

## 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 モデルにおける水と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、水と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 追加テキスト

昨年度(まで)の研究:メソスケール粗視化分子動力学法の開発。ターゲットは粘土含水系。緩衝材の重要な成分である Na 型モンモリロナイトの組織構造をモデル化するためのシミュレーション法開発。水分の出入りを考慮した粘土含水系の挙動が調べられるようになっていた。水分の出入りは水和エネルギー関数に従って決定される。水分画の増減で膨張や収縮がおきる。粘土粒子の位置の変更、つまり運動と、水分の移動の両方を同時に扱う必要がある。前者は MD 法、後者は MC 法を使い、2 つの組み合わせでこのような解析を実現してきた。その際、粘土の膨潤挙動は層間の交換性カチオンによって大きくことなる。このような給排水、膨潤の個性をモデルに反映するには、イオン種に応じた水和エネルギーモデルを設定する必要がある。昨年度は仮想的に設定した水和エネルギーモデルを用いていたため、これを現実的なものとするのが課題として残されていた。具体的な課題:そこで本年度は、Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動を模擬するための水和エネルギーモデルの開発に取り組む。そのためには、実験で観察されている膨潤挙動をモデルに反映する方法を考案する必要がある。その際問題となるのは、実験では粘土試料がおかれた環境の温度や相対湿度を変化させたときの膨潤挙動が観測されている。一方、これまでの CG-MD モデルでは、化学ポテンシャルを指定した計算が可能なのものの、相対湿度を条件として与えることはできなかった。そのために、昨年度までの方法では実験条件に対応させた CG-MD 計算を行うことができなかった。課題に対するアプローチ:以上の課題に対し、今年度は、熱力学関係式を用いて相対湿度を化学ポテンシャルに変換し、相対湿度を指定した CG-MD シミュレーションを行う。同時に、実験で与えられた膨潤曲線を踏まえた、水和エネルギー関数を設定する方法を考案し、新しい水和エネルギー関数を用いた組織構造形成シミュレーションを試行する。成果の概要: XRD 測定で得られた膨潤曲線と、全原子 MD 計算で得られた膨潤曲線を組み合わせることで、実際の Na 型モンモリロナイトの挙動を考慮することのできる水和エネルギー関数モデルを作成した。また、CG-MD 系が置かれた環境の湿度を指定し、それを熱力学関係式を用いて化学ポテンシャルに変換して用いることで、湿度一定下での CG-MD シミュレーションが可能となった。これらの改良を経たシミュレーションで、いくつかの相対湿度で組織構造シミュレーションを行った結果、実験で観測されやすい膨潤状態が選択的に出現することが明らかにされた。成果の意義:本年度の研究の結果、実験で制御することのできるマクロ変数である、温度、圧力、体積、水分量と湿度、全てをモデル上、直接設定できるようになった。このことは、実験に対応させた条件で CG-MD シミュレーションを行い、実験結果と比較が可能となったことを意味する。例えば、実験で観測された XRD パター

ンを CG-MD 法で得たモデルから合成すれば、両者を直接比較することができ、モデルの良し悪しを議論することができる。モデルの妥当性がこのような比較で今後検証できれば、逆に、XRD パターンのより詳細な分析が可能になり、XRD パターンを実験と計算で比較することでどのような組織構造が現実に出現しているかを探ることができる。現状では、粘土含水系の組織構造を観測する方法がないため、このように実測と対照が可能な組織構造モデルを生成するシミュレーション技術は有用である。また、現在は、水分分布は平衡状態でのみシミュレーション可能だが、非平衡状態から平衡状態への緩和挙動を調べることで、水分拡散係数を算出できる可能性がある。このような数値解析技術を実現することができれば、メソスケールでの不飽和水分浸透挙動の解析を行う道が拓ける。このことは、粘土含水系の性質を原子、分子スケールでの挙動から理解するという学問的な視点のみならず、ペントナイト緩衝材の再冠水時の挙動を評価、予測する上でも有用な知見を与えることができるという意味で、重要な意義のあることと言える。

