

分子シミュレーションによる 微小空隙中の液状水挙動の検証

岡崎 慎一郎¹・浅本 晋吾²・岸 利治³

¹正会員 愛媛大学大学院助教 理工学研究科 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3)

E-mail: okazaki@cee.ehime-u.ac.jp

²正会員 埼玉大学工学部助教 建設工学科 (〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保255)

³正会員 東京大学准教授 生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場四丁目6-1)

コンクリート構造物の耐久性能評価において、微小空隙中における液状水の挙動特性を把握することは、水分が要因となる劣化進行を精緻に予測する上で重要な意味を持つ。微小空隙中における液状水の挙動は、バルク空間とは異なり、境界面での摩擦の影響を強く受けることが透水試験を用いた既往の研究によって示唆されている。本研究は、分子動力学シミュレーションにより、微小空隙中での透水現象を再現し、微小空隙中において液状水が受ける摩擦現象について検討するものである。本数値実験により、液状水の流動に必要な始動動水勾配と流動を停止させる停止動水勾配の存在ならびに、それらの特性が明らかとなった。

Key Words : water permeability, static friction, kinetic friction, molecular dynamics simulation

1. はじめに

コンクリートに代表される多孔体を対象とした水分移動解析では、圧力勾配を伴う流れを層流と仮定して計算を行う。特に、流れの構成則に流速と動水勾配が線形であるダルシー則を適用することにより、液状水に関する定常、非定常過程の定量化が行われてきた^{1),2)}。以上の水分移動則によって、硬化コンクリートにおける塩分浸透、収縮挙動など水分挙動が支配的な劣化現象に対する進行予測が可能となり、いずれも工学的な適用において極めて優れた精度を実現している^{3),4),5)}。また、近年では、高・低レベル放射性廃棄物処分場の建設が計画され、万年オーダーの耐久性を有する構造物の構築に関して技術的検討がなされており、超長期的な水分移動解析が実施されている。

セメント系材料の極めて高い水分遮蔽性能に関しては、実規模大型供試体による透水試験において、構造物へ加圧注水された液状水が表面から5cm程度で停止していることがコアの目視調査から確認されている^{1),2)}、しかし、任意の材齢における材料挙動を精緻に追跡できる熱力学連成解析モデル^{3),4)}を用いても、加圧注水下で液状水移動が停止するという現象は再現できず、水分移動を過大に評価すること

が指摘されている。このモデルでは、空隙径に依存する水の粘性変化を透水係数に反映させるモデルを採用しているものの、どのような状況下でも常にダルシー則が成立することを仮定しているために、大型供試体を用いた実験で確認された液状水の停止までを完全に再現することはできないものと考えられる。以上のことから、コンクリート中への液状水の浸入のような微速透水現象に対して、ダルシー則の成立を前提として評価を行うには限界があり、実際には、液状水の移動が生じない閾値としての下限の動水勾配（始動動水勾配あるいは停止動水勾配）が存在する非ダルシー性⁶⁾が成立していると考えられる。ここに、微速透水現象とは、セメント硬化体の形成する毛細管空隙のような空間スケールの透水のように非常に速度の遅い透水現象を指す。また動水勾配とは任意の2点間の圧力水頭差を2点間の距離で除したものを指す。この微速透水メカニズムの証明には詳細な検討が必要であるが、コンクリート中における透水経路はナノメートルオーダーから大きくともマイクロメートルオーダーと考えられ、このような単一微小空隙での液状水の流動を実験的に検討することは、既存の試験機器の適用性を鑑みても極めて困難である。

そこで本論文では、セメント系材料に代表される

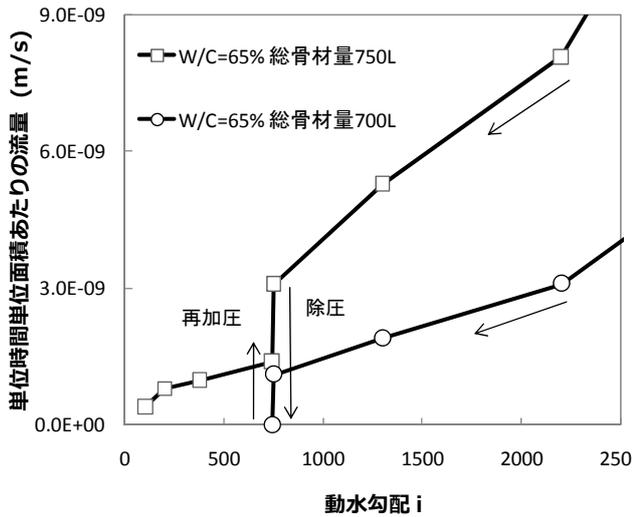


図-1 動水勾配と流速の関係⁵⁾

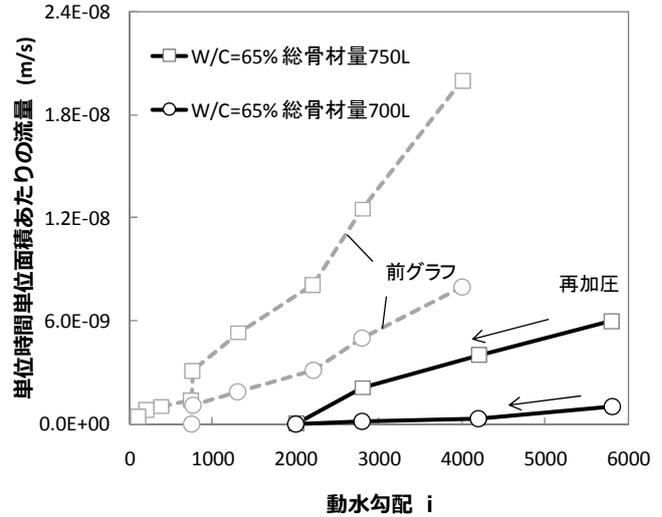


図-2 再加圧後の動水勾配と流速の関係⁵⁾

ような、極めて微小なスケールの空隙内の液状水挙動を、計算機上で再現できる分子動力学シミュレーション^{7),8)}によって、壁面摩擦の影響を受ける液状水の挙動を数値解析的に観察する。そして、始動動水勾配および停止動水勾配の存在を明らかにし、それらの性質を水分子と空隙壁面の相互作用力の観点から論じることとする。そのなお、セメント硬化体であるC-S-Hゲルによって形成された壁面の物理化学的特性について、著者らは詳細な情報を有していないため、親水性を有する白雲母の物理化学的特性を暫定的に壁面の特性として仮定する。本研究では微小空隙において、液状水が受ける摩擦現象の確認に主眼を置いている。そのため、壁面の種類がC-S-Hゲルとは異なろうとも、液状水が壁面から摩擦を受けるという機構は定性的には同じであると思われる。したがって、仮定した壁面はC-S-Hゲルそのものではないものの、微小空隙壁面の摩擦の影響を受ける液状水挙動に関する現象論を論じる上では問題ないものと考えている。

