

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400516

研究課題名(和文) 第一原理熱力学積分法の開発と高圧含水マグマへの適用

研究課題名(英文) Development of first principles thermodynamic integration method and application to the hydrous phases in the Earth

研究代表者

土屋 旬 (Tsuchiya, Jun)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授

研究者番号：00527608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、第一原理電子分子動力学計算法と熱力学積分法を組み合わせたより効率的かつ高精度な計算手法(第一原理熱力学積分法)を開発し、これまで見積もることが難しかった地球深部条件下における水の自由エネルギーを決定することを目標として研究を行った。結果、定量的な結果を得るためには大規模かつ長時間の計算を必要とすることが判明したため、スーパーコンピューターを用いて計算を行う必要があり、新たにポスト「京」萌芽的課題プロジェクトに参加した。本研究で開発したプログラムを京コンピューター上でコンパイルし動作環境を整えた。

研究成果の概要(英文)：In this project we have developed the new technique based on the thermodynamic integration method and first principles molecular dynamics simulation to determine the Gibbs free energy of hydrous materials, in order to estimate the partition coefficients of hydrogen between mantle phases. Since we found that large scale computation is needed in order to quantitatively estimate the free energy, we have also developed this method that can be conducted on supercomputer.

研究分野：理論鉱物物理

キーワード：熱力学積分 揮発性物質 地球深部

1. 研究開始当初の背景

地球の進化は地球内部に存在するマグマの組成や密度と密接に関係している。しかし純粋なケイ酸塩鉱物は非常に融点が高く、マントル内部温度においてマグマを発生させることはできない。然るに地球内部において活発な火成活動が行われる理由の一つは、鉱物中に含まれる揮発性物質が融点を低下させているためである。特に、鉱物中に含まれる水素は鉱物の融点を大幅に低下されることが知られているため、地球深部に存在する水素がマグマの発生に深く関与していると考えられている。

水素は揮発性元素のなかで最も多く地球に存在する元素であり、島弧火山のような火成活動に大きな影響を与えることが知られており、プレートテクトニクスやマントルの流動特性にも深いかわりがあると議論されている。これは、水素が地球構成物質の相安定関係や融点、粘性率などの物性に重要な変化をもたらすためである。しかし、このような水素の影響について定量的に調べられているのは上部マントルまでの圧力範囲に限られており、より深部、例えばマントル遷移層以深における水素の鉱物の物性に与える効果は未解明な点が多く、それに対応して地球深部の水素の存在度に関してはほとんどわかっていないのが実情である。

2. 研究の目的

このような水素がマントル鉱物に与える影響を全マントル領域で見積もるためには、水素の鉱物間での分配係数を決定することが重要である。そのためには水やマントルに存在する含水相の自由エネルギーを見積もる必要がある。本研究は、第一原理電子分子動力学計算法と熱力学積分法を組み合わせたより効率的かつ高精度な計算手法(第一原理熱力学積分法)を開発し、その手法を用いてこれまで見積もることが難しかった地球深部条件下における水や含水相の自由エネルギーを決定することを目的とする。

3. 研究の方法

熱力学積分法は参照系と現実系の二つの異なる系の間の結合パラメーターを定義し、そのパラメーターを変化させ、参照系と現実系の間で積分することによりふたつの系間のエネルギー差を求めることができる。従来は解析的に自由エネルギーが計算できる理想気体を参照系とし、参照系から経験的パラメーターを含むモデルポテンシャル系、モデルポテンシャル系から第一原理系へと二段階の熱力学積分を行い、自由エネルギーを決定している。本研究は、それを理想気体やアインシュタイン結晶など解析的に自由エネルギーを計算できる系から第一原理系への直接の熱力学積分により効率的かつ精度よく行う。参照系と第一原理系(現実系)の間は原子間に働く力を結合定数でスケールすることにより中間状態を設定できる。参照系と現実系の自由エネルギー差は結合定数

