

岩塩結晶表面近傍の分子動力学法を用いたシミュレーション

高田 迪彦^{1*}・藤井 義明¹

¹ 北海道大学大学院 工学研究科環境循環システム専攻 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

*E-mail: takada@rock.eng.hokudai.ac.jp

応力下における結晶の自由面の溶解速度について検討するため、古典的分子動力学法の数値計算によって、岩塩単結晶のシミュレーションを行った。実際の溶解過程の計算は時間がかかり過ぎるため、応力による結晶表面の 1 molあたりのGibbs自由エネルギーを知るために必要な応力と弾性定数の計算を行った。まずバルク部分の応力が0の状態における結晶内のイオンの間隔を調べるため、定温、定圧、定粒子数の条件で計算を行った。次にこの結果を用いて、岩塩単結晶の{0 0 1}面を表面として持つ系のシミュレーションを行った。表面のシミュレーションでは真空表面の場合と表面に水が存在する場合の計算を行い、表面近傍の応力や弾性定数を求めた。

Key Words : halite, dissolution, stress, pressure solution, molecular dynamics.

1. はじめに

岩石や鉱物に応力が加わることで溶解が促進されることが知られており、こうした現象は圧力溶解と呼ばれている¹⁾。圧力溶解現象は堆積岩が生成する過程で起こる基本的な変形の機構の一つとして考えられてきた²⁾。また近年、放射性廃棄物の地層処分安全性検証の観点から、処分空洞周辺岩盤に対して応力、水、熱、化学反応など様々な作用が相互に影響して起こる連成挙動が注目され、圧力溶解も連成挙動の一つとして重要であると考えられている³⁾。しかし、現在においても応力が溶解速度を増加させるメカニズムや、応力と溶解速度の関係などは明らかになっておらず、解明が望まれている。

岩石を構成する鉱物粒子の接触部分などの応力が集中する部分において溶解が生じると、岩石の構造は変化し、岩石の固有浸透率などの性質にも影響を及ぼす可能性がある。この点から鉱物の接触部分の挙動は重要である。しかし、接触部分は鉱物同士の界面や鉱物と水との界面などが関係し、複雑である。このため本研究ではより単純な過程として、結晶の自由表面に応力が加わる状況での溶解過程の検討を行った。

2. 溶解の速度論

(1) 溶解速度式

溶解速度を表す式として次式などがある⁴⁾。

$$rate = k_0 A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(1 - \frac{C}{C_{eq}}\right) \quad (2.1)$$

ここで $rate$ は溶解速度、 k_0 は頻度因子、 A は表面積、 E_a は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度、 C は溶液の濃度、 C_{eq} は飽和状態における濃度を示す。溶液中の溶質と結晶表面との 1 molあたりのGibbs自由エネルギー差 ΔG が0となるときの平衡状態となり、このときの濃度が飽和濃度にあたる。結晶に応力が加わる状況では結晶表面の 1 molあたりのGibbs自由エネルギーが変化することで、溶解速度が影響を受けると考えられる。

(2) 弾性ひずみエネルギー

応力による結晶の 1 molあたりのGibbs自由エネルギーの変化は、塑性変形などが生じないとすると 1 molあたりの弾性ひずみエネルギーに等しい。1 molあたりの弾性ひずみエネルギー U は以下のように表される。

$$U = V_m \int_{\epsilon_{0ij}}^{\epsilon_{ij}} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (2.2)$$

ここで V_m は 1 molあたりの体積、 σ_{ij} は応力、 ϵ_{ij} はひずみを示す。応力とひずみの添え字 i, j は座標軸 x, y, z のどれかを示し、総和規約を用いる。応力と弾性定数を用いて書くと以下ようになる。

$$U = \frac{V_m}{2} C_{ijkl}^{-1} (\sigma_{ij} \sigma_{kl} - \sigma_{0ij} \sigma_{0kl}) \quad (2.3)$$

ここで σ_{ij} は変形前の応力、 C_{ijkl}^{-1} は弾性定数の逆行列を示す。結晶の表面近傍ではバルク部分と応力や弾性定数が異なるため、溶解に直接関わる結晶表面近傍の弾性ひずみエネルギーを求めるためには、表面近傍の応力と弾性定数が必要となる。

