

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

本研究では、粘土含水系の組織構造形成シミュレーションを目的とした粗視化分子動力学法 (Coarse-Grained Molecular Dynamics: CG-MD) の開発に取り組んできた。CG-MD 法は、分子動力学法と同様に、粒子多体系の運動方程式を解くことで粘土分子の位置と変形を求める。ただし、対象とする粒子は粘土分子を構成する原子そのものでなく、粘土分子の単位構造を一つの粒子に粗視化して扱う。また、粘土層間の交換性陽イオンへの水和によって保持される水分の量と位置をモンテカルロ法で決定する。これら粗視化粒子の運動と水分配置の計算を交互に行い、最終的には平衡状態における粘土と層間水の配置 (組織構造) を求める。粘土分子の集合系を扱ったシミュレーションはこれまでも行われている^{[1]-[3]}。しかしながら、それらはいずれも粘土鉱物を剛体分子として扱っているため、分子の屈曲やその結果として生じる間隙を表現することはできない。また、層間水を扱うメカニズムを備えていないため、水分配置や膨潤を扱うこともできない。本研究の CG-MD 法は、分子変形と層間水を考慮することができる点において、従来法とは明確に異なっている。

CG-MD 法で層間水の配置を求めるモンテカルロ計算では、水和エネルギーを水分量の関数として与える必要があり、モデル化された粘土の膨潤挙動は水和エネルギーの与え方によって変化する。実験で観測される粘土の膨潤挙動は、交換性陽イオンの種類によって異なるため、特定の粘土をモデル化するにはイオン種に応じた水和エネルギーの設定が必要になる。これに対して、昨年度の研究では、シミュレーションモデルの膨潤状態が離散的に推移するように設計した水和エネルギーを用いていた。これは、仮想的な粘土を想定したものであるため、実験結果に基づく水和エネルギーの設定方法を考案することが課題として残されていた。また、水分量の変化を伴う CG-MD 解析では、化学ポテンシャルを指定したシミュレーションをまでが可能であった。しかしながら、化学ポテンシャルは実験条件として直接指定できる量ではなく、このことが CG-MD シミュレーションと実験の対比を困難にする一つの原因となっていた。

以上のことを踏まえ、本年度は次の2つの課題を解決することを目的として研究を行った。

- 実験結果に基づく水和エネルギーのモデル化方法の提案
- 相対湿度を指定した CG-MD シミュレーションの実現

水和エネルギーのモデル化は、ベントナイト緩衝材の材料として重要となる Na 型モンモリロナイトを対象として行う。その際、X 線回折試験で詳細に調べられている、相対湿度と層間距離の関係を利用する。2 つめの課題に関しては、熱力学理論式を用いて相対湿度

を化学ポテンシャルに変換して CG-MD 計算の条件として与えることで、相対湿度を指定したシミュレーションを実現する。ただしこのとき、水和エネルギーモデルが与える粘土含水系の化学ポテンシャルと、相対湿度から指定された化学ポテンシャルが矛盾するものであってはならない。そこで、CG-MD 系と環境の相対湿度が任意の平衡状態で一致することを条件として水和エネルギーを与える。そのためには、相対湿度と層間距離の関係に加え、水分量と層間距離の関係を与える必要がある。後者の関係は実験で得られないため、全原子分子動力学計算で得られる関係を用いる。以上の方法で作成した新しい水和エネルギーモデルを用い、相対湿度が一定のもとでどのような組織構造が得られるか、CG-MD シミュレーションを行う。

本稿の以下に続く節では、化学ポテンシャルと相対湿度の関係を示した後、CG-MD 系がもつ自由エネルギーの一部として水和エネルギーを導入する。次に、水和エネルギーに由来する化学ポテンシャルと環境の化学ポテンシャルの平衡条件を示す。この条件を、X 線回折試験と全原子 MD 計算による膨潤曲線を踏まえて水和エネルギーについて解き、Na 型モンモリロナイトの水和エネルギーモデルを得る。続いて、新たに得られた水和エネルギーモデルを用い、相対湿度を指定した CG-MD 計算を行う。CG-MD 計算では、湿度に応じた層間距離や組織構造の変化を調べ、Na 型モンモリロナイトの X 線回折試験結果を反映した膨潤挙動がシミュレーション結果に現れることを示す。最後に、本年度の研究のまとめと今後の課題を述べる。

2 Na 型モンモリロナイトの水和エネルギーモデル

2.1 水蒸気の化学ポテンシャル

粘土含水系が温度 T 、相対湿度 r_H の水蒸気に接しているとする。水蒸気は粘土含水系に対して水分浴の役割を果たし、その化学ポテンシャル μ_w と r_H の関係は次のように表される^[4]。

$$\mu_w = \mu_w^{sat} + k_B T \log \left\{ \frac{\phi(P_w)}{\phi(P_w^{sat})} r_H \right\} \quad (1) \quad \text{eqn:mu_rH}$$

ただし、 $k_B (= 1.380649 \times 10^{-23} [\text{J/K}])$ はボルツマン定数を、 P_w と P_w^{sat} はそれぞれ水分浴の蒸気圧と飽和蒸気圧 [Pa] を表す。また、 $\phi(P)$ は蒸気圧 P におけるフガシティー係数を、 μ_w^{sat} は $P = P_w^{sat}$ における水分浴の化学ポテンシャルを意味する。ここでは簡単のためフガシティー係数を 1 ととり、式 (I) を^{eqn:mu_rH}

$$\mu_w = \mu_w^{sat} + k_B T \log(r_H) \quad (2) \quad \text{eqn:mu_rH_simpl}$$

として用いる。いま、水分浴に接して平衡状態にある粘土含水系の化学ポテンシャルを μ とすれば、 μ は水分浴の化学ポテンシャルに一致する。すなわち

$$\mu = \mu_w \quad (3) \quad \text{eqn:equiv_mu}$$

が成り立つ。

2.2 粘土含水系の自由エネルギー

粘土含水系の自由エネルギーを G とする。系内の水分に関する化学ポテンシャルである μ は、 G を水分子数 N で微分することにより、

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \quad (4) \quad \text{eqn:mu_GN}$$

