

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、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、粘土層間に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計算と水分配置計算を交互に行い、最終的には平衡状態における粘土分子と層間水の配置を求める。粘土分子の集合系を扱ったシミュレーションは CG-MD 法以外でも行われている [1]-[3]。しかしながら、それらは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異なる。

CG-MD 法で層間水配置を求めるモンテカルロ計算では、水和エネルギーを層間水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。この点に関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、実験結果に基づくイオン種に応じた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は可能であった。しかしながら、化学ポテンシャルは実験時に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難しくする原因の一つであった。

以上を踏まえ、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う。

- 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

第一の課題である水和エネルギーのモデル化では、Na 型モンモリロナイトを対象とする。そのために、粉末 X 線回折試験で明らかにされている相対湿度と層間距離の関係を利用する。第二の課題に関しては、熱力学理論式を用い、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，水和エネルギーモデルが規定する粘土含水系の化学ポテンシャルと，相対湿度から換算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，相対湿度から換算および指定された化学ポテンシャルで CG-MD 粒子がもつ水和水量が，粉末 X 線回折試験で得られた層間距離と整合するように水和エネルギーを決定する．そのためには，相対湿度と層間距離の関係に加え，層間水量と層間距離の関係が必要になる．前者は実験で得られるが，後者は実験で得られないため，全原子分子動力学による計算結果を用いる．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 法でのシミュレーションを行う．

本稿，以下の節では，はじめに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 計算結果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決める．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，X 線回折試験結果に見られる Na 型モンモリロナイトの特徴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 水分浴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]．

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

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 とし，式 (1) を

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

として用いる．いま，水分浴と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

$$\mu = \mu_w \quad (3)$$

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．粘土含水系内の水分に関する化学ポテンシャル μ は， G を水分子数 N で微分し，

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \quad (4)$$

で与えられる．ここで，CG-MD 系のもつ自由エネルギーを，粗視化粒子間相互作用ポテンシャル $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ と層間水の水和に関する自由エネルギー G_{hyd} に分割し，次のように表す．

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

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

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

が得られる．以下， 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である．この点の区別をつけるために，平衡状態における相互作用ポテンシャルを Ψ_{LJ} でなく $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ と表記している．

CG-MD 系の相互作用ポテンシャルは，Lenard-Jones ポテンシャル:

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

を用いて，

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

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 番目の粗視化粒子位置を表し， ε は

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

である．ポテンシャル U の基準距離 σ は，層間距離を制御する変数であるとともに，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:

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

で与えられる．ただし，式 (10) において T_d は十分に長く，対象とする系は時刻 t_0 に依存しない平均値を与える状態にあることを前提としている．

$\langle \Psi_{LJ} \rangle$ や G_{hyd} は熱力学的なマクロ量であることから，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 は一定として引数から省略し， P と N を用いて

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

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．

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

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

ここで，力学的な量である $\langle \Psi_{LJ} \rangle$ は系の体積 V と圧力 P の関係を，層間水に関する量である 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，定めるエネルギー成分

となるよう G が分割されていることを要請する．すなわち，式 (11) は

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

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

を満足するような自由エネルギーの分割であるとする．このとき，式 (4) は，式 (15) より

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

となり，平衡条件 (6) を次のように表すことができる．

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

2.3 粉末 X 線回折試験で得られる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} が定められる．しかしながら，式 (17) の左辺は 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 に依存する形になっている．従って， N を変数として積分を行うには， r_H と N の関係が必要になる．含水した粉末状の粘土に対しては，X 線回折試験で得られた回折ピークから粘土層間の距離 h が求められる [5],[6]．諸留，河村 [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 X 線回折試験を行い，相対湿度 r_H と層間距離 h の関係：

$$h = h(r_H), \quad (0 \leq r_H \leq 1) \quad (18)$$

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．図 1-(a) は，文献 [5] に示された結果のうち，Na 型モンモリロナイトに対する温度 50°C での相対湿度と層間距離の関係を再現したものである．これを式 (18) として用いれば，環境の相対湿度と粘土の層間距離を結びつけることができる．これに加えて層間距離 h と水分子数 N の関

