特集 —— 核—マントルの相互作用と共進化に関する研究の進展 ——

第一原理計算による地球下部マントル鉱物の
格子熱伝導率の研究Study of Lattice Thermal Conductivity of Earth's Lower Mantle Minerals from
First-Principles Calculations

出倉 春彦

Haruhiko DEKURA

In this article, recent progress on our first-principles calculations of lattice thermal conductivities of lower mantle minerals is reviewed. Effective thermal conductivity at the deepest mantle is modeled based on the compositional average. Heat flux from the core to mantle is then quantitatively estimated.

[*first-principles calculation, anharmonic lattice dynamics, lattice thermal conductivity, lower mantle*]

1. はじめに

地球の中心は 360 万気圧 (GPa)・5,000 度超の極限環境であり、中心から地表までの距離 6,400 km において熱流束を生み出している。この結果、地表面における全熱流量は約 46 兆ワット (TW) に達し、いわば地球そのものが巨大な熱機関である。核とマントルの境界 (Core Mantle Boundary, CMB) は、鉄合金を主成分とする核とシリケート成分に富むマントルとを隔てる固体地球の中で最も大きな化学組成境界として知られている。核からマントルへと通過する熱流量は核—マントル相互作用を示す指標の一つであり、マントル対流、外核の地磁気の形成・維持、内核の成長などの地球深部ダイナミクスを理解するうえで有用な知見をあたえる[1]。

CMB 近傍ではマントルの水平方向の流動が卓越し、鉛直方向 (地球の深さ方向) に大きな温度勾配が発達した熱境界層が形成されていると考えられている。熱境界層の内部では主として熱伝導による伝熱機構によりエネルギーが輸送される。マントル岩石の電気的性質は絶縁体であり、絶縁体中の熱伝導は一般に結晶格子の振動によるエネルギーの伝達によって生じる (本稿第 2 章も参照されたい)。この

伝熱機構を格子熱伝導と呼び、これにより輸送されるエネルギー (熱) 流速 (q) は、結晶中の温度勾配 (∇T) に比例する。その比例係数が格子熱伝導率 (κ_{lat}) であり、Fourier の法則によってこれらの関係は $q = -\kappa_{\text{lat}} \nabla T$ と表される。そのため、下部マントル深部の κ_{lat} が分かれば CMB 熱流束 (q_{CMB}) を推定できる。

CMB の直上のおよそ 100–300 km の下部マントル領域では、地震波速度の急峻な増加ならびに横波の地震波の速度が異なる偏光異方性が観測されている[2]。地震波速度のこの異常域は D'' 層と呼ばれている。D'' 層の主要構成鉱物は (Mg, Fe) SiO₃ ブリッジマナイト (Brg) およびその高圧相のポスト・ペロプスカイト (PPv), (Mg, Fe) O フェロペリクレスと考えられている。そのため、これらの鉱物の下部マントル深部温度 (T)・圧力 (P) 条件 ($T > \sim 2,000$ K, $P > \sim 100$ GPa) における κ_{lat} および D'' 層内の温度勾配がわかれば q_{CMB} を制約できる。

マントル鉱物の κ_{lat} の高温高圧下における測定をめざした技術開発がこれまでに国内外で積極的に進められてきた。下部マントルその場条件における κ_{lat} の直接決定は地球深部科学のみならず高温高圧物性物理学としても挑戦的な課題の一つであるが、

実験研究報告例は皆無である。そのため、実験研究に基づく深部マントルの熱伝導率は、実際の地球深部条件よりもはるかに低い P, T 条件で測定された κ_{lat} の地球深部条件への外挿に基づいて議論されている[3-15]。

一方、マントル鉱物の κ_{lat} の決定を目指した理論研究も活発に行われ、この十年間で地球深部マントルの κ_{lat} の理論的な理解が飛躍的に高まった[16-25]。その要因は、近年の計算機の高性能化はもとより、第一原理コンピューターシミュレーション技術に基づく物性計算法の発展によるところが大きい。物性シミュレーションにおける第一原理（または非経験的）計算とは、多数の原子からなる系をその構成要素である電子・原子核の多体系としてとらえ、量子力学の原理に基づき系の量子状態ならびに観測可能な物理量を可能な限り「非経験的に」決定することで物性の高精度決定が可能な手法の総称である。

本稿では、著者が所属する地球深部ダイナミクス研究センターの鉱物物性理論グループがこれまでに実施した密度汎関数理論と呼ばれる手法に立脚した第一原理量子力学計算[26]による下部マントル鉱物の κ_{lat} に関して得られた研究成果を中心に紹介する。

2. 格子熱伝導の理論と非調和格子動力学計算法

前章で述べたとおり、物質中に温度勾配があるときに格子振動によりエネルギーが伝播することを格子熱伝導現象とよび、そのエネルギー輸送効率を示す指標が格子熱伝導率 κ_{lat} であった。本章では、著者が用いている手法である非調和格子動力学法による κ_{lat} の第一原理計算法の概略を述べる。詳細については[22,27]を参照されたい。

