

メソスケールシミュレーションによる 緩衝材の特性評価に関する研究

岡山大学環境生命科学研究科

木本和志

1 はじめに

ベントナイト緩衝材の変形や物質輸送特性を正確に評価するためには、その主成分であるモンモリロナイトの膨潤について十分理解することが必要となる。モンモリロナイトは水分に接触すると、粘土層間の陽イオンに水和する形で吸水する。このとき、積層した粘土層の層間距離は拡がり、粘土含水系全体としても膨潤を起こす。膨潤にともない粘土の積層状況や間隙構造は変化する。そのため、膨潤を伴う水分の浸透は、結果として透水性を変化させる可能性がある。また粘土含水系に応力を与えて排水させる、すなわち圧排水するためには、膨潤圧に抗して粘土を圧縮する必要がある。このように、膨潤は水分浸透や圧密変形と密接な関係がある。さらに、間隙水分分布や間隙ネットワークの構造は、熱や物質の輸送にも影響するため、膨潤挙動はベントナイトの物性や機能を評価する上で重要な意味を持つ。

ベントナイトの膨潤や水分浸透の挙動を粘土鉱物スケールで直接的に観測することは難しい。これは、粘土鉱物や粘土中の間隙が非常に小さく複雑な形状をしているためである。従って、粘土鉱物スケールでの水和や膨潤の挙動の詳細を知るためには、分子動力学(MD)法を始めとする計算科学的なアプローチをとる必要がある。ただし、物質を構成する原子一つ一つに自由度を与えて運動方程式を解く全原子MD法は計算負荷が高く、多数の粘土鉱物と水分子で構成された粘土含水系を扱うことは難しい。このことを踏まえて本共同研究では、複数の原子や分子を一つの粒子(粗視化粒子)として扱う粗視化分子動力学法(coarse-grained molecular dynamics method: CGMD法)の開発に取り組んできた。CGMD法では、モンモリロナイト粘土分子の単位構造と、そこに水和した間隙水を一つの粗視化粒子で表現してモデルの自由度を削減することで、より多数の粘土分子の系で凝集や変形の挙動を調べることができる。昨年度までの研究では、CGMDシミュレーションにより粘土含水系の組織構造モデルを作成してX線回折パターンを合成し、実験でも観測される観測方向で回折ピークが得られること等を示してきた。また、シミュレーション結果から動径分布関数を評価すれば、粘土分子の積層挙動や積層数の見積りが得られるなど、粘土含水系組織の形成機構を理解する上で有用な知見が得られることを示してきた。しかしながら、これまでのシミュレーションでは間隙水分量は一定としているため、膨潤や膨潤圧の発生、系が平衡状態にあるときに保持される水分量をシミュレーションによって求めることはできなかった。そこで本年度の研究では、粘土含水系に水分の出入りがある場合にも対応できるよう、CGMD法の拡張を行う。これにより、系外から水分を浸透させることで膨潤や膨潤圧を発生させることができるようになる。これは、指定された温度や体積、化学ポテンシャルの下で粘土含水系に保持される水分量を、CGMD法によって決定することができるようになることを意味する。

本稿の以下では、はじめに CGMD 法のモデルとアルゴリズムについて述べる．その際、水分の移動と水分量の変化に関わるエネルギーの取扱について詳細を示す．次に、水分量変化を許容した新しい CGMD 法によるシミュレーションの結果を示す．具体的には、乾燥密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 程度のモデルを水分量一定の条件で CGMD 法によって作成し、それを初期モデルとして水分の出入りを許す条件で緩和シミュレーションを行う．緩和は指定された温度 T と体積 V 、化学ポテンシャル μ で行い、同様なシミュレーションをいくつかの異なる μ について行う．なお、化学ポテンシャル μ は、粘土含水系が置かれた環境の相対湿度に関係する量で、 μ が小さい程相対湿度が高い場合を、 μ が大きい程相対湿度が低い場合を表現することができる．これらのシミュレーションの結果、同一の初期モデルから緩和を開始しても、化学ポテンシャルの大小によって吸水、排水のいずれも生じうること示す．以上の結果を示した後、本年度の研究に関するまとめと今後の課題について述べる．

2 粗視化分子動力学 (CGMD) 法

2.1 運動方程式

本研究の CGMD 法では、粘土分子の単位構造とそこに水和された水分子を一つの粗視化粒子として扱う．いま、 n 個の粗視化粒子があるものとし、そのうち i 番目のものの質量を m_i 、速度ベクトルを $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{x}}_i$ 、位置ベクトルを \mathbf{x}_i とすれば、粒子 i の運動方程式は

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{f}_i, \quad \dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

と表される．ここで、 \mathbf{f}_i は粒子 i に作用する力のベクトルを意味する．なお、素視化粒子の質量は、粘土分子の単位構造の質量から

$$m = 2.468 \times 10^{-24} [\text{kg}] \quad (2)$$

としておく．粒子に作用する力のベクトル \mathbf{f}_i は分子間力 \mathbf{f}_i^U と分子内力 \mathbf{f}_i^K の和として

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^U + \mathbf{f}_i^K \quad (3)$$

と書くことができる．粒子に作用するこれらの力の与え方は既報 (2018 年度共同研究報告書) に述べた通りで、水和水の多寡は分子間力 \mathbf{f}_i^U に含まれるパラメータ σ で表現される．本年度の研究では、水和水量の増減による組織構造の変化や膨潤圧の発生に関するシミュレーションを行う．そのための方法を示すために、ここでは水分の挙動に関する \mathbf{f}_i^U の詳細を述べる．その後、粘土含水系内での水分配置や水分の総量を更新する手法について説明する．

素視化粒子間に作用する分子間力は、レナード-ジョーンズ (LJ) 型のペアポテンシャル:

$$U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \quad (4)$$

を用いて次のように与える．

$$\mathbf{f}_i^U(\mathbf{x}_i) = -\nabla_{\mathbf{x}_i} \left\{ \sum_{j=1, j \neq i}^n U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) \right\} \quad (5)$$

ここに x_i と x_j は、現在時刻における粒子 i と粒子 j の位置ベクトルを、 ε と σ は LJ ポテンシャルのパラメータを、 $\nabla_{x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}$ は LJ ポテンシャルの第一引数 x_i に関する勾配を表す。LJ ポテンシャルの特性距離を与えるパラメータ σ は、素視化粒子間の接近限界、すなわち、粘土分子が積層した際の層間距離を定める。従って、これを当該粒子に水和した水分の量を表す変数と考えることができる。なお、モンモリロナイトの膨潤状態と σ の対応は、X 線回折試験によって得られた粘土層間距離から概ね表 1 のようになる。 σ の値は計算途上で 0.9nm を下限値として適宜更新される。一方、 ε は、粗視化粒子間相互作用の強さを決定するパラメータであり、事前に行った全原子 MD シミュレーションの結果を参考に

$$\varepsilon = 1.0 \times 10^{-19} [\text{Nm}] \quad (6)$$

と与え、こちらは定数として扱う。

表 1: 分子間相互作用ポテンシャルにおける特性距離と膨潤状態の対応.

膨潤状態	0 層	1 層	2 層	3 層	...
特性距離 $\sigma [\text{nm}]$	0.9	1.2	1.5	1.8	...
水和水層厚 $s_i^\pm [\text{nm}]$	0.0	0.15	0.30	0.45	...

