

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2019～2021
課題番号：19K03996
研究課題名（和文）密度汎関数-分子動力学ハイブリッド計算による高温条件下の粘土鉱物の電気伝導度評価

研究課題名（英文）Theoretical estimation for electrical conductivity of clay minerals under High-Temperature condition by DFT-MD hybrid calculation methods

研究代表者
北村 圭吾（Kitamura, Keigo）

九州大学・工学研究院・学術研究員

研究者番号：60618825
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：層状ケイ酸塩鉱物の結晶構造の温度依存性の評価手法の確立を目的として、分子動力学によって黒雲母の結晶構造の温度依存性を400度までの条件下で確認した。また結晶構造の変化に基づく黒雲母の弾性定数を評価し、その温度依存性も併せて検討した。この結果から400度までの温度条件下で、実験的手法により測定された黒雲母を多く含む岩石の弾性波速度が大きく低下するという観測事実を定量的に説明することに成功した。この検討結果から、MD法によるケイ酸塩鉱物の結晶構造の変化と他の計算手法を組み合わせる事により、実験結果などから推測される物性変化を説明可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状珪酸塩鉱物の物性値は電気伝導度や弾性波など岩石の物性を決定する要因であるが、実験的手法による物性値測定の困難さからこれまで限られた条件下で測定されたデータしか存在しなかった。今回、分子動力学により高温条件下での結晶構造の推定と弾性定数の推定を行い、その結果が実験結果をうまく説明出来ていたことから、分子動力学と各種物性推定方法を組み合わせた計算科学的手法により層状珪酸塩鉱物の様々な物性値が推定可能である事が示された。これにより例えば地熱地域の低比抵抗体の性状を依り精度良く理解できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：We estimated the crystal structure of phlogopite by using molecular dynamics method under high temperature condition up to 400 °C. Elastic constants of phlogopite were also calculated under high-temperature condition. These estimated parameters can explain the elastic wave velocities changes of biotite-rich rocks. These results suggested potential of computational approaches to estimate physical properties of phyllosilicate minerals.

研究分野：岩石物理学

キーワード：密度汎関数 分子動力学 ハイブリッド計算 粘土鉱物 高温条件下

1. 研究開始当初の背景

地熱エネルギー開発において、熱水資源の賦存量探査や開発後の熱水貯留層の資源量管理などにおいて、地磁気地電流法(MT法)探査などから得られる地熱地域の電気伝導度構造は重要な情報である。一般に、地下深部の高伝導は①地下深部流体、②高温領域、③粘土鉱物に富む岩体がそれぞれ存在するためだと考えられている。これらの高伝導を示す物質(もしくは構造)のなかで③粘土鉱物に起因する高伝導は、熱水系とは異なる分布を示し、貯留層の上位に位置する帽岩(キャップロック)層であると解釈される。

帽岩を構成する岩石は地熱流体による熱水変質を受け、層状ケイ酸塩鉱物(粘土鉱物)を大量に含有していると考えられている。地熱地域の温度条件から推測される帽岩層の低比抵抗の主要因はイライト、緑泥石、カオリナイトである可能性が高い。MT探査等で観測されている高い比抵抗を粘土鉱物の高伝導性で説明するためには、地熱貯留層と同等の高温条件下で安定な粘土鉱物がスメクタイトと同等の比抵抗を持つことを定量的に示す必要がある。

しかし母岩や熱水の化学組成の違いにより、地熱地域で生成される粘土鉱物種は多岐にわたる。また、それぞれの粘土鉱物が様々なポリタイプを持ち、スメクタイトーイライト混合層のような混合層鉱物も存在するため、単結晶の物性を議論する上で基本となる端成分の天然結晶を見つけることは困難である。また、天然の端成分を発見できたとしても、一般的に粘土鉱物は非常に微細なため、単結晶を取り出して、高温条件下での電気伝導度や弾性定数などの物性値を実験的に測定することは極めて困難であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では古典的分子動力学(MD)計算と密度汎関数(DFT)計算手法を用い、計算機シミュレーションによる高温条件下での粘土鉱物の結晶構造と電気伝導度推定を行う。この研究目的を達成するために次の二段階のゴールを設定する。

i)DFT-MD法による結晶構造評価手法の開発

DFT計算により温度変化に伴う結晶構造の変化(層間距離の増加)を再現することは計算コストの観点から合理的とは言えない。そこで本研究では分子動力学(MD)計算を組み込んだDFT-MD法を開発し、粘土鉱物の熱膨張に伴う結晶構造の変化を定量的に評価する。