### 3 Na 型モンモリロナイトの水和エネルギーモデル

#### 3.1 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  $\mu_w$  とすれば、 $\mu_w$  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、 $\mu_w^{sat}$  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 (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  $\mu$  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。

#### 3.2 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  $\mu$  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。

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

ここで、 $\Psi_{LJ}$  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。 $\Psi_{LJ}$  は CG-MD 法において既に与えられている

ものだから，自由エネルギー  $G$  を定義することと，水和に関する自由エネルギー  $G_{hyd}$  を定義することは同義である．ここでは，平衡状態において式 (3) が満足されるよう

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

から  $G_{hyd}$  を定める．以下， $G_{hyd}$  を水和エネルギーと呼ぶ．なお， $\Psi_{LJ}$  は，非平衡状態においても定めることができる．式 (6) は平衡状態において成り立つ式だから，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  $\Psi_{LJ}$  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

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

として，

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

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  $j$  番目の粗視化粒子の位置を表し， $\varepsilon$  は

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

である．また，パラメータ  $\sigma$  は，層間距離を制御する変数で，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 のアンサンブル平均

$$\langle \Psi_{LJ} \rangle = \frac{1}{T_d} \int_0^{T_d} \Psi_{LJ}(t) dt \quad (10)$$

で得られる．ただし， $T_d$  は計算時間， $t$  は時間変数を表し， $\Psi(t)$  は時刻  $t$  におけるポテンシャルエネルギーの瞬間値を意味する．

$\Psi_{LJ} >$  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．ここでは温度は一定であるとして， $P$  と  $N$  を使い，

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

と書く．系の体積  $V$  と化学ポテンシャル  $\mu$  は，自由エネルギー  $G$  の微分として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， $\langle \Psi_{LJ} \rangle$  は系の体積と圧力の関係を， $G_{hyd}$  は水分と化学ポテンシャルの関係を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，

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

$$\left( \frac{\partial G_{hyd}}{\partial N} \right)_P = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle G_{hyd} \rangle(P, N) = \langle G_{hyd} \rangle(N) \quad (15)$$

のような分割であることを要請する ( $\Psi_{LJ}$  は  $N$  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) は

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

となり，平衡条件 (3) は，

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

となる．従って，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  $G_{hyd}$  が得られる．しかしながら，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  $N$  が変数となっているため， $r_H$  と  $N$  の関係を与える必要がある．

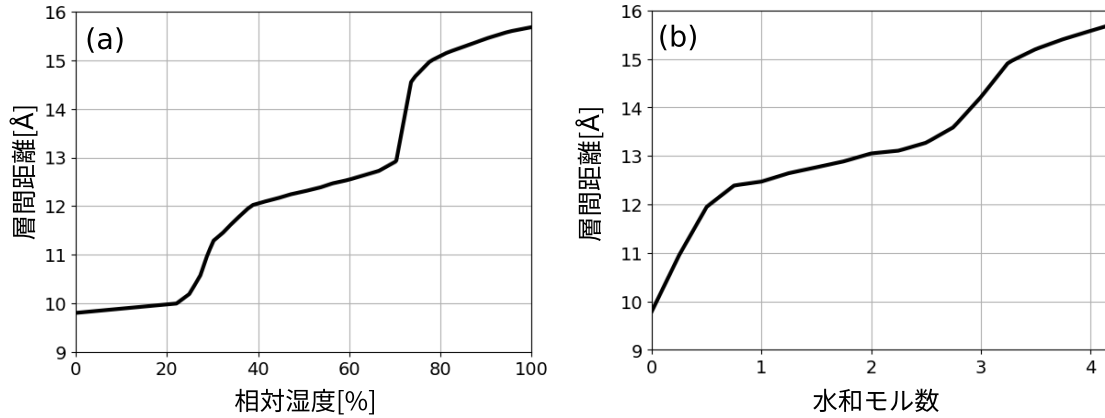


図 1: Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動. (a) X 線回折試験で得られた相対湿度と層間距離の関係 (諸留, 河村 2009[1] から再現). (b) 全原子 MD 計算で得られた水和モル数と層間距離の関係 (森本ら 2023[4]).