(3) 溶質1 molあたりのGibbs自由エネルギー

NaCl溶液中の溶質1 molあたりのGibbs自由エネルギーは濃度が希薄な場合には以下の関係から求められる⁴⁾。

$$G_{\text{solute}} = G_{\text{solute}}^0 + 2RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (2.4)$$

ここで G_{solute} は溶質1 molあたりのGibbs自由エネルギー、 G_{solute}^0 は標準生成Gibbs自由エネルギー、 C_0 は標準状態における濃度である。濃度が高い場合にはDebye-Huckelの式や、Pitzerの式⁹⁾が用いられる。

3. 分子動力学法によるシミュレーション

分子動力学法は原子などの粒子間に働く相互作用を簡単なポテンシャル関数によって近似し、一つ一つの粒子について運動方程式を解くことで様々な系の性質を調べる方法である。表面や界面の性質は、連続体の解析では扱うことが難しいが、分子動力学法はこうした問題に対しても有効である。

(1) ポテンシャル関数

ポテンシャル関数として、クーロンポテンシャルとレナード・ジョーンズ型のポテンシャル（以下 LJ ポテン

シャルとする）を用いた。クーロンポテンシャル ϕ_{coulomb} と LJ ポテンシャル ϕ_{LJ} は、相加的な二体間中心力ポテンシャルであり、原子 a と b に働くポテンシャルはそれぞれ以下のように表される⁷⁾。

$$\phi_{\text{coulomb}} = \frac{Q_a Q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (3.1)$$

$$\phi_{\text{LJ}} = e_{\text{LJ}ab} \left\{ \left(\frac{R_{\text{LJ}ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - 2.0 \left(\frac{R_{\text{LJ}ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right\} \quad (3.2)$$

ここで Q_a 、 Q_b はそれぞれの粒子の電荷、 r_{ab} は粒子間の距離、 ϵ_0 は真空の誘電率を示す。また $e_{\text{LJ}ab}$ 、 $R_{\text{LJ}ab}$ はLJポテンシャルに関する定数パラメーターである。LJポテンシャルのパラメータとしてJoung (2008)⁷⁾を用いた。

(2) 応力と弾性定数

応力テンソル σ_{ij} は以下の式によって計算される⁸⁾。ここで添え字 i 、 j は座標軸 x 、 y 、 z のどれかである。この定義では圧縮応力が正、引張応力は負の値をとる。これはCauchy応力にあたる。

$$\sigma_{ij} = \left\langle \frac{1}{V} \left[\sum_a \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \sum_a r_{ai} \frac{\partial \phi_a(r_a)}{\partial r_{aj}} \right] \right\rangle \quad (3.3)$$

ここで p_{ai} は粒子 a の運動量の i 方向成分、 r_{ai} は粒子 a の位置の i 方向成分である。また $\langle \rangle$ の記号は長時間平均を示す。

弾性定数を計算する手法として Ray の方法⁸⁾を用いた。Ray の方法は格子形状一定のシミュレーションによって計算できる、収束が速い、一度の計算で複数の弾性定数を求められるなどの点で優れている。この方法はゆらぎの関係に基く統計力学的な手法である。Ray (1988)⁸⁾によると弾性定数 C_{ijkl} は次式によって計算できる。

