特集 —— 計算機による高圧物性研究の進展 ——

第一原理計算による地球惑星物理学

Ab Initio Computation Study for Earth and Planetary 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.

[*Ab initio* computation method, density functional theory, elastic wave velocity, lattice thermal conductivity, terapascal phase relation, Earth's lower mantle, planetary core]

1. はじめに

固体電子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[1,2], 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の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, 計算機の進歩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, 我々の研究室で行ってきた地球惑星物質の高圧物性研究と地球惑星内部科学への応用の中から, 最近の研究成果として高温高圧弾性特性及び輸送特性(特に格子熱伝導率)への展開と, テラパスカル領域への拡張について紹介したいと思う。

2. 高温高圧弾性特性

2.1 高圧弾性研究でせまる地球深部の物質構成

惑星内部は一般的に多層構造を形成している。地

球の場合は表面から順に地殻, 上部マントル, マントル遷移層, 下部マントル, 外核, そして内核と大別される (Fig. 1)。これらは基本的には構成物質が重力的に安定化した密度成層である。このような地球の内部構造は, 主に地球内部を伝搬する地震波速度を解析する方法によって明らかにされてきた[3]。大きな地震が起これるとそのエネルギーはすぐには減衰せず, 地球深部を通過して震源からはるかに離れた場所まで伝わり地震計で記録される。地震

Fig. 1. Schematic images of planetary interiors.

波の到達時間（走時）と地球内部での伝搬経路を解析することにより地球内部の不連続面や液体からなる外核が存在することなどが示されてきた。地震波、特に P 波（縦波）や S 波（横波）などの実体波は、いわば固体地球内部を伝搬する弾性波であり、その速度はマントル物質の音速に対応する。従って地震学的観測により、地球深部の弾性特性に関する貴重な情報を得ることができる[3]。

一方、高圧地球科学者は観測結果に対して物質科学的に合理的な解釈を与えることにより、地球深部の現象の本質を理解しようと考えている。例えば主要鉱物の高圧相平衡を解明し、相転移条件と地震波不連続面との対応を調べることににより、不連続面の成因を理解しようという試みがなされてきた。その結果、カンラン石高圧相の分解相転移がマントル遷移層と下部マントルの境界付近の温度圧力条件で生じることが高圧実験により明らかにされ、660 km 地震波不連続面の成因がこの分解相転移であることがわかった[4,5]。また最近には下部マントル主要物質であるケイ酸塩ペロブスカイトの相転移が発見され、マントル最深部で観測され長く謎に包まれていた D'' 地震波不連続面の理解が大きく進展した[6,7]。

これらの研究などによって地球内部、特にマントルの主要な構造的特徴はおおむね解明されるに至り、現在はより詳しい構造や局所構造の理解へと方向性が大きくシフトしている。その一つに下部マントルの化学組成と物質構成の解明がある。層構造の成因がおおむねわかったといっても、それだけでは地球内部のダイナミクスや進化を理解するには十分でない。下部マントルの組成を精密に制約することによって、より具体的なアプローチが可能となる[8]。しかしながら、直接サンプルを入手することが困難な下部マントルの化学組成を知ることは、それほど簡単なことではない。これについて今のところ大きく分けて 2 つの異なる立場からモデルが提唱されている。一つめは、隕石の情報に基づく宇宙化学的なモデルである。地球は約 46 億年前に微惑星と呼ばれる小天体が衝突合体を繰り返して形成されたと考えられている[9]。従って全体で見れば、地球は太陽系形成初期に存在したそのような天体と同様の組成を持っているはずである。そのような天体の組成は、溶融などの化学分化を全く経験していない始原的な隕石である炭素質コンドライトが保持していると考えられている。炭素質コンドライトの化学的な

Table 1. Compositions of some typical rock models.

	MORB	Pyrolite	Chondritic mantle
SiO ₂	50.3	46.1	44.0
Al ₂ O ₃	16.5	4.3	4.0
FeO	8.5	8.2	9.4
MgO	8.3	37.6	38.8
CaO	12.3	3.1	3.8
Na ₂ O	2.6	0.4	—
K ₂ O	0.2	0.03	—
TiO ₂	1.2	0.2	—

性質は現在の太陽ともほぼ同一であり、まとめると Table 1 のようになる[10]。FeO 成分に富むが、このうちの約 7 割以上の鉄は分離して地球の中心核を形成した。

