MgSiO₃ のポストペロブスカイト相転移の発見と地球の最下部マントル

Discovery of Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃ and the Earth's Lowermost Mantle

廣瀬 敬

Kei HIROSE

河村 雄行

Katsuyuki KAWAMURA

MgSiO₃ perovskite is believed to be a dominant mineral at least in the upper part of the Earth's lower mantle, but its stability and possible phase transition in deeper levels were not known. Recently we discovered the phase transition from MgSiO₃ perovskite to a new high-pressure form (space group: *Cmcm*) above 125 GPa and 2500 K on the basis of in-situ x-ray diffraction measurements [1]. This phase transition is most likely responsible for the origin of the D'' seismic discontinuity observed around 2700 km depth, and the MgSiO₃ post-perovskite phase is a main constituent mineral in the D'' region. Here we introduce the details of high-pressure experiment and crystal structure determination, and discuss the seismic anomalies in the lowermost mantle.

[lower mantle, laser-heated diamond-anvil cell, crystal structure analysis, MgSiO₃, post-perovskite phase, D'' seismic discontinuity, ultra high pressure, phase boundary]

1. はじめに

われわれは海洋研究開発機構固体地球統合フロンティアおよび高輝度光科学研究センターと共同で、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル装置（以下 LHDAC もしくは DAC）を用いた超高压高温実験に関する技術開発と、地球深部物質の相転移の研究を進めている。LHDAC による実験では、試料を対向する 2 つの単結晶ダイヤモンドアンビルによって加圧し、さらに高出力の近赤外レーザーによって加熱することにより、200 GPa・3000 K を超える状態を実験室で作り出すことができる。しかしそのような超高压高温状態の発生はたかだか数 10 ミクロン径、厚み 10 ミクロン以下の極微小領域に限られるため、試料の解析は容易ではない。大型放射光施設 SPring-8 の BL 10 XU では LHDAC と高輝度 X 線の組み合わせにより高压高温下 X 線その場観察実験が行われている。100 GPa 以上における高温その場観察実験は近年の実験技術と放射光利用技術の格段の進歩によりその扉が開かれたばかりであるが、現在では 150–200 GPa・2500 K 程度までの実験が

ほぼルーチンで行われている。さらにいま地球中心の条件 364 GPa・6000 K を目指し、新しい機器の導入やアンビルのカット方法を含めたさまざまな技術開発が行われつつある。

MgSiO₃ は地球のマントルを代表する化学組成である。下部マントルはその全域にわたって MgSiO₃ 組成に富むペロブスカイト相がその体積の 8 割程度を占めると長い間考えられてきた。しかし、深さ 2900 km においてコアと境界をなすマントル最下部は 135 GPa と約 2500 K の超高压高温下にあり、そのような極限条件でペロブスカイト構造の安定性が確認されていたわけではない。過去に MgSiO₃ ペロブスカイト相の単純酸化物への分解[2, 3] やペロブスカイト構造同士の変位型構造転移[4] などが報告されたが、これらはいずれも下部マントル中位に対応する 60–80 GPa 程度の圧力下において観察されたものである。深さ約 2700 km（圧力にすると 125 GPa）に地震波速度の不連続面（通称 D'' 不連続面）が観測されることから（例えば[5]）、この深さでマントルの主要構成鉱物が相転移を起こしている可能性がたびたび議論されてきたものの[6]、こ

〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科 地球惑星科学専攻

Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo 152-8551

Electronic address; kei@geo.titech.ac.jp, kats@geo.titech.ac.jp

れまで実際に相転移が観測されたことはなかった。

ごく最近われわれはこの MgSiO_3 についてコア・マントル境界の圧力・温度条件 134 GPa・2600 K までの X 線その場観察実験を行った結果、125 GPa 以上においてペロブスカイト相がより稠密な構造へ一次の相転移を起こすことをはじめてつきとめた[1]。本稿では、その実験の概要や X 線回折データから結晶構造の特定に至ったプロセスについて解説し、最後に地球科学的意義について述べる。

2. BL 10 XU の LHDAC システムの概要

SPring-8 の BL10 XU に設置されているレーザー加熱システムは、加熱用レーザー、輻射温度測定装置、試料観察用モニターから成っている[7]。X 線光学系まで含めた概念図を Fig. 1 に示す。昨年、海洋研究開発機構の佐多永吉氏を中心にユーザーフレンドリーなシステムへと大きく改良された。

現在加熱用のレーザーとして、マルチモードの Nd:YAG レーザーおよび最近導入された TEM_{01} * (ドーナツ) モードの Nd:YLF レーザーの 2 つがある。後者は前者にくらべ、出射位置安定性に格段に優れ、またビームの発散性が小さいため、集光性に

も優れている。2 つのレーザーは集光サイズに大きな違いがあるため、超高压下における微量な試料の加熱、またはアニーリングなどの目的に応じて使い分けられることができる。試料への集光には 80 mm の焦点距離をもつ集光レンズと、表面に Ag を蒸着したガラス状カーボンミラーを用いている。また試料の両面からレーザーを照射することにより加圧軸方向の温度勾配を最小化している。

温度測定の目的で、加熱されている試料の輻射スペクトルを計測している。加熱用レーザー光の波長およびその倍波の波長からやや離れた 600–800 nm の波長の輻射光を用いるのが一般的である。温度は、輻射率の波長依存性がない grey body を仮定し、Plank の輻射則から導出する。現有のシステムでは線上に並んだ 256 点の温度の計算結果が数秒で表示される。

