

機関番号：16301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21740379

研究課題名（和文） 第一原理シミュレーションによるカルシウム珪酸塩ペロヴスカイトの高温高压弾性研究

研究課題名（英文） Ab initio investigations on the high-pressure and temperature elasticity of calcium silicate perovskite

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（和文）：CaSiO₃ペロヴスカイトは下部マントルの主要構成鉱物の一つであり、地球深部の構造や物質構成を解明する上で、その性質を詳しく理解することが重要である。本研究では定温第一原理分子動力学法に基づき、80原子からなる大規模計算セルに対し十分に密なk点サンプリングを適用して電子状態の計算精度を注意深く確認したうえでシミュレーションを実行した。その結果、従来の計算に比べ、剛性率が最大約39%、弾性波速度、特にS波速度が最大約22%遅いことがわかった。得られた結果を用いて多相系弾性特性をモデル化したところ、CaSiO₃ペロヴスカイトを多量に含む玄武岩質岩石の弾性波速度が、従来なされていた見積もりよりも大きく低下することが明らかとなった。これらの結果から、温度不均質では説明が困難であった下部マントルにおいて観測される特徴的な弱いS波低速度異常やS波速度と体積弾性波速度の逆相関が、沈み込んだ海洋地殻による化学不均質により説明できるという重要な知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：CaSiO₃ perovskite is one of major lower mantle constituent minerals, and it is important to understand its physical properties to clarify the Earth's deep structure and chemistry in detail. In this study, constant-temperature ab initio molecular dynamics simulations were performed with careful attention to the numerical accuracy for an 80-atoms supercell with applying a fine k-points sampling mesh. Results clarified that CaSiO₃ perovskite has at most 39% smaller in shear modulus, and thus at most 22% slower in shear velocity, than those reported in previous studies. Seismic velocities of typical mantle rocks modeled based on the obtained results indicated that the basaltic rock containing many CaSiO₃ perovskite has the velocity substantially slower than previous estimations. It was found from these results that typical properties observed in the lower mantle such as the weak S-velocity anomaly and the anticorrelation between S and bulk velocities can be reconciled by chemical heterogeneity produced by subducted oceanic slabs not by lateral temperature heterogeneity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,800,000	540,000	2,340,000
22年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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ブ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るようになった。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相の解明

(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

を行う必要がある。しかしながら 100 万気圧、3000 度にわたるマントル深部条件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となる。

地球下部マントルは、主に鉄マグネシウム珪酸塩ペロヴスカイト((Mg,Fe)SiO₃)およびフェロペリクレス((Mg,Fe)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(CaSiO₃)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=0K においては約 70GPa 以上において CaSiO₃ の立方ペロヴスカイト相は(Mg,Fe)SiO₃ ペロヴスカイトよりもはるかに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 CaSiO₃ 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 CaSiO₃ ペロヴスカイトの弾性特性の研究は依然十分ではない。

また近年 CaSiO₃ 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 Pm3m)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 I4/mcm を持つ正方晶の結晶構造にひずんでいることが指摘された。しかし地球内部のような高温では SiO₆ 八面体の回転振動の非調和効果により、正方相から立方

相へ変位型相転移が生じると考えられ、格子動力学法などによりマントル温度に近い転移温度が報告された。この相転移はわずかな結晶構造の変化を伴う 2 次転移であるため、転移温度を実験的に制約することは本質的に困難であり、また理論的にも信頼できる結果を得るには高精度のシミュレーションを行う必要がある。そこで我々はより精度よく転移温度を求めるため、100 原子程度を含む十分大きなサイズのスーパーセルを用いて電子状態の収束性に十分な注意を払いながら第一原理定温分子動力学法を実行し、地球下部マントル全域の圧力領域において相転移温度が約 1000K となることを明らかにした。この結果、約 2000K~2500K の温度を持つ下部マントル内部での安定結晶構造は、立方晶ペロヴスカイト構造であることを解明した。このようにして下部マントルの温度圧力条件における安定結晶構造や密度が決定できたので、次の段階としてその弾性特性を研究する準備が整った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上記の研究背景を考慮したうえで、(1)CaSiO₃ ペロヴスカイトの高温高压弾性特性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)での弾性波速度を定量的に求める、(2)またそのためのシミュレーション手法の開発を行うことである。(3)さらに、得られた結果に基づき下部マントルにおける CaSiO₃ ペロヴスカイトの存在量や存在分布を推定することである。