格子振動の基準振動モードを量子化し Bose-Einstein 統計に従う準粒子“フォノン”を導入することで格子熱伝導による熱輸送の理論的な見通しが良くなる。格子熱伝導現象が生じている結晶では温度勾配の存在によって熱平衡状態から外れた状態（非平衡状態）になっている。そのため、一定の波数ベクトル $\mathbf{q}$ と分岐 s で指定されるフォノン（対応する固有状態は平面波で表される）のかわりに、固体内の位置 $\mathbf{r}$ のまわりに狭い広がり $|\delta\mathbf{r}|$ をもって局在するフォノンの“塊”（波束）を考える。このようなフォノン波束は、 $\mathbf{q}$ に分布の極大値、そのまわりに小さな広がり $|\delta\mathbf{q}|$ をもつような重みをつけて固有振動を重ね合わせて作られる。 $|\delta\mathbf{q}|$ は $1/|\delta\mathbf{r}|$ 程度

の大きさをもつ。このフォノン波束に対応するフォノンの分布関数 $n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ を導入すると、熱流束 ($\mathbf{Q}$) は

$$\mathbf{Q} = \sum_{\mathbf{q}, s} n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \nabla_{\mathbf{q}} \omega_s(\mathbf{q}) \quad (1)$$

と書ける。ここで $\hbar$ はディラック定数、 $\omega_s(\mathbf{q})$ はフォノン振動数、そして $\nabla_{\mathbf{q}} \omega_s(\mathbf{q})$ はフォノン波束の群速度 $\mathbf{V}_s(\mathbf{q})$ である。一方、現象論的法則である Fourier の熱伝導則は、 T を温度、 $\mathbf{x}$ を空間座標として、 $\mathbf{Q}_{\alpha} = -\sum_{\beta} \kappa_{\alpha\beta} \partial T / \partial x_{\beta}$ と表される（非等方的媒質の格子熱伝導率はテンソル形式になることに注意する。 $\kappa_{\alpha\beta}$ は格子熱伝導率テンソルと呼ばれる。 α, β はデカルト座標系の成分を指定する）。したがって、(1)式の右辺を温度勾配 ∇T について陽に表現できれば、それに Fourier の法則を要請することで $\kappa_{\alpha\beta}$ のフォノン輸送に基づく微視的な表式が得られるだろう。そのためには非平衡定常状態におけるフォノン分布関数 $n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ の詳細な知識が必要となる。非平衡定常状態における $n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ は以下の Peierls-Boltzmann の輸送方程式[28]

$$-\mathbf{V}_s(\mathbf{q}) \cdot \nabla n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r}) + [\partial n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r}) / \partial t]_{\text{scatt}} = 0 \quad (2)$$

にしたがう。ここで t は時間を表す。左辺第一項は温度勾配 ∇T による n_s の拡散を表し、第二項目はフォノン同士の衝突による分布関数の変化を表している。温度勾配が小さいとして $\nabla n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ を ∇T の一次で展開すると $\nabla n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \approx (\partial n_s^0(\mathbf{q}) / \partial T) \nabla T$ とかける。 $n_s^0(\mathbf{q})$ は熱平衡状態におけるフォノン分布関数 (Bose-Einstein 分布関数) である。フォノン衝突項は非線形な積分項を含む複雑な形をしており、これを線形化するため緩和時間近似 (Relaxation Time Approximation, RTA) $[\partial n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r}) / \partial t]_{\text{scatt}} = -(n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r}) - n_s^0(\mathbf{q})) / \tau_s^{\text{RTA}}(\mathbf{q})$ がしばしば用いられる。 $\tau_s^{\text{RTA}}(\mathbf{q})$ は緩和現象を特徴づける緩和時間パラメータであり、フォノン描像ではフォノン散乱による有限のフォノン寿命と考えて差し支えない。これらの近似により輸送方程式の解 $n_s(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ は容易に求まり、それを式(1)に代入し Fourier 則を要請すると、RTA による格子熱伝導率テンソルの表式

$$\kappa_{\alpha\beta}^{\text{RTA}} = \sum_{\mathbf{q}, s} C_s(\mathbf{q}) (V_s(\mathbf{q}))_{\alpha} (V_s(\mathbf{q}))_{\beta} \tau_s^{\text{RTA}}(\mathbf{q}) \quad (3)$$

が得られる。ここで $C_s(\mathbf{q}) = \partial (\hbar \omega_s(\mathbf{q}) n_s^0(\mathbf{q})) / \partial T$ はフォノン比熱を表す。RTA に対する補正は Omini らによる繰返し法などにより可能である

[29]。本稿で示す κ_{lat} は、各結晶の方位がランダムに配向している多結晶体の格子熱伝導率の方位平均値を示しており、単結晶の線熱伝導率 (κ_{aa} , κ_{bb} , κ_{cc}) の算術平均値 $(\kappa_{\text{aa}} + \kappa_{\text{bb}} + \kappa_{\text{cc}})/3$ と調和平均値 $3(1/\kappa_{\text{aa}} + 1/\kappa_{\text{bb}} + 1/\kappa_{\text{cc}})^{-1}$ との平均値

$$\kappa_{\text{lat}} = [(\kappa_{\text{aa}} + \kappa_{\text{bb}} + \kappa_{\text{cc}})/3 + 3(1/\kappa_{\text{aa}} + 1/\kappa_{\text{bb}} + 1/\kappa_{\text{cc}})^{-1}]/2 \quad (4)$$