X 線は約 30 keV の単色光を用いている。Be 製の X 線複合屈折レンズによって試料の 16 m 手前から数 100 ミクロン程度へ集光し、さらにコリメータによって 20 ミクロン径に切り出している。X 線集光レンズの焦点距離が長い場合、ビームの発散はごく小さい。その結果として回折角の精度がきわめて良いデータを得ることができる。同種の LHDAC 実験は世界の他の放射光施設でもさかに行われているが、本システムの最大の特徴は高輝度光科学研究センターの大石泰生氏を中心に開発されたこの X 線集光システムだろう。

X 線回折計には IP (イメージングプレート) 検出器 (Rigaku R-AXIS IV) と最近導入された CCD 検出器 (Bruker APEX) の 2 つを併用している。両者は簡単に切り替えが可能である。前者は時間をかけた高精度のデータ取得に適しており、後者は 1 秒以内でデータの読み取りが可能であることから短時間内の繰り返し測定に向いている。高温実験においては短時間内に反応が大きく進んだり、著しい粒成長が起こったりする場合があるので、CCD 検出器によって加熱されている試料を常にモニターしつづけることは重要である。

3. MgSiO_3 の安定性に関する従来結果

MgSiO_3 ペロブスカイト相はいまから 30 年前に LHDAC を用いた実験によって約 30 GPa の圧力下ではじめて合成された[8]。この MgSiO_3 ペロブスカイト相の生成反応は上部/下部マントルの境界をな

Fig. 1. Schematic diagram of the laser-heating and x-ray diffraction measurement system at BL10 XU of SPring-8. YAG: Nd:YAG laser, YLF: Nd:YLF laser, DAC: Diamond-anvil cell, CM: Glassy carbon mirror, L 1: 80 mm objective lens, L 2: 1100 mm magnification lens, LM: Laser mirror, LHM: Laser half reflecting mirror, 75 M: 75% reflecting mirror, 25 M: 25% reflecting mirror, M: Full reflecting mirror, HHM: Half-height mirror, ILM: Illumination, CAM: CCD camera, SPEC: Spectrometer, SR: Synchrotron radiation source, MONO: Monochromator, CRL: Compound refractive lens, 4 D: 4 D slit, COL: Collimator, IP: Imaging plate detector, CCD: Charge coupled device detector. [Diagram courtesy of N. Sata].

す反応として重要であることから、その後おもに、より圧力温度の制御に優れた大容量プレス（マルチアンビル型高压発生装置）を用いた実験によって詳細に研究されてきた（例えば[9, 10]）。パイロライト的（始源的）なマントル組成を仮定した場合、下部マントルの構成鉱物の中で MgSiO_3 ペロブスカイト相は 8 割近くを占める。

マントル深部における MgSiO_3 ペロブスカイト相の安定性と結晶構造転移に関して、過去 15 年以上にわたって相異なる実験結果が繰り返し報告されてきたものの、多くの地球科学者はごく最近まで下部マントル全域にわたって MgSiO_3 ペロブスカイト相がもっとも主要な構成鉱物と考えてきたと言えるだろう。Knittle と Jeanloz[11] は $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})\text{SiO}_3$ 組成のペロブスカイト相が 127 GPa まで安定であるとの X 線回折実験の結果を報告した。ただしこの 127 GPa という圧力値は加熱前のものであり、加熱後は 112 GPa に下がっている。また加熱中の圧力は測定されていない。また Kesson ら[12] は、透過型電子顕微鏡による回収試料の観察に基づき、パイロライト組成中において MgSiO_3 ペロブスカイト相は 135 GPa まで安定であると報告した。しかしこの圧力値も加熱前のものである。この 2 つの論文で報告された圧力はルビー蛍光測定によって決定されたものである。ルビー蛍光は一般に 70–80 GPa を超える圧力下では極端に強度が弱くなるため、測定には大きな粒径のルビーが必要であり、その場合ルビーがアンビル間に直接挟まれ試料よりもかなり大きな圧力値を示す可能性があることに注意する必要がある。近年の放射光 X 線を用いたその場観察実験によっても、Fiquet ら[13] は端成分の MgSiO_3 については少なくとも 94 GPa まで、さらには Andraut ら[14] は天然組成の MgSiO_3 に富む組成についても 120 GPa まで、それぞれ空間群 $Pbnm$ のペロブスカイト構造が安定であると報告している。

下部マントル全域において $Pbnm$ の空間群をもつ MgSiO_3 ペロブスカイト相が安定であるという主張は、高压実験のみならず、第一原理計算によっても繰り返し主張されてきた（例えば[15]）。しかしながら計算はあくまで他の構造との比較においてより安定性に富むと言っているに過ぎない。これまで知られていない、より安定な多形を計算からオリジナルに見つけだすことは不可能に近いだろう。

