

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。

本共同研究では、粘土含水系の組織構造シミュレーションを行うための粗視化分子動力学法 (Coarse-Grained Molecular Dynamics: CG-MD) を開発してきた。CG-MD 法では、計算モデルである粘土含水系への水分の出入りを制御するために、層間水量に応じて変化する水和エネルギーを与える必要がある。昨年度の研究では、シミュレーションモデルが離散的な膨潤状態の推移を示すよう、仮想的な粘土の水和エネルギーモデルを与えて計算を行っていた。これに対して本年度は、Na 型モンモリロナイトの X 線回折試験で実際に観測された膨潤挙動を反映した水和エネルギーモデルを作成し、吸水膨潤の CG-MD シミュレーションを行った。加えて、これまで化学ポテンシャルを指定した計算までが可能であったが、新たに相対湿度を指定した計算を実施することができるよう手法の改良を行った。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

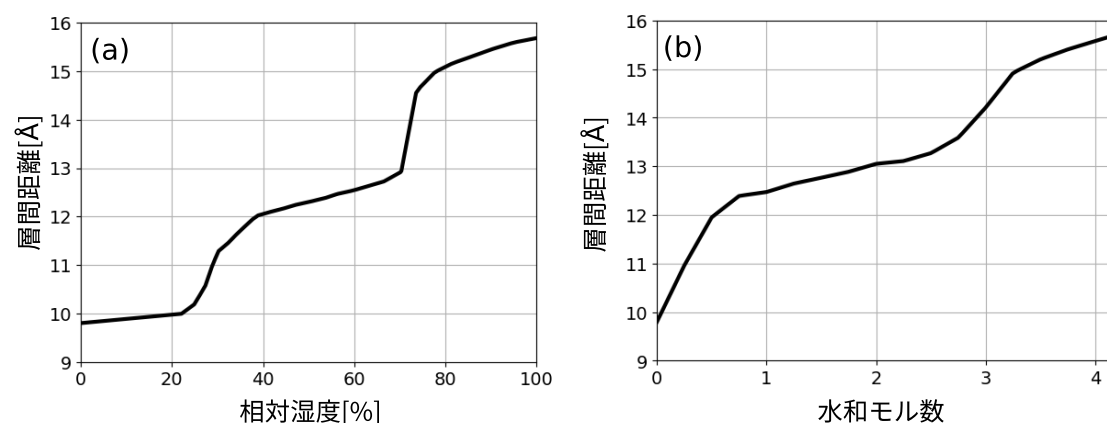


図 1: Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動. (a) X 線回折試験で得られた相対湿度と層間距離の関係 (諸留, 河村 2009[?] から再現). (b) 全原子 MD 計算で得られた水和モル数と層間距離の関係 (森本ら 2023[?]).

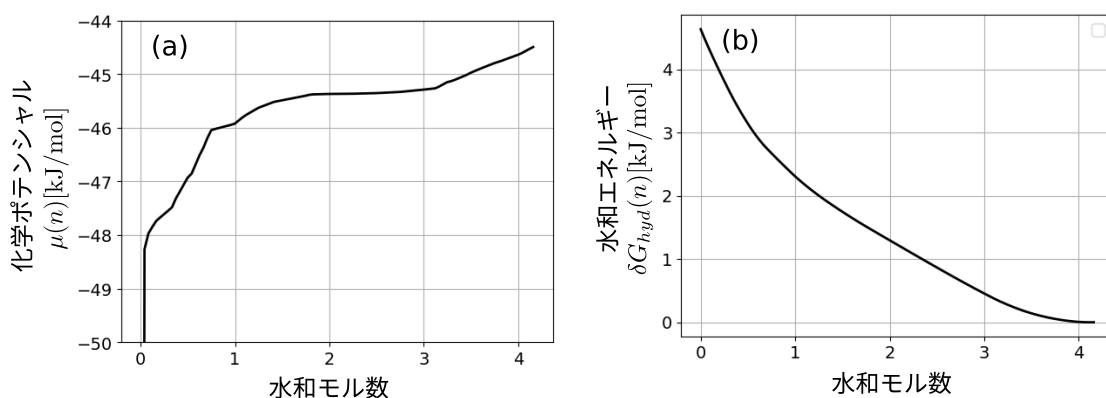


図 2: Na 型モンモリロナイトの膨潤データから作成した水和エネルギーモデルと水和モル数の関係. (a) 化学ポテンシャル $\mu(n)$, (b) 水和エネルギーの非線形成分 $\delta G_{hyd}(n)$.

