

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19740331  
 研究課題名（和文） 下部マントル条件におけるカルシウム珪酸塩ペロブスカイトの第一原理シミュレーション  
 研究課題名（英文） Ab initio investigation on calcium silicate perovskite in the lower mantle condition  
 研究代表者  
 土屋 卓久（TSUCHIYA TAKU）  
 愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授  
 研究者番号：70403863

研究成果の概要：温度一定アルゴリズムを実装した第一原理分子動力学プログラムの開発と並列クラスターシステムの構築をおこない、マントル温度圧力条件下における  $\text{CaSiO}_3$  ペロブスカイトの安定構造と弾性特性のシミュレーションを実行した。その結果、マントル温度圧力条件全域において立方晶が安定となることが分かった。引き続き  $T=0\text{K}$  の静的条件で弾性計算をおこなったところ、過去指摘された大きな剪断弾性特性は現れないことが見出された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	390,000	2,990,000

研究分野：鉱物物理学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地球・惑星内部構造、地殻・マントル物質、第一原理計算

#### 1. 研究開始当初の背景

観測技術の発展により従来比較的均質と考えられていたマントル深部にも様々な不均質構造が存在することが見出され、沈み込むスラブやスーパープルームなど地球内部のグローバル・ダイナミクスと関連付けられてその成因が活発に議論されている。観測結果の岩石鉱物学的な解釈は、地球深部のダイナミクス、ひいては地球の形成進化過程を解明するために重要である。そのためには、

(1)地球深部温度圧力条件下における安定鉱物の同定

(2)安定鉱物の高温高压条件下における状態方程式および密度の決定

(3)安定鉱物の高温高压条件下における弾性特性（地震波速度）の決定

をおこなう必要がある。しかしながら100気圧、3000度にわたるマントル深部条件下における鉱物物性の直接測定は現状では技術的に大変困難であり、化学結合の基本原則から出発する第一原理量子シミュレーションが非常に有効な研究手段である。

地球下部マントルは、主に鉄マグネシウム珪酸塩ペロブスカイト( $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ )およびフェロペリクレーズ( $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ )からなると考えられている。しかしこれまでの研究から、この2種の鉱物だけでは下部マントル全域にわたって観測モデルを完全に再現すること

ができない可能性が指摘されている。カルシウム珪酸塩ペロヴスカイト( $\text{CaSiO}_3$ )は、下部マントルにおけるカルシウムのホスト相であり上記の2相に次いで下部マントル第3の主要構成鉱物と考えられている。過去の計算物理学的研究によれば、 $T=0\text{K}$ においては約70GPa以上において $\text{CaSiO}_3$ の立方ペロヴスカイト相は $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ペロヴスカイトよりも大きな弾性波速度を持つことが報告されている。このことは、地震学モデルの解釈において $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトの考慮が大きな影響を及ぼす可能性を示唆している。しかしながら3000度にわたるマントル深部の温度条件における $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトの安定性や弾性特性の研究は依然不十分であると言える。

## 2. 研究の目的

$\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイト、 $\text{MgSiO}_3$ ガーネットなどの立方晶相は、高温で重要となる原子熱振動や無秩序陽イオン分布などのエントロピー効果により安定化する非調和固体であると考えられている。近年 $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトはほぼ理想的な立方晶ペロヴスカイト(空間群 $\text{Pm}3\text{m}$ )に近い結晶構造を持つが、室温高压下ではわずかに空間群 $\text{I4/mcm}$ を持つ正方晶構造にひずんでいることが指摘された。高温では $\text{SiO}_6$ 八面体の回転振動の励起により、正方相から立方相へ変位型相転移を生じると考えられており、過去の計算物理学的研究では、格子動力学法により立方構造で現れる不安定フォノンモードが決定されたり、回転振動モードの静的ポテンシャル形状に基づき正方-立方相転移温度が近似的に予想されたりした。これによりマントル温度に近い転移温度が報告されたがより精度よく転移温度を求める必要がある。分子動力学法は、調和近似に基づく格子動力学法とは異なり、非調和効果を直接的に考慮することが可能であり、そのため $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトのような非調和固体に対して有効なシミュレーション手法である。しかし結晶動力学の十分な収束を得るためには100原子程度を含む十分大きなサイズのスーパーセルによるシミュレーションが求められ、そのため多くの計算機資源が必要である。本研究の目的は、これらを考慮したうえで、(1) $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトに関し十分な精度の第一原理分子動力学計算を実際に行うことにより、下部マントル温度(2000~3000K)での立方晶相の安定性を定量的に調べる、(2)またそのためのシミュレーション手法の開発をおこなうことである。(3)さらに、これに引き続き下部マントル圧力条件における密度、弾性などの物性解明をおこない、得られた結果に基づいて、下部マントルにおける存在量や存在領域の推定を試みる。

