

## モンモリロナイトの膨潤挙動に及ぼす層間対イオンの影響： 分子動力学シミュレーションによる支配因子の評価

四辻健治<sup>\*1,\*2</sup> 館幸男<sup>\*1</sup> 佐久間博<sup>\*3</sup> 河村雄行<sup>\*4</sup>

放射性廃棄物の処分システムにおいて、粘土鉱物を主体とするベントナイトの物理的・化学的挙動を予測するうえで、モンモリロナイトの膨潤現象を理解することは重要である。本論文では、モンモリロナイト層間の結晶膨潤挙動を支配する層間対イオンの特性因子について、分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーションによって調査した。5種類の単一イオン型モンモリロナイト (Na 型, K 型, Cs 型, Ca 型, Sr 型) の膨潤現象に関する分析試験の結果に MD 計算で得られた情報を統合することにより、モンモリロナイト層間への水分子吸着量は、層間対イオンの水和数に強く依存していることが確認された。また、層間における対イオンの水和数は、対イオンの水和自由エネルギー、体積および対イオンの分布状態により決まることが示された。さらに、層間対イオンの特性パラメータを仮想的に変動させた MD 計算の結果から、層間対イオンの水和自由エネルギーと電荷が影響因子として競合することにより、対イオンの分布状態が制御されることが明らかになった。これらの結果から得られた影響因子を含む経験式によって、層間対イオンの異なるモンモリロナイト層間の膨潤挙動を定量的に予測することが可能となる。

**Keywords:** モンモリロナイト, 膨潤, 層間対イオン, 水和, 底面間隔, 分子動力学計算

The understanding of the swelling phenomenon of montmorillonite is essential to predict the physical and chemical behavior of clay-based barriers in radioactive waste disposal systems. This study investigated the key factors controlling crystalline swelling behavior of montmorillonite with different interlayer counter-ions by molecular dynamics (MD) simulations. On the basis of the comparisons between MD simulated and experimental results, the water content in the interlayer in five homoionic (Na-, K-, Cs-, Ca- and Sr-) montmorillonite was strongly correlated to the hydration number of each counter-ion. The analyses for these results offer insights that the hydration number is controlled by the hydration free energy, the volume and the distribution of each interlayer counter-ion. The systematic MD simulations with virtually variable parameters clarified that the hydration free energy and the charge of interlayer counter-ions compete as influencing factors, and the control the formation rate of an outer-sphere complex of each counter-ion. The empirical relationships between these key factors will allow essential insights into predicting the swelling behavior of montmorillonite with different interlayer counter-ions.

**Keywords:** montmorillonite, swelling, interlayer counter-ion, hydration, basal spacing, molecular dynamics simulation

### 1 緒言

高レベル放射性廃棄物地層処分においては、緩衝材としてベントナイトが利用されることが検討されており、その特性として膨潤性や低透水性、化学的緩衝性などの放射性核種の移行を遅延する機能が期待されている[1,2]。このような機能は、おもにベントナイト中に主成分として含まれるモンモリロナイトによってもたらされる。2:1型・2八面体型の粘土鉱物に属するモンモリロナイトはパイロフィライトの派生的な鉱物であり、その基本構造は2枚のSiO<sub>4</sub>四面体シートと、Al イオンを中心に配位した構造の八面体シート1枚から成る単位構造 (粘土層) が積層した構造をもち、粘土層と粘土層の間に層間空隙を有する。モンモリロナイトの場合、おもに八面体シートのAl イオンがMg イオンに同形置換することによって負の層電荷を発現し、電気的中性を補償するため層間空隙にはNa イオン等の層間対イオン (本論文では、層間空隙に存在するイオンが層電

荷を補償するイオンのみであることを強調するため、層間陽イオンではなく、層間対イオン (interlayer counter-ion) と表記する) が存在する。このような層電荷を有するモンモリロナイトは、地下水との接触により層間対イオンが水和して層間空隙に水分子を吸着することで膨潤性を発現し、また層間対イオンの交換などによって化学的緩衝性を発現して、核種移行を遅延させるものと考えられる[3]。

このようなベントナイトあるいはモンモリロナイトの物理的および化学的特性について、これまでに国内外で多くの研究が実施されてきた。とくにモンモリロナイトの膨潤特性については、X線回折法 (X-Ray Diffraction, XRD) による底面間隔の相対湿度 (Relative Humidity, RH) 依存性の測定[4-8]、さらに重量分析法による水蒸気吸着量の相対湿度依存性の測定が行われてきた[9]。また、多様な時間・空間スケールを取り扱う地層処分の安全評価においては、原子・分子スケールの相互作用から、基本法則に従ってマクロスケールの物性を評価し、核種の移行特性を理解することが重要であると考えられる。そのため、種々の量子化学計算や分子シミュレーションなどの計算科学的手法を用いて、モンモリロナイトの膨潤挙動[9-11]、層間空隙中のイオンや水分子の拡散挙動[12,13]、さらにモンモリロナイトエッジ表面における核種吸着サイトの特性評価[14]などの解析が進められてきた。とくにモンモリロナイトの膨潤に伴う底面間隔や種々の熱力学量の計算では、計算資源・計算負荷を考慮して、比較的大規模計算が可能な古典分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法が主要な計算手段として用いられてきた[15-18]。こうした研究手法により、モンモリロナイト層間空隙の膨潤挙動については、層間対イオンの影響が顕著に現れ、層間対イオンの種類によって膨潤特性

Effect of different interlayer counter-ions on montmorillonite swelling: Key controlling factors evaluated by molecular dynamic simulations by Kenji YOTSUJI (yotsuji.kenji@jaea.go.jp), Yukio TACHI, Hiroshi SAKUMA and Katsuyuki KAWAMURA

\*1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

\*2 現所属：株式会社ヴィジブルインフォメーションセンター

Visible Information Center Inc.

〒319-1112 茨城県那珂郡東海村村松 440

\*3 国立研究開発法人物質・材料研究機構

National Institute for Materials Science (NIMS)

〒305-0047 茨城県つくば市並木 1-1

\*4 国立大学法人東京工業大学

Tokyo Institute of Technology

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(Received 28 January 2022; accepted 13 July 2022)

が大きく異なることが認識されてきた[4, 6, 7].

このような既往研究を踏まえつつ、我々の先行研究[9]では、5種類の単一イオン型モンモリロナイト (Na 型, K 型, Cs 型, Ca 型, Sr 型) を対象に、分析試験による水蒸気吸着量の実測データと MD 計算の結果を用いることで、全水蒸気吸着量を層間内への吸着量と層間外への吸着量とに分離し、相対湿度をパラメータとして評価した。さらに層間内への吸着量については、相対湿度の全領域に亘って、層間対イオンの水和数ときわめて高い相関関係をもつことを示し、膨潤挙動の層間対イオン種による相違は、対イオンの層間における水和数が主要な支配因子であることなどを明らかにした。

そこで本論文では、モンモリロナイト膨潤挙動の層間対イオン種による相違についてさらに詳細に理解するため、モンモリロナイト層間において層間対イオンの水和数がイオンの如何なる特性に支配されるのかを明らかにする。具体的には、これまでの先行研究[9]をもとに、モンモリロナイト層間の膨潤挙動の現状の理解を整理したうえで、膨潤挙動を支配すると考えられる層間対イオンの特性パラメータを仮想的に変動させた MD 計算を系統的に行うことによって、モンモリロナイト膨潤挙動の層間対イオンの種類による相違のメカニズムを明らかにする。

## 2 古典分子動力学法によるモンモリロナイト膨潤挙動の評価手法

### 2.1 MD シミュレーションの手法と評価体系

本研究で用いた古典 MD 計算は、ポテンシャル関数の調整パラメータをあらかじめ経験的に定め、古典力学に基づ

いた運動方程式を数値的に解く計算手法であり (量子力学に基づく第一原理計算と区別するため古典的と呼ぶ)、先行研究[9, 13]で報告した手法と同様である。MD 計算に用いたコードは、河村らにより開発された汎用 MD 計算コード MXDORTO をメインコードとする解析システムである[19]。原子間相互作用のポテンシャル関数は、分子内・分子間を区別しない全原子間を対象とした相互作用モデルであり、次式で示す 2 体および 3 体相互作用項からなるポテンシャル関数である[15, 20, 21]。

・ 2 体相互作用ポテンシャル :

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij}(r_{ij} - r_{3ij})^2] \quad (1)$$

・ 3 体相互作用ポテンシャル :

$$U_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ijk}) = -f_K \{ \cos[2(\theta_{ijk} - \theta_0)] - 1 \} \sqrt{k_1 k_2}, \quad k_1 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij} - r_m)] + 1}, \quad k_2 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{jk} - r_m)] + 1} \quad (2)$$

式(1)の右辺 1 項目は Coulomb 相互作用項であり、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $e$ は電気素量、 $q_i$ は粒子 $i$ の有効電荷の価数、 $r_{ij}$ は 2 つの粒子 $i, j$ 間の粒子間距離を表す。2 項目は van der Waals 相互作用 (分散力) 項であり、 $c_i$ は粒子 $i$ に伴う相互作用係

**Table 1** Potential parameters of montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell), water, and interlayer counter-ions used in MD simulations [9, 13].

Atom	$q$ [e]	$w$ [g mol $^{-1}$ ]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [(kcal mol $^{-1}$ ) $^{1/2}$ Å $^3$ ]
O(c)	-1.125417	16.00	1.868	0.151	27.4
Si	2.10	28.09	0.987	0.083	0.0
Al	1.95	26.98	1.089	0.088	0.0
Mg	1.52	24.305	1.137	0.101	2.0
H(c)	0.46	1.01	0.074	0.032	0.0
Na $^+$	1.00	22.99	1.314	0.115	8.0
K $^+$	1.00	39.10	1.546	0.115	14.0
Cs $^+$	1.00	132.90	1.884	0.130	22.0
Ca $^{2+}$	2.00	40.08	1.494	0.094	6.0
Sr $^{2+}$	2.00	87.62	1.625	0.097	11.0
O(w)	-0.92	16.00	1.728	0.1275	27.4
H(w)	0.46	1.01	0.035	0.044	0.0

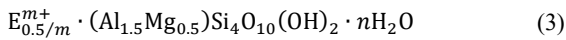
Two body terms for covalent bond							
Atom-atom	$D_1$ [kcal mol $^{-1}$ ]	$\beta_1$ [Å $^{-1}$ ]	$D_2$ [kcal mol $^{-1}$ ]	$\beta_2$ [Å $^{-1}$ ]	$D_3$ [kcal mol $^{-1}$ ]	$\beta_3$ [Å $^{-2}$ ]	$r_3$ [Å]
Si-O	49200.0	5.0	-3281.0	2.24	0.0	0.0	0.0
Al-O	36200.0	5.0	-1946.0	2.24	0.0	0.0	0.0
O(c)-H(c)	13711.0	7.4	-783.0	3.13	8.3	12.8	1.283
O(w)-H(w)	13711.0	7.4	-523.0	3.13	8.3	12.8	1.283

Three body terms for covalent bond				
Atom-atom-atom	$f_K$ [10 $^4$ kcal mol $^{-1}$ ]	$\theta_0$ [°]	$r_m$ [Å]	$g_r$ [Å $^{-1}$ ]
Si(c)-O(c)-Si(c)	8.78	120.0	1.77	16.8
H(w)-O(w)-H(w)	16.55	99.5	1.43	9.2

数である。3 項目は Born-Mayer 型の近接反発項であり、 $a$  は粒子の大きさを表すパラメータ、 $b$  はソフトネスパラメータ（剛体球の弾性を表すパラメータ）を表し、簡単のためにそれぞれ加減性を仮定して、2 つの粒子  $i, j$  についての足し合わせになっている。また  $f_0$  ( $=41.8605$  kJ/(nm mol), [20]) は単位を調整するための定数である。式(1)の 4 項目と 5 項目は共有結合の動径部分を表す項で、Morse 型ポテンシャルを一般化したものである。6 項目はガウス型のポテンシャル項であり、水分子を構成する原子に対してだけ適用され、個々の水分子の同一性を保証するために加えられた項である。なお各項に現れる係数  $D$  および  $\beta$  は、それぞれポテンシャル関数の深さおよび形状を決めるパラメータである。次に、式(2)は 3 粒子  $i, j, k$  間の 3 体力項であり、共有結合の角度部分を表している。ここで、 $\theta_{ijk}$  は粒子  $j$  を挟む 3 粒子  $i, j, k$  間の角度を表し、 $k_1, k_2$  はそれぞれ  $i$ - $j$  結合および  $j$ - $k$  結合の有効到達距離を決めるファクターである。また  $f_k, \theta_0, g_r$  および  $r_m$  は、モデルの調整パラメータである。式(1), (2)に現れる調整パラメータは、酸化物結晶や水・氷などの構造および物性を再現するように、化学結合論に基づき、MD 計算を用いて経験的に決めたものである[15, 21]。本解析で用いた調整パラメータの一覧を、Table 1 に示す。元素記号のあとに(c)は粘土層を構成する元素を表し、(w)は水分子を構成する元素を表すものとする。

MD 計算で用いたモンモリロナイトの分子モデルは、すべて八面体シートで同形置換しているものとし、一般に価数  $m$  の層間対イオンを  $E^{m+}$  として表記した E 型モンモリロナイトの場合、単位セル (unit cell) として次の組成式で表される構造モデルである。



なお、本解析で対象の 5 種類の単一イオン型モンモリロナイトはすべて、層電荷  $= 0.5$  e/(unit cell) とする。また  $n$  は、層間隙に含まれる水分子の量  $[n/(\text{unit cell})]$  である。例として、Na 型モンモリロナイトの場合に式(3)で表される単位セルの模式図 (2 セル分) を、Fig. 1 (a) に示す。ただし煩雑さを避けるため、無水状態を図示した。実際の計算に用いた体系 (シミュレーションセル) は、式(3)で表される構造を単位セルとして、240 セル ( $10 \times 12 \times 2$  セル) から構成され

たスーパーセルを用い、3 次元方向にそれぞれ周期的境界条件を設定した。例として、層間に 2 層の水分子層 ( $n=5.0$ ) を有する Na 型モンモリロナイトのシミュレーションセルを、Fig. 1 (b) に示す。ただし層間領域を見やすくするため、水分子は図示していない。ここで底面間隔 (basal spacing) とは、粘土層 (clay layer) の下側ベール面間の距離とし、底面間隔から粘土層の厚さを引いたものを層間幅 (interlayer spacing) と呼ぶこととする。なお、本解析で定義する粘土層の厚さとは、粘土層の一方のベール面上に存在する酸素原子の中心の平均位置と、もう一方のベール面上に存在する酸素原子の中心の平均位置との距離である。本解析で実施した MD 計算はすべて、標準状態 (298.15 K, 0.1 MPa) における等温・等圧の  $NTP$  アンサンブルで計算した。以上の解析条件の下で、層間内の水分子数を変化させ、それに伴って底面間隔や系のエンタルピーなどの物理量がどのように変化するかを MD 計算で評価した。シミュレーションで計算した物理量については、次節で説明する。

