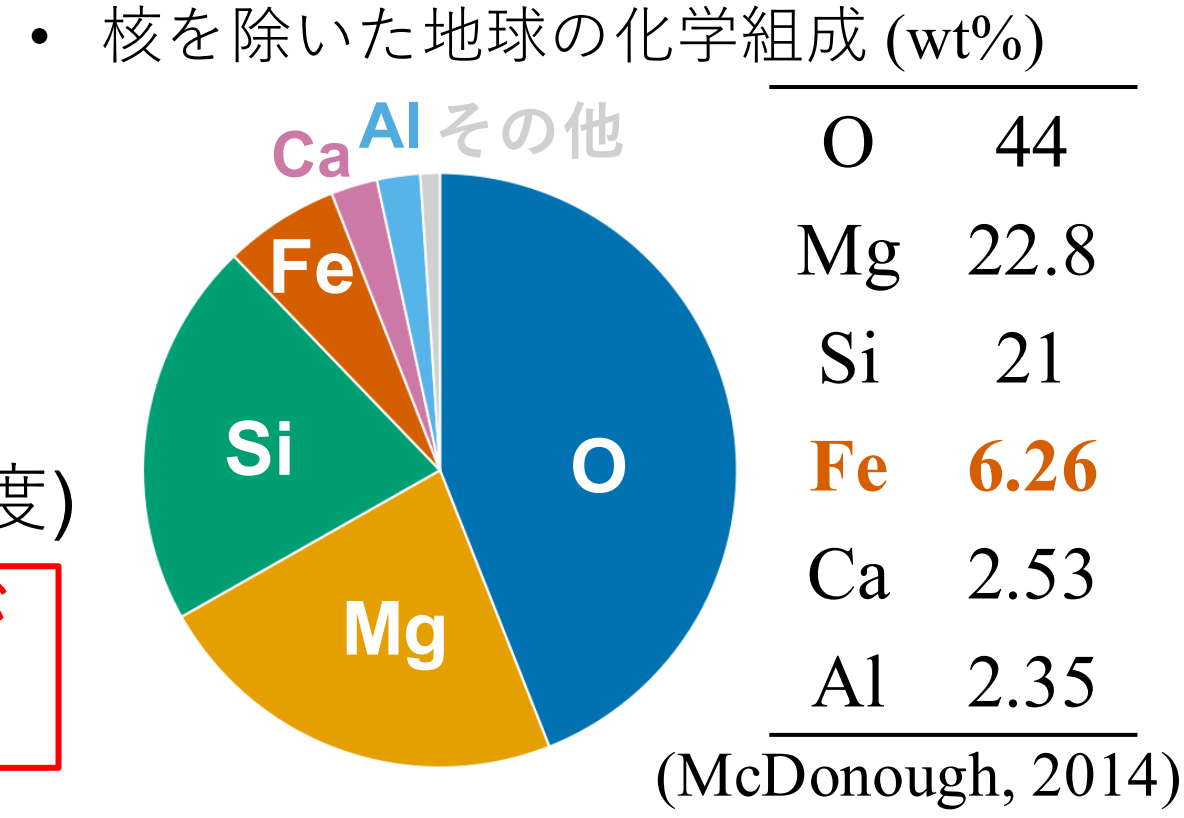


## 研究背景

### ■ 地球におけるFeの化学状態と役割 [1]

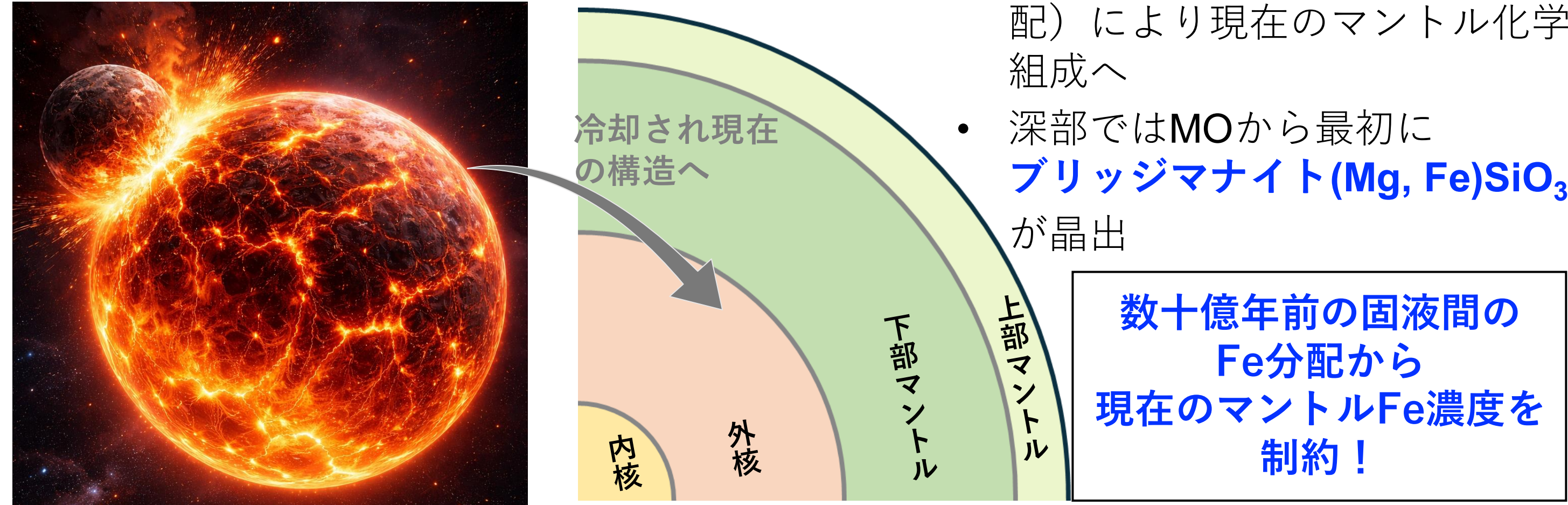
- 主要構成元素であり、原子量が大きい
- Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>など多様な酸化状態で存在
- 鉱物及びメルトの様々な物性に影響 (例: 密度、地震波速度、熱伝導率、電気伝導度)