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 ポテンシャルと呼ぶ) :

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

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、 ε と σ は、LJ ポテンシャルのパラメータを表す。 ε は

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

であり、 σ 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 σ_0 とすれば、粗視化粒子の接近限界 σ 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 σ 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和水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。

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。

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) σ [nm]	0.9	1.2	1.5	1.8	...
水和水層厚 s [nm]	0.0	0.15	0.30	0.45	...

- 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}
- 水合エネルギー 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 σ 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合エネルギーを $u(s)$ 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, ここでは水合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のように, 湿潤環境下で強い水和が生じる. 従って, 水合エネルギー 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 μ 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 μ 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 μ^{-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 μ 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， μ 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 μ 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 3(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指す．図 3(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_∞ 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 γ が決まる. 図 3(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, 0.15nm の倍数である. そこで, 周期 0.15nm の振動成分を単調モデルに加えることを考える. 図 4(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_∞ 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，以下のようなのである．

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 α 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_∞, α および β で定義される． u_∞ は $s \rightarrow \infty$ での水和エネルギーの大きさを， α は単調成分と振動成分の比を， β 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_∞ 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 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。CG-MD 解析では、温度、相対湿度、圧力を一定に保った状態で非平衡状態にある初期モデルから、モンモリロナイト含水系（以下、粘土含水系と呼ぶ）の CG-MD モデルで緩和計算を行う。これを 6 つの異なる相対湿度において行い、膨潤挙動の観点からみたときの、シミュレーション結果の妥当性について議論する。以下、初期モデルと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を示す。これらの結果をもとに、相対湿度に応じた膨潤状態の変化について述べる。

3.1 計算手順

緩和計算を行うための初期モデルを図??-(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得た粘土含水系モデルの一つで、粗視化粒子数は 3,194 で 80 の粘土分子からなるものである。このモデルを得た手順は以下の通りである。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。次に、この系を周期構造を構成する単位セルとして用い、乾燥密度が約 $1.6 \text{g}/\text{cm}^3$ となるまで $1 [\text{ns}]$ かけて断熱圧縮する。このとき、粒子系の運動方程式を時間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 万ステップとしている。時間積分に関するこの条件は、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ていないため、圧縮によって系に加えられたエネルギーで非常に高い温度にあり、平衡状態にも無い。そこで、圧縮後のモデルを 300K まで 250ps をかけて冷却し、その後 750ps の間一定温度 (300K) で緩和計算を行う。なお、緩和とは、温度や体積などの外的条件を一定にして、系を平衡状態に向けて推移させることを意味する。ここまでの計算では、水分量は各粗視化粒子において、水分量を表すパラメータを二層膨潤状態に相当する $\sigma = 1.5 [\text{nm}]$ に固定し、系内での水分移動も系外との水分の授受もないものとしている。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、温度と体積一定の条件で水分量を含めた緩和計算を $1 [\text{ns}]$ 間行う。 $\bar{\mu}$ の値は、強い排水が起こるように設定されており、その緩和後は大きな層外空隙をもつ組織構造が得られる。図??-(a) は以上の手続きによって得た粘土含水系モデルである。

続いて、化学ポテンシャルと温度、体積を一定とし、水分の出入りと移動を許す条件で再度系を平衡化する。このとき、化学ポテンシャルの値は、系からの排水が進むように設定し、大きな粘土層外間隙を持つ構造を作る。上の図はこのような手順を経て得られたものである。なお、以上の計算で、水分移動は仮想的な水和エネルギーモデルを用いて行っていることに注意が必要である。このことは、今回新たに作成した水和エネルギーモデルである式 (16) を用いる場合、図に示した構造は平衡状態にない。そこで、この構造を今回の (平衡状態にない) 初期モデルとして用い、相対湿度に応じてどのような平衡状態へ移行するかを調べる。以下、温度を 300K、圧力を 10MPa として、いくつかの相対湿度で平衡化計算を行い、どのような膨潤状態が現れるか CG-MD 計算の例として示す。