2. 微小空隙中の液状水が空隙壁面から受ける摩擦機構に関する仮説

本章では、既往の研究において、コンクリート供試体を用いて段階的な降圧を行った際の透水試験の結果を紹介し、ここで提示された液状水と空隙壁面の摩擦機構に関する仮説について概観する。その上で、次章において、微小空隙場における圧力勾配による流動の数値実験を行うこととする。

高岡・岸⁵⁾はコンクリート中の微速透水現象における動水勾配依存性(非ダルシー性)、及び始動動

水勾配の存在に着目した。この支配メカニズムを明らかにするため、アウトプット法で段階的に降圧および昇圧した透水試験を行っている。図-1、図-2に試験結果の一部を示す。なお、供試体の配合は、W/C=65%であり、総骨材量は2種類に設定され、脱型後には封緘養生が28日間施されている。また、前処理として、72時間の真空飽和处理を施している。供試体図-1は処女加圧状態から減圧した場合における動水勾配と流速の関係を示しており、その後再加圧を行った後の減圧過程を図-2に示す。なお、透水時の流量については、単位時間単位面積あたりの流量に換算している。

図-1において、動水勾配 $i=750$ (透水圧力 $P=0.3\text{MPa}$) 付近において、レギュレータの高圧用から低圧用への交換を行ったため、透水圧力が一時的に低下した。その結果、その後の再加圧によって得られた透水量(排出側単位面積単位時間あたりの流量)は、降圧前後で同じ動水勾配にもかかわらず減少している。この現象のメカニズムに関し、透水パスの一部が以下のメカニズムによって不通になったためであると考察している。コンクリート中にはナノからマイクロメートルスケールの極めて微小な空隙群が存在し、空隙サイズが小さいものほどセメント硬化体壁面からの吸着の影響を受ける。そのため、供試体中には透水性の高いものから低いものまで多くの透水パスが存在し、透水性の低いパスの透水が止まったものと考えられる。再加圧後もそれらパスにおいて透水が生じないことは、静止摩擦的に作用する始動動水勾配の存在を示唆するものと考察している。

また、再加圧後の降圧過程を示す図-2の

W/C=65%総骨材量700Lのケースでは、動水勾配*i*=2000において透水が完全に停止し、動摩擦的な流動抵抗のみによっても透水が停止に至ることがほぼ確認された。このことから、静止摩擦的に作用する始動動水勾配とは別に、動摩擦的な流動抵抗にも停止動水勾配が存在すると推察している。

3. 分子動力学法に基づく始動・停止動水勾配の検証

前章で述べた微小空隙中の摩擦機構は、マクロな実験結果から微小空隙におけるミクロな液状水挙動をイメージした推論に過ぎない。このような摩擦機構が微小空隙特有の現象として存在することを証明するためには、要素実験による液状水挙動の検証が必要である。

現在、レオロジーなど液体の挙動を示す特性値を評価する試験は、粘弾性測定装置をはじめとして数多く提案されている。しかし、壁面近傍の吸着によって生じる液状水に対する摩擦的な作用の影響は、ナノ・マイクロメートルスケールの微小空隙中においてのみ顕著に観察されると考えられることから、現在の工学技術をもってしても、その直接的な観察は難しいと考える。そこで、ナノ・マイクロメートルオーダーの物質特性の検討に利用されている分子動力学法(Molecular Dynamics, 以下MDとする)に基づく数値実験によって、微小空隙中の液状水挙動を再現する手法を採用することとした。

分子動力学法とは、系を構成する粒子を質点と見なし、それぞれの位置と速度の時間発展をニュートンの運動方程式に基づいて算出する手法である。相互作用力は、古典的あるいは量子的に原子・分子間ポテンシャルを仮定し、これらの空間勾配によって決定される。以下、分子動力学法を記述する基礎方程式ならびにパラメータ設定、計算手法について述べる。

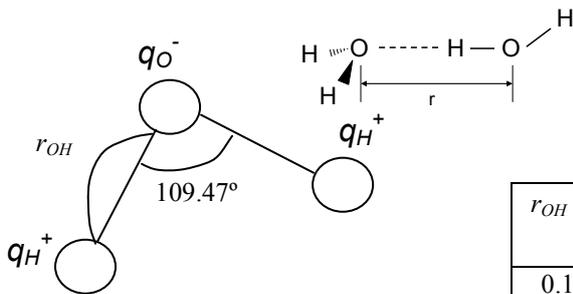


図-3 SPC/Eモデル

(1) 基礎方程式

シミュレーションを行う仮想空間は多粒子系を想定すると、位置、質量を有する*i*番目の分子の運動方程式は、以下のように表現される⁶⁷⁾。

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} F_{ij} = -\sum_{j \neq i} \nabla_i \phi(\{x\}) \quad (1)$$

ここに、*i*, *j*: 粒子の番号, *m_i*: *i* 番目の粒子の質量, *x_i*: *i* 番目の粒子の位置, ϕ_i : 分子間に働くポテンシャル, *F_{ij}*: *j* 番目の分子からの *i* 番目への力の寄与である。

分子動力学法の基礎方程式は上式のみであり、本微分方程式を時間積分すれば系の運動の記述が可能となる。

(2) 分子間ポテンシャル

MDにおいては、分子の相互作用を規定する分子間ポテンシャルの選定が重要となる。本研究の目的は、液状水が微小空隙を形成する壁面から受ける摩擦機構の確認である。摩擦力の定量的な評価を行うことが目的であれば、現象を厳密に表現しうる数理モデルを設定し、量子論的な検討も行う必要がある。しかし本検討では、微小空隙中における液状水の独特な挙動に関する物理的ダイナミクスを対象としているものの、物性値の定量的な評価は目的にしている。よって、分子相互作用力を支配するポテンシャルの選定においては、単純なものを仮定して用いることとし、液状水に及ぼす壁面摩擦の定性的な挙動を追跡することを目標とする。

はじめに、水のポテンシャルについて述べる。水のポテンシャルモデルについては1970年代初頭から様々なポテンシャル関数が提案されている。本検討では、熱力学的状態量の再現性がよいとされるSPC/Eモデル⁸⁾を用いることとする。

表-1 SPC/Eモデルの各パラメータ

<i>r_{OH}</i> [nm]	σ_{OO} [nm]	ϵ_{OO} [$\times 10^{-21}$ J]	<i>q_H</i> [C]	<i>q_O</i> [C]
0.1000	0.3166	1.0797	0.4238 <i>e</i>	0.8476 <i>e</i>

