応用力学論文集 Vol.12, pp.541-548 （2009 年 8 月） 土木学会

移流分散現象におけるに吸着項に関するパラメータの分子シミュレーションによる推定

Estimation of Retardation Factor in Advective-Dispersion Phenomena by Moleculer Simulations

立花大地*・佐藤雄太**・金子賢治***・熊谷浩二****・田中昇†
Taichi TACHIBANA, Yuta SATOH, Kenji KANEKO, Koji KUMAGAI and Noboru TANAKA

*学生会員 八戸工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻（〒 031-8501 青森県八戸市大字妙字大開 88-1）
**学生会員 八戸工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻（〒 031-8501 青森県八戸市大字妙字大開 88-1）
***正会員 工博 八戸工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻（〒 031-8501 青森県八戸市大字妙字大開 88-1）
****国際会員 工博 八戸工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻（〒 031-8501 青森県八戸市大字妙字大開 88-1）
†非会員 理博 八戸工業大学大学院 工学研究科土木工学専攻（〒 031-8501 青森県八戸市大字妙字大開 88-1）

In this study, we discuss the retardation of the advective dispersion phenomena in aquifers by the micro-scale moleculer simulation. At first, we show the outline of our multi-scale advective-dispersion simulation method. In the method, the macro-scale numerical parameters are decided by the micro-scale molucler simulations. Next, we show the importance of retardation factor in advective-dispersion numerical simulation by carrying out sensitivity analysis. We also carry out the micro-scale moluculer simulation to decide the retardation factor. As the results, we can demonstrate the capability of the proposed method.

Key Words : *retardation factor, moluculer simulations, multi-scale advective-dispersion simulation*

1. はじめに

近年，産業廃棄物の不法投棄問題や地下水汚染問題等に代表されるように，地盤中の汚染物質拡散による環境汚染が大きな問題となっている．これらの問題に対して，将来に渡る汚染物質の拡散を精度良く予測することが重要なポイントの一つである．また，拡散防止のための構造物の評価・検討のためにも，地盤中の汚染物質拡散予測は非常に重要である．

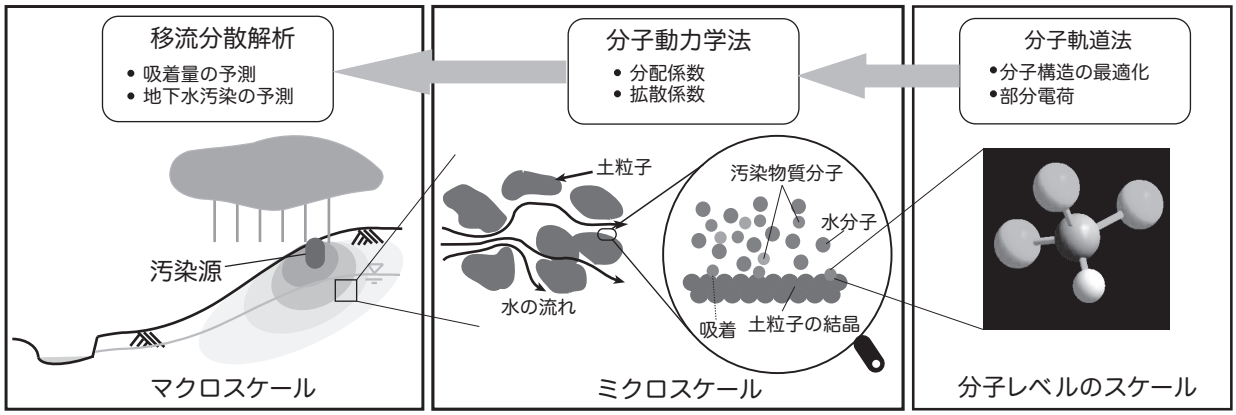
帯水層内における汚染物質の輸送の数値解析手法については，いくつかの解析方法が提案され，地盤環境の評価手段として実用化されている．帯水層内に含まれる汚染物質の輸送解析を行う場合には，媒体と流体の間や地盤内での汚染物質の吸着・反応性を考慮した解析手法として移流分散方程式[1)]が用いられる．移流分散解析[2)]を行うためには，まず，地盤環境の広域地理情報や地質・水文データを用いて浸透流解析を行い地下水の流れ場を計算する．その結果に基づいて，帯水層内での汚染物質の拡散に関する分子拡散係数や分散長，地盤中への汚染物質の吸着に関する分配係数等のパラメータを定めて解析を行う．汚染物質は土壌や岩盤中を地下水と共に微視的な隙間や亀裂の中をゆっくりとした速度で移動する．この移動過程において媒体と流体の間や流体中の化学物質の間で，分配・吸着・脱離および分解など物理・化学・生物的な作用を受けている．地盤中で生じるこれらの現象は，土粒子間を流れる水の流れや分子の運動など微視的なスケールにおける要因に支配されると考えられる．また，移流分散解析を行う場合には解析に用いるパラメータを対象とする物質に応じて実験により決定する．しかし，汚染物質の中には非常に危険な物質も含まれており，また，予測対象とすべき物質は危険な物質であることが多い．したがって，実験を行うのにも危険を伴い容易に実施できないという問題がある．このような問題に対しては，計算機シミュレーションに基づき精度良くパラメータを予測することが非常に有効な手段となり得ると考えられる．