で与えられる。著者らの MgO の κ_{lat} に対する計算では、線形化された Peierls-Boltzmann 方程式の完全解は RTA に基づく解に比べておよそ 30% 大きくなった[22]。この原因はフォノン-フォノン散乱の性質に起因している。なお、Brg や PPv では RTA への補正は数パーセント程度である[25]。RTA による解の誤差について興味のある読者は[22,30]を参照されたい。

τ は格子系の Hamiltonian においてフォノン-フォノン相互作用を摂動項にとり Fermi の黄金律を利用してフォノン状態の遷移確率から評価が可能である。フォノン-フォノン相互作用の次数の増加に応じて τ の理論的な表式はより複雑となり計算量もそれに伴い増加する。フォノンの多体相互作用のより系統的な取り扱いとしては、相互作用するフォノン系の Green 関数を実無摂動フォノン Green 関数 (フォノン場の固有状態から構築される) により摂動展開し多体フォノン吸収・放出過程を扱う方法がある。この場合、フォノン-フォノン散乱による遷移確率とフォノンエネルギーの変化は、フォノン Green 関数の自己エネルギーの虚部と実部にそれぞれが関係付けられる。興味がある読者は[31,32]を参考にしてほしい。

フォノン振動数 $\omega_s(\mathbf{q})$ 、群速度 $\mathbf{v}_s(\mathbf{q})$ 、比熱 $C_s(\mathbf{q})$ はフォノン分散関係から計算できる。分散関係は、原子間に働く力の調和項を考慮し調和動力学行列を構築し、その固有値問題を解くことで得られる。これは格子動力学法と呼ばれる。一方で、フォノン寿命 τ の決定には上述の調和力にくわえて非調和力を考量し非調和動力学テンソルを計算する必要がある。原子間に働く復元力のうち非調和項も取り扱うため、非調和格子動力学法と呼ばれる。密度汎関数理論に基づく非調和力の第一原理計算法では実空間差分法が主に用いられている。この方法では、平衡位置にある原子を変位させることで系の断熱ポテンシャルエネルギー曲面を構築し、平衡位置 (極小値) 周りのポテンシャルの高次導関数を数値的に

求め調和・非調和力を決定する。手法の計算機上の実装は困難ではなく、必要に応じて高次の非調和テンソルの決定が可能だが、非調和動力学定数のシミュレーションセルサイズ依存性や数値微分のためのグリッド間隔の調整など、動力学テンソルしたがってフォノン寿命 τ の高精度決定のためには計算条件の注意深い選定が必要となる。実空間法以外にも、密度汎関数摂動論 (Density Functional Perturbation Theory, DFPT) に基づく第一原理非調和格子動力学法などが知られているが、高次非調和相互作用の系統的な計算法の実装が容易ではないため研究適用例は極めて限られている[19,33]。近年、三次の非調和動力学テンソルの第一原理計算により得られた κ_{lat} の研究がシリコンやダイヤモンドなど比較的単純な結晶構造をもつ物質を中心に物質・材料科学分野で多数報告されている[34]。計算された κ_{lat} は実験値を非常によく再現しており、それらの物質のフォノン伝導による熱輸送機構の理解を大いに進展させた。しかし、当該手法を Brg や PPv など複雑な結晶構造をもつ地球深部物質へと適用した研究事例は極めて限られており、著者らの研究グループを含めごくわずかである。次章以降では、下部マントルの主要構成鉱物である MgO, Brg, PPv の κ_{lat} の著者らによる第一原理計算の最新の結果を紹介する。

3. 下部マントル鉱物への適用

3.1 MgO の格子熱伝導率

Fig. 1a に MgO の高温高圧下における κ_{lat} を示す。およそ 40 GPa までは著者らによる第一原理非調和格子動力学法を用いた計算値[22]は先行実験・理論研究とおおむね調和的である[16-18,35] (Fig. 1a)。加圧にともない、先行理論研究による計算値は著者らの結果から有意にずれている。CMB 条件 ($P \sim 136$ GPa, $T \sim 4,000$ K) において Tang and Dong [16] の同位体効果を考慮した RTA による計算値は著者らが決定した κ_{lat} と調和的だが、高温高圧条件における κ_{lat} の圧力依存性は全く異なっている。Tang and Dong [16] はフォノン寿命を決定するための非調和力定数を最近接原子についてのみ考慮しており、より長距離間の非調和相互作用を計算に取り入れていない。そのため、彼らの計算ではフォノン寿命したがって κ_{lat} が十分に収束しておらず、圧力依存性に関する上述の相違が生じている可能性が Dekura and Tsuchiya [22] により指摘されている。

Fig. 1. Lattice thermal conductivity (κ_{lat}) of (a) MgO, (b) Brg, and (c) PPv for isotropic aggregate as a function of pressure (P) at 2,000 (light gray), 3,000 (gray), and 4,000 K (black) with computational uncertainties (shaded bands) (modified after Ref.[26]). The experimental values for MgO at 2,000 K (data from Goncharov *et al.* [6]) are also indicated (light gray circles), while no experimental data are available for Brg and PPv in the corresponding P, T range so far.