一方、中央海嶺とよばれる海洋底の山脈では中央海嶺玄武岩（MORB）が生成され、海のプレートが誕生している。MORB はマントル最上部が部分溶融して生じると考えられるので、そのプロセスを逆に辿ることによって母岩の化学組成が推定できる。そのようにしてパイロライトと呼ばれる上部マントルの組成モデルが提唱された[11]。パイロライトはマントル捕獲岩であるかんらん岩（レールゾライト）と似た組成を持ち、まとめると Table 1 のようになる。コンドライトに比べやや SiO₂ 成分に乏しく MgO 成分に富むという特徴をもつ[10]。一方、MORB の組成はコンドライトやパイロライトに比べ大きく SiO₂ に富むのが特徴である。地球のマントルは長い目で見れば流動しており、マントル対流と呼ばれる大規模物質循環が存在している。この際、もしマントル全体がマントル対流により混合されていけば、上部と下部マントルはほぼ同じ組成を持つと考えられる。逆に下部マントルがパイロライト組成でないことがわかれば、上部と下部のマントルが別々に対流していることが示唆される。直接下部マントルのサンプルを入手することができない状況では、地震学的地球モデルを再現する岩石を特定することが下部マントルの組成を制約する有力な方法となる。

2.2 高温高圧弾性特性の第一原理計算

固体の音速は 2 次の弾性定数 (c_{ijkl}) から計算することができる。 c_{ijkl} テンソルは、弾性エネルギーをひずみの多項式で表したときの 2 次の係数、或い

は応力をひずみの多項式で表したときの1次の係数（フックの法則）であり，従って

$$c_{ijkl}^T = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \bigg|_T \quad (1)$$

或いは，

$$c_{ijkl}^T = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \bigg|_T \quad (2)$$

から求められる。ここで G はギブスの自由エネルギー， V は体積， ε は格子ひずみ， σ は応力，そして添え字 T は等温条件を示す。我々は先駆的な研究[12,13,14]と同様，もっぱら(1)式に基づくアプローチを用いている。第一原理格子動力学法（FPLD）と準調和近似（QHA）を組み合わせることにより，広い範囲で精度よく結晶の G を P 及び T の関数として計算できるからである[15,16]。これについては解説[17]などを参照いただきたい。またこの際，無限小変形に対する応答を求める必要があるが，実際の数値計算では線形弾性を確認しながら，微小なひずみに対する自由エネルギー（または応力）変化を計算していく。弾性波速度は熱伝導よりずっと高速なので，次に断熱弾性定数への変換を関係式

$$c_{ijkl}^S - c_{ijkl}^T = \frac{VT\lambda_{ij}\lambda_{kl}}{C_V}, \lambda_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_T \quad (3)$$

に基づいて行う[18]。ここで C_V は定積比熱， S はエントロピーである。これを方位平均化して，多結晶等方体の弾性率として断熱体積弾性率（ K_S ）と剛性率（ μ ）が得られる。平均化の方法としては一般的には Hill 平均や Hashin-Strikman 平均が用いられる[19]。多相平均についても同様である。ここまで来るとようやく

$$V_P = \sqrt{\frac{K_S + 3/2\mu}{\rho}}, V_S = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, V_\Phi = \sqrt{\frac{K_S}{\rho}} \quad (4)$$

として，P 波速度，S 波速度そしてバルク音速が任意の温度圧力条件で求められる。

これらのシミュレーションを実際に行うためには，いくら近年性能が向上したとはいえパソコン程度では力不足であり，並列クラスター計算機など数値計算専用の計算機が欠かせない（Fig. 2）。大規模シミュレーションの実行に当たっては，自前である程度計算リソースを用意することにより複数の

Fig. 2. Parallel cluster computer systems installed in Geodynamics Research Center and in Senior Research Fellow Center of Ehime University. Resources with in total about 200 CPU and 3 TB memory are currently available.

学生や研究員が実行時間などを気にせず自由に計算できる環境を整備することと，京コンピュータをはじめとする国のハイパフォーマンスコンピューティングインフラ（いわゆる超大型のスーパーコンピュータ）などより特化した計算環境の活用を積極的に進めることの両方が重要となる。

2.3 下部マントルモデル岩石の弾性特性

このようにして計算した MgO 及び $MgSiO_3$ ペロブスカイトの弾性波速度[20]を Fig. 1 に示す。これらの結果は，過去の計算とおおむね良い一致を示す。特に MgO は Karki らの計算[12]とほとんど一致する結果が得られている。一方ペロブスカイトに関しては，断熱体積弾性率については Tange ら[21]によって実験的に決定した状態方程式から導かれたものと大変調和的である。一方，Wentzcovitch らの計算[13]に比べ，特に S 波速度の約 3000 K 以上の温度依存性が顕著に小さくなった。Tsuchiya and Kawai (2013) では十分な収束性を保証するために，特に k 点サンプリングに関してより厳しい計算条件を課しており，Wentzcovitch らの計算に比べてより信頼性が高いと思われる。