一方、 MgSiO_3 ペロブスカイト相の単純酸化物への分解やペロブスカイト構造同士の変位型構造転移

も過去に報告されている。Meade ら[2]、および Saxena ら[3] は、70–80 GPa 以上で MgSiO_3 ペロブスカイト相が MgO と SiO_2 に分解するという実験結果を示した。しかしその後 Mao ら[16] によって、分解は、当時のレーザー加熱技術によって発生したきわめて大きな試料中の温度勾配の結果、試料の一部が融解したためと議論された。その後のより温度制御に優れた実験によって単純酸化物への分解は繰り返し否定されている[17]。また近年、Shim ら[4] は高压高温下のその場 X 線観察に基づき、83 GPa・1700 K 以上で、 MgSiO_3 ペロブスカイト相はペロブスカイト構造を保ったまま、より対称性の低い構造へ変化するという相転移を報告した。しかし、同じく放射光 X 線を用いた他のグループのその場観察実験ではこの相転移は観測されていない[1, 13, 14]。

このようにこれまでマントル深部の条件下で数多くの実験がなされていたものの、 MgSiO_3 ペロブスカイト相の安定性はマントルの底に相当する 135 GPa までは確認されていなかったことがわかる。LHDAC による高压実験では圧力とともに試料が極端に小さくなっていくため、100 GPa を超える実験においては X 線ビームの強度や発散性、回折計の感度がきわめて重要である。その意味で SPring-8 などにおける放射光利用技術の進歩が今回の発見の鍵であったことは言うまでもない。

4. 実験の概要

今回われわれは MgSiO_3 について、マントルの底に対応する 134 GPa・2600 K までの X 線その場観察実験を行い、125 GPa 以上において、新しい多形への一次の構造転移を発見した[1]。実験はこの春に学位を取得した村上元彦氏を中心に行われた。

われわれは出発物質に MgSiO_3 組成のゲルを用いた。ゲルやガラスなどのアモルファス物質を出発物質に用いた場合、準安定相の出現などに関して高いリスクがある。しかし一方で高压相が生成された際に体積が大きく減少するため、加圧によって試料にかかっていた差応力をほぼ解消できるというメリットがある。このことは内田ら[18] のドリッカマー型の高圧装置を用いた実験結果によく示されている。今回の実験では差応力の測定を直接行っていないが、試料に混合されている白金粉の複数ある回折線の整合性から見て、高压下における加熱後の差応力は十分に小さかったことがうかがえる[19]。また出発物

質の種類によって、ある高压相の出現する条件が大きく異なる場合があることもよく知られている。たとえば SiO_2 の場合、ゲルを出発物質にすると $\alpha\text{-PbO}_2$ -type の構造が 121 GPa・2400 K 以上で出現するが[20]、出発物質がクリストバライトの場合には 37 GPa 以上へ室温で加圧しただけで $\alpha\text{-PbO}_2$ -type 相が準安定に生成される[21]。

今回の MgSiO_3 の新相はペロブスカイト相からの相転移という形で合成された。最初に行った実験では、105–114 GPa・2250–2300 K でゲルからペロブスカイト相を合成したのち、さらに室温で加圧して、127–134 GPa・2500–2600 K で再加熱したところ、X 線回折パターンに大きな変化が見られた。加熱 9 分後にとったデータにはすでに 11 本の新しいピークが観察され、さらに加熱をつづけると時間とともにペロブスカイト構造のピークが弱くなり、一方新しいピークは成長していった。70 分加熱した後の IP で取得した X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。ちなみに X 線回折データの収集時間は IP を用いた場合には通常数分程度、より感度に優れた CCD の場合は 10 秒程度である。このパターンにはペロブスカイト相のピークはほとんど残っていない。

同様に 2 回目の実験もまずゲルからペロブスカイト相を合成し、室温で再加圧したのち、128–129 GPa において 2200–2300 K まで加熱することにより、前回と似た X 線回折パターンの変化を観察し

た。その後 97 GPa まで減圧し、再度加熱を行った。加熱 10 分以内で新しいピークはすべて消滅し、もとのペロブスカイト構造のパターンに戻った。すなわち X 線回折パターンに見られた変化は可逆的であることがわかる。

これらの新しいピークは MgSiO_3 の分解生成物である MgO や SiO_2 の高压相では説明することができない (Fig. 2)。 SiO_2 相は 121 GPa 以上で CaCl_2 -type の構造から $\alpha\text{-PbO}_2$ -type の構造へ相転移を起こすことがわかっている[20]。今回の結果は SiO_2 の相転移も MgSiO_3 の分解を誘発しなかったことを示している。新しいピークが単純酸化物のピークに対応しなかったことは、今回の X 線による観察結果はペロブスカイト相が MgSiO_3 の新しい多形に相転移したことを強く示唆していた。

5. 結晶構造の決定

実験で得られた回折パターンから、直方 (斜方) 晶系を仮定して、格子定数を推定したところ、次の格子定数が回折パターンをもっとも良く説明できることがわかった。

$$a = 4.021 \text{ \AA}, b = 4.912 \text{ \AA}, c = 6.093 \text{ \AA}$$

この単位格子はペロブスカイト構造を保つての変位型相転移による結晶構造では説明できない。 MgSiO_3 組成で $z = 4$ とすると、ペロブスカイト相に比べておよそ 1% の体積減である。ほぼ全ての新たな回折ピークにこの格子定数でミラー指数を割り当てることができるので、 MgSiO_3 組成は分解せずに、再構成型の相転移であると考えて結晶構造解析をおこなった。このような小さな体積変化であるので、ペロブスカイト構造における Mg が 8 配位で、Si が 6 配位であるという配位数はそのままであることが予想された。

結晶構造の決定とは、格子定数、空間群、および原子座標を決定することである。粉末 X 線回折パターンのみが得られている状況で、結晶構造決定法として次の 4 種が考えられた。

