

分子動力学による粘土層間水の挙動に関する基礎研究(Ⅱ)

北海道大学低温科学研究所 ○渡辺晋生
三重大学生物資源学部 溝口 勝

1.はじめに

粘土は特異な巨大分子であり、その間には層間水が挟まれている。土の凍上、膨潤などの現象にはこの層間水の挙動が強く起因している。しかし層間水の挙動は、粘土分子との相互作用により理想的な流体のそれとは大きく異なっている。昨年我々は、アルゴン流体を対象にした分子動力学法の計算結果から、粘土壁が層間水の性質を変化させ得ること、粘土層間距離によって層間水の平均的な挙動が違い得ることを明らかにした。¹⁾

ところで、粘土表面-水分子間の力は2種に大別できる。分子間力とクーロン力である。ここで分子間力は短距離力であり、一定距離以上に分子が離れるとほとんど無視できる。このため層間水の性質は粘土表面からの距離に応じて変化することが予想される。そこで、本研究では分子動力学法により、固定壁に挟まれたアルゴンの層間水モデル系における層間流体の密度・圧力・拡散係数の層間内分布を計算し、壁面と流体の相互作用について検討した。

2.方法

(1) 分子動力学法 (Molecular Dynamics method, MD)

計算にはMD法を用いた。MD法は計算機上に粒子を配置し、粒子を運動方程式に従って計算する手法である。本研究では分子間ポテンシャルとしてLJポテンシャル ($\sigma=3.405\text{\AA}$ 、 $\epsilon=119.8\text{K}$) を採用した。

$$\Phi_L(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \dots (1)$$

(2) 層間水モデル

短距離力による壁体-流体系内の変化を見るため、計算試料としてアルゴン(Ar)を用いた。Arは極性もなく、ほぼ完全な球形粒子である。このため現象の理解に都合がよいだけでなく、水分子を用いたときに比べ、計算時間を短縮することもできる。このArを図1のように配置しモデル系とした。図の斜線部は粘土板を仮想したAr固定壁で、この壁間にAr流体が配置される。この計算では温度、密度、層間距離の初期値を任意に設定し、平衡状態における流体の密度分布、圧力分布、拡散係数の分布を流体ユニットごとに求める。1ユニット(L)は1辺14~17Åの立方体である。

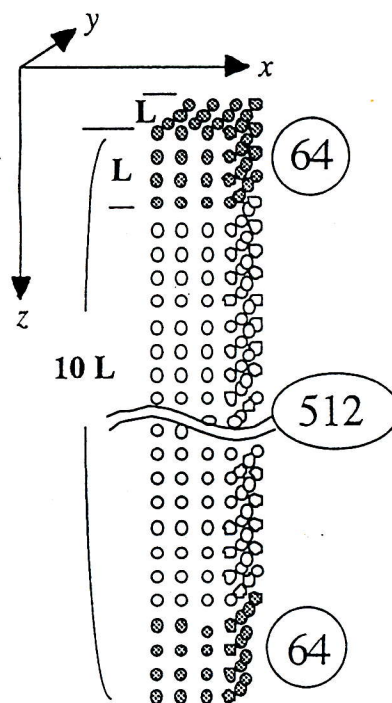


図1. 粒子の初期配置
○中は粒子数であり、Lは密度を決める任意の長さである。

3. 結果と考察

(1) 密度分布

100K-1.25g/cm³の流体系内の密度分布を図2に示す。図中の距離は系中央からの流体ユニット数で示した。また図は平均密度に等しいとき1になるよう規格化してある。固定壁の近くでは流体が壁の影響を強く受け、密度が局所的に低くなった。逆に中央部では密度がやや高くなった。こうした密度分布は温度によって変化した。

(2)圧力分布

圧力はビリアル圧力から求めた。

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\langle \sum \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle}{3V} \dots (2)$$

図3に圧力分布を示す。固定壁近傍の圧力は粒子が引力圏にあるため極大となった。それに対し中央部の圧力は、粒子が固定壁の影響を直接受けないので比較的安定しているが、密度の揺らぎに由来する間接的な影響を受けてバルクの圧力(9.2MPa)より低くなった。

(3)自己拡散係数(Self diffusion coefficient,D)