著者らは，移流分散解析に分子レベルのミクロなスケールの要因を反映したマルチスケール移流分散解析の確立を目指している．本論文では，まず，マルチスケール移流分散解析手法の概要とその考え方について述べる．次に，移流分散解析に用いる拡散係数および分配係数の感度解析を行って，これらのパラメータが巨視的解析結果に及ぼす影響について考察する．最後に，分子シミュレーションを用いたミクロ場における解析を行って，移流分散解析に用いられるパラメータの解析領域・汚染物質による違い・地盤のモデル化の影響などについて検討する．

2. マルチスケール移流分散解析手法の概要

2.1 概要

図–1 にマルチスケール移流分散解析の概念を示す．移流分散解析は，地理データや地質データを用いて作



図–1 マルチスケール移流分散解析の概念

成した対象領域を有限要素法や差分法などを用いて離散化し，浸透流解析により求めた地下水の流れと拡散係数，分配係数等のパラメータを用いて巨視的な汚染物質の輸送を計算する．拡散係数や分配係数等のパラメータはミクロスケールにおける土粒子の配置や微視的な流れ，さらには土粒子の結晶構造や水分子，汚染物質分子の運動により定まると考えられる．さらに，水分子や汚染物質分子の運動は分子レベルのスケールにおける分子構造や分子の部分電荷に支配されて生じる．

本解析手法においては，まず，分子レベルのスケールにおいて解析対象となる物質の化学式から分子のモデリングを行い，分子軌道法[3),4)]を用いて最適化構造と各原子の電荷を求める．次に，算出した分子の最適化構造と電荷をミクロスケールにおいて分子動力学法[6)]に適用し分子運動をシミュレートする．これにより，移流分散方程式で用いられるパラメータを算出する．最後に，求めたパラメータを用いてマクロスケールにおける汚染物質の移流分散解析に適用し汚染物質の輸送問題を予測する．以下，マクロスケールおよびミクロスケールにおける解析手法の概要を簡単に示す．

2.2 移流分散解析（マクロスケール解析）

移流分散方程式[1)]は一般に次式で表される．

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j} - U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - \lambda R_d C \qquad (1)$$

上式の右辺第一項は分散項，第二項は移流項であり，第三項は遅延・減衰項である．ここで，t は時間，D_{ij} は拡散係数，λ は減衰定数，C は濃度である．U_i は実流速と呼ばれ，微視的な粒子間の流速を意識して巨視的な平均流速であるダルシー流速と間隙率を用いて算出される．また，R_d は遅延係数と呼ばれ，通常，土粒子への吸着量が濃度に依存しないと仮定して次式により算出されている[1)]．

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho_d}{\varphi} \qquad (2)$$

ここで，ρ_d と φ は，それぞれ，地盤の乾燥密度と間隙率である．例えば，物質の土粒子間の移動は，ミクロスケールにおいて土粒子結晶間を水分子に囲まれて汚染物質分子が移動していることになる．この時，物質分子と土粒子間に化学的な力が作用することで土粒子結晶に物質分子が引きつけられ吸着が起きる．本手法においては，このようなパラメータを決定するために分子シミュレーションを用いる．なお，実流速についても微視的な視点による検討が必要であると考えられるが，本論文においては通常の方法を用いる．

2.3 分子シミュレーション（ミクロスケール解析）

分子シミュレーションは分子モデリングから分子軌道法を用いた最適化構造を計算し，その結果から部分電荷を算出する．分子軌道法により算出した最適化構造と部分電荷を分子動力学法に用い，吸着シミュレーションを行うことで分配係数を算出する．なお，分子動力学を用いて分子の運動を解析する場合には，個々の分子構造や電荷の偏りが解析結果に大きな影響を与える．したがって，分子構造や部分電荷を合理的に定める必要がある．

(1) 分子軌道法[3),4)]

解析対象となる物質分子の大まかな分子構造を配置し，分子軌道法により最適化構造を求める．最適化構造とは，原子内の電子と原子核，原子間の電子と電子，原子核と原子核，原子核と電子の距離を変化させながら相互作用エネルギーを計算し，エネルギーが最も低い時の距離を算出することである．ここでは，分子軌道法の理論について示す．

分子軌道法は，分子の電子状態を理論的に計算する場合に用いられ，「分子内の電子は原子核と他の電子により作られる平均的な場の中を運動しており，電子の運動は分子全体に広がった分子軌道関数で記述される」という考えに基づいている．原子核は電子に比べて運動の速度が遅いことから，これを静止した質点と仮定し，Schrödinger 方程式を原子核と電子に関する部分に

分離したうえで，電子に関する方程式を解いて分子軌道関数を求める．定常状態の Schrödinger 方程式は一般に次式で表される．

$$H\Psi = E\Psi \tag{3}$$

ここで，E は系の全エネルギーであり，Ψ は波動関数である．H は E に対応する全電子ハミルトニアンで，i と $j(i<j)$ の間の距離を r_{ij} とし核 A の電荷を Z_A とするとき，次式のように表わされる．

$$H = -\sum_{i}^{\text{電子数}} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i}^{\text{電子数}} \sum_{A}^{\text{核の数}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i}^{\text{電子数}} \sum_{j}^{\text{電子数}} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4}$$