- 1) 結晶化学の知識から構築：ペロブスカイト構造が 8 面体の頂点共有構造であるので、稜共有構造か面共有構造であるという観点で構造を構築できる可能性がある。
- 2) 既存構造からの推定：解析の時点では関連・類似・同形構造の存在は知らなかった。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns collected at 121 GPa and 300 K after heating for 70 minutes at 127–134 GPa and 2500–2600 K ($\lambda = 0.4134 \text{ \AA}$). P, *Pbmn* perovskite; Pt, platinum; N, new phase. The calculated peak positions of MgO and both $\alpha\text{-PbO}_2$ -type and CaCl_2 -type SiO_2 are shown by small ticks. The calculated powder x-ray diffraction pattern of the post-perovskite phase was corrected for Lorentz, polarization, and multiplicity factors to compare with the observed pattern.

3) (0 kl) 反射の回折強度を用いた 2 次元パターン合成による構造構築。(020), (021), (002), (022), (040), (041), (023), (042) および (004) 反射が観測されている。

4) 乱数構造から分子動力学法 (MD) 計算を用いた構造緩和による。

本研究では、格子定数が小さく、単位格子内の原子数 (20 個) が少ないため、乱数構造からの MD 計算[22] による構造緩和を最初に行うことにした。 a 軸の長さが小さすぎるので、便宜的な単位格子として、 $2a = 2 \times 4.021 = 8.042 \text{ \AA}$, $b = 4.912 \text{ \AA}$, $c = 6.093 \text{ \AA}$ のものを用いた。この単位格子中に 24 個の O 原子, 8 個の Si 原子, および 8 個の Mg 原子, 合計 40 個の原子をランダムに配置して (ただし近すぎるものは排除), 初期温度を 5000 K とし, 分子動力学法計算で構造緩和しながら 1 K/ステップ (1 ステップは 2 fs) で 0 K まで冷却を行い, 合計 10000 ステップ程度の MD 計算を 1 回の試行として複数回行った。単位格子の大きさは固定した。原子間相互作用モデルは, ペロブスカイト型 MgSiO_3 の高压での結晶構造や密度をほぼ再現できるものを新たに作成して用いた。

数回の試行計算を行った結果の 1 つとして, Si 原子と Mg 原子の 16 個の原子の全てが 6 配位か 8 配位のいずれかで, O 原子が規則的に並んでいる構造が得られた。6 配位のものとは 8 配位のものとはそれぞれ 8 個ずつであったので, 6 配位のことを Si 原子とし, 8 配位のことを Mg 原子とした。変更後の原子配置を用いて MD 計算で構造緩和したものについて, 130 GPa・3000 K での MD 計算を行い, この構造が高温高压下で十分に定常的に存在できることを確かめた。

この構造について, 単位格子の確定と空間群の決定のため, MD 単位格子内の全原子を用いて, $P1$ 空間群で結晶構造因子を計算した。逆格子空間で結晶構造因子 $F(hkl)$ の絶対値の系統的な消長を調べた結果, 当初推定された格子定数は実際には a 軸について 2 倍, b 軸は 1/2 倍が適切であることがわかった。すなわち $z = 4$ となる。さらに C 底心格子であり, a 軸に垂直で c 方向の映進面の存在が明らかになった。 a 軸と b 軸を交換して (b 軸に垂直な c 方向の映進面になる), $Cmc21$ (No. 36) か $Cmcm$ (No. 63) の 2 種のみが可能な空間群であることがわかった。原子配列の観察から対称心の存在が示唆されたので, 空間群として $Cmcm$ が最有力

であるとした。20 個の原子座標を $Cmcm$ の空間群対称に調和的なものにするには, 4 個ずつの Mg 原子と Si 原子がいずれも特殊位置にあるべきであること, また 12 個の O 原子は等価位置が 4 個のものと 8 個のものの 2 種としなければならないことから容易である (一般位置であると 16 個なければならない)。決定された結晶構造データを Table 1 に示す。この結晶構造データを用いて計算した X 線粉末回折パターンを Fig. 2 に示す。回折線的位置はもちろん合致しているが, 回折線強度も良く再現されている。この古典 MD 法を用いた解析は, のちに Iitaka ら[23] によって第一原理電子状態計算で最適化された構造とよく一致している。

Fig. 3 にポストペロブスカイト相の結晶構造を示す。6 配位の Si 原子はその配位多面体の稜を互いに共有し, a 軸方向の帯を形成している。さらに稜共有に関わっていない他の頂点は隣の八面体帯と配位多面体の頂点を互いに共有し, c 軸方向に連結し

Table 1. Crystal data of post-perovskite MgSiO_3

Orthorhombic, $Cmcm$, $z = 4$			
$a = 2.456 \text{ \AA}$, $b = 8.042 \text{ \AA}$, $c = 6.093 \text{ \AA}$			
Mg (4 c)	0.0	0.253	0.25
Si (4 a)	0.0	0.0	0.0
O 1 (4 c)	0.0	0.928	0.25
O 2 (8 f)	0.0	0.636	0.436

Fig. 3. Crystal structure of the post-perovskite phase projected along [001], [100], and [010] directions, and a stereoscopic view showing the layer stacking structure. Coordination polyhedra of oxygen atoms around Si atoms are shown as octahedra, and the Mg^{2+} ions are shown as balls. Bold line indicates the unit cell.