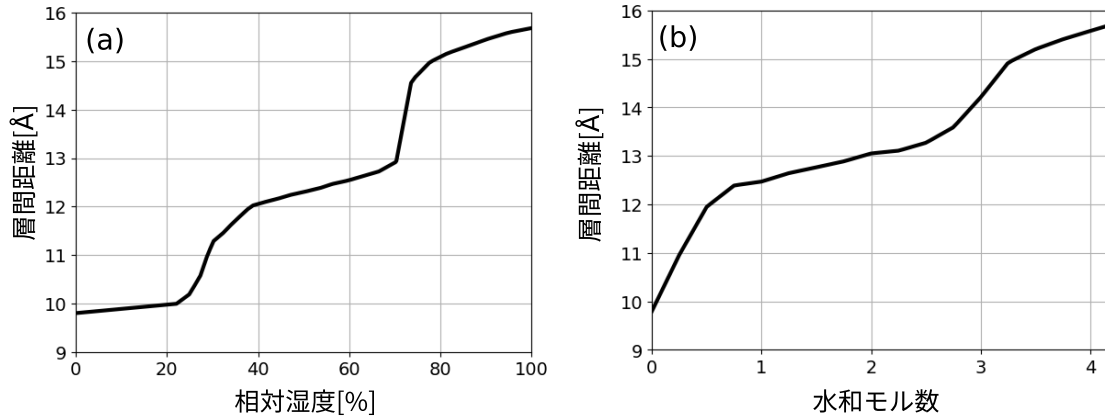


図 1: Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動. (a) 粉末 X 線回折試験で得られた相対湿度と層間距離の関係 (諸留，河村 [5] から再現). (b) 全原子分子動力学計算で得られた水和モル数と層間距離の関係 (森本ら [7] のデータを使用).

係が得られれば，二つの関係をあわせて r_H と N の関係が定められる．そこで，層間距離 h と水和モル数 n の関係：

$$h = h(n) \quad (19)$$

を全原子分子動力学計算で求める．図 1-(b) は，森本ら [7] が行った全原子分子動力学計算の結果を， $0 \leq r_H \leq 1$ で観測される層間距離範囲でプロットしたものである．これら図 1 の結果を用い，式 (19) と式 (18) を合成してその逆関数

$$r_H = r_H(n) = r_H(h(n)) \quad (20)$$

を数値的に求めると，図 2 が得られる．式 (17) は任意の平衡状態で成り立つため，粉末 X

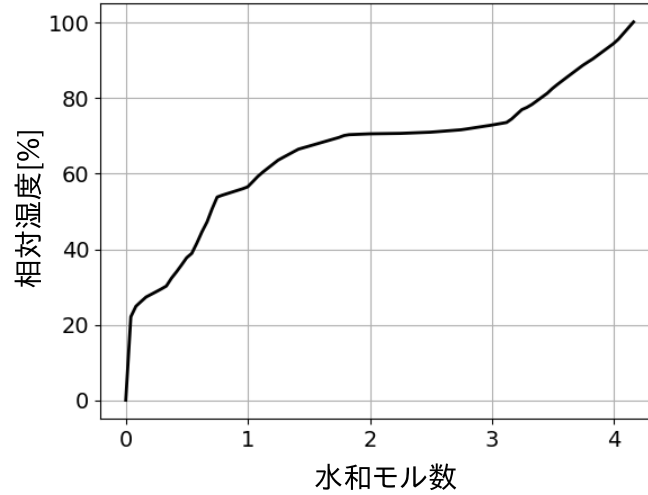


図 2: XRD 測定結果 $h = h(r_H)$ と全原子分子動力学計算結果の $h = h(n)$ から得られた，相对湿度 r_H と水和モル数 n の関係．