なお、冷却と緩和の間も水分量は 2 層膨潤状態で固定している。図??-(d) は、以上の結果として得られた状態を示す。ここで (c) と (d) の図を見ると粘土分子の配置にはほとんど差がない。これは、冷却によって粗視化粒子の振動は抑えられるが、密度が高く粒子位置はほとんど変化を起こすことができないためである。

3.2 追加したテキスト

図 2 湿度を指定して行った, Na 型モンモリロナイトの膨潤シミュレーション. (a) は粘土含水系モデルの初期状態を, (b) は相対湿度 50%, (c) は相対湿度 75% において緩和計算を行い最終的に得られた組織構造 (粘土分子配置) のスナップショットを示す.

(a) に示した初期状態は 2021 年度共同研究で得られた, 仮想的な粘土の組織構造モデルである. このモデルでは系全体が一層膨潤に達するには不十分な水分量しかもたない, 乾燥状態に近いモデルになっている. これを始状態とし, 相対湿度をそれぞれ 50% および 75% に設定し, 温度を 300 で一定として組織構造の緩和 (平衡化) 計算を行った結果が (b) と (c) である. いずれの場合も吸水が起こり, 粘土層間距離が広がっている. その結果, 粘土分子の積層体は顕著に体積が増す一方, 粘土層外の間隙が積層体の体積増加を吸収するためにモデル全体の膨潤量は小さい. 湿度 75% のケースでは 50% に比較して吸水量が大きく, 積層体の体積膨張もより大きいため, 層外の間隙がほとんど消失していることが分かる.

図 3 湿度を指定して行った Na 型モンモリロナイトの膨潤シミュレーションの結果. (a) は初期状態, (b) は相対湿度 50%, (c) は相対湿度 75% における粘土層間距離の頻度分布を示す.

初期状態 (a) では層間距離が 11 ~ 12 の範囲にあり 0 層から 1 層膨潤状態への中間にある. この状態から相対湿度を 50% にして緩和計算を行った結果である (b) では, 層間距離は 12.5 近傍に集中し, ほぼ 1 膨潤状態のみとなっている. さらに相対湿度をあげた 75% では, 13.2Å と 15.5Å 付近に 2 つのピークを持つ頻度分布となっている. 頻度分布の前者のピークは, 1 層から 2 層膨潤へ移行する直前の, 後者のピークは 2 層膨潤状態の層間距離に相当し, このケースでは 1 層と 2 層膨潤状態が混在することを示している. いずれの相対湿度も, 図 1-(a) に示した XRD 試験で観測される層間距離と近い値であることがわかる. このことから, 本研究で用いた水和エネルギーモデルには, 観測で得られた Na 型モンモリロナイトの膨潤特性が反映されていることが確かめられる.

3.3 化学ポテンシャル一定での平衡化

次に, 図 ??(d) を新たな初期状態として, 体積, 温度, 化学ポテンシャル一定の条件で緩和計算を行い, 別の平衡状態へ推移させる. このとき, 指定された化学ポテンシャルに応じて粘土含水系は吸排水し, 水分の総量や膨潤状態が変化する. また, 水和エネルギーモデルには振動モデルを用い, 水和エネルギーの大きさを規定する式 (22) の u_∞ は, 緩和開始時の相互作用ポテンシャル $U_{LJ}|_{t=0}$ に対して,

$$u_\infty = 5 \frac{U_{LJ}|_{t=0}}{N_p} \quad (24)$$

とした. ただし, N_p は粗視化粒子の数を表す. u_∞ は無限膨潤状態での水和エネルギーの大きさであるため, 式 (??) は, 水和エネルギーが最大で粒子あたりの相互作用エネルギーの 5 倍になるということを意味する. 一方, 化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ は単位長さあたりのエネルギーの次元を持つ. そこで,

$$\tilde{\mu} = \frac{\tilde{\mu}}{\gamma u_\infty} \quad (25)$$

と無次元化する. γ は, 単調成分 (11) の減衰率で長さの逆数の次元をもつ. また, 規格化定数である γu_∞ は, 単調成分の $s = 0$ での勾配という物理的意味をもつ. 以下, 化学ポテンシャルの大小は式 (??) の $\tilde{\mu}$ で表す.