したがって，式 (4) は 2 階の偏微分方程式となり，これを解くことで Ψ が与えられる．Ψ を分子軌道関数で記述し式 (3) を解く方法を分子軌道法という．

i 番目の電子の 1 電子分子軌道を ψ_i とすると，ψ_i は C_{Ki} を係数として適当な数 m の原子軌道 X_i の一次結合として次式のように近似できる．

$$\psi_i \approx \sum_{K=1}^{m} C_{Ki} X_K \tag{5}$$

この近似は LCAO 近似と呼ばれている．この ψ_i を用いて，n 個の電子配置を表わす全電子波動関数 Ψ は，電子のスピン状態（α, β）と Pauli の排他律を考慮にいれた Hartree 積と呼ばれる波動関数

$$\Omega = \prod_{i=1}^{n} \psi_i(2i-1)\alpha(2i-1) \cdot \psi_i(2i)\beta(2i) \tag{6}$$

によって表される．この Hartree 積は $(2n)!$ 通りあるが，電子は物理的に区別できないために，$(2n)!$ 個の Hartree 積を対等に扱って記述する必要があり，一般に次の Slater の行列式によって記述される．

$$\Psi(1,2,\cdots,2n) = \{(2n)!\}^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \tag{7}$$

式 (6) は，Pauli の排他律を満足していると同時に $(2n)!$ 個の Hartree 積で表わされる状態の重ね合せとなっている．

式 (7) を用いて全電子エネルギー ε は，次のように記述できる．

$$\varepsilon = 2\sum_{i}^{n} H_{ii} + \sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}(2J_{ij} - K_{ij}) \tag{8}$$

ここで，H_{ij}，J_{ij}，K_{ij} は，それぞれコア積分，クーロン積分，交換積分である．式 (5) を式 (7) に代入し Lagrange の未定乗数法を実行すると，Hartree-Fock-Roothaan の式となる．

$$\sum_{K=1}^{m} (F_{KL} - \varepsilon_i S_{KL}) C_{Ki} = 0 \tag{9}$$

ここで，F_{KL} は次式で表される Fock 行列である．

$$F_{KL} = H_{KL} + \sum_{M}^{m}\sum_{N}^{m} D_{MN}\left[\langle KL|MN\rangle - \frac{1}{2}\langle KN|LM\rangle\right] \tag{10}$$

また，S_{KL} は原子軌道間の重なり積分であり，次式で表される．

$$S_{KL} = \int \chi_K \chi_L d\tau \tag{11}$$

ただし，コア積分 H_{ij}，結合次数 D_{MN}，２電子反発積分 $\langle KL|MN\rangle$ は次式で与えられる．

$$H_{KL} = \int \chi_K \overrightarrow{h} \chi_L d\tau \tag{12}$$

$$D_{MN} = 2\sum_{j=1}^{n} C_{Mj} C_{Nj} \tag{13}$$

$$\langle KL|MN\rangle = \int \chi_K(1)\chi_L(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_M(2)\chi_N(2)d\tau \tag{14}$$

式 (9) と 1 電子分子軌道 ψ_i 間の直交規格化条件とをあわせて行列の形にまとめると，次式のようになる．

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SCe} \tag{15}$$

$$\boldsymbol{C}^T\boldsymbol{SC} = \boldsymbol{I} \tag{16}$$

結局，分子軌道を求めることは，式 (15) と式 (16) とを連立して解くことに帰着する．このことは，式 (3) の３次元微分方程式の固有値問題を，式 (15) と (16) の行列の固有値問題に置き換えることに等しい．

式 (15) と (16) とをできるだけ近似せずに解く方法に ab initio 法があり，非経験的分子軌道法と呼ばれている．ab initio 法は精度の良い計算結果を期待できるが，計算には膨大な時間とメモリーを必要とするため，その適用は少数原子から成る分子系に限られる．このため，実用的な側面からは半経験的方法が用いられる．有機・無機化学分野での分子設計において，半経験的分子軌道法として最も利用されているのは MOPAC[5] 法である．

MOPAC 法では，Zero Differential Overlap 近似（$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{I}$）を行なう．したがって，式 (15) と (16) は，次式のように書き換えられる．

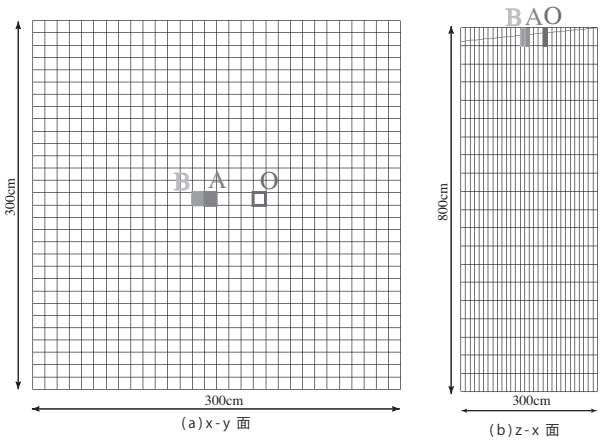
$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{Ce} \tag{17}$$

$$\boldsymbol{C}^T\boldsymbol{C} = \boldsymbol{I} \tag{18}$$

$\boldsymbol{F}$ を与えて対角化することによって，エネルギー固有値 $\boldsymbol{e}$ と係数 $\boldsymbol{C}$ とを式 (18) により同時に求めることができる．