## 2.2 MD シミュレーションによるモンモリロナイト膨潤挙動の評価方法

MD シミュレーションによる計算結果に基づく、モンモリロナイトの膨潤挙動の評価手法[9]を説明するため、一例として Na 型モンモリロナイトの膨潤挙動を Fig. 2 に示す。横軸  $n$  は層間隙の含水量であり、層電荷 0.5 の Na 型の場合、層間の Na イオン 0.5 mol に対して水分子が  $n$  mol 存在する系を表す。Fig. 2 (a) の黒線は、底面間隔の変化、すなわち膨潤曲線を表している (スケールは左側の軸目盛)。Fig. 2 (a) の赤線は、次式で計算される水の浸入エンタルピー (immersion enthalpy)  $\Delta H(n)$  であり[22]、モンモリロナイト 1 mol 当たりの水分子との相互作用エンタルピーを表す (スケールは右側の軸目盛)。

$$\Delta H(n) = H_{\text{mix}}(n) - (H_{\text{dry}} + n \cdot H_{\text{water}}) \quad (4)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} U_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} U_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 + PV \quad (5)$$

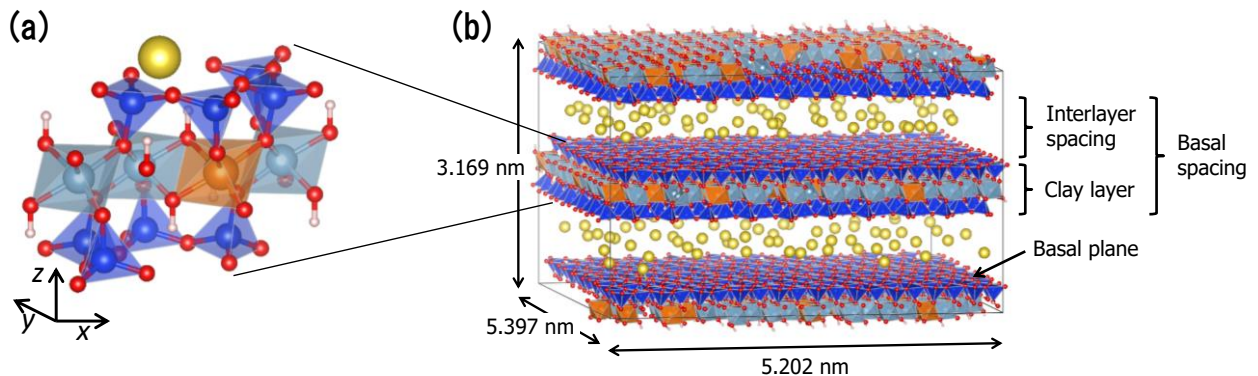


Fig. 1 (a) Schematic view of two unit cells for Na-montmorillonite. (b) Snapshot of the MD simulation supercell for the clay-water system: 2-layer hydrated Na-montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell). The color code of the atoms is red for oxygen, blue for silicon, blue gray for aluminum, orange for magnesium, pink for hydrogen, and yellow for sodium. These figures are modified from [9, 13].

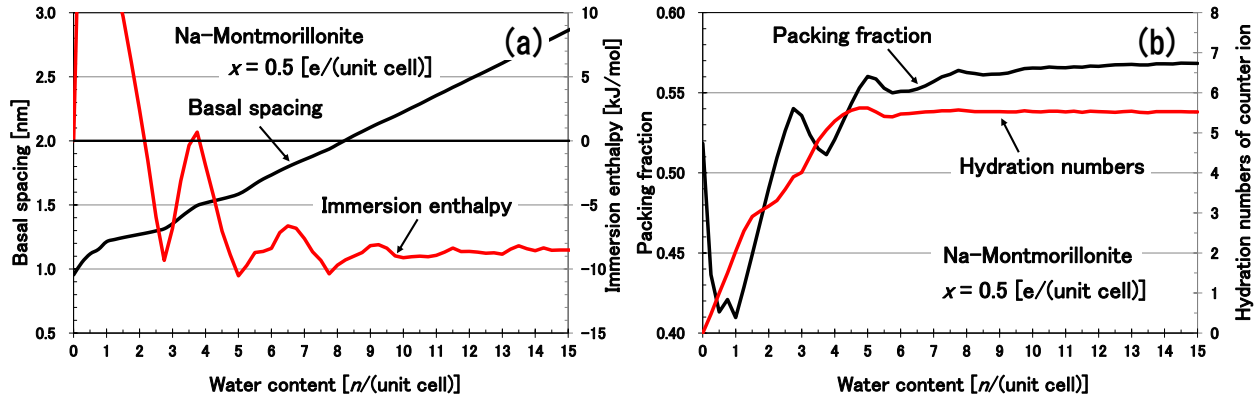


Fig. 2 Results of molecular dynamic simulations for Na-montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell). (a) Basal spacing (black line) and immersion enthalpy (red line) as a function of water content per unit cell. (b) The packing fraction of interlayer (black line) and hydration number of counter-ions (red line) calculated from the same MD simulations. The errors in the MD calculations are smaller than the line width. These figures are modified from [9, 13].

ここで式(5)の第 1 項および第 2 項は、式(1)および式(2)で定義した相互作用ポテンシャル項であり、また $m_i$ と $v_i$ は粒子 $i$ の質量および速さを表す。さらに $V$ は平衡後の系の体積、 $P$ は圧力である。Fig. 2 (b)の黒線は、層間間隙の充填率 (packing fraction)  $R$ であり、次式で評価される。

$$R = (N_{\text{water}} \cdot V_{\text{water}} + N_{\text{ion}} \cdot V_{\text{ion}} + 0.5 \cdot N_{\text{basal}_0} \cdot V_{\text{basal}_0}) / V_{\text{IL}} \quad (6)$$

ここで $V_{\text{IL}}$ は層間間隙の体積、すなわちシミュレーションセルにおけるベーサル面の面積に層間幅を乗じた量である。 $N_{\text{water}}$ は層間間隙内の水分子の個数、 $V_{\text{water}}$ は水分子の体積である。 $N_{\text{ion}}$ は層間間隙内の対イオンの個数、 $V_{\text{ion}}$ は対イオンの体積 (本解析では、イオンの結晶半径から算出する) である。また $N_{\text{basal}_0}$ は層間間隙の両側のベーサル面上に存在する酸素イオンの個数、 $V_{\text{basal}_0}$ は酸素イオンの体積である。なお水分子は球体で近似し、その有効半径は水分子の自己拡散に関する Stokes-Einstein の式から算出した 0.160 nm を採用した。また酸素イオンの半径は、Shannon の有効イオン半径[23]を採用した。Fig. 2 (b)の赤線は、対イオンの水和数 (hydration numbers) であり、対イオンを中心とした水分子の動径分布関数 (radial distribution function)  $\rho(r)$  をイオンの中心から第一極小値 $r_c$ まで積分して算出した (Fig. 3 参照)。なお、Fig. 2 に示した諸量の MD 計算による誤差は、すべての条件下で平均値に対して 0.2 %未満であるため図

示していない。

本論文では、先行研究[9]で報告した評価手法と計算結果をもとに、モンモリロナイト層間の膨潤挙動と層間対イオンの違いによる影響に関する現状の理解を整理したうえで、膨潤挙動を支配すると考えられる対イオンの特性パラメータを仮想的に変動させた系統的な MD 計算を、上記の手法を用いて新たに行うことにより、モンモリロナイト膨潤挙動の層間対イオンによる相違のメカニズムを考察する。

### 3 モンモリロナイト膨潤挙動と層間対イオンによる影響の現状の理解

本章では、先行研究[9]で報告した、5 種類の単一イオン型モンモリロナイト (Na 型、K 型、Cs 型、Ca 型、Sr 型) を対象とした MD 計算および、分析試験による底面間隔および水蒸気吸着量の相対湿度依存性に関する実測データに基づき、モンモリロナイトの膨潤挙動の概念モデルによる理解、層間間隙における対イオンの分布状態や水和数などを整理し、膨潤挙動を決定する対イオンの特性を抽出する。

#### 3.1 MD シミュレーションと概念モデルによるモンモリロナイト膨潤挙動の理解

2章に示した MD 計算による膨潤挙動の評価結果として、

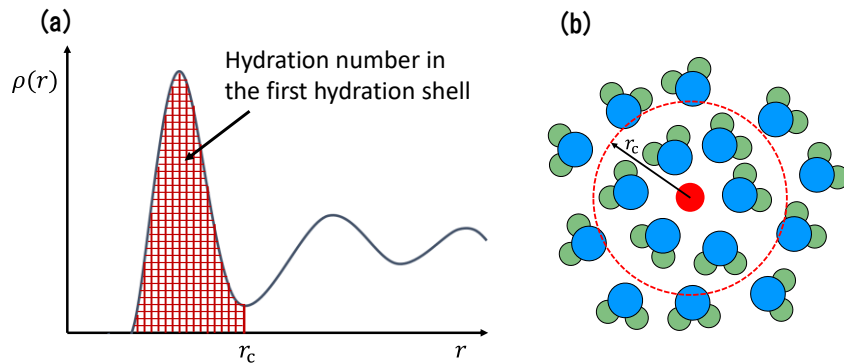


Fig. 3 (a) Schematic view of the radial distribution function of water molecules. The area of the shaded region represents the hydration number in the first hydration shell. (b) Snapshot of the counter-ion (circle filled in red) and its hydrated water molecules.



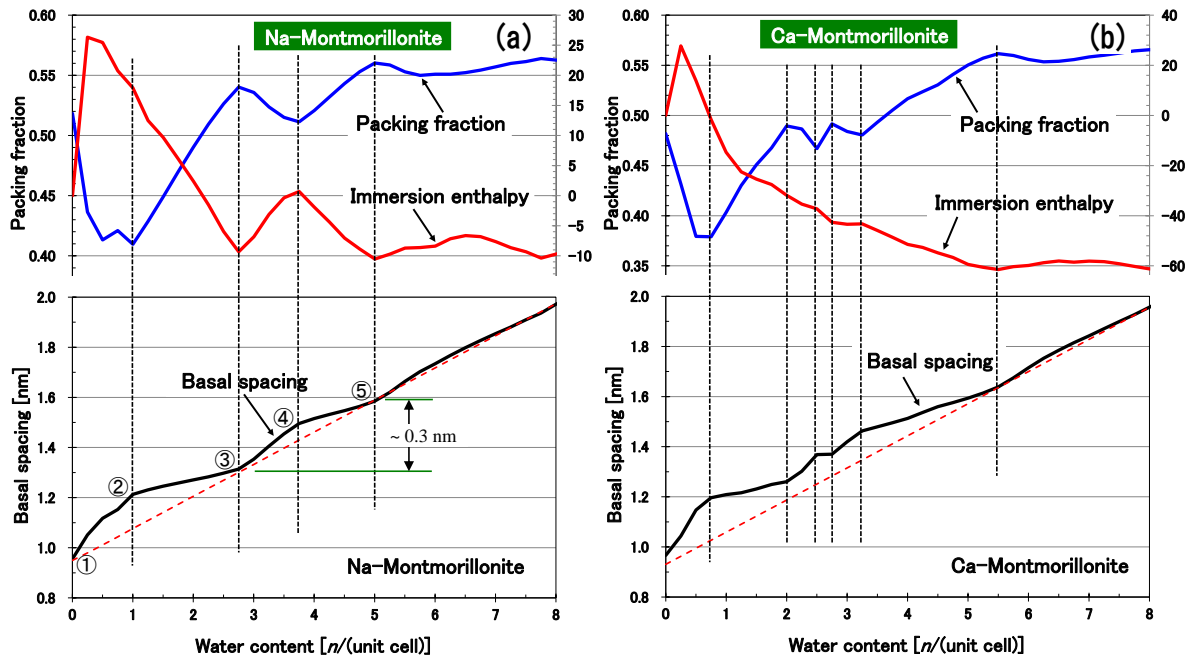


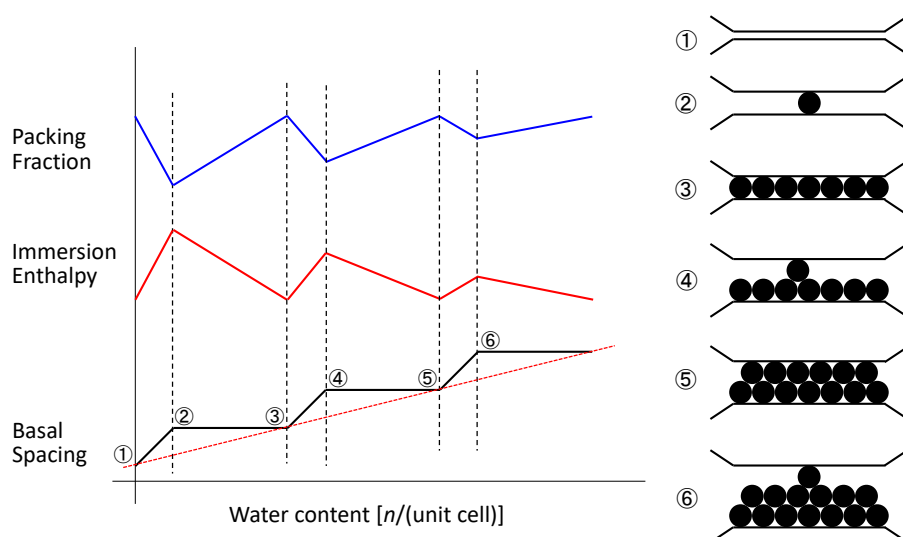
Fig. 4 Relationship between basal spacing (black line), immersion enthalpy (red line) and the packing fraction of interlayer (blue line) as a function of water content per unit cell for (a) Na-montmorillonite and (b) Ca-montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell). The red dashed line shows the relationship between the amount of water in bulk water and the volume it occupies. The data are taken from [9].