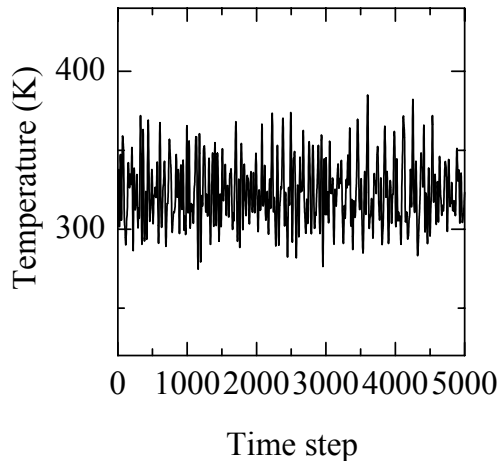


図-1 温度の時間変化

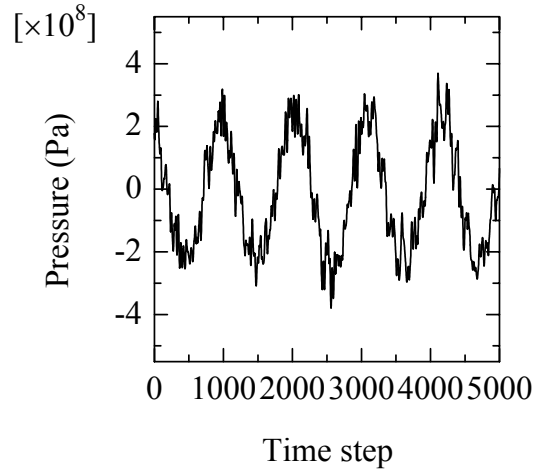


図-2 圧力の時間変化

$$C_{ijkl} = -\frac{V_0}{k_B T} \left(\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle - \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \sigma_{kl} \rangle \right) + \frac{2Nk_B T}{V_0} (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{ik} \delta_{jl}) + \frac{1}{2V_0} \left\langle \sum_a \sum_{b, b \neq a} \left[\frac{\partial^2 \phi(r_{ab})}{\partial r_{ab}^2} - \frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial \phi(r_{ab})}{\partial r_{ab}} \right] \frac{r_{abi} r_{abj} r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}^2} \right\rangle \quad (3.4)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 N は粒子の数、 V_0 は応力が0の時の体積である。

(3) バルク領域のシミュレーション

バルクの応力が0の状態におけるイオン間の距離を調べるため、結晶のバルク領域のシミュレーションを行った。周期的境界条件で、能勢・Hooverの方法とAndersenの方法を合わせた方法⁹⁾を用い、定温、定圧、定粒子数の条件による計算を行った。温度は323 K、圧力0、ユニットセルは立方体型で、セル内の粒子数は216個、時間刻みは2.0 fsとした。計算の結果求められた温度の時間変化を図-1に、圧力の時間変化を図-2に示す。温度、圧力共に短時間ではゆらいでいるが、長時間平均をとると設定した値に保たれていた。また計算の結果イオン間の距離は0.2857 nmになった。

(4) 表面近傍のシミュレーション

表面のシミュレーションはバルクの計算によって求めたイオン間の距離を用い、定温、定格子形状、定粒子数の条件で計算を行った。定温、定格子形状、定粒子数の条件を保つため、能勢・Hooverの方法⁹⁾を用いた。表面のモデルは図-3のように、表面に平行な方向に周期的境界条件とし、バルクの部分には位置を固定した運動しない粒子を配置した。

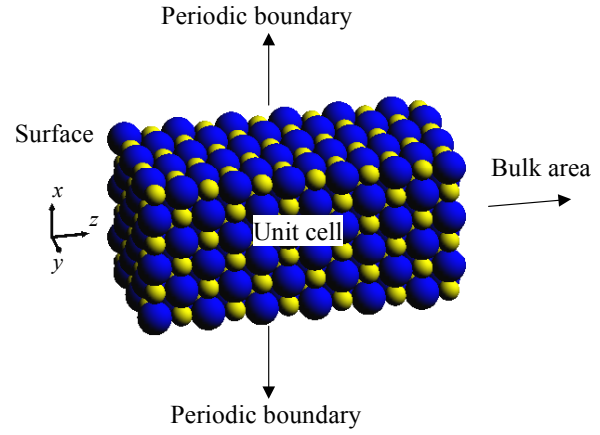


図-3 NaCl結晶表面のモデル

水のモデルとしてDang (1987)¹⁰⁾を用いた。このモデルでは、水分子と他のイオンや原子との相互作用は先に示したクーロンポテンシャルとLJポテンシャルで計算され、水分子内での相互作用は以下の関係から計算される。

$$\phi_w = \frac{1}{2} k_{OH} (r_{OH1} - d_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{OH} (r_{OH2} - d_{OH})^2 + \frac{1}{2} k_{HH} (r_{HH} - d_{HH})^2 + \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta_{HOH} - t_{HOH})^2 \quad (3.5)$$