また、分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法に基づく先行研究値と著者らによる計算結果との間にみられる差は、熱輸送に寄与するフォノンが十分にサンプリングされていない[17], 不十分な MD シミュレーション時間[18]などに起因しているのかもしれない。なお、経験的な原子間ポテンシャルを用いた古典 MD 法(非第一原理計算)による計算値[36]は、これらの第一原理研究報告値から大きくかけ離れている。 κ_{lat} を決定するうえで必要となる

原子間力の非調和性の記述には原子間ポテンシャルの二次以上の高次微分が必要であり、ポテンシャルの一次微分の情報から決定される比熱などの調和熱物性値よりも数値誤差が大きくなる。これが古典 MD 法による研究報告値と第一原理計算値との大きな差が生じている原因かもしれない。

3.2 MgSiO₃ ブリッジマナイト(Brg)の格子熱伝導率

Brg の結晶構造は基本単位格子に 20 原子を含み、わずかに 2 原子しか含まない MgO の結晶構造と比べると複雑である。一般的に、 κ_{lat} の決定のために必要となる非調和格子動力行列のサイズは、計算で考慮する原子数の三乗に比例する。それを反映して、Brg の κ_{lat} の決定のために必要となる計算コストは MgO と比べて高くなる。古典 MD 法による研究[36]の後に、著者らが報告した RTA およびフォノン-フォノン散乱頻度に Klemens 近似[27]を用いた DFPT に基づく第一原理非調和格子動力学法による研究[19]を皮切りとして、第一原理計算値が相次いで報告された[20,21,23,25]。Fig. 1b に、これまでに報告されている Brg の下部マントル条件における κ_{lat} を示す。Tang ら[20]は RTA を用いた第一原理非調和格子動力学に基づいた計算を行い、著者らの研究を含む第一原理非調和格子動力学計算値[19,23,25]ならびに第一原理 MD 計算値[21]よりも非常に小さな圧力依存性を報告した。比熱や熱状態方程式に関しては研究間で概ね良く一致するため、この圧力依存性についての不一致の原因は Tang ら[20]で用いられた非調和相互作用計算のための計算セットアップなどに起因していると考えられる。

CMB 条件($P \sim 136$ GPa, $T \sim 4,000$ K)における κ_{lat} の値は研究間で大きく異なっている。Klemens 近似および RTA を用いた DFPT 計算値[19]と、線形化された Peierls-Boltzmann 方程式(2章 式(2))の完全解[23,25]では、 κ_{lat} が $\sim 4\text{--}5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と見積もられている。一方、Tang らによる RTA にもとづく非調和格子動力学計算値は、先述した小さな圧力依存性のためかなり小さい値 $\sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となっている[20]。また、Stackhouse らによる第一原理非平衡 MD による研究では最も大きな値($\sim 9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)が報告されている[21]。CMB 条件における κ_{lat} の値の違いをもたらす原因は当該 MD 計算でみられた κ_{lat} の弱い温度依存性に起因している[21](Fig. 1b)。彼らはこれを“飽和効果”と呼び、その原因は加温に伴いフォノンの平均自由行程

(L_{ph})が原子間距離程度にまで小さくなるためであると推測した。これは以下の考えに基づいていると思われる。 L_{ph} が加温にともない原子間距離のオーダーまで短くなると、Peierls-Boltzmann 方程式を構築するうえで仮定したフォノン波束が定義できなくなる。その場合、2章で記述した Peierls-Boltzmann によるフォノン伝導の理論が破綻する可能性がある[37]。このことは古くから指摘されており、 L_{ph} はある最小値よりも小さくならないことで加温に伴い κ_{lat} の温度依存性が小さくなり得る[38]。

Stackhouse ら[21]による MD 手法は、非調和格子動力学法とは異なり、フォノン寿命 τ およびフォノン群速度 V を直接決定できず、 $L_{ph} \sim \tau V$ を定量的に見積もることができない。そこで著者らは Stackhouse ら[21]の主張を検証すべく ~ 130 GPa, 4,000 K における Brg の三次までの非調和性を考慮した L_{ph} の熱平均値を直接評価した。その結果、同 P, T 条件において L_{ph} が ~ 70 Å と見積もられたが[25]、この値は Brg の最近接原子間距離 (Si-O, ~ 1.7 Å) よりも十分に大きいため、Stackhouse らによる“飽和効果”は生じないということになる。なお、PPv についても Brg のときと同様の結論が得られた ($L_{ph} \sim 80$ Å)[25]。