**地球のどこに、どのような形で、どの程度Feが存在するかを規定することが重要**

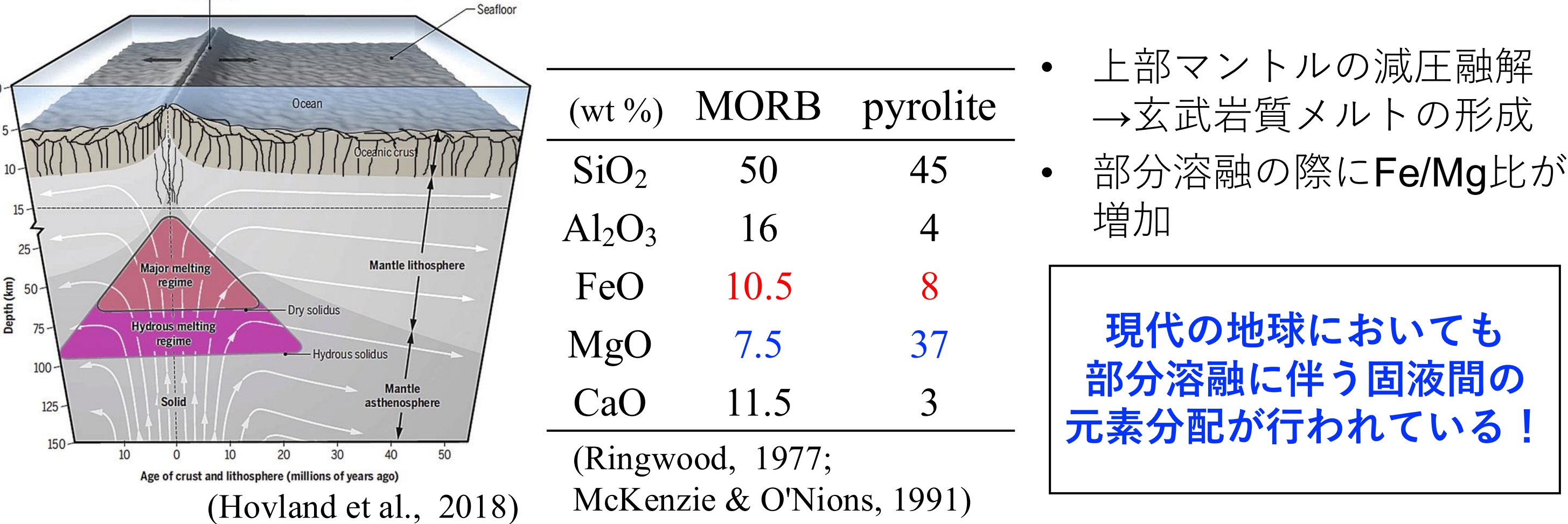


### ■ 地球惑星科学における固液間のFe分配

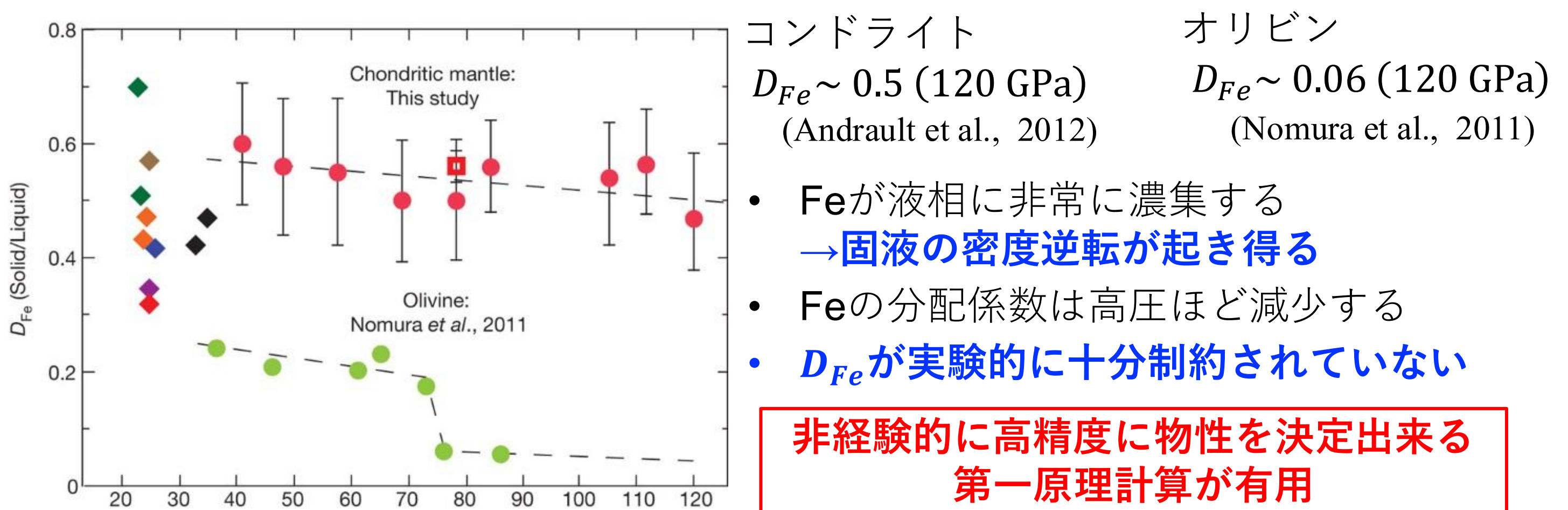
#### ➢ マグマオーシャン (MO) の固結過程 [2, 3]



