Fig. 5. Phase boundaries for alumina polymorphs. The Clapeyron slopes from corundum to Rh₂O₃(II) and from Rh₂O₃(II) to PPv are -3.6 and -9.4 MPa/K at 1000 K, respectively. The thick dashed lines are the region where the quasi-harmonic approximation is invalid according to the thermal expansion criterion proposed in Tsuchiya *et al.* (2005b). Modified from Tsuchiya *et al.* (2005c).

熱力学の計算結果(Tsuchiya and Tsuchiya, 2008)と調和的である。

4. マルチメガバール領域における SiO_2 の相転移

現在観測技術の進歩により次々と太陽系外で惑星が発見されている(<http://exoplanet.eu/>)。地球と同程度の密度を持ち主に岩石から成ると考えられるスーパーアースも、2005年に最初の候補が見つかって以降(Rivera *et al.*, 2005)報告が相次いでいる。またガスや氷を主成分とする木星型や天王星型の惑星深部にも岩石成分に富む核が存在すると考えられている。このようなことから地球内部圧力を超えた高温高压条件下での珪酸塩鉱物の挙動も注目を集めている。 SiO_2 は言うまでもなく高压鉱物科学のみならず物質科学全般において代表物質の一つであり、その高压相探索は常に高压科学においても中心研究課題の一つであり続けている。地球中心に匹敵する 300 GPa 以下の高温高压相平衡図については、第一原理計算(Teter *et al.*, 1998; Tsuchiya *et al.*, 2004a)や高压実験(Murakami *et al.*, 2003; Kuwayama *et al.*, 2005)により、2005年頃までにほぼ完全に解明されており(Fig. 6), 1990年代後半に理論的に予測されたパイライト(FeS_2)型相が約 270 GPa で実験的にも合成され SiO_2 の最高圧相と位置付けられていた。しかしそれ以上の圧力領域では研究例はほとんどなくさらなる高压相関係については全く未知の状態であった。

そのような背景のもと我々は、最主要岩石成分である SiO_2 のテラパスカル領域での高压構造探索を行った。その結果 640 GPa 以上の圧力でそれまで全く予想されていなかった結晶構造の安定化というまたも想定外の結果を得ることに成功した(Tsuchiya and Tsuchiya, 2011)。安定化した構造は、その後すぐにこれまで二酸化物の高压相とし

Fig. 6. Predicted P, T phase relations of SiO_2 in the lower mantle condition. Open circles and triangles indicate the calculated stishovite- CaCl_2 and CaCl_2 - $\alpha\text{-PbO}_2$ boundaries, respectively. Experimental results are shown by thin lines: (a), (b) and (c) are the stishovite- $\alpha\text{-PbO}_2$ boundary (Dubrovinsky *et al.*, 2001), the stishovite- CaCl_2 boundary (Ono *et al.*, 2002) and the CaCl_2 - $\alpha\text{-PbO}_2$ boundary (Murakami *et al.*, 2003), respectively. Modified from Tsuchiya *et al.* (2004a).

ては一切注目されていなかった Fe_2P 型構造(Fig. 7)であることがわかった。また TiO_2 など SiO_2 の低压アナログ物質ではコチュナイト型相への相転移が見いだされていたが(Dubrovinskaia *et al.*, 2001), 第一原理 LD + 準調和近似による有限温度自由エネルギー計算から高温高压相平衡を決定したところ、 SiO_2 ではこの相を経由せずにパイライト型相から直接 Fe_2P 型相に相転移することわかった(高温ではパイライト型相との間にコチュナイト型相の安定領域が出現する)(Fig. 8)。

Fe_2P 型構造は六方晶に属し、 $P\bar{6}2m$ の空間群を持つ。 SiO_2 がこの構造をとる場合は、化学式からも明らかなように Si が P のサイトを、O が Fe のサイトを占める。コチュナイト型構造と同様、一つの Si に対し三角柱の頂点 + 3 個の酸素が配位する 9 配位構造 (tricapped trigonal prism) が形成される。そしてそれら高配位多面体が面や稜を共有して連結することにより、格子体積に対し約 80% と極めて大きな配位多面体充填率を実現される(低压安定相である石英ではたった 6% である)。また局所構造を詳しく調べた結果、 Fe_2P 型構造中の SiO_9 配位多面体の方がコチュナイト型構造中のものよりも歪みが小さく、強固な Si-O の結合によってより都合の良い状況となっていることがわかった。

Fe_2P 型構造は石英と同じ六方(三方)晶で同じ式量 3 を持つことから、両構造間の関連性の存在が直感的に感じら

Fig. 7. Crystal structure of the hexagonal Fe_2P phase with two different kinds of SiO_9 polyhedron distinguished by dark and light blue. Red spheres indicate O ions, and Si atoms sit at the center of polyhedra. Charge densities of Fe_2P on the (001) and (110) planes at 0.7 TPa are shown below. The unit cell is indicated by black lines.

Fig. 8. Ultrahigh- P, T phase diagrams of SiO_2 . Blue and brown squares represent P, T conditions for the cores of Uranus and Neptune and for the core of Saturn, respectively. Modified from Tsuchiya and Tsuchiya (2011).

れた。そこで Fe_2P 型構造発見後すぐに、石英構造との関連性の有無を第一原理 MD 法を用いて調査した。その結果、石英構造を特に c 軸方向に急激に圧縮していくと、段階的な配位数増加プロセスを経て石英構造が Fe_2P 型構造へ直接的に変化することが分かった (Fig. 9)。ブリッジマナイトとポスト・ブリッジマナイトと同様、石英構造と Fe_2P 型構造の間にも驚くほど単純な構造の変換経路が存在していたのである。石英は a 軸方向に比べ c 軸方向に大きな圧縮率を持っており、ソフトな c 軸の圧縮を加速することにより Si の配位数が $4 \rightarrow 6 \rightarrow 9$ と段階的に増加し、最終的に Fe_2P 型構造へと変化する。この構造変化の途中で、比較対称性の良い未知構造(後に Li_2ZrF_6 構造と同形と判明)が出現したが、エネルギー的には準安定であった。

第一原理計算はあくまで数値シミュレーションであるので、新奇相が発見された場合、実験的な検証も言うまでもなく重要である。600 GPa 以上もの圧力発生はしかしながら極めて困難であるので、我々は SiO_2 の低圧アナログ物質である TiO_2 を用いて Fe_2P 型相への相転移の検証を試みた。その結果計算から予想された約 210 GPa, 4000 K の条件において実際に Fe_2P 型相の出現を確認することに成功した (Dekura *et al.*, 2011)。このことから SiO_2 においても Fe_2P 型相はほぼ間違いなく存在すると思われる。その他、我々は GeO_2 でも同様の相転移を見出している。

5. スピン転移

配位子場との相互作用により縮退が解けた遷移金属の不飽和殻においては、フント則に従うスピン配置(高スピン, HS)や、逆に上下スピン対を多くつくってスピン多重度を

Fig. 9. Relaxed (optimized) quartz structure under uniaxial strain ϵ_3 . An intermediate structure with six-fold coordinated Si was identified as the Li_2ZrF_6 -type structure.