線回折試験から得られた式 (20) を用いれば，次項で示すように，水和エネルギーを求めることができる．

2.4 水和エネルギー

式 (20) を式 (17) に代入し，

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

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．

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

式 (22) で， $\mu_w^{sat} N_A$ は化学ポテンシャルを 1mol あたりのエネルギーとして表したもので， $k_B N_A$ は気体定数 R に等しい．そこで，これ以後，化学ポテンシャルの単位は J/mol であるとして，式 (22) から N_A を省略すれば，

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

と書くことができる．ここで，式 (23) を温度一定のもと相对湿度 $r_H = 1$ から積分すれば，自由エネルギー変化:

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

が

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

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

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

となる．式 (27) において 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，この項が層間イオン種に固有の膨潤特性を表現する．また，対応する自由エネルギー変化は，式 (25) 最右辺の積分項で，最右辺第 1 項の n に関する線形項は，層間イオン種毎の特徴とは関係しない．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．

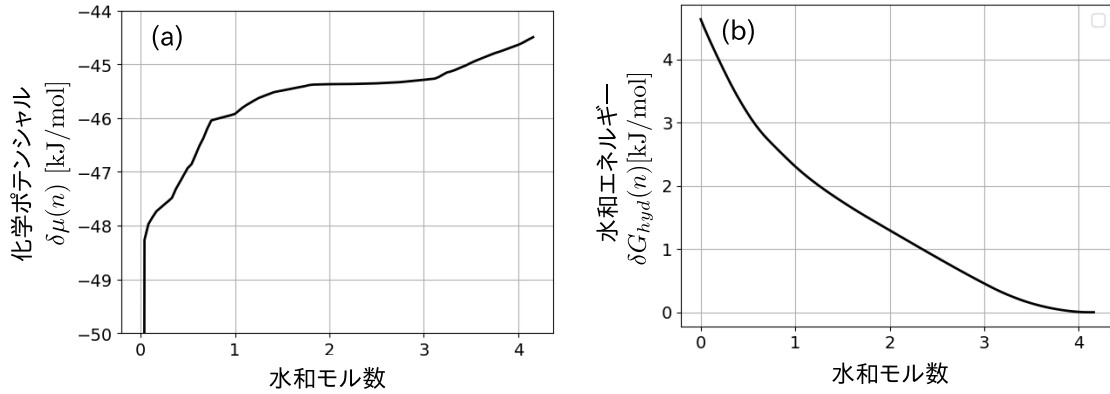


図 3: Na 型モンモリロナイトの膨潤データから作成した水和エネルギーモデルの特徴．(a) 化学ポテンシャルの対数項 $\delta\mu(n)$, (b) $\delta\mu(n)$ に対応する水和エネルギー成分 $\delta G_{hyd}(n)$ ．

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の式 (25) と化学ポテンシャルの式 (27) を用いて行った CG-MD シミュレーションの結果を示す．シミュレーションでは，非平衡状態にある Na 型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で行い，相対湿度に対する層間距離や粘土分子配置の変化を調べる．以下では，初期モデルの作成を含めた計算手順について述べた後，シミュレーション結果を示し，相対湿度に応じて組織構造にどのような差が現れるかを述べる．