#### ➢ 上部マントルの部分融解による海洋地殻形成 [4, 5, 6]

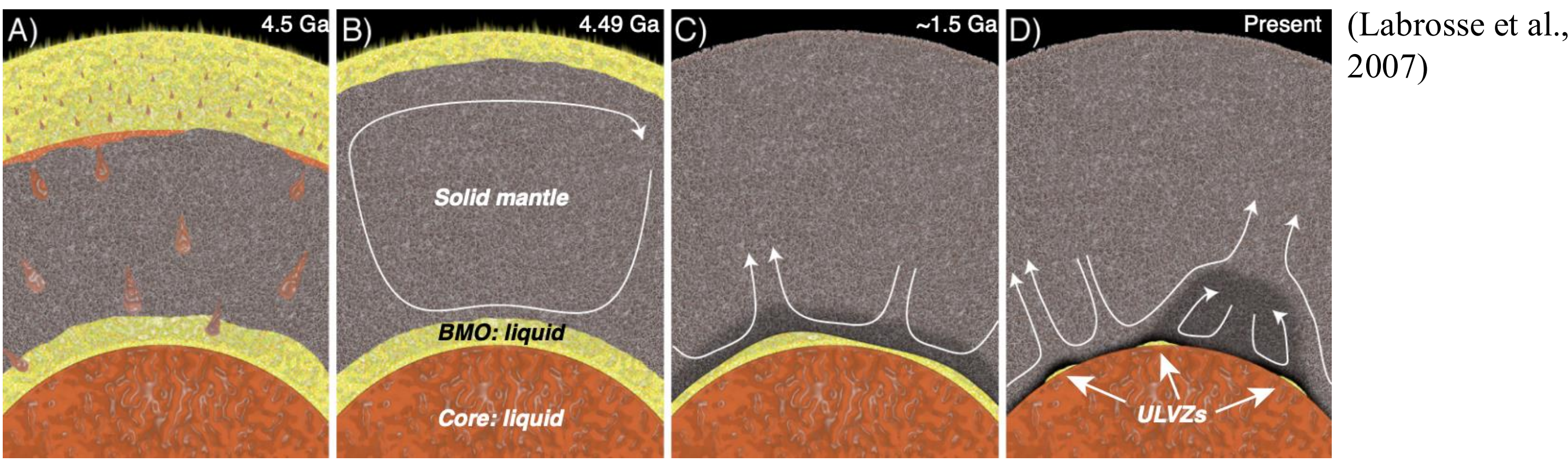


### ■ 高圧実験による固液間のFeの分配 [7, 8]

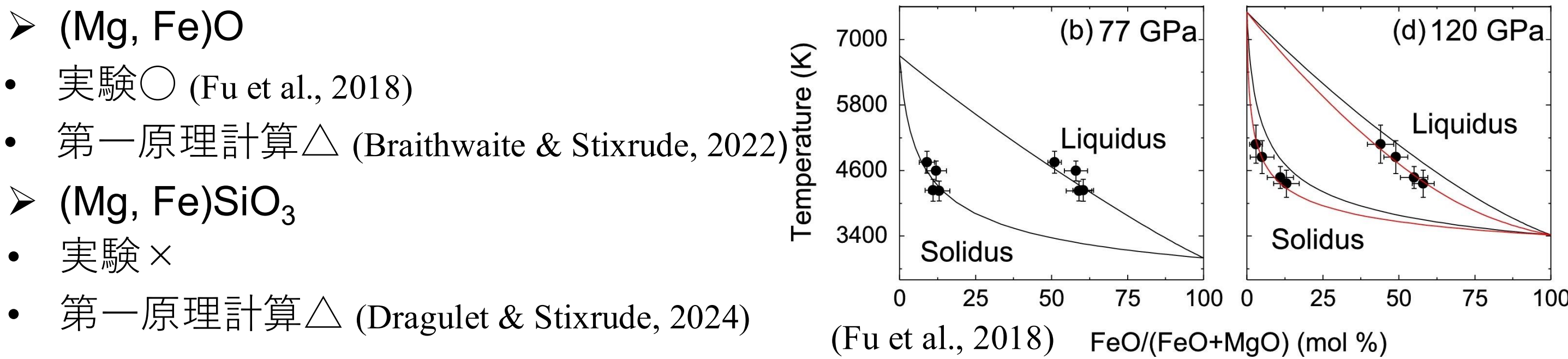


