

## 分子動力学計算による地殻における NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度の導出

### Molecular Dynamics Simulations of Electrical Conductivity of NaCl-H<sub>2</sub>O Fluid in the Earth's Crust

佐久間博 (物材機構) ・ 市來雅啓 (東北大学)  
Hiroshi Sakuma (NIMS), Masahiro Ichiki (Tohoku Univ.)

#### Abstract

Electrical conductivity of NaCl-H<sub>2</sub>O fluid at elevated temperature and pressure is essential for estimating the distribution and fluid fraction of fluids in the Earth's crust. The conductivity of NaCl-H<sub>2</sub>O fluid has been calculated by our molecular dynamics (MD) simulations. Here we explain the background of MD simulations for understanding the reliability of MD simulations.

#### 1. はじめに

地殻における水の存在は、地震発生と関連して議論の中心となることが多く、その物性をおさえておく必要がある。特に MT 観測で得られる低比抵抗やその逆数としての高電気伝導度は、水流体 (aqueous fluid) の存在として説明することが多く、地殻の高温高压条件における流体そのものの電気伝導度を知る必要がある。地殻の主要な流体は NaCl-H<sub>2</sub>O であると考えられることから、本研究では NaCl-H<sub>2</sub>O 流体に着目した。

NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度はこれまで実験による報告があり (Quist and Marshall, 1968; Bannard, 1975)、表 1 に示すように塩濃度・温度は比較的高いところまで測定されているが、圧力が低圧 (<0.4 GPa) に限られている。そこで我々は地殻の温度・圧力条件を網羅する NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度の導出を目標とし、結果として表 1 に示す塩濃度・温度・圧力範囲の電気伝導度を分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算から導出した (Sakuma and Ichiki, 2016a)。表 1 で明らかのように MD 計算は、低い NaCl 濃度・温度・圧力を対象としていない。理想的には MD 計算のみから地殻を網羅する電気伝導度データを提供すべきであるが、幅広い条件における H<sub>2</sub>O の物性を 1 つの分子モデルで再現することは非常に難しく、特に H<sub>2</sub>O の臨界点 (647 K, 22.1 MPa) 付近や低温低圧と高温高压を同時に再現するモデルの構築が難しい。そこで我々は臨界点を含む低温・低圧温度条件はすでにある実験結果を利用し、実験データのない高压条件に対して我々の MD 計算結果を利用できるようにすることを目標とした。最終的にこれらの結果を元に経験的な電気伝導度の解析式を提案した (Sakuma and Ichiki, 2016a)。本報告ではこの式を導出するための MD 計算を中心として解説する。

表 1. NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度の実験・計算範囲

	実験 (Quist and Marshall, 1968)	実験 (Bannard, 1975)	分子動力学計算 (Sakuma and Ichiki, 2016)
NaCl 濃度*	0.001-0.1 mol/kg	0.01-5.0 mol/L	0.1-1.8 mol/kg
温度	373-1073 K	298-800 K	673-2000 K
圧力	0.1 MPa-0.4 GPa	0.025-0.2 GPa	0.2-2.0 GPa

\*mol/kg は溶媒 1 kg に溶解した NaCl のモル数、mol/L は溶液 1 L に溶解した NaCl のモル数であり、mol/L は、常温常圧での溶液の体積を基準としている。

## 2. 分子動力学 (MD) 計算

我々が使った MD 法とは、原子間に作用する力を原子位置からすべて計算し、ニュートンの運動方程式に従って原子の動きを追うことによって、統計力学に基づき NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の物性を導出する方法である。この方法の最も重要な点は如何に精度良くかつ簡便に原子間相互作用を記述するかである。我々の研究では、以下に示すポテンシャル関数を基本として NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の MD 計算を実施した。

### 2.1. 固定電荷のポテンシャル関数

原子間に作用する力をクーロン力、電子間の近接反発力、分散力、共有結合力と考えると、2 原子  $i$ - $j$  間にはたらく相互作用エネルギー  $U_{ij}$  は、以下のような表式となる。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp\left[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2\right] \quad (1)$$