2.2 特性距離の設定

粘土分子表面に水和した水分量の変化を許容する場合、一般には空間的に水分量の偏りが生じる。そのような状況を計算上表現するためには、水和水量を与えるパラメータ σ を粒子ペア毎に設定する必要がある。また、粘土分子の一方の面と他方の面に水和した水分量が異なる場合、粘土分子の上下いずれの側と相互作用するか区別してペアポテンシャルを評価しなければならない。このことを考慮し、本研究では以下の手順で σ の値を設定する。

図 1 を参照し、粒子 i と粒子 j に関するペアポテンシャル (4) の特性距離 σ について考える。いま、 x_i にある粒子 i が属する粘土分子の一方の面を S^+ 、他方の面を S^- とする。また、粒子位置 x_i における S^+ の法線ベクトルを n_i 、 S^- の法線ベクトルを $-n$ とする。ここで、粘土分子の厚さを σ_0 、粒子 i の S^+ 側に水和した水和水層の厚さを s_i^+ 、 S^- 側の厚さを s_i^- と書く。このとき、粒子 j が n^+ の側にある場合は S^+ と、 $-n$ の側にある場合は S^- と相互作用すると考えることができる。なお、図 1 は、粒子位置 x_j が前者の場合について図示したものである。従って、該当する側の面の水和水層厚を s_i とすれば、相互作用する粒子の位置に応じて s_i を

$$s_i = \begin{cases} s_i^+ & (h(x_i, x_j) \geq 0) \\ s_i^- & (h(x_j, x_i) < 0) \end{cases} \quad (7)$$

$$h(x_i, x_j) = n_i \cdot (x_j - x_i) \quad (8)$$

で選択することができる。そこで、粒子 i と粒子 j の間のペアポテンシャルの特性距離 σ を

$$\sigma = \left(s_i + \frac{\sigma_0}{2} \right) + \left(s_j + \frac{\sigma_0}{2} \right) \quad (9)$$

で与えるれば、粗視化粒子のペアが水和水層と粘土分子の厚さの和より小さな距離には近づくことが出来なくなる。以上の方法により、粘土分子の表裏面を区別し、位置に応じて異なる水和水量を表現する。なお、 $s_i = s_j = s$ のとき、水和水層の厚さ s と膨潤状態の対応は表 1 のようになる。

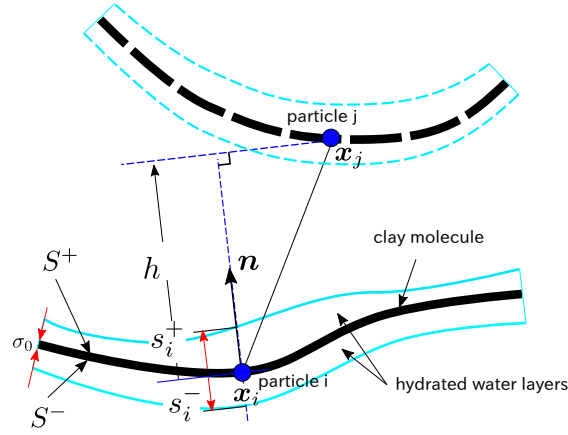


図 1: 粘土分子表面の水和水層の厚さ s_i^\pm と粘土分子の厚さ σ_0 . h は、粒子間相互作用の計算において考慮すべき面 (S^+ あるいは S^-) を判定するための符号付き距離を表す .

2.3 時間ステップング

CGMD 法では粒子位置 x_i と速度 v_i に加え、水和水層の厚さ s_i^\pm が系の時間発展に伴い更新の対象となる . 以下、これらの未知量を

$$\mathbf{V} = \{v_1, v_2, \dots, v_n\} \quad (10)$$

$$\mathbf{X} = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \quad (11)$$

$$\Sigma = \{s_1^\pm, s_2^\pm, \dots, s_n^\pm\} \quad (12)$$

と表し、各々の時間ステップングにともなう増分を $\Delta V, \Delta X$ 、および $\Delta \Sigma$ と書く . これらのうち、位置と速度の更新は運動方程式 (1) を差分法で離散化して時間積分することによって行う . 離散化のための差分スキームには leapfrog 法による中央差分を用いる . なお、 V と X の更新時には Σ を一定としておく . すなわち、

$$(\mathbf{V}, \mathbf{X}) \rightarrow (\mathbf{V}, \mathbf{X}) + (\Delta \mathbf{V}, \Delta \mathbf{X})|_{\Sigma} \quad (13)$$

とする . 一方、水分分布 Σ の更新にはモンテカルル口法を用い、その際 (\mathbf{V}, \mathbf{X}) は一定としておく . すなわち、水分量の状態更新は

$$\Sigma \rightarrow \Sigma + \Delta \Sigma|_{\mathbf{V}, \mathbf{X}} \quad (14)$$

と表すことができる . Σ の更新に関するモンテカルル口法では、疑似乱数を用いて粗視化粒子系が持つ水分に関するエネルギー $U(\mathbf{V}, \mathbf{X}, \Sigma)$ が低減する方向へ繰返し状態更新を行う . ここでは水分の移動に関して二種類の状態更新を行う . 1 つ目の状態更新では、粗視化粒子のペアを無作為に選択してこれらの粒子間で水分の授受を行うべきかを判定する . その際、水分授受が発生した仮定の元で、粗視化粒子系の全エネルギーの増減 ΔE を計算する . $\Delta E < 0$ の場合には実際に (14) のように水分の状態を更新する . この方法では系内の水分量は一定に保たれる . 2 つ目の状態更新では、一つの粗視化粒子を無作為に選択してその水分量が所定量だけ増加あるいは減少したと仮定する . その仮定の元で生じるエネルギー変化 ΔU を計算し、 $\Delta U < 0$ の場合に実際に当該粒子が保持する水分量を変化させる . このような状態更新を行うことで、系内に含まれる水分の総量を変化させることができる . 次節ではモンテカルル口法におけるエネルギー U の具体的な評価方法を述べる .

2.4 水分量と水分分布に関するエネルギー

水分の分布や量に関する全エネルギーを E とし、これを

$$E = U_{LJ} + U_{hyd} + U_N \quad (15)$$

と表す．ここで U_{LJ} は粗視化粒子間相互作用の、 U_{hyd} は水分子と粘土分子の水和による相互作用の、 U_N は系内に含まれる水分子数の増減に関するエネルギーをそれぞれ表す．このうち U_{LJ} は式 (4) を用い、

$$U_{LJ} = \sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) \quad (16)$$

で与えられ、運動方程式の積分でも考慮されるものである．一方、 U_{hyd} は粘土分子と水分子が水和力によって引きつけ合ことに起因したエネルギーである．CGMD 法において U_{hyd} は粒子内のエネルギーとなるため、運動方程式や粒子間相互作用ポテンシャルには含まれていない．そこで、 U_{hyd} は後述する方法により別途モデル化して与える．残る U_N は、水分量の増減によって変化するエネルギーで、

$$U_N = \mu N \quad (17)$$

で与える．ここに、 μ は水分に関する化学ポテンシャルを、 N は水分子の総数を表す．化学ポテンシャルは、式 (17) が示す通り、水分子一つを粘土含水系に外部から持ち込むことによって増加するエネルギーを表している．従って、 μ が大きい程水分子は系内に浸入しにくく、小さいときには容易に浸入できることを意味する．粘土含水系の化学ポテンシャル μ は、平衡状態では環境 (外界) の化学ポテンシャルと一致する必要がある．従って、 μ は環境の化学ポテンシャルとみなしてもよい．この見方をする場合、 μ^{-1} が大きければ水分が系内に浸透させやすく、 μ^{-1} が小さいとき系内に水分子を浸透させにくくなることから、 μ^{-1} は粘土含水系がおかれた環境の相対湿度に対応する量と解釈することができる．なお、実際の CGMD シミュレーションでは、水分子数ではなく水和水の層の厚さ $s (= s^+ \text{ あるいは } s^-)$ を変化させる．そのため、 ΔU_N の計算にあたり、

$$\Delta U_N = \tilde{\mu} \Delta s \quad (18)$$

として、 μ ではなく

$$\tilde{\mu} = \mu \frac{\Delta N}{\Delta s} \quad (19)$$

を設定して計算を行う．

2.5 水和エネルギーモデル

粒子 i の S^β 面側の水分に関する水和エネルギーを $u_i^\beta (\beta = +, -)$ とする．このとき系全体の水和エネルギーは

$$U_{hyd} = \sum_{i=1}^n \sum_{\beta=+,-} u_i^\beta \quad (20)$$

で与えられる． u_i^+ と u_i^- を与える関数は、水分量 s には依存するが、粗視化粒子 (i) や面の向き (β) に依らないと考えてよい．そこで、

$$u_i^\beta = u(s^\beta), \quad (s^\beta > 0, \beta = +, -) \quad (21)$$

として, u を水和水層の厚さ s の関数としてモデル化する. $u(s)$ は s に対して大局的には減少する有界な関数と考えられ, $u(0) = 0$ としてよい. そのような挙動を示す簡単な関数として, ここでは次のような指数関数を用いる.