3.1 初期モデル

初期モデルを図 4-(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，粗視化粒子数は 3,194

で、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 ps 、時間ステップ数は 5 万、解析時間範囲は 1 ns とし、時間ステップングに関する条件は以後の解析でも同様である。断熱圧縮過程では、系の温度を制御しないため、粘土含水系モデルは高い温度にあり、平衡状態にも無い。そこで、圧縮後のモデルを 300 K まで 250 ps かけて冷却し、その後 750 ps にわたり温度を 300 K に保って系を緩和する。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、粗視化粒子が保持する水分量を表す粒子間相互作用ポテンシャルの特性距離 σ は、二層膨潤状態相当の $\sigma = 1.5 \text{ nm}$ に固定し、系内での水分移動も系外との水分の授受も生じ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を $\bar{\mu} = 0.5$ 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。このときの $\bar{\mu}$ は強い排水が起こるように設定されており、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-(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、相対湿度一定で緩和計算を行う。なお、初期構造を得る過程では、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-(a) の状態は今回新たに作成した水和エネルギーの下では平衡状態にない。そのため、緩和計算後には、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 の (b) と (c) は、相対湿度 50%、温度 300 K 、圧力 10 MPa で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 250 ps での配置を、(c) は 1 ns 経過して緩和計算を終了した時点の結果を示している。この場合、初期状態 (a) は水分量が少なく、緩和計算初期の段階で速やかに吸水が起こる。その結果 (b) では積層間隔が広がり、A~D のラベルで示した層外間隔が (a) のときに比べて収縮する一方、(b) から (c) の間には、粘土分子の配置にあまり大きな変化がなく、(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、この間も間隔 A の収縮は進行し、(c) の段階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隔 C と D は、吸水に伴う収縮が比較的小さく、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。なお、この計算では領域全体の体積は拘束されていないため、状態 (a) から (c) に移行する過程で、全体として若干の体積収縮が起きている。このように、吸水による層間距離の拡張がある場合でも、層外間隔の収縮が勝り、全体としては体積収縮がおきる可能性があることは、マクロスコピックな膨潤挙動について議論する際にも留意すべき点と考えられる。

3.3 相対湿度による組織構造の違い

ここまでに示した相対湿度 50% の場合に加え、相対湿度 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。図 5 の中で相対湿度が最も低い 10% のケース (a) では、初期構造 (図 4-(a)) からあまり変化がなく、層外間隔の形や大きさは当初と同程度にとどまっている。これは、初期構造が、相対湿度 10% 程度の低い湿度で生じるものであ

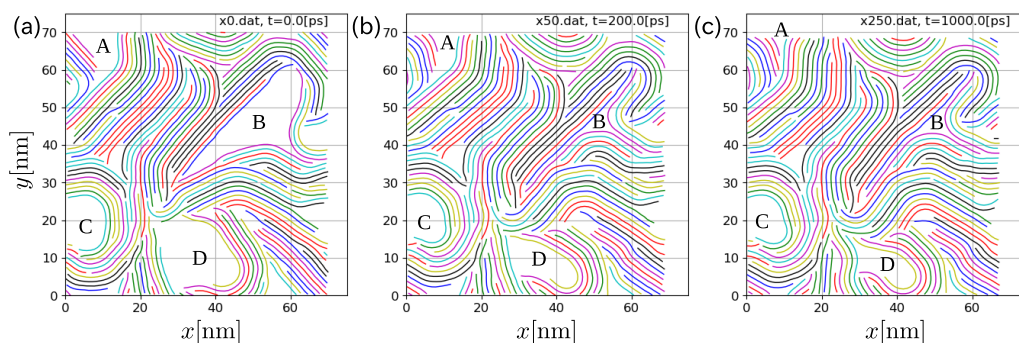


図 4: 相対湿度 50% での緩和にともなう粘土分子配置の変化. (a) は初期状態, (b) 緩和開始から 200ps の状態, (c) は 1ns 経過後の最終状態. A-D のラベルは粘土層外の主要な間隙を示す.

たことを意味する. ただし, 系全体としては初期状態からやや収縮しており, 若干の排水が生じていると予想される. 次に, 2 番目に相対湿度が低い (b)20% では, 全体としては (a) と同程度の体積収縮が生じている. 一方で, 層外間隙の一部は初期構造から大きく収縮するものがあり, 分子配置は相対湿度 50% の結果 (c) とよく似たものになっている. ただし, 相対湿度 50% のケース (c) と比べると, 初期状態からみた系全体の収縮量は (b) が大きく, (b) から (c) で次第に吸水膨張の効果が大きくなっていることが読み取れる. 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, 粘土の層間距離は (b) や (c) より大きくなっている. そのため, 吸水膨張の効果が系全体に及び, 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) から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詳しく調べるために, 相対湿度に対する層間距離の変化をみる. 図 6 は, そのために, 層間距離の頻度分布を示したもので, 横軸が層間距離を, 縦軸は頻度を表す. CG-MD 法では, 粒子間相互作用を与えるレナード-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. 層間距離は, 0 膨潤で約 10\AA , 1 および 2 層膨潤状態ではそれぞれ約 12.5\AA と 15.5\AA である. ただし, 図 1-(a) から分かるように, 天然のモンモリロナイトでは, 0 から 2 層の各膨潤状態に対応する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 にあるように, 層間距離は相対湿度の増加に伴いが次第に大きくなり, 頻度分布の

