

## 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 粗視化分子動力学法 (CGMD 法) の概要

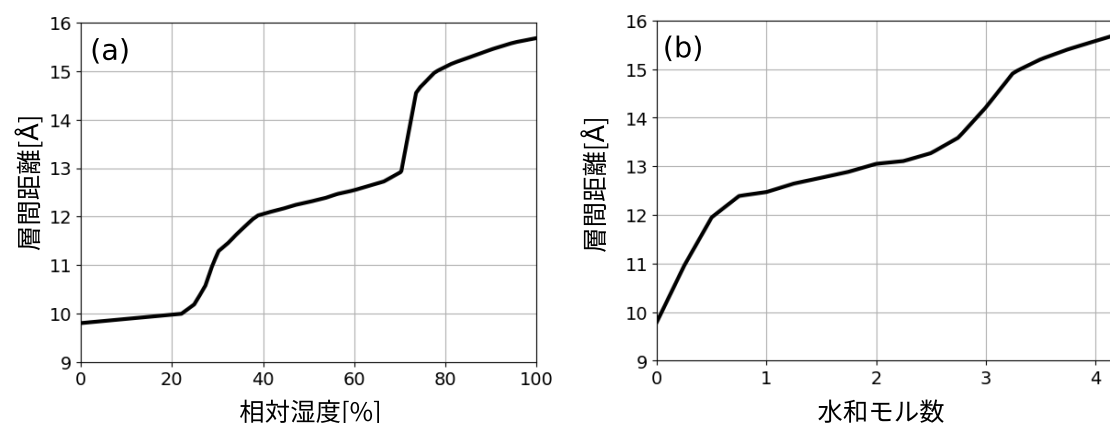


図 1: Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動. (a) X 線回折試験で得られた相対湿度と層間距離の関係 (諸留, 河村 2009[1] から再現). (b) 全原子 MD 計算で得られた水和モル数と層間距離の関係 (森本ら 2023[4]).

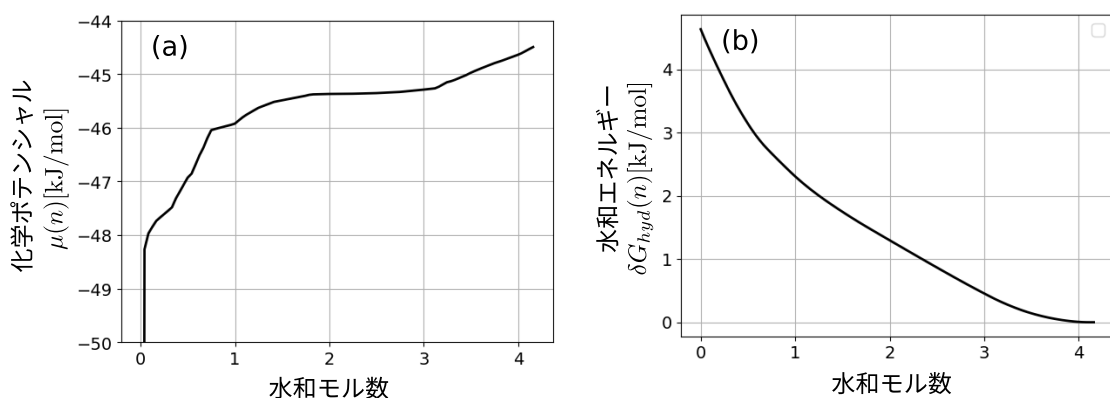


図 2: Na 型モンモリロナイトの膨潤データから作成した水和エネルギーモデルと水和モル数の関係. (a) 化学ポテンシャル  $\mu(n)$ , (b) 水和エネルギーの非線形成分  $\delta G_{hyd}(n)$ .

### 2.1 粒子間相互作用力

CGMD 法では，粗視化粒子に作用する力として分子内力と分子間力の 2 つを与える．分子内力は，粗視化粒子を結合して一つの分子として振る舞うように剛性を与えるもので，本 CGMD 法では同一分子内で隣接する粗視化粒子を線形バネで結合することによって与えている．そのため，無応力状態では一つの分子を表現する粗視化粒子群は直線上に整列する．分子間力はファンデルワールス力の基本的なモデルであるレナード-ジョーンズ対