下部マントル圧力では，パイロライトやコンドライトの 90% 以上がこの 2 相で占められる。一方 MORB は SiO_2 や Al_2O_3 に富むので，フェロペリクレーズの代わりにシリカ単独相や Al-rich 相を含むようになる（詳しくは文献[22]などを参照されたい）。また，実際の岩石の弾性特性をモデル化する場合，不純物，特に鉄の固溶効果は無視できない。鉄の固

Fig. 3. Calculated P and S wave velocities of MgO periclase and MgSiO₃ perovskite as a function of pressure at 300, 1000, 2000, 3000, and 4000 K (from top to bottom). Previous results by Karki et al. (1999) for MgO and Wentzcovitch et al. (2004) for Pv are also plotted by dashed lines. Open circles represent the lower mantle values [3]. Modified after Tsuchiya and Kawai (2013) [20].

溶は密度と剛性率に大きく影響することがわかって
いる他、下部マントル圧力下ではスピン転移も生じ
るし、ペロブスカイト中では複数の価数や固溶サイ
トが存在するので、状況は大変複雑である[23]。そ
れらの多くは鉄原子の 3d 軌道が部分占有されてい
ることに起因して生じており、第一原理的にも注意
深い取り扱いが必要となる[24]。我々はこれについ
ても一步一步理解を深めるべく、内部無撞着 LDA
+ *U* 法と格子動力学法を組み合わせた新たな手法
も活用して計算をすすめている[25,26,27]。

Tsuchiya and Kawai (2013) では、ペロブスカイト、
フェロペリクレス以外の相の弾性特性や不純物の固
溶効果もすべて計算して、モデル岩石の P 波速度、
S 波速度を断熱温度勾配[28]に沿って求めた（この
際、ペロブスカイト中の鉄濃度は 5 mol% とした）。
その結果を Fig. 4 に示す。下部マントル深部で若
干のずれも見られるが、パイロライトが V_P , V_S , V_ϕ
すべてに対し PREM と総じて最もよく一致する岩石
モデルであることが分かる。パイロライトと MORB の
速度の差はわずかではあるが、MORB の速度の
PREM との一致は特にバルク音速において明らかに
パイロライトに劣る。また最近提案された、ほぼペ
ロブスカイト単相から成りよりコンドライトに近い
組成を持つペロブスカイトタイトモ

Fig. 4. Elastic wave velocities of model rocks calculated along a mantle adiabat [28]. Thick solid, dashed, and thin solid lines are for pyrolyte, MORB, and perovskite, respectively. Open circles represent the lower mantle values [3]. Modified after Tsuchiya and Kawai (2013) [20].

デル[29]は、PREM の P 波速度やバルク音速を
MORB 以上にうまく再現できない。これらの結果
は、明らかにパイロライトが下部マントルの組成

デルとして適していることを示している。このことから、少なくとも現在の地球では、下部マントルと上部マントルは同様の組成を有していることが示唆される。冒頭でも述べたように、上下部マントル物質はマントル全体にわたる大規模対流によって良く混合した状態にあると結論付けられそうである。しかしこれがもし正しいとすると、マントルは地球の材料物質であるコンドライトに比べ SiO_2 成分に枯渇していることになり、失われた SiO_2 成分がどこに行ったのかという謎が残る。最近の高圧実験によれば熔融鉄への SiO_2 の溶解度はかなり高いらしく [30], 失われた SiO_2 は核に溶け込んだ可能性がある。一方, SiO_2 に大きく富む MORB は, パイロライトと比べて顕著に高速なバルク音速を持つが, S 波速度はパイロライトとはほぼ変わらないか若干遅い。このようなバルク音速と S 波速度の反相関は, 下部マントル中部以深の特徴的な性質の一つである [31]。この反相関の原因として, MORB のような SiO_2 成分に富んだ岩石の破片が下部マントル中部以深に点々と漂っている可能性が考えられる。ところで, マグマオーシャンが固化した直後の地球は高温だったため, 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考えられている。現在のマントルが全体で対流しているとする, 地球史のどこかでマントルの「オーバーターン」が生じ, 対流様式が二層から一層へと遷移しことが示唆される [32,33]。