5 種類の異なる層間対イオンの条件で得られた底面間隔、浸入エンタルピーおよび層間間隙の充填率の間の関係を説明する。ここでは、5 種類のモンモリロナイトのうち、Na 型および Ca 型モンモリロナイトを例にして、それぞれの挙動を Fig. 4 に示した（その他の結果は、先行研究[9]を参照されたい）。Fig. 4 (a)が Na 型、Fig. 4 (b)が Ca 型である。ここでは底面間隔を黒線、浸入エンタルピーを赤線、充填率を青線でプロットした。それぞれの曲線は、ある特定の含水量の位置でそれらの挙動が変化していることが確認できるが、その含水量の値がほぼ一致していることから、これらの物理量の間には何らかの関係が存在することが示唆される。底面間隔と充填率の間には式(6)を通して明白な関数関係があるため、これらの挙動が変化する含水量の値が一致することはほぼ自明である。一方、浸入エンタルピーは式(4),(5)で定義しているが、仕事 ( $PV$ ) の項の寄与はほぼゼロであり、底面間隔との関係は自明ではない。これらの物理量の関係性については、この後で示す概念モデルを用いて、解明を試みる。Fig. 4 において、底面間隔の変動曲線の下側に赤の点線でプロットした直線は、バルク水における水の量とそれが占める体積との関係を表しており、その傾きは標準状態での水の密度（すなわち  $0.997 \text{ kg/dm}^3$ ）に相当する。したがって MD 計算で評価された層間水の密度は、結晶膨潤の過程でつねにバルク水の密度以下であり、特異的な凝集状態にはなっていないと考えられる。

結晶膨潤の過程で見られる底面間隔、浸入エンタルピーおよび層間間隙の充填率の間の関係 (Fig. 4) について理解を深めるため、Fig. 5 に示す簡単な概念モデルで考察する。右の図は、モンモリロナイト層間に水分子を充填していく様子を表す。煩雑さを避けるため、層間には剛体球でモデ

ル化した水分子だけを黒丸で明示し、対イオンやペーサル面上のイオンは点電荷とした。また水分子の両側の実線は粘土層と層間間隙との界面を表し、粘土層も剛体でモデル化する。左の図は、層間の含水量を変化させた際の底面間隔（黒線）、浸入エンタルピー（赤線）および充填率（青線）の変化の様子を重ねて示している。赤の点線は、Fig. 4 と同様にバルク水における水の量とそれが占める体積との関係を表す。左の図中に示した数字の位置に対応する層間の状態が、右の模式図である。最初の状態①では、層間に水分子は存在せず、両側のペーサル面が対イオンだけを挟んだ状態にある。その際、系の相互作用エネルギーが最安定になるように、両側のペーサル面は最近接状態となり、層間間隙の体積が最小となる意味で充填率は最大となる。状態②は、層間に水分子が 1 個仮想的に浸入した状態である。このとき、剛体間の立体斥力 (steric repulsion) により両側のペーサル面が離れて（静電エネルギーが増大して）エネルギー的に不安定になり、また層間には真空の領域が一举に増えて充填率が減少する。状態②から層間の水分子数を増やしていくと、層間幅は一定距離を保つので充填率が増加していき、充填率が極大（バルク水の密度に相当する状態）となる状態③に達する。その際、層間では対イオンやペーサル面への水和反応が進行するため、系はエネルギー的に安定化していく。状態③からさらに水分子を増やすと、状態②の場合と同様に立体斥力によって層間幅が一举に増大し、充填率が減少するとともに系のエネルギーが不安定化して、状態④に達する。その後同様の過程を繰り返すことで、状態⑤、状態⑥へと推移する。

Fig. 5 の概念モデルによる理解を踏まえて Fig. 4 を見ると、実際の MD 計算では剛体近似ではないこと、また層間



**Fig. 5 Conceptual model for understanding the behavior of the crystalline swelling.** The figures on the right show how water molecules are filled into the montmorillonite interlayer. The figure on the left shows the behavior of basal spacing (black line), immersion enthalpy (red line), and the packing fraction of interlayer (blue line) as a function of water content per unit cell. The red dashed line shows the relationship between the amount of water in bulk water and the volume it occupies. The state of the position of the numbers shown in the figure on the left corresponds to the schematic diagram on the right.

には水分子以外に対イオンやベークサル面上の酸素原子が有限サイズで存在することなどを考慮すれば、とくに Na 型では概念モデルがよく再現されていると言え、浸入エンタルピー、充填率および底面間隔の挙動が変化する含水量の値がほぼ一致する理由が理解できる。Fig. 4 (a)および Fig. 5 の状態②から状態③が 1 層水和状態に対応し、状態④から状態⑤が 2 層水和状態に対応する。また 1 層水和と 2 層水和の底面間隔の差は、ほぼ水分子の直径 (約 0.32 nm) に相当する (Fig. 4 (a)参照)。同じ 1 価イオンの K 型や Cs 型の場合も同様の傾向を示す。Fig. 4 (b)の Ca 型の場合は、概念モデルとの対応がそれほど鮮明ではなく、1 層水和状態から 2 層水和状態へ向かう過程で若干複雑な推移が確認できる。これは Fig. 5 の状態②から状態③へ向かう過程で、水和力が強い (水和自由エネルギーが高い) Ca イオンの場合、水分子が限界まで充填される前に層間を広げて水分子が立体配位する方がエネルギー的により安定であるためと考えられる。このことは、同じ含水量の条件で Na 型および Ca 型の場合に MD 計算で得られた水分子の密度分布を比較することにより確認できる。この傾向は、同じ 2 価イオンの Sr 型の場合も同様である。いずれにしても結晶膨潤に現れる底面間隔の階段状の変動は、基本的に水分子の粒子性に由来するものと言える。Fig. 4 の充填率の変動を見ると、層間対イオンの種類にほとんど依存せず、その最大値は 0.57 程度の値になっている。均一な 3 次元球体を結晶格子状に最密充填 (close-packing) した場合の充填率は  $\pi/(3\sqrt{2}) \approx 0.740$ 、全くランダムに配置したランダム最密充填 (random close-packing) の場合は約 0.637 [24]、さらに流動可能なランダム疎充填 (random loose-packing) の場合には約 0.555 [25] の値になることが知られている。実際の MD 計算では、層間には水分子のほかに対イオンやベークサル面上の酸素原子が存在するため、より複雑な状況ではあるが、流動可能なランダム疎充填における充填率の上限値 (バルク水の密度に相当) がほぼ再現されている。したがって、

層間水の密度が結晶膨潤の過程でつねにバルク水の密度以下であることは、充填率が幾何学的な限界値を超えていないという意味で、整合的な結果であると言える。

### 3.2 MD シミュレーションと分析試験の結果に基づく層間隙水の評価

ここでは、先行研究[9]の成果をもとに、MD 計算結果と、実測されたモンモリロナイト層間の底面間隔および水蒸気吸着量のデータを解析し、モンモリロナイト層間への水蒸気吸着量と層間対イオンの水和数について評価する。

分析試験により得られたモンモリロナイト層間の底面間隔は、相対湿度をパラメータとしてモンモリロナイト層間の底面間隔 $d(001)$ を測定したものであり[6, 7]、一方、水蒸気吸着量の相対湿度依存性は、先行研究[9]で報告した結果である (詳細については、文献[9]を参照されたい)。いずれも、クニミネ工業のクニピア F (山形県月布産 Na 型モンモリロナイト) を 5 種類の単一イオン型モンモリロナイト (Na 型, K 型, Cs 型, Ca 型, Sr 型) に精製した試料を用いて測定された結果である。底面間隔の相対湿度依存性を、Fig. 6 (a)に示す。例えば Na 型の場合、<25 %RH の領域でゼロ層水和状態 (約 10 Å)、40~70 %RH の領域で 1 層水和状態 (12~13 Å)、75~95 %RH の領域で 2 層水和状態 (14.8~15.6 Å) と変化する。また Cs 型の場合だと、測定した相対湿度のほぼすべての領域で底面間隔はほとんど変化せず (11.8~12.2 Å)、1 層水和状態に留まることが確認できる。一方、水蒸気吸着量の相対湿度依存性は、Fig. 6 (b)に示す。相対湿度に対する吸着量の傾きは、いずれのイオン型の場合も常に正であるが、イオン型によってその傾きは異なる。対イオン 1 mol 当たりの平均的な傾きを比較すると、Cs 型  $\approx 0.09$ 、K 型  $\approx 0.13$ 、Na 型  $\approx 0.26$ 、Ca 型  $\approx 0.42$ 、Sr 型  $\approx 0.45$  であり (単位はいずれも ((water-g/clay-g)/mol)/RH)、イオンの水和自由エネルギーの絶対値 (Cs < K < Na < Sr < Ca) との間に何らかの因果関係が存在することが推測できる。

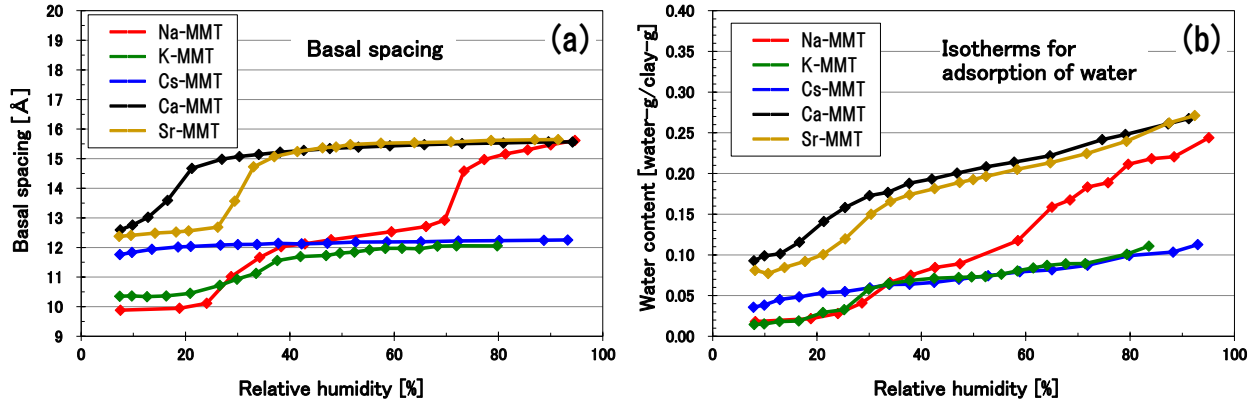


Fig. 6 Comparison of evolution of (a) basal spacing [6, 7] and (b) the amount of water vapor adsorption [9] for five homoionic montmorillonite (MMT) samples (Na-, K-, Cs-, Ca-, and Sr-MMT) as a function of relative humidity.

モンモリロナイト層間の膨潤挙動、すなわち底面間隔の変動は層間空隙への水分子吸着量に依存するが、Fig. 6 (b)に示された吸着量の変化は層間内だけに吸着した水蒸気量の変化ではなく、層間外（おもにモンモリロナイト積層体の表面）に吸着した水蒸気量の変化も含まれている。したがって層間内への吸着量の変化を知るには、吸着試験で得られた水蒸気吸着量を層間内への吸着量と層間外への吸着量とに分離する必要がある。そこで先行研究[9]では、MD計算を用いて得られた、層間内への水分子吸着量と底面間隔との関係を用いて、相対湿度をパラメータとした層間内への水分子吸着量を評価した。具体的には、MD計算から得られた底面間隔の層間含水量依存性が正しく評価されていることを仮定して、実測で得られた水蒸気吸着量を層間内への吸着量と層間外への吸着量に分離できると考えた。実測により得られた底面間隔と水蒸気吸着の相対湿度依存性から、水蒸気吸着量を横軸に取った底面間隔の変動を、Fig. 7に青のプロットで示した。ここでは、層電荷0.5のNa型（Fig. 7(a)）およびCs型（Fig. 7(b)）モンモリロナイトの場合を例示した。青色の各点は、測定した相対湿度ごとに異なるプロットが対応する。例えばFig. 7(a)中の赤点 $P_1$ は、Na型の相対湿度が65.01%の場合のプロットであり、このときの底面間隔は $Q_1$ (= 1.268 nm)、水蒸気吸着量の総量は $B_1$ (= 3.265/(unit cell))である。同様にFig. 7(b)中の赤

点 $P_2$ は、Cs型の相対湿度が92.96%の場合のプロットであり、このときの底面間隔は $Q_2$ (= 1.225 nm)、水蒸気吸着量の総量は $B_2$ (= 2.661/(unit cell))である。一方、図中の黒の実線は、MD計算で得られた層間含水量をパラメータとした底面間隔の変動を表す。したがってNa型の場合、全水蒸気吸着量のうち層間内への吸着量は $A_1$ (= 1.947/(unit cell))であり、層間外への吸着量は $B_1 - A_1$ (= 1.318/(unit cell))となる。Cs型の場合も同様にして層間内への吸着量 $A_2$ (= 0.744/(unit cell))と層間外への吸着量 $B_2 - A_2$ (= 1.917/(unit cell))に分離した。5種類のイオン型（Na型、K型、Cs型、Ca型、Sr型）について、それぞれの場合に測定したすべての相対湿度に対して層間内への吸着量と層間外への吸着量に分離した結果を、Fig. 8(a)（層間内への吸着量）およびFig. 8(b)（層間外への吸着量）に示す。

Fig. 8(a)を見ると、全吸着量の相対湿度依存性（Fig. 6(b)）の場合と同様に相対湿度とともに吸着量が単調増加する傾向などが確認できるが、相対湿度が100%に近づくときNa型以外のイオン型では層間吸着量が飽和する傾向が見られるなど、全吸着量を層間内と層間外とに分離することで明らかとなった現象も確認でき、対イオンの特性がより顕著に現れている。一方、層間外への吸着量（Fig. 8(b)）については、相対的に誤差が大きくなり、とくに相対湿度が低い領域においては定量的評価が困難であると言える。相対湿度

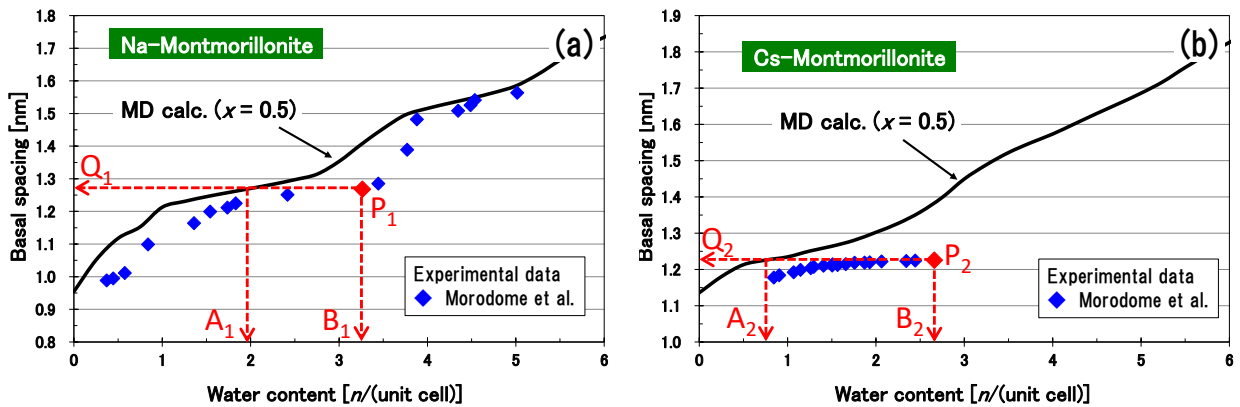


Fig. 7 Comparison of swelling curves between MD simulations and experimental results for Na-montmorillonite (a) and Cs-montmorillonite (b) with the layer charge of 0.5 e/(unit cell). When the relative humidity is  $P_1$  ( $P_2$ ), basal spacing is  $Q_1$  ( $Q_2$ ) and the total amount of water vapor adsorption is  $B_1$  ( $B_2$ ) from Fig.5, of which water content in the interlayer is  $A_1$  ( $A_2$ ) and water content outside the interlayer is  $B_1 - A_1$  ( $B_2 - A_2$ ). The data are taken from [9].