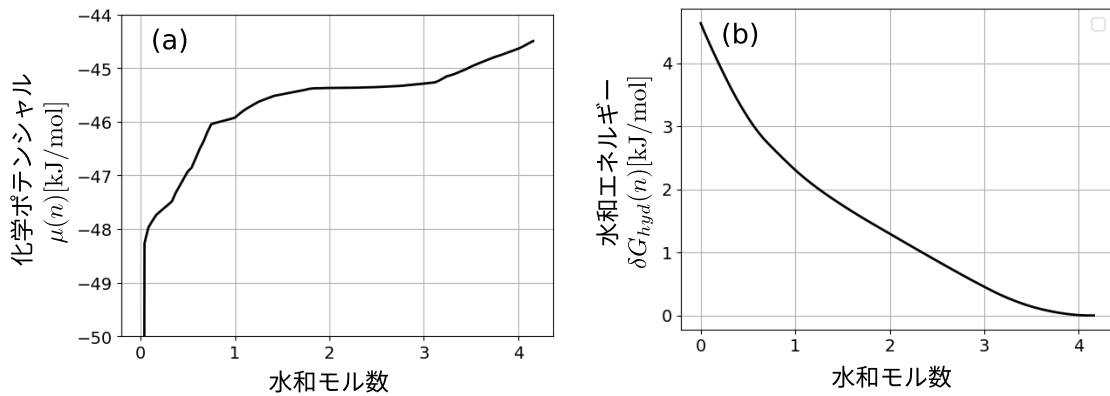


図 2: Na 型モンモリロナイトの膨潤データから作成した水和エネルギーモデルと水和モル数の関係. (a) 化学ポテンシャル  $\mu(n)$ , (b) 水和エネルギーの非線形成分  $\delta G_{hyd}(n)$ .

### 3.3 相対湿度と水分子数の関係

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  $h$  が求まる．諸留，河村 (2009) は，相対湿度と温度を制御した環境下でその場 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

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

を， $r_H = 0$  から 1 の範囲で詳細に調べている．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 での結果を文献から復元したもので，横軸は相対湿度，縦

軸は層間距離を示している．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  $h$  と粘土層間の水分子数  $N$  の関係が得られれば，二つの関係式を使って  $r_H$  と  $N$  の関係が与えられ，式 (17) の両辺を  $N$  あるいは  $r_H$  に変数を統一して書くことができる．この目的のために，全原子分子動力学法で計算によって得られた，層間距離と水和モル数  $n$  の関係：

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

を用いる．図 1-(b) は，全原子 MD 計算から得られた式 (19) の関係で，実験で観測された，相対湿度 0 から 1 の間で取り得る層間距離の範囲でプロットしたものである．式 (19) と式 (18) の逆関数  $r_H = r_H(h)$  を合成すれば，

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

が得られ，この関係を計算してグラフ化すると図 2 にあるようになる．XRD 測定結果の  $h = h(r_H)$  と全原子 MD 計算結果の  $h = h(n)$  から得られた合成関数  $r_H = r_H(n)$ ．さらに，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．

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

ここで， $\mu_w^{sat} N_A$  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，化学ポテンシャルを [J/mol] の単位で与えるものとして， $N_A$  を省略すれば，式 22 は

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

と表すことができる．これを定温条件で，湿度 1 を基準として積分すれば，自由エネルギーの変化

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

が

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

で計算できる．ただし， $n_{sat}$  は相対湿度  $r_H = 1$  のときに，粉末状の粘土がとる層間水量で， $\Delta n$  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

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

式 (27) より，層間水量による化学ポテンシャルの変化は右辺第二項で与えられ，この項が粘土の膨潤特性を表現している．また，対応する自由エネルギー変化の成分は，式 (25) の右辺第二項の積分で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，粘土の膨潤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，下の図に示す結果が得られる．

### 3.4 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) :

$$U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j; \sigma) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}, \quad (r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \quad (30)$$

で与える．

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層で決まる．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．

$$\sigma = \sigma_0 + s_i + s_j \quad (31)$$

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:

$$m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_K + \mathbf{F}_{LJ}, \quad \mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} \quad (32)$$

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	...