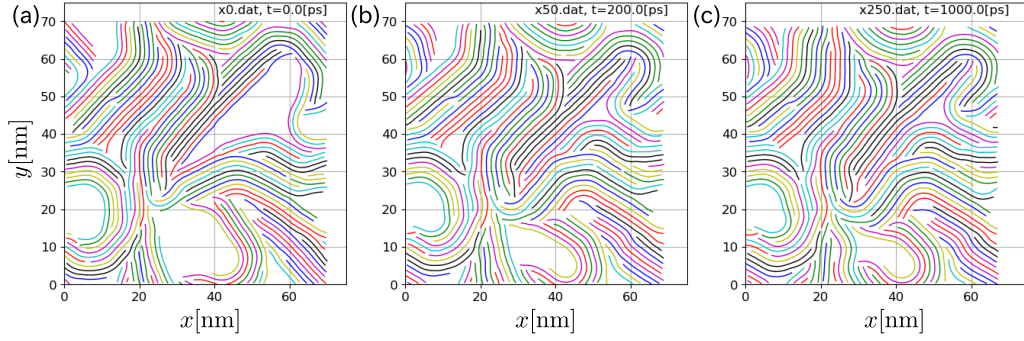


図 5: caption.

図??は化学ポテンシャルによる影響をみるため、 $\bar{\mu} = 0.1, 0.3$ および 0.4 で 1ns 間、緩和計算を行った結果を示したものである．この図の (a) は、緩和開始時の粘土分子の配置を、(b)-(d) は各々の図に示した無次元化化学ポテンシャルに対する緩和後の状態を示す．(b) と (c) のケースでは緩和開始時点から顕著な変化がみられない．これに対して (d) では明らかに空隙が拡大している．化学ポテンシャルの逆数は粘土含水系が置かれた環境の湿度指標と考えてよく、大きな $\bar{\mu}$ は低い湿度に相当する．そのため (d) では顕著な排水が起き、結果として層外の空隙が広がっている．(a) や (b) と比べると、(c) でも若干の空隙の拡大は認められるが、図??だけからでは排水の結果であるか否かは判断し難い．そこで、緩和途上でのエネルギーの変化を調べると図??のようになっている．このグラフは、水和エネルギー U_{hyd} 、水分量に関するエネルギー U_N 、相互作用ポテンシャル U_{LJ} とそれらの和である全エネルギー E を示したものである．このうち、系内に含まれる水分の増減は U_N の変化で示され、水分が増加 (減少) するとき U_N も増加 (減少) する．図??では、緩和の開始とともに U_N が減少して一定値に収束し、当初よりも水分量が減少、すなわち排水が生じていることが分かる．なお、水和エネルギーは最終的には当初より増加するが、相互作用ポテンシャルは排水によって粒子間の相互作用が弱まり減少している．以上の結果、全エネルギーは当初よりも小さな値に収束していることがこの図に示されている．

次に、図??に示したそれぞれの状態が、どのような膨潤状態にあるか調べる．そのために、水和水層の厚さ s の頻度分布を図??に示す．水和水層の厚さ s_i^\pm は各粗視化粒子の上下方向で求められる．粗視化粒子数は $N_p = 3,194$ 個だから、図??は $N_p \times 2 = 6,388$ のサンプルからなる頻度分布で、水和水層の厚さに関する頻度 (度数) の正規化等を行わず、そのまま示している．図??(a) の緩和開始時点では、全ての粒子の上下方向とも 2 層膨潤状態に固定されている．そのため、水和水層の厚さは一律 0.3nm で頻度分布はこの位置に集中し (図??(a))、緩和終了時には指定された化学ポテンシャルに応じて分布形が変化する．