ここで ϕ_w は水分子内相互作用によるポテンシャルエネルギー、 d_{OH} 、 d_{HH} は原子間の平衡距離、 k_{OH} 、 k_{HH} は結合長のパラメーター、 t_{HOH} は平衡角度、 k_{θ} は結合角度のパラメーターである。これは原子同士が線形なバネで繋がれたモデルとなっている。

計算の結果求められた、表面近傍の応力を図-4に、弾性定数を図-5に示す。また表面近傍の応力を図に示す。表面第一層のみ引張応力が生じ、それより深い部分ではほぼ0であった。表面第一層の応力は水分子がない場合には2.25 GPa、水分子がある場合には1.02 GPaであった。弾性定数も表面第一層において数GPaほど異なる値で、

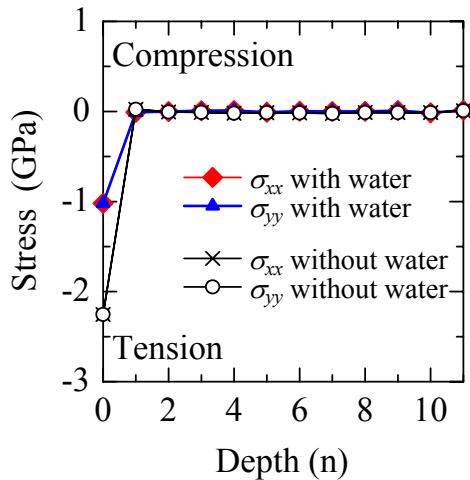


図-4 表面近傍の応力

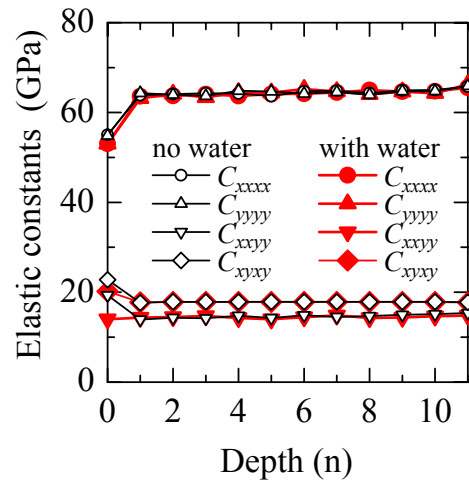


図-5 表面近傍の弾性定数

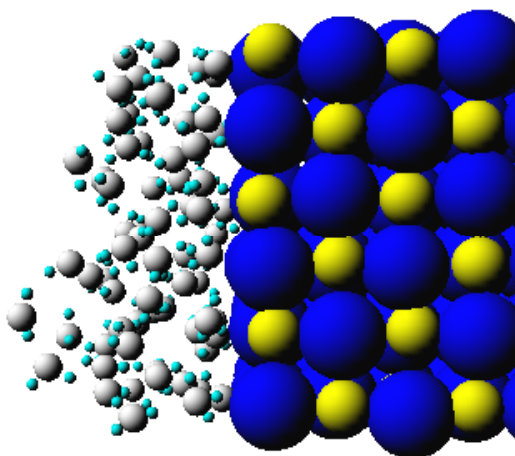


図-6 NaCl 結晶表面の水分子の様子

それより深い部分ではほぼ同じ値となった。水分子がある条件でのシミュレーションにおける粒子の様子の一例を図-6に示す。

4. 考察

3. の計算の結果、結晶の表面近傍にはバルク応力が0の状態においても、引張応力が生じる結果となった。このことから結晶表面の1 molあたりのGibbs自由エネルギーは圧縮変形によって減少し、引張変形によって増加することが考えられる。つまり、NaCl結晶は引張変形によって溶解が促進されることが予想される。このことはSprunt and Nur (1977)¹¹⁾の実験結果と一致する。Sprunt and Nur (1977)¹¹⁾は円孔のある直方体のNaCl結晶を室温の条件で非飽和溶液中で載荷する実験を行った(図-7)。実験の結果、円孔は溶解によって載荷軸方向に広がった。溶解が生じた部分は、引張応力が生じる部分である。このことから数値計算の結果は定性的に正しいと考えられる。