#### ➢ 基底マグマオーシャン [9, 10]

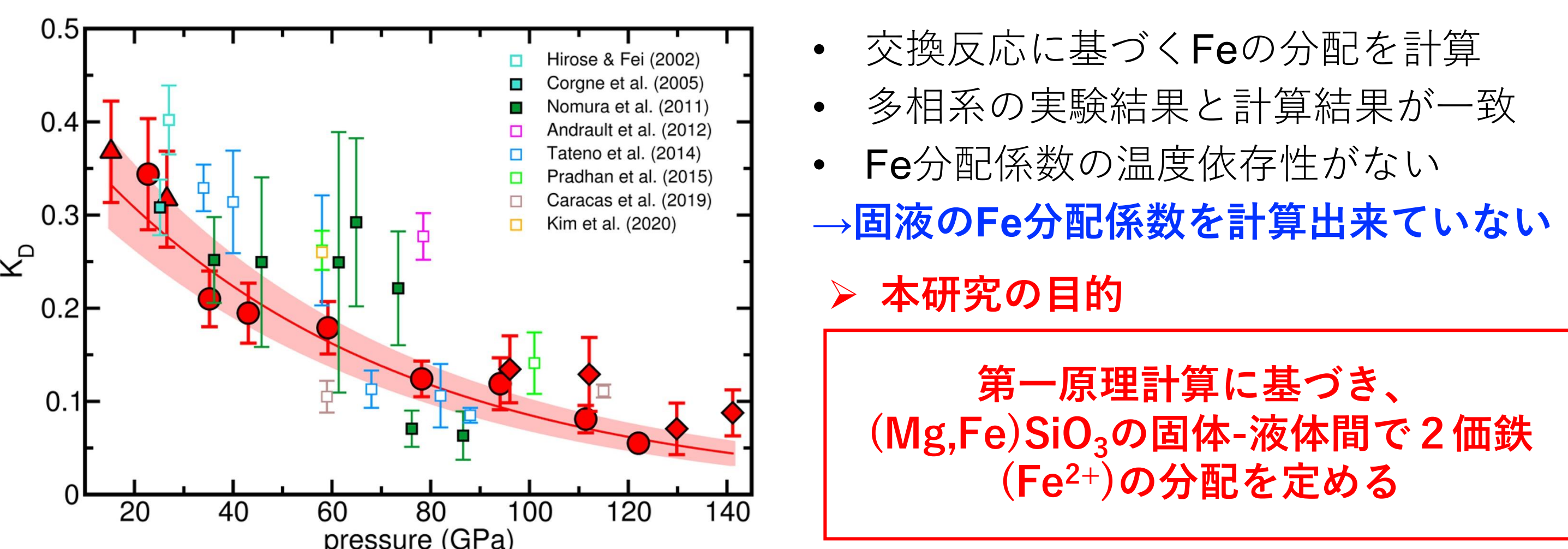
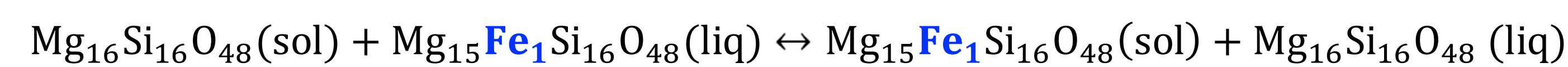
重いマグマオーシャンの生き残りがマントルの底に現在も存在している可能性がある。