図??(b) の $\bar{\mu} = 0.1$ の場合、ヒストグラムはほぼ一つの水和水層厚に集中した状態が維持されているが、層厚は 0.3 から 0.28nm 程度に低下している。このことは、わずかに排水が生じ、ほぼ単一の膨潤状態をとることを意味する。 $\bar{\mu} = 0.3$ では、同様な傾向の変化がよりはっきりと頻度分布に現れている。すなわち、水和水層の厚さがおよそ 0.25nm 程度まで低下し、分布幅が当初よりも大きくなるが、依然として狭い範囲に集中している。これに対して、組織構造に顕著な変化が現れる $\bar{\mu} = 0.4$ のケース (図??(d)) では、2 つのピークをもつ頻度分布となっている。これは、排水により 2 つの膨潤状態に分離することを示し、単調な水和水エネルギーモデルを用いた場合には現れない挙動である。なお、ピーク間の谷は水和水エネルギー関数の山 (極大点) 付近に位置している。つまり、図??(d) では、水和水エネルギーの山を避けるように水和水層の分布が分離することを示している。さらに、2 つのうち左側のピークは右のものに比べて分布幅が狭い。これは、水和水エネルギーの山から谷への勾配が左側で大きく、右側で緩やかなことを反映したものである。以上を踏まえて図??(b) および (c) の結果を見ると、水和水エネルギーの谷に近い (b) で狭い分布になっていたものが、(c) では排水によって低い側へ谷からピークが離れることで分布幅が広がるとみることができる。図??(d) において左のピーク幅が狭く、右のピーク幅が広いことは、水和水エネルギーの谷の深さに対応しており、この意味で (b),(c) の分布に至る場合と同じメカニズムが (d) の結果でも作用していると言える。

ここまでは、緩和開始時点で水分量が全ての粒子と全ての方向で 2 層膨潤状態にあるとして計算を行ってきた。ここでは、初期状態で水分配置に大きなばらつきがある状態から温度、体積、化学ポテンシャル一定の条件で緩和を行った結果を示す。初期モデルは、図??(a) に示すような粘土分子配置のものを用いる。このモデルは断熱圧縮から 300K への冷却と緩和の過程で、系内での水分移動を許すことで得られたものである。水分分布は図??(b) に示すように、水和水の層厚が 0 から 0.9nm 程度の範囲で大きくばらついている。このことは同図 (a) の粘土分子配置において、粘土層間の間隙が非常に狭い箇所と広い箇所がある点にも見て取ることができる。図??(c) と (d) は、 $\bar{\mu} = 0.1$ で 1ns 間緩和計算を行った結果を示したものである。(d) に示した水和水層厚の頻度分布は 1 から 3 層膨潤状態付近に集中し、それより大きな膨潤状態はほとんど現れていない。なお、緩和過程では若干の吸水が生じているが全水分量はほとんど変化していない。つまり、図??(d) は、無水状態に近い箇所では吸水が、3 層膨潤よりも水分が多い箇所では排水が生じ、それ以外の箇所では 1 から 3 層膨潤のいずれかへ移行したことを示している。このように特定の水和水層厚に膨潤状態が集中する挙動は、単調な水和水エネルギーモデルでは生じず、水和水エネルギーが振動成分をもつことによる効果を端的に示している。

3.4 圧力一定での計算

最後に、圧力一定条件で行った緩和計算の結果について述べる。これまでに示した体積一定条件での計算では、所定体積に系の状態を保つために膨潤圧が生じる。これに対して圧力一定条件では、緩和の進行につれて所定の封圧のもとで体積膨張や収縮、すなわち膨潤ひずみを生ずる。以下では、圧力一定の条件においても、指定された化学ポテンシャル水和水エネルギーを用いて緩和計算が可能であることを示す。そのための初期モデルには、図??(a) のものを用いた。このモデルは、図??(d) のものを、系内での水分移動を許す条件で圧力 50MPa で緩和させて得たものである。ただし、あまり極端な水分の偏りが生じないよう最大水和水層の厚さは 0.5nm に制限している。このようにして用意した初期モデルを、温度 300K、圧力 50MPa のもと、指定した化学ポテンシャルにおいて緩和させる。図??の (b)-(d) はその結果得られた分子の配置を示したもので、無次元化化学ポテンシャルは (b) から (d) の順に $\bar{\mu} = 0.1, 0.3$ および 0.4 である。なお、水和水エネルギーには単調

