

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 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を μ_w とすれば， μ_w と r_H の関係は次のように表される．

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

ただし， $k_B (= 1.380649 \times 10^{-23} [\text{J/K}])$ はボルツマン定数， 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表し， 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 にとり，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 k 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，両者の化学ポテンシャルは一致する．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 とすれば，系内の水分に関する化学ポテンシャルである μ は，水分子数 N の微分

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

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定義する．

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

ここで， Ψ_{LJ} は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を， G_{hyd} は層間水の水和に関する自由エネルギーを表す． Ψ_{LJ} は CG-MD 法において既に定義されてい

るものであるため，自由エネルギー G を定義することは，水和に関する自由エネルギー G_{hyd} をあらたに定義することを意味する．ここでは，平衡状態において式 (3) が満足されるよう

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

の条件から G_{hyd} を定める．以下， G_{hyd} を水和エネルギーと呼ぶ．

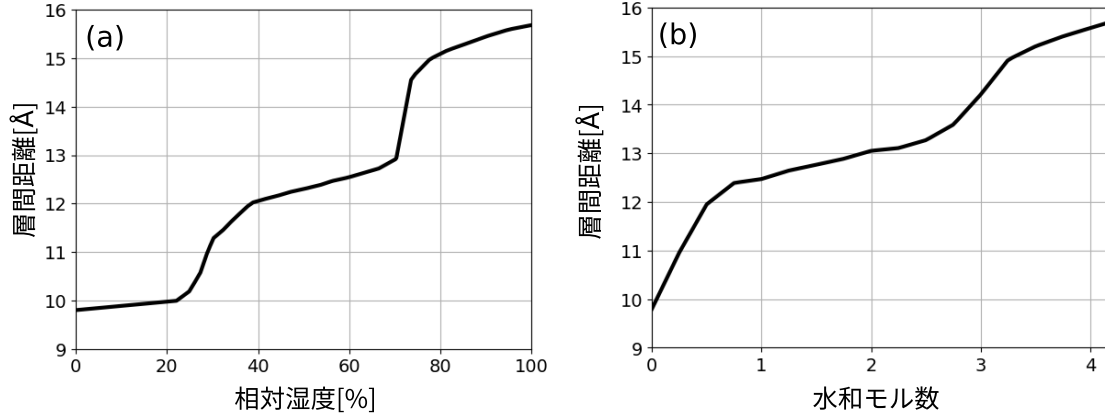


図 1: Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動. (a) X 線回折試験で得られた相対湿度と層間距離の関係 (諸留, 河村 2009[1] から再現). (b) 全原子 MD 計算で得られた水和モル数と層間距離の関係 (森本ら 2023[4]).

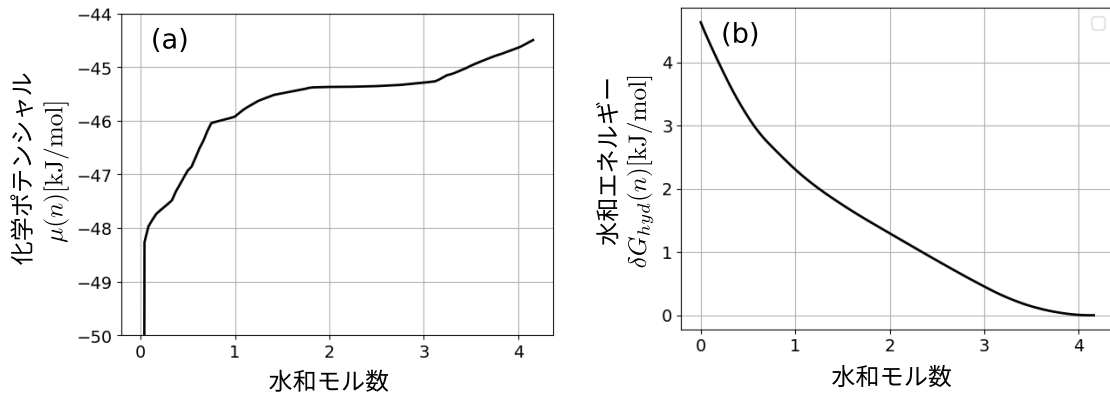


図 2: Na 型モンモリロナイトの膨潤データから作成した水和エネルギーモデルと水和モル数の関係. (a) 化学ポテンシャル $\mu(n)$, (b) 水和エネルギーの非線形成分 $\delta G_{hyd}(n)$.