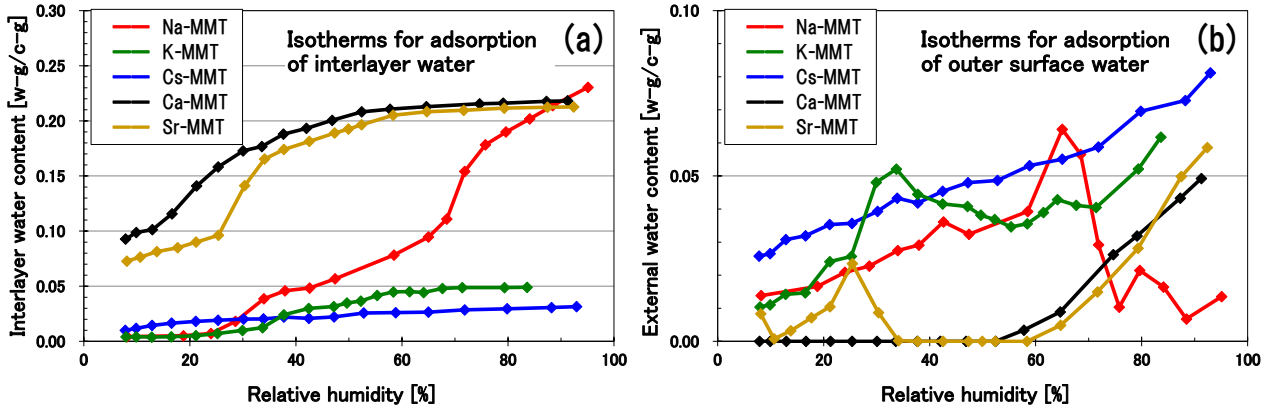


Fig. 8 Comparison of water content in the interlayer (a) and water content outside the interlayer (b) for five homoionic montmorillonite samples (Na-, K-, Cs-, Ca-, and Sr-MMT) as a function of relative humidity. These figures are modified from [9].

度をパラメータとした結晶膨潤の挙動 (Fig. 6 (a)参照) が層間内への水蒸気吸着量によっておもに支配されることは、Fig. 6 および Fig. 8 から明らかである。モンモリロナイト層間内における水分子の吸着サイトとしては、対イオンと層電荷への水和吸着、さらにベーサル面上の酸素原子との水素結合などが考えられる[26]。本 MD 計算で用いたモンモリロナイトのモデルは、八面体シートでのみ同形置換させた構造であり、八面体陽イオンのサイトで局所的に負に帯電しているものと仮定すると、対イオンの種類や位置が層電荷の分布に与える影響はほとんど現れないものと思われる。また、ベーサル面上の酸素原子との水素結合についても、対イオンの種類や位置がベーサル面の構造に与える影響はほとんど無視できると思われるため、水素結合への影響も無視できるものと仮定できる。したがって、対イオンの種類による層間内への水蒸気吸着量の差異は、対イオンへの直接的な水和吸着によるものと考えてのが妥当である。そこで、層間内への水蒸気吸着量が対イオンのどのような特性に支配されているのかを明らかにするため、相対湿度をパラメータとした層間内への吸着量および対イオンの水和数の変化を比較した。Na 型および Cs 型の場合を例として、Fig. 9 に図示した。イオン水和数の相対湿度依存性 (赤線) は、MD 計算で解析したイオン水和数の層間含水量依存性 (Fig. 2 (b)参照) と層間内への水蒸気吸着量の相対湿度依存性 (Fig. 8 (a)参照) から評価した。Fig. 9 を見ると、イオン水和数の変化に連動して層間内への水蒸気吸

着量に変化している様子が顕著に現れている。他のイオン型の場合も同様な結果が得られた。さらに、イオンの水和数と層間内への水蒸気吸着量の相関関係を評価するため、相対湿度が 7.5 %, 50 % および 95 % における両者の相関を調べた。各相対湿度の結果を、それぞれ Fig. 10 (a), (b) および (c) に示す。ただし、イオン種の影響を見るため、対イオン 1 mol 当たりの吸着量に換算した。相対湿度の全領域において、非常に高い相関関係が確認できる。これは、水和数が多い (水和力が強い) 特性の対イオンを有するモンモリロナイトほど層間内への吸着量も多くなる傾向があることを意味する。すなわち、層間内への水蒸気吸着量は層間領域での対イオンの水和特性に強い影響を受けていると言える。一方、層間外への吸着量に関しては、本解析の MD 計算ではモンモリロナイト外部表面における対イオンの水和数が評価できないため、相関分析ができない。しかしながら、相対湿度が十分高い条件ではバルク溶液に近い状態にあるものと推察して、各イオン型で最も高い相対湿度の状態における層間外への吸着量とバルク溶液中でのイオンの水和数との相関関係を図示したのが、Fig. 10 (d) である。外部表面における水分子の吸着サイトとしては、モンモリロナイト積層体の両端のベーサル面およびエッジ表面が考えられる。外部表面のベーサル面近傍には層間内と同じ種類の対イオンが存在し、ベーサル面への水分子吸着量は、層間内と同様に対イオンの水和特性に依存するものと考えられる。一方、エッジ表面の吸着サイトに関しては、いま

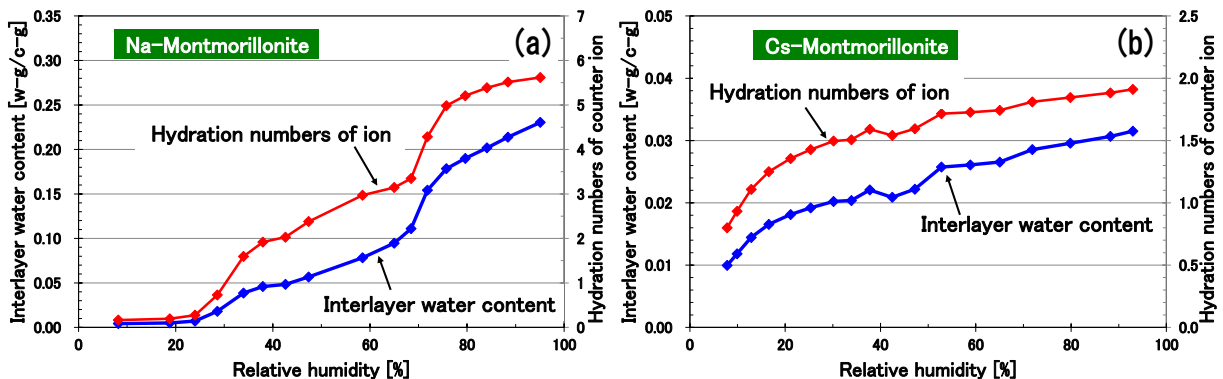
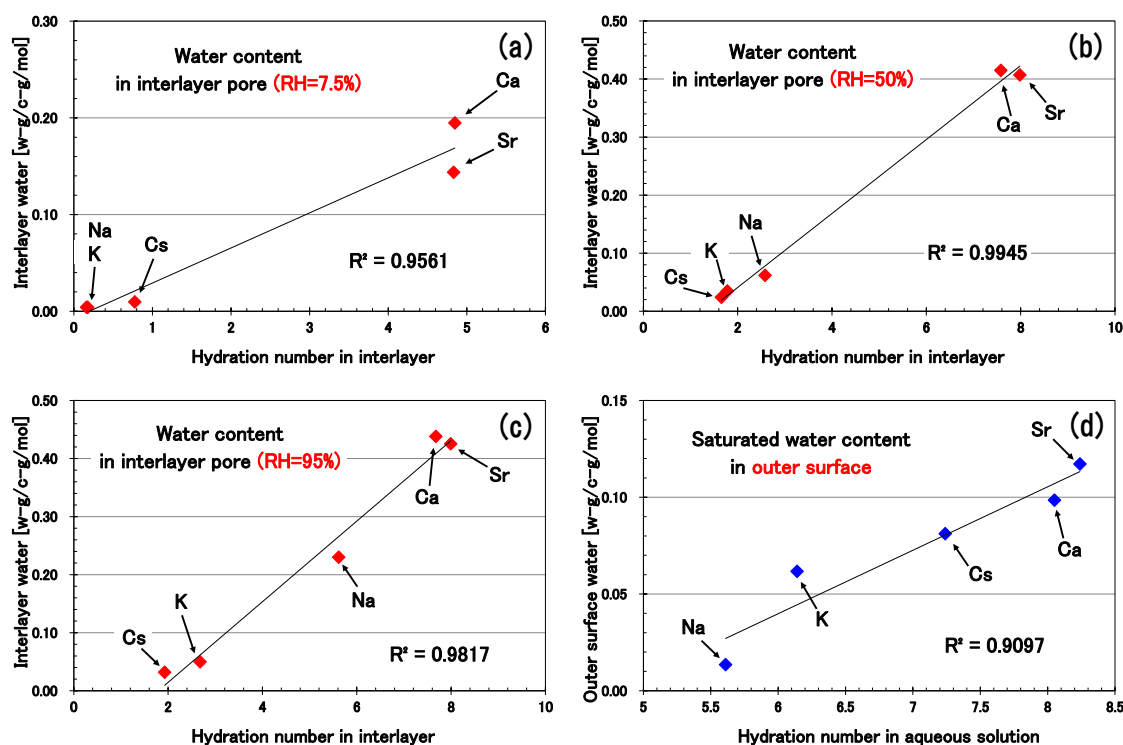


Fig. 9 Relative humidity dependence of the hydration number of counter-ions (red line) and water content in the interlayer (blue line) for Na-montmorillonite (a) and Cs-montmorillonite (b) as examples. The data are taken from [9].





**Fig. 10** Correlation analysis between interlayer water content and the hydration number of counter-ions under the conditions of (a) 7.5 %, (b) 50 % and (c) 95 % relative humidity, respectively. (d) Correlation analysis between water content outside the interlayer at high relative humidity and the hydration number of ions in the bulk aqueous solution. The water content was expressed as per mole of counter-ions. The linear line corresponding to the best fit ( $R^2$  is the coefficient of determination). The data are taken from [9].

だ不明な点も多く、本 MD 計算においても考慮していないため、面積比が小さいものと仮定し、その影響を無視した。

**Fig. 10 (d)**を見ると、層間内ほどではないが高い相関関係が確認でき、外部表面でも水蒸気吸着量はモンモリロナイト表面における対イオンの水和特性に支配されていると考えることができる。なおバルク溶液中におけるイオンの水和数は、電解質濃度を变化させてバルク中の MD 計算を実施し、無限希釈系に外挿して水和数を評価した。

### 3.3 層間対イオンの水和数と膨潤挙動を支配するイオンの特性因子

上記解析により、層間内への水蒸気吸着量は対イオンの層間内での水和特性に強く影響を受けていることがわかった。そこで次に、層間内でのイオン水和特性の要因を探るため、まずはバルク溶液中におけるイオン水和に寄与する

イオンの特性について考察した。バルク溶液におけるイオンの水和に寄与する因子として、まずイオンの水和自由エネルギーが考えられる。イオン水和数に関する文献（例えば、[27,28]）を見ると、X 線回折法や計算機シミュレーションなどに用いられる手法、また評価対象となる水和領域の定義などにより非常にばらつきがあり、水和自由エネルギーとの相関分析を実施する際、採用する文献値によって結果が大きく異なる可能性がある。そこでここでは、本 MD 計算で得られた水和数を用いることにする。その際水和数は、イオンを中心とした水分子の動径分布関数をイオンの中心から第一極小値まで積分して算出し、したがって水和領域の定義としては第一水和圏に相当するものである (**Fig. 3** 参照)。5 種類のイオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) について MD 計算で得られたバルク溶液中の水和数を、**Table 2** の列(4)に記載した。なお得られた水和数は、文献[27]の計

**Table 2** Ion characteristic data and hydration number of counter-ions calculated from MD simulations. The hydration free energy of ions are taken from [28]. The other data are the set values and calculated values in this MD simulations. For the contents of each item, refer to the text.

Species of counter ion	(1) Hydration free energy [kJ/mol]	(2) Ionic radius [Å]	(3) Ionic volume [ $\text{\AA}^3$ ]	(4) Hydration number in aqueous solution	(5) Prediction value from regression equation	(6) Relative error for prediction value	(7) Hydration number in interlayer ( $n=15$ )	(8) Rate of outer-sphere complex ( $n=15$ )	(9) Prediction value of hydration number in interlayer	(10) Relative error for prediction value
$\text{Na}^+$	-375	1.314	9.503	5.61	5.64	0.46%	5.52	0.959	5.57	0.93%
$\text{K}^+$	-304	1.546	15.478	6.14	6.10	0.64%	5.33	0.681	5.45	2.19%
$\text{Cs}^+$	-258	1.884	28.011	7.24	7.26	0.21%	4.92	0.226	4.77	2.98%
$\text{Ca}^{2+}$	-1515	1.494	13.968	8.05	8.06	0.11%	7.85	0.981	7.98	1.68%
$\text{Sr}^{2+}$	-1386	1.625	17.974	8.24	8.23	0.13%	8.19	0.999	8.22	0.42%

算機シミュレーションによる結果とも調和的である。水和自由エネルギーのデータは、文献[28]の値を用いた (Table 2 の列(1))。水和力 (水和自由エネルギー) が強いイオンほど水和数が多くなると思われるが、これら5種類のイオンについて水和自由エネルギーとバルク溶液中の水和数とを見比べると、単調な大小関係は成立していないことがわかる。そこで、比較的イオン半径が大きいCsイオンの水和数が大きいことを鑑みて、イオンの体積も水和数を決定する要因の一つと考えることにする。イオンの水和が、電荷と双極子との相互作用の効果だけでなく、本来水分子が存在していた領域に有限の体積を持ったイオンが現れることによってその領域から排除された水分子がイオンの周囲に配位する効果 (排除体積による効果) も考慮する必要があることを考えると、電荷-双極子間相互作用の指標としての水和自由エネルギーと、水分子の排除効果の指標としてのイオン体積とを、水和数を決定する因子と考えることは妥当であると思われる。実際、本MD計算で得られた水和数は、注目するイオンの周囲に存在する第一水和圏の水分子の個数をカウントしたものであり、双極子モーメントをもつ水分子の向きまで考慮した配位数にはなっていない。

以上の考察から、イオンの水和数は水和自由エネルギーとイオン体積に対してそれぞれ線形に増加するものと仮定して、イオン水和数を目的変数とする重回帰分析[29]を行った。イオン半径の値は、水和数が本MD計算で得られた値であることの一貫性を考慮して、MDポテンシャル関数の入力パラメータ (Table 1 参照) の一つである $a$ の値を採用した。イオン半径と、その値からイオンを球体として算出したイオン体積の値を、それぞれ Table 2 の列(2)および列(3)に記載した。水和自由エネルギー (Table 2 の列(1)) とイオン体積 (Table 2 の列(3)) を説明変数とする重回帰分析の結果、次式のような回帰式が得られた。

$$N_h^{BW} = -1.740 \times 10^{-3} \cdot \Delta G_h + 9.852 \times 10^{-2} \cdot V_{ion} + 4.047 \quad (7)$$

ここでパラメータ $\Delta G_h$ ,  $V_{ion}$ はそれぞれイオンの水和自由エネルギーおよびイオン体積であり、 $N_h^{BW}$ は回帰式から得られるイオン水和数の予測値である。また、 $\Delta G_h$ および $V_{ion}$ の係数は、それぞれ水和自由エネルギーおよびイオン体積の変化に対する感度 (水和数の変化率) を表している。Table

2 の列(1), (3)のデータを式(7)の回帰式に代入して得られたイオン水和数の予測値を、Table 2 の列(5)に記載した。MD計算で得られた水和数 (Table 2 の列(4)) と予測値との相対誤差を、Table 2 の列(6)に記載した。いずれのイオンの場合も相対誤差1%以内の精度であり、再現性は非常に良いことがわかる。実際、回帰式(7)の決定係数は $R^2 = 0.9995$ であり、データ数は少ないが、回帰の精度はきわめて高く、バルク溶液中のイオン水和数は水和自由エネルギーおよびイオン体積の2つの因子でほぼ説明できると言える。回帰式(7)の定数項4.047は、水和力がゼロの点粒子に配位した水分子数を意味する。X線回折による水の構造解析によると、水の構造は基本的に不規則な4配位構造[30]、常温における最近接分子数は4.4程度[31, 32]、等の知見が得られており、回帰式(7)の定数項はこれらの知見と整合的であると言える。