減らすスピン配置(低スピン, LS), またその中間の軌道占有パターンとして中間スピン(IS)状態など、一般的に複数の電子収納のパターンが可能である。2000 年代中頃になると、実際にマントル内部の圧力下で鉱物中の鉄のスピン状態の変化が、その場 X 線発光分光測定法などにより実験的に測定されるようになった (Badro *et al.*, 2003, 2004)。我々は、このいわゆるスピン転移に関して、主に理論的な立場から転移メカニズムの解明や転移に伴う物性変化の予測を行った。まずフェロペリクレーズ (Mg, Fe) O のスピン転移を調べたが、そのために一電子近似の枠を超えて電子間相互作用の強い系を表現する LDA + U 法をベースに、同一原子内電子間の遮蔽された相互作用 (U) をポテンシャル変化に対する軌道占有数の線形応答から非経験的に決定する新たな方法である内部無撞着 LDA + U 法を、はじめてマントル物質に適用した (Tsuchiya *et al.*,

2006a, 2006b)。その結果、フェロペリクレス中での鉄のスピン転移は、下部マントル上部の圧力条件である 30 GPa 程度で生じること、8 面体配位において HS と LS の二状態のエネルギー差はマントル温度程度の熱エネルギーと同程度であること、また IS 状態はどの圧力でも安定化しないこと、高温では HS と LS が混在する混合スピン (MS) という第 3 の状態が安定化することなどを明らかにした (Fig. 10)。鉄濃度に応じて HS 状態と LS 状態の鉄を含むフェロペリクレスの体積は数%ほど異なるが、2000 K 程度の下部マントル温度では MS 状態が広い圧力範囲で出現するため、HS 状態から LS 状態への転移に伴う物性変化は連続的になる。その結果、スピン転移は地震学的に検知できるような不連続現象を生じないと考えられる。この MS 状態はその後実験的にも検証された (Lin *et al.*, 2007)。

一方、鉄含有ブリッジマナイトにおいては、より状況は複雑である。それは固溶する鉄に複数の酸化状態や置換状態が可能であることに起因する。我々は、二価鉄及び三価鉄が固溶する場合、また Al とカップルして固溶する場合のそれぞれについて、フェロペリクレスと同様の計算を行った (Metsue and Tsuchiya, 2011, 2012; Tsuchiya and Wang, 2013; Wang *et al.*, 2014)。その結果、ブリッジマナイト中では Fe^{2+} , Fe^{3+} とともに A 席 (Mg 席) 中ではスピン転移を起こさず、B 席 (Si 席) に置換した Fe^{3+} のみが 50 GPa 程度でスピン転移を起こすこと、マントル温度ではフェロペリクレスと同様 MS 状態が広く出現することを示した (Fig. 11)。複雑性のため実験的には様々な結果が報告されているが、最新の研究は我々の結果を支持する傾向になりつつあるように思われる (Mao *et al.*, 2014)。

スピン状態変化だけでなく、第一原理 LD 法を組み合わせることにより、我々はこれら鉄含有鉱物の高温高压熱力学特性についても調べた。Figure 12 にそれぞれの組成に対する室温下での圧縮曲線を、対応する実験結果とともに示している。ブリッジマナイト、フェロペリクレス、或は二価鉄、三価鉄の区別なく実験結果とよく一致しており、我々の計算技術により鉄含有珪酸塩鉱物も高精度で予測できることが分かる。逆に静水圧性などが十分確保できていない実験は、明らかに我々の計算結果との不一致を生じており、我々の計算は実験の質の検証にも十分活用できるレベルにあるといえる。このように現在では鉄含有珪酸塩に対して、酸化状態に応じて鉄の合理的な d 軌道占有を再現しながら、非鉄含有系と同じ水準の精度で有限温度特性の計算が可能となっている。

本項で紹介した研究では、主に LD 法に基づいて結晶自由エネルギーを計算している。しかしながら液体や、例えば CaSiO_3 ペロブスカイトの立方晶相のように非調和温度効果によって安定化するような構造に対してはこの方法は適用できない。そのような状態の自由エネルギーを計算する方法として、我々は現在統計力学に基づく熱力学積分

(thermodynamic integration, TDI) 法 (Frenkel and Smit, 2001) を第一原理 MD 法に組み込んだ第一原理一段階 TDI-MD 法の開発を進めている。この方法は、例えば理想気体などの自由エネルギーが既知である系から結合パラメータ (Kirkwood, 1935) を用いて相互作用を徐々にスイッチすることで、興味のある系の自由エネルギーを求める方法である。これにより融点曲線なども、従来の二相 MD 法 (Usui and Tsuchiya, 2010) に比べ高精度で求めることが可能となる (Taniuchi, 2015)。

IV. 高温高压弾性特性から迫る地球深部の物質構成

1. 下部マントル

地球下部マントルの物質構成は、直接岩石試料などを得ることがほとんど不可能であるためいまだに未解明であり、地球深部科学において長年にわたる主な謎の一つである。地球下部マントルは固体地球全体積の 50% 以上を占めており、その化学組成の解明は地球深部の成り立ちや進化を理解するための重要なカギとなる。下部マントルの組成を推定する最も有力な方法は、地震学的観測から得られる地震波速度 (P 波, S 波, バルク音速) や密度などの物性情報を再現し、地質学や地球化学の観点から見ても合理的な正の高い鉱物学モデルを構築することである。このアプローチの重要性は以前から広く認識されてはいるが、数十万気圧、2000 度以上に達する下部マントルの温度圧力条件において鉱物の弾性特性を精密に決定することが困難であったため、未だはっきりした結論は出されていない。例えばマルチアンビルを用いた状態方程式や密度の測定によりパイロライトかオリビンの組成が提案された一方 (Irfune *et al.*, 2010; Tange *et al.*, 2012)、ダイヤモンドアンビルセルとブリルアン散乱法による弾性波速度測定からは Si に富んだコンドライト的な組成が示唆されている (Murakami *et al.*, 2012)。このようにごく最近の研究であっても高压実験から得られる組成モデルは大きく異なっているのが現状である。