(*e*=1.60219 $\times 10^{-19}$ [C])

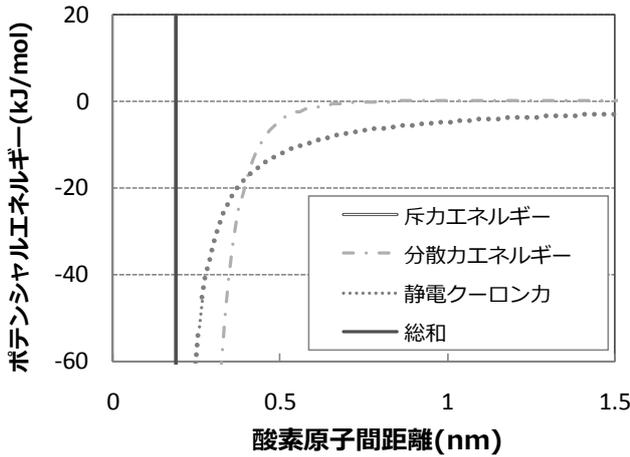


図-4 SPC/E モデルのポテンシャルエネルギー

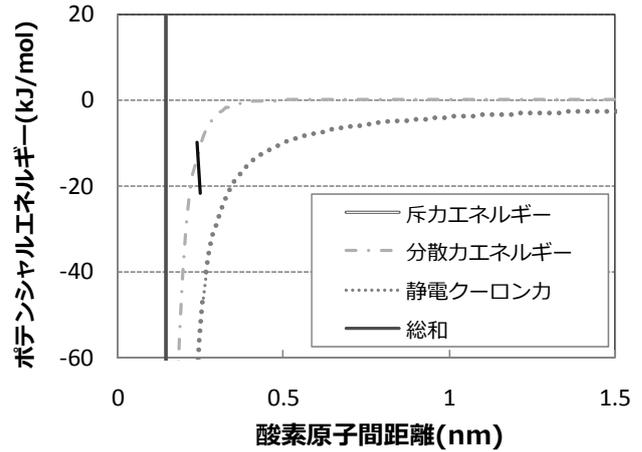


図-6 白雲母のポテンシャルエネルギー

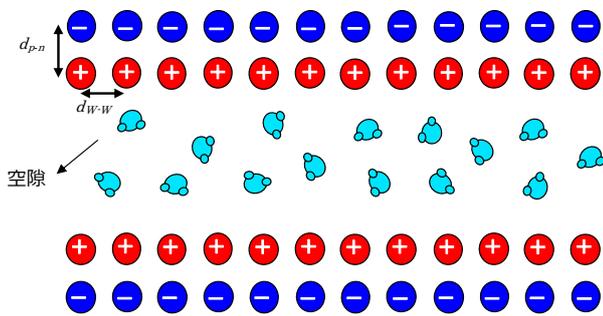


図-5 クーロンポテンシャルを含む壁面原子

本モデルのポテンシャル関数を以下の式(2)に示し、各ポテンシャルパラメータ値を表-1 に、本モデルの原子配置を図-3 に、ポテンシャルエネルギーと核間距離の関係を図-4 に示す。

$$E_{spc/E} = \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{oo} \left[-\left(\frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}}\right)^6 + \left(\frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}}\right)^{12} \right] \quad (2)$$

ここに、 q_i : i 番目の粒子の電荷、 ϵ_0 : 真空における誘電率、 r_{ij} : i 番目の粒子と j 番目の粒子の距離、 σ_{oo} : 距離の単位を持つパラメータであり、添え字は酸素原子 O 同士の作用を示す。 r_{oo} : 酸素原子間距離、 ϵ_{oo} : はエネルギーの単位をもつパラメータである。

式(2)において、第 1 項目は H 原子と O 原子の静電相互作用を示すクーロンポテンシャルを表現し、第 2 項目は分子間力 (ファンデル・ワールス力) を示す L-J(Lennard-Jones)ポテンシャルであり、酸素原子間のみを取り扱う。

次に、壁面の分子間ポテンシャルを考える。本研究では、水分子と同様に、分子間ポテンシャルはクーロンポテンシャルと L-J ポテンシャルの和で表現されることとし、L-J ポテンシャルでは水分子と壁面のポテンシャルを考慮することとする。はじめに、クーロンポテンシャルについての検討を行う。一般に個体表面にその個体とは異なる物質が接すると電気二重層が形成される¹⁰⁾。後藤ら¹¹⁾は、アニオンとカチオンを用いたイオン拡散と細孔構造の検討から、壁面表層の電荷は正に帯電していることを実験的に確認している。本知見を参考に、壁面表層の電荷は正に帯電していることとし、電荷の配置を図-5 のように仮定した。なお、系全体としての電場がゼロになるように、表面の正電荷の背後には同一の電気素量をもつ負電荷を配置させた。

次に L-J ポテンシャルについて述べる。親水性の固体の壁面とその近傍における水分子の挙動に関する研究は数多く行われているが、C-S-H ゲル壁面を模擬した研究ははまだ見られない。そこで本研究では、親水性を有する白雲母を単純 L-J ポテンシャルで表した Pertsin&Grunze¹²⁾の研究結果を参考にした。なお、結晶構造については壁面を成す二次元平面の格子点に壁面原子を配置することとした。

以下に壁面に関するクーロンポテンシャルならびに L-J ポテンシャルを考慮した関数を示す。また、ポテンシャルエネルギーと核間距離の関係を図-6 に示す。

$$E_{wall-water} = \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{o-w} \left[-\left(\frac{\sigma_{o-w}}{r_{o-w}}\right)^6 + \left(\frac{\sigma_{o-w}}{r_{o-w}}\right)^{12} \right] \quad (3)$$