モデル (11) を用い、 u_{∞} や s_b の設定はこれまでの計算と同じ値にしている。ここで単調モデルを用いた理由は、圧力一定条件の緩和で生じる挙動が予見しやすいようにするためで、計算手法やプログラム上の制約によるものではない。図??の (b)-(d) では、いずれも、初期状態からユニットセルのサイズ、すなわち体積が変化している。(b) の結果では、粘土分子層間の距離が均一化するとともに、層外の間隙が若干縮小し、ユニットセル自体はやや膨張している。一方、化学ポテンシャルが大きい (c) と (d) のケースでは明らかな体積収縮が認められる。これらのケースでも粘土層間の距離は均一化しているが、既存の層外の間隙はやや拡がり、新たな層外間隙の生成も見られる。ただし、層外間隙の拡張や生成は、ユニットセル自体の縮小を伴うため、体積一定で緩和したとき (図??(d)) のような顕著なものではない。これら図??の分子配置における、水和水層厚の頻度分布を図??に示す。この図にあるように、緩和後の水和水層厚分布は、どのケースでも鋭く、単峰的な分布となり、一つの膨潤状態に集中している。これは、単調な水和水エネルギーモデルを用いたことに起因し、振動モデルを用いたときのような、特定の膨潤状態への選択的な移行や、複数の膨潤状態への分離は起きない。

以上のように、これまで継続的に開発を進めてきた CGMD 法では、体積や圧力が一定のもとで吸排水が生じる問題を扱うことができる。また、水和水エネルギーモデルを変更することで、膨潤挙動に変化が現れることから、層間イオンの種類や組成によって多様な膨潤挙動を示すモンモリロナイトのモデル化を今後行うための手法として期待が持てる。

4 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水挙動を特徴付ける水和水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、水和水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、水和水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、膨潤状態は水和水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。

本年度の研究により、CG-MD 法による粘土含水系の組織構造形成シミュレーションを、実在する粘土鉱物を対象に、温度や湿度、圧力、体積などを指定して実施することが可能となった。これは、XRD 試験をはじめとする、実験で指定される条件を設定した CG-MD シミュレーションが可能となったことを意味する。従って、例えば XRD 実験と CG-MD シミュレーション結果から合成した回折パターンを比較する等の方法で、CG-MD モデルの検証を行うことや、逆に XRD 実験結果の解釈に CG-MD シミュレーションを利用することも可能と言える。ただし、モデルパラメータの最適化や計算効率の向上は今後も検討が必要な課題である。また、より広範な条件での組織構造解析を行うためには、Na 型以外のモンモリロナイトや層間イオンの組成に応じた水和水エネルギーのモデル化も今後実施する必要がある。

今後は、水和水エネルギー関数と膨潤挙動の関係をより詳細に調べ、水和水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水挙動の評価結果を水和水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, *Langmuir*, 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).