で与えられる．ここで，CG-MD 法における自由エネルギーを次のように粗視化粒子間相互作用に関するポテンシャルエネルギー $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ とは層間水の水和に関する自由エネルギー G_{hyd} の和として次のように表す．

$$G = \langle \Psi_{LJ} \rangle + G_{hyd} \quad (5) \quad \text{eqn:Gtot}$$

このように表現した自由エネルギー G に対し，平衡状態において式 (3) が満足されるように G_{hyd} を与える．そこで，式 (2) と式 (5) を式 (3) に代入すれば，

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \frac{\partial \langle \Psi_{LJ} \rangle}{\partial N} + \frac{\partial G_{hyd}}{\partial N} = \mu_w^{sat} + k_B T \log(r_H) \quad (6) \quad \text{eqn:equiv_rH}$$

が得られ，この関係を用いて G_{hyd} を定める．以下では G_{hyd} を水和エネルギーと呼ぶ．なお，CG-MD 法における相互作用ポテンシャルは，非平衡状態でも定めることができる．一方，式 (6) は平衡状態で成り立つ式だから，平衡状態における相互作用ポテンシャルであることを明示するために Ψ_{LJ} でなく $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ と表記している．

非平衡状態を含め，CG-MD 系の相互作用ポテンシャルは，Lenard-Jones 対ポテンシャルを

$$U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \quad (7) \quad \text{eqn:LJ}$$

として，

$$\Psi_{LJ} = \sum_{i < j} U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) \quad (8) \quad \text{eqn:def_PsiLJ}$$

で与えられる．ただし， \mathbf{x}_i と \mathbf{x}_j は，それぞれ，第 i および第 j 番目の粗視化粒子の位置を表し， ε は

$$\varepsilon = 1.0 \times 10^{-19}, \quad [\text{Nm}] \quad (9) \quad \text{eqn:eps_of_LJ}$$

である．また，ポテンシャルの基準距離 σ は，層間距離を制御する変数であり粗視化粒子に水和した水分量としての意味をもつ．平衡状態における相互作用ポテンシャルは，式8の時間 t における瞬間値 $\Psi_{LJ}(t)$ の平均として

$$\langle \Psi_{LJ} \rangle = \frac{1}{T_d} \int_{t_0}^{t_0+T_d} \Psi_{LJ}(t) dt \quad (10) \quad \text{eqn:Psi_eq}$$

から得られる．ただし，式 (10) の適用にあたり， T_d は十分に長く対象とする系は開始時刻 t_0 に依存しない平均値を与える状態にあることが前提となる．

Ψ_{LJ} や G_{hyd} は熱力学的なマクロ変数であるから，温度 T ，圧力 P ，水分子数 N を独立変数として表すことができる．ここでは温度 T は一定として， P と N を引数として

$$G(P, N) = \langle \Psi_{LJ} \rangle(P, N) + G_{hyd}(P, N) \quad (11) \quad \text{eqn:Gtot_PN}$$

と書く．系の体積 V と化学ポテンシャル μ は，自由エネルギー G の微分で次のように与えられる．

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_N = \left(\frac{\partial \langle \Psi_{LJ} \rangle}{\partial P} \right)_N + \left(\frac{\partial G_{hyd}}{\partial P} \right)_N \quad (12) \quad \text{eqn:G2V}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_P = \left(\frac{\partial \langle \Psi_{LJ} \rangle}{\partial N} \right)_P + \left(\frac{\partial G_{hyd}}{\partial N} \right)_P \quad (13) \quad \text{eqn:G2mu}$$

ここで， $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ は系の体積 V と圧力 P の関係を， G_{hyd} は水分量 N と化学ポテンシャル μ の関係をそれぞれ定める自由エネルギー成分となるように分割されていると仮定する．す

なわち，式 (11) は ^{eqn:Gtot_PN}

$$\left(\frac{\partial \langle \Psi_{LJ} \rangle}{\partial N} \right)_P = 0, \Leftrightarrow \langle \Psi_{LJ} \rangle (P, N) = \langle \Psi_{LJ} \rangle (P) \quad (14) \quad \text{eqn:assumption1}$$

$$\left(\frac{\partial G_{hyd}}{\partial P} \right)_N = 0 \Leftrightarrow G_{hyd}(P, N) = G_{hyd}(N) \quad (15) \quad \text{eqn:assumption2}$$

を満足する自由エネルギーの分割であることを要請する (Ψ_{LJ} はパラメータ σ を通じて N に依存するが， $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ をある種の平衡状態について N に依存しないようにすることは可能である)．このとき，式 (15) より式 (14) は ^{eqn:G2mu} ^{eqn:mu_GN}

$$\mu = \left(\frac{\partial G_{hyd}}{\partial N} \right)_P = \frac{dG_{hyd}}{dN} \quad (16) \quad \text{eqn:G2mu_2}$$

となり，平衡条件 (3) を次のように表すことができる．

$$\frac{dG_{hyd}}{dN} = \mu_w^{sat} + k_B T \log(r_H) \quad (17) \quad \text{eqn:mu_hyd}$$

2.3 相対湿度と水分子数の関係

式 (17) の両辺を水分子数 N で積分することができれば，水和エネルギー G_{hyd} を決めることができる．しかしながら，式 (17) は左辺が N に関する式である一方，右辺は相対湿度 r_H を通じて N に依存する形となっている．従って， N を変数として積分を行うためには， r_H と N の関係を与える必要がある．