で中間状態のポテンシャルエネルギーを積分(熱力学積分)することにより得られる。自由エネルギーが計算できることにより相平衡、融解、化学ポテンシャルなど自由エネルギーに関連する物理量が得られる。熱力学積分法は数値的厳密手法であるが、積分を行う際の中間状態の離散化により系統誤差が入る。この積分の精度を上げるには、 β の値を細かくとる必要があるが、計算効率との均衡により本研究を行う上で必要な精度を検証する。これまでの予備的計算により、この手法を用いて決定した無水鉱物の融点が過去の理論・実験的研究と非常に調和的な結果を与えることを確認している。今後はこれを含水物質に適用し、手法の改良や精度の検証を行う。

4. 研究成果

本研究は新たな手法開発も含む意欲的かつ挑戦的研究計画であるため、既知の系等において手法の有効性の検証が不可欠である。まずは水と氷の自由エネルギーを決定することを目標とする。高圧高温下において、水は超イオン状態をとる。即ち酸素は結晶状態を維持するが水素は液体のような振る舞いをみせる。そのため、第一原理熱力学積分法を行うには通常固体や液体とは異なる参照状態を考慮する必要があり、新たな方法の開発を行った。結果、定量的な結果を得るためには大規模かつ長時間の計算を必要とすることが判明したため、スーパーコンピュータを用いて計算を行う必要があり、新たにポスト「京」萌芽的課題プロジェクトに参加した。本研究で開発したプログラムを京コンピュータ上でコンパイルし動作環境を整えチューニングを行った。

また、本理論計算の比較対照のために実験データが限られているため、相補的な計算として氷の高圧相の第一原理計算を行った。まず、第一原理2相分子動力学計算により氷の融点の計算も追加して行った。また、氷VII相とX相の弾性定数の圧力依存性を第一原理計算により決定し、国際誌に発表した(Tschiya et al. 2017 J. Chem. Phys.)。付け加えて地球内部へ水を運搬する役割を担うとして重要視されている含水鉱物(H相, Topaz-OH, Superhydrous phase B)の結晶構造や弾性特性に関し理論計算を行い、国際学術雑誌(Tschiya and Mookherjee 2015 Scientific Reports, Mookerjee et al. 2015 Phys. Earth Planet. Inter. Mookerjee and Tschiya 2015 Phys. Earth Planet. Inter.)に報告を行った。これらの第一原理計算の結果と地球深部を伝播する地震波速度の特徴を比較し、地球内部への水の運搬メカニズムや影響について包括的に議論を展開した。またH相と同様の構造をもつ含水鉱物FeOOHが下部マントル領域で新たに構造相転移を起こす結果をまとめ、国際誌(Nishi et al. 2017 Nature 印刷中)に発表した。これらの結果は今後水の自由エネルギーが定量的に決定さ

れた際、含水鉱物の融解曲線を決定するために必要不可欠な情報となる。

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 7 件)

1. Masayuki Nishi, Yasuhiro Kuwayama, Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, The pyrite-type high-pressure form of FeOOH, Nature, 印刷中, 査読有.

2. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, First principles calculation of the elasticity of ice VIII and X. The Journal of Chemical Physics, 146. 14501, 2017, 査読有.
DOI:10.1063/1.4973339.

3. Joshua P Townsend, Jun Tsuchiya, Craig R Bina, Steven D Jacobsen, Water partitioning between bridgmanite and postperovskite in the lower most mantle, Earth and Planetary Science Letters, 454, 20-27, 2016, 査読有.
DOI:10.1016/j.epsl/2016.08.009

4. Mainak Mookherjee, Jun Tsuchiya, Anant Hariharan, Crystal structure, equation of state, and elasticity of hydrous aluminosilicate phase, topaz-OH ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) at high pressures. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 251, 24-35 2015, 査読有.
DOI:10.1016/j.pepi.2015.11.006.

5. Jun Tsuchiya, Mainak Mookherjee, Crystal structure, equation of state and elasticity of phase H (MgSiO_4H_2) at Earth's lower mantle pressures, Scientific Reports, 5, 15534, 2015, 査読有.
DOI:10.1038/srep15534.

6. Joshua P Townsend, Jun Tsuchiya, Craig R Bina, Steven D Jacobsen, First-principles investigation of hydrous post-perovskite, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 244, 42-48, 2015 査読有.
DOI:10.1016/j.pepi.2015.03.010

7. Mainak Mookherjee, Jun Tsuchiya Elasticity of Superhydrous phase B, $\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}(\text{OH})_4$, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 238, 42-50 2015 査読有.
DOI:10.1016/j.pepi.2014.10.010.

