2022年度実施内容

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．

図1

(a)粉末X線回折試験と(b)全原子分子動力学計算の結果をふまえて作成した(c)Na型モンモリロナイトの水和エネルギーモデル

(a)は粉末XRD試験で得られた膨潤曲線を示したもので，横軸は相対湿度で縦軸はX線回折ピークから算出した層間距離を表す．(b)は全原子分子動力学(MD)計算で得られた水和モル数と層間距離の関係を示している．いずれもNa型モンモリロナイトに対する結果である．(c)は(a)と(b)の関係を利用し，化学ポテンシャルと相対湿度の関係を表す熱力学理論式を水和モル数で積分することで得た，水和エネルギーモデルである．ただし，(c)のグラフは，全水和エネルギーから線形項を差し引いた結果(非線形成分)をプロットしたもので，Naモンモリロナイトの特性はこの部分に反映されている．以上のように実験と計算で得られた膨潤特性を基に水和エネルギーを与えることで，本年度のシミュレーションでは，実在するの粘土の組織構造計算が実現されている．

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．いずれもの場合も吸水が起こり，粘土層間距離が拡がっている．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11〜12Å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12.5Å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．このことからも，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．

まとめ，課題

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．