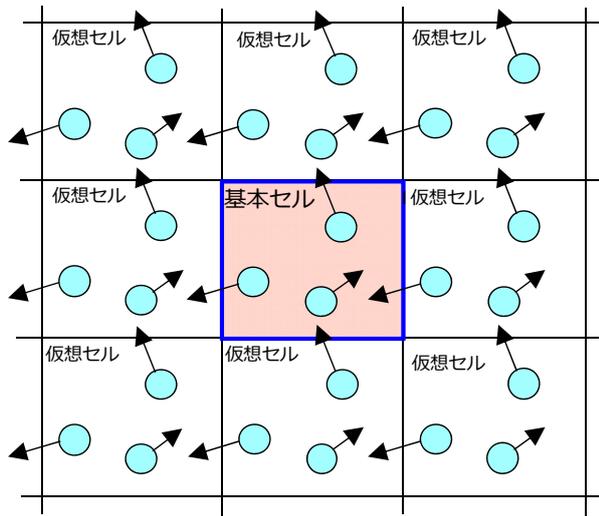


図-7 周期境界条件

パラメータの具体値は、 $\epsilon_{0-w}=4.323 \times 10^{-20} \text{J}$ 、 $\sigma_{0-w}=0.300 \text{nm}^{13}$ 、ならびに $q_i=q_j=e(=1.60219 \times 10^{-19} \text{C})$ とした。壁面の電荷、原子間距離については詳細な情報を著者らは持ち合わせていないため、電荷については単純に 1 電荷、原子間距離は水分子が壁原子の隙間を通らない程度の距離である 0.1nm と仮定した。本研究では電荷を有する壁面と水分子の相互摩擦機構の観察のみに主眼を置いているため、以上の仮定であっても問題ないと考えている。C-S-H ゲル壁面を直接的に再現しうるものではないが、液状水のふるまいを表現する構成則の立脚に向けた基礎情報の取得に資するものと考えている。

(3) 境界条件

液体、固体など、現実存在する物質は、アボガドロ数(10^{23})のオーダーで構成される巨大な分子の集合体である。本研究で対象としているナノメートルオーダーの系も分子レベルから観察すると十分に巨大である。これらの系を仮想空間上に再現し、液状水移動現象を再現するには、運動方程式をすべての分子同士の組み合わせの数だけ解く必要があり、現在の電子計算機の性能をもってしても僅か数ステップ進行させるために、実時間内での処理は難しいと考えられる。そこで、周期境界条件と呼ばれる近似手法を用いることとする^{7),8)}。周期境界条件とは、図-7 の中央に、有限の長さを持った基本セルを設定し、この基本セルと全く相似なセルが空間に無限に広がっているものと仮定する手法である。この境界条件を適用することにより、仮想空間内の分子数が 100~1000 個程度でアボガドロ数のオーダーの分子運動の現象を取り扱うことが可能となる。本研究では周期境界条件は xy 方向のみに適用し、z 方向に

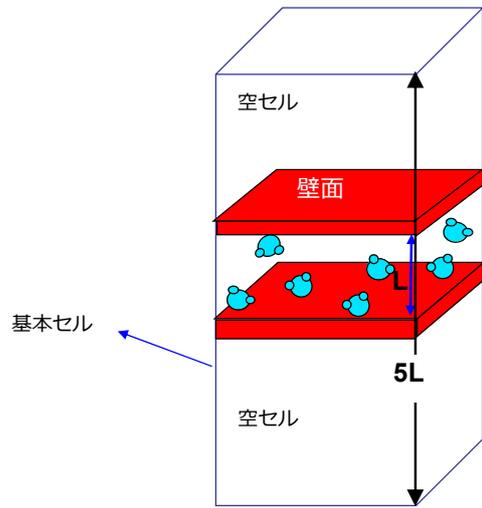


図-8 壁面が存在する場合の周期境界条件

は壁のポテンシャルの影響を排除するために、z 方向に空隙径の 5 倍の長さを有するセルを用いて計算を行った(図-8)¹³⁾。

(4) 圧力勾配の表現手法

本節ではマイクロな立場からのマクロな熱力学的圧力の定義方法について述べる。MD を用いてマクロな物性値を予測することは、従来から行われてきた。原理的には、計算系をマクロな系にまで拡張し、数多くのアンサンブル平均もしくは長時間の時間平均をとりさえすれば、あらゆる物理量はマクロな物性として得ることができる。しかし、実際には、系のマクロなスケールを再現するには、現状の計算機の性能では極めて不十分である。したがって少数系、ミクロスケールから、いかにしてマクロな物性値を算出するかが重要な問題になる。物性値の中でも特に凝縮系の圧力計算については、従来から困難とされている。これは、凝縮系の分子群はお互いに強いポテンシャルの作用を及ぼしあっていることに起因する。強い相互作用によってミロスケールでは大きく揺らぎ、それに従って圧力も大きく揺らぐため、求めようとする平均値に対するずれが極端に大きいという問題があり、制御には困難が伴う。そこで、本研究では圧力に関する制御は行わないことにする。

本研究で対象としている現象は、空間内に圧力の差が存在し微視的のみならず巨視的な流れが存在するような非平衡系における液状水のふるまいである。非平衡系にある計算空間において圧力勾配を再現させる場合、圧縮性流体では圧力勾配によって密度勾配が生じるので、系は均質性を失う。コンクリート供試体の透水試験を対象とするような実験室スケールでは、この密度勾配は極めて小さく、無視できる

ほど小さいが、MD では局所的なゆらぎやばらつきが見られ、局所的に極めて大きく、かつ多様な密度変化が生まれることとなる。この影響を考慮するためには、局所的に存在する変化が、空間内で均質に分布するほど十分なスケールを用意する必要があるため、計算空間を最小化することを目的とした周期境界条件と圧力勾配は馴染まないことは明白である。そこで、圧力勾配による作用力をすべて圧力勾配方向の外力に置き換える外力法¹⁴⁾を適用することとする。以下、両者の等価性について論じる。

任意の流体について成立する Navier-Stokes 式を以下に示す。

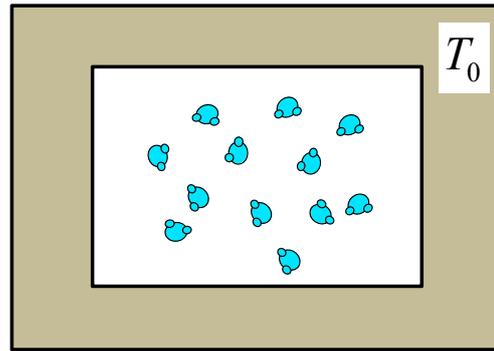
$$\rho(\mathbf{r}_i, t) \frac{d\mathbf{u}(\mathbf{r}_i, t)}{dt} = nF(\mathbf{r}_i, t)/V - \nabla p_i(\mathbf{r}_i, t) + \mu \cdot \Delta \mathbf{u}(\mathbf{r}_i, t) \quad (4)$$