粘土の粉末 X 線回折試験 (X-Ray Diffraction) を行えば，回折ピークから粘土層間の距離 h が求められる ^{Morodome} [5], [6]．特に，諸留，河村 ^{Morodome} [5] は，相対湿度と温度を制御した環境下で，モンモリロナイトのその場 X 線回折試験を行い，温度一定条件での相対湿度と層間距離の関係

$$h = h(r_H), \quad (0 \leq r_H \leq 1) \quad (18) \quad \text{eqn:hz_rh}$$

を，相対湿度 0% ($r_H = 0$) から 100% ($r_H = 1$) の範囲で詳細に調べている．^{fig:fig1} 図 1 はその結果の一部である，Na 型モンモリロナイトに対する温度 50°C での結果を文献 ^{Morodome} [5] から復元したもので，横軸は相対湿度，縦軸は層間距離を表している．これを式 (18) として用いれば，環境の相対湿度と粘土含水系の層間距離を結びつけることができる．従って，層間距離 h と水分子数 N の関係が得られれば，二つの関係式をあわせて r_H を N の関係を定める．そこで，層間距離 h と水和モル数 n の関係:

$$h = h(n) \quad (19) \quad \text{eqn:hz_nw}$$

を全原子分子動力学 (MD) 計算で求める．^{fig:fig1} 図 1-(b) は森本ら ^{Morimoto} [7] が行った全原子 MD 計算結果を，相対湿度 0 から 1 の間で観測される層間距離の範囲でプロットしたものである．^{fig:1} 図 1 の結果を用いて，式 (19) と式 (18) を合成し，その逆関数

$$r_H = r_H(h(n)) \quad (20) \quad \text{eqn:rh_nw}$$

を数値的に求めると ^{fig:fig6} 図 2 の結果が得られる．

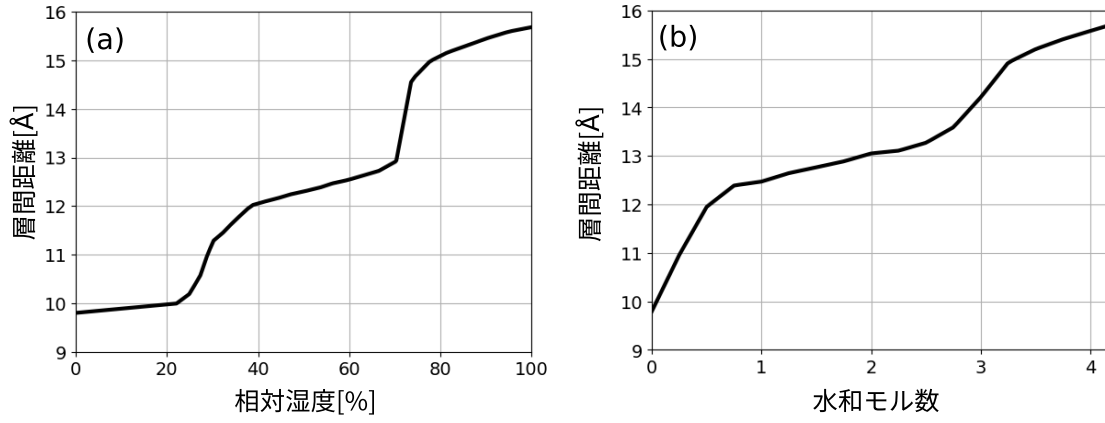


図 1: Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動. (a) 粉末 X 線回折試験で得られた相対湿度と層間距離の関係 (諸留, 河村^{Morodome} [5] から再現). (b) 全原子分子動力学計算で得られた水和モル数と層間距離の関係 (森本^{Morimoto} [7] のデータを使用).

fig:fig1

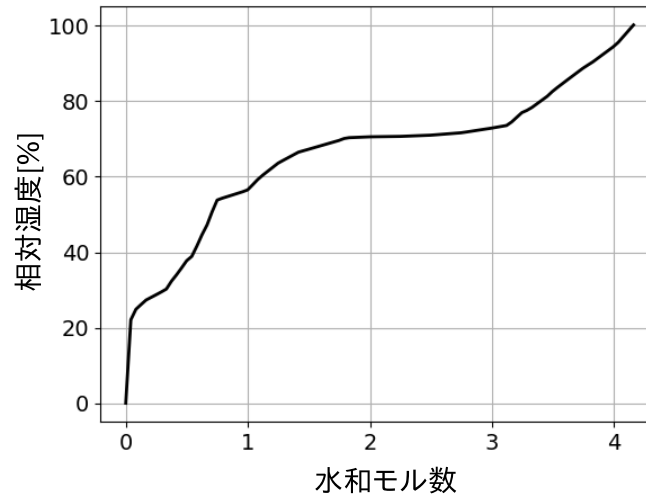


図 2: XRD 測定結果 $h = h(r_H)$ と全原子 MD 計算結果の $h = h(n)$ から得られた相対湿度 r_H と水和モル数 n の関係.

fig:fig6

2.4 水和エネルギーと水和モル数の関係

式 (20) を式 (17) に代入し,

$$N = nN_A, \quad (N_A = 6.023 \times 10^{23} : \text{アボガドロ数}) \quad (21)$$

eqn:

であることを考慮すれば, 式 (17) の変数を n に統一した次の関係が得られる.