ペロブスカイト下部マントルモデルを提唱したブリルアン散乱実験 [29] と我々の計算は明らかに相いれない。この不一致の原因を探るため MgSiO_3 ペロブスカイトの S 波速度について我々の計算と実験結果の比較を行った (Fig. 5)。室温では比較的良好に一致しているが高温ではかなりずれてくることがわかる。これは実験の S 波速度の温度依存性が, 我々の P 及び S 波に対する計算結果 ($dV_{P,S}/dT \sim -0.2 \text{ m/K}$) に比べ, 30% 以上も小さいためである。そのような小さな温度依存性は MgO などと比べてもやや不自然に感じられ, 今後の追試実験が望まれる。一方, Tsuchiya and Kawai (2013) の弾性モデリングでは, 鉄とアルミニウムの固溶効果については Tsuchiya and Tsuchiya (2006) の結果を参照している。この計算では鉄含有ケイ酸塩の体積をより精度よく計算できる [27,35] 内部無撞着 LDA + U 法ではなく通常の密度勾配補正 [34] が用いられ, しかも温度効果が考慮さ

Fig. 5. S wave velocities of MgSiO_3 perovskite under high- P , T condition. Solid and dashed lines are our computed values at 300 and 3000 K respectively, while filled and open circles are experimental values at 300 and 2700 K [29].

れていない。固溶効果に対しては結果が大きく変化することはないと予想されるが, 下部マントルの岩石モデルをより精密に最適化するためには, これらについてやはり一度は検証する必要があるだろう。

3. 輸送特性への展開

3.1 地球内部の熱輸送特性

地球は巨大な熱機関である。誕生直後の地球は全体が熔融した火の玉だったが, 徐々に冷却し現在の姿となった。核以外は固化したが, 核は今でも固化の途中である。地球内部のすべての運動は, 内部の熱を外に放出するためのプロセスである。熱の輸送手段として熱伝導に比べて移流速度が高速であれば, たとえ固体であっても固体流動による対流が卓越し, 断熱温度勾配が形成され, 対流セルの上下境界に熱境界層が発達する [10]。地球の場合, リソスフェアと CMB は物質境界であると同時に熱境界層でもある。2章で示した結果から, 上下部マントル境界には有意な熱境界層は存在していない可能性が高い。熱境界層では熱輸送は熱伝導に支配される。これらの結果として, 地球表層からは現在約 45 TW の熱エネルギーが放出されていることがわかっている [10,36]。これは主には核からの熱, マントルの冷却, 放射性元素の壊変エネルギーなどの寄与の和である。しかし地球深部の熱輸送特性は, いまだ良く

制約されていない。例えば、CMB 熱流量はマントル対流の活発さ、ダイナモの活発さ、内核の年齢に影響を及ぼす量であるが、最近のものであっても 5 ~ 15 TW と推定値にはかなり大きな幅がある[37]。この主要な要因の一つに地球深部の熱伝導率がかなり不確定的だという事実がある。

3.2 非調和格子動力学に基づく格子熱伝導率計算

実験測定が困難であるのは言うまでもないが、熱伝導率については第一原理計算法による理論計算も最近までほとんど行われていない。エネルギーや密度などの基本物性と異なり、電子密度から直ぐには計算できないフォノンの散乱現象、特にフォノン緩和時間を求める必要があるためである。特に地球惑星物質については 2009 年から 2010 年にかけて幾つかのグループによって MgO に関する結果が報告されたのが初めてである[38-40]。これらは密度汎関数理論を用いて電子状態を計算していたという点では共通していたが、それぞれ異なるアプローチで格子熱伝導率を計算した。大別すると Tnag と Dong [39] は非調和格子動力学法、de Koker [38] と Stackhouse ら[40] は分子動力学法を用いた。異なる方法でありながら、結果はおおむね一致している。ただこれらの手法で問題なのは、どの場合でも信頼性を検証するためにはかなり大きなスーパーセルを考慮する必要があることである。例えば分子動力学法でフォノン散乱を正しく評価しようと思うと、MgO の場合だと 1000 K 程度でフォノンの平均自由行程が 15 Å 程度と予想されるので、最低でも慣用単位格子の $4 \times 4 \times 4$ 倍のスーパーセル（これは 512 原子を含む）が必要となる。これより小さいセルではフォノンが自らの衝突によって減衰するという奇妙な状況となってしまう。しかも圧力が増すと平均自由行程はどんどん増加するので、MD セルサイズを増加しなければならない。上記の研究ではこの辺りの問題が十分にはチェックされていない。このような方法はより複雑な結晶構造を持つ MgSiO₃ などには適さない。

これに対し非調和格子動力学理論と密度汎関数振動論を組み合わせることにより、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ができる[41-45]。今回、我々はこの方法を初めて MgSiO₃ ペロブスカイトに適用し、その格子熱伝導率を地球下部マントルの温度圧力条件で計算することに成功した[46]。フォノン緩和時間 τ は減衰