$$u(s) = -u_{\infty} (1 - e^{-\gamma s}) \quad (22)$$

ここに, u_{∞} は $s \rightarrow \infty$ (無限膨潤) での水和エネルギーを表す. 一方, γ は

$$u'(s) = \frac{du}{ds} = -\gamma u_{\infty} e^{-\gamma s} \quad (23)$$

だから, 水和エネルギーの s に対する変化率を決めるパラメータとなる. ここでは, $u'(s)$ の半減距離 $s = s_b$ を定め,

$$\frac{u'(s_b)}{u'(0)} = e^{-\gamma s_b} = \frac{1}{2} \Rightarrow \gamma = \frac{\log 2}{s_b} \quad (24)$$

から γ の値を決定した. このようにモデル化した $u(s)$ と $u'(s)$ は, 図2に示すような形状を示す. なお, 図2のグラフでは, 横軸が半減距離 s_b で無次元化されているため, $u(s), u'(s)$ とも $s/s_b = 1$ において $u(0), u'(0)$ から値が半減していることが確認できる.

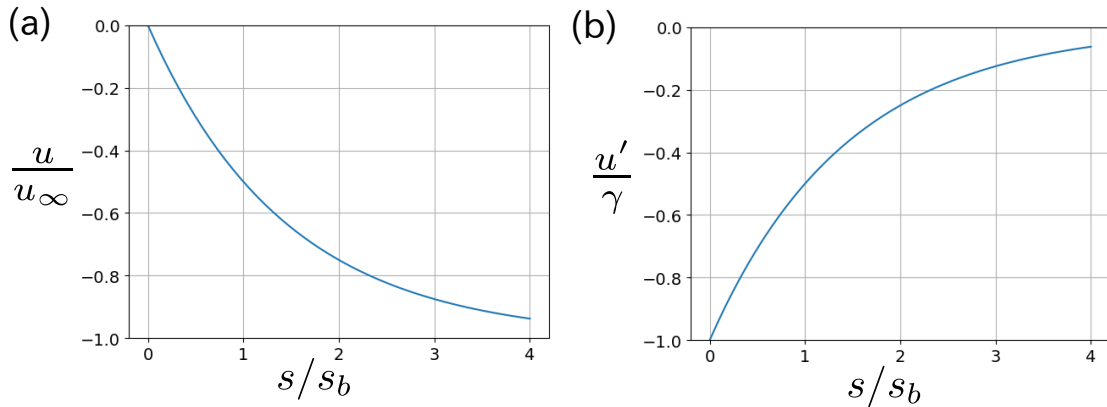


図 2: 水和エネルギー u とその導関数 u' . s は水和水層の厚さ, s_b は $-u'$ の半減距離, γ は減衰率 ($e^{-\gamma s_b} = \frac{1}{2}$) を表す.

3 シミュレーションモデル

以下では, 化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ を一定としたときの, 粘土含水系への水分の出入りや膨潤圧の発生挙動を調べることを目的とした CGMD シミュレーションの例を示す. シミュレーションは, 次の3つのステップで行う.

1. ランダムに配置した粘土分子の圧縮凝集
2. 凝集した粘土含水系の冷却
3. 温度, 体積, 化学ポテンシャル一定での緩和

これら3つのステップにおけるシミュレーションの詳細と結果を順に示す.

3.1 水和粘土分子の圧縮凝集

CGMD シミュレーションの初期モデルを図 3 に示す．この図は，時刻 $t = 0$ における粘土分子の配置と粘土分子幅（粒径）のヒストグラムを示したものである．周期構造を仮定し，粘土分子の初期配置を示した図 (a) には，そのユニットセルが破線で示されている．ユニットセルに含まれる粘土分子の位置は一様乱数で与え，粒径はガウス分布を使って与えたもので，分子数，粗視化粒子数，粒径の平均値と標準偏差は以下のようなものである．

- 粘土分子数: 80
- 粗視化粒子数: 3,194
- 平均粒径（標準偏差）: 40 (10)[nm]

初期状態では，ユニットセルのサイズは $200 \times 200 [\text{nm}^2]$ の正方形で，これを $1 [\text{ns}]$ の間に各辺を 65% 等方的に圧縮する．その結果，最終的には $70 \times 70 [\text{nm}^2]$ の正方形セルに，80 の粘土分子が充填された組織構造が得られる．なお，全ての粘土分子は初期状態で二層膨潤に相当する水和水を持つものとしている．これは粗視化粒子に設定する水和水層の厚さを，一律に $\sigma_i^\pm = 1.5 [\text{nm}]$ とすることを意味する．ユニットセルの圧縮過程においては，全ポテンシャルエネルギー U_{LJ} が低下する場合には近接する粗視化粒子間で水和水の交換がおきることを許容した計算を行う．そのため，粘土含水系が有する全水分量は一定に保たれるものの，最終的に得られた凝集構造において水分分布は一様でなく，二層膨潤の状態が維持される保証はない．ただし，水和水層の厚さは s_i^\pm は $0.45 [\text{nm}]$ ，すなわち 3 層膨潤を上限としている．これは，極端に多量の水を持つ粒子が発生することを防ぐための便宜的な措置である．なお，圧縮時に系の温度は制御していない．そのため，粗視化粒子はユニットセルの圧縮の過程で運動エネルギーを得て系の温度が次第に上昇する．また，ユニットセルの圧縮を終了する時刻 $t = 1 [\text{ns}]$ では系は平衡状態には至っていないことに注意する．

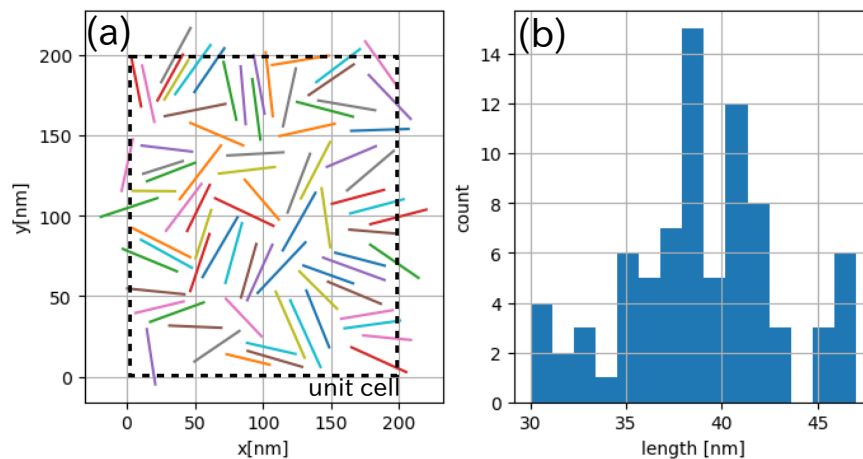


図 3: 解析モデル. (a) 粘土分子の初期分布．(b) 粘土分子幅（粒径）のヒストグラム．

以上の条件で行った計算の結果を図 4 に示す．この図は粘土分子の瞬間構造（スナップショット）を 0.2 ns 毎に示したもので，ユニットセルの圧縮による粘土分子の凝集挙動をみるためのものである．この結果に示されるように，当初はほぼ均等に分散していた粘土分子が，ユニットセルの圧縮にともない互いに次第に接近する．接近した分子どうしが分子間力で相互作用しはじめると，粘土分子は不均一な力を受け，屈曲振動をおこしながら少