### ■ 下部マントル鉱物を対象とした先行研究の例 [11, 12, 13]



### ■ 先行研究の問題点 [13]



## 卒論に向けた計算手法の作成

### ■ 第一原理熱力学積分MD法 [14]

密度汎関数理論に基づく分子動力学計算(MD)を用いて、自由エネルギーを高精度に評価する手法

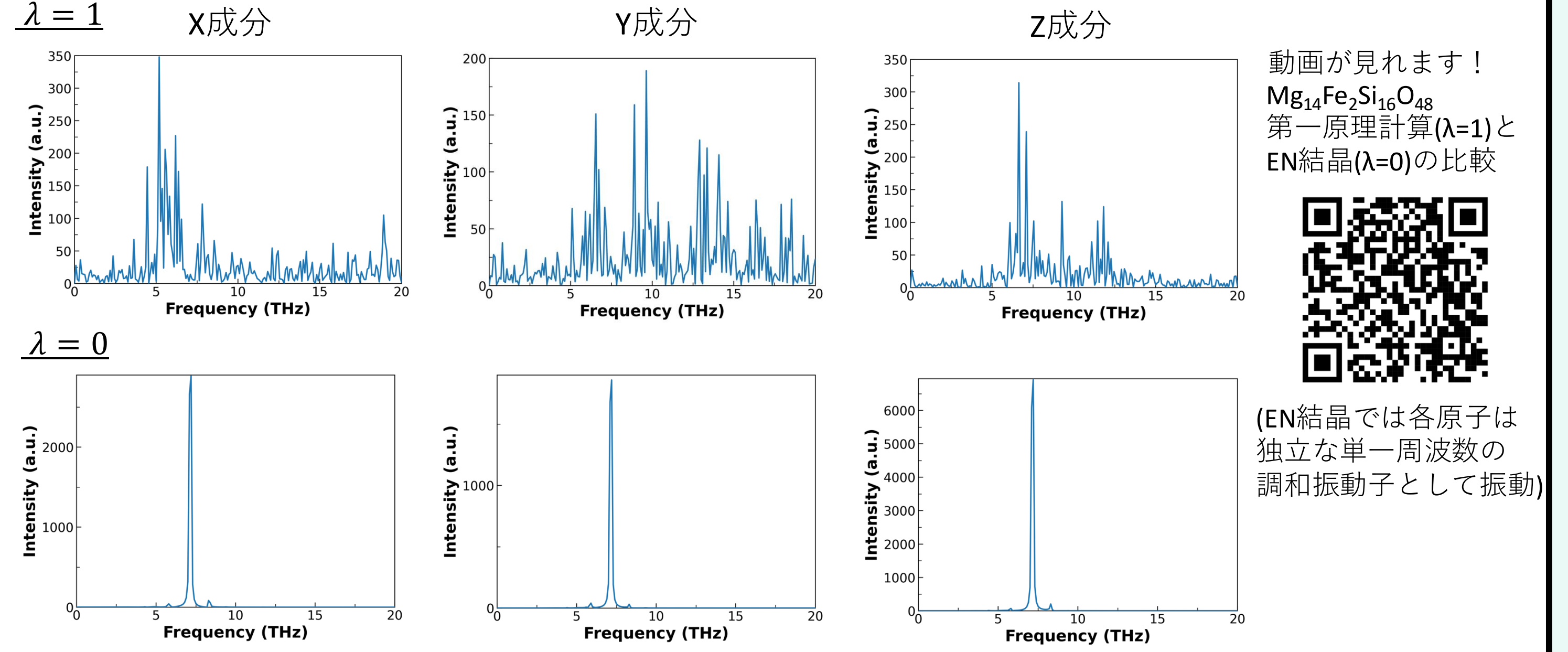
$$F_{DFT} = F_0 + \int_0^1 \langle U_{DFT} - U_0 \rangle_\lambda d\lambda$$

$$U(\lambda) = \lambda U_{DFT} + (1 - \lambda) U_0$$

1. 解析的に自由エネルギー  $F_0$  が求まる参照系を用意 (液体: 理想気体, 結晶: アインシュタイン結晶)

各原子の振動のスペクトル解析からピーク振動数  $f$  を抽出 → EN結晶のバネ定数  $k$  の決定 ( $k_i = m_i(2\pi f_i)^2$ )

- 例: Mg<sub>14</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>16</sub>O<sub>48</sub> における酸素原子の振動スペクトル