$$\frac{dG_{hyd}}{dn} = \mu_w^{sat} N_A + k_B N_A T \log \{r_H(n)\} \quad (22)$$

eqn:mu_hyd_n0

$\mu_w^{sat} N_A$ は化学ポテンシャルを 1mol あたりの量として表したもので, $k_B N_A$ は気体定数 R である. そこで, 以後, 化学ポテンシャルを [J/mol] の単位で表するものとして N_A を省略すれば, 式 (22) を

$$\frac{dG_{hyd}}{dn} = \mu_w^{sat} + RT \log \{r_H(n)\} \quad (23)$$

eqn:mu_hyd_n

とすることができる．式 (23) を，温度一定のもとで相対湿度 $r_H = 1$ から積分すれば，自由エネルギーの変化

$$\Delta G_{hyd}(n) = G_{hyd}(n) - G_{hyd}(n_{sat}) \quad (24) \quad \text{eqn:del_G}$$

が

$$\Delta G_{hyd}(n) = \mu_{sat} \Delta n + RT \int_{n_{sat}}^n \log \{r_H(n)\} dn, \quad (0 \leq n \leq n_{sat}) \quad (25) \quad \text{eqn:del_G_mu}$$

で計算できる．ただし， n_{sat} は相対湿度 $r_H = 1$ のときに粉末状の粘土がもつ層間水量を， Δn はその増分

$$\Delta n = n - n_{sat} \quad (26)$$

を意味する．また，粘土含水系の化学ポテンシャルは

$$\mu(n) = \frac{dG}{dn} = \frac{dG_{hyd}}{dn} = \mu_w^{sat} + RT \log \{r_H(n)\} \quad (27) \quad \text{eqn:mu_system}$$

となる．式 (27) で， μ_w^{sat} は定数だから，層間水量による化学ポテンシャルの変化は右辺の対数項で与えられ，この項が粘土の膨潤特性を表現している．また，これに対応する自由エネルギー変化は，式 (25) 右辺の積分によって与えられる非線形項で，右辺第 1 項の n に関する線形項は層間イオンの特性とは関係しない．そこで，

$$\delta\mu = \mu - \mu_w^{sat} = RT \log \{r_H(n)\} \quad (28)$$

$$\delta G_{hyd} = RT \int_{n_{sat}}^n \log \{r_H(n)\} dn \quad (29)$$

として，これらの n に対する変化を描くと，図 3 の結果が得られる．

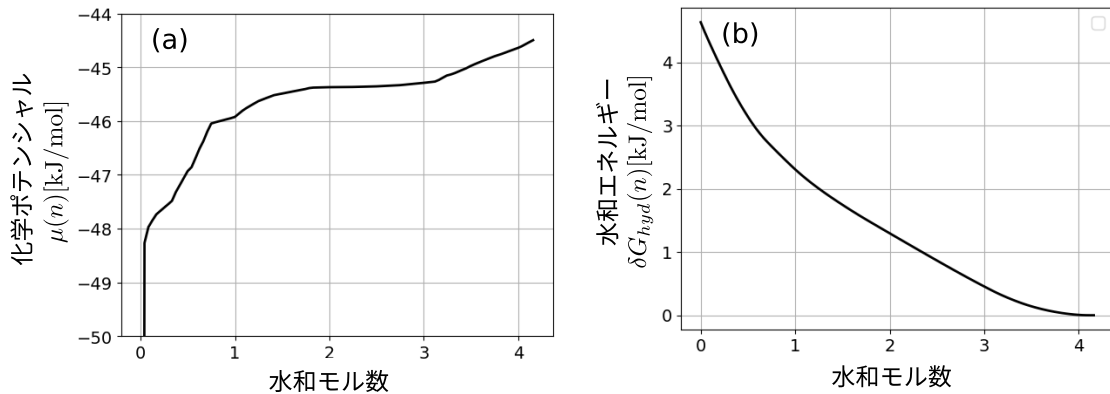


図 3: Na 型モンモリロナイトの膨潤データから作成した水和エネルギーモデル．(a) 化学ポテンシャル $\mu(n)$ ，(b) 水和エネルギーの非線形成分 $\delta G_{hyd}(n)$ と水和モル数 n の関係．

fig:fig2

3 数値解析例

本節では，Na 型モンモリロナイトに対する水和エネルギーを用いて行った CG-MD シミュレーションの結果を示す．ここでは，非平衡状態にあるモンモリロナイト含水系（以下，単に粘土含水系と呼ぶ）の初期モデルから，温度，相対湿度，圧力を一定に保った緩和計算を行う．これを 6 つの異なる相対湿度において行い，層間距離や粘土分子配置の変化を調べる．以下では，初期モデルの準備を含む計算手順を述べた後，シミュレーション結果を粘土分子配置のスナップショットと層間距離の頻度分布として示す．これらの結果をもとに，相対湿度に応じて組織構造にどのような差が見られるかを述べる．

3.1 初期モデルの作成

初期モデルを図4-^{fig:fig3}(a)に示す．これは2021年度の共同研究報告書で述べた方法で作成した粘土含水系モデルの一つである．粘土含水系を構成する分子数は80で，合計の粗視化粒子数は3,194となっている．このモデルは以下の計算を経て得られたものである．