この表式では、第一項がクーロンポテンシャル、第二、三項が近接反発と分散力を表現した BMH (Born-Mayer-Huggins) 型ポテンシャル、第四、五項が共有結合を表現した指数型ポテンシャル、第六項が分子内と分子間結合をわけるための便宜的なガウス型ポテンシャルで表現されている。ここで  $r_{ij}$  は原子間距離、 $e$  は素電荷、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $f_0$  が単位合わせのための定数であり、それ以外がパラメータである。 $z_i$  は原子  $i$  の有効電荷、 $a_i$  は反発半径、 $b_i$  は柔らかさ、 $c_i$  はファンデルワールス係数、 $D_{1ij}$  と  $D_{2ij}$  が共有結合エネルギーを決めるパラメータで、 $\beta_{1ij}$  と  $\beta_{2ij}$  が共有結合ポテンシャルの形を決めるパラメータである。 $D_{3ij}$ 、 $\beta_{3ij}$ 、 $r_{3ij}$  がガウス型ポテンシャルの形を決めるパラメータである。これらは原子-原子間に働くポテンシャルであり、すべて 2 体項である。現実には原子間にはたらく力は多体力であり、2 体力だけで近似することができない場合がある。その場合には 3 体項やそれ以上の多体項を含める場合がある。本研究では 3 体項までを含んでおり、 $i$ - $j$ - $k$  原子間に

はたらく 3 体項ポテンシャル  $U_{ijk}$  を以下の表式で表す。

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ij}, r_{jk}) = -f\{\cos[2(\theta_{ijk} - \theta_0)] - 1\}(k_1 k_2)^{1/2}, \quad (2a)$$

$$k_1 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij} - r_m)] + 1}, \quad (2b)$$

$$k_2 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{jk} - r_m)] + 1}. \quad (2c)$$

この 3 体項は Kumagai *et al.* (1994) で提案されたものである。ここで、 $\theta_{ijk}$  は原子  $i$ - $j$ - $k$  の角度であり、 $f, g_r, r_m, \theta_0$  が原子間距離を  $\theta_{ijk}$  を調節するパラメータである。原子間にはたらく力はこれらのポテンシャルエネルギーを原子間距離で微分することにより得られる。やや面倒な式(2)の微分は Sakuma *et al.* (2013) の Appendix に記述してある。

岡山大学の河村雄行教授は、ポテンシャル関数(1)と(2)の開発とともに、イオン結晶、酸化物、気体分子に対してパラメータを最適化し、汎用性の高いポテンシャルモデルを構築してきた。パラメータの最適化は精密な量子計算に基づき決定する方法と試行錯誤的に決定する方法がある。理想的には量子計算により決定すべきであるが、量子計算が大規模な系に適用できないこと、量子計算にもいくつかの近似があり必ずしも凝集系を扱うには正確でないことから、試行錯誤的に決定する場合も多い。

## 2.2. H<sub>2</sub>O 分極モデルの開発

本研究では高温高压で H<sub>2</sub>O をより精密に取り扱うために、式(1)のクーロン項の有効電荷  $z$  を周囲の原子が作る電場に応じて変化することを取り入れた分極モデルを開発した (Sakuma *et al.*, 2013)。H<sub>2</sub>O の最も重要な性質は、分子内分極の程度 (双極子モーメント) にあり、気体状態では 1.85 D、液体や氷では 2.4 - 3.0 D と変化することが知られている。この大きな双極子モーメントによりイオンの周りに水が配位し、孤立イオンのエネルギーを低下させるため、イオン結晶が良く水に溶解する。一般に MD 計算に使われる H<sub>2</sub>O モデルは固定電荷モデルが多く、H や O 原子上の有効電荷を固定している。しかしながら、本研究では広い温度・圧力範囲で MD 計算を実施するため、固定電荷モデルを使用できないと考えた。固定電荷モデルの双極子モーメントは、温度・圧力によって変化しないため、上記のようなイオンの溶解にとって重要な H<sub>2</sub>O の性質の変化を無視することになる。少し横道にそれるが、固定電荷モデルの大きな謎の一つある。イオン結晶の溶媒への溶解度は、一般に溶媒の誘電率と関連がある。溶媒の誘電率は、溶媒分子の双極子モーメントの和のゆらぎと比例関係にあるが、個々の H<sub>2</sub>O の双極子モーメントが正確でなくても、高温高压における H<sub>2</sub>O 溶媒の誘電率は分極モデルと大きな差がない。おそらくイオンの溶解の仕方には差が出ると思われるが、今後この謎も明らかにしておきたい。我々の開発した H<sub>2</sub>O 分極モデルは H<sub>2</sub>O 単成分や NaCl-H<sub>2</sub>O 流体のどちらでも高温高压における物性を予測可能なモデルとなっている (Sakuma *et al.*,

2013; Sakuma and Ichiki, 2016a; 2016b)。

### 2.3. 温度・圧力の制御

MD 計算で温度・圧力は原子の運動エネルギー、原子間にはたらく力、原子間の相対位置から導出することができる。これまでに統計力学的に証明がなされた温度・圧力の制御方法が提案されており、これらの方法を使うことで、温度・圧力を制御することができる。これらの詳細は岡崎・吉井(2011)で詳しく解説されている。