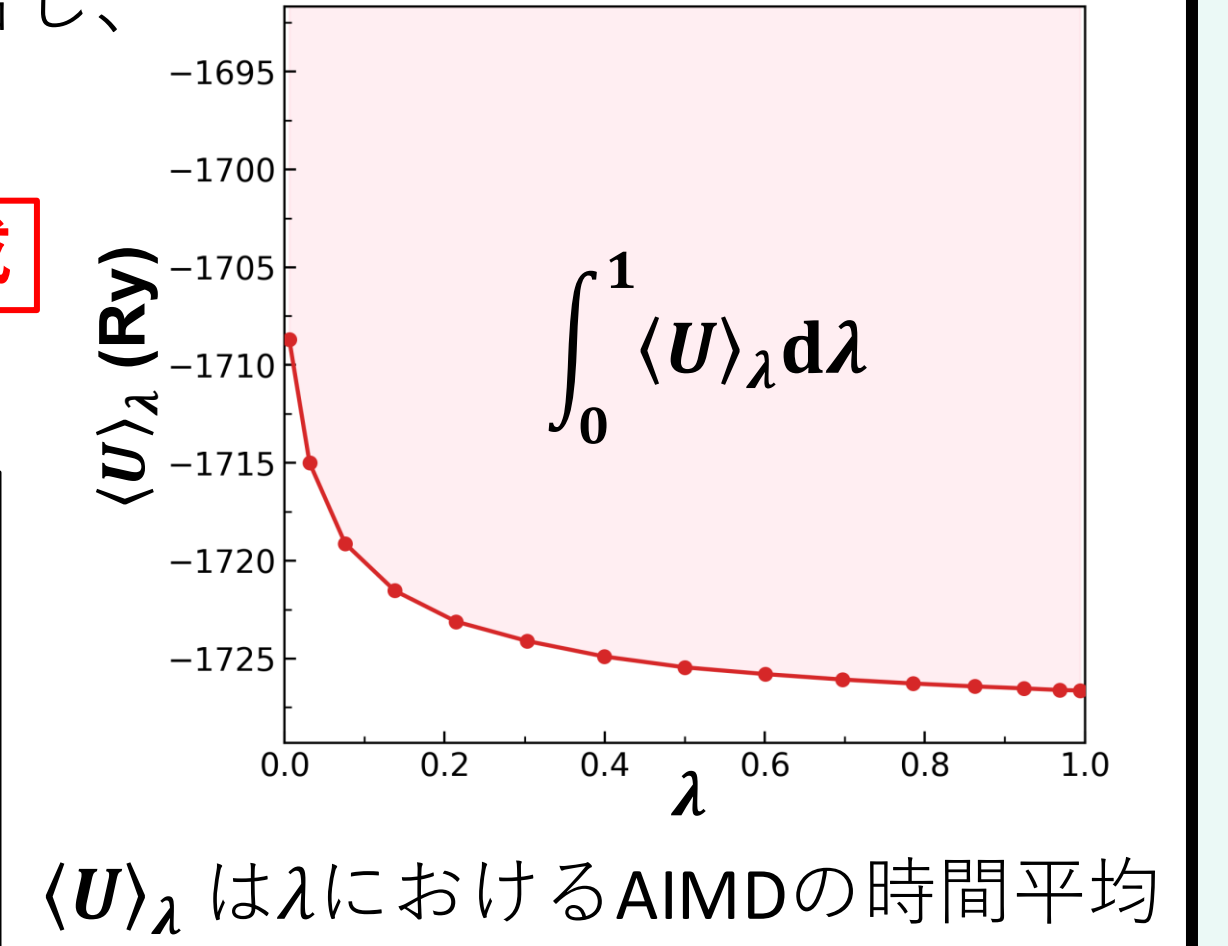


2. 結合パラメータ  $\lambda$  で参照系 → DFT系へ連続的に混合し、自由エネルギー差  $\Delta F = \int_0^1 \langle U \rangle_\lambda d\lambda$  を評価