しずつ積層する．分子の積層が進むにつれて大きな間隙が形成されるが，それらの間隙も圧縮が進行するにつれて収縮する．同時に，積層した粘土分子群の屈曲が大きくなり，最終的には完全に折りたたまれた状態で充填される分子も現れる．積層した粘土分子間の細長い空隙に比べて相対的に大きな空隙は，このような折りたたまれた分子が囲い込む領域として形成されたものである．

3.2 凝集した粘土含水系の冷却

前述したように，図 4-(f) に示した状態は平衡状態ではなく，急激な圧縮によりエネルギーも高い状態にある．そこで，粗視化粒子の運動エネルギーを時間に関して一定の割合で減少させることで次式で与えられる系の温度 T を下げる．

$$T = \frac{K}{\frac{3}{2}nk_B} \quad (25)$$

ここに， n は粒子数， K は運動エネルギー， k_B はボルツマン定数を表す．その後，定温，定積条件で一定時間系を緩和させる．ここでは，圧縮凝集直後の状態 (図 4-(f) からスタートして 250[ps] の間に 300[K] まで冷却する，次に，750[ps] 間，温度を 300[K] に保って緩和を行う．図 5 は，このときのエネルギーの推移を示したもので，ポテンシャルエネルギー U_{LJ} と運動エネルギー，両者の和である全エネルギーを示している．冷却の開始時点，すなわち圧縮凝集終了直後は運動エネルギー，ポテンシャルエネルギーともに高い状態にあるが，冷却と続く緩和により，いずれのエネルギーもほぼ単調に減少していることが分かる．特に運動エネルギーに関しては，期待した通り，250[ps] 間にほとんど直線的に変化し，その後は一定の値を保っていることが分かる．一方，ポテンシャルエネルギーは冷却終了後も非常にゆっくりと減少を続けている．これはより低いエネルギーとなる水分配置の探索が継続し，緩和に非常に長い時間がかかることを示している．

図 6 に冷却と緩和にともなう組織構造の変化を示す．この図には，冷却開始時 ($t = 0$) と冷却終了後 ($t = 400$ [ps])，定温定積での緩和を終了した時点 ($t = 1000$ [ps]) での粘土分子配置を示している．粘土分子は，当初より非常に密に充填されているため，冷却や緩和によって粘土分子の全体的な配置は大きく変化していない．特に図 6-(b) と (c) に示した結果は互いにほとんど差がない．一方 (a) と (b) の結果を比較すると，主として周囲と比べて相対的に大きな空隙が残された箇所に変化があることが分かる．(a) の図で (i),(ii) と示したのはそのような領域の例で，冷却と緩和により一部の空洞は消失し，消失せずに残る空洞も位置や形状が若干変化していることが分かる．図 5 に示した冷却中 (250[ps] まで) のポテンシャルエネルギーの変化は，このような組織構造の変化によって生じたものと理解できる．

4 水分量変化を許容した CGMD シミュレーション

本節では定温定積かつ指定された化学ポテンシャルの下で行った粘土含水系の緩和シミュレーション結果を示す．緩和シミュレーションの初期モデルには，前節で示した圧縮凝集と冷却過程を経て得られた組織構造モデルを用いる．ここでは，ユニットセルのサイズを初期モデルの状態で固定，温度を 300[K] に設定し，予め指定した化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ のもとで 1[ns] 間，CGMD シミュレーションを行う．

4.1 組織構造の変化

図 7 は、 $\tilde{\mu} = 0$ として行った緩和シミュレーションで得られた組織構造を示したものである．この場合、 $\tilde{\mu} = 0$ であることから、水分量の増減によるエネルギーの変化 $\mu\Delta N$ が無い．そのため、水和エネルギー U_{hyd} の減少がポテンシャルエネルギー U_{LJ} の増加を上回る限り、系内の水分量は増加することができる．図 7 に示した結果では、積層した粘土層間の距離が緩和の結果初期状態より大きくなり、同時に層間距離が均一化する様子が見られる．例えば、図 7-(a) において (i) と (ii) の破線で囲んだ箇所では、当初、層間距離がにばらつきが見られる．これらの箇所は吸水により最終的に層間距離がほぼ一様になっている．また、粘土分子が折りたたまれて出来た空隙部分も水分の増加に伴い、その大きさは次第に小さくなっている．図 7-(a) に示した矢印はそのような空隙の一例を示したものである．これに対して図 8 は、化学ポテンシャルを

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu_0} = \frac{1}{5}, \quad (\mu_0 := \gamma u_\infty) \quad (26)$$

とした場合の結果を示したものである．式 (25) は、水和エネルギー勾配 $u'(s)$ の最大値 $u'(0) = \gamma u_\infty$ を基準 μ_0 として化学ポテンシャルを与えることを意図したものである．これを $\mu = \frac{1}{5}$ とした理由は、水分量の変動によるエネルギーの増減 $\mu\Delta N$ が、水和エネルギーの変動 ΔU_{hyd} を凌駕することなく、適度な排水を生じさせることを意図したためである．実際、図 8 の結果では、一部の水分が排出されることで空隙が増加する方向へ組織構造が変化している．詳しくみれば、水分量の減少によって生まれたスペースを使って粘土分子が若干移動することで、屈曲が解消される箇所 (図 8-(c) の (iii) で示した箇所) や、空洞が消失や統合する様子が示されている (それぞれ、図 8-(b) の (i) と (ii) の箇所)．ただし、排水量はあまり大きくないために、粘土分子の相対的な配置や分子の屈曲状況の変化は劇的なものではない．

4.2 水分分布の変化

次に、緩和前後での水分分布状況について調べる．図 9 は、各粗視化粒子が有する水分量を、緩和前 (初期状態) と緩和後 ($\tilde{\mu} = 0$ と $\tilde{\mu} = \frac{\mu_0}{5}$) の場合について示したものである．横軸は粗視化粒子番号 $i (= 1, \dots, N)$ を、縦軸は水和水層の厚さ (s_i^+ , s_i^-) を表す．一つの粘土分子を構成する粗視化粒子には、連続する粒子番号が与えられている．そこでこの図では、粒子が属する分子が異なるものになるたびに、異なる色を用いて水和水層の厚さをプロットしている．従って、同一色の線で描かれた区間が粘土分子毎の水分量を表している．なお s_i^+ は実線で、 s_i^- は破線で表示しているが、両者はほとんどの場合、非常に近い値となるためグラフ上ではほとんど区別がつかなくなっている．図 10 は同じ水分量のデータを s_i^\pm のヒストグラムとして表示したもので、分子毎の水分量に関する情報は失われるが、水和水層厚さの分布を見るためのものである．これら図 9 と図 10 から明らかな通り、水分量は当初大きく偏った状態にある．このように偏在した水分が、緩和後は概ね均等に配分されている．特に、化学ポテンシャルの値が相対的に大きな $\tilde{\mu} = \frac{1}{5}\mu_0$ の場合、水和水層厚は、 $s_i^\pm \simeq 0.23[\text{nm}]$ 程度の非常に狭い範囲に集中して分布していることが図 10-(c) に示されている．なお、これはおよそ 1.5 層膨潤程度の状態にあることを意味する．一方、 $\tilde{\mu} = 0$ の場合、 s_i^\pm の平均は $0.3[\text{nm}]$ で 2 層膨潤程度となるが、分布幅は $\tilde{\mu} = \frac{1}{5}\mu_0$ のケースに比べて広く、いくつかの粘土分子で平均値よりも明らかに大きな水和水層厚となっている．これは、吸水に伴い粘土分子の相対位置が制限され、相対的に大きな空隙が残されたまま水分が充填されるためと考えられる．