関数 Γ と $\Gamma = 1/2\tau$ の関係で結ばれている。非調和格子動力学理論によれば、フォノンモード s の $\mathbf{q}$ 点における Γ は、3 次の非調和性まで考慮する 3 フォノン過程の範囲内では

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mathbf{q},s}(\omega) = & \frac{\pi}{2N_{\mathbf{q}}} \sum_{\mathbf{q}',s'} |V_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'')|^2 \\ & \times [\{1 + n_{\mathbf{q}',s'} + n_{\mathbf{q}'',s''}\} \delta(\omega_{\mathbf{q}',s'} + \omega_{\mathbf{q}'',s''} - \omega) \\ & + 2\{n_{\mathbf{q}',s'} - n_{\mathbf{q}'',s''}\} \delta(\omega_{\mathbf{q}',s'} - \omega_{\mathbf{q}'',s''} - \omega)] \end{aligned} \quad (5)$$

と表される。ここで n はボーズ・アインシュタイン分布関数、 V_3 は 3 次の非調和フォノン結合定数であり、大括弧の中はエネルギー保存と運動量保存の散乱条件で 1 項目はフォノンの生成過程、2 項目は消滅過程を示す[42]。ウムクラップ過程を考えているので、 $\mathbf{q}'' = -\mathbf{q} - \mathbf{q}' + \mathbf{G}$ の関係にある。さらに V_3 は

$$\begin{aligned} V_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = & \sqrt{\hbar/8\omega_{\mathbf{q},s}\omega_{\mathbf{q}',s'}\omega_{\mathbf{q}'',s''}} \\ & \times \sum_{\kappa,\alpha,\kappa',\alpha',\kappa'',\alpha''} \Psi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{\kappa\kappa'\kappa''}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') \\ & \times \frac{e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}, s) e_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}', s') e_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q}'', s'')}{\sqrt{M_{\kappa} M_{\kappa'} M_{\kappa''}}} \\ & \times e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}' + \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}'')} \end{aligned} \quad (6)$$

と表せられる。 e_{α}^{κ} は κ 番目原子の変位の α 成分、 M_{κ} は κ 番目原子の質量である。 $\Psi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{\kappa\kappa'\kappa''}$ は 3 次の非調和動力学テンソルで、我々の方法ではこれを密度汎関数摂動論（及び $2n+1$ の定理）を用いて計算する。Ward らはこのようにして求めた減衰関数を用いて Boltzmann の輸送方程式を直接数値的に解いて、ダイヤモンド、Si や Ge の格子熱伝導率を求めた[43]。得られた結果は実測値と驚くほどよく一致している。彼らはまた、我々が MgSiO₃ ペロブスカイトの格子熱伝導率を計算するために適用した単一緩和時間近似の妥当性についても評価している[44]。この場合、格子熱伝導率 κ は、よく知られる

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{q},s} |\mathbf{v}_{\mathbf{q},s}|^2 c_{\mathbf{q},s} \tau_{\mathbf{q},s} \quad (7)$$

の表式で表せる。 τ の他に必要となる比熱 c とフォノン群速度 $\mathbf{v}$ は、（準）調和近似の範囲内でも十分な精度で評価することができる。

3.3 MgSiO₃ ペロブスカイトの高温高圧熱伝導率

このようにして計算した MgSiO₃ ペロブスカイト

Fig. 6. Lattice thermal conductivity of MgSiO_3 perovskite as a function of pressure at several temperatures. Calculated results are demonstrated by solid curves. Shaded areas represent numerical errors. Modified after Dekura et al. (2013) [46].

の格子熱伝導率を Fig. 6 に示す。横軸を圧力にして幾つかの異なる温度での値を示している。格子熱伝導率は加圧に伴い増加し、よく知られるように温度増加に伴いほぼ $1/T$ 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[46,47, 48]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分子動力学法による結果[49]は、我々の計算結果や実験結果よりも有意に大きい。今回の値を MgO の結果[38–40]と比較すると、ペロプスカイトの熱伝導率は MgO 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ペロプスカイトでは、多くの光学フォノンモードが存在するため減衰チャネルも MgO に比べずっと多くなるからである。実際の地球下部マントルについて論じるには、このように大きく異なる熱伝導率を持つフェロペリクレスを考慮する他、鉄の固溶効果と放射熱伝導の影響を取り入れることが重要となる。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が、ここでは既存の実験値[48,51]を参照することにして、下部マントルの有効熱伝導率を見積もってみた。その結果、地球下部マントルの熱伝導率は、最上部でおよそ $1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、最下部で $4.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と