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きた。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、以下のようにして CaSiO₃ ペロヴスカイト

のシミュレーションを行った。

第一原理定温分子動力学法により弾性定数テンソルの温度圧力依存性を、広い温度圧力範囲において高精度で決定した。この際、弾性定数テンソルはこれまでの我々の研究と同様、安定な立方ペロブスカイト構造に微小 ($\pm 1\%$) な歪みを加え、生じる応力からフックの法則に基づいて算出した。立方晶結晶の場合、弾性定数テンソルの独立な成分は、 C_{11} , C_{12} , C_{44} の3個だけであるが、これらを精度良く求めるには、セルの原子数や電子状態の収束性に対して十分な注意を払う必要がある。計算条件を吟味した結果、80原子のスーパーセル (立方ペロブスカイト単位格子の $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$)、に対して $2 \times 2 \times 2$ のグリッド上で k 点サンプリングを適用すれば十分であることがわかった。また分子動力学計算から十分な平均量を得るために、各温度、圧力、歪みに対し、毎回合計 2500 ステップ (1 ステップ = 1 フェムト秒) の計算を行った。また電子状態の計算は擬ポテンシャルと平面波基底を組み合わせて行った。

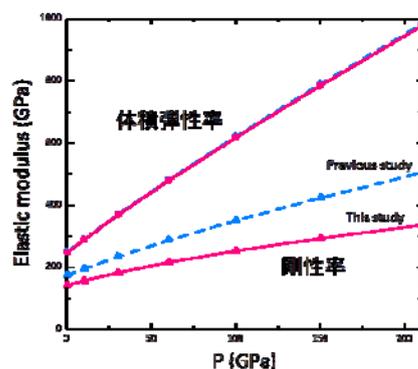
4. 研究成果

(1) 速度スケージングアルゴリズムに基づいて温度を制御するルーチンを作成し、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 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、80原子を含むスーパーセルを用いて計算を実行した場合、 Γ 点のみの電子状態サンプリングでは十分な収束が得られず、5000K の高温においても正方晶構造が維持されたが、 $2 \times 2 \times 2$ のグリッド上で k 点サンプリングをおこなった場合は、電子状態や原子間力の十分な収束が得られ 1000K でさえも計算誤差範囲内で立方晶構造が安定化した。前者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、 $2 \times 2 \times 2$ グリッドを用いたシミュレーションでは、1回のシミュレーションに 6GB 以上のメモリを要したため、本研究において高速並列 PC クラスタを導入した。これにより約 1~2 か月で、1 シミュレーションを実行することが可能となった。

(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が 80 原子のスーパーセルにおいては実現される構造緩和により、過去指摘された非常識的に大きな剪断弾性率が現れなくなることが見出された。これにより CaSiO_3 ペロブスカイトの剛性率は従来の見積もりよりも最大約 39% も小さい

ことがわかった (図)。またその結果、弾性波速度、特に S 波速度は従来の見積もりに比べ、最大約 22% 遅くなることがわかった。

(3) これらの得られた結果を適用して多相多成分系である主要岩石の弾性特性を定量的にモデル化したところ、 CaSiO_3 ペロブスカイトを多量に含む玄武岩質岩石の弾性波速度が、従来なされていた見積もりよりも大きく低下することが明らかとなった。これらの結果から、温度不均質では説明が困難であった下部マントルにおいて観測される特徴的な弱い S 波低速度異常や S 波速度と体積弾性波速度の逆相関が、沈み込んだ海洋地殻による化学不均質により説明できるという重要な知見が得られた。