表–1 解析に用いたパラメータ

要素数	X	30
	Y	30
	Z	20
透水係数 (cm/s)		0.01
水頭勾配 (%)		10
汚染物質濃度 (mg/l)		2.0
解析時間 (s)		86400
間隙率		0.3
縦分散長 (m)		0.01
横分散長 (m)		0.001
湿潤密度 g/cm^3		1.86



図–2 解析モデル

(2) 分子動力学法[6)]

分子動力学法では，分子軌道法により算出した最適化構造と部分電荷を用いて初期構造とポテンシャル関数を与え，物質分子の相互作用エネルギーを計算することで物質分子の運動を時系列で追跡する．分子動力学法では，対象となる原子・分子について分子構造や電荷を与え，これらの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \tag{19}$$

を数値的に解くことである時間における位置と運動量を決定する計算方法である．ここで，m_i は原子 i の質量，r_i は原子の位置である．F_i は原子 i に働く原子間相互作用力の合力であり，

$$F_i = -\nabla_i \sum_{j \neq i}^{N} \phi_{ij} \tag{20}$$

と表される．ここで，ϕ_{ij} は原子 i と原子 j の間のポテンシャル関数であり，分子動力学では分子構造と分子の電荷に加えてポテンシャル関数の選択が重要となる．ポテンシャル関数は対象となる原子や分子の特性によって決定される．

3. 移流分散解析のパラメータの感度

3.1 解析の概要

分子シミュレーションを用いて移流分散方程式のパラメータを決定するのに先立ち，各パラメータの重要性を把握するためにいくつかのパラメータの感度について検討を行う．本研究では，移流分散方程式 (1) を差分法に基づき離散化した解析プログラム GMS（Scientific Software Group 社）を用いて解析を行った．**図–2** に解析モデルを示す．領域は X=300cm，Y=300cm，Z=800cm を対象とし，30 × 30 × 20=18000 要素に分割した．水頭は $z-x$ 面の右端から左端に向かって直線的に低くなるように設定し飽和状態と仮定した．浸透流解析により，一様な流れ場が得られている．

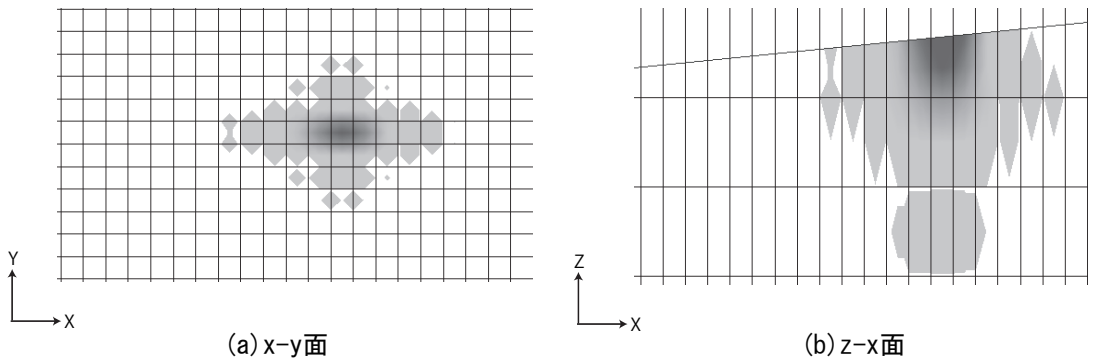
表-1 に感度解析に用いたパラメータを示す．解析を行うにあたり透水係数，間隙率，湿潤密度等は砂質土を想定したパラメータを用いている．ここでは，拡散係数と分配係数の感度を調べる．まず，拡散係数に関する感度を調べるために分配係数を 0.1cm^3/g とし，汚染物質の拡散係数を変化させた．次に，拡散係数を 1.0×10^{-5}cm^2/sec とし，0.1 を基準として分配係数を 0.05 ずつ変化させ解析を行う．**図–2** に示すように，要素 O を汚染源として，初期条件として汚染物質濃度 2.0mg/l を与えた．要素 A, B の汚染物質濃度について比較し検討した．