なった。これらと熱境界層の温度構造モデル[52]を適用すると、CMB 熱流量は約 3–6 TW 程度と見積もられる[46]。この値はダイナモを維持するには十分なエネルギー量で、かつ核内部に多量の放射性熱原を必要としない地球物理学的に受け入れやすい値[53]といえる。ただし、下部マントル最下部ではペロプスカイトからポスト・ペロプスカイトへの相転移が生じている。ポスト・ペロプスカイトはペロプスカ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[49]、今後その値も組み合わせて CMB 熱流量を評価すべきである。

4. テラパスカル極超高压条件下での地球惑星物質の挙動と巨大惑星内部構造

近年、観測技術の進歩により太陽系以外の恒星系においても次々と惑星が発見されている[54]。そのいくつかは地球と同様、岩石質の組成からなり、スーパーアースと呼ばれている。また、ガスや氷を主体とする木星型惑星や天王星型惑星の深部にも、たいいてい岩石成分に富む核が存在することがわかっている (Fig. 1) [9]。一方、最近のレーザーショックなどの次世代実験技術の進展もあり[55]、地球内部圧力を超えた高温高压条件下での地球惑星物質の

振る舞いにも興味が注がれるようになってきた。そのような背景のもと我々は、 SiO_2 の TPa 領域での高圧構造探索を行った。 SiO_2 は、言うまでもなく地球惑星科学のみならず物質科学において広く中心的な物質であり、その高圧相探索は長く高圧物質科学の主要な研究対象であり続けてきた。今日では 100 GPa 以下の相平衡図はほぼ完成されており、268 GPa で合成されたパイライト (FeS_2) 型相が実験的に確認されている SiO_2 の最高圧相である[56]。しかし、それ以上の圧力領域となると、ほとんど研究例がないという状況であった。

我々が行った構造探索では、 AX_2 のストイキオメトリーをもつことと高圧安定相として期待される高密度原子配列をもつことを条件として、全 15 種類の結晶構造を初期構造としてピックアップした。この際、酸化物やフッ化物などのイオン性結晶だけでなく、金属間化合物の構造なども考慮に入れた。分子動力学法などを用いて構造最適化を行った結果、予想に反し Fe_2P 型構造が 640 GPa において安定化するという結果を得た[57]。 Fe_2P 型構造は六方晶(空間群 $P\bar{6}2m$, $Z=3$)に属する。 SiO_2 の場合は、化学式からも明らかに Si が P のサイトに O が Fe のサイトに位置する。Si に対する O 配位数はコチュナイト型構造と同じ 9 配位である。そしてそれら高配位多面体が面や稜を共有して連なることに

より、格子の体積に対し約 80% ときわめて大きな配位多面体充填率 ($\Sigma V_{\text{poly}}/V_{\text{cell}}$) が実現されている。低圧安定相である石英ではたった 6% である。

高圧相転移に伴い配位数が増加すると最近接原子間距離も増加することは、一般的によく知られている[58]。このことは Fe_2P 型構造においてもあてはまる。700 GPa において Si-O 距離は 1.55~1.71 Å であった。驚くべきことに、これは 0 GPa における低温型石英の原子間距離 ~1.6 Å と同程度である。最近接原子間の結合に着目すれば、700 GPa の圧力下においてもほとんど圧縮されていないことになる。格子体積でみると、 Fe_2P 型相は石英の 30% 程度までも圧縮されているのであるが、通常超高压下では、原子間距離の減少に伴いエネルギーギャップが減少し、やがて金属化すると考えられている。しかし、今回の場合、配位数増加によって Si-O 距離はそれほど減少しないため、1 TPa を超えても Fe_2P 型相は絶縁体のままであることがわかった。

密度汎関数摂動論による第一原理格子動力学法と準調和近似を組み合わせて計算した SiO_2 の極超高压高温相平衡図を Fig. 7 に示す。高温下では 0 K では存在しなかったコチュナイト (PbF_2) 型相の安定領域が現れる。土星・天王星・海王星の中心核の P , T 条件[59]はちょうどこのコチュナイト型相の融点に近く、木星の中心核は Fe_2P 型相の融点に

Fig. 7. Calculated extreme P , T phase relationship of SiO_2 . Solid and dashed curves represent solid-solid phase boundaries and melting boundary, respectively. Polyhedra in crystal structures represent SiO_x . Modified after Tsuchiya and Tsuchiya (2011) [57].