ここに、 \mathbf{r}_i : 粒子 i の位置ベクトル、 $\mathbf{u}(\mathbf{r}_i, t)$: 粒子 i の速度、 n : 空間内の粒子の数、 $F(\mathbf{r}_i, t)$: 粒子 i に作用する外力、 V : セルの体積、 $\mathbf{p}(\mathbf{r}_i, t)$: 粒子 i における圧力、 μ : 粘性係数である。本式の右辺は粒子に作用する力であり、左の項から順に、慣性力、圧力、粘性力を示している。このうち、粒子の速度に依存しない項は、慣性項と圧力項である。ここで場の圧力とは、流動現象における熱力学状態量を決定する場合にのみ必要となる値である。そのため、場の圧力の定量値を必要としない本シミュレーションにおいては、圧力勾配による流動と、慣性力による流動を区別する必要がない。また、系の圧力の制御は行っていないが、液状水の流動に関係するのは、圧力の絶対値ではなく、流動方向の圧力の差分であるために、圧力のゆらぎが生じようとも制御の必要がない。本解析では、圧力と慣性力について以下の関係を仮定することによって、圧力勾配を時間に依存しない外力に置き換える手法をとることとする。

$$\nabla p_i(\mathbf{r}_i, t) = -nF(\mathbf{r}_i, t)/V \quad (5)$$

(5) 計算条件

微小空間を模擬した仮想空間内においてMDを用いて求めるべき解は、式(1)で記述される運動方程式に基づく任意の時刻の分子の速度、位置であり、これらを得ることで液状水の摩擦挙動が観察できる。本研究では、ハミルトン形式によって記述された運動方程式を、指数摂動展開法¹⁵⁾によって一般解を求めるr-RESPA法¹⁶⁾を用いた。さらに、分子に作用する力に関する計算の軽減化のために、クーロン力の



$$t = t' / s$$

$$p_i = \frac{p'_i}{\frac{1}{V^3 s}}$$

図-9 熱浴のイメージ

計算では汎用されているエwald法⁷⁾を使用した。本手法を簡単に説明すると、近距離部分に効果のあるクーロンポテンシャルとそれ以外のクーロンポテンシャルの2種類に分割し、後者のクーロンポテンシャルを逆格子空間におけるフーリエ級数で表現することによって、力の作用距離を切断することなく無限に遠い距離からのクーロン力も考慮に入れることができる手法である。L-Jポテンシャルについては、粒子間の距離が0.8nm以上になれば、クーロンポテンシャルと比較して無視できるほど小さくなるため、この距離以上の影響は考慮に入れないポテンシャルカットを行った⁸⁾。

本解析では能勢の方法に基づき、熱浴を用いることにより温度の制御を行った⁷⁾。実験的には温度 T_0 の熱浴と接触させればよいが、MD 計算のような小さな系においては、例えばバルク空間での計算の場合に壁と分子が衝突することとなり、位相や速度などの時間依存性に大きな影響を与える。そこで、仮想系を考え、温度が一定に保たれるようにその中で時間の流れ方を調整する。具体的には、現実系に対して時間の流れ方が s 倍速い仮想系を考える。つまり以下の関係を有するものと仮定する。

$$t = t' / s \quad (6)$$

この仮定に基づくと、現実系の分子の運動量と仮想系の運動量は以下の関係を有することとなる。

$$p_i = \frac{p'_i}{\frac{1}{V^3 s}} \quad (7)$$

ここに、 p_i : 現実系の分子の運動量、 p'_i : 仮想系の分子の運動量、 V : セルの体積である。以上の関係

式に基づいて温度制御を行った。

加えて圧力に関する制御を行う必要があるが、前節において論じた理由のとおり、圧力勾配を生じさせるために必要な圧力境界の設定は現時点では難しいため、本研究では制御は施していない。また、感度解析によって、圧力変動によって結果は大きく変わらないこと、ならびにすべての計算において系のエネルギーは低く、かつ安定していることを確認している。

(6) 計算結果

検証を行うために設定した計算条件を示す。水分子の初期位置はコンパイラに組み込まれたランダム関数を用いて空間内に配置した。時間ステップは1fs(1×10^{-15} s)とした。空間内にランダムに配置された分子で構成される系において、分子の初期配置の影響を排除し、系の安定性を確保のために、18ps(18×10^{-12} sec)の間外力を加えず概ね平衡状態に至るまで計算させた後、系に存在するすべての原子に一方向の外力を加えた。系の始動抵抗の静摩擦的性質を観察する場合には、外力を漸増させることで圧力勾

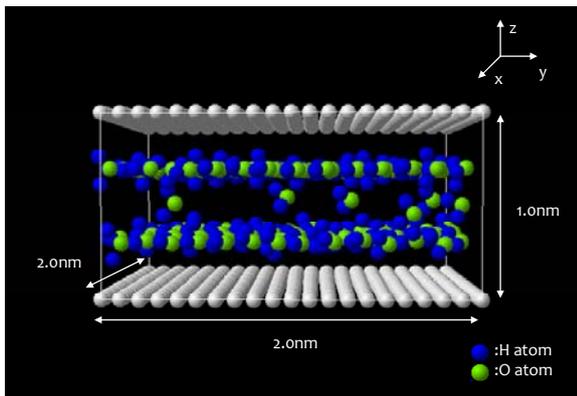


図-10 計算空間のイメージ

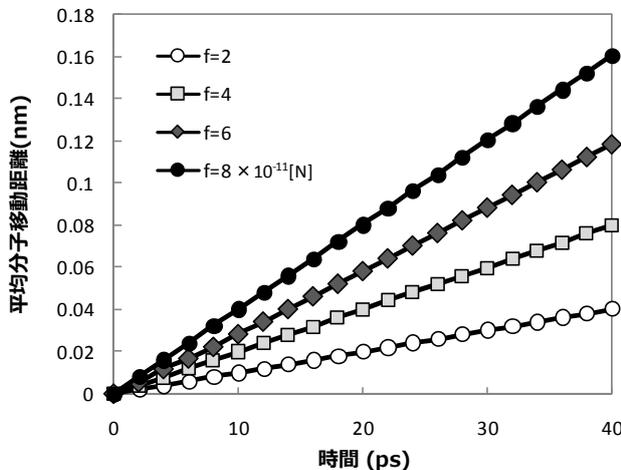


図-11 外力が 10^{-12} オーダーの場合の時刻と分子移動距離の平均の関係

配の増加を表現し、分子が移動を開始するのに必要な外力の大きさについて検討を行った。動摩擦的性質を観察する場合には、分子が移動するに十分な外力を与え、系が安定した後に、外力を漸減させて分子が停止したとみなせる外力の検討を行った。図-10に系に壁面が存在する場合の微小空間を示す。示した図は、分子が初期のランダム配置の状態から十分に時間を経過させ、系を安定させた後の状態を示している。空隙が1nmである場合、系に存在する分子のほとんどが壁面に吸着されていることが確認される。なお、空隙がより大きくなった場合、吸着されない層が現れ、水分子の挙動に局所的な変化が見られると考えられる。この場合、空間に現れる水分子の数が極めて多くなり、多大な計算を要するため、今後の電子計算機の進化およびアルゴリズムの改良によって実時間内での数値実験が可能となり次第、検討を行うこととする。

a) 始動動水勾配の検証

はじめに、1nmの空隙において、図-11に40ps間 $f=2 \times 10^{-11}$ Nから $f=8 \times 10^{-11}$ Nとした場合の時刻と分子移動距離の平均を、また、図-12に40ps間 $f=2 \times 10^{-13}$ Nから $f=8 \times 10^{-13}$ Nとした場合の時刻と分子移動距離の平均を示す。なお、分子移動距離とは、外力 f が作用する直前のステップにおける分子の酸素原子位置の座標を基準点とし、任意の時刻における分子の座標と基準点との距離と定義する。平均分子移動距離は、全分子の分子移動距離の平均をとったものであり、分子の平均的な移動距離を表すものである。