3.2 感度解析結果

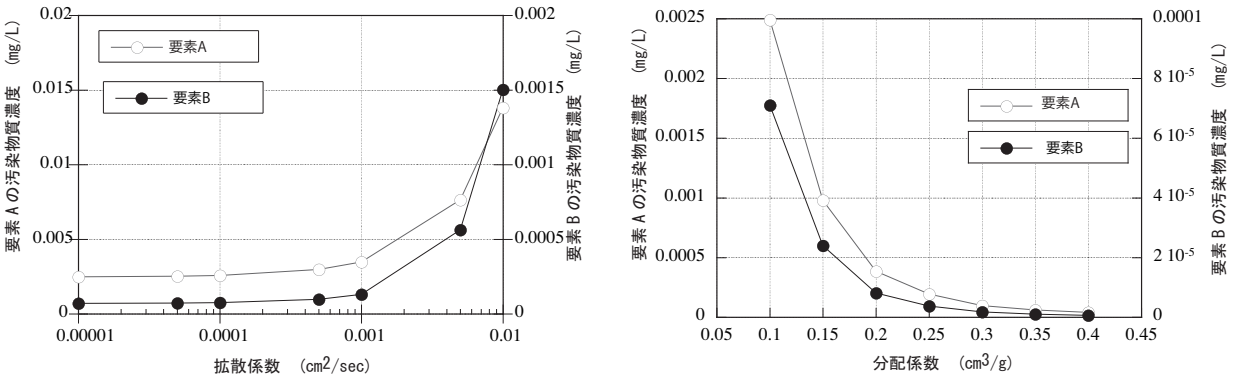
図–3 に解析開始から 5400s 後の基準として設定した拡散係数 1.0×10^{-5}cm^2/sec, 分配係数 0.1cm^3/g の場合の汚染物質の濃度分布を例として示す．白から黒になるつれて濃度が高くなっていることを示している．ここでは，**図–2** に示した要素 A, B の濃度変化について，拡散係数および分配係数を変化させた場合の検討を行う．

図–4 に感度解析の結果得られた拡散係数および分配係数と 5400s 後の要素 A, B の汚染物質濃度の関係を示す．拡散係数を変化させた場合には A，B ともに拡散係数が増えるにしたがい，濃度が増加する傾向があるが，100 倍程度ではそれ程変化は無い．過去の研究において拡散係数はオーダー的に 10^{-5}cm^2/s 程度であり，拡散係数が物質の違い等により 1000 倍に変化することは非現実的であると考えられる．したがって，拡散係数の多少の違いは解析結果に大きな影響は与えないといえる．

分配係数を変化させた場合には，要素 A, B ともに分配係数が増えるにしたがい，濃度が曲線的に減少する傾向が見られた．両要素における汚染物質濃度は，分配

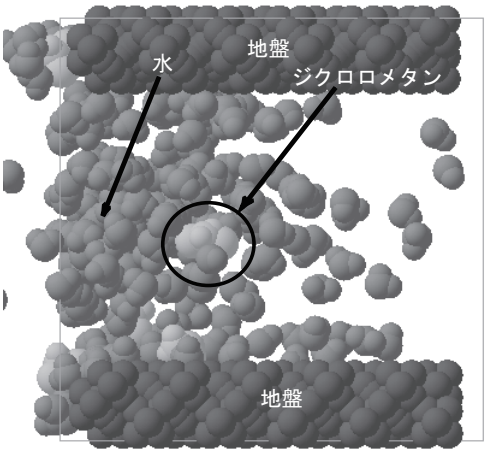


図–3 解析結果（濃度分布）



図–4 パラメータ感度解析結果

係数が $0.1\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$〜$0.25\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ の範囲で濃度が約 0.0025〜0.0002mg/l まで 1/10 程度の著しい減少が見られた．分配係数が小さい範囲においては，分配係数を 1/2 にすることで要素の汚染物質濃度が 10 倍になる．分配係数が大きくなると汚染物質が拡散しにくくなり，0.3 以上の範囲においては要素 A, B の濃度は非常に小さい．Gillham らは，砂質土中のテトラクロロエチレン，ヘキサクロロエタンの分配係数を測定し，それぞれ，$0.2\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$, $0.31\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ という結果を得ている[7]が，この範囲の分配係数においては感度が非常に大きいものと考えられ，解析結果に与える影響は大きいといえる．したがって，分配係数の値については詳細に検討する必要がある．本論文では，分配係数について分子シミュレーションを用いて分配係数について検討する．



図–5 吸着シミュレーションのイメージ

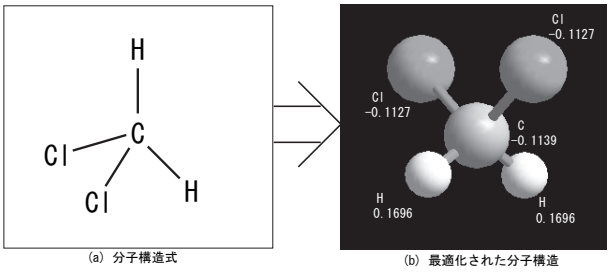
4. ミクロスケール解析による分配係数の考察

4.1 吸着シミュレーション

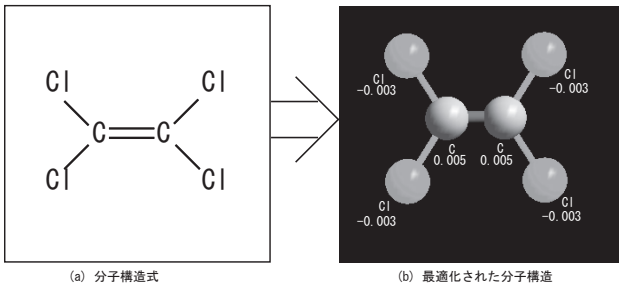
ここでは，マルチスケール移流分散解析手法におけるミクロスケール解析を用いて吸着シミュレーションを行って，分配係数に関して考察する．移流分散方程式の遅延項は汚染物質の地盤への吸脱着により拡散の速度が低下することを表しており，遅延項に用いられる分配係数 K_d は，次式のように定義される．