### 2.4. 電気伝導度の計算

NaCl-H<sub>2</sub>O 流体のようなイオン電導が主たる流体の場合には、イオンが運ぶ電荷による電流を考えれば良い。平衡状態におけるイオンの動きから NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度  $\sigma_e$  を導出するために以下の Green-Kubo の式を用いた。

$$\sigma_e = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{j}^{\text{el}}(0) \mathbf{j}^{\text{el}}(t) \rangle dt \quad , \quad (3a)$$

$$\mathbf{j}^{\text{el}}(t) = \sum_{i=1}^N z_i e \mathbf{v}_i \quad . \quad (3b)$$

ここで  $V$  はシミュレーションで用いた単位セルの体積、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\mathbf{v}_i$  は原子  $i$  の速度、 $\mathbf{j}^{\text{el}}(t)$  は時刻  $t$  における単位セル内の電流であり、単位セル内のすべての粒子  $N$  についての和を取る。(3a)の積分の中身は電流の自己相関関数のアンサンブル平均であり、平衡状態において電流が時間とともにどのように緩和していくかを表している。そのフーリエ変換をすると、各周波数成分における電気伝導が求まるが、式(3a)ではその直流成分のみを計算していることになる。電流の自己相関関数はおおよそピコ秒のオーダーでゼロに収束することから(図1)、実際は無限に自己相関関数の積分を行わず、ゼロに収束したとみなす時刻までで積分を打ち切る。周波数依存の電気伝導度も計算することが可能である。

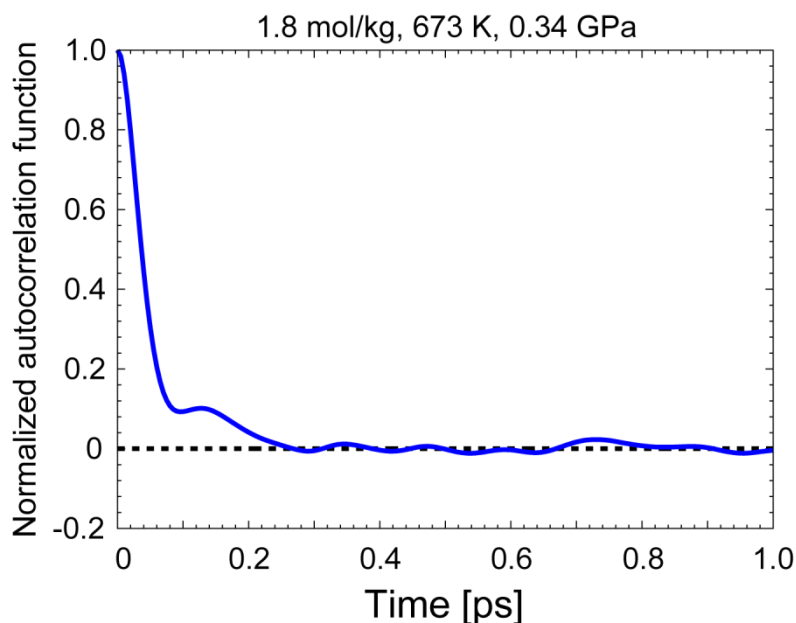


Fig. 1 An example of auto-correlation functions of electric current.

## 2.5 周期境界条件

MD 計算で液体や固体を扱う場合に、モル数ほどの原子を扱って運動方程式を解くことは不可能なので、周期境界条件という手法を使う。これは図 2 に示すように実際に計算する基本セルの周りに原子配置や速度が全く同じイメージセルを配置することで、見かけ上無限に広がった空間を再現する方法である。当然ながら基本セルの大きさが小さすぎると、自分自身との相互作用が大きくなりすぎて、誤った計算になる。そのため、基本セルを十分に大きく取る必要がある。特に基本セルのサイズは原子のダイナミクスに大きな影響を与えることが知られており、このような理由から計算負荷の大きな量子計算に基づく MD 計算は十分な注意が必要であり、現状では NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度を計算することは非常に困難である。本研究では解析的なポテンシャル関数に基づく古典 MD 法を採用しているので、基本セルの 1 辺を 30 オングストローム以上にとることができ、イオン電導の計算には最適の方法である。