そこで我々は、第一原理計算法に基づき種々の下部マントル物質の弾性特性を圧力や温度の関数として可能な限り精度よく計算し、PREM (Dziewonski and Anderson, 1981) など地震学モデルの地震波速度や密度と比較することにより、下部マントルの岩石モデルの探索を行った (Tsuchiya and Kawai, 2013; Wang *et al.*, 2014)。高精度でモデル岩石の高温高压弾性特性を求めるには、鉄の酸化状態やスピン状態をできる限り正しく考慮したうえで有限温度弾性特性を求める必要がある。有限温度の弾性定数は、結晶弾性の熱力学理論に基づき、格子歪に対する自由エネルギーの応答から決定できる (Wentzcovitch *et al.*, 2004, 2006)。また鉄含有系の自由エネルギーは、上述の内部無撞着 LSDA + U 法 + 第一原理 LD 法 + 準調和近似を用いることで計算できる。方法論的には確立されているが、実際に実行するにはかなり大規模で複合的な数値計算が必要である。

Fig. 10. Spin cross over in ferropelliclase with $X_{\text{Fe}} = 18 : 75\%$. n is the fraction of LS iron. Experimental transition pressures at 300 K in Mw with $X_{\text{Fe}} = 17\%$ are denoted by gray and white arrows. Modified from Tsuchiya *et al.* (2006a).

Fig. 11. The LS fraction in the B site of $(\text{Mg}_{0.9375}\text{Fe}_{0.0625})(\text{Si}_{0.9375}\text{Fe}_{0.0625})\text{O}_3$ bridgmanite as a function of pressure and temperature. Black solid bar represents the experimental spin transition pressure range of Fe^{3+} at room temperature. Modified from Tsuchiya and Wang (2013).

Fe²⁺-bearing MgPv (Metsue & Tsuchiya 2012 GJI)

Fe³⁺-bearing MgPv (Tsuchiya & Wang 2013 JGR)

Fe³⁺-Al-bearing MgPv (Wang, Tsuchiya, Hase 2014)

Fe²⁺-bearing Fp (Fukui, Tsuchiya, Baron 2012 JGR)

Fig. 12. Calculated room-temperature compression curves of iron-bearing bridgmanite and ferropelliclase. Summarized from Fukui *et al.* (2012), Metsue and Tsuchiya (2012), Tsuchiya and Wang (2013), and Wang *et al.* (2014).

そのため今のところこれらの計算は、世界的に見ても我々のグループでしか行われていない。

その結果、今のところオリビン組成や輝石組成を持つ岩石モデルに比べ、中間的なパイロライト組成を持つ岩石モデルの方が観測モデルをよりよく説明することが分かってきた (Fig. 13)。SiO₂ 成分が増加、すなわちフェロペリクレーンが減少するに伴い徐々に弾性波速度は増加していき、パイロライト的組成になった時に P 波速度、S 波速度、バルク音速、密度すべてが同時に最も PREM に近づく。また同様にブリッジマナイト中に固溶する鉄は 2 価よりも 3 価が多い方が、よりよく観測モデルを再現できることも見出している (Wang *et al.*, 2014)。非常に大規模な数値計算及びデータ解析を行う必要があるが、最先端の計算ではこのようにモデル岩石のわずかな弾性特性の相違を十分に見分けることも可能である。

この結果は、下部マントルが上部マントルと同じ化学組成を持つことを強く示唆しており、地震波トモグラフィーなどから推定されているマントル全体で物質循環する全マントル対流を支持する。これとともに、地球の地殻 + マントル組成 (Bulk Silicate Earth, BSE) は、コンドライト的ではないことになり、余分な SiO₂ 成分の行方 (おそらく核に溶けていると考えるのが自然) を特定する必要が生じる。さらにマグマオーシャンが固化した直後の地球は高温で低粘性であったため、マントルは上部マントルと下部マントルが別々に運動する二層対流の状態にあったとする説がある。現在のマントルが全層対流しているとする、地球史のどこかでマントル対流様式の二層から一層への遷移

「オーバートーン」が生じたと推察される (Breuer and Spohn, 1995)。

2. 外核

よく知られているように、地球外核は純粋な液体鉄ではなく 10 wt% 程度軽元素を含んでいる。このことは状態方程式の初期的な研究により今から 50 年も前にはすでに指摘されていた (Birch *et al.*, 1964)。軽元素の候補としては、水素、炭素、珪素、硫黄、酸素などが有力視されているが、しかしながら詳細は現在でもいまだ制約されておらず、下部マントルの組成と並んで長きにわたり論争が続く地球深部科学の主要問題の一つである。核は温度圧力領域も高くしかも液体であるため、熱弾性特性のその場測定は下部マントル領域と比べてもますます困難であり、そのため第一原理計算の果たす役割もますます重要といえる。

そこで我々は、鉄の熱力学特性及び熱弾性特性、またそれらに対する軽元素やニッケルの溶解効果についても研究を進めている (Tsuchiya and Fujibuchi, 2009; Ichikawa *et al.*, 2014)。液相の場合は、前節で述べたような方法とは異なり第一原理 MD 法で弾性特性を求める必要がある。その際特に等温体積弾性率から断熱体積弾性率への変換が重要となるが、これは圧力-体積-温度の状態方程式から内部無撞着な熱力学データセットを構築することにより行う (Ichikawa *et al.*, 2014)。一例として計算された純鉄液体の P 波速度と密度を Figure 14 に示す。

この結果から、外核の密度欠損は 8–9 wt% 程度であることが分かる。この値は、従来からの推定値と調和的である。軽元素の種類と量を特定するために、我々は現在複数

Fig. 13. Wave velocities and densities of lower-mantle compositional models calculated along the LM adiabat. Chondritic, pyrolitic, and olivine-like compositions contain 6, 20, and 30 vol% of ferropericlasite with 18 mol% Fe²⁺O, respectively. (Mg,Fe_{Hs})SiO₃ with 8 mol% Fe²⁺SiO₃ is examined (Irfune *et al.*, 2010). The line-width represents uncertainties caused by ± 1 mol% variations in the impurity concentration. Dots represent the PREM data. Modified from Wang *et al.* (2014).