一般に、高温になるにつれて三次以上の非調和性があらわれフォノン-フォノン散乱強度はより大きくなることでフォノン寿命はより小さくなり、それに伴い κ_{lat} は三次の非調和性のみを考慮した場合よりもすみやかに減少することが理論的に期待される[39]。それにより Brg (および PPv, MgO) の L_{ph} は三次までの非調和性までを考慮して見積もった上述の値よりも小さくなるだろうが、それが原子間距離のオーダーまで短くなり熱伝導率の“飽和”が生じるには、四次以上の非調和性が三次のそれよりも強い必要があるだろう。一般に非調和相互作用は高次になるにつれて小さくなるため、この要請は直感的には非物理的なものと思われる。フォノン寿命・群速度および κ_{lat} の温度依存性に対する高次のフォノン-フォノン散乱の影響に関する第一原理研究は、現在のところ Si などの単純な構造をもつ物質に限られ発展途上の段階にある[39]。超高温下における Peierls-Boltzmann のフォノン輸送理論の正当性の検証をも踏まえた今後の理論研究の展開が期待される。

3.3 MgSiO₃ ポスト・ペロブスカイト (PPv) の格子熱伝導率

MgO および Brg とは異なり、PPv の κ_{lat} の第一原理計算は著者らによる研究のみ報告されている。第一原理非調和格子動力学法により決定した、PPv の下部マントル深部条件における κ_{lat} を Fig. 1c に示す[25]。PPv の κ_{lat} が Brg より 50% 以上大きくなることがわかった。この増加の原因は、Brg から PPv への相転移に伴いフォノン群速度およびフォノン寿命がともに増加するためである。前者の増加は相転移による密度増加に起因し、後者はフォノン-フォノン散乱のチャンネル数の減少に伴う非調和相互作用強度の低下によるものである。ここで得られた熱伝導率への相転移の効果は、4章で下部マントル最深部の熱伝導率のモデリングの際に考慮される。

経験的ポテンシャルを用いた MD 計算値[36,40]は著者らによる第一原理計算値と $T \sim 2,000$ K で調和的である。しかし、マントル最深部温度 ($T \sim 4,000$ K) 条件に近づくにつれて顕著な差が現れている。3.1 節の MgO の古典 MD による研究例で述べたとおり、一般に格子熱伝導率は原子間ポテンシャルの関数形に極めて敏感である。そのため、モデルポテンシャルを用いたこれらの MD 研究では非調和相互作用を精度良く決定できていない可能性があり、上述の第一原理計算との有意なずれが生じているのかもしれない。

4. CMB 熱流束

4.1 最深部マントルの熱伝導率

1章で述べたとおり、CMB 熱流束 (q_{CMB}) は核とマントルの熱的結合の強さを表す指標の一つであり、 q_{CMB} は Fourier の法則 ($q_{CMB} = -\kappa_{lat} \nabla T$) から計算できる。本節では3章で紹介した下部マントルの主要構成鉱物と考えられる MgO, Br および PPv の κ_{lat} の第一原理計算値[22,25]を用いた q_{CMB} の見積りを紹介する。著者らは、下部マントル最深部の熱伝導率をモデル化するためにパイロライト的な下部マントルの化学組成の多結晶体 (MgSiO₃ Brg または PPv と MgO の体積比が 8 : 2) を想定し、それらの鉱物組成平均値を Hashin-Shtrikman 平均で求めた[25]。このようにして求めた CMB 条件における実効的熱伝導率 (κ_{eff}) は、PPv + MgO 多結晶体で $\kappa_{eff} \sim 12$ W m⁻¹ K⁻¹, Brg + MgO 多結晶体では $\kappa_{eff} \sim 8.5$ W m⁻¹ K⁻¹ となる。PPv + MgO 多結晶体の κ_{eff}

が Brg + MgO 多結晶体のそれよりも $\sim 40\%$ ほど大きくなる要因は 3.3 節で述べた PPv 相転移に伴う κ_{lat} の増加によるものである[25]。相転移による κ_{eff} のこの急峻な増加により、PPv 相転移境界が鉱物相境界であるのみならず熱伝導特性に関しても境界となっていることを示している。

q_{CMB} の計算のためには κ_{eff} にくわえて下部マントル深部の温度構造の情報が必要である。著者らは D'' 不連続面が Brg-PPv 相転移に起因して形成されると仮定し、第一原理計算によって得られた比熱、密度、そして κ_{eff} を用いた一次元熱伝導方程式を設定し、それを解くことで深部マントルの温度構造をモデル化した (Fig. 2)。D'' 層の高温 (hot) 域と低温 (cold) 域の温度勾配はそれぞれ $\nabla T \sim 1.4 \text{ K km}^{-1}$ および $\nabla T \sim 18 \text{ K km}^{-1}$ と求まり、それらに対応する q_{CMB} がそれぞれ、 $q_{\text{hot}} = 23.5 \text{ mW m}^{-2}$ と $q_{\text{cold}} = 204.8 \text{ mW m}^{-2}$ と見積もられた。この結果から、D'' 層の温度勾配 ∇T の不均質性に加えて、PPv 相転移に伴う κ_{eff} の増加により、 q_{CMB} の水平方向の不均質性がより強まることが定量的に理解される[25]。 q_{CMB} の地域依存性は地球磁場の強度変化や内核成長へ影響を及ぼすと考えられている[41]。本研究で得られた第一原理計算値に基づく q_{CMB} の水平不均質性を考慮した核の対流・磁場シミュレーションの実施により、核ダイナミクスのさらなる理解の促進が期待される。