図4に拡散係数Dの変化を示す。Dは固定壁の影響を受けてバルクの値(8.94)より1オーダー小さくなった。Dは固定壁層付近で最小になり、系中央部で極小になった。これは流体構造に部分的に固体的な秩序が存在していることを示している。すなわち、図5のスナップショットに示されるように、局所的に粒子配置に秩序が生じる固体的なところではDが小さくなり、密度の低い液体的なところでは粒子が比較的自由に動き回られるためDも大きい値となる。

4.まとめ

固定壁の近傍では、粒子が壁の影響を受けて固体的に振る舞うが、中央部でも固定壁の影響が間接的に伝えられることがわかった。すなわち、固定壁-流体系では、壁原子と流体原子間の分子間力により流体密度が局所的に変化し、この密度変化がさらに圧力や拡散挙動を変化させるようである。今回は扱わなかったが現実にはクーロン力の影響は大きく、分子間力の影響を遥かに凌ぐと思われる。このため、今後はこうした電気力も考慮したシミュレーションを行う必要がある。

[文献]

1)溝口・渡辺：分子動力学法による粘土層間水の挙動に関する基礎研究，農土学会講要集, p.128(1994)

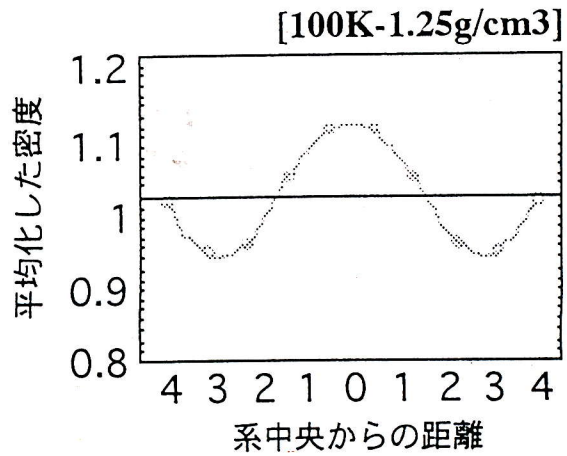


図2.密度分布

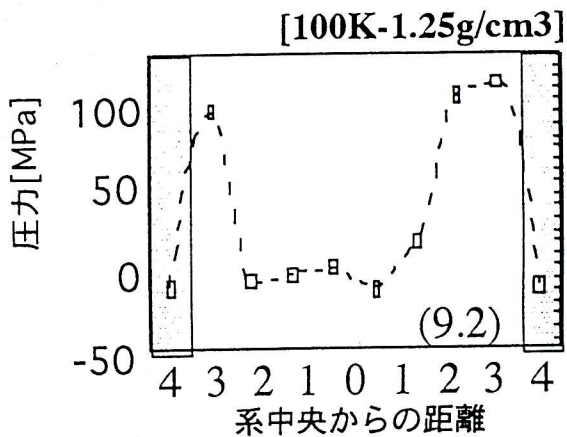


図3.圧力分布

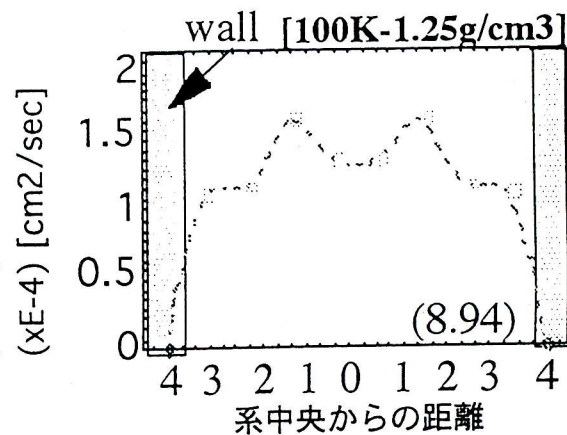


図4.自己拡散係数Dの変化

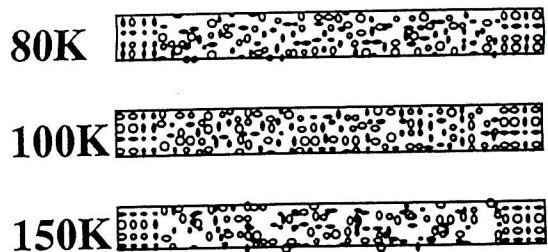


図5.粒子配置のスナップショット