はじめに，直線状の粘土分子を $200 \times 200 [\text{nm}^2]$ の矩形領域に，互いに重ならないよう，位置と向きをランダムに配置する．この矩形領域を周期構造の単位セルとして，乾燥密度が約 1.6 g/cm^3 となるまで断熱圧縮する．その際，粒子系の運動方程式を積分するための時間ステップ幅は $0.02 [\text{ps}]$ ，時間ステップ数は5万ステップ，時間範囲は $1 [\text{ns}]$ としており，時間ステップングに関する条件は以後の解析でも同じである．断熱圧縮過程では，系の温度を制御しないため，圧縮によってに加えられたエネルギーで粘土含水系モデルは高い温度となり平衡状態にも無い．そこで，圧縮後のモデルを 300 K まで 250 ps の間冷却し，その後 750 ps 温度を 300 K に保って緩和計算を行う．なお，ここでいう緩和とは，温度や体積などの外的条件を一定にして系を平衡状態へ推移させることを意味する．以上の計算では，各粗視化粒子が保持する水分量を表すパラメータである粒子間相互作用ポテンシャルの特性距離 σ は，二層膨潤状態に相当する $\sigma = 1.5 [\text{nm}]$ に固定している．これは，系内での水分移動も系外との水分の授受も行わないことを意味する．最後に，無次元化された化学ポテンシャル $\bar{\mu}$ を 0.5 に保ち，温度，体積一定のもと，水分移動を許容した緩和計算を 1 ns 間行う．このとき $\bar{\mu}$ の値は強い排水が起こるように設定されているため，緩和計算後は，比較的大きな層外空隙をもつ組織構造が得られる．

図4-^{fig:fig3}(a)は，以上の方法で得られた粘土含水系モデルである．本年度の研究では，これを初期構造とし，Na型モンモリロナイトの水和エネルギーモデルを用いて，相対湿度一定での緩和計算を行う．なお，初期構造を得るまでの計算では，昨年度の研究で検討した水和エネルギーモデルの一つである振動モデルを用いている．このモデルは仮想的な粘土の水和挙動を表現したものであるため，図4-^{fig:fig3}(a)の状態は，今回新たに作成した水和エネルギーモデルの下では平衡状態にない．そのため，相対湿度の設定値によらず，水分や分子配置には必ず何らかの変化が生じる．

3.2 相対湿度 50% に対する結果

図4-^{fig:fig3}(b)と(c)は，相対湿度 50%，温度 300 K ，圧力 10 MPa で 1 ns 間，緩和計算を行ったときの粘土分子配置の変化を示したものである．(b)は経過時間が 250 ps の時点での配置を，(c)は 1 ns で緩和計算を終了した時点の結果を示している．初期状態(a)では水分量が少ないため，緩和計算初期の段階で速やかに吸水が起こり，(b)では積層間隔が広がった結果，A-Dのラベルで示した層外間隙の量が(a)よりも減少している．一方，(b)から(c)の間には，粘土分子の配置にあまり大きな変化はなく，(b)の時点から安定した構造が形成されていることがうかがわれる．ただし，間隙Aの収縮は(b)から一層進行し，(c)の図ではほぼ消失している．これに対して，粘土分子を巻き込むことで形成された層外間隙のCとDは，吸水に伴う層間距離の拡張で生じる収縮は比較的小さく，水分量の変化に対し組織構造を維持する役割を果たしていると推察される．また，この計算では領域全体の体積は拘束されていないため，初期状態(a)から(b)を経て(c)に移行する過程で，若干全体としての体積収縮が認められる．このように，吸水による層間距離の拡張がある場合も，層外間隙の収縮が勝り，全体としては収縮がおきることもあり得る点は，マクロスコピックな膨潤挙動について考える際にも留意すべき点と考えられる．

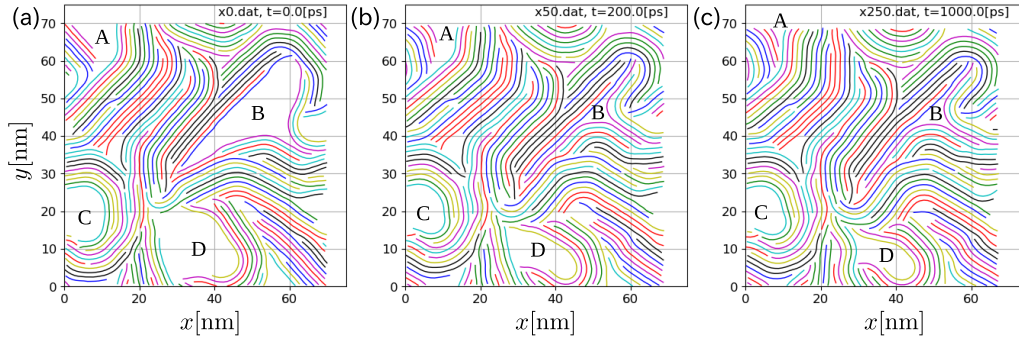


図 4: 相対湿度 50% での緩和にともなう粘土分子配置の変化. (a) は初期状態, (b) 緩和開始から 200ps の状態, (c) は 1ns 経過後の最終状態. A-D のラベルは粘土層外の主要な間隙を示す.

fig:fig3

3.3 相対湿度による組織構造の違い

ここまで示した相対湿度 50% の場合に加えて, 10, 20, 65, 75 および 90% で緩和計算を行った結果を図5に示す. なお, これらの計算において, 相対湿度以外の計算条件は前項 50% の場合と同じである.

図5のうち, 相対湿度が最も低い(a)10% のケースでは, 初期構造 (図4(a)) からあまり変化がなく, 層外間隙の形や大きさはも当初と同程度のままになっている. これは, 初期構造が相対湿度 10% 程度の低い場合に生じるものであったことを意味する. ただし, 系全体の体積はやや初期状態から収縮しており, 若干の排水が生じていることが予想される. 2 番目に低い相対湿度である (b)20% では, 全体体積は (a) と同程度の収縮を起こしている. また, 初期構造から大きく収縮する層外間隙もあり, 相対湿度 50% (図4(c) と図5(c)) によく似た分子配置となっている. ただし (c)50% のケースと比べると, 初期状態からの系全体の収縮量は (b) の方が大きく, (b) から (c) の相対湿度範囲では次第に吸水の効果が大きくなりつつあると解釈できる. これに対して (d)65% の場合, 全体としての体積変化はほぼ無視できる程度だが, 粘土層間の距離は (b) や (c) の場合より大きく, 吸水による膨張の効果が系全体に及びはじめている. この段階では粘土分子の巻き込みで残留した層外空隙もかなりの程度圧縮が進んでいる. さらに相対湿度の高い (e)75% と (f)90% では, 系全体としても膨張し始め, このことは, 層外間隙の体積収縮が (d) のケース以上には大きく進行しないことと呼応している.