4.3 応力とエネルギーの推移

ここではユニットセル体積を一定としているため、緩和により吸水が起きる場合には膨潤圧が発生し、排水が起きる場合には応力が減じる。図 11 と図 12 はこのことを $\tilde{\mu} = 0$ と $\frac{1}{5}\mu_0$ の場合についてそれぞれ示したもので、応力の推移と併せて温度とエネルギーの変化も示されている。温度は 300[K] に設定されているが、必ずゆらぎを伴う。特に、水分の移動により粗視化粒子の運動状況が変化するため、ゆらぎの幅は水分分布を固定した場合よりも大きくなると予想されるが、図 11, 図 12 の結果とも、300[K] の周辺で ± 15 [K] 程度のゆらぎにとどまっていることが分かる。応力は、せん断力成分 σ_{12} は 0 付近でほぼ変が無い。一方、直応力成分 σ_{11}, σ_{22} は互いに等しく等方的な圧力が生じており、これが緩和により変動する様子が示されている。 $\tilde{\mu} = 0$ のときには、吸水によって直応力は増加した後一定値に至っている。この間、ポテンシャルエネルギー U_{LJ} は増加しているが、水分の増加による水和エネルギー ΔU_{hyd} の減少分が U_{LJ} を大きく上回ることによって、系全体のエネルギーが単調に減少して下限値に近づくことが、図 11-(c) に示されている。このグラフでは、分子間相互作用のポテンシャル U_{LJ} と、水和エネルギーの初期状態からの変化 $\Delta U_{hyd}(t) = U_{hyd}(t) - U_{hyd}(0)$ 、水分量の変化によるエネルギーの変化

$$\mu\Delta N = \mu(N(t) - N(0)) = \sum_i^n \sum_{\beta=+,-} \left\{ s_i^\beta(t) - s_i^\beta(0) \right\} \quad (27)$$

と、それらの合計を示している。ここに、 $N(t)$ は時刻 t における水分子の総数を意味する。 $\tilde{\mu} = 0$ であるため、図 11-(c) で $\mu\Delta N$ に変化はない。一方、 $\tilde{\mu} = \frac{1}{5}\mu_0$ のときには、直応力は排水によってやや振動しながら低下して一定値に漸近する。エネルギーに関しては、水分量の減少によるエネルギー変化 $\mu\Delta N$ と水和エネルギー ΔU_{hyd} とも低下し、ポテンシャルエネルギーはわずかに増加している。 $\mu\Delta N$ と ΔU_{hyd} がともに減少することは、水和水層の厚さが大きな箇所からの排水によるエネルギー増加を、層厚の小さな箇所への給水によるエネルギー低下が上回ることにより、総水分量を減らしながらも水和エネルギーが低下する状況が生じたことを意味している。

4.4 より顕著な排水を生じるケース

最後に、より極端な排水が起きる場合の例として $\tilde{\mu} = \frac{1}{2}\mu_0$ で緩和を行った結果を示す。図 13 は初期状態を含め、4 つの時刻における粘土分子の配置状況を示したものである。この図には、排水によって生まれたスペースを粘土分子が移動しながら変形して再配置される様子が示されている。緩和を終了した時点では、組織構造は当初と大きく異なり、積層した粘土分子の間に大きな空隙が生じている。これは、折りたたまれた粘土分子の作る空隙が、緩和が進むにつれて粘土分子の屈曲が緩むことで少しずつ成長した結果として生じたものである。ただし、最終的に得られた組織構造に含まれる空隙の一部は、当初存在しないか非常に小さく目立たないものであったものも含まれる。図 13-(a) と (d) において (i) から (iii) の番号をつけた矢印はそのような空隙の例である。このうち (i) の空隙は、当初三方から積層した粘土分子が押し合うようにして埋めていた領域が開放されたものである。一方、(ii) と (iii) は粘土分子端部を別の粘土分子が巻き込むようにして配置されていた箇所である。いずれも、互いに積層する粘土分子に比べて相互作用が弱く、水分量の減少に伴い、積層した粘土分子のグループが互いに分離することでスペースが生まれている。これら、図 13 に示したモデルがいずれも同じ乾燥密度を持つことを踏まえれば、分量とサイズが全く同じ粘土分子の集団であっても、水分量に応じて極めて多様な組織構造を取りうることを示している。

ここで、緩和過程における温度、応力、エネルギーの推移を見ると、図 14 のようになっている。このケースでは、直応力成分は排水によって急激に減少し、200[ps] 程度経過後はほぼ 0 となっている。従って、緩和過程の後半に現れる組織構造は、封圧のない状態で生じるものであることが分かる。なお、エネルギーは、水分量の減少によるエネルギーの低下 $\mu\Delta N$ が大きく、全エネルギーの挙動を決める支配的な要因となっている。ただし、水とエネルギーの変化を見ると、初期に減少した後、増加に転じて飽和している。これは、初期の脱水が主として水分量の多い粒子から起こり、脱水による水とエネルギーの増加を、水分量の少ない粒子でおきた少量の吸水による水とエネルギーの低下が上回ることを示している。その後、脱水と吸水が進み水と水層の厚さが平均的に小さくなると、ほぼ均一に脱水が生じる結果として水とエネルギーが増加に転じている。このような吸水、脱水の挙動は、水分量に偏りがある状態からどのように乾燥収縮が進行するかを調べる際の手がかりになると考えられる。

5 まとめと今後の課題

本研究では、粘土含水系の組織形成シミュレーションにおいて水分量を変化させることができるように、水とエネルギーと水分量の関係をモデル化し粗視化 MD(CGMD) 法への組み込みを行った。ここで拡張を行った CGMD 法では、粗視化粒子の運動方程式を積分する途上で水分の移動を水とエネルギーを考慮したモンテカルロ法によって行う。その際、粘土分子への水とエネルギーと水分量に比例したエネルギーを評価して状態遷移を繰り返すことで、より安定な水分量と水分配置を探索する。このような方法で定積、定温かつ指定された化学ポテンシャルの下で粘土含水系の緩和シミュレーションを行ったところ、化学ポテンシャルが小さいときには吸水による膨潤圧が発生し、化学ポテンシャルが大きいときには脱水により圧力の低下と組織構造の有意な変化が生じることが確認された。以上の結果は、本手法を用いて所定の温度や体積、化学ポテンシャルの下で粘土が保持できる水分量が求められることを意味する。すなわち、環境の変化によってどのように吸脱水が生じるかを調べることを可能とし、このことから、本研究の手法は粘土の膨潤や不飽和浸透問題の解析にも有用となることが期待される。そのためには、水とエネルギーの詳細なモデル化を行うことが今後の課題となる。特に、ナトリウム型モンモリロナイトは相対湿度に対して階段状の膨潤曲線を示すことから、これを再現するような水とエネルギーモデルの開発が緩衝材の挙動を調べるためには必要となる。また、分子間相互作用に関するポテンシャルエネルギーと水とエネルギーの比率を正確に評価することも今後の課題の一つである。もし、ポテンシャルエネルギーに比べ水とエネルギーが支配的であるならば、水分配置が粘土分子の積層や絡み合いを強く制約しながら平衡化が進む。一方、ポテンシャルエネルギーが支配的ならば、粘土分子の配置が水分配置を決めるようにして平衡化が起きると予想される。どちらの効果が卓越するかによって結果として得られる組織構造や水分量、膨潤圧に違いが現れる可能性があることから、これら二種類のエネルギーの大小を適切に設定することは CGMD 法の精度や信頼性を担保する上で重要となる。この課題に対する一つのアプローチとしては、全原子 MD 計算の利用が考えられる。これは、全原子 MD 計算において、ポテンシャルエネルギーと水とエネルギーの切り分けができれば、その結果を CGMD 法シミュレーションにも反映することができるためである。最後に、CGMD 法における温度と物理的な温度の対応をつけることも残された重要な課題の一つである。両者の温度が正確に対応付けられれば、例えば、シミュレーションで得られた膨潤圧を実測値と比較することが可能となり、シミュレーション結果の妥当性を調べることが容易になる。この課題を解決するためには、粗視化粒子の内部構造を反映した比熱を定義し、CGMD 法内で熱輸送を考慮しなければならない。さらに、ポテンシャルや水とエ

エネルギーの散逸機構についてもモデル化が必要となる．いずれも，全原子 MD 法計算結果をベースにした熱輸送と散逸機構の粗視化方法を開発することが具体的に取り組むべき研究課題となる．