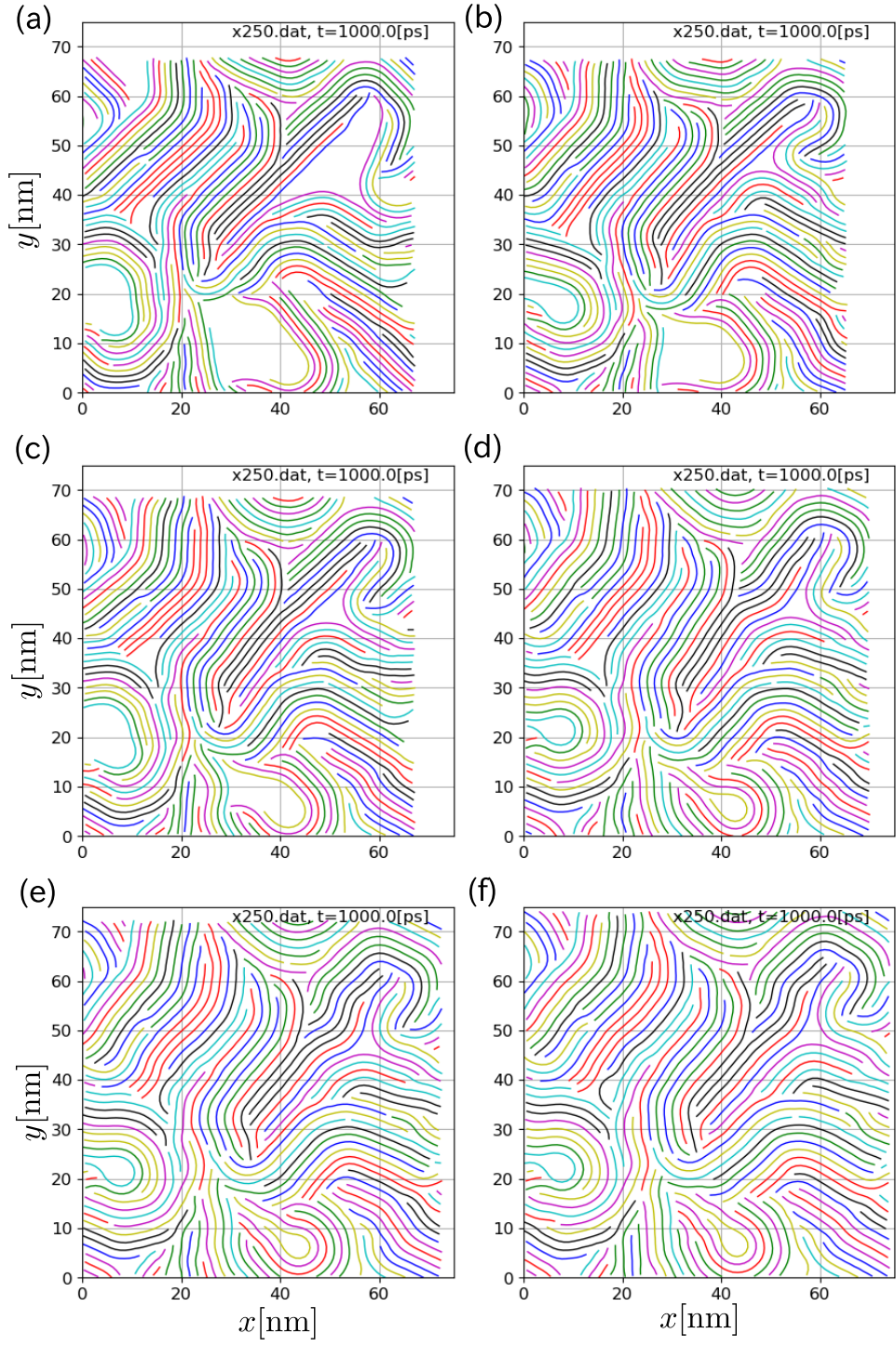


Fig. 6: caption.