相対湿度と膨潤状態の関係をより詳しく調べるために, 層間距離の相対湿度による変化をみる. 図6はその目的のために, 層間距離の頻度分布を相対湿度毎に示したものである. これらのグラフは, 横軸が層間距離を縦軸が頻度を示している. CG-MD 法では, 粒子間

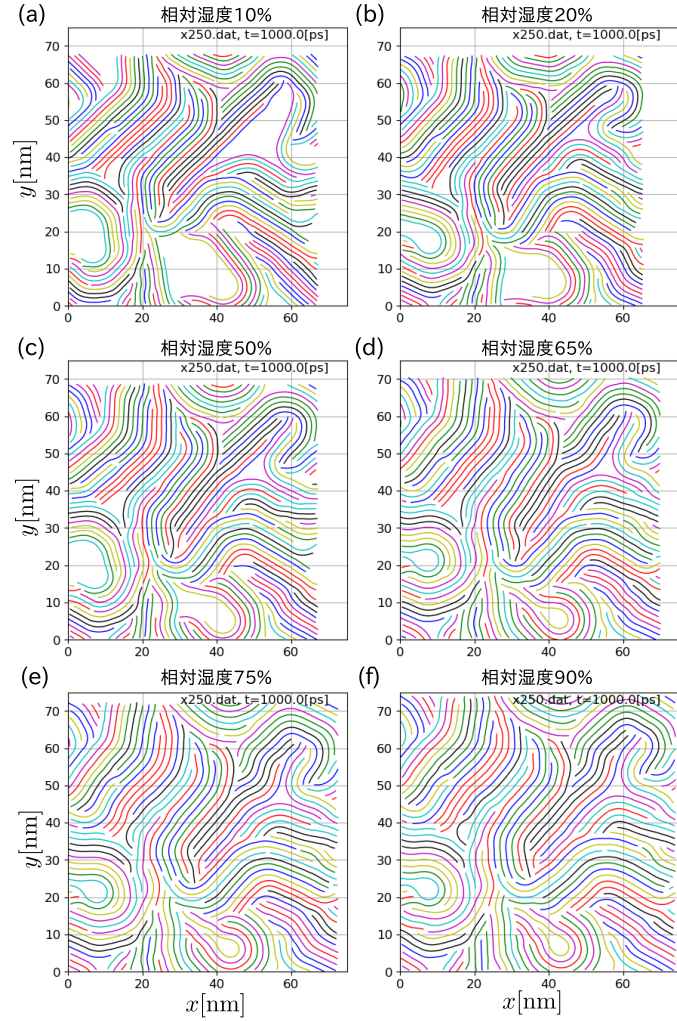


図 5: 6 つの異なる相対湿度において得られた粘土含水系の組織構造．相対湿度は (a) から (f) の順に 10, 20, 50, 65, 75 および 90%．相対湿度 50% の結果は，図 4 (c) と同じものを再掲．

fig:fig4

相互作用を規定するレナード-ジョーンズポテンシャルの特性距離 σ で水分量を表現している． σ は，概ね，粘土分子が積層したときの層間距離となるため， σ を層間距離とみなし，その頻度分布を描いたのが図 6 である．横軸の範囲は，10 から 16 Å としており，縦軸はグラフ毎に適切なサイズに描画されるように設定している．なお，図 1 (a) にもあるように，系が気体状態の水に接している状態では，これらの頻度分布に示した範囲外の層間距離となることはない．また，無水状態である 0 膨潤で層間距離は約 10 Å，1 および 2 層膨潤状態では，層間距離はそれぞれ 12.5 と 15.5 Å である．ただし，図 1 (a) からも分かるように，天然のモンモリロナイトでは，0 から 2 層までの膨潤状態それぞれに対応す層間距離を厳密に定義することは難しく，上に挙げた層間距離は代表値と考えることがより実情にあう．

図 6 に示されるように，全体としては相対湿度の増加にともない，頻度分布の山は右方向に移り層間距離が大きくなる傾向があることは明らかである．ただし，分布幅と形状は相対湿度によって異なり，相対湿度が低いときと，複数のピークが現れる場合に分布幅が大きくなる傾向がある．また，一つ一つ相対湿度における分布に関しては，以下のことが読み取れる．