て、*ac* 面方向（(010) 面）の層（八面体層）を形成している。Mg 原子は 8 配位で、三角柱状の 6 配位に、さらに 3 つの柱面のうちの 2 面にそれぞれ 1 個ずつの O 原子が配位している。Mg と Si の間および Mg どうしの配位多面体は面共有して、八面体層の層間に密に位置している。

密度汎関数法（DFT）[23] で計算された原子間距離をペロブスカイト型構造と比較して Table 2 に示す。Si-O 距離の最短距離はペロブスカイト相に比べ小さくなっているが、平均 Si-O 距離は大きくなっている。Mg-O 距離についてはその全く逆で、最短 Mg-O 距離は大きくなり、平均 Mg-O 距離は小さくなっている。最短 O-O 距離は Si 多面体の稜共有のため小さくなっている。最も短い Si-Si 距離と Mg-Mg 距離は同じで *a* 軸の長さであり、ペロブスカイト相に比べて非常に短くなっている。一方、最近接の Si-Mg 距離はペロブスカイト相にくらべ長くなっている。

Table 2. Interatomic distances in the post-perovskite MgSiO₃ crystal structure. The values in bracket are average distances.

(Å)	Post-perovskite-phase (MD)			Perovskite-phase (DFT) [23]		
Si-O	1.632(x 2)	1.681(x 4)		1.645(x 2)	1.649(x 2)	
		<1.665>		1.657(2)	<1.650>	
O-O	2.296	2.305	2.327	2.313	2.321	2.330
	2.337	2.380	2.456	2.346	2.347	2.349
				2.415	2.464	
Mg-O	1.867(x 2)	1.943(x 4)		1.815	1.848(x 2)	
	2.084(x 2)			1.885	2.042(x 2)	
		<1.959>		2.185(x 2)	<1.981>	
Si-Si (min.)	2.456(×2)			3.129		
Si-Mg (min.)	2.547			2.494		
Mg-Mg (min.)	2.456(×2)			2.997		

6. 同形構造をもつ他の化合物

結晶構造決定が全て終わった後に、同形および類似構造の化合物が次々と文献等で明らかになってきた。同形化合物として、UI₃（6 配位席が空席）[24]、UFeS₃ [25]、AgTaS₃ [26, 27]、ThMnSe₃・UmnSe₃ [28]、CaIrO₃（*a* = 3.145, *b* = 9.857, *c* = 7.296 Å）[29, 30] などがある。類似構造化合物としては、KCuzrQ₃（Q = S, Se, Te）[31]、CsLnZnSe₃ [32]、CsLnMSe₃（M = Zn, Cd, Hg）[33]、CsLnMnSe₃・AYbZnQ₃（A = Rb, Cs; Q = S, Se, Te）[34] などがある。これら類似構造は八面体層については同じ

構造で、アルカリ金属イオンが八面体層表面の席にあることが異なるものである。

文献において結晶形態（外形）の記述は多くないが、針状の外形であることが報告されているものがある（ThMnSe₃, UmnSe₃）[28]。U^{IV}Mn^{II}Se₃（ここの右肩のローマ数字はイオン価数を示す）と Mg^{II}Si^{IV}O₃ を比較した場合、Mn^{II}-Seⁿ 結合に比べ Si^{IV}-Oⁿ 結合は強く、U^{IV}-Seⁿ 結合に比べ Mg^{II}-Oⁿ 結合は弱い。すなわち MgSiO₃ ポストペロブスカイト相の八面体層内結合は強く、層間結合は弱いことになる。このことは MgSiO₃ ポストペロブスカイト相の結晶方位による異方性がより強く、形態は伸びた板状であることを示唆する。もちろん針状の可能性もある。

固溶・分配、および同形置換について考えてみよう。ペロブスカイト構造をとる AⁿB^mX₃ 組成の物質は広い化学組成範囲におよぶことが良く知られている。ポストペロブスカイト構造の場合はどうか。MgSiO₃ ポストペロブスカイトの構造を見ると、Mg²⁺ イオンのサイトはペロブスカイト相中に比べかなり小さく、イオンサイズに対する許容度の小さいものになっている。すなわち A サイトに入りうる陽イオンは Mg のような小さいイオン半径のものに限られると考えられる。ただし遷移金属原子が高圧下でスピン転移を起こし、イオン半径が大きく減少すれば固溶・同形置換が可能かも知れない（Table 3）。もっとも、このような超高压でのイオ

Table 3. Ionic radii related to 8 coordinated cations [46]. Roman numbers denote coordination numbers, and LS and HS indicate high spin and low spin states, respectively.