$$K_d = \frac{\text{吸着した溶質の質量/固体部分の質量}}{\text{溶液の体積あたりの溶質の質量}} \tag{21}$$

吸着シミュレーションにおいては，まず，分子軌道法を用いて対象とする汚染物質分子の最適化構造と電荷を求める．次に，**図–5** に示すように 3 次元立方体領域を設定し，上下に地盤を想定してモデリングした地盤分子モデルを層状に配置する．対象とする汚染物質分子を水分子と共に領域左端からランダムに流入させ，分



図–6 分子軌道法による解析結果 (ジクロロメタン)



図–7 分子軌道法による解析結果 (テトラクロロエチレン)

子運動を解析する．上下方向以外の境界は周期境界を仮定している．本シミュレーションにおいては，汚染物質分子が地盤分子モデルに引き寄せられ接触し運動が妨げられた場合を吸着と定義し，吸着した分子の数をカウントした．吸着した分子の数，分子の分子量等を用いて式 (21) により分配係数 K_d を算出する．

分子動力学法を用いる場合には分子・原子間に設定するポテンシャル関数が結果に大きな影響を及ぼすため，ポテンシャル関数の選定には注意が必要であり，解析対象とする分子の種類により適切な関数を選ぶ必要があるしかし，本論文で行っているような鉱物と汚染物質分子間などにおいては現状では適切な関数が見いだされていないため，ここではポテンシャル関数には試験的に，最も一般的な次のレナードジョーンズ式を用いることとした．

$$E = 4\epsilon\left\{\left[\frac{\sigma}{r}\right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r}\right]^{6}\right\} \tag{22}$$

ここで E はエネルギー，ϵ は力の大きさ，σ は原子の大きさ，r は原子間距離である．また，12 乗の項は反発力，6 乗の項は引力を表している．

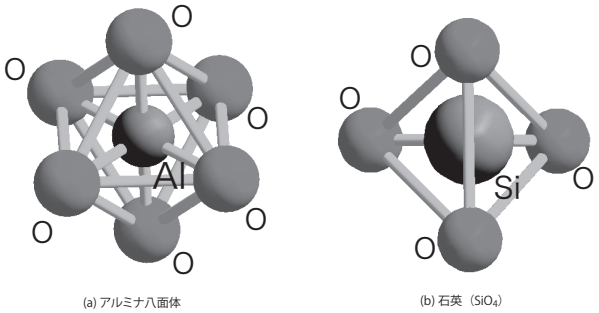
4.2 解析領域に関する検討

(1) 解析の概要

ここでは，ます，解析領域とする代表体積要素の大きさを変化させて解析結果に与える影響を予備的に検討する．汚染物質としてジクロロメタンとテトラクロロエチレンの 2 種類を想定し，地盤は粘土と砂を想定した地盤分子モデルを用いて吸着シミュレーションを行う．シミュレーションは解析領域を変化させることで，分配係数が一定となる最適な解析領域を決定する．

まず，ジクロロメタンの化学式 CH_2Cl_2，テトラクロロエチレンの化学式 C_2Cl_4 より適当に原子を配置し (**図–6a**，**図–7a**)，半経験的分子軌道法により最適化構造と電荷の算出を行った．**図–6b**，**図–7b** に分子軌道法による計算の結果得られたジクロロメタンとテトラクロロエチレンの最適化構造と電荷を示す．分子軌道法により，エネルギーが最小となる安定な各原子間の距離が算出され最適化構造となる．

次に，算出した最適化構造，電荷を用いて分子動力学を用いた吸着シミュレーションを行う．ここではジクロロメタン濃度を 0.12cm^3/g，テトラクロロエチレン濃度を 0.1cm^3/g とし，立方体とした代表体積要素の大きさを変化させた場合の解析を行って，それぞれ分配係数を算出した．粘土を想定した地盤分子モデルは，**図–8(a)** に示すような粘土結晶のアルミナ八面体とした．砂を想定した地盤分子モデルは，**図–8(b)** に示すような石英の結晶として SiO_4 四面体を用いている．地盤の分子レベルでのモデル化については，現状では不確実な部分を含んでいる．本研究では，**図–8** に示した地盤分子モデルを領域上下に隙間無く敷き詰めることで地盤を形成することとした．

