

プロジェクト名(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. 本プロジェクトの研究の背景、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ツルの主要構成物質である $MgSiO_3$ 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: $MgSiO_3 \text{ PPV} \rightarrow Mg_2SiO_4 + MgSi_2O_5 \rightarrow Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow MgO + SiO_2$ 。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。昨年度、 Mg_2SiO_4 の低圧アナログ物質候補である I-42d 型 Mg_2GeO_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。本研究ではこの秩序無秩序転移が実際に Mg_2SiO_4 でも発生することを予言することに成功した。さらに $MgSi_2O_5$ についても同様な秩序無秩序転移を引き起こすことを示し、相図を得た。

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 Mg_2SiO_4 と 128 原子からなる $MgSi_2O_5$ のスーパーセルについて、もっともエンタルピーの低い秩序相における原子配置(この際、 $MgSi_2O_5$ について新たな最安定構造を得た)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

Mg_2SiO_4 については、秩序無秩序転移が起きると、すべての Mg と Si 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正方格子から体心立方格子に変化し、 Th_3P_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 0.5TPa において約 4000K 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き、2TPa では約 6000K になる。 $MgSi_2O_5$ については、Mg 原子サイトと、2種類ある Si 原子サイトのうち一つが、高温で秩序無秩序転移が起きることにより、区別がつかなくなる。その結果直方系を保ったまま対称性は増え、 UNd_2S_3 型という別の希土類硫化物で見られる構造に変化する。 $MgSi_2O_5$ における秩序無秩序転移温度はほとんど圧力に依存せず、6-7000K 周辺である。

4. まとめ

$MgSi_2O_5$ の低圧アナログ物質候補である $NaMg_2F_5$ についても同様の計算を行い、秩序無秩序転移が 20-60GPa の約 1500K で起きることが予言できた。

5. 今後の計画・展望

第一原理計算によって、 Mg_2SiO_4 および $MgSi_2O_5$ における秩序無秩序転移を予言することに成功した。本研究の結果を数値モデルシミュレーションの研究者に提供して、秩序無秩序転移が実際にスーパーアース深部のマンツルにどのような影響を与えるのか、解明したい。実際のスーパーアースのマンツルでは、さまざまな不純物(Al, Fe, Ca 等)が存在する。この不純物が秩序無秩序転移温度をどう変化させるかを見るのが今後の直近の課題である

2021 年度 利用報告書

2021 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

K. Umemoto and R. M. Wentzcovitch, Order-disorder transition in Mg_2GeO_4 predicted by first principles: Implications for deep interiors of super-Earths, *Phys. Rev. Materials* 5, 093604 (2021)

【口頭発表】

- “Prediction of a temperature-induced phase transition in Mg_2GeO_4 by first principles”, APS March meeting, online, Mar. 2021.
- “First-principles prediction of order-disorder transition in Mg_2GeO_4 ”, JpGU Meeting, online, May 2021.

【ポスター発表】

- “ NaMg_2F_5 における秩序無秩序相転移” 第62回高圧討論会 2021 年 11 月、姫路.
- “Temperature-induced phase transition in post-post-perovskite phases by first principles”, AGU Fall meeting, online, Dec. 2021.

【その他(著書、プレスリリースなど)】

C. Luo, K. Umemoto, and R. M. Wentzcovitch, *Ab initio* investigation of H-bond disordering in δ - AlOOH (submitted).