

## 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

岡山大学学術研究院 環境生命科学学域  
木本和志

### 1 はじめに

本共同研究では、これまで粗視化分子動力学法 (CGMD 法) のプログラムを開発し、粘土含水系の組織構造形成に関するシミュレーションを行ってきた。昨年度の研究では、粘土含水系が環境 (外界) との間で水分をやり取りして吸排水が生じるシミュレーションを行うために、化学ポテンシャル一定条件での計算が可能な形へプログラムを拡張した。化学ポテンシャルはその逆数が湿度の高低に相当するパラメータとして物理的意味を持つ。従って、設定した化学ポテンシャルが高い (環境の湿度が低い) ときに排水を、低い (環境の湿度が高い) ときには吸水を起こす方向へ粘土含水系の状態は変化する。その結果、体積が拘束されている場合は吸水 (排水) によって膨潤圧力が上昇 (低下) する。体積が拘束されていない場合は吸水によって体積膨張を、排水によって体積収縮を生じる。このような吸排水の原動力は粘土分子表面への水和に関するエネルギーにある。水分子は電荷を帯びた粘土表面に水和することでよりエネルギーの低い安定な状態になる。水和に起因したこのエネルギー変化を水和エネルギーと呼ぶ。CGMD 法では水和エネルギーと水和水量の関係を仮定し、モンテカルロ法による緩和計算を経て系の平衡状態における水分量と配置を決定することができる。この方法により昨年度の研究では、水和エネルギーが水和量の増加に対して単調減少すると仮定して計算を行った。その結果、吸排水や膨潤圧が、化学ポテンシャルに応じて期待したように生じることが確認できた。しかしながら、単調減少する水和エネルギー関数は、一つのパラメータで規定される単純なもので、層間イオン種に応じたモンモリロナイトの複雑な膨潤挙動を再現するためには十分でない。例えば Na 型モンモリロナイトでは、相対湿度に対して、ステップ状の膨潤を示すことが X 線観測の結果として知られている。このように離散的な膨潤状態を取る挙動は、単調な水和エネルギー関数からは生じ得ず、モンモリロナイトの膨潤挙動を表現するためには、いくつかの極値をもつような非単調な水和エネルギーモデルが必要であることを意味する。そのような水和エネルギーモデルを開発するには、水和エネルギーの局所的な変動が、膨潤挙動にどのような影響を与えるかについて十分理解することが必要となる。そこで本年度は、水分量に対して単調に増加する昨年度までのモデルに振動成分を加え、水和エネルギーの局所的変動が膨潤に与える影響を調べた。その結果、新しい水和エネルギーモデルを用いた計算では、水和エネルギーの極大点を避けるように膨潤状態が決まり、化学ポテンシャルの変化に対して極大点付近では膨潤状態が離散的に推移することを示す。

以下では、CGMD 法の基本的な考え方をはじめに述べる。特に CGMD モデルにおける水和水量の表現について要点を述べる。次に、今回の解析に用いた水和エネルギーモデルの詳細とその意図を説明する。続いて、温度、体積、化学ポテンシャル一定の条件で行った緩和シミュレーションの結果を示す。その際、どのような膨潤状態が支配的であるかを

見るために、水和水層厚の頻度分布を示す。この頻度分布から膨潤状態が化学ポテンシャルに対して必ずしも連続的に変化せず、水和エネルギーの極大点を避けるように水和状態が選択されることを示す。最後に、本年度の研究結果についてまとめ今後の課題を示す。

## 2 まとめと今後の課題

本年度の研究では、粗視化分子動力学法 (CGMD 法) により、温度と化学ポテンシャルに加え、体積あるいは圧力を指定した粘土含水系の凝集や緩和のシミュレーションが可能であることを示した。化学ポテンシャルは、粘土含水系が置かれた環境の湿度に相当する指標と理解することができるため、これにより、体積一定の元で膨潤圧の計算を、圧力一定の元で膨潤量の計算を行うことが可能となった。さらに、粘土分子表面への水和挙動を特徴付ける水和エネルギーモデルとして、昨年度までの単調に変化する関数だけでなく、振動成分を加えたより複雑なモデルを用いた解析を試行した。その結果、水和エネルギーに振動成分を加えることで、特定の膨潤を選択するメカニズムが働くことが明らかとなった。より正確には、水和エネルギーの谷の深い部分で膨潤状態は狭い範囲に集中し、浅い部分ではばらつきが大きくなる。また、膨潤状態は水和エネルギーの山を避けるように選択され、初期水分分布や指定された化学ポテンシャルによっては、複数の離散的な膨潤状態に分離する。

今後は、水和エネルギー関数と膨潤挙動の関係をより詳細に調べ、水和エネルギーモデルをより現実的なものへ精緻化することが課題となる。その際、全原子分子動力学計算による水和挙動の評価結果を水和エネルギーモデルに反映することや、実験で得た膨潤曲線や X 線回折パターンを再現することのできる組織構造が CGMD 法で再現可能か検証していく必要がある。これらの取り組みを経て現実的な水和エネルギーモデルを見出すことができれば、層間イオンの種類や組成、核種移行状況に応じた膨潤や組織形成のシミュレーションを行い、緩衝材の設計や性能評価にも有用な知見を提供することが可能になると期待できる。