Fig. 14. Density and P wave velocity of liquid iron calculated along the adiabats in the outer core pressure range (solid and dashed lines for the adiabats with $T_{ICB} = 5000$ K and 6000 K, respectively). Numerals indicate contrasts between the liquid iron and PREM values at the CMB and ICB along the adiabat for $T_{ICB} = 5000$ K. Modified from Ichikawa *et al.* (2014).

の軽元素を含んだ鉄合金液体の熱弾性特性の計算を進めている。一方, Badro *et al.*, (2014)は 5.6 wt%と少なめの密度欠損を見積もり, 酸素が主たる軽元素であると結論付けた。密度欠損の過小評価は, 彼らが衝撃実験の結果を参照値として第一原理 MD 計算の圧力値に対し経験的な補正を加えたことによる。自由振動データから内核外核境界 (Inner core boundary, ICB) には約 4.5%の密度ジャンプが存在すると分かっている (Masters and Shearer, 1990), これと融解に伴う 1%程度の体積変化を合わせて考えると, この密度欠損は小さすぎる。内核がほぼ純鉄となってしまう, 固体の状態方程式などの解析結果 (Dewaele *et al.*, 2006)と相いれないからである。ICB の大きな密度ジャンプの説明には, 固相に比べ液相に大きく分配される性質を持つ軽元素が必要である。そのような元素として最も有力なのは酸素である (Alfè *et al.*, 2002)。

一方, P 波速度に着目すると, 純鉄であっても観測との差は 0-2%程度しかない。我々の計算の誤差を約 1%とすればこの差は大きくない。一般的に密度が減少すると弾性波速度は増加するので, 外核の密度と P 波速度を同時に再現するには, 鉄液体の密度を減少させるとともに断熱体積弾性率も減少させ, 結果的に P 波速度にはそれほど影響しない性質を持つ軽元素を見つけ出す必要がある。おそ

らくそのような軽元素は多くないだろう。我々はここで紹介した以外にも, 第一原理計算から得られる鉱物の弾性特性を活用して, 地殻物質の弾性特性からマントル深部に沈み込んだ地殻物質の行方及びマントル内部の化学不均質性 (Tsuchiya, 2011; Kawai *et al.*, 2013)についても考察を行っている。このように鉱物の弾性特性に基づいた地震学的観測情報の解釈は, 直接見ることでできない地球深部の定量的理解を進めるために極めて有力なアプローチである。

V. 核マントル熱流量

1. CMB の温度構造

地球内部の温度構造は, 特定の圧力(深さ)において観測される地震波不連続面に対応する鉱物の相変化の温度条件から推定される。主要な例として 670 km 不連続面と $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ のポスト・スピネル転移, ICB と鉄合金の融点がある。これら固定点以外については, 対流セルの代表温度変化である断熱温度勾配を用いて, 固定点から延長される。深さ 670 km (PREM モデルによれば圧力 23.8 GPa)でのポスト・スピネル転移温度はおおよそ 1600 °C であることが知られている。これを基準として我々が計算した下部マントル物質の熱力学特性を用いて断熱線を求めると, CMB (135.8 GPa) の温度は 2500 K 程度となる (Tsuchiya *et al.*, 査読中)。

鉄の融点は軽元素の溶解により変化すると考えられるため, ICB の温度は 670 km の温度ほどには良く制約されていない。ICB 圧力 (328.9 GPa)における純鉄の hcp 相の融点が 6370 K とされているので (Alfè, 2009), 相応の融点効果を考慮し 5000 K から 6000 K 程度とするのが一般的であろう。我々の液体鉄の熱力学特性を用いて断熱線を求めると, ICB の温度を 5000 K, 6000 K とした場合 CMB の温度はそれぞれ 3829 K, 4581 K となる (Ichikawa *et al.*, 2014)。これらは第一原理計算からのデータを用いて得られたものだが, 従来よく用いられてきた温度モデル (Brown and Shankland, 1981; Anderson, 1982)とも整合的で大きな不一致は見られない。この結果マントル側と核側から求められた CMB の温度には, 1300 K から 2000 K 程度の温度差を持つ熱境界層の存在が示唆される。このような考察と別に, 我々は下部マントルや D''層の地震波速度分布を鉱物の高温高压弾性特性を用いて温度分布に換算している (Kawai and Tsuchiya, 2008; Wang *et al.*, 2014)。その結果, 下部マントル内部の温度変化は断熱的で, CMB の温度が 3800 ± 200 K 程度のときに高速度領域及び低速度領域で見られる D''地震波不連続面を含む D''層の地震学的観測モデルをよく再現できることがわかった (Fig. 15)。これは上記の考察(核に対しては特に ICB 温度を 5000 K とした場合)とも大変調和的である。

ICB が 5000 K 程度であるとする, 内核の鉄合金は純鉄に比べて 1400 K 程度低い融点を持たなければならないことになる。この大きな融点降下は外核の主要な軽元素で

ある酸素に起因する可能性が高い。酸素は液体鉄には溶けるが固体鉄にはほとんど溶解しない。従って Fe と FeO の融解相関係は共融的であると考えられ、その分固溶系に比べ大きな融点降下が期待される。ICB 圧力条件下での多成分系物質の融解相関係の精密決定は実験的にはかなり困難なので、我々が現在開発を進めている一段階熱力学積分法などを駆使した理論的制約が非常に重要となると思われる。

2. MgSiO₃ の格子熱伝導率(輸送特性への展開)

地球は巨大な熱機関である。地球内部のすべての運動は、熱エネルギーを外部に放出するプロセスに関係している。熱の輸送手段として移流速度が熱伝導に比べて高速であれば、たとえ固体であっても固体流動が卓越し断熱温度勾配が形成される。それとともに対流セルの上下境界には熱境界層が発達する(Turcotte and Schubert, 2002)。前節で示したように CMB にはリソスフェアに匹敵する熱境界層が存在している。熱境界層では熱エネルギー輸送は熱伝導に支配される。下部マン틀の底面加熱や核の冷却の強さに対応する CMB 熱流量は、マン틀対流の活発さ、外核のダイナモ作用の活発さ、内核の年齢を考えるうえで重要となる量である。CMB 熱流量は主に地球深部の熱伝導率が不確定であることにより、今日でも 5-15 TW とその

Fig. 15. Temperature (upper) and S-wave velocity (lower) profiles around the D'' with different thermal boundary layer thickness calculated for $T_{\text{CMB}} = 3800$ K. Black thin lines in the temperature profile represents the PPv phase boundary (Tsuchiya *et al.*, 2004b). Modified from Kawai and Tsuchiya (2008).