2.3 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) :

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

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

$$\varepsilon = 1.0 \times 10^{-19}, \quad [\text{Nm}] \quad (8)$$

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．

$$\sigma = \sigma_0 + s_i + s_j \quad (9)$$

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:

$$m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_K + \mathbf{F}_{LJ}, \quad \mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} \quad (10)$$

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) 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	...

2.4 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 (6) 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.

$$U_{LJ} = \sum_{i \neq j} U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) \quad (11)$$

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

$$U_{hyd} = \sum_{\alpha=\pm} \sum_i u(s_i^\alpha) \quad (12)$$

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

$$E = U_{LJ} + U_{hyd} + U_N \quad (13)$$

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

$$dE = dU_{LJ} + dU_{hyd} + dU_N < 0 \quad (14)$$

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, 系内の水分分子数を N とすれば,

$$dU_N = \mu dN, \quad \left(\mu := \frac{\partial U_N}{\partial N} \right) \quad (15)$$

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 (13) 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

$$dU_N = \tilde{\mu} ds, \quad \left(\tilde{\mu} = \mu \frac{dN}{ds} \right) \quad (16)$$

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．

2.5 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．

2.5.1 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示す．図 3(a) の水和エネルギーモデルは次の式で与えられる．

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

ここに， s は水和水層の厚さを， s_b は

$$\frac{|u(s_b)|}{u_\infty} = \frac{1}{2} \quad (18)$$

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 (11) の右辺は，式 (16) 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 (17) より

$$e^{-\gamma s_b} = \frac{1}{2} \Rightarrow \gamma = \frac{\log 2}{s_b} \quad (19)$$

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，

$$u'(s) = \frac{du}{ds} = -\gamma u_{\infty} e^{-\gamma s} \quad (20)$$

より，

$$\frac{u'(s_b)}{u'(0)} = \frac{1}{2} \quad (21)$$

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 (16) 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．

2.5.2 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

$$u(s) = u_0(s) + \Delta u(s) \quad (22)$$

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，

$$u_0(s) = u_{\infty} \bar{u}(s), \quad (\bar{u}(s) = -(1 - e^{-\gamma s})) \quad (23)$$

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

$$V_0(s) = \begin{cases} s/H & (0 \leq s < H) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (24)$$

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．

$$V(s) = \sum_{k=0}^{\infty} \beta^k V_0(s - kH) \quad (25)$$

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

$$\tilde{V}(s) = \int V(t)w(s-t)dt \quad (26)$$

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

$$\tilde{V}(s) = \sum_{k=0}^{\infty} \beta^k \tilde{V}_0(s - kH) \quad (27)$$

と書ける．式 (26) 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．

$$u(s) = u_0(s) + \alpha \tilde{V}(s) = u_\infty \left\{ \bar{u}(s) + \alpha \sum_{k=0}^{\infty} \beta^k \tilde{V}_0(s - kH) \right\} \quad (28)$$

式 (27) 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．

$$\alpha = 0.22, \quad \beta = 0.6, \quad H = 0.15 \text{ [nm]} \quad (29)$$

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 初期モデルの作成

緩和計算を行うための初期モデルを図 5-(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、粗視化粒子数 3,194 で構成された、80 の粘土分子からなる。このモデルは以下の手順で作成されている。

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に、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を構成する単位セルとして、乾燥密度が約 1.6 g/cm^3 となるまで $1 [\text{ns}]$ かけて断熱圧縮する。その際、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 万ステップとしており、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によって高温にな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、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、系を平衡状態に向けて推移させることを意味する。以上の計算では、各粗視化粒子において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 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、体積一定のもと、水分分布を含めた緩和計算を $1 [\text{ns}]$ 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おり、緩和計算後、大きな層外空隙をもつ組織構造が得られる。