## 3. 研究の方法

量子力学の基本原則から出発する第一原理計算法は、経験パラメータを一切用いないにもかかわらず、様々な物質や化学結合に汎用的に適用可能なことから、特に実験が困難な極端条件下の物性研究において有用な研究手法である。これまでの研究において、地球マントル主要構成鉱物および関連物質の高温高压熱力学特性・相平衡・熱弾性特性に関する第一原理計算を実行、またそのための手法開発をおこなってきた。そして、これら第一原理シミュレーションから得られた鉱物の物性データを最新の地震学的観測結果などと照らし合わせ、地球深部のセルフ・コンシステントな鉱物学モデルの創出を試みている。本研究では、これまで培ってきた独自の計算手法を用い、さらにそれらを発展させて、以下のような $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトのシミュレーションをおこなう。

(1)第一原理定圧分子動力学法による基底状態( $T=0\text{K}$ )の安定構造決定。まず立方晶構造および立方晶から歪んで低対称化した低温安定構造を種々の圧力において決定する。この低温安定構造の $T=0\text{K}$ における圧縮曲線を計算し、常圧体積弾性率、体積弾性率の圧力微分、常圧体積などの状態方程式パラメータを決定する。

(2)第一原理格子動力学計算及び準調和近似による立方晶相、正方晶相の振動特性計算。立方および正方ペロヴスカイト構造に格子動力学法を適用し、振動特性の圧力依存性を調べ、先行研究の結果を検証するとともに、正方-立方転移の原因となる格子振動モードの安定性を特定する。

(3)第一原理定温分子動力学計算による非調和効果の解明と相境界決定。温度制御プログラムを実装した定温分子動力学プログラムを整備する。これを用い80原子を含む十分な大きさのスーパーセルを用いて、(NVE)アンサンブルの下で第一原理分子動力学計算を実行し、構造および応力テンソルの温度依存性を計算する。得られた結果から立方晶構造の不安定性やその温度依存性を解析し、これを種々の圧力で行うことにより、広い温度圧力領域において正方-立方相平衡を精密に決定する。

## 4. 研究成果

(1)速度強制スケーリングアルゴリズムに基づいて温度制御ルーチンを作成し、電子状態計算コードに実装することにより、定温第一原理分子動力学プログラムを作成した。これを用いて、マントル温度圧力条件下における $\text{CaSiO}_3$ ペロヴスカイトの安定構造と弾性特性のシミュレーションを実行した。その結果、基本単位格子の4倍の体積を持つスーパーセ

ルを用いて計算を実行した場合、 $\Gamma$  点のみの電子状態サンプリングによる不十分な収束条件のもとでの計算では、5000K もの高温においても正方晶構造が維持されたが、十分な電子状態の収束が得られる  $2^3$  のメッシュ上での  $k$  点サンプリングをおこなった場合は、1000K でさえも計算誤差範囲内で立方晶構造が安定化することがわかった (図 1)。前者

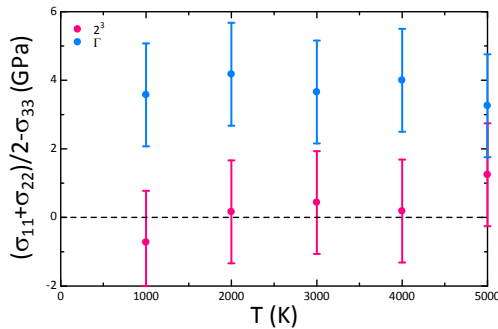


図 1 MD 計算において生じる差応力の  $k$  点サンプリング依存性 ( $V=235.5\text{au}^3/\text{molecule}$ )。

はごく最近報告された海外のグループによる研究と一致しているが、電子状態を十分に収束させたより精密な条件で計算をおこなえば、マントル温度圧力条件全域において立方晶が安定となることが分かった。この際、 $2^3$  メッシュを用いたシミュレーションでは、1 温度体積当たり 5GB 以上のメモリを要したため、本研究において構築した PC クラスタにより分散メモリ処理をおこない実行した。