**本研究において、固体用のプログラムコードを作成**

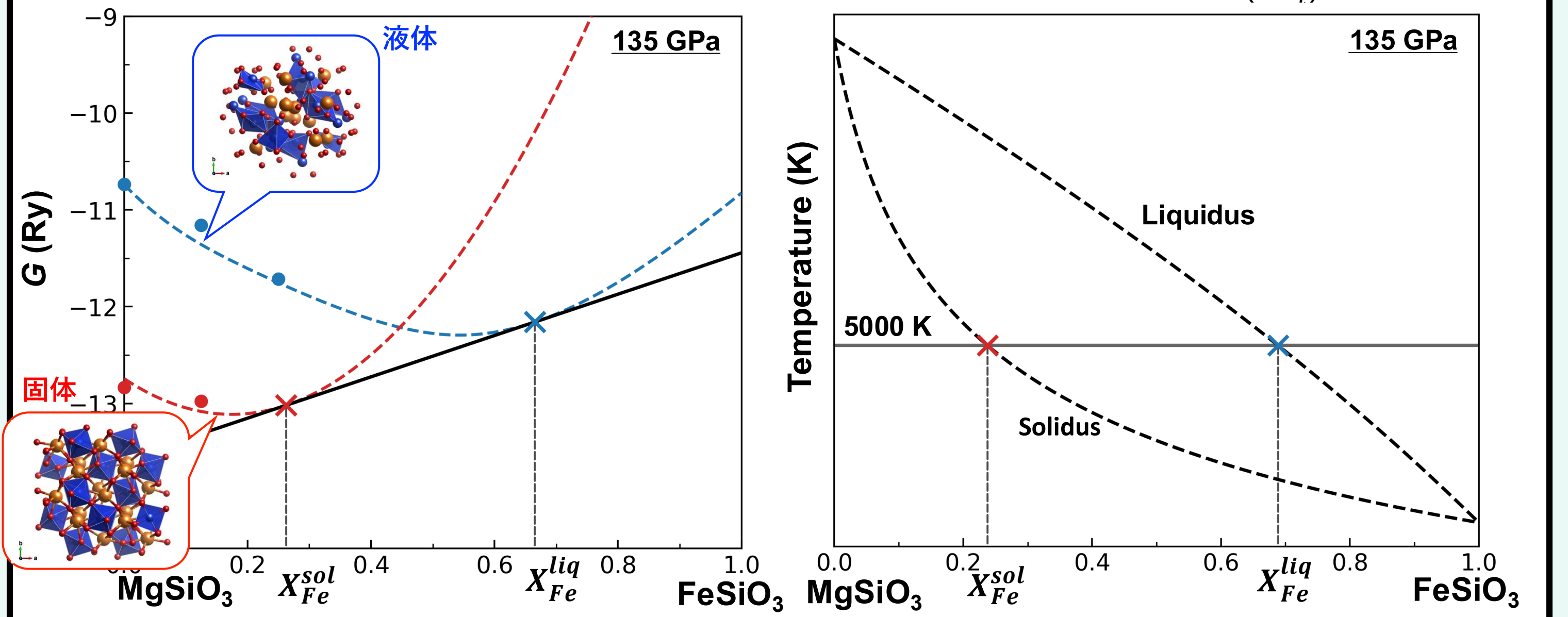
#### 計算条件の詳細 [15, 16]

- 交換相関エネルギー: GGA (Perdew et al., 1996)
- 原子数: 80
- 5500 steps (1 step = 2 fs)
- 圧力: 135 GPa
- Feのスピン: 液相はLS 固相はHS
- 温度: 5000 K



### ■ 固液の元素分配

共存する固液の平衡組成は化学ポテンシャルが等しい:  $\mu_{Fe}^{sol} = \mu_{Fe}^{liq}$  (ギブズの自由エネルギー:  $G = F + PV$  化学ポテンシャル:  $\mu_i^j = (\partial G^j / \partial N_i)$ )



## 現時点までの計算結果

Compositions	X <sub>Fe(Mg+Fe)</sub>	F <sub>0</sub> (Ry)	ΔF (Ry)	G (Ry)
Mg <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (liq)	0	-31.46	-12.93	-10.74
Mg <sub>14</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (liq)	0.125	-31.69	-13.16	-11.16
Mg <sub>14</sub> Fe <sub>4</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>48</sub> (liq)	0.25	-31.86	-13.39	-11.71
Mg <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (sol)	0	-19.02	-26.25	-12.84
Mg <sub>14</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> (sol)	0.125	-19.64	-26.00	-12.978

#### ➢ 先行研究との比較 [12]

$\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{48}(\text{sol}) + \text{Mg}_{15}\text{Fe}_1\text{Si}_{16}\text{O}_{48}(\text{liq}) \leftrightarrow \text{Mg}_{15}\text{Fe}_1\text{Si}_{16}\text{O}_{48}(\text{sol}) + \text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{48}(\text{liq})$

$$K_D = \frac{X_{Fe}^{sol} X_{Mg}^{liq}}{X_{Fe}^{liq} X_{Mg}^{sol}} = -\exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) = 0.11 \text{ (this study)} \leftrightarrow 0.05 \text{ (Dragulet \& Stixrude, 2024)}$$

( $\Delta\mu$ : Feの交換反応の化学ポテンシャルの差)

Fe-Mg交換反応を仮定した場合、先行研究と顕著な差異は見られない

## まとめ/今後の展望

- 固液のFe分配を厳密に定めることが地球の進化及び地球深部の不均質構造の理解に大きく寄与する。
- 第一原理熱力学積分MD法により高精度な自由エネルギー計算を行うプログラムを作成した。
- ブリッジマナイトにおけるFe<sup>3+</sup>の分配やフェロペリクレスにおけるFe<sup>2+</sup>の分配も計算を行いたい。
- 機械学習を用いて多相-多成分系の相図を第一原理的な決定を目指したい。