Al ³⁺	VI	0.535 Å	
Mg ²⁺	VI	0.72	
	VIII	0.89	
Ti ²⁺	VI	0.86	
V ²⁺	VI	0.79	
Cr ²⁺	VI	0.73 (LS)	0.80 (HS)
Mn ²⁺	VI	0.67 (LS)	0.83 (HS)
	VIII	0.96	
Fe ²⁺	VI	0.61 (LS)	0.78 (HS)
	VIII	0.92 (HS)	
Co ²⁺	VI	0.65 (LS)	0.745 (HS)
	VIII	0.90	
Ni ²⁺	VI	0.690	
Cu ²⁺	VI	0.73	
Zn ²⁺	VI	0.740	
	VIII	0.90	

ンサイズの取り扱いにはイオンの圧縮の程度を考慮することが重要である。一方、ポストペロブスカイト相中の Si はペロブスカイト相同様 6 配位である。比較的低い圧力で配位数がより大きくなると考えられる Ti や Sn などを含む物質はポストペロブスカイト構造をとりにくいだろう。これまで実験によって、 MgSiO_3 以外に、 MgGeO_3 、 MnGeO_3 などの物質が高圧下でペロブスカイト構造からポストペロブスカイト構造に転移することがすでにわかっている [35]。くわえて、 MgSiO_3 ポストペロブスカイト相の SiO_6 八面体は変形が大きく進んでいる。歪みが大きくなった分、Si を部分的に置換する原子は変化に富む可能性がある。たとえば Al などは大量に MgSiO_3 ポストペロブスカイト相に入る可能性があるだろう。その場合には 8 配位席にも適当なイオン半径の 3 価の陽イオンが入らなければならない。最下部マンツルの酸素雰囲気を考えると 3 価の遷移金属イオンは考えにくいであろう。(Mg, Si) $\leftrightarrow$ (2 Al) 置換が考えられるかもしれない。

7. 相境界の位置と傾き

今回実験で確認された MgSiO_3 ペロブスカイトおよびポストペロブスカイト相の安定領域を Fig. 4 に示す。相転移の境界は 125 GPa・2500 K 付近に存在する。ここで使用している圧力スケールは Jamieson ら [36] によって提唱された白金の圧力-温度-体積の関係を示す状態方程式に基づいている。近年、高圧実験の解釈に圧力スケールが問題になることが多い。大容量プレスによるたかだか 20 GPa 程度の実

Fig. 4. Phase diagram of MgSiO_3 . Solid squares and open circles indicate the stabilities of $Pbnm$ perovskite and $Cmcm$ post-perovskite phase, respectively.

験でも、高温における圧力の見積もりに圧力スケールの選択いかんによって 10% もの差が生ずる (例えば [37])。100 GPa もの圧力下ではスケールごとの違いがより大きくなる。たとえば Akahama ら [38] は、室温で白金と金の X 線回折の同時測定を行い、それぞれの状態方程式から圧力を計算したところ、120 GPa において白金は金よりも 10% 以上高い圧力値を示すという結果を報告している。

DAC 実験では白金を圧力スケールに用いることが多い。鉄を含まない試料に対しては反応性に乏しいことや融解温度が高いことなどがその理由である。さらに加えると、白金を用いた過去の実験結果が第一原理計算などの計算結果とかなり整合的な結果をあたえてきたことが挙げられる。最近の結果でも、白金を圧力スケールにして実験によって決定された SiO_2 の相転移境界の位置は第一原理計算と驚くべきよい一致を示している [39]。

クラペイロン勾配を LHDAC 実験結果だけから見積もることは難しい。ひとつにはレーザーによって加熱される試料中の温度勾配が大きいたことがその理由である。X 線が照射されている径 20 ミクロンの領域でも、空間的・時間的な温度の変化はおよそ 10% 存在する。また試料の輻射光を用いて温度を精度よく測定できるのは約 1500 K 以上であること、超高圧下では断熱材の役割も果たす圧媒体が極端に薄くなるため 3000 K を超える温度へ加熱することが困難であり、実験温度範囲が 1500–3000 K に限られていることも理由に挙げられる。

MgSiO_3 のポストペロブスカイト相転移はすでに第一原理計算でも確かめられている。Iitaka ら [23] の温度 0 K における計算結果によれば、転移圧は 98 GPa である。この計算結果とわれわれの高圧実験による 2500 K における転移圧 125 GPa を用いることにすると、クラペイロン勾配は +10 MPa/K と見積もられる。この値は Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移のもの (約 -3 MPa/K) と比べ、かなり大きな値である。

8. ポストペロブスカイト転移と最下部マンツルの地震波の観測

今回の結果はマンツル中で約 8 割を占める鉱物が圧力約 125 GPa、深さにして 2700 km で相転移を起こすことを示している (Fig. 4)。このことはマンツル最下部の地震波速度の異常を引き起こす原因にな

るに違いない。マンツルの底から数 100 km の層は地震波速度の深さ方向の勾配が下部マンツルのそれと異なっており、D'' 層と呼ばれている。この D'' 層の最上部には地震波速度の不連続面 (D'' 不連続面) が存在すること[5]、さらに D'' 層の中だけに S 波の偏向異方性が観測されることが知られている[40]。また最下部マンツルの地震波トモグラフィを見ると、S 波速度とバルク音速が逆相関していることがわかっていた[41]。

D'' 不連続面において、S 波・P 波とも最大 3% の速度増が観測されている[5]。その成因については、マンツル鉱物の固体-固体の相転移という考え[6]以外に、熱境界もしくは化学的境界とするモデルもあり、解決されていない問題であった。また観測される S 波の偏向異方性は、水平方向に偏向している波が鉛直方向に偏向した波よりも最大数%速い ($V_{SH} > V_{SV}$) というものである[40]。異方性の成因として、D'' 層内におけるペロブスカイト相もしくはマグネシオウスタイトの選択配向が過去に検討された (例えば[42])。しかしペロブスカイト相では D'' で卓越していると考えられる水平流に対して、観測とは逆の結果 ($V_{SH} < V_{SV}$) が期待される。また 15% 程度しか含まれていないマグネシオウスタイトでは観測される異方性の大きさを説明することが難しいと考えられる。S 波速度とバルク音速の逆相関は、もし相転移がなければ温度の違いだけでは説明することができない。これまで相転移が確認されていなかったため、この観測が最下部マンツルに化学組成異常が存在することの大きな証拠とされてきた[43]。