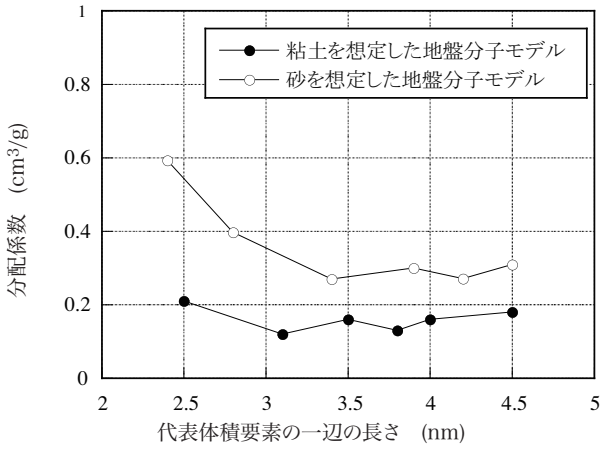


図–8 地盤分子モデル

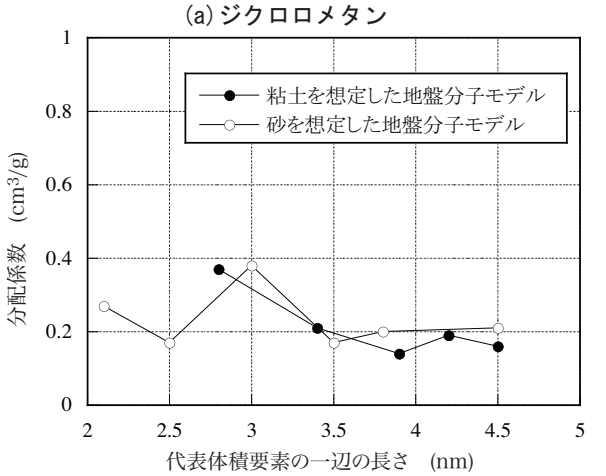
(2) 解析の結果

図–9 に代表体積要素の一辺の長さと解析の結果得られた分配係数を示す．ジクロロメタンにおいては，粘土地盤では解析領域が増えるにしたがい分配係数が減少し，代表長さを 3.5nm 程度以上で約 0.3cm^3/g の値となった．砂地盤では粘土地盤のような分配係数の減少が見られず，3.5nm 程度以上で約 0.16cm^3/g の値となった．

テトラクロロエチレンにおいては，粘土地盤ではジクロロメタン同様，解析領域が増えるにしたがい分配係数が減少し，代表長さを 3.7nm 程度以上で約 0.17cm^3/g の値となった．砂地盤においては，代表長さを 3.0nm 時に約 0.4cm^3/g と高い値を示しているが，他の点においては 2.5nm 程度以上で約 0.2cm^3/g の値となった．以上の事から吸着シミュレーションを行うにあたり解

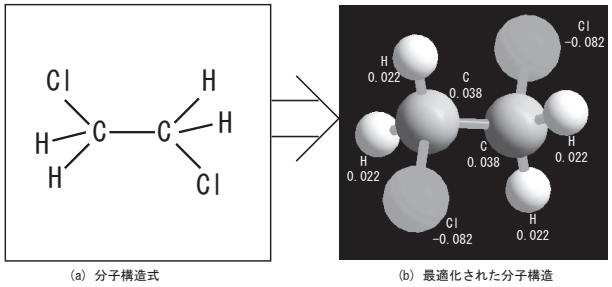


(a) ジクロロメタン



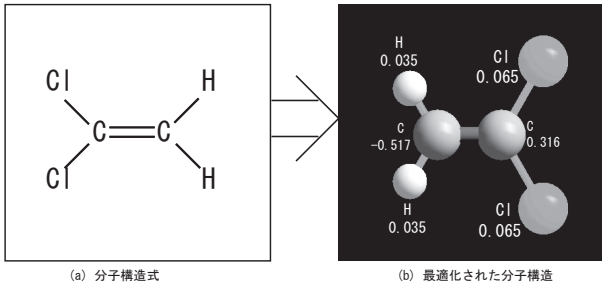
(b) テトラクロロエチレン

図–9 解析結果



(a) 分子構造式　(b) 最適化された分子構造

図–10 分子軌道法による解析結果 (1-2 ジクロロエタン)



(a) 分子構造式　(b) 最適化された分子構造

図–11 分子軌道法による解析結果 (1-1 ジクロロエチレン)

表–3 分配係数 (cm^3/g)

物質名＼地盤	アルミナ八面体	石英
ジクロロメタン	0.30	0.16
1-1 ジクロロエチレン	0.29	0.16
テトラクロロエチレン	0.17	0.21
1-2 ジクロロエタン	0.25	0.15

析領域は代表長さを 3.5nm 以上に設定する事で一定の分配係数の値を得る事ができると推測される．

Gillham らは，砂質土中のテトラクロロエチレン，ヘキサクロロエタンの分配係数を測定し，それぞれ，$0.2cm^3/g$, $0.31cm^3/g$ という結果を得ている[7]．ジクロロメタンにおける計算結果は Gillham らの結果と比べ，オーダー的には妥当な計算結果が得られているといえる．テトラクロロエチレンに関して砂を想定して行った分配係数の計算結果と Gillham らの実験とを比較すると，代表体積要素の 1 辺の長さが 3.5nm 以上であれば $0.2cm^3/g$ 程度といったほぼ等しい結果が得られている．したがって，分子シミュレーションを用いた吸着シミュレーションは領域の設定を十分大きく取ることで妥当な分配係数を算出することができるといえる．