次に、モンモリロナイト層間内の対イオンの水和数を決める要因について考察する。結晶膨潤の進行過程では、対イオンの水和に寄与する要因を抽出するには不明確な要素が多く存在し困難である。そこで問題を単純化するため、層間内に十分な水が存在する状態での対イオンの水和数について検討する。層間内に含まれる水分子の量が $n = 15/(\text{unit cell})$ の状態においてMD計算で評価したイオン水和数を、Table 2 の列(7)に記載した。これを見ると、バルク溶液中のイオン水和数 (Table 2 の列(4)参照) とは傾向が異なることが確認できる。層間領域は2次元的に閉じ込められた領域であり、イオンの特性によってベール面近傍に分布しやすいもの (内圏錯体的イオン種) とそうでないもの (外圏錯体的イオン種) が存在して、内圏錯体的なイオン種の場合はバルク溶液中の水和数と顕著に異なってくるものと推察できる。例として、層間含水量が $n = 15/(\text{unit cell})$ の状態のNa型およびCs型モンモリロナイト層間における対イオンと水分子の密度分布を、Fig. 11 に示す。Na型の場合 (Fig. 11 (a))、ベール面とNaイオンのピーク分布の間に1層分の水分子の層が存在することが確認でき、Naイオンは2つの水分子層の間に分布した外圏錯体的な分布状態にある。一方Cs型の場合 (Fig. 11 (b))、Csイオンの分布のピークはベール面と水分子層の間に存在することが確認でき、典型的な内圏錯体的な分布状態にあると言える。

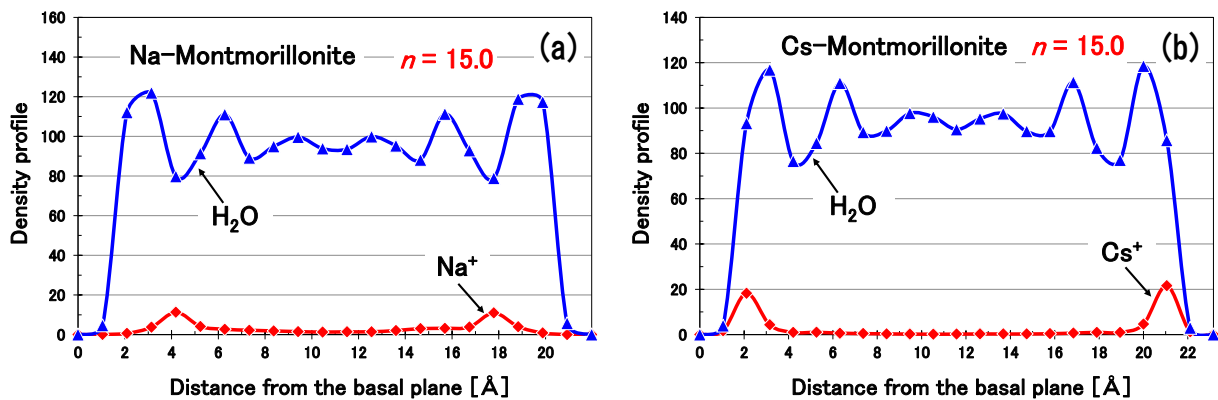


Fig. 11 Density profiles of water molecules (blue line) and counter-ions (red line) from MD simulations for (a) Na-montmorillonite and (b) Cs-montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell) in  $n = 15/(\text{unit cell})$  hydrated state of montmorillonite.

Na イオンのバルクでの水和数 (Table 2 の列(4)参照) が層間空隙においてもほとんど変化しない (Table 2 の列(7)参照) のに対して, Cs イオンの場合は水和数が顕著に変化しているのは, Cs イオンの内圏錯体の分布が影響しているためであると考えられる. そこで, 各イオンに固有の「外圏錯体率 (ratio of outer-sphere complex)」を定量化するため, 本解析では MD 計算で得られた対イオンと水分子の密度分布を用いた. すなわち, 向かい合う 2 つのベール面についてそれぞれ最近接の水分布のピーク位置を算出し, そのピーク間に存在する対イオンの個数をカウントして, 全イオン数に対するその割合を「外圏錯体率」と定義する. 層間含水量が  $n = 15/(\text{unit cell})$  の状態における各イオン型の外圏錯体率を, Table 2 の列(8)に記載した. 表から, Cs イオンの外圏錯体率は, 他のイオンに比べて顕著に低いことが定量的に確認できる. 一般に, 対イオンが内圏錯体的に分布している場合, 層電荷とイオンの電荷とが部分的に中性化してイオンの水和力 (水和自由エネルギー) が減少するとともに, ベール面上のイオン間に静電吸着することにより対イオンが周囲の水分子に及ぼす体積効果も減少すると考えられる. そこで本解析では, バルクにおけるイオン水和数の評価式である回帰式(7)の水和自由エネルギーおよびイオン体積の項に外圏錯体率が線形かつ同等に作用するものと仮定して, 層間中での対イオンの水和数  $N_h^{\text{II}}$  を次式で評価した.

$$N_h^{\text{II}} = (-1.740 \times 10^{-3} \cdot \Delta G_h + 9.852 \times 10^{-2} \cdot V_{\text{ion}}) R_0 + 4.047 \quad (8)$$

ここで  $R_0$  は, 外圏錯体率を表す. この評価式で算出された層間内での対イオンの水和数を Table 2 の列(9)に, また MD 計算で得られた水和数 (Table 2 の列(7)) と予測値 (Table 2 の列(9)) との相対誤差を Table 2 の列(10)に記載した. 本解析で定義した外圏錯体率は定量化の一つの候補であり, その妥当性については十分な検討が必要ではあるが, 層間内における対イオン水和数は高い精度で再現されていると言える. これらの考察により, モンモリロナイト層間内の対イオンの水和数を決める要因として, 対イオンの水和自由エネルギー, イオン体積および層間における外圏錯体率の 3 つが主要な決定因子であると推察される. またその結果として, モンモリロナイト層間の膨潤挙動もこれら 3 つの因子が支配しているものと考えられる.

#### 4 モンモリロナイト層間における対イオンの分布特性を決める要因

前章までの検討により, モンモリロナイトの結晶膨潤は層間内への水蒸気吸着量の挙動に支配され, 層間への吸着量は層間対イオンの水和数の変化に連動して振る舞うこと, さらに層間対イオンの水和数は, 対イオンの水和自由エネルギー, イオン体積および層間における外圏錯体率の 3 つが主要因子として整理できることなどが明らかになった. そこで本章では, 対イオン固有の特性である外圏錯体率が各イオン種の如何なる基本特性によって説明できるのかを検討するため, イオンの主要なパラメータを仮想的かつ系

統的に変化させて MD 計算を実施した.

##### 4.1 外圏錯体率を支配するイオン特性パラメータ

前章で見たように, 層間空隙において Na イオンは外圏錯体的な分布を示し, 一方 Cs イオンは典型的な内圏錯体的な分布を示す (Table 2 および Fig. 11 参照). MD 計算から得られたイオン種によるこれらの相違は, もちろん MD 計算で入力に使われた相互作用ポテンシャル・パラメータの違いに起因する. 同じ 1 価陽イオンを対イオンとして有する Na 型および Cs 型モンモリロナイトの場合, 異なるパラメータはイオン原子量, イオン半径 (ソフトネスパラメータを含む) および分散力パラメータの 3 つである (Table 1 参照). そこで, Na 型のポテンシャル・パラメータを基準として, Na イオンと Cs イオンの間で値の異なるパラメータのうち特定の 1 つのパラメータだけ Cs イオンの値に変化させたものとしてそれぞれケース設定し, その感度を評価した. 変化させるパラメータは, ①イオン原子量 (Ionic mass mod. ケース), ②イオン半径 (Ionic radius mod. ケース), および③分散力パラメータ (Dispersion force mod. ケース) の 3 ケースとする. 層電荷  $0.5 e/(\text{unit cell})$ , 標準状態 (298.15 K, 0.1 MPa) の NTP アンサンブルで計算した解析結果を, Fig. 12 に示す.

それぞれ層間含水量の関数として, (a)底面間隔, (b)浸入エンタルピー, (c)層間空隙の充填率, および(d)対イオンの水和数の変化を表す. すべてのパラメータを Na 型にしたケース (Na-Original) および Cs 型にしたケース (Cs-Original) は, それぞれ赤色のプロットおよび青色のプロットで表示した. すべての物理量で, Ionic radius mod. ケースは Cs 型モンモリロナイトの挙動をほぼ再現し, Ionic mass mod. ケースは Na 型の挙動を再現していることが確認できる. また Dispersion force mod. ケースの場合は, Ionic mass mod. ケースほどではないが, Na 型の挙動に近似していることがわかる. さらに, 各ケースの  $n = 7.5/(\text{unit cell})$  における層間内での対イオンおよび水分子の密度分布を, Fig. 13 に示す. Fig. 13(a) は, Ionic radius mod. ケース (実線) とポテンシャル・パラメータがすべて Cs 型のケース (点線) を比較した図であり, 対イオンおよび水分子の密度分布はほぼ重なる. 一方 Fig. 13(b) は, Dispersion force mod. ケース (実線) とポテンシャル・パラメータがすべて Na 型のケース (点線) を比較したものであり, 両者の分布形状は酷似している. なお, Ionic mass mod. ケースを Fig. 13(b) に図示すると, Na 型ケース (点線) にほぼ重なる. これらの結果から, 対イオンが同じ 1 価陽イオンである Na 型および Cs 型の場合, 対イオンと水分子の密度分布の違いは, イオン半径の相違に起因すると言える.

以上の議論により, 対イオンと水分子の密度分布, それを定量化した外圏錯体率を支配する主要因子としては, 対イオンの半径が候補の一つとして考えられることを確認したが, 外圏錯体率に与える対イオンの価数の影響についてはまだ明らかではない. そこで次に価数の異なる Cs 型と Ca 型を対象に, Cs 型のポテンシャル・パラメータを基準として, Ca 型と異なるパラメータを Ca 型のものに置き換えて, その感度を評価した. 変化させるパラメータに応じ

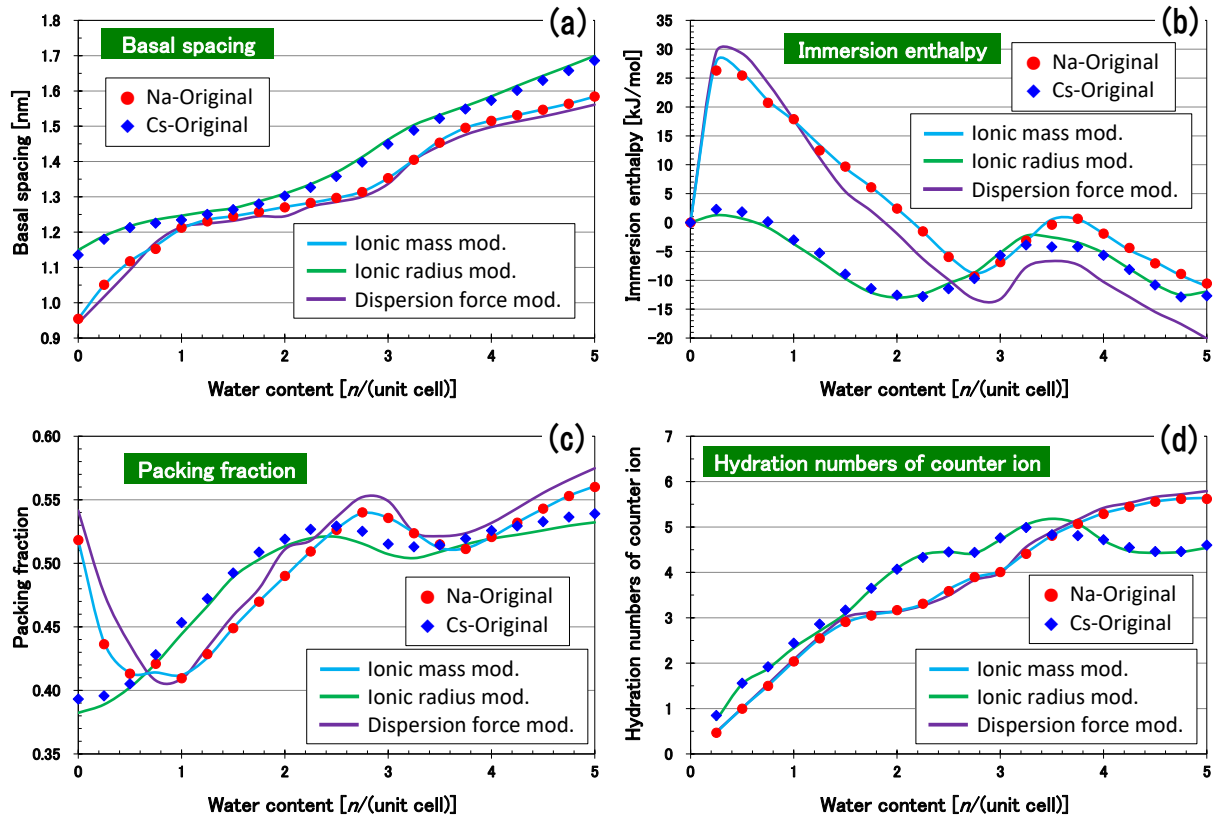


Fig. 12 MD calculation results of the case where the ionic atomic weight is changed to the value of Cs ion (Ionic mass mod.), the case where the ionic radius is changed to the value of Cs ion (Ionic radius mod.), and the case where the dispersion force parameter is changed to the value of Cs ion (Dispersion force mod.) based on the parameter value of Na-montmorillonite. (a) Basal spacing, (b) immersion enthalpy, (c) the packing fraction of interlayer, and (d) hydration number of counter-ions as a function of interlayer water content. The case where all parameters are Na-montmorillonite (Na-Original) and the case where all parameters are Cs-montmorillonite (Cs-Original) are shown by the red plot and the blue plot, respectively.