### 3.4.1 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 2(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．

## 4 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．

### 4.1 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 3-(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  $1.6 \text{g}/\text{cm}^3$  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  $\sigma$  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 3-(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 3-(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．

## 4.2 相対湿度 50% に対する結果

図 3 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．

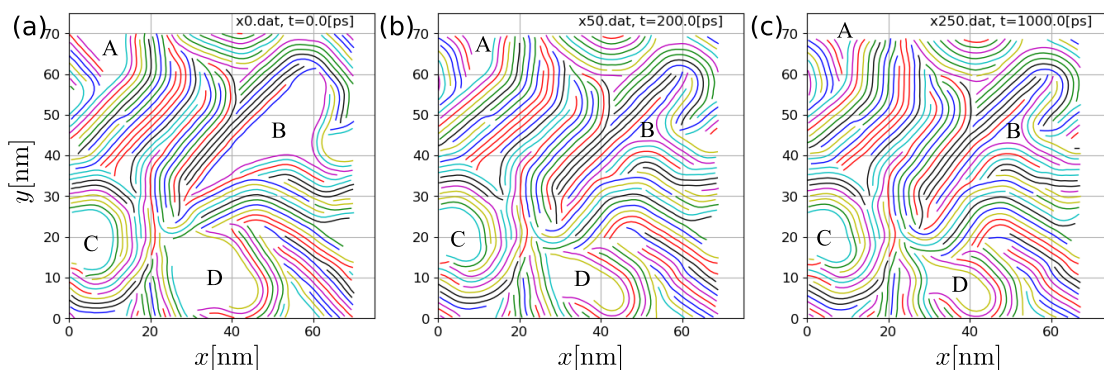


図 3: 相対湿度 50% での緩和にともなう粘土分子配置の変化．(a) は初期状態，(b) 緩和開始から 200ps の状態，(c) は 1ns 経過後の最終状態．A-D のラベルは粘土層外の主要な空隙を示す．

## 4.3 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 5 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  $\sigma$  で表現している。 $\sigma$  は、概ね、粘土分子が積層したときの層間距離となるため、 $\sigma$  を層間距離とみなし、その頻度分布を描いたのが図 5 である。横軸の範囲は、10 から 16 Å としており、図 1-(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 Å、1 および 2 分子層膨潤ではそれぞれ 12.5 と 15.5 Å 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 5 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 10~12 Å 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 Å 周辺に集中し、ほぼ 1 層膨潤状態に移行している。図 1-(a) を見ると、粉末 X 線回折試験では 10~20% 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 Å 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 Å と 15.5 Å 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 Å 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 1-(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  $13\text{\AA}$  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  $15.5\text{\AA}$  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．

## 5 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．

## 6 追加テキスト

水和エネルギーに LJ ポテンシャルの影響を反映すること水分移動に関するモンテカルロ計算の頻度を合理的に定める方法を見出し、その設定で CG-MD 計算を行うこと極めて大規模な系での計算を行うこと粉末 XRD 回折試験で得られた膨張曲線を CG-MD 法モデルで再現すること水分拡散係数を求める方法を開発すること (弱い非平衡系への拡張) 水分拡散係数を求める方法を開発すること (弱い非平衡系への拡張) 3 層膨潤以上の膨潤状態を扱う水和エネルギー関数モデルを構築すること。またそのために利用することのできる実験データを測定すること 3 次元計算への拡張 Ca-型や K-型モンモリロナイトでの計算実験データとの比較によるモデルパラメータの最適化とシミュレーション結果の妥当性確認水分子数あるいは層間距離、いずれを変数としたモンテカルロ計算の効率がよいかを検討すること CG-MD 計算結果から XRD パターンを合成し、実験でえられる XRD パターンの分布形状の成り立ちについて理解を深めること。 またその結果を踏まえ、XRD パターンから調査可能なメソスケール構造の有無を調べることで吸水-排水サイクルにともなう組織構造のヒステリシスを明らかにすること。