図 5-(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。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、相対湿度に応じてどのような組織構造へ移行するか調べる。初期構造を得るまでの計算では、昨年度の研究で検討を行っ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 5-(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 5 の (b) と (c) は、相対湿度 50%、温度 300K、圧力 10MPa で 1ns 間、緩和計算を行ったときの粘土含水系の変化を示したものである。(b) は経過時間が 250ps の時点での分子配置を、(c) は 1ns の時点で緩和計算を終了した最終的な結果を示している。(a) と (b) の図から明らかなように、初期状態では非常に水分量が少ないため、緩和計算の初期の段階で速やかに吸水がおき、積層間隔が広がるとともに、図中 A-D のラベルで示した層外間隙の量が明らかに減少している。一方、(b) から (c) の間では、粘土分子の配置にあまり変化がなく安定した構造が形成されていることがうかがわれる。特に、間隙 A や間隙 B は収縮量が大きく最終的に A はほぼ消失していると言ってよい。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である C と D は、吸水に伴う層間距離の拡張によって

生じる収縮量が小さく、水分量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、この計算では領域の体積は拘束されていないため、初期状態である (a) から (b), (c) へ推移する過程で若干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、系全体としては収縮することもあり得る点は、マクロスコピックな観点での膨潤挙動について考える際に留意すべき点と考えられる。

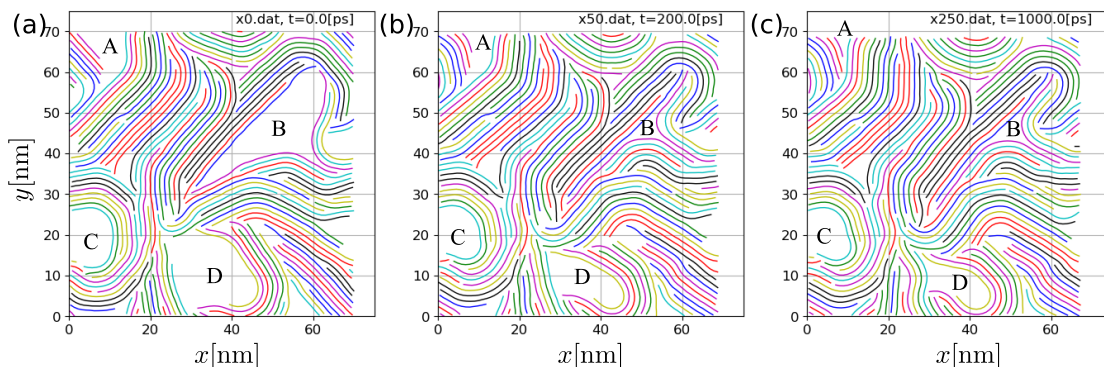


図 5: 相対湿度 50% での緩和にともなう粘土分子配置の変化. (a) は初期状態, (b) 緩和開始から 200ps の状態, (c) は 1ns 経過後の最終状態. A-D のラベルは粘土層外の主要な空隙を示す。

3.3 相対湿度による組織構造の違い

相対湿度 50% の場合に加えて、10,20,65,75 および 90% で同様にして緩和計算を行った結果を図??に示す。相対湿度以外の計算条件は前項 50% の場合と同じである。

これらの結果のうち、相対湿度が最も低い (a)10% のケースでは、初期構造からあまり変化が見られず、層外間隙の形や大きさは当初の状態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が極めて低い場合に生じう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収縮しており、若干の排水が起きているものと予想される。この次に低い湿度の (b)20% では、全体の体積は (a) と同程度の収縮となっているが、層外間隙は収縮が大きいものもあり、相対湿度 50% によく似た分子配置となっている。ただし (c) のケースよりも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) の相対湿度範囲で排水から吸水が進行し始めると解釈できる。これに対して (d) の 65% の場合、全体としての体積変化はほぼ無視できる程度である一方、粘土層間の距離は (c) の場合より大きく、明らかな吸水に転じていることが分かる。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) と (f) では、系全体としても膨張する様子が見られ、このことは、層外間隙の体積収縮が (d) のケース以上には進行してい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、層間距離の変化をみる。図 7 はそのために、相対湿度毎に、層間距離の頻度分布を示したもので、横軸は層間距離を縦軸は頻度を示している。CG-MD 法では、水分量を粒子間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 7 である。横軸の範囲は、10 から 16Å としており、図 3-(a) から明らかなように、液体の水に系が接触していない場合この範囲外の層間距離となることはない。なお、無水状態である