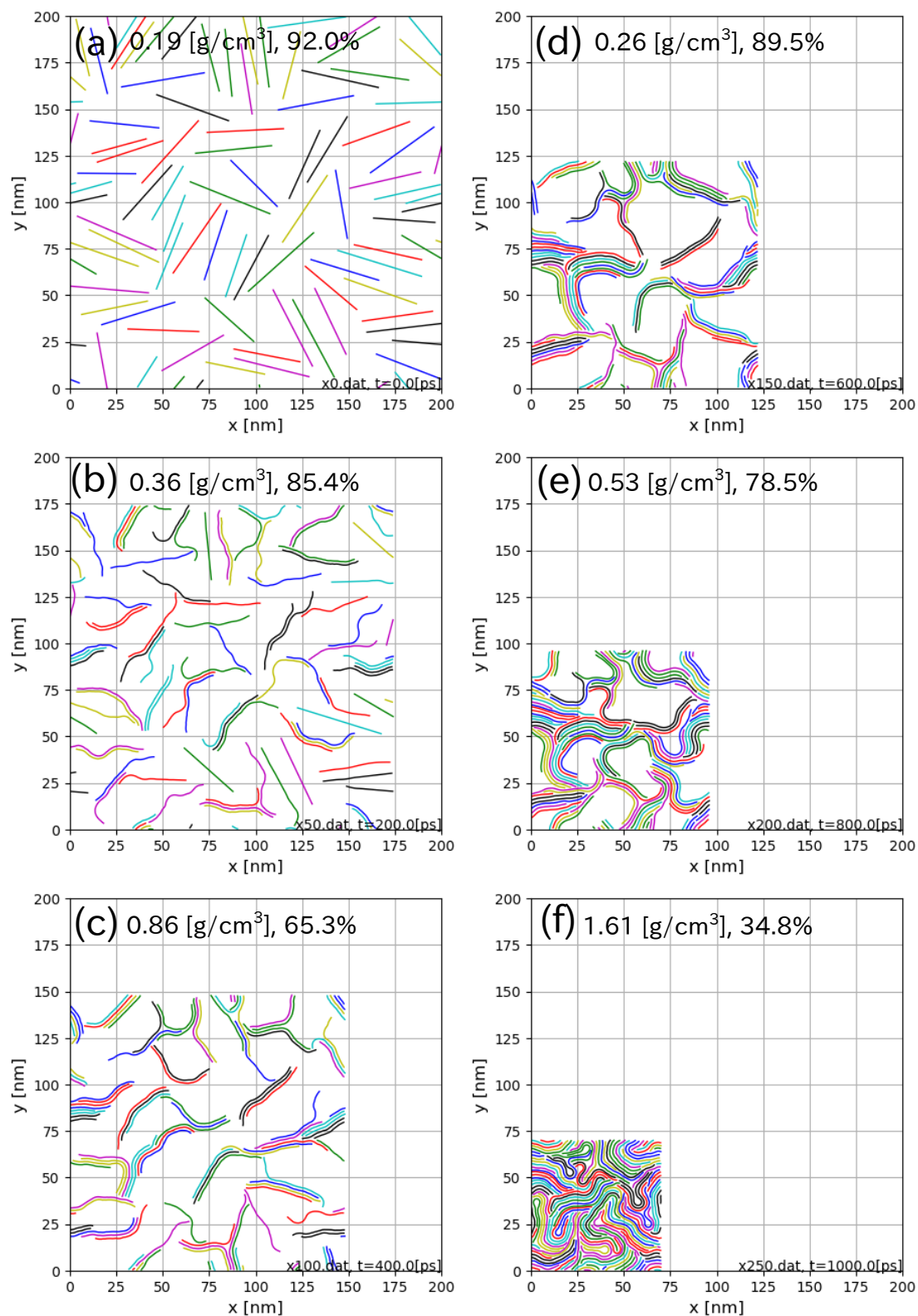


図 4: ユニットセルの圧縮に伴う粘土分子の凝集挙動.

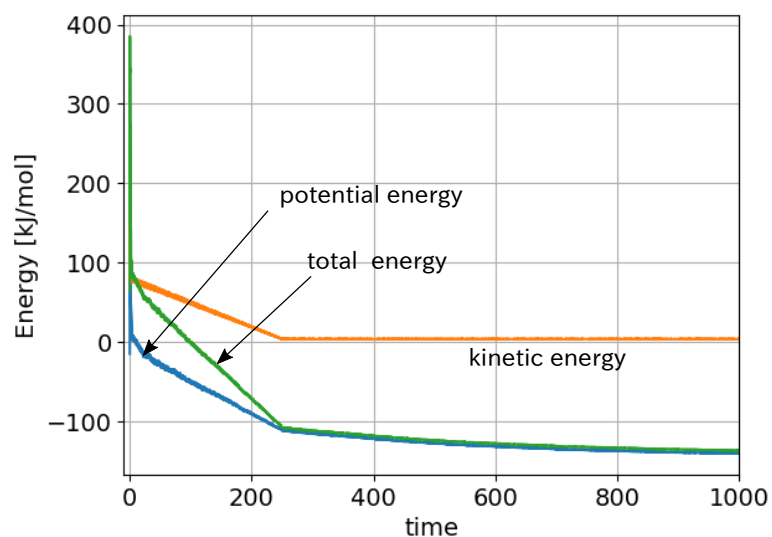


図 5: 圧縮凝集後の冷却によるエネルギーの変化.

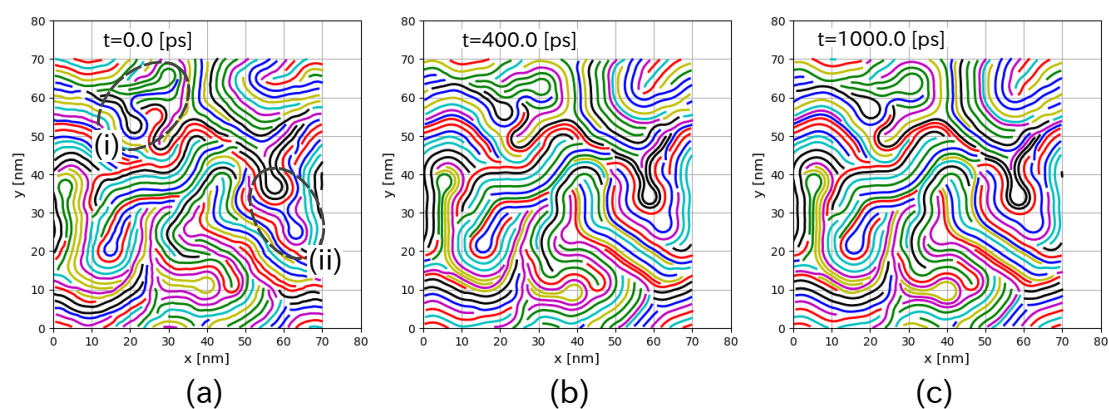


図 6: 圧縮凝集後の冷却による組織構造の変化.

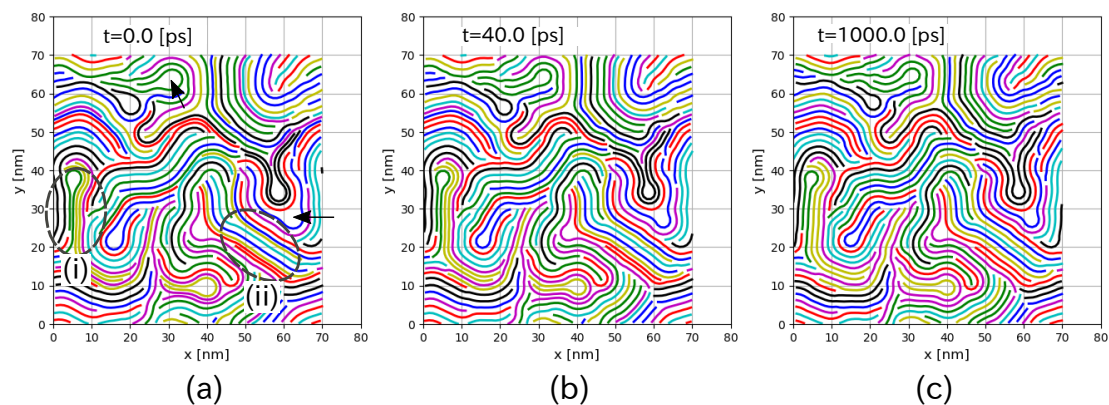


図 7: 定積，定温，化学ポテンシャル $\tilde{\mu} = 0$ での緩和挙動.