今回決定されたポストペロブスカイト相転移の圧力は深さ約 2700 km に対応し、D'' 不連続面の深さに一致する。また不連続面の深さが 2570 km から 2720 km に観測され[5]、150 km もの深さの変化があることは、比較的大きなクライペイロン勾配 (10 MPa/K) から見積もって、この深さに 850 度程度の温度差があれば説明がつく。この深さまで冷たいスラブが沈み込んでいると考えられること、また D'' 層はコアとマンツルの境界に発達した熱境界層であると考えれば、この温度差は十分にあり得る。

D'' 不連続面がポストペロブスカイト転移によって生じているのであるならば、それ以深ではポストペロブスカイト相が主要構成鉱物ということになる。ポストペロブスカイト相は異方性の強い鉱物であるため、D'' 層の地震波速度にはその選択配向が大きな影響を与える。D'' 層はマンツル最下部に位置す

る対流の境界層であり、強い水平流が卓越していると考えられる。そのような流れの中でどのような選択配向が期待されるだろうか。すでに述べたように SiO₆ 八面体層が b 軸方向へ積み重なった結晶構造から考えて、ポストペロブスカイト相の形態は伸びた板状である可能性がある (Fig. 3)。その場合、水平方向の強い流れに対し板状に広がる面、すなわち (010) 面が平行に向くよう、ポストペロブスカイト相は選択配向をするに違いない。さらに流れの方向に a 軸を向ける可能性もある。

Iitaka ら[23] は第一原理計算によって、温度 0 K における弾性定数を見積もった。先述のような地震波速度異常がポストペロブスカイト相で説明できるだろうか。まず D'' 不連続面について、ここでは上記のように (010) 面を水平面に向けたポストペロブスカイト相の選択配向 (b 軸を鉛直軸とした transverse isotropy) と等方的なペロブスカイト相の集合体の境界を考える。その場合、計算からは相転移境界において S 波では最大 7%、P 波では 3% の速度の増加が期待される。これは選択配向が完全には形成され得ないことを考慮に入れると、観測と調和的と言えるだろう。もしポストペロブスカイト相の等方的な集合体考えると、期待される速度の増加は 0-1% である。こう考えれば不連続が存在しない場所もあることもうまく説明できる。また水平方向の流れが卓越する中でこのように選択配向したポストペロブスカイト相中を伝播する S 波には 4% の偏向異方性があらわれる。ペロブスカイト相の場合と異なり、 $V_{SH} > V_{SV}$ と観測と整合的である。さらに相転移の圧力でポストペロブスカイト相とペロブスカイト相のそれぞれ等方的な集合体を伝わる波の速度を比べた場合、S 波は前者が速いのに対し、バルク音速については後者が速い。地震波トモグラフィで見られる、最下部マンツル中の S 波速度とバルク音速の逆相関は、ポストペロブスカイトとペロブスカイトの鉱物の量比の違いで説明することができる。すなわち相転移を考慮に入れば、この逆相関も温度の違いに起因していると解釈できる。D'' 層内に大きな化学組成異常を考える必要はない。

このように D'' 層がおもに MgSiO₃ ポストペロブスカイト相から成っていると考えれば、これまで解釈がついていなかったこれらの地震波速度異常をうまく説明することができる。これまで広く支持を受けていた D'' 層内の化学組成の不均質はもしあるとしてもコアとの境界のごく近傍に限られているだろ

う。高温のコアと接する境界部ではマンツルの部分融解[44] や、固体マンツルと液体金属の化学反応(例えば[45])によって、化学的な分化が進行している可能性がある。これらのプロセスに関してより詳細な物質科学的検討が残されている。