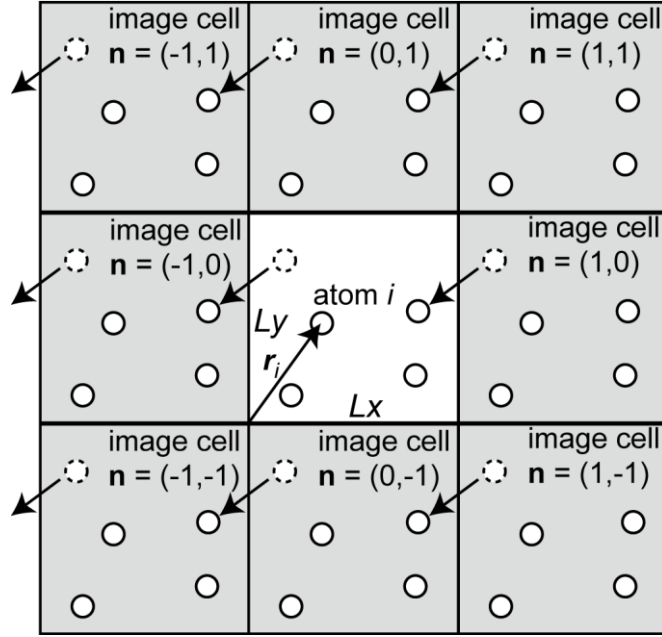


Figure 2. Schematic of two-dimensional periodic boundary conditions. White square is the unit cell surround by image cells as shown in gray color. Particles in the cell were shown as open circles.

### 3. NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度

#### 3.1. MD 計算による電気伝導度

MD 計算から得られた電気伝導度の等温線を図 3 に示す。低圧・低塩濃度条件での実験との比較は Sakuma and Ichiki (2016b) で詳細に議論したので、ここでは海水に近い塩濃度(3.38 wt% = 0.6 mol/kg)の結果のみを示す。実験データは 0.3 GPa までの低圧条件しかないが、この塩濃度では実験と MD 計算の結果が一致していることがわかる。673 K の等温線を見ると、0.3 GPa 以上の高圧ではほとんど圧力依存性がなく、1.0 GPa 付近にゆるやかなピークがあり、高圧側では少しずつ電導度が低下していることがわかる。温度が増加すると電気伝導度のピークが高圧側にシフトする。また 0.5 GPa で比較すると、高温ほど電気伝導度が下がることわかる。イオン伝導は一般に以下に示す Nernst-Einstein の式で記述でき、イオンの自己拡散係数  $D_i$  と比例関係にある。

$$\sigma_e = \sum_i \frac{c_i z_i^2 e^2}{k_B T} D_i \quad (4)$$

ここで  $c_i$  はイオン  $i$  の濃度である。この式に従えば、高温ほど  $D_i$  が大きくなるので、 $D_i$  が温度の増加以上に大きくなれば、高温ほどイオン電導は大きく出ても良いはずである。実際に MD 計算では、温度の増大以上に  $D_i$  が増加しても電導度は逆に減少している。また温度一定で圧力が増加すると、 $D_i$  は減少するが、電導度は増加している。そもそも式(4)は式(3a)の Green-Kubo の式においてイオン間の相互作用がないとした場合に導かれるもので (Bunde *et al.*, 2005)、溶液中でイオンペアの生成等を考慮していない式である。実際に MD 計算でイオンペアの有無を確認すると、高温ほどイ

オンペアが生成され、中性となり、電荷を運ばないことがわかる (Sakuma and Ichiki, 2016b)。このことから高温条件ではイオンペアの存在が電気伝導度を支配する一つの大きな因子であることがわかる。

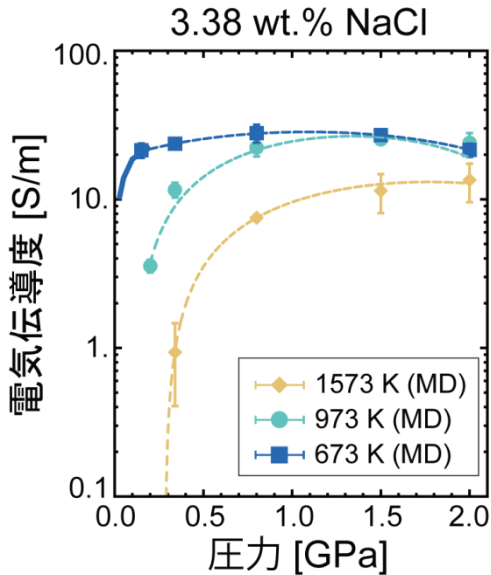


Fig. 3. Isothermal profiles of electrical conductivity of NaCl-H<sub>2</sub>O fluid calculated by MD simulations (solid symbols, Sakuma and Ichiki, 2016a), a proposed best-fit equation (broken lines, Sakuma and Ichiki, 2016a) and experimental results (solid line, Bannard, 1975).