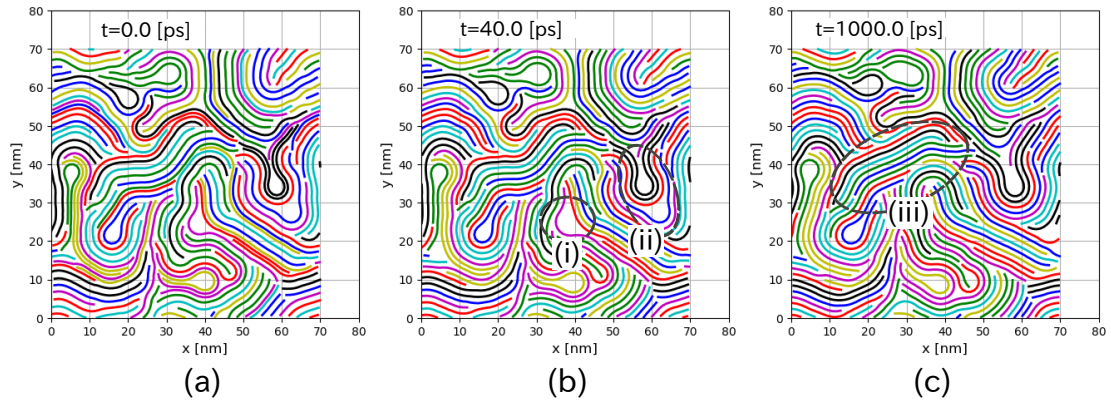


図 8: 定積, 定温, 化学ポテンシャル $\tilde{\mu} = \frac{1}{5}\mu_0$ での緩和挙動.

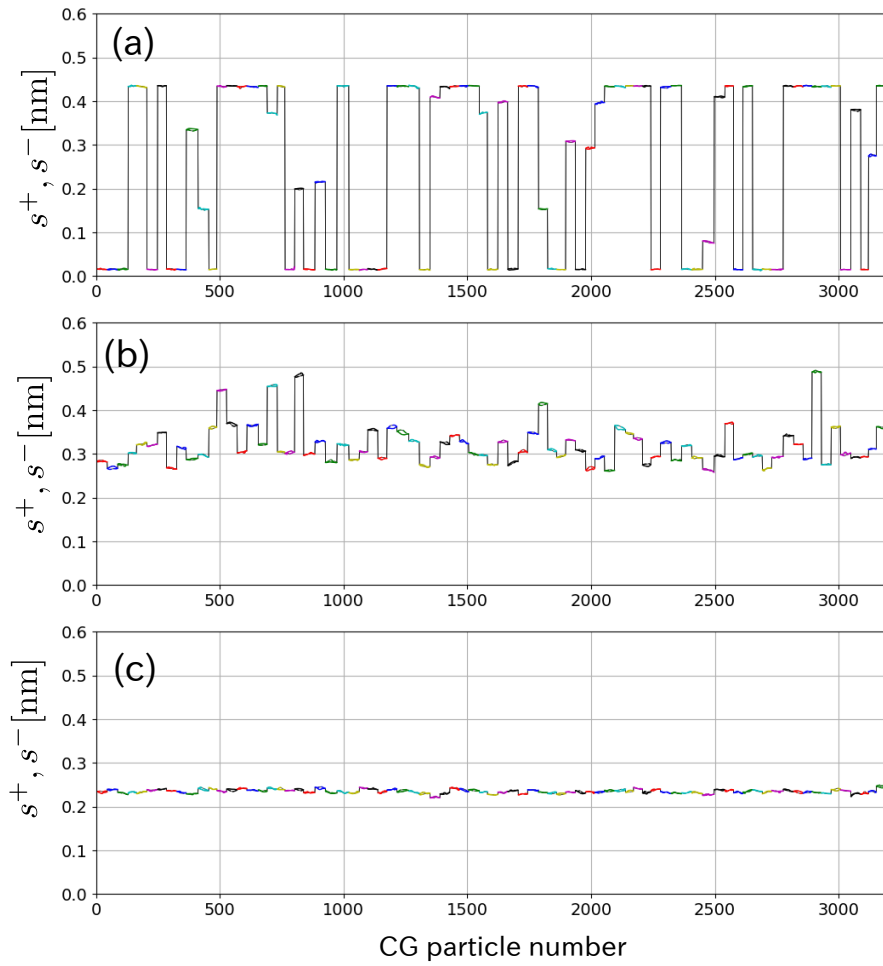


図 9: 各粗視化粒子における水和水層の厚さ s_i^+, s_i^- . (a) 緩和開始時と, 緩和後 (b) $\tilde{\mu} = 0$, (c) $\tilde{\mu} = \frac{1}{5}\mu_0$ に対する結果.

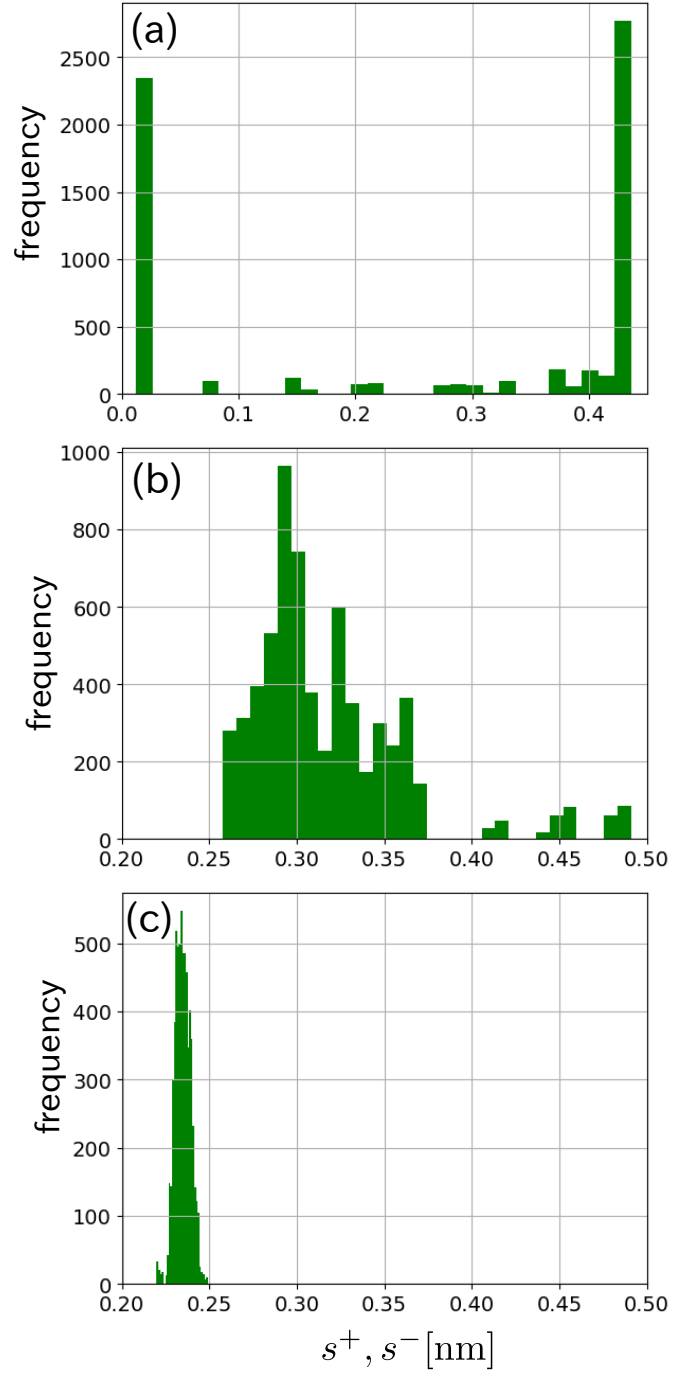


図 10: 各粗視化粒子における水和水層の厚さ s_i^+, s_i^- のヒストグラム．(a) 緩和開始時と，緩和後 (b) $\tilde{\mu} = 0$, (c) $\tilde{\mu} = \frac{1}{5}\mu_0$ に対する結果．