推定値には大きな幅がある(Lay *et al.*, 2008)。そこで我々は絶縁体結晶の熱伝導率に最も重要な寄与を及ぼす格子熱伝導率の第一原理計算手法開発を行い、下部マン틀最主要鉱物である MgSiO₃ ブリッジマナイトに適用した(Dekura *et al.*, 2013)。

実験測定が困難であると同様、熱伝導率については第一原理計算法による理論計算もごく最近までほとんど行われていなかった。格子熱伝導率は、フォノンの散乱現象としてボルツマンの輸送方程式に基づき記述される(Ziman, 1960)。単一緩和時間近似のもとではフォノン緩和時間を求めることになるが、これがエネルギーや圧力などの基本物性と異なり電子密度から直ちに計算できる量ではないからである。我々は非調和 LD 理論と密度汎関数摂動論を組み合わせるにより、最小の単位格子のみを扱いながらフォノン緩和時間を効率的に求めることを可能とした手法(Debernardi *et al.*, 1994; Deinzer *et al.*, 2003; Ward *et al.*, 2009)を、初めて地球惑星物質に適用し、その格子熱伝導率を地球下部マン틀の温度圧力条件で計算することに成功した。計算された MgSiO₃ ブリッジマナイトの格子熱伝導率を Figure 16 に示す。加圧に伴い増加し、温度増加に伴ってはよく知られるようにほぼ T^{-1} に比例して減少することが見て取れる。低圧下及び 300 K では実験値(Osako and Ito, 1991; Manthilake *et al.*, 2011; Ohta *et al.*, 2012)があるのでそれらも併せて示しているが、我々の計算結果はそれらと比較的良く一致していることが分かる。一方最近報告された古典 MD 法による結果(Haigis *et al.*, 2012)は、我々の計算結果や実験結果よりも有意に大きい。これは古典 MD 計算で用いられた原子間モデルポテンシャルの精度に起因する可能性が高い。一方、2014 年

Fig. 16. Calculated lattice thermal conductivity of MgSiO₃ bridgmanite as a function of pressure at 300 K (red), 1000 K (orange), 2000 K (green), and 4000 K (blue) with computational uncertainties (shaded bands). Results of other studies are also shown for comparison. Modified from Dekura *et al.* (2013).

なって報告された他のグループの第一原理計算結果(Tang *et al.*, 2014)は我々の値よりも有意に小さい。この相違の原因は今のところ不明であるが、おそらく減衰チャンネルの評価精度の問題ではないと思われる。我々は現在、特にこの点に注視しながら計算結果の検証を進めている。

今回の結果を MgO の格子熱伝導率(de Koker, 2009; Tang and Dong, 2010; Stackhouse *et al.*, 2010)と比較すると、ブリッジマナイトの熱伝導率はその約 15%程度とかなり小さいことが分かる。これは複雑な構造もつブリッジマナイトでは、光学フォノンモードが多数存在するため減衰チャンネルが MgO に比べずっと大きいことによる。実際の地球下部マントルについて考察するには、大きく異なる熱伝導率を持つフェロペリクレースを考慮する他、鉄の固溶効果及び放射熱伝導の影響を取り入れる必要がある。これらを第一原理的に見積もることも今後の課題として大変興味深い。差し当たり過去の実験値(Manthilake *et al.*, 2011; Hofmeister, 1999)を参照して下部マントルの有効熱伝導率を見積もると、地球下部マントルの熱伝導率は最上部でおおよそ 1.4 W/m K、最下部で 4.5 W/m K となった(Dekura *et al.*, 2013)。これらと熱境界層の温度構造モデル(Kawai and Tsuchiya, 2008)を組み合わせると、CMB 熱流量として約 3–6 TW の値が得られる。この値は外核のダイナモを長期間維持するには十分なエネルギー量で、かつ核内部において多量の放射性熱原を要求しない(Buffett, 2002)、受け入れやすい値といえる。また内核誕生時期としては、20 億年以上前という古い時期が導かれる(Nimmo, 2007)。ただし下部マントル最下部ではポスト・ペロプスカイト相転移が生じている。ポスト・ペロプスカイトはブリッジマナイトよりも大きな熱伝導率を持つことが示唆されており(Ohta *et al.*, 2012)、今後ポスト・ペロプスカイトも組み合わせて CMB 熱流量を評価する必要がある。

CMB 熱流量は外核の特性からも同様に見積もることができる(de Koker *et al.*, 2012; Pozzo *et al.*, 2012)。電子輸送特性を計算した結果、液体鉄合金の熱伝導率が従来の外挿値に比べ有意に大きい可能性が指摘された。もしこれらの計算が正しければ、外核は断熱線上の伝導だけで 15 TW もの熱流量が導かれ、我々のマントル側からの見積もりと大きく異なる。ごく最近、電子-電子散乱を考慮することでこれらは修正され、我々の見積もりと調和的な熱流量を与えるような鉄の伝導率が報告された(Zhao *et al.*, 2015)。

VI. おわりに

高圧のみならず高温での構造安定性、熱力学特性、また弾性特性の第一原理計算技術が、この 10 年程の間に大きく進展した。さらに、ここ数年で惑星内部のダイナミクスを考えるうえで欠かせない熱伝導率など輸送特性などへの展開もなされるようになった。原子拡散や流動特性への応用など、さらに大規模な系の挙動も研究ターゲットとなり

つつある。超高温超高压条件では実験と同程度か上回る精度を持つ第一原理鉱物物性シミュレーションの貢献は、実験に指針を与える予察的な研究から、実験結果の裏付けや解釈を行う相補的な研究まで、今後ますます増加していくものと考えられる。

謝 辞 この度、本稿を上梓するにあたり紹介した研究、紹介しきれなかったその他の研究をともに行ってくれた数々の共同研究者・学生諸君の皆様に、心からお礼申し上げる所存です。またお世話になった諸先生方にもこの場を借りてお礼申し上げます。皆様のおかげで、これまで本当に楽しく充実した研究生活を送ることができました。特に本稿で紹介した研究の大部分は愛媛大学の土屋 旬准教授、東京大学の河合研志博士、愛媛大学の X. Wang 博士、市川博樹博士、出倉晴彦博士との共同研究の成果であります。皆様のご協力なくして、この度の受賞はあり得ませんでした。物性研究において第一原理鉱物物性シミュレーションの持つポテンシャルはまだ計り知れず、これを応用した研究は今後ますますの発展が予想されます。今後も研究・教育に精進し成果を積み上げていくことが私にできるせめてものご恩返しですので、ご恩に報いられるよう今後も努力を続けていく所存です。