0 膨潤では層間距離は約 10\AA , 1 および 2 分子層膨潤ではそれぞれ 12.5 と 15.5\AA である。ただし, 図 3-(a) から分かるように, 天然のモンモリロナイトでは離散的な膨潤状態とそ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の値は代表値と考えることがより実情にあう。

図 7 から, 全体的な傾向としては相対湿度の増加にともない, 層間距離が大きくなることは明らかである。ただし, 分布形状は相対湿度によって大きく異なり, 相対湿度が低い程分布幅が広い傾向があること, 湿度によっては, 2 つあるいは 3 つのピークを持つ分布となることが特徴として挙げられる。また, 一つ一つの分布に関して言えば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, 他の場合よりも分布幅が明らかに広く, 層間距離は $10\sim 12\text{\AA}$ の間に分布し, 0 層と 1 層膨潤の中間的な状態となっている。この次に相対湿度の低い (b) の場合は, 層間距離は 12\AA 周辺に集中し, ほぼ 1 層膨潤状態に移行している。図 3-(a) を見ると, 粉末 X 線回折試験では $10\sim 20\%$ の相対湿度では 0 層膨潤となっているため, CG-MD 計算の方が, 水分量が多い結果を与えている。これは, 粘土分子の積層構造に起因する差で, 粉末状態よりも多くの水分を持つ方が, 系全体の自由エネルギーを下げ, 構造を安定させるためと考えられる。逆に言えば, 指定された初期構造から 0 層膨潤状態に移行させるためには, より大きなエネルギーを加えて計全体を強く圧縮するか, 組織構造を破壊する必要があることを示唆している。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 12.5\AA と決まる。これは粉末 XRD 試験の結果とも一致し, 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, 無理のない状態, 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的な分布になっている。粉末 X 線試験結果では, これらの湿度は 1 層から 2 層膨潤への遷移領域にあたる。 13\AA と 15.5\AA 付近のピークは, これら 2 つの膨潤状態にそれぞれ対応しており, Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動がよく現れている。(d) では 13\AA 前後で 2 つの峰に分布が分かれている。層間距離が大きい側の小ピークは既に 2 層へ移行が開始しているが, 十分な水分が行き渡らずに 1 層膨潤付近の層間距離にあるものと考えられ, 図 3-(a) の膨潤曲線の折れ曲がりに対応している。これよりもやや湿度の高い (e) のケースでは, 1 層から 2 層へ全て移行を開始しており, その結果として 13\AA 以下のピークは完全に消失している。最も高い湿度の (f) の場合は, 2 層膨潤への移行が終了し, 非常に鋭いピークを持つ分布が 15.5\AA の位置に現れ, 粉末 X 線回折試験結果で観察される層間距離ともほとんど一致している。なお, (d) に見られる第 3 の小ピークを伴う遷移挙動が実際の固体粘土で観察も現れるのか, また組織構造との関連があるのかどうかは, 固体粘土の組織構造を理解する上で興味深い問題である。以上に示した通り, 今回の CG-MD 計算に用いた水和エネルギーモデルでは, Na 型モンモリロナイトの離散的な膨潤挙動に見られる特徴を再現できること, 粉末 X 線回折試験では見られない組織構造に起因した挙動の双方が現れることが分かる。

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．

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, *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).