て、以下のように5種類のケース設定をした：①イオン原子量 (Ionic mass mod. ケース)，②分散力パラメータ (Dispersion force mod. ケース)，③イオン半径 (Ionic radius mod. ケース)，④イオン電荷 (Ionic charge mod. ケース)，⑤イオン電荷および半径 (Charge & radius mod. ケース)。層電荷  $0.5 e/(\text{unit cell})$ ，標準状態 (298.15 K, 0.1 MPa) のNTPアンサンブルで計算した解析結果を，Fig. 14 に示す。計算した物理量は，(a)底面間隔，(b)浸入エンタルピー，(c)層間間隙の充填率，および(d)対イオン水和数の層間含水量依存性

である。Na型とCs型の対比において得られた解析結果から予想されるように，Ionic mass mod. ケースおよび Dispersion force mod. ケースはすべてのパラメータをCs型に設定したCs-Originalにほぼ重なることが確認されたため，ここでは図示していない。Fig. 14 (a)および(c)からわかるように，イオン半径とイオン電荷をそれぞれ単独で変化させたケースではCs-Originalと明らかに異なる挙動を示すもののCa-Originalとも整合しない。イオン電荷と半径を同時に変化させることではじめてCa-Originalの挙動をほぼ再現

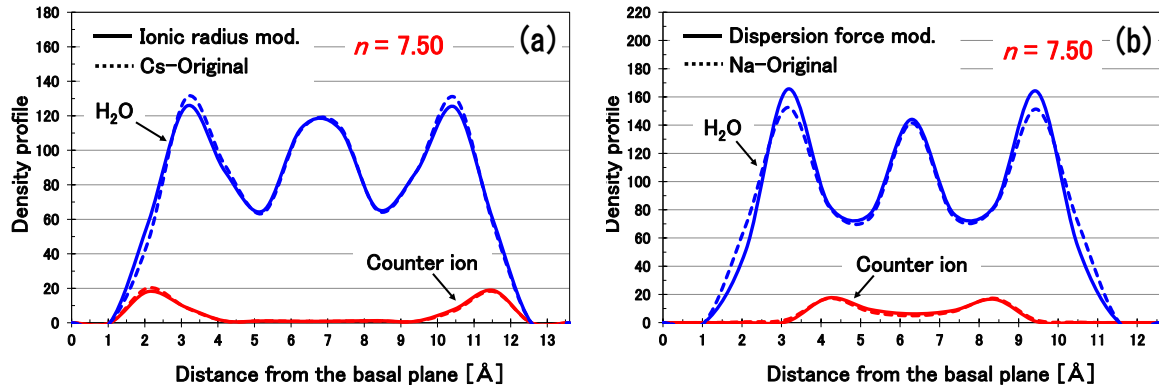


Fig. 13 Density profiles of water molecules (blue line) and counter-ions (red line) from MD simulations for montmorillonite with the layer charge of  $0.5 e/(\text{unit cell})$  in  $n = 7.5/(\text{unit cell})$  hydrated state. (a) Comparison of Ionic radius mod. case (solid line) and Cs-Original case (dashed line), and (b) comparison of Dispersion force mod. case (solid line) and Na-Original case (dashed line). Ionic mass mod. case is not shown because it almost overlaps with the dashed line in Fig. (b).



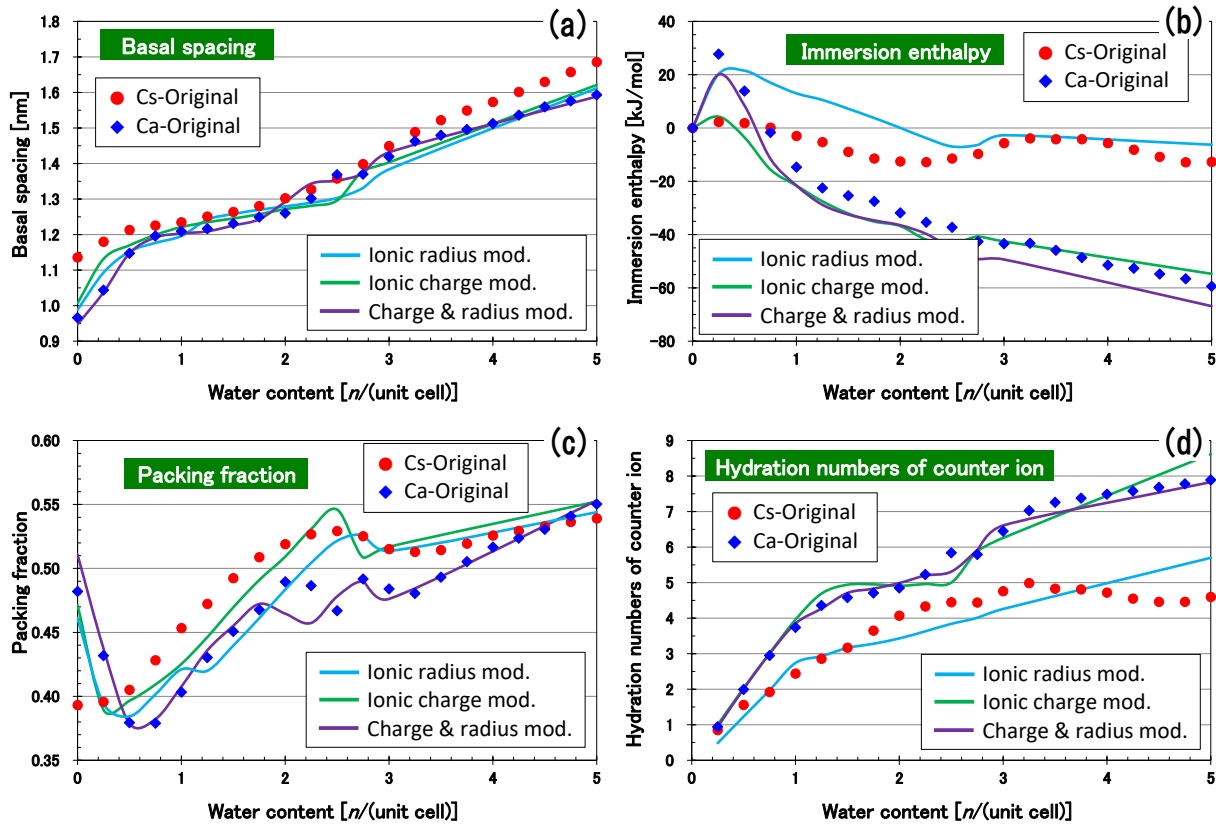


Fig. 14 MD calculation results of the case where the ionic radius is changed to the value of Ca ion (Ionic radius mod.), the case where the ionic charge is changed to the value of Ca ion (Ionic charge mod.), and the case where both ionic charge and radius are changed to the values of Ca ion (Charge & radius mod.) based on the parameter value of Cs-montmorillonite. (a) Basal spacing, (b) immersion enthalpy, (c) the packing fraction of interlayer, and (d) hydration number of counter-ions as a function of interlayer water content. The case where all parameters are Cs-montmorillonite (Cs-Original) and the case where all parameters are Ca-montmorillonite (Ca-Original) are shown by the red plot and the blue plot, respectively.

することが確認できる。また Fig. 14 (b)の浸入エンタルピーは、エネルギーを評価する際の精度の問題もあり、Charge & radius mod. ケースによる Ca-Original の再現性は十分とは言えないが、Ionic radius mod. ケースや Ionic charge mod. ケースに比べると、Ca-Original の挙動をよく再現していると言える。また Fig. 14 (d)の対イオン水和数では、イオン電荷を変化させるだけで Ca-Original の挙動をほぼ再現することがわかる。

さらに確認のため、 $n = 7.5/(\text{unit cell})$ における層間内での対イオンおよび水分子の密度分布を、Fig. 15 に示した。Fig. 15 (a)は Ionic radius mod. ケース（実線）とポテンシャル・パラメータがすべて Ca 型に設定した Ca-Original ケース（点線）との比較、また Fig. 15 (b)は Ionic charge mod. ケース（実線）と Ca-Original ケース（点線）との比較である。イオン半径だけを Ca 型に変えたケースも、イオン電荷だけを Ca 型に変えたケースも、いずれも Ca-Original ケースのイオン分布の特徴をよく再現していると言えるが、有意な不整合も確認できる。とくに Ionic radius mod. ケースでは、対イオンがペーサル面近傍まで非局在化して分布する傾向が見られる。一方 Fig. 15 (c)は、Charge & radius mod. ケース（実線）と Ca-Original ケース（点線）を比較したものであり、両者の分布形状はほぼ一致していることが確認できる。また Fig. 15 (d)は、Dispersion force mod. ケース（実線）とポテン

シャル・パラメータがすべて Cs 型のケース（点線）を比較したものであり、両者の分布形状は酷似している。なお、Ionic mass mod. ケースを Fig. 15 (d)に図示すると、Cs 型ケース（点線）にほぼ重なる。以上の解析結果により、対イオンが単原子イオンの場合、結晶膨潤の挙動・層間における水分子の吸着特性・系の熱力学的安定性、さらに対イオンと水分子の層間での密度分布を特徴付ける外圏錯体率は、対イオンの価数と半径が主要因子であると推論することができる。

## 4.2 対イオンの水和自由エネルギーと外圏錯体率の関係

4.1 節で議論したように、外圏錯体率を支配する主要因子は対イオンの価数と半径であると推察されるが、これら 2 つのパラメータはイオンの水和自由エネルギーの主要因子でもある。したがって、外圏錯体率は、対イオンの水和自由エネルギーという 1 つのパラメータによって支配されている可能性が考えられる。すなわち、たとえ対イオンの価数と半径が異なる条件でも対イオンの水和自由エネルギーが等しければ、外圏錯体率も等しくなる可能性がある。そこで初めに、対イオンの水和自由エネルギーと外圏錯体率との関係について検討した。

イオンの水和自由エネルギーの最もシンプルな評価モデルとしては、イオンの Born エネルギー： $\mu = (qe)^2/$

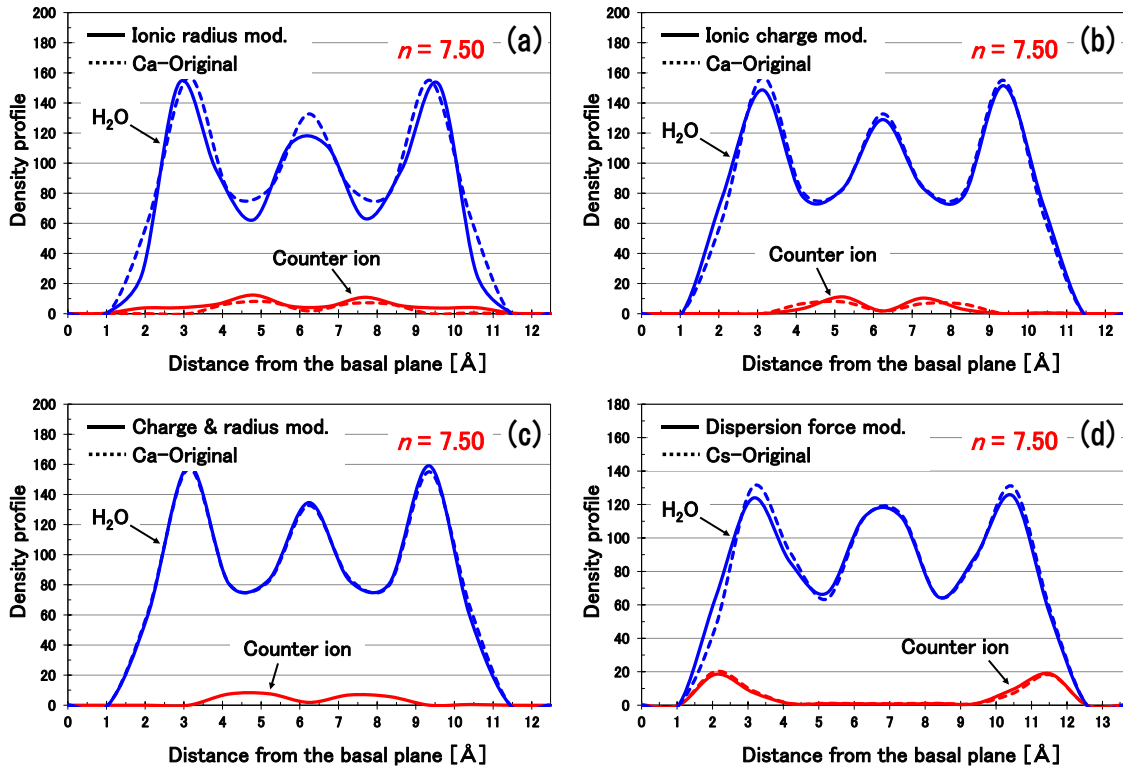


Fig. 15 Density profiles of water molecules (blue line) and counter-ions (red line) from MD simulations for montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell) in  $n = 7.5$ /(unit cell) hydrated state. (a) Comparison of Ionic radius mod. case (solid line) and Ca-Original case (dashed line), (b) comparison of Ionic charge mod. case (solid line) and Ca-Original case (dashed line), (c) comparison of Charge & radius mod. case (solid line) and Ca-Original case (dashed line), and (d) comparison of Dispersion force mod. case (solid line) and Cs-Original case (dashed line). Ionic mass mod. case is not shown because it almost overlaps with the dashed line in Fig. (d).

$(8\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$ を用いた評価式が知られている[33]. ここで $q$ はイオンの価数,  $e$ は電気素量,  $\epsilon_0$ は真空の誘電率,  $\epsilon_r$ は溶媒の比誘電率,  $r$ はイオンの結晶半径を表す. Born エネルギーは, 比誘電率が $\epsilon_r$ の媒質中に半径 $r$ ・電荷 $qe$ のイオンが孤立して存在する場合に, 周囲の媒質中に蓄えられる電場のエネルギーを古典電磁気学にしたがって評価した物理量である. このエネルギーはイオン半径が有限ならば正の値を取り, 系が不安定な状態にあることを表すが, 真空中での Born エネルギーを基準にとる (すなわちゼロにシフトする) と媒質中での Born エネルギーは一般に負の値となり, 真空中に比べて系が安定な状態であることを示す. 媒質が水

の場合, このシフトされた Born エネルギーを水和自由エネルギーと見なすのが Born モデルである. 当然, 実測される水和自由エネルギーが古典的な静電エネルギーだけの寄与で評価できるわけではないが, イオンの水和自由エネルギーは Born エネルギーと高い相関をもつと考えられる. それを確認するため, 文献[28]のデータを用いて, 単原子イオンに対し $q^2/r$ を計算して水和自由エネルギーとの関係を Fig. 16 (a)にプロットした. すべて単原子イオンであるが, 2 価の陰イオンから 3 価の陽イオンまで非常に広範囲のイオンに対して高い相関関係 (決定係数:  $R^2 = 0.969$ ) が存在することが確認できる. とくに本解析の対象である

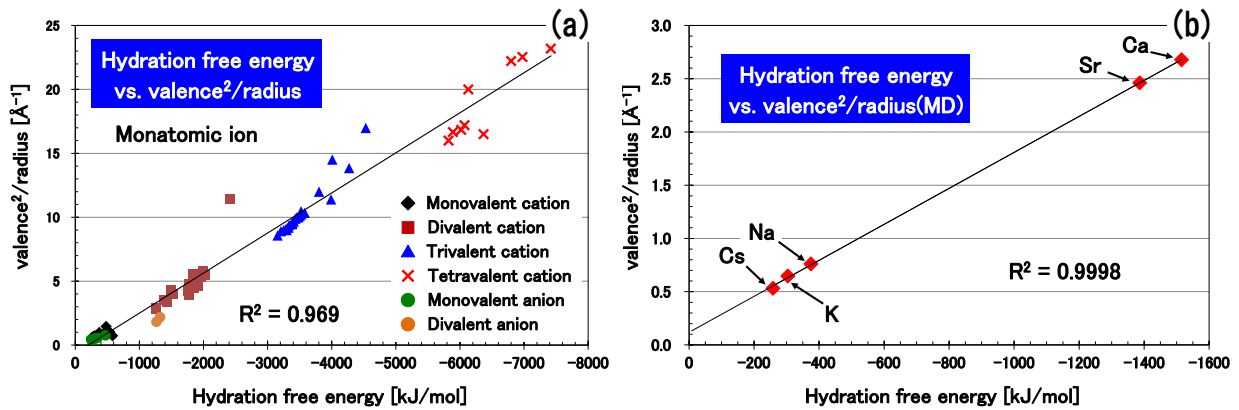


Fig. 16 Correlation analysis between  $(\text{charge}^2 / \text{radius})$  and hydration free energy of various ions. (a) Monatomic ion data described in [28], and (b) five types of ions targeted in this study (ionic charge and radius are input values for this MD calculation).