4.3 汚染物質の物性と分配係数

ここでは，汚染物質の物性・地盤分子モデルの物性と吸着シミュレーションにより算出される分配係数との関係について検討する．対象とする汚染物質は，前節の 2 つに加えて 1-2 ジクロロエタン，1-1 ジクロロエチレンとした．また，地盤分子モデルは前節と同様の 2 種類を考える．吸着シミュレーションの解析領域は前節を参考に 4.5nm とし，汚染物質濃度は全てに $0.1cm^3/g$ とした．

図–10，**図–11** に分子軌道法により算出した 1-2 ジクロロエタン，1-1 ジクロロエチレンの最適化構造と部分電荷を示す．また，**表–2** に本解析で用いた汚染物質分子と地盤分子モデルの物性を示す．なお，表中の部分電荷と電荷の偏りにより生じる双極子は最適化構造と共に分子軌道法により算出される．

表–3 に吸着シミュレーションにより得られた分配係数を示す．地盤分子モデルをアルミナ八面体とした場合には，分子構造が非対称の極性分子であるジクロロメタンと 1-1 ジクロロエチレンが分子構造が対称の極性分子に比べて吸着が生じやすく分配係数が大きくなることがわかる．石英を地盤分子モデルとして解析を行った場合には，テトラクロロエチレンを除いてほぼ一定の値となっている．本研究で対象とした解析ケースのみからは，極性・無極性あるいは双極子や部分電荷などの電気的な特性についても明確な傾向は見られ

表–2 分子の物性値

分子名	分子量	部分電荷 (+)	部分電荷 (-)	双極子	極性
ジクロロメタン	85	0.143	0.084	-0.9470	極性
1-1 ジクロロエチレン	97	0.316	0.517	1.2525	極性
テトラクロロエチレン	166	0.005	0.003	0	無極性
1-2 ジクロロエタン	99	0.038	0.082	0	無極性
アルミナ八面体	123	0.059	0.140	-0.0462	-
石英	92	1.249	0.612	-0.1210	-

ていない．地盤の特性や汚染物質分子の物性と吸着現象との詳細な考察を行うためには，より多くの数値実験を行って検討することが必要である．

5. おわりに

本論文ではマルチスケール移流分散解析手法の基本的な概念を示し，移流分散解析に用いられる拡散係数，分配係数のパラメータの感度解析を行い解析結果に与える影響を検討した．さらに，いくつかの汚染物質を対象としてミクロスケールの分子シミュレーションにより分配係数を算出し考察を行った．

パラメータの感度解析では，拡散係数の違いで解析結果に大きな変化は見られなかったが，分配係数においては僅かな違いでも解析結果に大きな変化が見られ，移流分散解析における吸着の重要性を示した．分散長などのその他のパラメータについても今後検討を行いたい．

分子シミュレーションを用いたミクロスケールにおける吸着シミュレーションでは，まず，代表体積要素の大きさと結果の妥当性について検討した．その結果，代表体積要素の大きさを十分に大きく取ることで既往の実験結果とほぼ等しい妥当な結果が得られることを示した．また，ジクロロメタン，テトラクロロエチレン，1-2 ジクロロエタン，1-1 ジクロロエチレンといった 4 種類の汚染物質分子を用いて，粘土および砂を想定した地盤分子モデルによる吸着シミュレーションより分配係数を算出した．その結果．粘土を想定したアルミナ八面体の場合には極性分子の方が無極性分子に比べて吸着されやすく分配係数が大きくなることがわかった．ただし，詳細な考察にはいたっておらず，分子の種類を変えた多数の数値実験により吸着特性を明らかにする必要がある．

今後，種々の詳細な検討を行ってミクロスケールの特性を反映したマルチスケール移流分散解析手法を確立し，地盤中の汚染物質の挙動について検討を行いたい．そのためには，地盤のモデリングや種々のパラメータに対する分子シミュレーションの適用方法，実験との比較，濃度による違いなどが課題である．また，分子シミュレーションで得られたパラメータは鉱物表面におけるナノスケールでの吸着特性を表しており，実際の地盤は種々の鉱物からなることなどからマクロなパラメータとして使用するための工夫が必要となる可能性もある．複数の汚染物質が混在する場合や危険物質を扱う場合など分子シミュレーションが非常に有効な場合も多く考えられ，検討を続けたい．

参考文献

1) Batu, V: Applied Flow and Solute Transport Modeling in Aquifers –Fundamental Principles and Analytical and Numerical Methods，CRC Press，2006.
2) 菱谷智幸，西垣　誠，橋本　学；物質移動を伴う密度依存地下水流の三次元解析手法に関する研究，土木学会論文集，No.638/III-49，pp．56〜69，1999
3) N. Tanaka and O. Nomura, J. Chem. Phys., Vol. 77, 1373, 1982.
4) 大澤映二編，木原寛，内田希，生田茂：分子軌道法，講談社，1994.
5) 平野恒夫，田辺和俊：分子軌道法 MOPAC ガイドブック，海文堂，1991.
6) 大澤映二，片岡洋右: 分子動力学法とモンテカルロ法，講談社，1999.
7) Gillham, R. W., et. al.: A device *in situ* determination of geochemical transport parameters 1. Retardation, *Ground Water*, 28, 666-672, 1990.

(2009 年 4 月 9 日 受付)