相対湿度が最も低い(a)の結果は、他の場合と比べて分布幅が明らかに広い。このとき、層間距離は10~12Åの間に分布し、0層と1層膨潤の中間的な状態になっている。2番目に相対湿度の低い(b)では、層間距離が12Å周辺に集中し、ほぼ1層膨潤状態に移行している。図I-(a)を見ると、粉末X線回折試験では10~20%の相対湿度では層間距離は10Åの0層膨潤となっているため、CG-MD計算の方がより多くの水分が保持される結果となっている。これは、(a)の状態から更に排水を進めるためには、すでに形成されている粘土分子の積層構造を変形させる必要があるが、粉末状態の粘土と比べ変形を生じさせるためにより多くのエネルギーが必要とされることに起因したものと考えられる。これに対し、相対湿度50%の結果(c)では、分布幅が狭く層間距離がほぼ12.5Åと決まる。この層間距離は粉末XRD試験の結果と一致している。また、系全体としても体積膨張を起こすことなく水分が取り込まれていることから、初期構造から到達および維持されやすい組織構造になっていると考えられる。次に、(d)65%と(e)75%の結果を見ると、3つあるいは2つピークをもつ多峰分布になっている。粉末X線試験結果(図I-(a))をみると、これらの相対湿度は1層から2層膨潤への遷移領域にあたっている。頻度分布における13Åと15.5Å付近のピークは、1層および2層膨潤にそれぞれ対応している。14Å付近にはピークが無いことから、1層と2層膨潤が混在しているものの、中間的な膨潤状態は現れておらず、Na型モンモリロナイトの離散的な膨潤挙動がシミュレーション結果に現れている。ただし、(d)の結果では13Å前後で大小2つのピークに分布が分離している。大ピークは安定な1層膨潤状態にとどまっている層間水を、小ピークは、既に2層へ移行が開始しつつあるものの、十分な水分が行き渡らず1層膨潤に近い層間距離にとどまる箇所があることを意味している。実際、大小のピークの谷間である13.1Åは、図I-(a)にある膨潤曲線が大きく折れ曲がっており、この層間距離を境に、粉末試料でも膨潤挙動が変化している。このことを踏まえれば、(d)よりやや相対湿度の高い(e)で大ピークが消失していることは、全ての層間水が2層膨潤状態に向かって移行を開始した状態にあると解釈できる。最後に、最も相対湿度の高い(f)の場合は、2層膨潤への移行が終了し、鋭いピークを持つ分布が現れている。そのピーク位置は15.5Åで、粉末X線回折試験結果で観察される層間距離とほとんど一致している。

以上のように、今回のCG-MD計算に用いた水和エネルギーモデルでは、1層から2層膨潤へは、Na型モンモリロナイトの粉末X線回折試験結果に見られる離散的な膨潤挙動がよく現れている。一方、湿度の低いケースでは、0層膨潤状態ははっきりと現れず、1層から0層膨潤への移行が粘土分子の積層構造に妨げられる可能性があることが分かった。このような挙動が実際の粘土でも現れるのか、またその影響がX線回折パターンにも反映されるかは、メソスケール組織構造を実験によって調べる上で興味深い問題の一つと思われる。

4 まとめと今後の課題

本年度の研究では、粘土含水系がおかれた環境の相対湿度を指定したCG-MD計算を行うためのプログラム機能の追加を行った。その結果、温度や湿度、圧力、体積など、実験で制御することのできるマクロ変数を指定したCG-MDシミュレーションが可能となった。さらに、X線回折試験と全原子分子動力学計算で得られた膨潤曲線を用いて、水和エネルギーモデルを設定する方法を提案した。以上により、水和エネルギーを介して、実験で観測される粘土の膨潤特性をCG-MD計算に反映し、組織構造形成や吸排水に伴う膨潤/収縮のシミュレーションを行うプログラム機能が整えられた。開発したプログラムを使った数値解析例としては、Na型モンモリロナイトを想定した水和エネルギーを用い、10%~90%の6つの異なる相対湿度においてどのような組織構造や膨潤が起きるかを調

べた．その結果，相対湿度の上昇に伴い，吸水による層間距離の拡張が起き，低い相対湿度では層外間隙が次第に収縮し，高い相対湿度ではそれに加えて系全体が体積膨張を起こす様子が見られた．また，層間距離の頻度分布を相対湿度毎に調べたところ，20～90%の広い相対湿度の範囲で，1層あるいは2層膨潤状態が明確に現れること，2つの膨潤状態が混在することがあること，ただし2つの中間的な膨潤状態はCG-MD計算結果に現れないことが分かった．一方，相対湿度が10～20%の範囲では，粉末X線回折試験結果と異なり，0層膨潤への明確な移行は見られず，粘土が密な積層構造を作ることにより起因すると思われる挙動がみられた．このような現象が実際に生じるかは知られておらず，シミュレーション結果の妥当性については今後実験との比較で検討していく必要がある．そのためには，例えば，シミュレーション結果から合成したX線回折パターンを実測値と比較することが有効な方法になると考えられる．

上に述べたように，CG-MD法やその前提となるモデルの妥当性を検証するには，観測可能なマクロ量をシミュレーション結果から算出し，実測値と比較することが必要となる．そのような検証を経てCG-MD法の妥当性が確認できれば，X線回折試験結果をはじめとする実験データ解釈にCG-MDシミュレーションを利用することも可能になる．現状、ナノメートルスケールの多孔質構造を，湿潤状態でその場観測する手法はなく，粘土含水系の組織構造には不明な点が多い．そのため，信頼性のある組織構造モデル生成が可能なシミュレーション技術を開発することは，粘土含水系のメソ、マクロ物性と組織構造の関係を理解する上で重要で，CG-MD法はその基礎技術となりうることで期待される．ただし，十分な信頼性と汎用性を担保するためには，引き続き，以下のような課題に取り組む必要がある．

- Ca型をはじめとする各種交換性陽イオンに対する水和エネルギーのモデル化
- X線回折パターンをはじめとする実験結果との比較によるシミュレーション法の妥当性検証とモデルパラメータの最適化
- 3層膨潤以上の状態を扱うための水和エネルギーモデル開発と，その基礎となるX線回折データの取得
- 並列化可能箇所の抽出と，高速アルゴリズムの適用可能性検討．計算効率の改善と，大規模計算の実施ならびに3次元モデルへの拡張．
- 平衡状態における水分分布の安定性評価と非定常水分浸透解析への応用

今後これらの課題を解決することができれば，層間イオン種に応じた不飽和水分浸透や膨潤挙動の解析を可能とすることで，ベントナイト緩衝材の物質輸送特性の解明にも貢献しうると考えられる．

参考文献

- Eb2014** [1] D. Ebrahimi, A. J. Whittle, and R. J.-M. Pellenq, "Mesoscale properties of clay aggregates from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets", The Journal of Chemical Physics 140, 154309, 2014.
- Eb2016** [2] D. Ebrahimi, R. J.-M. Pellenq, A. J. Whittle, "Mesoscale simulation of clay aggregate formation and mechanical properties", Granular Matter vol.18(49), 2016.
- Katti** [3] D. R. Katti, M. I. Matar, K. S. Katti, and P. M. Amarasinghe, "Multiscale modeling of swelling clays: a computational and experimental approach, KSCE Journal of Civil Engineering, vol.13(4), pp.243-255, 2009.