(2)引き続き、弾性計算をおこなった結果、基本単位格子では許されない構造緩和により、過去指摘されたような大きな剪断弾性が生じなくなることが見出された。これは  $\text{CaSiO}_3$  ペロヴスカイトが下部マントル内部で S 波高速度異常の原因となり得るという先行研究の予測を大きく覆すものであり、むしろ  $\text{CaSiO}_3$  ペロヴスカイトと  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  ペロヴスカイトを弾性特性からのみで見分けることが本質的に困難である可能性を示唆する結果である。今後温度依存性など、より詳細の解明が期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Y. Tange, Y. Nishihara and T. Tsuchiya, Unified analyses for P-V-T equation of state of MgO: A solution for pressure-scale problems in High P-T experiments, *J. Geophys. Res.*, 114, B03208, 2009, 査読有
- ② J. Tsuchiya and T. Tsuchiya,

First-principles investigation of the structural and elastic properties of hydrous wadsleyite under pressure, *J. Geophys. Res.*, 114, B02206, 2009, 査読有

- ③ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Post-perovskite phase equilibria in the  $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, 19160-19164, 2008, 査読有
- ④ J.-F. Lin and T. Tsuchiya, Spin transition of iron in the Earth's lower mantle, *Phys. Earth Planet. Int.*, 170, 248-259, 2008, 査読有
- ⑤ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Elastic properties of phase D ( $\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_6$ ) under pressure, *Phys. Earth Planet. Int.*, 170, 215-220, 2008, 査読有
- ⑥ H. Yusa, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, N. Sata and Y. Ohishi,  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$  type structure in  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Experiments and theoretical confirmation of a new high-pressure polymorph in sesquioxide, *Phys. Rev. B*, 78, 092107, 2008, 査読有
- ⑦ J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, A. Sano and E. Ohtani, First principles prediction of new high pressure phase of  $\text{InOOH}$ , *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 103, 116-120, 2008, 査読有
- ⑧ H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata and Y. Ohishi,  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -type structures in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$  under high pressure, *Phys. Rev. B*, 77, 064107, 2008, 査読有
- ⑨ J. Tsuchiya, T. Tsuchiya and R. M. Wentzcovitch, Vibrational properties of  $\delta\text{-AlOOH}$  under pressure, *Am. Mineral.*, 93, 477-482, 2008, 査読有
- ⑩ T. Tsuchiya, H. Yusa and J. Tsuchiya, Post- $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$  transition and the high pressure-temperature phase diagram of gallia: A first-principles and x-ray diffraction study, *Phys. Rev. B*, 76, 174108, 2007, 査読有
- ⑪ T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, High-pressure-high-temperature phase relations of  $\text{MgGeO}_3$ : First-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 76, 092105, 2007, 査読有
- ⑫ T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Structure and elasticity of  $\text{Cmcm}$   $\text{CaIrO}_3$  and their pressure dependences: Ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, 76, 144119, 2007, 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 土屋卓久, 土屋 旬, Ab initio