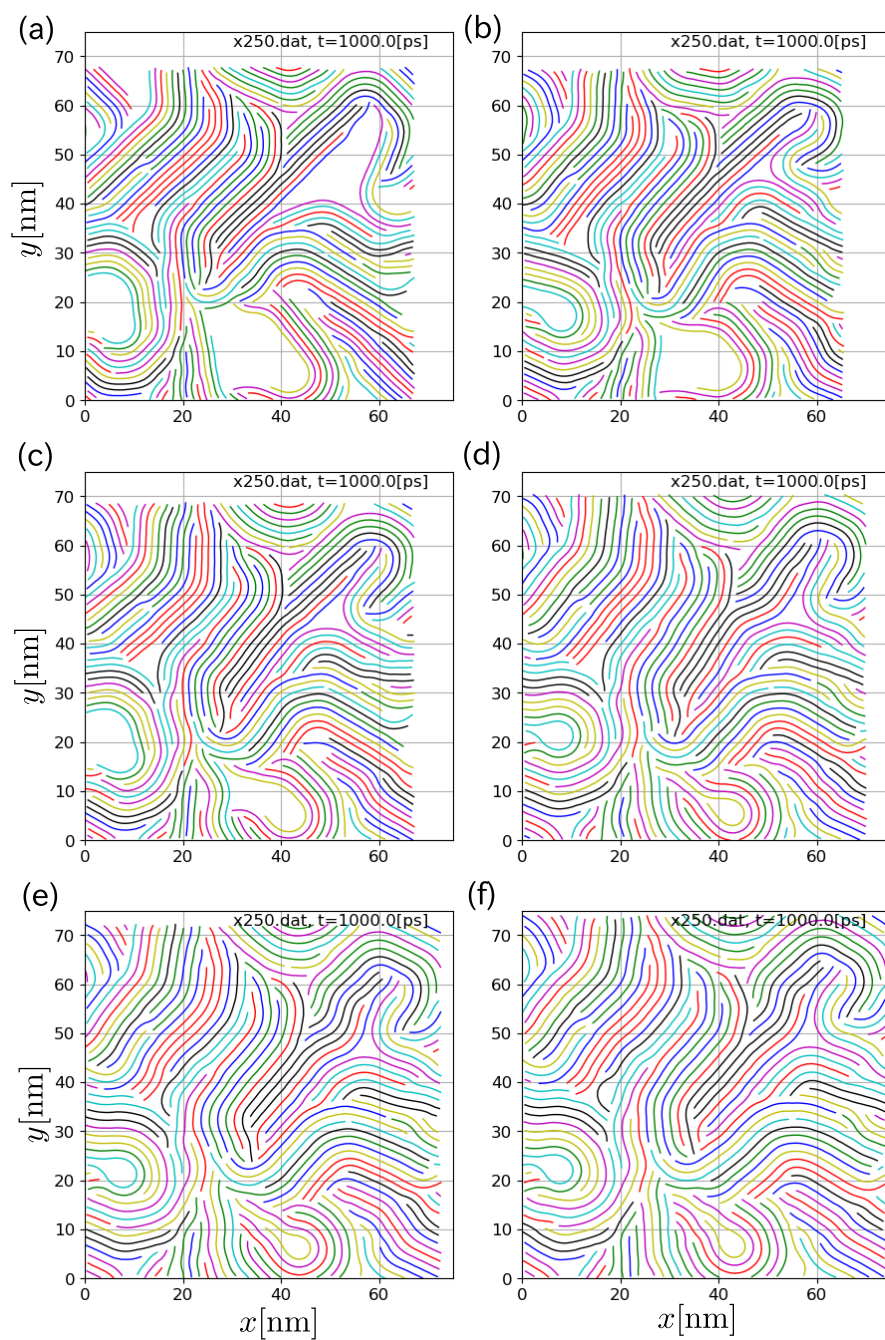


図 6: 6 つの異なる相対湿度において得られた粘土含水系の組織構造．相対湿度は (a) から (f) の順に 10,20,50,65,75 および 90%. 相対湿度 50% の結果は，図 5-(c) と同じものを再掲．