### 3.2. 地殻の温度・圧力条件に適用可能な NaCl-H<sub>2</sub>O 流体用電気伝導度経験式の提案

低圧における NaCl-H<sub>2</sub>O 流体の電気伝導度は、密度・イオンの易動度・溶媒である H<sub>2</sub>O の誘電率の関数と考えられている (Quist and Marshall, 1968)。そこで我々もこれらを変数とした解析式の構築を目指したが、いまだ精度の高い解析式の提案には至っていない。このような背景となる物理モデルがあると、適用範囲外の温度・圧力・NaCl 濃度への外挿をしても良さそうというメリットがあるものの、本研究の MD 計算からはすでに地殻の温度・圧力条件を網羅する電気伝導度のデータがあるため、無理に物理モデルに基づいた低精度の解析式を提案するよりも、精度の高い経験式を提案することとした。

まず 600 K 以下、0.2 GPa 以下の低温低圧領域は、高塩濃度のデータがある Bannard (1975) の実験結果を利用した。このような H<sub>2</sub>O の臨界点以下の領域では、電気伝導度の圧力依存性がほとんどない (Bannard, 1975; Quist and Marshall, 1968) ことから、温度・NaCl 濃度のみを変数とする経験式を提案した。この経験式は単純な多項式であり、温度は 4 次、NaCl 濃度は 3 次の項までを含む (Sakuma and Ichiki, 2016a)。これ以上の温度・圧力条件では図 3 にあるように温度・圧力依存性が非線形で、また NaCl 濃度に対しても非線形である。そこで、それぞれに対して 2 次の項までを含む多項式の経験式を提案した (Sakuma and Ichiki, 2016a)。式の具体的な形式やパラメータは Sakuma and Ichiki (2016a) を参照していただきたい。

この経験式を用いて MT 観測で得られる高電気伝導度をどのような NaCl-H<sub>2</sub>O 流体で説明できるかをいくつかテストしてみた。例えば大陸の下部地殻の高電気伝導度異常の一部は、流体の体積分率を 1% とすると、0.2 から 7 wt% の塩濃度の NaCl-H<sub>2</sub>O 流体が存在すれば良い。このような解析で

は様々な仮定（地温勾配、圧力、流体の体積分率、連結度など）があるため、解釈が難しいが、我々の提案した電気伝導度データを使うことで、今後は少しでも信頼性の高い解釈ができることを望む。

### 今後の課題

地殻の水流体の中で主要成分と想定される NaCl について電気伝導度の計算を実施したが、今後は CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系やより多成分系の電気伝導度も計算する必要がある。CO<sub>2</sub>は H<sub>2</sub>O 中で CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>や HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>など形態が異なる状態で存在することができ、より複雑であり、計算手法の開発が必要である。

### 謝辞

本研究は新学術領域研究「地殻流体」での議論により、まとめることができました。ここに深く感謝いたします。本研究の一部は JSPS 科研費 21109001, 25510172 の助成を受けたものです。

### 引用文献

- Bannard, J.E. (1975), Effect of density on the electrical conductance of aqueous sodium chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **5**, 43-53.
- Bunde, A., Dieterich, W., Maass, P. and Meyer M. (2005), Ionic transport in disordered materials, in *Diffusion in Condensed Matter*, edited by Heitjans, P. and Kärger, J., pp. 813–856, Springer, New York.
- Kumagai, N., Kawamura, K., and Yokokawa, T. (1994), An interatomic potential model for H<sub>2</sub>O: Applications to water and ice polymorphs, *Molecular Simulation*, **12**, 177-186.
- 岡崎進・吉井範行 (2011), コンピュータ・シミュレーションの基礎 [第2版], 化学同人.
- Quist, A.S., and Marshall, W.L. (1968), Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars, *Journal of Physical Chemistry*, **72**, 684–703.
- Sakuma, H., Ichiki, M., Kawamura, K. and Fuji-ta, K. (2013), Prediction of physical properties of water under extremely supercritical conditions: A molecular dynamics study, *Journal of Chemical Physics*, **138**, 134506.
- Sakuma, H. and Ichiki, M. (2016a), Electrical conductivity of NaCl-H<sub>2</sub>O fluid in the crust, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **121**, doi:10.1002/2015JB012219.
- Sakuma, H. and Ichiki, M. (2016b), Density and isothermal compressibility of supercritical H<sub>2</sub>O-NaCl fluid: Molecular dynamics study from 673 to 2000 K, 0.2 to 2 GPa, and 0 to 22 wt% NaCl concentrations, *Geofluids*, **16**, 89-102, doi:10.1111/gfl.12138.