本研究では次のようなルーティンを行う事で粘土鉱物の熱膨張に伴う結晶構造変化を評価する。①DFT法により基底状態の原子配列モデルを決定する。②基底状態の原子配列に対してMD計算を実施し、その温度条件で原子配列を決定する。③MD計算で得られた原子配列に対してDFT計算を実施し、エネルギー的に最も安定な原子配列を求める。

このようにして得られた原子配列を設定温度における安定な結晶構造モデルとする。

ii)DFT法を用いたイオン伝導シミュレーションの実施

DFT-MD法によって得られた高温条件下での粘土鉱物の結晶構造モデルに対し、DFT法に基づくイオン伝導度評価を実施する。この計算方法は分担者が独自に開発した手法で、既に固体燃料電池(SOFC)の固体電解質中のイオン挙動評価において数多くの実績を有している。イオン伝導シミュレーションでは層間陽イオン(K^+)を少しずつ移動させていき、それぞれの位置での結晶構造全体の最も安定なポテンシャルエネルギーを計算する。こうして層間陽イオンの移動に伴うポテンシャルエネルギーの変化を連続的に計算することにより、粘土鉱物のイオン伝導度(電気伝導度)を評価する。

3. 研究の方法

本研究では2:1層構造をもつスメクタイトおよびイライトグループを研究対象とし、温度上昇に伴う結晶構造の変化とイオン伝導度の評価を行う。

1. DFT-MD法による結晶構造推定

高温条件下における粘土鉱物の結晶構造を DFT-MD 法を開発し評価する。計算には九州大学に既設の並列計算機クラスシステムを用いる。既存の計算機システムでは 500 原子程度の挙動予測が可能となっているが、本研究では新たな計算ノードを追加することで 1000 原子程度の挙動予測計算が可能となるよう計算能力を向上させる。

2. イオン伝導度評価

DFT-MD 法によって評価した粘土鉱物モデルに対して DFT 計算に基づくイオン伝導度評価計算を実施する。計算ではモデル系全体のポテンシャルエネルギー計算を実施する。次に層間の陽イオンの配置を少し変えてポテンシャルエネルギーの評価を行う。このよう、層間の陽イオンの位置を移動させながら DFT 計算を実施し、得られたポテンシャルエネルギーの変化からアレニウスの式を用いてイオン伝導度を評価する。

また、課題 3 によって測定したスメクタイトの実測データと比較することにより DFT-MD 法及び DFT 法に基づくイオン伝導度評価手法の検証を行う。

4. 研究成果

本研究では、層状珪酸塩鉱物の結晶構造の温度変化に伴う変化を MD 法において評価可能かを検証することを目的として、イライトなどと同じく 2:1 層構造と層間陽イオンとして K^+ をもつ金雲母の 400°C までの結晶構造変化を評価した。その結果、温度上昇に伴い黒雲母の珪酸塩層の結晶構造や珪酸塩層の距離はほぼ等方的に変化すること、 β 角が減少し相関の K^+ が相対的に移動する可能性が高いことを示した。この結果は鉱物の表面伝導を検討する上でイオンの易動度が重要である事を考慮すると重要である。これらの結果は層状珪酸塩鉱物の高温条件下での結晶構造を MD 法で評価可能である事、層間陽イオンが温度上昇によって移動している事を示している。

また、MD 法によって評価した金雲母の結晶構造に基づいて金雲母の弾性定数を評価した。その結果、金雲母の弾性定数は強い温度依存性を示し、金雲母に富む鉱物の弾性波速度温度依存性の原因を定量的に説明することができた。今後は、MD 法によって得られた珪酸塩鉱物の高温条件下での結晶構造をもちいて DFT 法に基づくイオン伝導度の評価を実施し、DFT-MD 法の開発に取り組む必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Sakuma, K. Kawai, T. Kogure,	4. 巻 105
2. 論文標題 "Interlayer energy of pyrophyllite: Implications for macroscopic friction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1204-1211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2138/am-2020-7333.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Sakuma, K. Kawai, T. Kogure	4. 巻 105
2. 論文標題 Interlayer energy of pyrophyllite: Implications for macroscopic friction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 impress
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2138/am-2020-7333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kitamura, H. Sakuma, O. Nishizawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of temperature on elastic properties of biotite and biotite-rich rocks: Estimation from experiment and molecular dynamics simulation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geophysical Journal of International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/gji/ggac187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 K. Kitamura, H. Sakuma, O. Nishizawa
2. 発表標題 Effect of temperature of biotite and biotite-rich rock
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall meeting, 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Sakuma, K. Kawai, I. Katayama, S. Suehara
2. 発表標題 Deformation Mechanism of Muscovite from Frictional to Plastic Regimes
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall meeting, 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐久間 博 (Sakuma Hiroshi) (20400426)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員 (82108)	
研究分担者	ステイコフ アレキサンダー (Steykov Aleksandar) (80613231)	九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------