D'' 層の CMB 熱流束の平均値 ($q_{\text{av}} = (q_{\text{cold}} + q_{\text{hot}})/2$)

Fig. 2. Effective lattice thermal conductivity (κ_{eff}) of the lowermost mantle (solid lines) as a function of depth (z) obtained by the composite average of MgSiO₃ Brg or PPv (80 vol%) and MgO (20 vol%) with computational uncertainties (shaded bands) in Earth's lowermost mantle along the model temperature profiles of the hotter and colder regions (dashed lines, right-hand axis) (modified after Ref. [25]). The average temperature profile is also provided (thin solid line).

$\sim 114 \text{ mW m}^{-2}$)を用いると、CMB 熱流量の総量が $\sim 17 \text{ TW}$ と見積もられる[25]。この値は、地球核の熱伝導についての最近の第一原理計算[42,43]および高圧実験[44]によって推定されている CMB 熱流量の推定値 ($\sim 15 \text{ TW}$) と調和的である。この良い一致は核の熱伝導率研究によって推定された外核上部の熱的安定成層の形成の可能性[45]や若い内核年齢 ($< \sim 10$ 億年) [46]を、マントル深部の熱伝導率研究からも支持することになる。しかし、4.3 節で述べるように、不純物 (とくに、鉄) の混入によるフォノン-不純物散乱により下部マントル鉱物の κ_{lat} が低下することが室温実験・理論研究で報告されており、マントル側から見積もられた上述の CMB 熱流量は過大評価されている可能性がある。

4.2 PPv の格子熱伝導率の異方性による CMB 熱流束への影響

D'' 層では対流の境界層のため岩石が大きく変形しており、顕著な地震波速度異方性が検出されている。そこでは水平方向に伝播する横波の地震波速度の大きさ (V_{SH}) が垂直方向に伝播するそれ (V_{SV}) よりも大きい[2]。マントル内部では、高応力場で岩石が転位クリープで塑性変形していると考えられている。塑性変形に伴い PPv 結晶の方位がある向きに揃う結晶方位選択配列 (Crystal Preferred Orientation, CPO) の発達、最下部マントルで観測される速度異方性が生じる機構の一つとして提案されている[47-49]。 V_{SH} および V_{SV} は弾性定数の情報に基づいて決定できる。PPv の弾性定数の第一原理計算によれば、上述の地震波速度異方性を PPv の CPO 形成に基づいて説明するには、PPv 結晶の c 軸方向が CMB に対して垂直な方向に選択配向する必要がある[48,49]。そこで著者らは q_{CMB} に対する PPv 結晶の選択配向による影響を調べるため、PPv の結晶軸 (a , b , c) 方向の熱伝導率 (線熱伝導率 κ_a , κ_b , κ_c) を調べ、それらと選択配向していない場合 (本稿 2 章 式 (4) を参照) の熱伝導率 (κ_{lat}) を比較した。その結果、 c 軸方向に選択配向した場合の線熱伝導率 κ_c と、結晶がランダムに配向している場合の熱伝導率 κ_{lat} との差はわずかであり、 q_{CMB} への PPv 結晶の選択配向による影響は小さいことを明らかにした (Fig. 3)。詳細については Dekura and Tsuchiya[25]を参照されたい。

Fig. 3. Crystallographic axis dependence of lattice thermal conductivity of PPv as a function of temperature (T) at a static pressure of 100 GPa (modified after Ref. [25]). The conductivity for each direction is plotted along the orthorhombic a (κ_a), b (κ_b), and c axes (κ_c). The isotropic average for the polycrystalline aggregate (κ_{lat} , see section 2) is also provided (bold dashed line). The crystal structure is depicted in the inset.

4.3 不純物元素の固溶効果

下部マントル鉱物は鉄とアルミニウムが固溶することが知られている。そのため、より現実的な深部マントルの κ_{lat} を決定するためには、これらの不純物の固溶による κ_{lat} への影響を考慮する必要がある。Brg および MgO の κ_{lat} の鉄固溶にともなう減少が最近の高圧室温実験・理論研究で報告されており [7,9,11–15,24], 下部マントル条件における鉄固溶効果の解明が期待されている。くわえて, Mg-PPv の κ_{lat} への不純物固溶効果についての研究報告例は皆無であり, 最深部マントルの熱輸送特性の制約をめざした今後のさらなる理論・実験研究の発展が望まれる。本稿で紹介した第一原理非調和格子動力学法は不純物が固溶した系への拡張が可能である。現在, 著者らは下部マントル鉱物の深部マントル条件における κ_{lat} への鉄固溶効果を調べるため, 内部無撞着 LSDA + U 法 [53] と呼ばれる手法を組み合わせた第一原理非調和格子動力学シミュレーションを実施している。