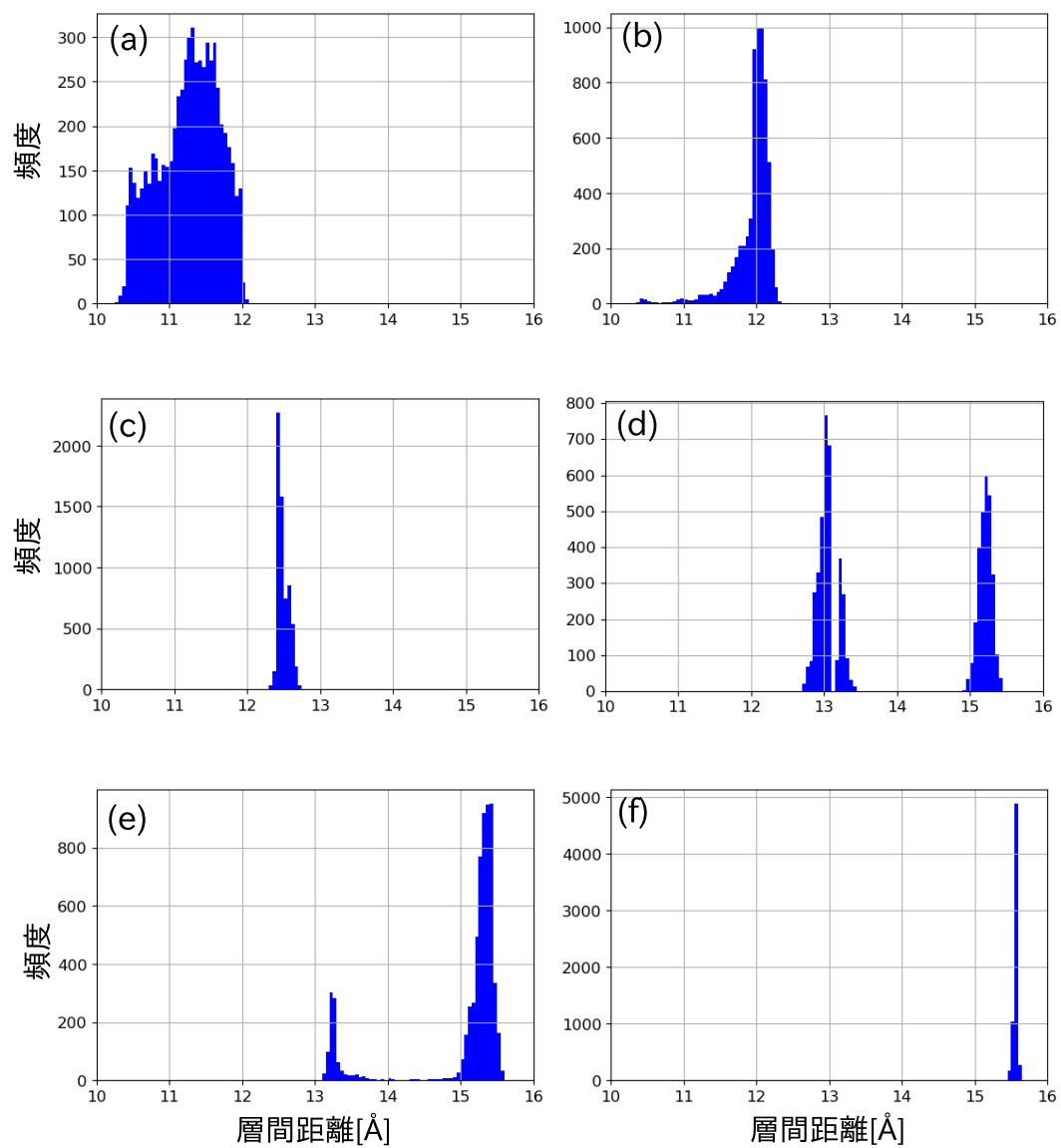


図 7: 6 つの異なる相対湿度における，層間距離の頻度分布．相対湿度は (a) から (f) の順に 10,20,50,65,75 および 90%.