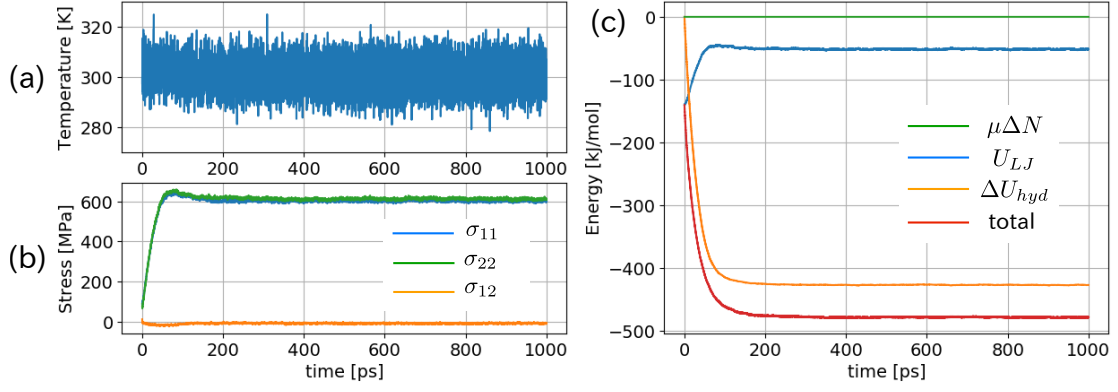


図 11: 化学ポテンシャル $\tilde{\mu} = 0$ での緩和に伴う (a) 温度, (b) 応力と (c) エネルギーの変化

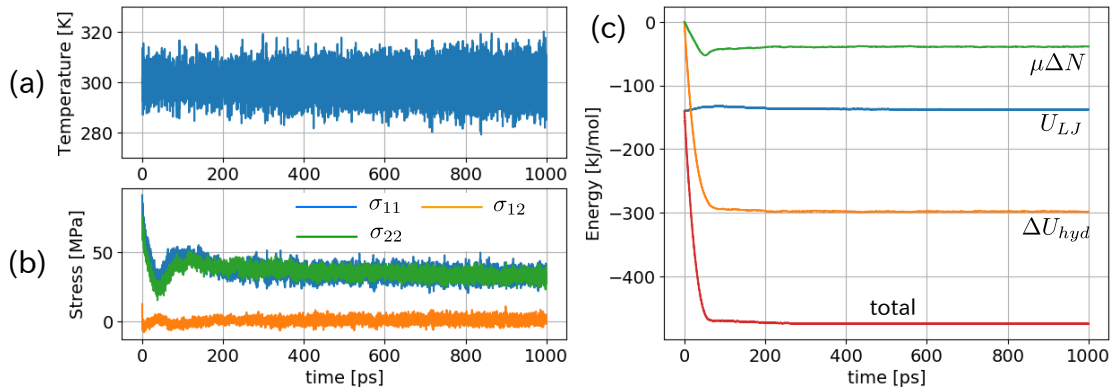


図 12: 化学ポテンシャル $\tilde{\mu} = \frac{1}{3}\mu_0$ での緩和に伴う (a) 温度, (b) 応力と (c) エネルギーの変化.

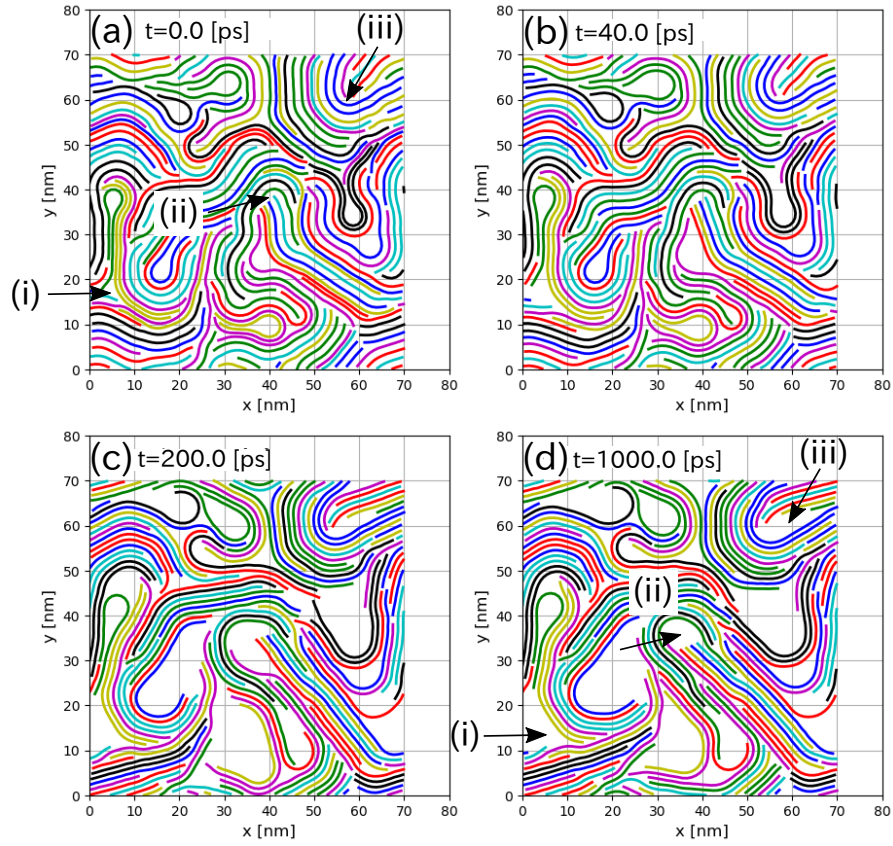


図 13: 定積，定温，化学ポテンシャル $\tilde{\mu} = \frac{1}{2}\mu_0$ での緩和挙動．

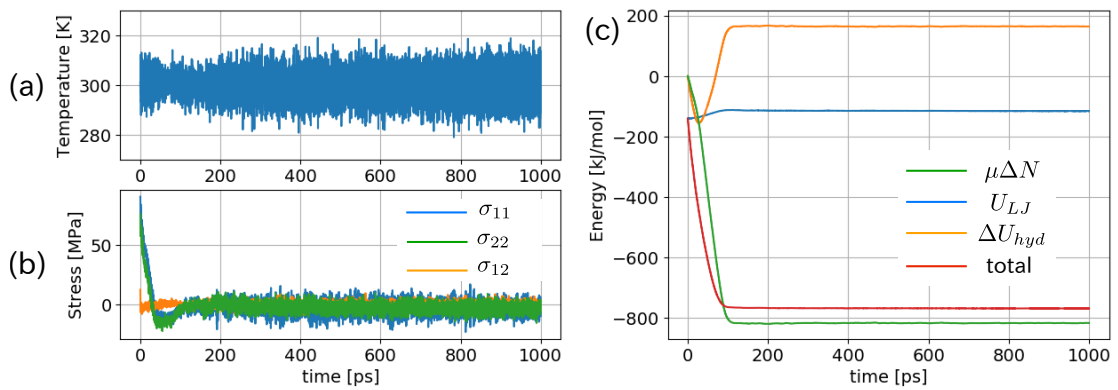


図 14: 化学ポテンシャル $\tilde{\mu} = \frac{1}{2}\mu_0$ での緩和に伴う (a) 温度, (b) 応力と (c) エネルギーの変化．