ポテンシャル (以下 LJ ポテンシャル呼ぶ) :

$$U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \quad (1)$$

で与える．ここで， $\mathbf{x}_i$  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， $\varepsilon$  と  $\sigma$  は，LJ ポテンシャルのパラメータを表す． $\varepsilon$  は

$$\varepsilon = 1.0 \times 10^{-19}, \quad [\text{Nm}] \quad (2)$$

であり， $\sigma$  は以下に述べるように粗視化粒子に水和した水分量を表す変数として用いる．

LJ ポテンシャルは粒子間距離  $r_{ij}$  が小さいときに斥力を，大きいときに引力を粒子間に作用させる．引力と斥力は概ね  $r_{ij} = 1.1\sigma$  を境に切り替わる．斥力が作用する領域では  $r_{ij} \rightarrow 0$  に向けて斥力が急増する．従って， $r_{ij} = \sigma$  は粗視化粒子の接近限界とみなすことができる．水を非圧縮性物質とみなせば，粗視化粒子の接近限界は粘土分子が当該位置でもつ水和水量で決まる．いま，粒子  $i$  のもつ水和水層の厚みが  $s_i$ ，粒子  $j$  のそれが  $s_j$  であったとする．無水状態での粘土分子層の厚さを  $\sigma_0$  とすれば，粗視化粒子の接近限界  $\sigma$  は次の式で与えられる．

$$\sigma = \sigma_0 + s_i + s_j \quad (3)$$

このことより，粗視化粒子の有する水和水層の厚さ  $s_i$  を定めれば LJ ポテンシャルの特性距離  $\sigma$  が決まり，水和水の量や分布に応じた粒子間相互作用を与えることができる．CGMD 法では，各粗視化粒子は位置  $\mathbf{x}$  と速度  $\mathbf{v}$ ，向き  $\mathbf{n}$  を属性として持つ．ここで，粘土分子の一方の面を正方向  $\mathbf{n}$  とし，その反対の方向を  $-\mathbf{n}$  とすれば，これら 2 つの方向それぞれに水和水が存在するため， $\pm \mathbf{n}$  方向の水和水層厚を区別する場合  $s^\pm$ ，文脈から明らかな場合は  $\pm$  を省略して  $s_i$  などと書く．ここに， $i$  は粗視化粒子番号を意味する．粒子番号についても明示する必要の無い場合は省略し単に  $s$  と書く．これら  $\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{n}$  および  $s$  は全て未知量である．これらのうち  $\mathbf{x}$  と  $\mathbf{v}$  は，運動方程式:

$$m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_K + \mathbf{F}_{LJ}, \quad \mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} \quad (4)$$

を時間積分することで与えられた初期状態から繰り返し状態を更新する．なお， $m$  は粗視化粒子の質量を， $\mathbf{F}_K$  と  $\mathbf{F}_{LJ}$  は，それぞれ分子内および分子間力を表す．粒子の向き  $\mathbf{n}$  は，分子を構成する粗視化粒子の位置座標から各粒子位置での接ベクトルを求め，それに直交する方向として定める．水和水層の厚さ  $s$  は，後に述べるように水とエネルギーと粒子間相互作用エネルギーの停留条件から決定する．水和水層の厚さ  $s$  と X 線回折試験から求められている膨潤状態および層間距離は表 1 の通りである．

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 (層間距離) $\sigma$ [nm] | 0.9 | 1.2  | 1.5  | 1.8  | ... |
| 水和水層厚 $s$ [nm]            | 0.0 | 0.15 | 0.30 | 0.45 | ... |

## 2.2 水分に関係したエネルギー

粘土含水系を表現する粗視化粒子系は，水分の配置や量に応じて系全体がもつエネルギーを変化させる．水分の量や配置に依存するエネルギーには，次のものが考えられる．

- 粗視化粒子間相互作用のエネルギー (LJ ポテンシャル)  $U_{LJ}$
- 水和エネルギー  $U_{hyd}$
- 系内の水分量に依存するエネルギー  $U_N$

粒子間相互作用エネルギー  $U_{LJ}$  は, LJ ポテンシャル (1) の特性距離  $\sigma$  を通じて水分位置と量の影響を受ける. 上記  $U_{LJ}$  は粒子径の全ポテンシャルエネルギーであるため, CGMD を法では次の式で与えられる.