- assessment of high-P,T phase equilibria in multi-component mineral systems, 文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト 第3回公開シンポジウム, 2009年3月5日, 岡崎
- ② 石河孝洋, 土屋 旬, 土屋卓久, 高压下結晶構造探索のための新アルゴリズム: Free Energy Surface Trekking, 文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト 第3回公開シンポジウム, 2009年3月5日, 岡崎
- ③ Y. Tange, Y. Nishihara and T. Tsuchiya, Unified analyses for P-V-T equation of state of MgO: A solution for pressure-scale problems in High P-T experiments, AGU Fall Meeting, 2008年12月18日, San Francisco
- ④ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Perovskite and post perovskite phase relation in the MgSiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, AGU Fall Meeting, 2008年12月18日, San Francisco
- ⑤ Y. Usui, T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, First principles study on elastic, thermodynamic and vibrational properties of MgGeO<sub>3</sub> post-perovskite, AGU Fall Meeting, 2008年12月18日, San Francisco
- ⑥ T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Dynamical effects of ionic size fluctuation: Ab initio and numerical simulations study, AGU Fall Meeting, 2008年12月17日, San Francisco
- ⑦ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Perovskite and post perovskite phase relation in the MgSiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, 次世代ナノ情報機能・材料グループ成果報告会, 2008年12月10日, 仙台
- ⑧ T. Tsuchiya, The role of ab-initio computations in Earth structure, Workshop on ab initio calculations in geosciences, 2008年10月23日, Cracow
- ⑨ 土屋卓久, 土屋 旬, 圧力誘起スピン転移の動的性質が弾性特性に与える影響について, 日本セラミクス協会第21回秋季シンポジウム, 2008年9月17日, 小倉
- ⑩ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Effects of hydrogen bond symmetrization on elastic properties of high pressure polymorphs of ice: first principles investigation, 「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」第2回公開シンポジウム, 2008年3月5日, 岡崎
- ⑪ M. Fujibuchi and T. Tsuchiya, Effects of Si on the crystal structure and elastic property of Fe at Earth's inner core pressures, AGU Fall Meeting, 2007年12月12日, San Francisco
- ⑫ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Vibrational and elastic properties of δ-AlOOH and phase D, AGU Fall Meeting, 2007年12月12日, San Francisco
- ⑬ T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Dynamical effect of the spin transition: A numerical simulation study, AGU Fall Meeting, 2007年12月11日, San Francisco
- ⑭ J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, First principles studies of hydrous minerals under high pressure, AGU Fall Meeting, 2007年12月10日, San Francisco
- ⑮ H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata and Y. Ohishi, Post-corundum phases in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: X-ray diffraction experiments and theoretical computations, International Workshop on Synchrotron High-Pressure Mineral Physics and Materials Science, 2007年12月6日, Chicago
- ⑯ 土屋卓久, 下部マントル鉱物における鉄スピン転移の理論モデル, 特定領域研究「スタグナントスラブ」第3回研究シンポジウム, 2007年11月4日, 松山
- ⑰ T. Tsuchiya, C. da Silva, R. M. Wentzcovitch and S. de Gironcoli, High-to-low spin transition in magnesiowustite under pressure, 「次世代ナノ情報機能・材料」成果報告会, 2007年7月13日, 東京
- ⑱ T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Ab initio modeling of seismic velocity structure of deep mantle, IUGG, 2007年7月6日, Perugia
- ⑲ M. Fujibuchi and T. Tsuchiya, Effects of Si on the crystal structure and elastic property of Fe at Earth's inner core pressures, IUGG, 2007年7月2日, Perugia
- ⑳ T. Tsuchiya, J. Tsuchiya and T. Terawaki, Ab initio modeling of iron partitioning and acoustic velocities of the lower mantle phases, 7th High Pressure Mineral Physics Seminar, 2007年5月11日, 松島

[図書] (計3件)

- ① R. M. Wentzcovitch, K. Umemoto, T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Thermodynamic properties and

stability field of  $\text{MgSiO}_3$  post-perovskite, Post-Perovskite: The Last Mantle Phase Transition (AGU Geophysical Monograph Series 174, 2007) pp. 79-97.

- ② T. Irifune and T. Tsuchiya, Phase transitions and mineralogy of the lower mantle, Treatise on Geophysics, vol. 2 (ed. D. Price, Elsevier, 2007) pp. 33-62.
- ③ T. Tsuchiya, J. Tsuchiya and R. M. Wentzcovitch, Post-perovskite  $\text{MgSiO}_3$  investigated by first principles, Superplumes: Beyond Plate Tectonics (eds. D.A. Yuen, S. Maruyama, S. Karato, B.F. Windley, Springer, Dordrecht, 2007) pp. 83-103.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/~grc/news77.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

土屋 卓久 (TSUCHIYA TAKU)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授

研究者番号：70403863