## 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).

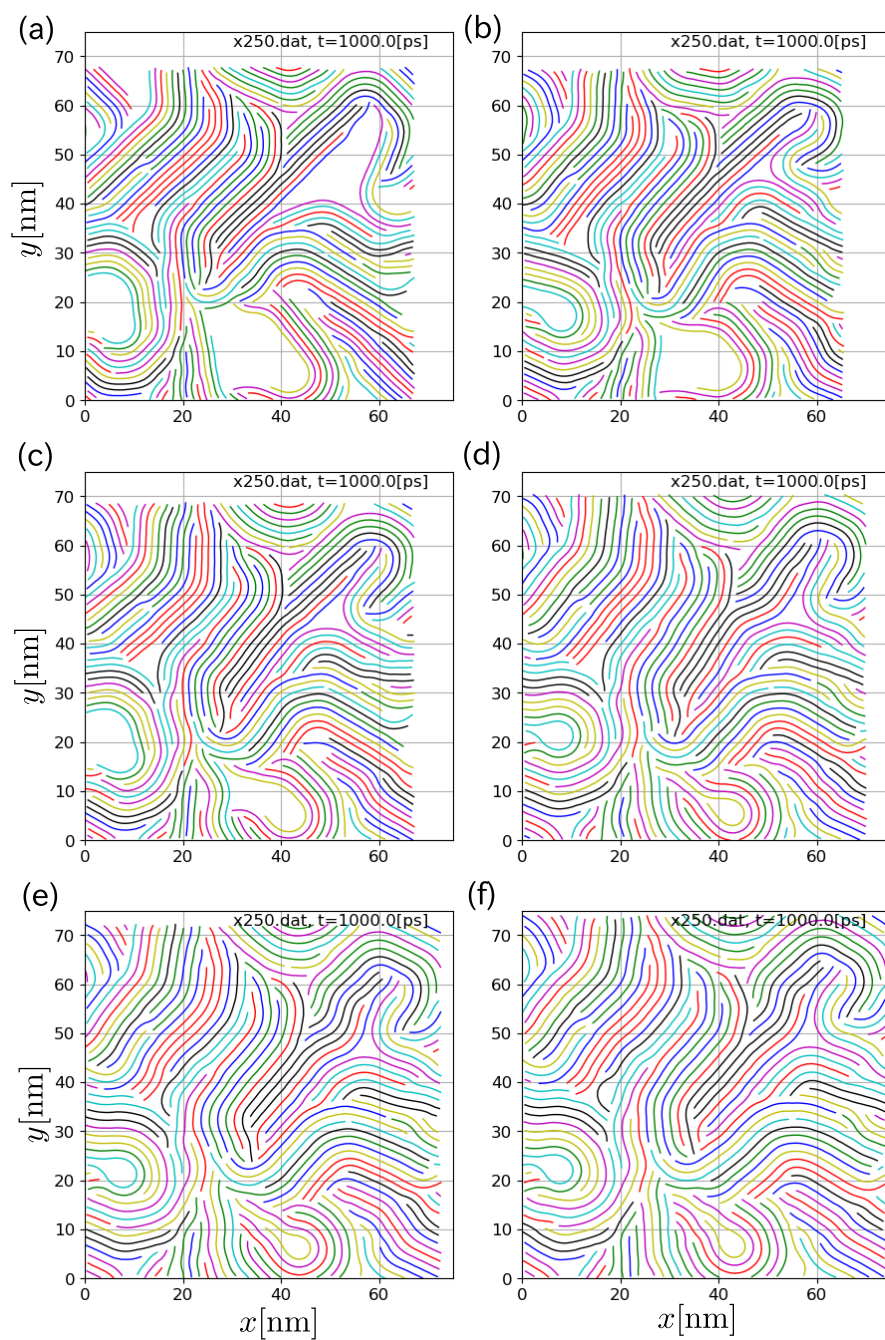


図 4: 6 つの異なる相対湿度において得られた粘土含水系の組織構造．相対湿度は (a) から (f) の順に 10,20,50,65,75 および 90%. 相対湿度 50% の結果は，図 3-(c) と同じものを再掲．