引用文献

- Alfè, D. (2009): Temperature of the inner-core boundary of the Earth: Melting of iron at high pressure from first-principles coexistence simulations. *Phys. Rev. B*, **79**, 060101.
- Alfè, D., Gillan, M.J. and Price, G.D. (2002): Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio calculations and seismic data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **195**, 91–98.
- Anderson, O.L. (1982): The Earth's core and the phase diagram of iron. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **306**, 21–35.
- Badro, J., Côté, A.S. and Brodholt, J.P. (2014): A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **111**, 7542–7545.
- Badro, J., Fiquet, G., Guyot, F., Rueff, J.-P., Struzhkin, V.V., Vanko, G. and Monaco, G. (2003): Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science*, **300**, 789–791.
- Badro, J., Rueff, J.-P., Vanko, G., Monaco, G., Fiquet, G. and Guyot, F. (2004): Electronic transitions in perovskite: Possible nonconvecting layers in the lower mantle. *Science*, **305**, 383–386.
- Bagno, P., Jepsen, O. and Gunnarsson, O. (1989): Ground state properties of third-row elements with nonlocal density functionals. *Phys. Rev. B*, **40**, 1997(R)–2000.
- Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A. (1987): Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1861–1864.
- Birch, F. (1964): Density and composition of mantle and core. *J. Geophys. Res.*, **69**, 4377–4388.
- Born, M. and Oppenheimer, J.R. (1927): On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84**, 457–484.
- Breuer, D. and Spohn, T. (1995): Possible flush instability in mantle

- convection at the Archaean-Proterozoic transition. *Nature*, **378**, 608–610.
- Brown, J.M. and Shankland, T.J. (1981): Thermodynamic parameters in the Earth as determined from seismic profiles. *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, **66**, 579–596.
- Buffett, B. A. (2002): Estimates of heat flow in the deep mantle based on the power requirements for the geodynamo. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 7–1–7–4.
- Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980): Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566–569.
- Cococcioni, M. and de Gironcoli, S. (2005): Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, **71**, 035105.
- Debernardi, A. and Baroni, S. (1994): Third-order density-functional perturbation theory: a practical implementation with applications to anharmonic couplings in Si. *Solid State Commun.*, **91**, 813–816.
- Deinzer, G., Birner, G. and Strauch, D. (2003): Ab initio calculation of the linewidth of various phonon modes in germanium and silicon. *Phys. Rev. B*, **67**, 144304.
- de Koker, N. (2009): Thermal conductivity of MgO periclase from equilibrium first principles molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 125902.
- de Koker, N., Neumann, G.S. and Vlček, V. (2012): Electrical resistivity and thermal conductivity of liquid Fe alloys at high P and T, and heat flux in Earth's core. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 4070–4073.
- Dekura, H., Tsuchiya, T., Kuwayama, Y. and Tsuchiya, J. (2011): Theoretical and experimental evidence for a new post-cotunnite phase of titanium dioxide with significant optical absorption. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 045701.
- Dekura, H., Tsuchiya, T. and Tsuchiya, J. (2013): Ab initio lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite as found in Earth's lower mantle. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 025904.
- Demuth, T., Jeanvoine, Y., Hafner, J. and Ángyán, J.G. (1999): Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *J. Phys. Cond. Mat.*, **11**, 3833–3874.
- Dewaele, A., Loubeyre, P., Occelli, F., Mezouar, M., Dorogokupets, P.I. and Torrent, M. (2006): Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 215504.
- Dubrovinskaia, N.A., Dubrovinsky, L.S., Ahuja, R., Prokopenko, V.B., Dmitriev, V., Weber, H.-P., Osorio-Guillen, J.M. and Johansson, B. (2001): Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO₂ polymorph. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 275501.
- Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., Saxena, S.K., Tutti, F., Rekhi, S., Le Bihan, T., Shen, G. and Hu, J. (2001): Pressure-induced transformations of cristobalite. *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 264–270.
- Dziewonski, A.M. and Anderson, D.L. (1981): Preliminary reference Earth model. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **25**, 297–356.
- Feynman, R.P. (1939): Forces in molecules. *Phys. Rev.*, **56**, 340–343.
- Frenkel, D. and Smit, B. (2001): Understanding molecular Simulation, Second edition. Academic Press, San Diego.
- Fukui, H., Tsuchiya, T. and Baron, A.Q.R. (2012): Lattice dynamics calculations for ferropericlase with internally consistent LDA + U method. *J. Geophys. Res.*, **117**, B12202.
- Funamori, N. and Jeanloz, R. (1997): High-pressure transformation of Al₂O₃. *Science*, **278**, 1109–1111.
- Gonze, X. (1995): Adiabatic density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. A*, **52**, 1096–1114.
- Haigis, V., Salanne, M. and Jahn, S. (2012): Thermal conductivity of MgO, MgSiO₃ perovskite and post-perovskite in the Earth's deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **355–356**, 102–108.
- Hamann, D. R. (1996): Generalized gradient theory for silica phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 660–663.
- Hamann, D. R. (1997): H₂O hydrogen bonding in density functional theory. *Phys. Rev. B*, **55**, R10157–R10160.
- Hofmeister, A.M. (1999): Mantle values of thermal conductivity and the geotherm from phonon lifetimes. *Science*, **283**, 1699–1706.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964): Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**, B864–B871.
- Hoover, W.G. (1985): Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, **31**, 1695–1697.
- Ichikawa, H., Tsuchiya, T. and Tange, Y. (2014): The P–V–T equation of state and thermodynamic properties of liquid iron. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **119**, 240–252.
- Irfune, T., Shinmei, T., McCammon, C.A., Miyajima, N., Rubie, D.C. and Frost, D.J. (2010): Iron partitioning and density changes of pyrolite in Earth's lower mantle. *Science*, **327**, 193–195.
- Karki, B.B., Wentzcovitch, R.M., de Gironcoli, S. and Baroni, S. (2000): Ab initio lattice dynamics of MgSiO₃ perovskite at high pressure. *Phys. Rev. B*, **62**, 14750–14756.
- Kawai, K. and Tsuchiya, T. (2008): Temperature profile in the lowermost mantle from seismological and mineral physics joint modeling. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**, 22119–22123.
- Kawai, K., Yamamoto, S., Tsuchiya, T. and Maruyama, S. (2013): The second continent: Existence of granitic continental materials around the bottom of the mantle transition zone. *Geosci. Front.*, **4**, 1–6.
- Kaxiras, E. (2003): Atomic and Electronic structure of solids. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Kirkwood, J.G. (1935): Statistical mechanics of fluid mixtures. *J. Chem. Phys.*, **3**, 300–313.
- Kohn, W. and Sham, L.J. (1965): Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**, A1133–A1138.
- Kuwayama, Y., Hirose, K., Sata, N. and Ohishi, Y. (2005): The pyrite-type high-pressure form of silica. *Science*, **309**, 923–925.
- Lay, T. and Helmberger, D.V. (1983): A lower mantle S wave triplication and the shear velocity structure of D". *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, **75**, 799–838.
- Lay, T., Hernlund, J. and Buffett, B.A. (2008): Core-mantle boundary heat flow. *Nat. Geosci.*, **1**, 25–32.
- Lin, J.-F., Degtyareva, O., Prewitt, C.T., Dera, P., Sata, N., Gregoryanz, E., Mao, H.-K. and Hemley, R.J. (2004): Crystal structure of a high-pressure/high-temperature phase of alumina by in situ X-ray diffraction. *Nat. Mater.*, **3**, 389–393.
- Lin, J.-F., Vankó, G., Jacobsen, S.D., Iota, V., Struzhkin, V.V., Prakapenka, V.B., Kuznetsov, A. and Yoo, C.-S. (2007): Spin transition zone in Earth's lower mantle. *Science*, **317**, 1740–1743.
- Liu, L.-G. (1975): Post-oxide phases of forsterite and enstatite. *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 417–419.
- Liu, L.-G. and Ringwood, A.E. (1975): Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO₃. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 209–211.
- Manthilake, G. M., de Koker, N., Frost, D.J. and McCammon, C.A. (2011): Lattice thermal conductivity of lower mantle