外力 $f=10^{-11}$ Nのオーダーでは、時刻と平均分子移動距離は線形関係にあり、分子は等速直線運動を行っていることが確認できる。また、外力 $f=2 \times 10^{-11}$ Nを基準として、2倍、3倍と外力を増加させると、平

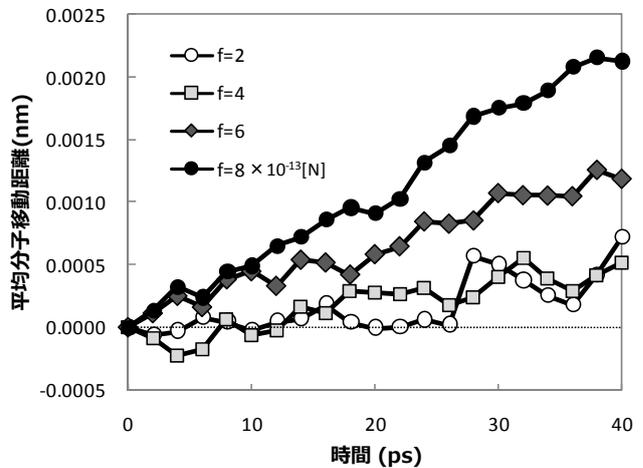


図-12 外力が 10^{-13} オーダーの場合の時刻と分子移動距離の平均の関係

均分子移動距離もおおよそ2倍, 3倍となっている。以上より, 外力がこのオーダーにある場合, 加圧力と流速が線形関係にあるダルシー則が成立している。

一方で, 外力が 10^{-13} Nのオーダーにある場合, $f=2 \times 10^{-13}$ Nと $f=4 \times 10^{-13}$ Nで平均分子移動距離に差が見られず, $f=4 \times 10^{-13}$ N以上になると初めて外力の増加に伴って平均分子移動距離が増加することが確認できる。系の流れがダルシー則に従うのであれば, $f=2 \times 10^{-13}$ Nと $f=4 \times 10^{-13}$ Nで移動距離に2倍の差が確認できるはずである。すなわち, この系では, $f=2 \sim 3 \times 10^{-13}$ N周辺に始動動水勾配が存在していることを示唆しているものと考えられる。しかしながら, $f=4 \times 10^{-13}$ Nの場合においても僅かながら外力方向に移動が確認でき, この影響がゆらぎの影響によるものか, 外力によるものかが明確ではない。そこで, 始動動水勾配を詳細に確認するために, 外力 f を 1×10^{-13} N毎に外力を増加させ, さらに外力の保持時間を80psまで増加させて系の水分子挙動を観察することとする。

図-13に 1×10^{-13} N毎に外力を加え, さらに外力の保持時間を80psまで増加させた場合における平均分子移動距離を示す。 $f=2 \times 10^{-13}$ Nから $f=3 \times 10^{-13}$ Nへ変化する時に明らかな分子移動量の変化が確認される。また, $f=2 \times 10^{-13}$ N以下では, $f=0$ とおおよそ相違ない挙動が確認できる。これらのことから, $f=2 \times 10^{-13}$ Nから $f=3 \times 10^{-13}$ Nの間において, 壁面近傍に吸着された水分子が動き出す外力の閾値, すなわち始動動水勾配が存在することが確認された。

b) 停止動水勾配の検証

停止動水勾配の存在を検証するためには, 水分子が外力によって移動している状況を実現した後, 外力を漸減させることによって水分子の移動を停止することを確認する必要がある。そこで, 計算開始か

ら18ps経過まで外力を与えないことによって水分子の初期配置の影響を排除し, その後, 系が流動するに十分な外力 $f=1 \times 10^{-12}$ Nを20psの間与え, さらにその後80ps毎に系の原子に作用する外力 $f=4 \times 10^{-13}$ から 1.0×10^{-13} 毎に漸減させた。計算結果を図-14に示す。

$f=4 \times 10^{-13}$ では, 0~20ps周辺でゆらぎによる平均分子移動距離の急減がみられるが, 急減後, 平均移動距離が増加していることが分かる。また, $f=3 \times 10^{-13}$, $f=2 \times 10^{-13}$ と平均移動距離が概ね同じ傾向で推移し, $f=1 \times 10^{-13}$ で概ね停止に至ることが確認できる。外力を漸増させた場合と比較すると, 液状水の始動に要する外力は停止したとみなせる外力のおおよそ2倍である。本数値実験において確認されたミクロな系における静摩擦的な作用と動摩擦的な作用の定性的な大小関係は, マクロな系である透水試験で示唆された静摩擦的な始動動水勾配と動摩擦的な停止動水勾配の大小関係と同様であることが確認された。以上の計算結果ならびに考察により, 微小空隙中の液状水の挙動に影響を及ぼす摩擦機構の存在が定性的に確認できたものと考えられる。

(7) 外力と圧力勾配の関係

本数値解析では, 圧力勾配の代わりに外力を用いることによって流動場の再現を行った。本節では, 全原子に一様に加えた外力を圧力勾配に換算し, 本数値実験における圧力勾配がどの程度のオーダーであるか確認をすることによって, 解析が示す結果の位置づけに関する検討を行う。

本研究では式(5)で表現される外力法を用いた。空間内には133個の分子つまり $n=399$ の原子が存在する。空間内 $f=1 \times 10^{-13}$ Nとして圧力勾配を計算すると, 9.98×10^{21} N/m³となる。一般の透水試験は動水勾配で数千程度, 圧力勾配としては, 10^7 N/m³オ