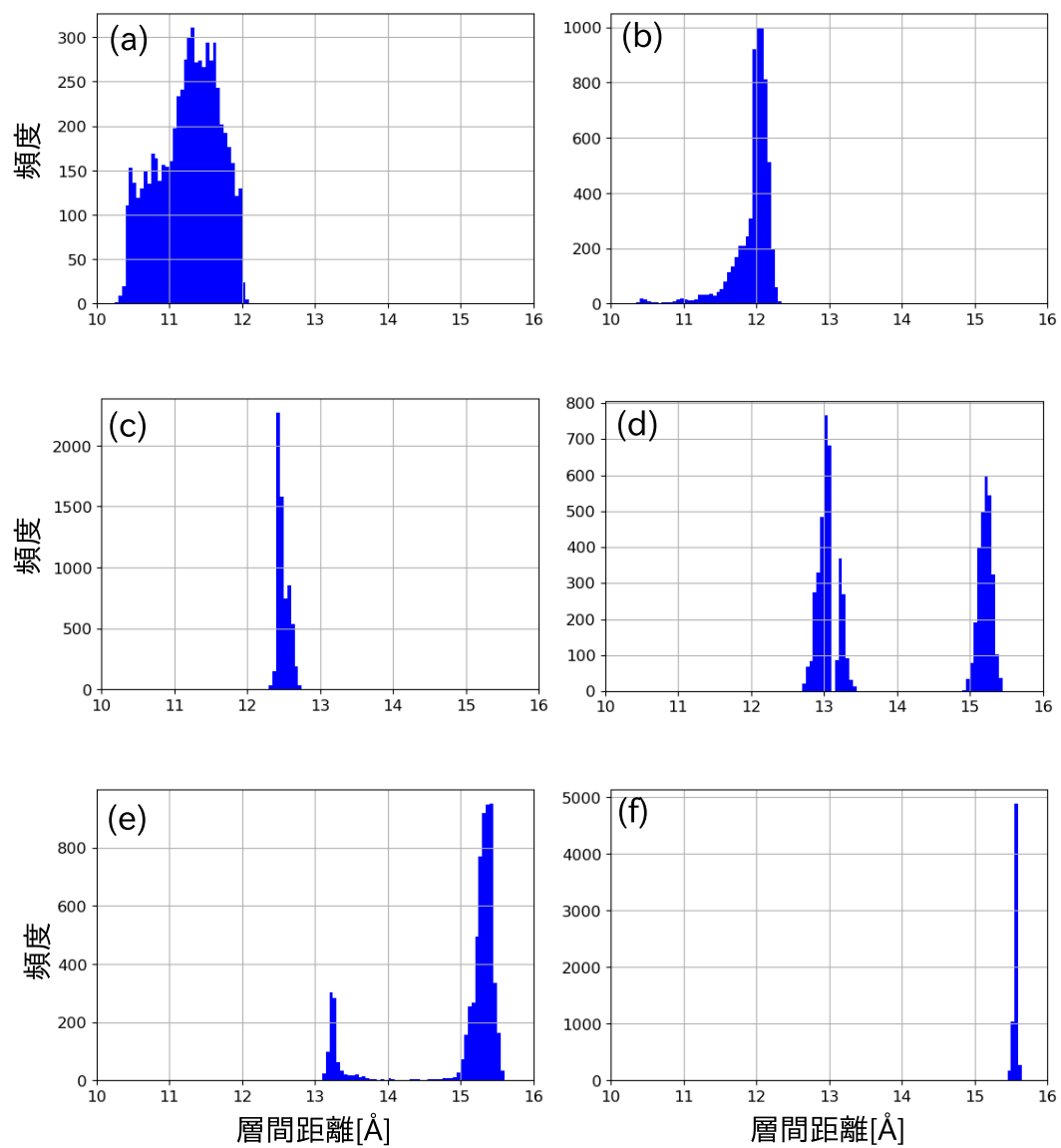


図 5: 6 つの異なる相対湿度における，層間距離の頻度分布．相対湿度は (a) から (f) の順に 10,20,50,65,75 および 90%.