$$U_{LJ} = \sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) \quad (5)$$

$U_{hyd}$  は, 水分が粘土分子の表面や層間に水和することによるエネルギー変化を表す. 水和水層の厚さが  $s$  における粗視化粒子の水和エネルギーを  $u(s)$  とすれば,  $U_{hyd}$  は

$$U_{hyd} = \sum_{\alpha=\pm} \sum_i u(s_i^\alpha) \quad (6)$$

と表される. なお, ここでは水和エネルギーの基準を無水状態にとり,  $u(0) = 0$  としている. モンモリロナイトは大きな膨潤や膨潤圧を生じることからも明らかなように, 湿潤環境下で強い水和が生じる. 従って, 水和エネルギー  $U_{hyd}$  は  $U_{LJ}$  との比較において無視できない. 最後に,  $U_N$  は系内に存在する水分量の変動だけに起因したエネルギーを表す. 一般に, 系外から物質を持ち込み, 系の組成を変化させるためにはエネルギーが必要とされ,  $U_N$  は系内外での水分の授受に関するものである. 水分粘土含水系と環境をひとまとめにして見たとき, 粘土含水系内の水分と環境中の水分では濃度が異なる. そのため粘土含水系は, 系内での水分位置によらず, 系外との濃度差に起因したエネルギー  $U_N$  を持つ. CGMD 法では水分を粗視化粒子の属性として表現するため, 水分や水分子間の相互作用力や相互作用エネルギーは計算されない. 従って, これら  $U_{hyd}$  や  $U_N$  はモデルや計算条件として別途与える必要がある.

熱力学の第二法則に従えば, 水分量と位置の自発的变化はこれら 3 つのエネルギーの和

$$E = U_{LJ} + U_{hyd} + U_N \quad (7)$$

が減少する方向に起きる. このことは, 水分位置と量の変化に関する全微分を使って

$$dE = dU_{LJ} + dU_{hyd} + dU_N < 0 \quad (8)$$

と表され, 平衡状態では停留条件  $dE = 0$  満足する. なお,  $U_N$  は水分配置に依らないため, 系内の水分子数を  $N$  とすれば,

$$dU_N = \mu dN, \quad \left( \mu := \frac{\partial U_N}{\partial N} \right) \quad (9)$$

とできる. ここで  $\mu = \frac{\partial U_N}{\partial N}$  は水分に関する化学ポテンシャルを表す. 化学ポテンシャル一定のもとで計算を行う場合, 式 (8) 右辺の各項を計算し,  $dE < 0$  となる方向に水分状態を推移させる. この作業を繰り返し, 最終的に停留条件  $dE = 0$  が満足される状態まで粗視化粒子径を緩和させれば, 平衡状態における水分量と配置が決定できる. その際, 指定された化学ポテンシャルが  $\mu > 0$  であれば, 系内の水分が増加するとき  $dN > 0$  で  $U_N$  も増加する. これに対し水和エネルギー  $U_{hyd}$  は, 水分量に関する負の減少関数のため,  $dN > 0$  のとき  $dU_{hyd} < 0$  である. 一方,  $dU_{LJ}$  は水分量の増加に対して正にも負にも成り得る. 例えば, 周囲の粒子から斥力を受ける粗視化粒子に水分が追加されると, 斥力

はさらに大きくなりポテンシャル値も増加する．逆に，粗視化粒子が疎に配置された状態で水分が追加されれば，粒子間の引力が増しポテンシャルは減少する．このように，水和エネルギー  $U_{hyd}$  と水分量に関する  $U_N$  は相反する応答を示し，ポテンシャルエネルギー  $U_{LJ}$  は状況に応じて増減方向が決まる．平衡状態における水分量と配置は，これらのエネルギー変化が互いに拮抗する状態として決定される．化学ポテンシャル  $\mu$  は定義上，その値が大きい場合，環境から水分を系内に取り込む際に要するエネルギーが大きい．逆に  $\mu$  が小さく設定されていれば，わずかなエネルギーを供給するだけで系内に水分を取り込むことができる．これを物理的な状況にあてはめると，前者は粘土含水系が置かれた環境の湿度が低い場合に，後者は湿度が高い場合に相当する．環境の湿度が低い場合，そこから所定の水分を粘土含水系に移すために要するエネルギーは湿度が高い場合よりも大きいことは明らかであろう．以上のことから，化学ポテンシャルの逆数  $\mu^{-1}$  は粘土含水系が置かれた環境の湿度の高低に相当する指標とみなすことができる．

CGMD 法では水分量を表す変数は，水和水層の厚さ  $s$  であり水分子数  $N$  ではない．そこで，CGMD 法への実装において，水分量に関するエネルギー  $U_N$  の変化を

$$dU_N = \tilde{\mu} ds, \quad \left( \tilde{\mu} = \mu \frac{dN}{ds} \right) \quad (10)$$