- minerals and heat flux from Earth's core. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **108**, 17901–17904.
- Mao, W. L., Meng, Y., Shen, G., Prakapenka, V.B., Campbell, A.J., Heinz, D.L., Shu, J., Caracas, R., Cohen, R., Fei, Y., Hemley, R. and Mao, H.-k. (2005): Iron-rich silicates in the Earth's D" layer. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **102**, 9751–9753.
- Mao, Z., Lin, J.-F., Yang, J., Bian, H., Liu, J., Watson, H.C., Huang, S., Chen, J., Prakapenka, V.B., Xiao, Y. and Chow, P. (2014): (Fe, Al)-bearing post-perovskite in the Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **403**, 157–165.
- Martin, R.M. (2004): Electronic structure. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Masters, T.G. and Shearer, P.M. (1990): Summary of seismological constraints on the structure of the Earth's core. *J. Geophys. Res.*, **95**, 21691–21695.
- Meade, C., Mao, H.K. and Hu, J. (1995): High-temperature phase transition and dissociation of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite at lower mantle pressures. *Science*, **23**, 1743–1745.
- Metsue, A. and Tsuchiya, T. (2011): Lattice dynamics and thermodynamic properties of (Mg,Fe²⁺)SiO₃ postperovskite. *J. Geophys. Res.*, **116**, B08207.
- Metsue, A. and Tsuchiya, T. (2012): Thermodynamic properties of (Mg,Fe²⁺)SiO₃ perovskite at the lower-mantle pressures and temperatures: an internally consistent LSDA + *U* study. *Geophys. J. Int.*, **190**, 310–322.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N. and Ohishi, Y. (2004): Post-perovskite phase transition in MgSiO₃. *Science*, **304**, 855–858.
- Murakami, M., Hirose, K., Ono, S. and Ohishi, Y. (2003): Stability of CaCl₂-type and α -PbO₂-type SiO₂ at high pressure and temperature determined by in-situ X-ray measurements. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1207.
- Murakami, M., Ohishi, Y., Hirao, N. and Hirose, K. (2012): A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature*, **485**, 90–94.
- Nimmo, F. (2007): Thermal and compositional evolution of the core. In *Treatise of Geophysics 9: Evolution of the Earth* (Stevenson, D.J. Ed.). Elsevier, Amsterdam, 217–241.
- Nose, S. (1984): A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, **81**, 511–519.
- Ohta, K., Yagi, T., Taketoshi, N., Hirose, K., Komabayashi, T., Baba, T., Ohishi, Y. and Hearnlund, J. (2012): Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite and post-perovskite at the core-mantle boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **349–350**, 109–115.
- Ono, S., Hirose, K., Murakami, M. and Isshiki, M. (2002): Post-stishovite phase boundary in SiO₂ determined by in situ X-ray observations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **197**, 187–192.
- Osako, M. and Ito, E. (1991): Thermal diffusivity of MgSiO₃ perovskite. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 239–242.
- Parrinello, M. and Rahman, A. (1980): Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196–1199.
- Perdew, J.P. and Zunger, A. (1981): Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048–5079.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Peder-son, M.R., Singh, D.J. and Fiolhais, C. (1992): Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, **46**, 6671–6687.
- Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996): Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868.
- Rahman, A. and Parrinello, N. (1981): Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182–7190.
- Rivera, E.J., Lissauer, J.J., Butler, R.P., Marcy, G.W., Vogt, S.S., Fischer, D.A., Brown, T.M., Laughlin, G. and Henry, G.W. (2005): A $\sim 7.5 M_{\oplus}$ planet orbiting the nearby star, GJ 8761. *Astrophys. J.*, **634**, 625–640.
- Pozzo, M., Davies, C., Gubbins, D. and Alfè, D. (2012): Thermal and electrical conductivity of iron at Earth's core conditions. *Nature*, **485**, 355–385.
- Saxena, S.K., Dubrovinsky, L.S., Lazor, P., Cerenius, Y., Häggkvist, P., Hanfland, M. and Hu, J. (1996): Stability of perovskite (MgSiO₃) in the Earth's mantle. *Science*, **274**, 1357–1359.
- Shim, S.-H., Catalli, K., Hustoft, J., Kubo, A., Prakapenka, V.B., Caldwell, W.A. and Kunz, M. (2008): Crystal structure and thermoelastic properties of (Mg_{0.91}Fe_{0.09})SiO₃ postperovskite up to 135 GPa and 2,700 K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105**, 7382–7386.
- Sidorin, I., Gurnis, M. and Helmberger, D.V. (1999): Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle. *Science*, **286**, 1326–1331.
- Sinmyo, R., Hirose, K., Muto, S., Ohishi, Y. and Yasuhara, A. (2011): The valence state and partitioning of iron in the Earth's lowermost mantle. *J. Geophys. Res.*, **116**, B07205.
- Srivastava, G.P. (1990): The physics of phonons. Taylor & Francis, CRC Press.
- Stackhouse, S., Stixrude, L. and Karki, B.B. (2010): Thermal conductivity of periclase (MgO) from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 208501.
- Städele, M., Moukara, M., Majewski, J.A. and Vogl, P. (1999): Exact exchange Kohn-Sham formalism applied to semiconductors. *Phys. Rev. B*, **59**, 10031–10043.
- Stixrude, L. and Cohen, R.E. (1993): Stability of orthorhombic MgSiO₃ perovskite in the Earth's lower mantle. *Nature*, **364**, 613–616.
- Tang, X. and Dong, J. (2010): Lattice thermal conductivity of MgO at conditions of Earth's interior. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **107**, 4539–43.
- Tang, X., Ntam, M.C., Dong, J., Rainey, E.S.G. and Kavner, A. (2014): The thermal conductivity of Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **41**, 2746–2752.
- Tange, Y., Kuwayama, Y., Irifune, T., Funakoshi, K. and Ohishi, Y. (2012): P–V–T equation of state of MgSiO₃ perovskite based on the MgO pressure scale: A comprehensive reference for mineralogy of the lower mantle. *J. Geophys. Res.*, **117**, B06201.
- Taniuchi, T. (2015): Master thesis, Ehime University, Japan.
- Teter, D.M., Hemley, R.J., Kresse, G. and Hafner, J. (1998): High pressure polymorphism in silica. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2145–2148.
- Tsuchiya, J. and Tsuchiya, T. (2008): Postperovskite phase equilibria in the MgSiO₃–Al₂O₃ system. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105**, 19160–19164.
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Tsuneyuki, S. (2005a): First principles study of hydrogen bond symmetrization of phase D under high pressure. *Am. Mineral.*, **90**, 44–49.
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Wentzcovitch, R.M. (2005b): Vibrational and thermodynamic properties of MgSiO₃ post-perovskite. *J. Geophys. Res.*, **110**, B02204.

- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Wentzcovitch, R.M. (2005c) Transition from the $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -to- CaIrO_3 structure and the high-pressure-temperature phase diagram of alumina. *Phys. Rev. B*, **72**, 020103(R).
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., Tsuneyuki, S. and Yamanaka, T. (2002): First principles calculation of a highpressure hydrous phase, $\delta\text{-AlOOH}$. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 15-1-15-4.
- Tsuchiya, T. (2011): Elasticity of subducted basaltic crust at the lower mantle pressures: Insights on the nature of deep mantle heterogeneity. *Phys. Earth Planet. Int.*, **188**, 142-149.
- Tsuchiya, T., Caracas, R. and Tsuchiya, J. (2004a): First principles determination of the phase boundaries of high-pressure polymorphs of silica. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L11610.
- Tsuchiya, T. and Fujibuchi, M. (2009): Effects of Si on the elastic property of Fe at Earth's inner core pressures: First principles study. *Phys. Earth Planet. Int.*, **174**, 212-219.
- Tsuchiya, T. and Kawai, K. (2013): Ab initio mineralogical model of the Earth's lower mantle. In *Physics and Chemistry of the Deep Earth* (Karato, S. Ed.). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 213-243.
- Tsuchiya, T. and Tsuchiya, J. (2011): Prediction of a hexagonal SiO_2 phase affecting stabilities of MgSiO_3 and CaSiO_3 at multimegabar pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **108**, 1252-1255.
- Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K. and Wentzcovitch, R.M. (2004b): Phase transition in MgSiO_3 perovskite in the earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 241-248.
- Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K. and Wentzcovitch, R.M. (2004c): Elasticity of post-perovskite MgSiO_3 . *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L14603.
- Tsuchiya, T. and Wang, X. (2013): Ab initio investigation on the high-temperature thermodynamic properties of Fe^{3+} -bearing MgSiO_3 perovskite. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **118**, 83-91.
- Tsuchiya, T., Wentzcovitch, R.M., da Silva, C.R.S. and de Gironcoli, S. (2006a): Spin transition in magnesiowüstite in Earth's lower mantle. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 198501.
- Tsuchiya, T., Wentzcovitch, R.M., da Silva, C.R.S., de Gironcoli, S. and Tsuchiya, J. (2006b): Pressure induced high spin to low spin transition in magnesiowüstite. *Phys. Stat. Sol. B*, **243**, 2111-2116.
- Turcotte, D.L. and Schubert, G. (2002): *Geodynamics*. Cambridge Univ. Press, New York.
- Usui, Y. and Tsuchiya, T. (2010): Ab initio two-phase molecular dynamics on the melting curve of SiO_2 . *J. Earth Sci.*, **21**, 801-810.
- Wallace, D.C. (1972): *Thermodynamics of crystals*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Wang, X., Tsuchiya, T. and Hase, A. (2014): A pyrolytic lower mantle with $(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}, \text{Al}^{3+})\text{O}_3$ perovskite. AGU Fall Meeting.
- Ward, A., Broido, D.A., Stewart, D.A. and Deinzer, G. (2009): Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond. *Phys. Rev. B*, **80**, 125203.
- Wentzcovitch, R., Karki, B., Cococcioni, M. and de Gironcoli, S. (2004): Thermoelastic properties of MgSiO_3 -perovskite: Insights on the nature of the Earth's lower mantle. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 018501.
- Wentzcovitch, R.M., Tsuchiya, T., and Tsuchiya, J. (2006): MgSiO_3 postperovskite at D'' conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 543-546.
- Yu, Y.G., Wentzcovitch, R.M., Tsuchiya, T., Umemoto, K. and Weidner, D.J. (2007): First principles investigation of the postspinel transition in Mg_2SiO_4 . *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L10306.
- Zein, N.E. (1984): Density functional calculations of elastic moduli and phonon spectra of crystals. *Sov. Phys. Solid State*, **26**, 1825-1828.
- Zhang, P., Cohen, R. E. and Haule, K. (2015): Effects of electron correlations on transport properties of iron at Earth's core conditions. *Nature*, **517**, 605-607.
- Ziman, J.M. (1960): *Electrons and Phonons*, Oxford, University Press, London.