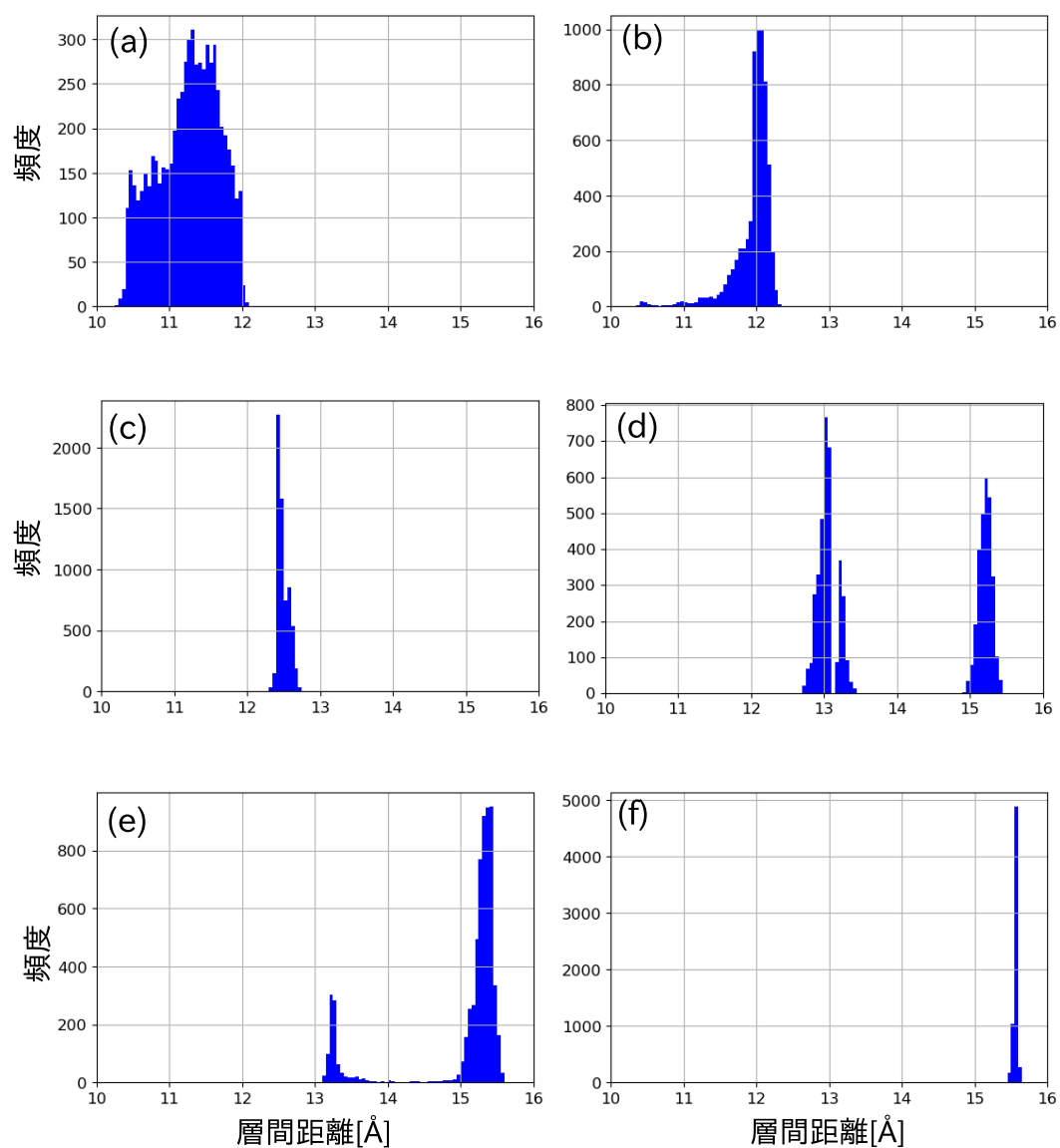


図 7: caption.

図 8: 初期モデルの作成．(a) ランダムに配置された粘土分子．(b),(c) 断熱圧縮後の状態，(d) 300K への冷却と温度一定で緩和後の状態．

図 9: 温度 (300K), 体積, 化学ポテンシャル一定での緩和. (a) は緩和開始時の状態, (b),(c),(d) は各々の図に示された無次元化化学ポテンシャルで緩和後の状態.

図 10: 緩和過程におけるエネルギーの推移 ($\bar{\mu} = 0.3$ の場合).

図 11: 水和層厚さの頻度分布. (a) は緩和開始時, (b),(c),(d) は各々の図に示された無次元化化学ポテンシャルでの緩和後.

図 12: 化学ポテンシャル一定条件での緩和による粘土分子配置と水和層厚分布の変化. 無次元化化学ポテンシャル $\bar{\mu} = 0.1$, 初期状態で水分配置に大きなばらつきがある場合.

図 13: 温度 (300K), 圧力 (50MPa), 化学ポテンシャル一定での緩和. (a) は緩和開始時の状態, (b),(c),(d) は各々の図に示された無次元化化学ポテンシャルで緩和後の状態. 水和エネルギーに単調モデルを用いた場合の結果.

図 14: 水和層厚さの頻度分布. (a) は緩和開始時, (b),(c),(d) は各々の図に示された無次元化化学ポテンシャルでの緩和後. それぞれの図は, 図??に示した粘土分子配置に対応するもの.