

課題名(タイトル):

極限環境での状態変化:物質の理解から惑星深部へ

利用者氏名:梅本幸一郎(1), 李志(1), Nguyen Van Hong (1), 石河孝洋(2), John S. Tse(2), 飯高敏晃(3)

理研における所属研究室名:

- (1) 開拓研究本部、Nori 理論量子物理研究室  
 (2) 創発物性科学研究センター、計算物質科学研究チーム  
 (3) 計算科学研究センター、離散事象シミュレーション研究チーム

### 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

スーパーアースと呼ばれる巨大地球型系外惑星深部では、その圧力と温度は地球内部より遥かに高いと予想される。そのような超高压条件下では、スーパーアースのマントルの主要構成物質である  $\text{MgSiO}_3$  のポストペロブスカイト (PPV) 相が、「ポスト」PPV 転移を起こすことが理論的に予言されている:  $\text{MgSiO}_3 \text{ PPV} \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgSi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{SiO}_2$ 。しかし、実際にスーパーアース内部への応用を考える際には、圧力だけでなく、温度によって引き起こされる相転移も考える必要がある。本研究では、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  の低压アナログ物質候補である I-42d 型  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  について、新奇の相転移である、陽イオン副格子における高温での秩序無秩序転移を第一原理計算によって新たに予言した。

### 2. 具体的な利用内容、計算方法

計算手法は密度汎関数法に基づく第一原理計算である。計算パッケージとして、Quantum-ESPRESSO を用いた。交換相関汎関数は局所密度型を用いた。秩序無秩序転移は、陽イオン副格子についてできるだけ多くの原子配置から計算した比熱のピークの存在によって記述できる。56 原子からなる  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  について、もっともエンタルピーの低い秩序相における原子配置から、順次陽イオンのペアを交換することによって生成していった。そのようにして生成した陽イオン配置についてのエネルギーを第一原理計算で計算し、分配関数と自由エネルギー、比熱を求めた。

### 3. 結果

秩序無秩序転移が起きると、Mg と Ge 原子サイトの区別がつかなくなる。その結果対称性が体心立方格子から体心立方格子に変化し、 $\text{Th}_3\text{P}_4$  型と呼ばれる希土類硫化物の高温

相としてしばしば見られる構造になる。計算した比熱のピーク温度は 200GPa において約 2900K であった。このピーク温度が秩序無秩序転移の転移温度となる。圧力の上昇に伴い、転移温度もなだらかに上昇していく。この結果を新たにポスト PPV 転移の相図に適用し、低温では  $\text{MgGeO}_3$  PPV は秩序相の  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  と  $\text{GeO}_2$  に、高温では無秩序相の  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  と  $\text{GeO}_2$  に、それぞれ分解することを予言した。準調和近似の元で、秩序無秩序転移相境界へのフォノンの影響を調べたところ、それは非常に小さいことがわかった。

### 4. まとめ

第一原理計算によって、 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  における秩序無秩序転移を予言することに成功した。その温度圧力条件は、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压実験でも十分到達可能なものである。 $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  は  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  の低压アナログ物質であることから、秩序無秩序転移は、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  でも同様に起きること、スーパーアース深部でも起きることが期待される。将来、スーパーアースのマントルダイナミクスの数値シミュレーションが実施されるにあたり、本研究の成果は最も基本的な情報になる。

### 5. 今後の計画・展望

$\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  で予言した秩序無秩序転移は、 $\text{MgSi}_2\text{O}_5$  の低压アナログ物質である  $\text{NaMg}_2\text{F}_5$  についても起こることが、その結晶構造から期待される。当然、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  と  $\text{MgSi}_2\text{O}_5$  双方でも秩序無秩序転移が起きるだろう。これらの物質全てについて秩序無秩序転移の相図を決定することが最終的な目標である。現在これらの秩序無秩序転移研究をすでに HOKUSAI BW システムにて開始しており、有望な結果が得られ始めている。

2020年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

【口頭発表】

梅本幸一郎 「第一原理計算による  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  の温度誘起相転移」、第61回高圧討論会、2020年12月、オンライン開催。

Koichiro Umemoto, “*Ab initio* prediction of a temperature-induced phase transition in  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ”, AGU Fall meeting, December 2020, Online.

Koichiro Umemoto, “*Ab initio* prediction of order-disorder transition in  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ”, IUCr High-Pressure Workshop 2021, January 2021, Online.

【その他(著書、プレスリリースなど)】

Koichiro Umemoto and Renata M. Wentzcovitch, “*Ab initio* prediction of an order-disorder transition in  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ : implication for the nature of super-Earth’s mantles”, <https://arxiv.org/abs/2012.08056> (submitted to Proc. Nat. Acad. Sci.).