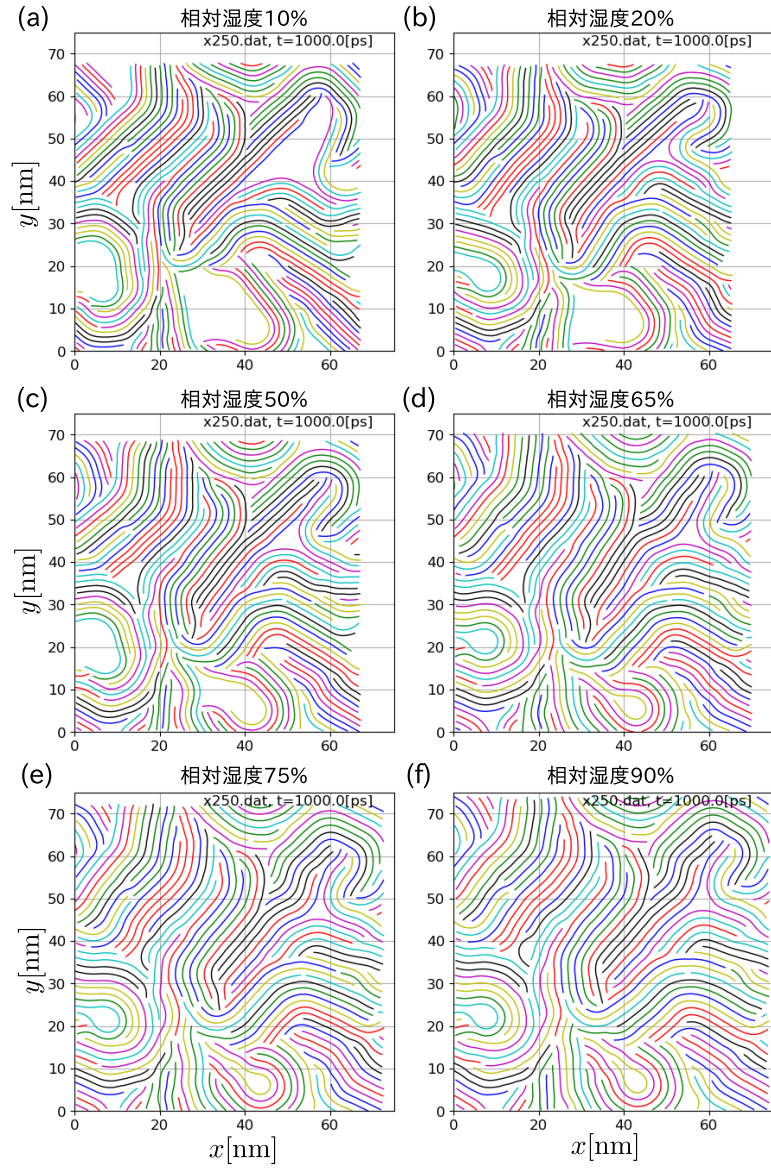


図 5: 6 つの異なる相対湿度において得られた粘土含水系の組織構造．相対湿度は (a) から (f) の順に 10, 20, 50, 65, 75 および 90%. 相対湿度 50% の結果は，図 4-(c) と同じものを再掲．