5種類のイオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) を, **Fig. 16 (b)** にプロットした. ただしこの図では, MD 計算の入力値として採用したパラメータ $a$ の値 (**Table 1** 参照) をイオン半径として用いた. この図から, 各イオンに対する $q^2/r$ と水和自由エネルギーとの間にほぼ完全な相関 (決定係数:  $R^2 = 0.9998$ ) が確認できるため,  $q^2/r$ と水和自由エネルギー $\Delta G_h$ との間に次のような関数関係が存在するものと仮定する. ただし, イオン半径 $r$ の単位は Å, 水和自由エネルギー $\Delta G_h$ の単位は kJ/mol とする.

$$\Delta G_h = -591.65 \cdot (q^2/r) + 69.712 \quad (9)$$

ここで仮に, 対イオンと水分子の密度分布, すなわち外圏錯体率が対イオンの水和自由エネルギー $\Delta G_h$ だけに支配されると仮定すると, 対イオンの電荷と半径が種々に異なったとしても式(9)によって $\Delta G_h$ が同じ値ならば, 同じ外圏錯体率が得られるものと考えられる. そこで,  $\Delta G_h$ が既知イオンと同じ値であるが仮想的な電荷と半径をもつ対イオンを設定し, MD 計算を実施した. 具体的には, **Table 3** に示すような解析ケースを設定した. Gh-Cs-1 は対イオンの $\Delta G_h$ が Cs イオンと同じ値だが, 電荷を Cs イオンより小さな値に設定したケース, Gh-Cs-2 は対イオンの $\Delta G_h$ が Cs イオンと同じ値だが, 電荷を Cs イオンより大きな値に設定したケース, Gh-Na は対イオンの $\Delta G_h$ が Na イオンと同じ値だが, 電荷を Na イオンより大きな値に設定したケース, および Gh-Ca は対イオンの $\Delta G_h$ が Ca イオンと同じ値だが, 電荷を Ca イオンより大きな値に設定したケースである. なお, 各解析ケースにおけるパラメータ $a$ は,  $\Delta G_h$ と設定した $q$ の値から式(9)を用いて算出したイオン半径 $r$ である. ただし, MD 計算に必要なその他のパラメータはすべて, Na 型の入力値と同じ値に設定した. またイオンの弾性を表すパラメータ $b$ は, Na イオンのパラメータ $a, b$ に基づいて, 比 $a/b$ が Na イオンのものと同じになるように設定した. また層電荷は, これまでの MD 計算との一貫性をもたせるため  $0.5 e(\text{unit cell})$ とし, 対イオンの電荷に応じて, 層間における対イオンの個数を調整した.

これまでと同様に, 標準状態 (298.15 K, 0.1 MPa) の NTP アンサンブルで計算した解析結果を, **Fig. 17** に示す. **Fig. 17 (a)**は, 解析ケース Gh-Cs-1 (実線) とすべてのパラメータを Cs 型にした Cs-Original ケース (点線) との比較, また **Fig. 17 (b)**は Gh-Cs-2 ケース (実線) と Cs-Original ケース (点線) とを比較したものである. いずれの場合も, 予想に反して明らかに異なる対イオンの密度分布を示している. Cs 型モンモリロナイトの特徴である内圏錯体的な対イ

オン分布に対して, Gh-Cs-1 ケースおよび Gh-Cs-2 ケースでは, 水分子の密度分布のピーク位置から判断して, いずれも外圏錯体的な対イオン分布であることが確認できる. Gh-Cs-1 ケースの場合, 水和自由エネルギーは Cs-Original ケースと同じ値であるが, 対イオンの電荷が小さいために静電相互作用の影響で対イオン分布のピーク位置がベールサル面からより離れて分布したと考えられる. 一方 Gh-Cs-2 ケースの場合は, 対イオンの電荷が Cs-Original ケースより大きいため, 同様に考えると対イオン分布のピーク位置は Cs-Original ケースよりもベールサル面の方に接近すると思われるが, 対イオンの半径が Cs-Original ケースより大きいためにはサイズ効果の影響で対イオン分布のピーク位置がベールサル面からより離れて分布したと考えられる. **Fig. 17 (c)**は, Gh-Na ケース (実線) とすべてのパラメータを Na 型にした Na-Original ケース (点線) との比較であるが, 水和自由エネルギーは同じであるにもかかわらず, やはり対イオン分布は一致しない. Cs 型の場合と同様に考えると, 対イオンの電荷が Na-Original ケースより大きいためには静電相互作用の影響で対イオン分布のピーク位置が Na-Original ケースよりもベールサル面の方に接近したと思われる. Gh-Na ケースで設定した対イオン半径から考えて, 対イオン分布のピーク位置はさらにベールサル面に接近していた可能性もあり得る. **Fig. 17 (d)**は, Gh-Ca ケース (実線) とすべてのパラメータを Ca 型にした Ca-Original ケース (点線) との比較である. これまでのケースと同様に考察すると, Gh-Ca ケースでは対イオンの電荷が Ca-Original ケースより大きいためには対イオン分布が Ca-Original ケースよりもベールサル面に接近すると思われるが, これはベールサル面から 3 Å 付近に Ca-Original ケースにはないピークが確認できることから整合的な結果であると言える.

以上の結果を総括すると, モンモリロナイト層間隙中の対イオンの密度分布, またそれから得られる外圏錯体率は, 対イオンの電荷と半径を主要因子として支配されるが, 必ずしも対イオンの水和自由エネルギーのみで決まるわけではなく, 対イオンの電荷の影響も考慮する必要がある. **Fig. 17** で確認したように, 対イオンのサイズが十分小さい場合, 水和自由エネルギーが同じなら, 電荷が大きくなるにしたがって層電荷との静電相互作用の影響により, 対イオンはベールサル面に接近した密度分布をとる. 一方, 対イオンの電荷を一定にした条件で水和自由エネルギーを変化させる場合を考えると, はじめ水和自由エネルギーが比較的小さな状態ならば, ベールサル面と水分子の間で内圏錯体的に配位することによって, 水和数が減少し水和によるエ

**Table 3** Calculation cases for different interlayer counter-ions with virtually variable parameters (ionic charge and radius). The hydration free energy of ions are taken from [28]. The other data are the set values in this MD simulations.

Calculation case	Charge of counter ion [e]	Potential parameter $a$ [Å]	Potential parameter $b$ [Å]	Hydration free energy [kJ/mol]	Note
Gh-Cs-1	0.8	1.155	0.101	-258	Same as $\Delta G_h(\text{Cs}^+)$
Gh-Cs-2	1.2	2.600	0.228	-258	Same as $\Delta G_h(\text{Cs}^+)$
Gh-Na	1.5	2.993	0.262	-375	Same as $\Delta G_h(\text{Na}^+)$
Gh-Ca	2.5	2.333	0.204	-1515	Same as $\Delta G_h(\text{Ca}^{2+})$

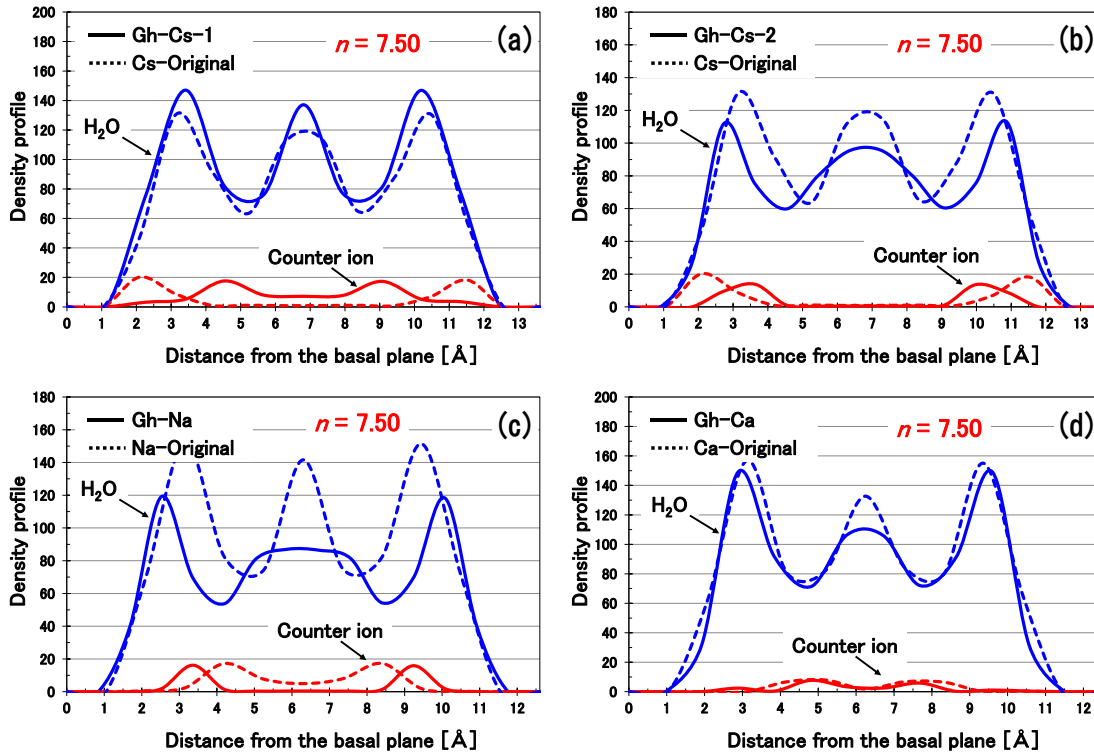


Fig. 17 Density profiles of water molecules (blue line) and counter-ions (red line) from MD simulations for montmorillonite with the layer charge of 0.5 e/(unit cell) in  $n = 7.5$ /(unit cell) hydrated state. (a) Comparison of Gh-Cs-1 case (solid line) and Cs-Original case (dashed line), (b) comparison of Gh-Cs-2 case (solid line) and Cs-Original case (dashed line), (c) comparison of Gh-Na case (solid line) and Na-Original case (dashed line), and (d) comparison of Gh-Ca case (solid line) and Ca-Original case (dashed line). Ionic mass mod. case is not shown because it almost overlaps with the dashed line in Fig. (d).

エネルギー安定化への寄与が低下したとしても、層電荷との静電相互作用によるエネルギー安定化への寄与が上回り、安定した配位をとると思われる。その後、対イオンの水和自由エネルギーの絶対値を上昇させていくと、対イオンはより水和数が多い水和状態の方がエネルギー安定化への寄与が上昇するため、層電荷との静電相互作用によるエネルギー安定化への寄与がたとえ低下したとしても、対イオンは外圏錯体的配位をとる傾向が高まると考えられる。この推察を確認するため、対イオンの電荷を一定値 (1.0  $e$ ) に設定し、水和自由エネルギーを系統的に変化させた解析ケース (Table 4) で MD 計算を実施した。解析条件はこれまでと同様、標準状態 (298.15 K, 0.1 MPa) の  $NTP$  アンサンブルで計算した。G=244 ケース、G=313 ケースおよび G=381 ケースは、それぞれ Cs 型、K 型および Na 型モンモリロナイトの条件設定と同じである。G=326 ケースは、Cs 型の条件設定のうち対イオン半径を Ca 型に変更したものである。また G=350 および G=400 ケースは、水和自由エネルギーがそれぞれ -350 および -400 kJ/mol になるように式(9)からイオン半径を算出して設定した解析ケースである。ただし、各解析ケースにおけるパラメータ  $a$  は、式(9)に従うイオン半径  $r$  として設定している。Table 4 の右端に記載した外圏錯体率を見ると、対イオンの水和自由エネルギーの絶対値が上昇するにしたがって外圏錯体率も上昇していることが確認できる。なお、ここでの外圏錯体率は、計算時間の効率化のため、層間含水量が  $n = 7.5$ /(unit cell) の状態における結果を示した。外圏錯体率は、水和自由エネルギーの上昇

とともに 1 に漸近するため単純な線形関係ではないが、明らかに強い相関関係が存在することがわかる。

最後に、対イオンの特性値をパラメータとする外圏錯体率の評価値を得るため、対イオンの電荷と水和自由エネルギーを説明変数とする多変量解析を実施した。いまの場合、目的変数が 0 から 1 の間の数値になるため、ロジスティック回帰分析[29]を用いるのが適当である。解析に用いるデータは、Table 5 に示すように、対イオンの電荷と水和自由エネルギーを系統的に変化させて式(9)からイオン半径を算出し (表中のパラメータ  $a$ )、7 ケースの計算条件を設定した MD 計算を実施して得られた。層間含水量が  $n = 7.5$ /(unit cell) の状態において得られた外圏錯体率を、Table 5 の右端に記載した。解析の結果、次式のようなロジスティック回帰式が得られた。

$$R_0 = \{1 + \exp(11.458 \cdot q + 2.732 \times 10^{-2} \cdot \Delta G_h - 3.696)\}^{-1} \quad (10)$$

ここでパラメータ  $q$  および  $\Delta G_h$  は、それぞれ対イオンの価数および水和自由エネルギーであり、 $R_0$  は回帰式から得られる外圏錯体率の予測値である。また、 $q$  および  $\Delta G_h$  の係数は、それぞれ対イオンの価数および水和自由エネルギーの変化に対する外圏錯体率の感度を表しており、これら係数の符号から、上記解析結果との整合性が確認できる。

Table 5 の各解析ケースに対して得られた外圏錯体率の MD 計算値と式(10)で計算した予測値を、Table 5 の第 5 列と第 6 列にそれぞれ記載した。ロジスティック回帰式(10)



**Table 4** Calculation case set by fixing the charge and changing the hydration free energy of the counter-ions. The hydration free energy of ions are values calculated from the equation (9). The ratio of outer sphere complex obtained by MD calculation are shown in this table.