と表し， $\tilde{\mu}$  を与えて計算を行う． $\tilde{\mu}$  と  $\mu$  は定数倍だけの差であるため，以下では  $\tilde{\mu}$  も化学ポテンシャルと呼ぶことにする．ただし， $\mu$  がエネルギーの次元を持つのに対し， $\tilde{\mu}$  はエネルギー/長さの次元を持つことに注意する．

## 2.3 水和エネルギー

平衡状態においてどの程度の水分が系内に取り込まれるかは，化学ポテンシャル  $\mu$  の大小だけでなく， $U_{LJ}$  や  $U_{hyd}$  との兼ね合いで決まる．特に，水分量に関するエネルギー  $U_N$  と増減が反転する水和エネルギー  $U_{hyd}$  の影響は大きい．また，水和エネルギーは，粘土鉱物や層間イオン種による吸水や膨潤挙動の違いを生むという意味でも重要である．従って，水和エネルギーと膨潤挙動の関係を理解することが，適切な組織構造モデルを得るために必要と言える．

### 2.3.1 単調モデル

図 2(a) に，昨年度の研究で用いた水和エネルギーモデルを示す．ここでいう水和エネルギーモデルとは，粗視化粒子の各方向に水和した，水和水の層厚と水和エネルギーの関係を示す．図 2(a) の水和エネルギーモデルは次の式で与えられる．

$$u(s) = -u_{\infty} (1 - e^{-\gamma s}) \quad (11)$$

ここに， $s$  は水和水層の厚さを， $s_b$  は

$$\frac{|u(s_b)|}{u_{\infty}} = \frac{1}{2} \quad (12)$$

となる基準距離を， $u_{\infty}$  は  $s \rightarrow \infty$  (無限膨潤) での水和エネルギーの大きさを表す．全水和エネルギー  $U_{hyd}$  を与える式 (6) の右辺は，式 (11) をはじめとする水和エネルギーモデルによって計算する．式 (12) より

$$e^{-\gamma s_b} = \frac{1}{2} \Rightarrow \gamma = \frac{\log 2}{s_b} \quad (13)$$

である．よって， $s_b$  を与えれば  $\gamma$  が決まる．図 2(b) は， $u(s)$  の勾配  $u'(s)$  を示したもので，

$$u'(s) = \frac{du}{ds} = -\gamma u_{\infty} e^{-\gamma s} \quad (14)$$

より，

$$\frac{u'(s_b)}{u'(0)} = \frac{1}{2} \quad (15)$$

で， $s = s_b$  において水和エネルギー関数の勾配も半減することが分かる．このような水和エネルギーモデルを用いる理由は以下の通りである．

- 単調減少する関数であること
- $u(0) = 0$  かつ  $s \rightarrow \infty$  で有界であること
- 勾配の大きさが単調減少し， $s \rightarrow \infty$  で 0 に収束すること

モンモリロナイトは水分子を強く水和し，最終的には分散状態に至る．このことから，水和エネルギーは大局的に減少する関数でなければならない．ただし，水和エネルギーが無限大となることは物理的でないため，2 番目の条件を課す．3 番目の条件は，水和量が少ない程，より強く水分を吸着することを意味する．式 (11) は，これらの条件を満たすもののうち，単純かつ少数のパラメータで規定できるものとして，昨年度採用したものである．以下ではこれを，単調モデルと呼ぶ．なお，今回の計算では，基準距離を  $s_b = 0.1\text{nm}$  としている．

### 2.3.2 振動モデル

X 線回折試験の結果から，Na 型モンモリロナイトは相対湿度の増加に対して階段状に層間距離を変化させることが知られている．層間距離は，概ね水分子整数個分程度となり，水分子  $n$  個相当の層間距離にある状態を  $n$  層膨潤と呼ぶ．Na 型モンモリロナイトは 0 層膨潤から 1 層，2 層膨潤と推移し，例えば 1.5 層といった中間的な膨潤状態を取ることは少ない．このような挙動は水和エネルギー関数に単調モデルを用いた場合に生じ得ない．これは，整数次の膨潤状態に相当する水和水層厚で，水和エネルギー関数が何ら特別な特徴を持たないためである．そこで，水分子サイズに相当する周期で変化する振動成分を単調モデルに加えた水和エネルギーモデルを用いることで，どのように膨潤挙動の違いが現れるかを調べる．