- Tombach [4] T. J. Tambach, P. G. Bolhuis, E. J.M. Hensen, and B. Smit, "Hysterisis in clay swelling induced by hydrogen bonding: Accurate prediction of swelling state, *Langmuire*, vol.22, pp.1223-1234, 2006.
- Morodome [5] S. Morodome and K. Kawamura, "Swelling behavior of Na- and Ca-montmorillonite up to 150 °C by in situ X-Ray diffraction experiments", *Clays and Clay Minerals*, vol.57, pp.150-160, 2009.
- Yamada [6] H. Yamada, H. Nakazawa, H. Hashizume, S. Shimomura, and T. Watanabe, "Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature, *Clays and Clay Minerals*, vol.42, No.1, pp.77-80, 1994.
- Morimoto [7] 森本 逸紀, 木本 和志, 河村 雄行, "分子動力学法によるモンモリロナイト層間の水分子と陽イオンの分布解析", *土木学会論文集 A2(応用力学)*, vol.78, 2022(掲載決定).

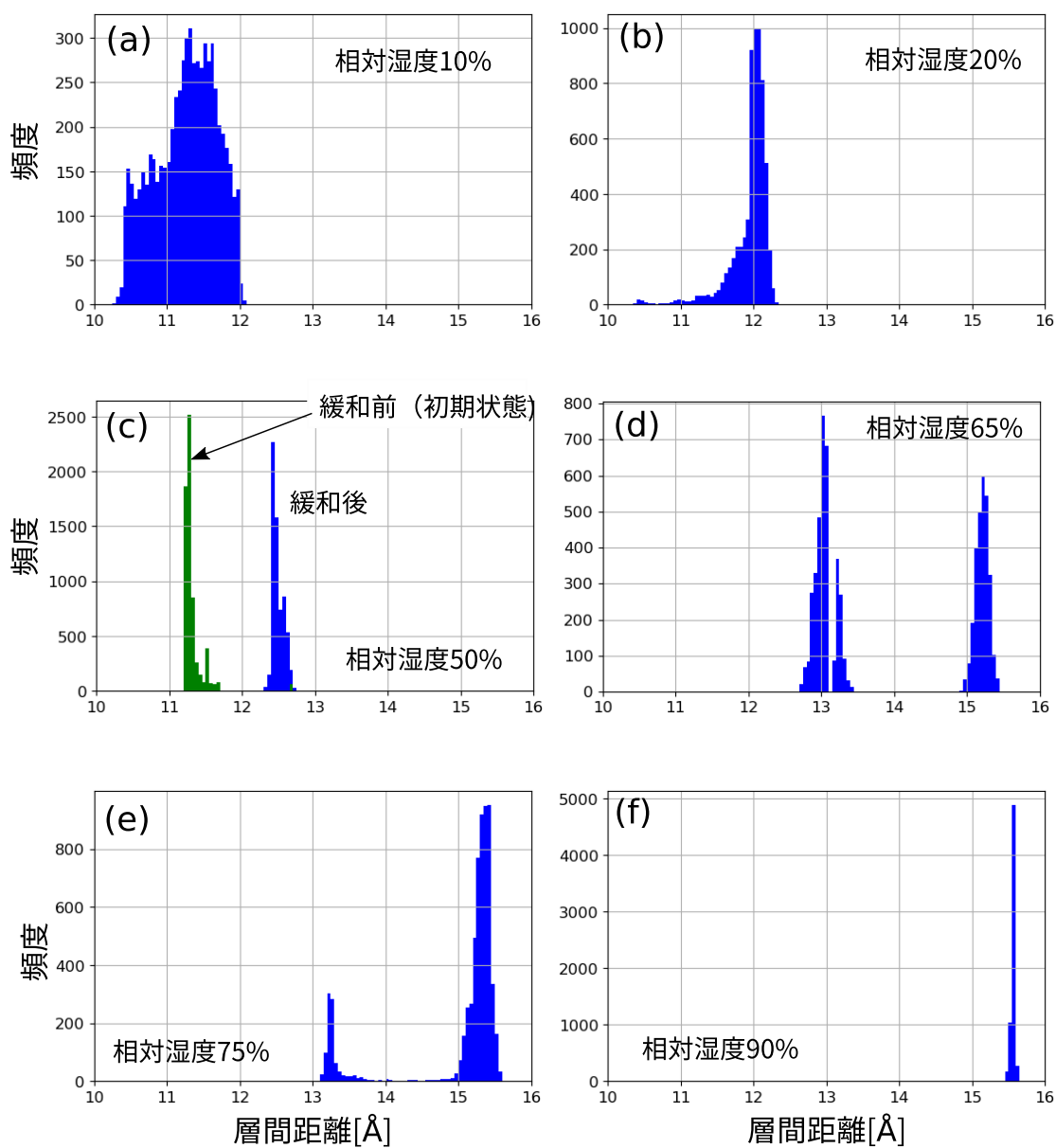


図 6: 6 つの異なる相对湿度における層間距離の頻度分布．相对湿度は (a) から (f) の順に 10, 20, 50, 65, 75 および 90%．(c) に示した緑の分布は，初期構造 (緩和計算開始時) の層間距離の頻度分布を表す．

fig:fig5