5. おわりに

2010 年に学位を取得して後, 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター・土屋卓久教授と着手した地球深部構成鉱物の格子熱伝導率の研究は, 三次までの非調和性を考慮した近似で遷移金属元素を含まないバルク物質を対象とするのなら, 現在では

ルーティーンで決定できる段階に到達した。しかし, 以下の通り地球惑星深部における熱伝導率の高精度決定のためには, 明らかにすべき課題が残っている。4.3 節でも述べた鉄固溶効果の検証, 結晶粒界の存在によるフォノン散乱の影響, 非常に高温になると生じ得る四次以上の非調和性の熱伝導率への影響などである。また, 地球史を通じて形成され地球深部に化学的不均質を引きおこしていると考えられている始原物質の熱伝導率と CMB 熱輸送特性への影響についても今後の研究の進展が望まれる。さらに, 本稿では割愛したが, 最下部マントルでは光子 (フォトン) 輻射による熱伝達 (放射熱伝達) による CMB 熱輸送特性への寄与も指摘されている。放射熱伝導率は加温とともに上昇するため, 深部マントルの熱輸送特性をさらに精密化するうえで考慮すべきであるが, 報告された放射熱伝導率値は実験間で $\sim 0.5 - 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とばらついており不確定性が大きい [50–52]。光輻射による熱輸送を規定するのは, フォトンの吸収・放射過程と輻射スペクトルである。これらは物質の電子構造を強く反映するため, 高温高圧下における光学特性の第一原理研究も今後のさらなる実験研究にくわえて必要となるであろう。これらの理論・実験研究の進展により得られる知見を統合することで, 地球深部ダイナミクスの理解が飛躍的に促進されるだろう。

謝 辞

固体地球科学の研究者なら誰もが知っている PREM すら知らなかった著者が, 愛媛大学で博士研究員になりたての頃から十年間にわたりお世話になっている共同研究者の愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター・土屋 卓久 教授ならびに土屋 旬 准教授のお二方には筆舌に尽くしがたい謝意を表します。本稿の執筆の機会を与えてくださった東京工業大学・太田 健二 准教授にもあわせて深く謝意を表します。同氏は研究テーマも近いことから, これまでに幾度となく研究上の議論をしていただきました。また, 佐津川 貴子 博士ならびに愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター・西 真之 准教授の両名には本稿を執筆するうえで建設的なコメントを多くいただきました。ここに感謝の意を表します。本研究は科学研究費補助金 (新学術領域研究 15H05834) の助成を受け実施したものです。