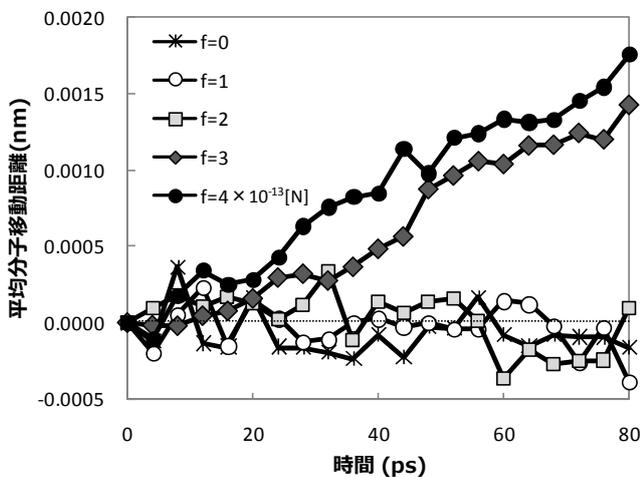


図-13 漸増させる外力が 10^{-13} オーダーの場合の時刻と分子移動距離の平均の関係

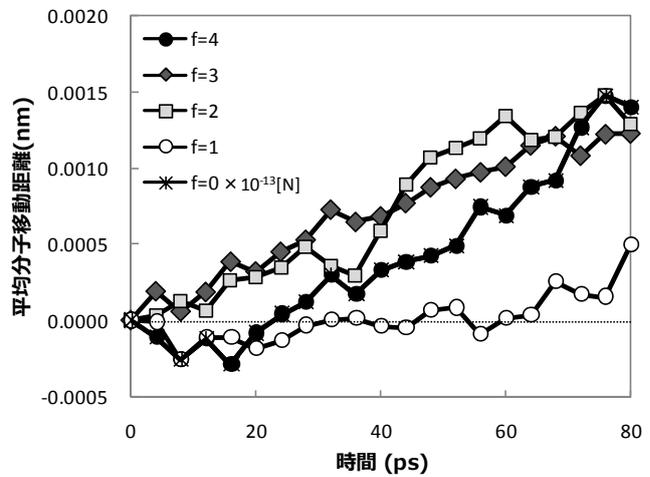


図-14 漸減させる外力が 10^{-13} オーダーの場合の時刻と分子移動距離の平均の関係

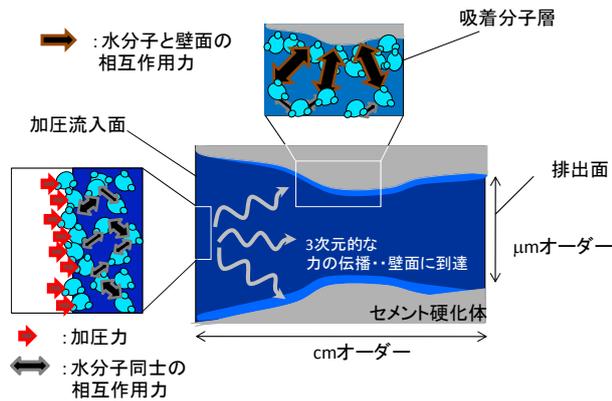


図-15 水分子を介した力の伝播の模式図

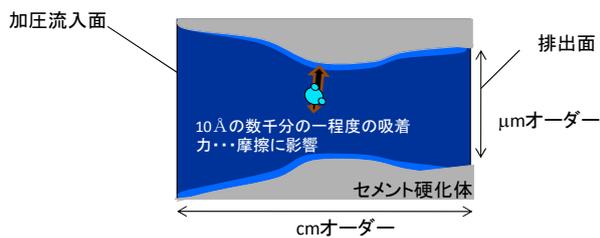


図-16 水分子が壁面から受ける力の模式図

オーダーを限度として行われる。つまり、本数値実験においては、マクロスケールの透水試験と比較して極めて大きな圧力勾配を与えたことになる。壁面近傍で吸着される分子数は、研究者によって意見が分かるところであるが、およそ水分子数個程度¹⁷⁾であることが知られており、本数値実験における1nmの空間においても、図-10で示すとおり壁面片側につき1~2分子程度しか存在していない。つまり、本解析では、極めて強く吸着された水分子を極めて大きな力で強制的に移動させる現象を再現していたものと考えられる。本数値実験で示した結果は、極めて強固に吸着された水分子層に作用する摩擦機構に関するものであるが、2章で示した静摩擦ならびに動摩擦特性を直接的に示すことが可能となった。

(8) 毛細管空隙スケールにおける摩擦の影響

本研究で行った数値解析では、1nmの空隙中の流動を対象として検討を行った。しかし、実際のコンクリート中では、毛細管空隙に代表されるようなμmオーダーの空隙が液状水の主たる流れ場と考えられ、本数値解析で対象とした空隙スケールとは大きく異なる。ただし、このようなμmオーダーの空隙における流動をシミュレーションによって再現するためには、極めて大規模な計算を要するため、現状の高速計算機の性能を考慮しても現実的ではないと思われる。そこで本節では、1nmの空間を対象と

した数値実験に基づいて得られた微小空隙中の液状水挙動に関する知見が、μmオーダーの空隙が主たる流動場と考えられる場合の考察としても妥当なものであるかについて検討を行う。

1nmの空間での数値実験で確認されたような摩擦機構は、以下に述べる2種類の機構の存在により、μm程度の空隙においても同様に確認されると著者らは推察している。この推察の根拠と考えている機構の一つは、加圧注水面のみに圧力が作用する現実の流れにおいては、分子間に作用する力が壁面まで伝播し、その反力として、壁面から離れた位置に存在する水分子に対しても摩擦の影響が及ぶと考えられることである。

本研究で行った解析では、計算量の軽減のために周期境界条件を適用している。そのため、本研究では、各分子に直接均一で微小な力を与える外力法を適用することで、圧力勾配の存在を表現したことは、第4節で述べたとおりである。しかし、厳密に言えば、現実の圧力勾配条件は、外力法における取り扱いとは異なるものである。すなわち、圧力勾配による実際の流動では、加圧流入面での加圧力の存在のみが作用力に関する境界条件であり、加圧面付近の水分子のみが、分子間の作用力以外の外力を受けることになる。系に存在する水分子は、空間内にそれぞれが安定する距離を保って存在するため、加圧面付近の水分子が力を受けると、それぞれの分子は、距離に応じた引力もしくは斥力を、他の分子を介して3次元的に伝播させ、その力はやがて透水パス壁面にまで到着すると考えられる(図-15)。力は3次元的に伝播することから、その力は流路におけるすべての壁面に分散して作用するものと考えられる。流路となる空隙の径が大きい場合、壁面から遠い空隙中央部の水分子に加わった力が、他の分子を介した3次元的な力の伝播により壁面に到達するには相当な移動距離を要するものと思われる。しかし、コンクリート中における液状水の流路長は、試験用の供試体でも数cm程度、実際の構造物では数十cm以上であるため、流路となる毛細管空隙のμmオーダーの空隙径に比べれば、1000~100000倍程度の十分に長いものである。したがって、壁面から離れた空隙中央部に位置する水分子に加わった力であっても、長い流路長の間には、やがて壁面にまで伝播して、壁面摩擦と釣り合うことは現実に起こり得る現象と考えられる。そして、加圧注水面に加えられた力は、数cm~数十cmにわたる流路長にわたって足し合わせた壁面摩擦によって反力を受けるものと思われる。以上の考察より、比較的大きな空隙においても、壁面からの摩擦機構は液状水の流動に対して作用し得