[学会発表](計 17 件)

1. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, Masayuki

Nishi and Yasuhiro Kuwayama, High pressure behaviors of FeOOH and Fe-bearing phase H, AGU Fall meeting 2016, 2016年12月14日, Moscone Center, San Francisco CA, USA.

2. Jun Tsuchiya, High pressure transition of FeOOH in the lower mantle, Deep Carbon Observatory Extreme Physics and Chemistry Group 2016 Workshop, 2016年12月11日, Stanford University, Stanford CA, USA.

3. 土屋 旬, 地球深部における揮発性元素循環モデルの構築, ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦 -複合・マルチスケール問題を通じた極限の探求」キックオフミーティング, 2016年9月9日, 東北大学 (宮城県・仙台市).

4. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, First Principles Investigation of the Elasticity of Ice VIII and Ice X, GOLDSMIDT 2016, 2016年06月29日, 横浜パシフィコ (神奈川県・横浜市).

5. Joshua Townsend, Steven Jacobsen, Craig Bina, Jun Tsuchiya, Hydrogen partitioning between postperovskite and bridgmanite, AGU Fall Meeting 2015, 2015年12月16日, Moscone Center, San Francisco CA, USA.

6. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, First principles investigation of Fe and Al bearing phase H, AGU Fall Meeting 2015, 2015年12月15日, Moscone Center, San Francisco CA, USA (招待講演).

7. Masayuki Nishi, Yasuhiro Kuwayama, Jun Tsuchiya, Tetsuo Irifune, The stability of Al, Fe-bearing phase H and a new pyrite-type hydroxide at high pressures, AGU Fall Meeting 2015, 2015年12月15日, Moscone Center, San Francisco CA, USA (招待講演).

8. Anant Hariharan, Mainak Mookherjee, Jun Tsuchiya, Elasticity of Hydrous Aluminosilicate Mineral, Topaz-OH ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) at High Pressures, AGU Fall Meeting 2015, 2015年12月14日, Moscone Center, San Francisco CA, USA.

9. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, Masayuki Nishi, First principles investigation of high pressure phase of AlOOH and FeOOH, Goldschmidt2015, 2015年8月19日, Prague, Czech Republic.

10. Mainak Mookherjee, Jun Tsuchiya, Anant Hariharan, Elasticity of Hydrous Aluminosilicate Mineral - Topaz

($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$), Goldschmidt 2015, 2015年8月19日, Prague, Czech Republic.

11. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, Masayuki Nishi, Mainak Mookherjee, Phase H: A new high pressure phase of dense hydrous magnesium silicates in the lower mantle, AGU Fall Meeting 2014, 2014年12月18日, Moscone Center, San Francisco CA, USA

12. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, Joshua Townsend, Steven Jacobsen, Craig Bina, First principles investigations of hydrous phases at the bottom of the lower mantle, AGU Fall Meeting 2014, 2014年12月16日, Moscone Center, San Francisco CA, USA (招待講演)

13. 土屋 旬, 土屋 卓久, 下部マントルにおける phase H の安定性, 第55回高圧討論会, 2014年11月24日, 徳島大学 (徳島県・徳島市).

14. Jun Tsuchiya, First principles investigation of the stability of phase H in the lower mantle, International Mineralogical Association Meeting, 2014年9月4日, Sandton Convention Center, Sandton, South Africa.

15. Jun Tsuchiya, Phase H: a new high pressure phase of dense hydrous magnesium silicates in the lower mantle, SEDI 2014, 2014年8月8日, 湘南国際村センター(神奈川県・三浦郡) (招待講演)

16. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, First principles prediction of a new high pressure phase of dense hydrous magnesium silicates in the lower mantle, AOGS, 2014年8月1日, ロイトン札幌ホテル (北海道・札幌市)

17. Jun Tsuchiya, Taku Tsuchiya, First principles investigation of the stability of phase H in the lower mantle, AOGS, 2014年7月29日, ロイトン札幌ホテル (北海道・札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋 旬 (TSUCHIYA, Jun)
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授
研究者番号: 00527608

(2) 研究分担者

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

ター・教授

研究者番号: 70403863