近い点は興味深い。Fig. 7 から、木星核やスーパーアースが SiO_2 に富む組成を持てば、それらは Fe_2P 型相に富む中心核やマントルを持つ可能性があることがわかる。

第一原理計算法が予言性に優れているのは確かだが、あくまで数値シミュレーションであるので、実験的な検証は言うまでもなく重要である。しかし、数百 GPa、数千 K の温度圧力条件を実験室で作る出すのは、最近のレーザーショック技術の進展[55]をもってしても依然技術的に困難である。そこでわれわれは SiO_2 の低圧アナログ物質を用いて、この相転移の実験的検証を試みた。第一原理計算によるサーチの結果、 TiO_2 が 150 GPa 程度と DAC で十分に到達可能な転移圧を持つことがわかった。この計算結果に基づいて、SPRING-8 でレーザー加熱 DAC を用いて X 線その場回折実験を行ったところ、約 210 GPa、4000 K で Fe_2P 型相の合成に首尾よく成功し SiO_2 の計算結果を裏付けることができた[60]。また相転移に伴い可視光の透過率が大きく減少することも分かった。このような温度圧力条件での化合物の振る舞いはまだまだほとんど研究されていない。今回の SiO_2 の新たな相転移のような固定観念を覆す相転移の発見などを通じて、TPa 領域での物質の理解が大きく進むものと期待される。

5. 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 年の間に大きく進展した。さらなる計算手法開発により、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。また、格子欠陥の挙動[61,62]や流動特性への応用[63,64]も、今や現実的な研究ターゲットとなりつつある。今回紹介したものを一例として、地球惑星深部研究における第一原理シミュレーションの貢献は、今後ますます増加していくものと考えられる。

謝 辞

本稿を執筆する機会をいただいた編集委員の方々、本稿で紹介した研究をともに行ってくれた学生・共同研究者の皆様にお礼申し上げます。

参考文献

- [1] E. Kaxiras: *Atomic and Electronic structure of solids* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2003).
- [2] R.M. Martin: *Electronic structure* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2004).
- [3] A.M. Dziewonski, D.L. Anderson: *Phys. Earth Planet. Int.*, **25**, 297 (1981).
- [4] L. Liu: *Nature*, **262**, 770 (1976).
- [5] E. Ito, E. Takahashi: *J. Geophys. Res.*, **94**, 10637 (1989).
- [6] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: *Science*, **304**, 855 (2004).
- [7] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**, 241 (2004).
- [8] J.-P. Poirier: *Introduction to the physics of the Earth's interior* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000).
- [9] B.W. Jones: *Discovering the solar systems* (Wiley, West Sussex, 2007).
- [10] D.L. Turcotte, G. Schubert: *Geodynamics* (Cambridge Univ. Press, New York, 2002).
- [11] A.E. Ringwood: *J. Geophys. Res.*, **67**, 857 (1962).
- [12] B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, S. Baroni: *Science*, **286**, 1705 (1999).
- [13] R.M. Wentzcovitch, B.B. Karki, M. Cococcioni, S. de Gironcoli: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 018501 (2004).
- [14] R.M. Wentzcovitch, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 543 (2006).
- [15] T. Tsuchiya: *J. Geophys. Res.*, **108**, 2462 (2003).
- [16] J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, R.M. Wentzcovitch: *J. Geophys. Res.*, **110**, B02204 (2005).
- [17] 土屋卓久: 高圧力の科学と技術, **14**, 61 (2004).
- [18] 高木豊: 固体の熱力学結晶物理学, 有山兼孝, 三宅静雄, 芽誠司, 武藤俊之助, 小谷正雄, 永宮健夫編, (共立出版, 東京, 1958).
- [19] R. Hill: *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, 357 (1963).
- [20] T. Tsuchiya, K. Kawai: in *Physics and Chemistry of the Deep Earth*, ed. S. Karato (Wiley, in press), Chap. 7, pp. 213–243.
- [21] T. Tange, Y. Kuwayama, T. Irifune, K. Funakoshi, Y. Ohishi: *J. Geophys. Res.*, **117**, B06201 (2012).
- [22] T. Irifune, T. Tsuchiya: in *Treatise on Geophysics*, vol. 2 (Elsevier, Amsterdam, 2007), Chap. 3, pp. 33–62.
- [23] J.-F. Lin, T. Tsuchiya: *Phys. Earth Planet. Int.*, **170**, 248 (2008).
- [24] T. Tsuchiya, R.M. Wentzcovitch, C.R.S. da