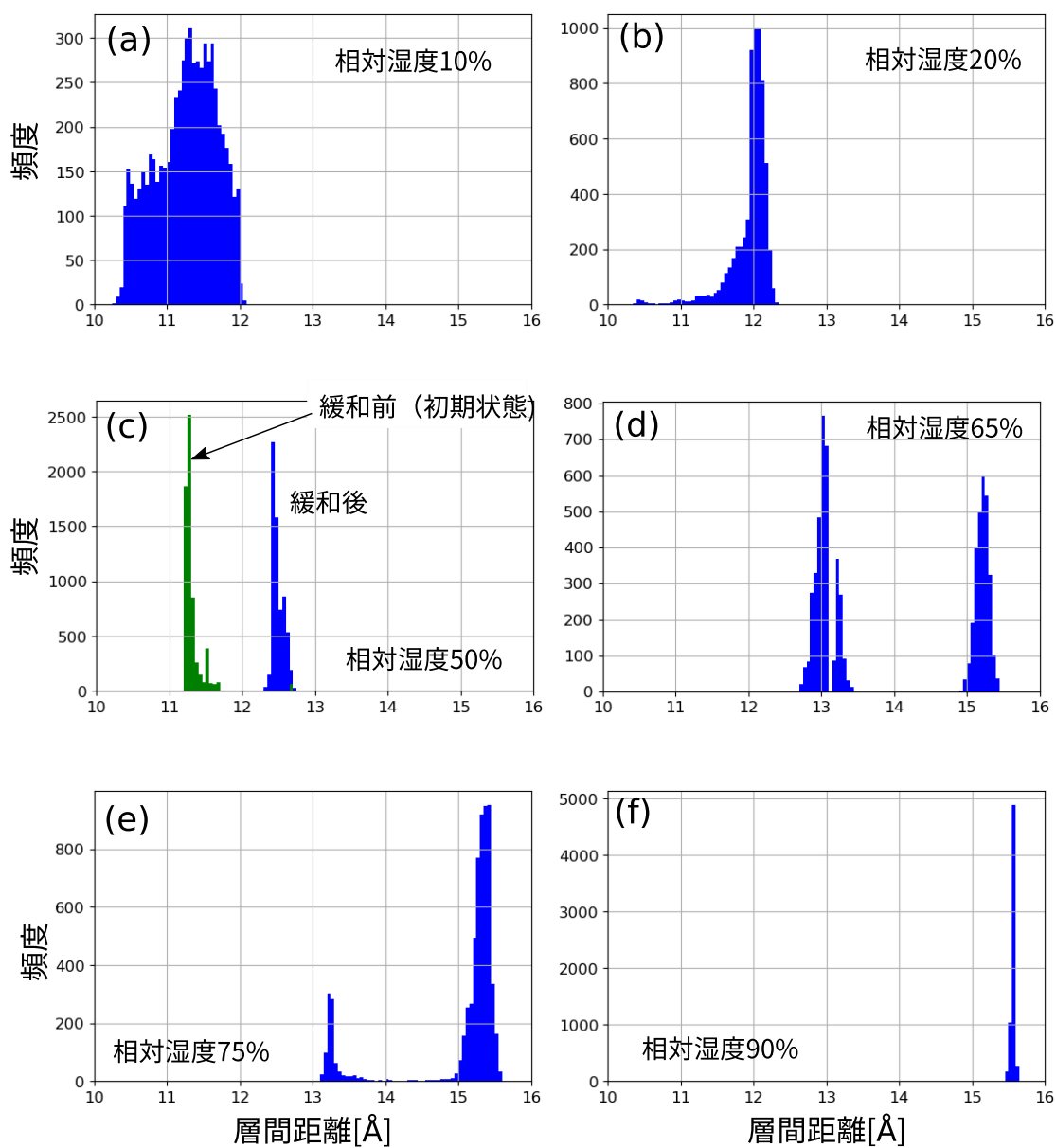


図 6: 6 つの異なる相対湿度における層間距離の頻度分布．相対湿度は (a) から (f) の順に 10, 20, 50, 65, 75 および 90%．(c) に示した緑の分布は，初期構造 (緩和計算開始時) の層間距離の頻度分布を表す．