5. まとめ

分子動力学法を用いて、応力下の自由表面溶解に関する検討を行った。温度323 K、圧力0の条件でバルク行なった計算の結果を用いて、表面近傍のシミュレーションを行なった。表面近傍の計算は、表面に水がない真空表面の場合と、表面に水分子が存在する場合の二つの状況について行なった。両方の場合において、表面第一層のイオンの面内直応力は0ではなく引張応力が生じていた。この応力は真空表面の場合には2.25 GPa、水がある場合

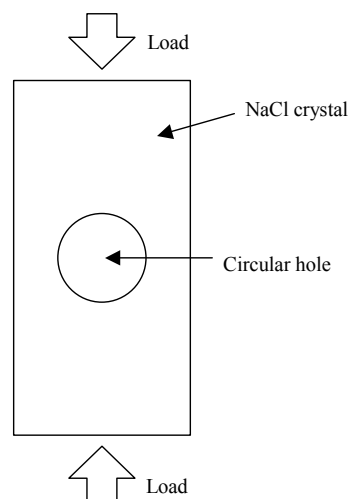


図-7 Sprunt and Nur (1977)の実験の模式図

には1.02 GPaであった。この結果から結晶表面の1 molあたりのGibbs自由エネルギーは引張応力によって増加すること、圧縮応力によって低下することが予想される。すなわち引張応力によって溶解しやすく、圧縮応力によって溶解しにくくなると考えられる。

参考文献

- 1) 地学団体研究会：地学事典，p. 29，平凡社，1986。
- 2) 多田隆治：固体と地球のレオロジー，pp. 137-145，東海大学出版会，1986。
- 3) Yasuhara, H., Elsworth, D. and Polak, A. : Evolution of fracture permeability through fluid-rock reaction under hydrothermal conditions, *J. Geophys. Res.*, Vol. 109, B03204, 2004.
- 4) Atokins, P. W. and De Paula, J. : アトキンス物理化学(上)第8版，pp. 165-166，東京化学同人，2009。
- 5) Koehn, D., Arnold, J., Jamtveit, B. and Malthe-Sorensen, A. : Instabilities in stress corrosion and the transition to brittle failure, *Am. J. Sci.*, Vol. 303, pp. 956-971, 2003.
- 6) Pitzer, K. S. : Thermodynamics of electrolytes. V. effects of higher-order electrostatic terms, *J. Solution Chem.*, Vol. 4, pp. 249-265, 1975.
- 7) Joung, I. S. and Cheatham III, R. H. : Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 112, pp. 9020-9041, 2008.
- 8) Ray, J. R. : Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics, *Comput. Phys. Rep.*, Vol. 8, pp. 109-151, 1988.
- 9) 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。
- 10) Dang, L. X. : Intermolecular interactions of liquid dichloromethane and equilibrium properties of liquid-vapor and liquid-liquid interfaces: A molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, pp. 3349-3354, 1987.
- 11) Sprunt, E. S. and Nur, A. : Experimental study of the effects of stress on solution rate, *J. Geophys. Res.*, Vol. 82, pp. 3013-3022, 1977.

Molecular dynamics study concerning free surface dissolution of NaCl crystal under stress

Michihiko TAKADA and Yoshiaki FUJII

The effect of stress on free surface dissolution of NaCl was investigated using a classical molecular dynamics simulation. Stress and elastic constants near the {001} surface of NaCl crystal were calculated to estimate the change of the molar Gibbs free energy by external stress. Simulations of surface region were conducted to obtain stress and elastic constants of near-surface region. In the results, normal stress in the first layer of the free surface was calculated as approximately 2.25 GPa (tension) in the simulation without water moleculars and as 1.02 GPa (tension) in the simulation with water moleculars. Elastic constants of the first layer were also different from those of the bulk.