参考文献

- [1] T. Lay, J. Hernlund, B.A. Buffett: Nat. Geosci., **1**, 25 (2008).
- [2] T. Lay, Q. Williams, E.J. Garnero: Nature, **392**, 461 (1998).
- [3] M. Osako, E. Ito: Geophys. Res. Lett., **18**, 239 (1991).
- [4] T. Katsura: Phys. Earth Planet. Inter., **101**, 73 (1997).
- [5] A.M. Hofmeister: Science, **283**, 1699 (1999).
- [6] A.F. Goncharov, P. Beck, V.V. Struzhkin, B.D. Haugen, S.D. Jacobsen: Phys. Earth Planet. Inter., **174**, 24 (2009).
- [7] G.M. Manthilake, N. de Koker, D.J. Frost, C.A. McCammon: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, 17901 (2011).
- [8] K. Ohta, T. Yagi, N. Taketoshi, K. Hirose, T. Komabayashi, T. Baba, Y. Ohishi, J. Hernlund: Earth Planet. Sci. Lett., **349–350**(C), 109 (2012).
- [9] A.F. Goncharov, S.S. Lobanov, X. Tan, G.T. Hohensee, D.G. Cahill, J.F. Lin, S.M. Thomas, T. Okuchi, N. Tomioka: Phys. Earth Planet. Inter., **247**(C), 11 (2014).
- [10] S. Imada, K. Ohta, T. Yagi, K. Hirose, H. Yoshida, H. Nagahara: Geophys. Res. Lett., **41**, 4542 (2014).
- [11] K. Ohta, T. Yagi, K. Hirose, Y. Ohishi: Earth Planet. Sci. Lett., **465**, 29 (2017).
- [12] W.P. Hsieh, F. Deschamps, T. Okuchi, J.F. Lin: J. Geophys. Res. Solid Earth, **122**, 4900 (2017).
- [13] Y. Okuda, K. Ohta, T. Yagi, R. Sinmyo, T. Wakamatsu, K. Hirose, Y. Ohishi: Earth Planet. Sci. Lett., **474**, 25 (2017).
- [14] W.P. Hsieh, F. Deschamps, T. Okuchi, J.F. Lin: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **115**(16), 4099 (2018).
- [15] Y. Okuda, K. Ohta, R. Sinmyo, K. Hirose, T. Yagi, Y. Ohishi: Earth Planet. Sci. Lett., **520**, 15 (2019).
- [16] X. Tang, J. Dong: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **107**, 4539 (2010).
- [17] N. de Koker: Earth Planet. Sci. Lett., **292**, 392 (2010).
- [18] S. Stackhouse, L. Stixrude, B.B. Karki: Phys. Rev. Lett., **104**, 208501 (2010).
- [19] H. Dekura, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: Phys. Rev. Lett., **110**(2), 025904 (2013).
- [20] X. Tang, M.C. Ntam, J. Dong, E.S.G. Rainey, A. Kavner: Geophys. Res. Lett., **41**, 2746 (2014).
- [21] S. Stackhouse, L. Stixrude, B.B. Karki: Earth Planet. Sci. Lett., **427**, 11 (2015).
- [22] H. Dekura, T. Tsuchiya: Phys. Rev. B, **95**, 184303 (2017).
- [23] N. Ghaderi, D.B. Zhang, H. Zhang, J. Xian, R.M. Wentzcovitch, T. Sun: Sci. Rep., **7**, 5417 (2017).
- [24] Y. Song, K. He, J. Sun, C. Ma, M. Wan, Q. Qang, Q. Chen: Sci. Rep., **9**, 4172, (2019).
- [25] H. Dekura, T. Tsuchiya: Geophys. Res. Lett., **46**, 12919 (2019).
- [26] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, H. Dekura, S. Ritterbex: Annu. Rev. Earth Planet., **48** (2020).
- [27] J.M. Ziman: *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, London, 1960).
- [28] R.E. Peierls: Ann. der Physik, **3**, 1055 (1929).
- [29] M. Omini, A. Sparavigna: Phys. Rev. B, **53**, 9064 (1996).
- [30] A. Ward, D.A. Broido, D.A. Stewart, G. Deinzer: Phys. Rev. B, **80**, 125203 (2009).
- [31] G.K. Horton, A.A. Maradudin, eds.: *Dynamical Properties of Solids: Crystalline solids, fundamentals* (North-Holland, Amsterdam, 1974).
- [32] A.A. Maradudin, A.E. Fein, G.H. Vineyard: Phys. Stat. Solidi B, **2**, 1479 (1962).
- [33] L. Paulatto, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri: Phys. Rev. B, **91**, 054304 (2015).
- [34] L. Lindsay, D.A. Broido, T.L. Reinecke: Phys. Rev. B, **87**, 165201 (2013).
- [35] D.A. Dalton, W. Hsieh, G.T. Bodensee, D.G. Cahill, A.F. Gorchakov: Sci. Rep., **3**, 2400 (2013).
- [36] V. Haigis, M. Salanne, S. Jahn: Earth Planet. Sci. Lett., **355–356**(C), 102 (2012).
- [37] T. Sun, P.B. Allen: Phys. Rev. B, **82**, 224305 (2010).
- [38] M.C. Roufosse, P.G. Klemens: J. Geophys. Res., **79**, 703 (1974).
- [39] T. Feng, L. Lindsay, X. Ruan: Phys. Rev. B, **96**, 161201(R) (2017).
- [40] M.W. Ammann, A.M. Walker, S. Stackhouse, J. Wookey, A.M. Forte, J.P. Brodholt, D.P. Dobson: Earth Planet. Sci. Lett., **390**(C), 175 (2014).
- [41] P. Olson: Geochem. Geophys. Geosyst., **17**, 1935 (2016).
- [42] N. de Koker, G. Steinle-Neumann, V. Vlcek: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **109**, 4070 (2012).
- [43] M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins, D. Alfe: Nature, **485**, 335 (2012).
- [44] K. Ohta, Y. Kuwayama, K. Hirose, K. Shimizu, Y. Ohishi: Nature, **534**, 95 (2016).
- [45] G. Helffrich, S. Kaneshima: Nature, **468**, 807 (2010).
- [46] H. Gomi, K. Ohta, K. Hirose, K.S. Labrosse, R. Caracas: Phys. Earth Planet. Inter., **224**, 88 (2013).
- [47] A.K. McNamara, S.-I. Karato, P.E. van Keken: Earth Planet. Sci. Lett., **191**, 85 (2001).

- [48] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch: *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L14603 (2004).
- [49] R.M. Wentzcovitch, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 543 (2006).
- [50] H. Keppler, L.S. Dubrovinsky, O. Narygina, I. Kantor: *Science*, **322**, 1529 (2008).
- [51] A.F. Goncharov, B.D. Haugen, V.V. Struzhkin, P. Beck, S.D. Jacobsen: *Nature*, **456**, 231 (2008).
- [52] S.S. Lobanov, N. Holtgrewe, J.F. Lin, A.F. Goncharov: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **479**, 43 (2017).
- [53] X. Wang, T. Tsuchiya, A. Hase: *Nat. Geosci.*, **8**, 556 (2015).
- [2020 年 3 月 8 日受付, 2020 年 5 月 27 日受理]
© 2020 日本高圧力学会