峰は右方向へシフトする．ただし、分布幅と形状は相対湿度毎に異なり、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広がる傾向がある．また、個々の頻度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)では、他と比べて分布幅が明らかに広い．このとき層間距離は $10\sim 12\text{\AA}$ の間にあり、0層と1層膨潤の中間的な状態になっている．次に相対湿度の低い(b)では、層間距離が 12\AA 周辺に集中し、ほぼ1層膨潤状態に移行していることが分かる．ここで、図1-(a)の粉末X線回折試験結果を見ると、相対湿度 $10\sim 20\%$ での層間距離は約 10\AA で0層膨潤となっている．従って、CG-MD計算の方が、同じ湿度で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には粘土分子の積層構造を変化させる必要があり、そのためには、同程度の水分をもつ粉末状態の粘土から脱水するよりも多くのエネルギーが必要とされることを意味している．

次に、相対湿度 50% の結果(c)を見ると、分布幅が狭く層間距離はほぼ 12.5\AA と、粉末X線回折試験結果とよく一致している．続いて(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となっている．粉末X線回折試験結果(図1-(a))を参照すると、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ることが分かる．従って、 13\AA と 15.5\AA 付近のピークは、それぞれ、1層および2層膨潤に対応し、2つの膨潤状態が混在していると判断できる．一方、 14\AA 付近の層間距離は現れず、このことは、1層と2層の中間の状態を経ることなく膨潤状態が推移する、Na型モンモリロナイト特徴的な挙動がCG-MDシミュレーションに反映されていることを意味する．ここで、(d)の結果をより細かく見ると、 13\AA 前後で大小2つのピークが存在する．このうち大ピークは安定な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層膨潤へ移行を開始しつつあるものの、十分な水分がなく1層膨潤付近にとどまる層間水の存在を示している．これら大、小ピークの谷にあたる 13.1\AA では、図1-(a)の膨潤曲線が大きく折れ曲がり、この層間距離を境に膨潤挙動が変化している．この点を踏まえれば、(d)より相対湿度がやや高い(e)において大ピークが消失することは、(e)は全ての層間水が2層膨潤状態に向け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)では、2層膨潤への移行が完全に終了し、鋭いピークを持つ層間距離分布となっている．このときピーク位置は 15.5\AA で、粉末X線回折試験結果で観察される層間距離とよく一致している．

以上のように、1層から2層膨潤状態への推移に関しては、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層間距離の変化がよく現れている．一方、相対湿度の低いケースでは0層膨潤状態が明確に現れず、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結果となった．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的に調べる上で興味深い問題の一つになると思われる．

4 まとめと今後の課題

本研究では、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、相対湿度を指定したCG-MD計算を行う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．以上により、実験で観測される粘土の膨潤特性を、水和エネルギーを介してCG-MD計算に反映し、組織構造形成や吸排水による膨潤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では、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、 $10\% \sim 90\%$ の6つの異なる相対湿度でどのような組織構造が形成されるかを調べた．その結果、 $20\sim 90\%$ 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，これら 2 つの膨潤状態が混在する場合はあるが，両者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，0 層膨潤への明確な移行は見られず，粉末 X 線回折試験と異なる結果となった．これは，本シミュレーションにおいて粘土が密な積層構造を作ることに関与した挙動と予想されるが，実際に生じる現象であるか否かは知られていないため，今後実験との比較で検証していく必要がある．

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て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シミュレーションの妥当性が確認できれば，X 線回折試験結果をはじめ，実験データの解釈に 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を生成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ある．CG-MD 法はその基礎技術となりうることが期待されるが，十分な信頼性と汎用性をもつためには，引き続き，以下のような課題に取り組む必要がある．

- Ca や K など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 線回折試験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による計算効率の改善．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解析を行うことで，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

- [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.
- [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.
- [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.
- [4] 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.

- [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.
- [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.
- [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).