謝 辞

SPring-8 の BL 10 XU で LHDAC 実験のシステムを改良するにあたり、高輝度光科学研究センターの壽榮松宏仁および下村理の両氏、海洋研究開発機構・固体地球統合フロンティアの異好幸氏には大変お世話になりました。また共同実験者である佐多永吉氏と大石泰生氏には図を提供していただくとともに原稿を読んでいただきました。匿名の査読者には有益なコメントを頂きました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: *Science*, **304**, 855 (2004).
- [2] C. Meade, H. K. Mao, J. Hu: *Science*, **268**, 1743 (1995).
- [3] S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Lazor, Y. Cerenius, P. Häggkvist, M. Hanfland, J. Hu: *Science*, **274**, 1357 (1996).
- [4] S.H. Shim, T.S. Duffy, G. Shen: *Science*, **293**, 2437 (2001).
- [5] M.E. Wyssession, T. Lay, J. Revenaugh, Q. Williams, E. Garnero, R. Jeanloz, L. Kellogg: in *The core-mantle boundary region*, eds. M. Gurnis, M.E. Wyssession, E. Knittle, B.A. Buffett (AGU, Washington, D.C., 1998), vol. 28, p. 273.
- [6] I. Sidorin, M. Gurnis, D.V. Helmberger: *Science*, **286**, 1326 (1999).
- [7] T. Watanuki, O. Shimomura, T. Yagi, T. Kondo, M. Isshiki: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 1289 (2001).
- [8] L. Liu: *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 417 (1975).
- [9] E. Ito, Y. Matsui: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **38**, 443 (1978).
- [10] E. Ito, E. Takahashi: *J. Geophys. Res.*, **94**, 10637 (1989).
- [11] E. Knittle, R. Jeanloz: *Science*, **235**, 668 (1987).
- [12] S.E. Kesson, J.D. Fitz Gerald, J.M. Shelly: *Nature*, **393**, 252 (1998).
- [13] G. Fiquet, A. Dewaele, D. Andraut, M. Kunz, T. Le Bihan: *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 21 (2000).
- [14] D. Andraut: *J. Geophys. Res.*, **27**, 21 (2000).
- [15] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins, G.D. Price: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3947 (1993).
- [16] H.K. Mao, G. Shen, R.J. Hemley: *Science*, **278**, 2098 (1997).
- [17] G. Serghiou, A. Zerr, R. Boehler: *Science*, **280**, 2093 (1998).
- [18] T. Uchida, N. Funamori, K. Oguri, Y. Nakamura, T. Yagi: *Rev. High Press. Sci. Tech.*, **5**, 261 (1996).
- [19] S. H. Shim, T. S. Duffy, G. Shen: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **120**, 327 (2000).
- [20] M. Murakami, K. Hirose, S. Ono, Y. Ohishi: *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 10.1029/2002GL016722 (2003).
- [21] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, S.K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, T. LeBihan, G. Shen, J. Hu: *Chem. Phys. Lett.* **333**, 264 (2001).
- [22] 平尾一之, 河村雄行: パソコンによる材料設計 (裳華房, 1994).
- [23] T. Itaka, K. Hirose, K. Kawamura, M. Murakami: *Nature*, **430**, 442 (2004).
- [24] J.H. Levy, J.C. Taylor, P.W. Wilson: *Acta Cryst.*, **B 31**, 880 (1975).
- [25] P.H. Noel, J. Padiou: *Acta Cryst.*, **B 32**, 1593 (1976).
- [26] H. Wada, M. Onoda, H. Nozaki: *J. Solid State Chem.*, **97**, 29 (1992).
- [27] C. Kim, H. Yun, Y. Lee, H. Shin, K. Liou: *J. Solid State Chem.*, **132**, 389 (1997).
- [28] I. Ijjaali, K. Mitchell, F.Q. Huang, J.A. Ibers: *J. Solid State Chem.*, **177**, 257 (2004).
- [29] Von F. Rodi, D. Babel: *Z. Anorg. Allg. Chemie. Bd.*, **336**, 17 (1965).
- [30] C.L. McDaniel, S.J. Schneider: *J. Solid State Chem.*, **4**, 275 (1972).
- [31] M. Mansuetto, P.M. Keane, A. Ibers: *J. Solid State Chem.*, **101**, 257 (1992).
- [32] K. Mitchell, C.L. Haynes, A.D. McFarland, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers: *Inorg. Chem.*, **41**, 1199 (2002).
- [33] K. Mitchell, F.Q. Huang, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.C. Somers, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers: *Inorg. Chem.*, **41**, 4109 (2003).
- [34] K. Mitchell, F.Q. Huang, E.N. Caspi, A.D. McFarland, C.L. Haynes, R.C. Somers, J.D. Jorgensen, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers: *Inorg. Chem.*, **43**, 1089 (2004).
- [35] K. Hirose, K. Kawamura, S. Tateno, N. Sata, Y. Ohishi: *Ame. Mineral.* (submitted).
- [36] J.C. Jamieson, J.N. Fritz, M.H. Manghnani: in *High pressure research in geophysics*, eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani (Center for Academic Publications, Tokyo, 1982), p. 27.
- [37] K. Hirose, T. Komabayashi, M. Murakami, K. Funakoshi: *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 4351 (2001).
- [38] Y. Akahama, H. Kawamura, A. Singh: *J. Appl. Phys.*, **92**, 5892 (2002).
- [39] T. Tsuchiya, R. Caracas, J. Tsuchiya: *Geophys. Res.*

- Lett. (in press).
- [40] T. Lay, Q. Williams, E. Garnero, L. Kellogg, M. Wyssession: in *The core-mantle boundary region*, eds. M. Gurnis, M.E. Wyssession, E. Knittle, B.A. Buffet (AGU, Washington, D.C., 1998), p. 299.
- [41] G. Masters, G. Laske, H. Bolton, A. Dziewonski: in *Earth's deep interior: mineral physics and seismic tomography from the atomic to the global scale*, eds. S. Karato, A.M. Forte, R.C. Liebermann, G. Masters, L. Stixrude (AGU, Washington, D.C., 2000), p. 63.
- [42] S. Karato: *Earth Planets Space*, **50**, 1019 (1998).
- [43] S. Karato, B. Karki: *J. Geophys. Res.*, **106**, 21771 (2001).
- [44] T. Lay, Q. Williams, E. Garnero: *Nature*, **392**, 461 (1998).
- [45] N. Takafuji, K. Hirose, S. Ono, F. Xu, M. Mitome, Y. Bando: *Earth Planet. Sci. Lett.* (in press).
- [46] R.D. Shannon: *Acta Cryst.*, **A 32**, 751 (1976).

[2004 年 6 月 15 日受理]