るものと推察している。

もう一つの根拠として考えている機構は、先に論じた水分子同士による力の伝播とは別としても、 μm スケールの空隙とはいえ、空隙中に存在する全ての水分子が壁面から直接受ける力を無視できないと考えられることである。 $1\mu\text{m}$ の毛細管空隙を想定すると、空隙の中心部が壁面から最も遠い位置場合、つまり原子間距離が $0.5\mu\text{m}$ である場合において、図-6 に示した関数を用いてポテンシャルの計算を行うと、 $-8.05 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ と算出される。 1nm 場合の空隙(原子間距離が 0.5nm)のポテンシャルは、 -16.8 kJ/mol であり、およそ 2000 倍の相違でしかない(図-16)。これに対し、第 7 節で行った流動に必要な圧力に関する検討において、マクロスケールの透水試験と、 1nm 場合の空隙の両者の比は 10^{15} 程度と極めて大きな差異が見られる。これは、特に壁面からの距離が大きい場合では、距離の-1 乗で減衰するクーロンポテンシャルが作用力として卓越したからである。ポテンシャル値が数千分の一になることで、流動に必要な圧力が $1/10^{15}$ 倍になるとは考えにくいことから、 μm スケールの空隙とはいえ、水分子が壁面から直接受けるポテンシャルを無視できないと思われる。壁面から離れた場所に位置する水分子に対して、この機構により直接作用する力の総和も流路長に比例して大きくなると考えられるので、流路長が長くなれば、加圧注水面に加えられた力の一部は、この機構により反力を受けるものと考えられる。

以上の 2 点の機構の存在により、 μm スケールの毛細管空隙中の液状水の流動においても、壁面との相互作用としての静摩擦及び動摩擦機構は存在するものと推察している。今後、 μm までの空隙径における数値実験が可能となれば、吸着層以外の液状水挙動に対しての検討が進み、この推察の妥当性が定量的に検証できると考えている。

4. 結論

微小空隙内の流動を計算機上で再現可能な分子動力学シミュレーションに基づき、硬化したセメント系材料が有するナノメートルスケールの空隙における液状水と壁面の相互摩擦機構に関する検討を行った。微小空隙中の液状水の移動に関して、親水性の壁面で形成される空間内のすべての水分子に対して一方向に外力を漸増させることによって、水分子が移動を開始する静摩擦的挙動を、また、外力を漸減させることによって水分子の移動が停止する動摩擦的挙動を確認することができた。今後は、C-S-H ゲル壁面のポテンシャルの同定ならびに、本研究で検

証した摩擦機構の空隙径依存性について更なる検討を行うことが必要である。また、本研究に基づき、多孔体における液状水挙動に関する構成則の定式化を図ることも望まれる。

参考文献

- 1) 辻幸和, 小西一寛, 藤原愛: コンクリート構造物の難透水性評価, pp.14-16, 技報堂出版, 2004.
- 2) 平成 14 年度低レベル放射性廃棄物処分技術調査処分高度化システム確認試験報告書, 財団法人原子力環境整備推進・資金管理センター, pp.I-52-63, 2003.
- 3) 前川宏一, 岸利治, Chaube, R. P., 石田哲也: セメントの水和発熱・水分移動・再考構造形成の相互連関に関するシステムダイナミクス, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学会, pp.45-52, 1995.
- 4) Maekawa, K., Chaube, R. and Kishi, T.: *Modeling of Concrete Performance*, E&FN SPON, 1999.
- 5) 高岡秀明, 岸利治: コンクリート中の微速透水現象の支配メカニズムとダルシー則適用性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.246-252, 2005.
- 6) 佐藤邦明, 室田明: 吸着効果を受ける微速浸透流に関する実験的研究, 土木学会論文報告集, 第 195 号, pp.67-75, 1971.
- 7) 上田顯: 分子シミュレーションー古典系から量子系手法までー, 裳華房, 2003.
- 8) 岡崎進: コンピュータシミュレーションの基礎, 化学同人, 2000.
- 9) Berendsen, H. D. C, Gringera, J. R and Straatsma, T. P.: The missing term in effective pair potentials, *Journal of Physical Chemistry*, Vol.91, pp.6269-6271, 1987.
- 10) 分子間力と表面力: J. N. イスラエルアチヴィリ, 朝倉書店, 1996.
- 11) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, No.36, 1982.
- 12) Pertsin, A. and Grunze, M.: Computer Simulation of water in asymmetric slit-like nanopores, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108, pp.16533-16539, 2004.
- 13) Alejandro, J., Tildesley, D. J. and Chapela, G. A.: Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water, *Journal of Chemical Physics*, Vol.102, Issue 11, pp.4574-4583, 1995.
- 14) Todd, B. D., Evans, D. J. and Daivis, P. J.: Pressure tensor for inhomogeneous fluids, *Physical Review E*, Vol.52, pp.1627-1638, 1995.
- 15) 菊川豪太: 界面活性剤によるナノバブルの安定化に関する分子動力学解析, 東京大学修士論文, 2003.
- 16) Tuckerman, M., Berne, B. J. and Martrya, G. J.: Reversible multiple time scale molecular dynamics, *Journal of Chemical Physics*, Vol.97, pp.1990-2001, 1992.
- 17) 佐藤邦明: 低レイノルズ数浸透流における吸着水の影響について, 土木学会論文報告集, 第 187 号, pp.67-77, 1971.

(2008. 10. 15 受付)

AN INVESTIGATION INTO WATER BEHAVIOR IN MICROPORES BASED ON MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

Shinichiro OKAZAKI, Shingo ASAMOTO and Toshiharu KISHI

For estimation of durability of concrete, it is important to understand the behavior of liquid water in micro pores. It is well-known that water permeability in concrete can be idealized by Darcy's law and water penetration is usually calculated based on the permeability coefficient. It was found, however, that there exists a non-linear relationship between permeation of water and hydraulic gradient through the Output-Method permeability test under different pressures and the friction phenomenon of water movement in fine pores was suggested. This research reveals that such static and kinetic friction behavior between micro pores and water were clarified using a molecular dynamics (MD) simulation.