図：本研究において決定された CaSiO_3 ペロブスカイトの弾性特性

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 6 件)

- ① T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, Prediction of a hexagonal SiO_2 phase affecting stabilities of MgSiO_3 and CaSiO_3 at multimegabar pressures. *PNAS* **108**, 1252-1255, 2011.
- ② Y. Usui and T. Tsuchiya, Ab initio two-phase molecular dynamics on the melting curve of SiO_2 . *J. Earth Sci.* **21**, 801-810, 2010.
- ③ K. Kawai and T. Tsuchiya, Ab initio investigation of high-pressure phase relation and elasticity in the $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ system. *Geophys. Res. Lett.* **37**, L17302, 2010.
- ④ Y. Usui, J. Tsuchiya and T. Tsuchiya, Elastic, vibrational and thermodynamic properties of MgGeO_3 postperovskite investigated by first principles simulation. *J. Geophys. Res.* **115**, B03201, 2010.
- ⑤ K. Kawai and T. Tsuchiya, Temperature profile in the lowermost mantle from seismological and mineral physics joint modeling. *PNAS* **106**, 22119-22123, 2009.
- ⑥ K. Kawai, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya and S.

Maruyama, Lost primordial continents.
Gondwana Res. **16**, 581-586, 2009.

[学会発表] (計 9 件)

- ① T. Tsuchiya, Multimegabar phase relations of Earth and planetary materials. 3rd Japan-France Workshop and School on High Energy Density Science, Les Houches, France, 2011 年 1 月 10 日.
- ② T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, A novel dense phase of silica initiating silicates breakdown in giant terrestrial planets. American Geophysical Union, Fall Meeting, San Francisco, USA, 2010 年 12 月 15 日.
- ③ T. Tsuchiya, Ab initio modeling of the deep mantle heterogeneity. 2nd TANDEM workshop, Wuhan, China, 2010 年 11 月 5 日.
- ④ T. Tsuchiya, K. Kawai, Ab initio modeling of thermal chemical properties of the core-mantle boundary region. SEDI 2010, Santa Barbara, USA, 2010 年 7 月 21 日.
- ⑤ K. Kawai, T. Tsuchiya, Temperature profile in the lowermost mantle from seismological and mineral physics joint modeling. American Geophysical Union, Western Pacific Geophysics Meeting, Taipei, Taiwan, 2010 年 6 月 22 日.
- ⑥ T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, A new dense phase of silica initiating silicates breakdown in giant terrestrial planets. American Geophysical Union, Western Pacific Geophysics Meeting, Taipei, Taiwan, 2010 年 6 月 21 日.
- ⑦ J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, Ab initio assessment of high-P,T postperovskite phase equilibria in the MgSiO₃-Al₂O₃ pseudo binary system, American Geophysical Union, Fall Meeting, San Francisco, USA, 2009 年 12 月 15 日.
- ⑧ T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, Ab initio assessment of high-P,T thermodynamics in multi-component mineral systems: Application to postperovskite phase equilibria in the MgSiO₃-Al₂O₃ system, AIRAPT-22 & HPCJ-50 2009, Tokyo, 2009 年 7 月 28 日.
- ⑨ T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, Ab initio assessment of high-P,T thermodynamics in multi-component mineral systems: Application to postperovskite phase equilibria in the MgSiO₃-Al₂O₃ system. 19th Goldschmidt conference, Davos, Switzerland, 2009 年 6 月 24 日.

以上すべて招待講演。

[その他]

ホームページ等

http://www.ehime-u.ac.jp/research/news/detail.html?new_rec=7737

http://www.ehime-u.ac.jp/research/news/detail.html?new_rec=6100

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 : 7 0 4 0 3 8 6 3