- Silva, S. de Gironcoli: Phys. Rev. Lett., **96**, 198501 (2006).
- [25] A. Metsue, T. Tsuchiya: Geophys. J. Int., **190**, 310 (2012).
- [26] H. Fukui, T. Tsuchiya, A.Q.R. Baron: J. Geophys. Res., **117**, B12202 (2012).
- [27] T. Tsuchiya, X. Wang: J. Geophys. Res., in press.
- [28] M.J. Brown, T.J. Shankland: Geophys. J. R. Astron. Soc., **66**, 579 (1981).
- [29] M. Murakami, Y. Ohishi, N. Hirao, K. Hirose: Nature, **485**, 90 (2012).
- [30] H. Ozawa, K. Hirose, M. Mitome, Y. Bando, N. Sata, Y. Ohishi: Phys. Chem. Miner., **36**, 355 (2009).
- [31] G. Masters, G. Laske, H. Bolton, A. Dziewonski: in *Earth's Deep Interior: From Mineral Physics and Tomography from Atomic to the Global Scale*, Geophysical Monograph Series, eds. S. Karato, A.M. Forte, R.C. Liebermann, G. Masters, L. Stixrude (Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000), Vol. 117, pp. 63–87.
- [32] D. Breuer, T. Spohn: Nature, **378**, 608 (1995).
- [33] T. Tsuchiya, K. Kawai, S. Maruyama: Geosci. Front., in press.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [35] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: Geophys. Res. Lett., **33**, L12S04 (2006).
- [36] F.D. Stacey, P.M. Davis: *Physics of the Earth* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2008).
- [37] T. Lay, J. Hernlund, B. Buffett: Nat. Geosci., **1**, 25 (2008).
- [38] N. de Koker: Phys. Rev. Lett., **103**, 125902 (2009).
- [39] X. Tang, J. Dong: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **107**, 4539 (2010).
- [40] S. Stackhouse, L. Stixrude, B.B. Karki: Phys. Rev. Lett., **104**, 208501 (2010).
- [41] A. Debernardi, S. Baroni: Solid State Commun., **91**, 813 (1994).
- [42] G. Deinzer, G. Birner, D. Strauch: Phys. Rev. B, **67**, 144304 (2003).
- [43] A. Ward, D.A. Broido, D.A. Stewart, G. Deinzer: Phys. Rev. B, **80**, 125203 (2009).
- [44] A. Ward, D.A. Broido: Phys. Rev. B, **81**, 085205 (2010).
- [45] D.A. Broido, L. Lindsay, A. Ward: Phys. Rev. B, **86**, 115203 (2012).
- [46] H. Dekura, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: Phys. Rev. Lett., **110**, 025904 (2013).
- [47] M. Ohsako, E. Ito: Geophys. Res. Lett., **18**, 239 (1991).
- [48] G.M. Manthilake, N. de Koker, D.J. Frost, C.A. McCammon: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, 17901 (2011).
- [49] K. Ohta, T. Yagi, N. Taketoshi, K. Hirose, T. Komabayashi, T. Baba, Y. Ohishi, J. Hernlund: Earth Planet. Sci. Lett., **349–350**, 109 (2012).
- [50] V. Haigis, M. Salanne, S. Jahn: Earth Planet. Sci. Lett., **355–356**, 102 (2012).
- [51] A.M. Hofmeister: Science, **283**, 1699 (1999).
- [52] K. Kawai, T. Tsuchiya: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **106**, 22119 (2009).
- [53] B.A. Buffett: Geophys. Res. Lett., **29**, 1566 (2002).
- [54] D.D. Sasselov, D. Valencia: Sci. Amer., **303**, 38 (2010).
- [55] R.S. McWilliams, D.K. Spaulding, J.H. Eggert, P.M. Celliers, D.G. Hicks, R.F. Smith, G.W. Collins, R. Jeanloz: Science, **338**, 1330 (2012).
- [56] Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi: Science, **309**, 923 (2005).
- [57] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, 1252 (2011).
- [58] 庄野安彦, 床次正安: 入門結晶化学, 内田老鶴圃 (2002).
- [59] T. Guillot: Science, **286**, 77 (1999).
- [60] H. Dekura, T. Tsuchiya, Y. Kuwayama, J. Tsuchiya: Phys. Rev. Lett., **107**, 045701 (2011).
- [61] B.B. Karki, G. Khanduja: Earth Planet. Sci. Lett., **260**, 201 (2007).
- [62] M.W. Ammann, J.P. Brodholt, J. Wookey, D.P. Dobson: Nature, **465**, 462 (2010).
- [63] P. Cordier, J. Amodeo, P. Carrez: Nature, **481**, 177 (2012).
- [64] A. Metsue, T. Tsuchiya: Proc. Jpn. Acad. Ser. B, **89**, 51 (2013).

[2013 年 1 月 19 日受付, 2013 年 2 月 14 日受理]

© 2013 日本高圧力学会