$n$  層 ( $n = 1, 2, \dots$ ) 膨潤状態における水和水層の厚さ  $s$  は，表 1 に示すように， $0.15\text{nm}$  の倍数である．そこで，周期  $0.15\text{nm}$  の振動成分を単調モデルに加えることを考える．図 3(a) に，黒の実線でこの方法で作成した振動成分を有する水和エネルギーモデルを示す．以下，この水和エネルギーモデルを振動モデルと呼ぶ．単調モデルに加えた振動成分は，同図 (b) に緑の実線で示したものである．これは，周期  $H = 0.15\text{nm}$  の三角波を平滑化したもので，元になる三角波は周期毎に一定割合で減衰させている．ここで，単調モデルを  $u_0(s)$ ，これに加えた平滑化した減衰三角波成分を  $\Delta u(s)$  とすれば，振動モデルは

$$u(s) = u_0(s) + \Delta u(s) \quad (16)$$

と表される．単調モデルは，大きさを表す項  $u_{\infty}$  と，関数系を決める無次元の項  $\bar{u}_0$  の積で，

$$u_0(s) = u_{\infty} \bar{u}(s), \quad (\bar{u}(s) = -(1 - e^{-\gamma s})) \quad (17)$$

と書くことができる．振動成分  $\Delta u(s)$  の詳細は，以下のようである．

はじめに，周期関数の基本区間を  $[0, H)$  とし，この区間における高さ 1 の単一の三角波を

$$V_0(s) = \begin{cases} s/H & (0 \leq s < H) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (18)$$

と書く．これを平行移動して順次加えることで， $s \geq 0$  における周期関数  $V(s)$  が次のように得られる．

$$V(s) = \sum_{k=0}^{\infty} \beta^k V_0(s - kH) \quad (19)$$

ここで， $\beta (< 1)$  は減衰率で，隣接する三角波の振幅比を与えるパラメータである． $V(s)$  は  $s = kH$  において不連続であるため，ガウス分布等を重み関数  $w(s)$  として移動平均

$$\tilde{V}(s) = \int V(t)w(s-t)dt \quad (20)$$

で平滑化し，連続かつ滑らかな関数  $\tilde{V}(s)$  にする． $V_0(s)$  の平滑化を  $\tilde{V}_0(s)$  とすれば，平滑化された減衰三角波は

$$\tilde{V}(s) = \sum_{k=0}^{\infty} \beta^k \tilde{V}_0(s - kH) \quad (21)$$

と書ける．式 (21) は無次元の関数なので，これを単調成分  $u_0(s)$  の無次元項  $\bar{u}(s)$  と比率  $\alpha$  で加えるために， $\Delta u(s) = u_\infty \alpha \tilde{V}(s)$  とする．以上より，振動モデルを与える式は次のように表される．

$$u(s) = u_0(s) + \alpha \tilde{V}(s) = u_\infty \left\{ \bar{u}(s) + \alpha \sum_{k=0}^{\infty} \beta^k \tilde{V}_0(s - kH) \right\} \quad (22)$$

式 (22) は 3 つのパラメータ  $u_\infty, \alpha$  および  $\beta$  で定義される． $u_\infty$  は  $s \rightarrow \infty$  での水和エネルギーの大きさを， $\alpha$  は単調成分と振動成分の比を， $\beta$  は振動成分の減衰率をそれぞれ表す．次節の計算例では，これらのパラメータは次のように与える．

$$\alpha = 0.22, \quad \beta = 0.6, \quad H = 0.15 \text{ [nm]} \quad (23)$$

図 3: 単調減少する水和エネルギーのモデル (単調モデル)． $u_\infty$  は  $s \rightarrow \infty$  での大きさ． $s_b$  は  $u = \frac{1}{2}u_\infty$  となる水和層厚さを表す．

図 4: 水和エネルギーモデルとその成分 (内訳)．(a) 振動モデル (i) と単調モデル (ii)．(b) 振動モデル (ii) の成分: 単調 (青) および振動成分 (緑)．赤は平滑化して振動成分を与えるために用いた三角波．

### 3 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．

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] T. J. Tambach, P. G. Bolhuis, E. J.M. Hensen, and B. Smit, "Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding: Accurate prediction of swelling state, *Langmuire*, vol.22, pp.1223-1234, 2006.
- [4] 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)．