Calculation case	Charge of counter ion [e]	Potential parameter $a$ [Å]	Potential parameter $b$ [Å]	Hydration free energy [kJ/mol]	Ratio of outer-sphere complex ( $n=7.5$ )
G=244	1.0	1.884	0.130	-244	0.188
G=313	1.0	1.546	0.115	-313	0.735
G=326	1.0	1.494	0.094	-326	0.777
G=350	1.0	1.410	0.123	-350	0.894
G=381	1.0	1.314	0.115	-381	0.948
G=400	1.0	1.260	0.110	-400	0.956

の決定係数として、残差二乗和を測定値の分散で割ったものを 1 から引いた値で定義すると  $R^2 = 0.989$  となり、対イオンの電荷の上昇とともに外圏錯体率が減少し、また水和自由エネルギーの絶対値の上昇とともに外圏錯体率が増加するといった定性的傾向は、よく再現されていると言える。定量的再現性については十分であるとは言えないが、その理由として考えられることは、Table 5 の解析ケースにおけるイオン半径のばらつきが評価に影響を与えている可能性があること、層間含水量が  $n=7.5$  (unit cell) の状態で外圏錯体率を評価したため、層間含水量に対する外圏錯体率の値の変化が十分収束していない可能性があること、また水和自由エネルギーの評価式(9)に関する不確かさの影響などが挙げられる。

以上のように改善すべき課題はあるが、モンモリロナイト層間における対イオンの外圏錯体率について、それを支配するイオンの特性因子として対イオンの価数および水和自由エネルギーの 2 つのパラメータを特定できたと考えられる。ところで 3.3 節では、モンモリロナイト層間内の対イオンの水和数を決める要因として、対イオンの水和自由エネルギー、イオン体積および層間における外圏錯体率の 3 つが主要因子であると推定し、また 4.1 節では、外圏錯体率を支配する主要因子として対イオンの価数と半径であるとして評価した。対イオンを特徴づける 4 つのパラメータ、イオンの電荷・半径・水和自由エネルギー・体積はもちろんすべてが独立なわけではなく、本論文では式(9)の関係を仮定しており、またイオン半径と体積には明確な関係があるため、独立なパラメータは 2 つである。したがって、より本質的な 2 つのパラメータを選択する自由度が残されるが、必ずしもイオンの電荷と半径を基本パラメータと考え

る必要はなく、対イオンの水和自由エネルギーと体積の 2 つを基本パラメータと考えても差し支えない。ちなみに、対イオンの水和自由エネルギーと体積を説明変数として外圏錯体率を評価した場合、ロジスティック回帰分析の結果は次式となり、この場合の決定係数は  $R^2 = 0.997$  となる。

$$R_0 = \{1 + \exp(1.080 \times 10^{-2} \cdot \Delta G_h + 0.1047 \cdot V_{\text{ion}} + 0.5125)\}^{-1} \quad (11)$$

ただし回帰分析に用いたデータは、Table 5 に示した解析ケースから得られたデータと同じものである。なお、 $\Delta G_h$  および  $V_{\text{ion}}$  の係数は、それぞれ水和自由エネルギーおよびイオン体積の変化に対する外圏錯体率の感度を表す。対イオンの水和自由エネルギーと体積をより本質的なパラメータと考える根拠は、以下の点にある。すなわち、層間対イオンが本研究で対象としたような単純な球状イオンではなく、分子・錯体などの複雑な形状をとる場合を考えると、対イオンの有効半径や有効電荷が明確に定義できない可能性が起り得る。また、層間に浸入する液体として例えばエタノールなどの水以外の溶媒が層間を飽和したときに、どのような膨潤挙動を示すかを予測する場合には、対イオンの溶媒和エネルギーが基本的な情報になり得る。このように考察対象の一般化を考慮すると、観測可能でかつ定義が比較的容易と思われる、層間対イオンの「溶媒和自由エネルギー」および「体積」を基本パラメータとして選択することは、より有効でかつ妥当であると考えられる。

本研究では、モンモリロナイトの層電荷を  $0.5 e/(\text{unit cell})$  とし、また設定温度を  $298.15 \text{ K}$  として解析してきたが、層電荷や温度を変化させた際に対イオン種の違いが膨潤挙動に及ぼす影響について、同様の評価・解析を進めることは今後の課題である。

**Table 5** Calculation case set to perform logistic regression analysis of outer-sphere complex ratio using counter-ion charge and hydration free energy as explanatory variables. The hydration free energy of ions are values calculated from the equation (9). The ratio of outer sphere complex obtained by MD calculation and the predicted value obtained by its regression analysis are shown in this table.

Calculation case	Charge of counter ion [e]	Potential parameter $a$ [Å]	Hydration free energy [kJ/mol]	Ratio of outer-sphere complex ( $n=7.5$ )	Prediction value of outer-sphere complex ratio
G=50	0.6	1.779	-50	0.096	0.140
G=100	0.6	1.255	-100	0.425	0.390
G=150	0.8	1.723	-150	0.212	0.202
G=200	0.8	1.404	-200	0.561	0.499
G=350	1.0	1.410	-350	0.894	0.858
G=400	1.0	1.260	-400	0.956	0.960
G=500	1.2	1.495	-500	0.966	0.974

## 5 結言

モンモリロナイトの結晶膨潤挙動に及ぼす層間対イオンの影響が、イオンのどのような特性に起因しているのかを理解するため、古典分子動力学 (MD) シミュレーションによる調査を行った。古典 MD 計算による解析結果と XRD 分析および水蒸気吸着試験の測定データとを用いた評価から、異なる層間対イオンをもつモンモリロナイト層間内への水蒸気吸着量は、層間対イオンの水和数に連動して変化することが確認された。さらに層間内でのイオンの水和数は、バルク溶液中での水和数と層間におけるイオンの外圏錯体率に支配されることを確認した。またバルク溶液中でのイオンの水和数は、水和自由エネルギーとイオン体積が影響因子であることが、回帰分析により確認された。以上のことから、モンモリロナイト層間の膨潤挙動は、対イオンの層間内での水和力に支配され、水和力是对イオンの水和数として具現化されること、さらに層間での水和数は対イオンの水和自由エネルギー、イオン体積および外圏錯体率により決まることが示された。

さらに、層間におけるイオンの外圏錯体率を支配するイオンの特性を調べるため、層間内で外圏錯体の分布をとる対イオンと内圏錯体の分布をとる対イオンの特性に着目して、MD 計算による解析を実施した。具体的には、Na 型および Cs 型モンモリロナイトの層間間隙を対象に標準状態の NTP アンサンブルで MD 計算を実施し、層間含水量に対する底面間隔および各種物性値を評価した。その際、Na 型の相互作用ポテンシャル・パラメータを基準とした上で、Na イオンと Cs イオンの間で値の異なるパラメータのうち特定の 1 つのパラメータだけ Cs イオンの値に変化させたものとしてそれぞれケース設定し、その感度を評価した。変化させたパラメータは、イオン原子量、イオン半径および分散力パラメータの 3 種類である。さらに、Cs 型の相互作用ポテンシャル・パラメータを基準として、イオン原子量、イオン半径、イオンの価数および分散力パラメータの 4 つのパラメータをそれぞれ Ca 型のものに变化させて解析を実施した。その結果、対イオンの電荷と半径が同じであれば、他のイオン・パラメータの値に関係なく、ほぼ同じ対イオン分布を現出すること、すなわち外圏錯体率がほぼ一致することが確認された。さらに外圏錯体率は、対イオンの電荷と半径から算出される水和自由エネルギーのみで支配されるわけではなく、水和自由エネルギーと独立したパラメータとして対イオン電荷にも影響を受けることがわかった。外圏錯体率を支配する独立な 2 つのパラメータとしては必ずしも対イオンの電荷と半径の組合せを採用する必要はなく、対イオンを特徴づける電荷・半径・水和自由エネルギー・体積などの電荷と半径が関係する特性パラメータのうち独立な任意の組合せを採用することができる。本研究では独立な 2 つのパラメータとして水和自由エネルギーと体積を採用することを提案した。したがって、モンモリロナイト層間における対イオンの水和自由エネルギーと体積が与えられれば外圏錯体率が推定でき、さらにイオンの水和数が予測できることになる。その結果、層間対イオンに関するこれら最低限の情報により、モンモリロナイ

ト層間の膨潤挙動が定量的に予測できるものと考えられる。

本研究に関連する粘土鉱物の水和や水の構造、また膨潤挙動に関しては、既に様々な観点からの解説記事が存在する (例えば、文献[34-37]などを参照されたい)。とくに Cs 型スメクタイトなどに特徴的な層間間隙における内圏錯体的対イオン分布についても、対イオン半径、水和自由エネルギー、層電荷の量・位置などの観点から議論されている[37-39]。本論文の結果は、基本的に既往文献と矛盾するものではなく、古典 MD 計算を用いて現象の再現性を確認していると見ることができる。その上で本論文では、MD 計算の利点を活かし、Cs イオンのような内圏錯体の分布をとる対イオンがどのような半径や電荷の特性をもつのかを、仮想的なイオン・パラメータを設定してシミュレーションを実施し、統計精度の課題は残るものの、ある程度定量的と言える結果が得られた。さらに、層間内での対イオンの分布状態を、「外圏錯体率」という新たな指標を定義することによって定量化し、回帰分析などの手法を用いて、イオンの特性パラメータとの関係性について評価した。これらの点において、既往文献にはない新たな知見が本研究により得られたものと考えられる。

## 謝辞

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「平成 25～29 年度 地層処分技術調査等事業 (処分システム評価確証技術開発)」および「平成 30～令和 3 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (JPJ007597) (ニアフィールドシステム評価確証技術開発)」の成果の一部である。

## 参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性; 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ, 分冊 3; 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023, 核燃料サイクル開発機構 (1999).
- [2] NEA: Engineered barrier systems and the safety of deep geological repositories, State-of-the-art Report. OECD-NEA (2003).
- [3] 佐藤努: 粘土の特性と利用. 粘土科学 **41**, pp.26-33 (2001).
- [4] Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R.: Effects of Layer Charge, Charge Location, and Energy Change on Expansion Properties of Dioctahedral Smectites. *Clays Clay Miner.* **40**, pp.103-113 (1992).
- [5] Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plancion, A., Sakharov, B. A., Drits, V.A.: New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 001 reflections. *Chem. Mater.* **17**, pp.3499-3512 (2005).
- [6] Morodome, S., Kawamura, K.: Swelling Behavior of Na- and Ca-montmorillonite up to 150°C by *In Situ* X-ray

- Diffraction Experiments. *Clays Clay Miner.* **57**, pp.150-160 (2009).
- [7] Morodome, S., Kawamura, K.: *In Situ* X-ray Diffraction Study of the Swelling of Montmorillonite as Affected by Exchangeable Cations and Temperature. *Clays Clay Miner.* **59**, pp.165-175 (2011).
- [8] Holmboe, M., Wold, S., Jonsson, M.: Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling. *J. Contam. Hydrol.* **128**, pp.19-32 (2012).
- [9] Yotsuji, K., Tachi, Y., Sakuma, H., Kawamura, K.: Effect of interlayer cations on montmorillonite swelling: Comparison between molecular dynamic simulations and experiments. *Appl. Clay Sci.* **204**, 106034 (2021).
- [10] Young, D.A., Smith, D.E.: Simulations of clay mineral swelling and hydration: Dependence upon interlayer ion size and charge. *J. Phys. Chem. B* **104**, pp.9163-9170 (2000).
- [11] Teich-McGoldrick, S.L., Greathouse, J.A., Jové-Colón, C.F., Cygan, R.T.: Swelling properties of montmorillonite and beidellite clay minerals from molecular simulation: Comparison of temperature, interlayer cation, and charge location effects. *J. Phys. Chem. C* **119**, pp.20880-20891 (2015).
- [12] Holmboe, M., Bourg, I.C.: Molecular Dynamics Simulations of Water and Sodium Diffusion in Smectite Interlayer Nanopores as a Function of Pore Size and Temperature. *J. Phys. Chem. C* **118**, pp.1001-1013 (2014).
- [13] 四辻健治, 舘幸男, 河村雄行, 有馬立身, 佐久間博: 分子動力学法によるモンモリロナイト層間中の水とイオンの物性評価: 拡散モデルへの反映. 粘土科学 **58**, pp.8-25 (2019).
- [14] Sakuma, H., Tachi, Y., Yotsuji, K., Suehara, S., Arima, T., Fujii, N., Kawamura, K., Honda, A.: Stability of Montmorillonite Edge Faces Studied Using First-Principles Calculations. *Clays Clay Miner.* **65**, pp.252-272 (2017).
- [15] 河村雄行: 鉱物-水系の分子シミュレーション. 地球化学 **42**, pp.115-132 (2008).
- [16] Bourg, I. C., Sposito, G.: Connecting the Molecular Scale to the Continuum Scale for Diffusion Processes in Smectite-Rich Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* **44**, pp.2085-2091 (2010).
- [17] Greathouse, J. A., Hart, D. B., Bowers, G. M., Kirkpatrick, R. J., Cygan, R. T.: Molecular Simulation of Structure and Diffusion at Smectite-Water Interfaces: Using Expanded Clay Interlayers as Model Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **119**, pp.17126-17136 (2015).
- [18] Arima, T., Idemitsu, K., Inagaki, Y., Kawamura, K., Tachi, Y., Yotsuji, K.: Diffusion and adsorption of uranyl ion in clays: Molecular dynamics study. *Prog. Nucl. Energy* **92**, pp.286-297 (2016).
- [19] 平尾一之, 河村雄行: パソコンによる材料設計, 裳華房, 東京 (1994).
- [20] Kumagai, N., Kawamura, K., Yokokawa, T.: An Interatomic potential model for H<sub>2</sub>O: Applications to water and ice polymorphs. *Mol. Simul.* **12**, pp.177-186 (1996).
- [21] 河村雄行: ベントナイト中の物質移行モデルの高度化研究(III), JNC TJ8400 2004-028, 核燃料サイクル開発機構 (2005).
- [22] Smith, D.E.: Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite. *Langmuir* **14**, pp.5959-5967 (1998).
- [23] Shannon, R. D.: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A* **32**, pp.751-767 (1976).
- [24] Scott, G. D., Kilgour, D. M.: The density of random close packing of spheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2**, pp.863-866 (1969).
- [25] Onoda, G. Y., Liniger, E. G.: Random Loose Packings of Uniform Spheres and the Dilatancy Onset. *Phys. Rev. Lett.* **64**, pp.2727-2730 (1990).
- [26] Israelachvili, J. N.: *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd edn., Elsevier, Inc., Burlington (2011).
- [27] Ohtaki, H., Radnai, T.: Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chem. Rev.* **93**, pp.1157-1204 (1993).
- [28] Marcus, Y.: *Ion properties*, Marcel Dekker, Inc., New York (1997).
- [29] 佐和隆光: 回帰分析, 朝倉書店, 東京 (1979).
- [30] Bernal, J. D., Fowler, R. H.: A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.* **1**, pp.515-548 (1933).
- [31] Morgan, J., Warren, B. E.: X-Ray Analysis of the Structure of Water. *J. Chem. Phys.* **6**, pp.666-673 (1938).
- [32] Narten, A. H., Danford, M. D., Levy, H. A.: X-Ray Diffraction Study of Liquid Water in the Temperature Range 4-200°C. *Discussions Faraday Soc.* **43**, pp.97-107 (1967).
- [33] Born, M.: Volumen und Hydratationswärme der Ionen. *Z. Phys.* **1**, pp.45-48 (1920).
- [34] Sposito, G., Prost, R.: Structure of Water Adsorbed on Smectites. *Chem. Rev.* **82**, pp.553-573 (1982).
- [35] 佐藤努: 粘土鉱物の水和と吸着水の構造. 鉱物学雑誌 **25**, pp.99-110 (1996).
- [36] 佐藤努: スメクタイトの吸着水の構造と性質. スメクタイト研究会会報 **7**, pp.2-13 (1997).
- [37] 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック (第3版), 技報堂出版, 東京 (2009).
- [38] Sawhney, B. L.: Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals: A Review. *Clays Clay Miner.* **20**, pp.93-100 (1972).
- [39] Goulding, K. W. T.: Thermodynamics and Potassium Exchange in Soils and Clay Materials. *Advan. Agron.* **36**, pp.215-264 (1983).