



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	分子動力学シミュレーションによるスメクタイト層間水の構造と物性の研究
Author(s)	鈴木, 覚; Suzuki, Satoru; 河村, 雄行 他
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 71-75
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8317">https://hdl.handle.net/2115/8317</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION071-75.pdf





# 分子動力学シミュレーションによる スメクタイト層間水の構造と物性の研究

鈴木 寛 (財産業創造研究所), 河村 雄行 (東京工業大学)

ナトリウム型スメクタイトの層間水の分子構造と鉱物—水相互作用の関係について分子動力学法により研究した。層間水の振動スペクトルは  $3365$  と  $3500\text{ cm}^{-1}$  にピークを持ち、赤外吸収測定結果とほぼ一致している。後者は粘土表面に向かって配向した O-H 結合に帰属され、前者は配向していない O-H 結合に帰属される。水素結合距離 (H...O 距離) は、水分子—粘土表面間 ( $0.22\text{ nm}$ ) の方が水分子—水分子間 ( $0.19\text{ nm}$ ) よりも長く、振動数との関係も調和的であった。

## 1. はじめに

地球表層の土壌や岩石に含まれる代表的な粘土鉱物にスメクタイトという鉱物がある。スメクタイトは、層状アルミノケイ酸塩化合物で、しばしば、層がいくつも積み重なった状態で観察される (図 5.1)。スメクタイトの層状結晶は、化学組成に由来する永久負電荷を帯びており、この負電荷を電気的に補償するために、層と層の間 (層間) にナトリウムやカルシウムなどの陽イオンを保持している。さらに、これらのイオンが水和するため、水分子をも層間に保持する。このような特徴から、スメクタイトには、水を吸って膨張する性質や、イオン交換能、分散液の増粘作用などの特異的な性質があり、土木、医薬、材料、環境などの幅広い分野で応用されている<sup>1)</sup>。

スメクタイトに関する研究は多岐にわたるが、中でも

スメクタイトの層間に吸着された水の物性に関する研究は非常に多い。これまで、さまざまな実験方法 (赤外分光法、核磁気共鳴法、中性子散乱、誘電緩和測定、蒸気圧測定) を使って、スメクタイトの層間の水の物性が研究されてきており、スメクタイト表面近傍の水とバルク水の物性の相違が、たびたび論じられてきた<sup>2-4)</sup>。これらの研究では、スメクタイトの表面近傍の水の構造、誘電緩和特性、拡散特性などがバルク水と異なる可能性が示唆されたが、異なる測定手法で得られた情報から、スメクタイトの層間の水の物性を統合的に解釈しようとする、いくつかの矛盾点が存在することが分かってきた<sup>2)</sup>。例えば、界面付近の分子レベルの水の構造と、水分子の運動性、熱力学特性の関係などである。それぞれの実験手法では、スメクタイトに含まれる水の性質の一部 (例えば、振動スペクトル、熱力学特性など) を特徴付けることができるが、それぞれの性質の直接的な関係までは明らかではない。異なる実験手法で得られた情報をシームレスに解釈するためには、分子レベルの水の構造や運動性などの詳細な描像を明らかにする必要があった。

1990 年代に入り、スメクタイトの研究に、分子シミュレーション法が利用されるようになってきた。この理論的手法では、計算機内で、スメクタイトと水の分子構造を再現し、原子、分子の位置や速度ベクトル、エネルギーに関する情報から、統計力学的に分子レベルの構造や物性を導くことができる。すなわち、分子シミュレーション法を使えば、1つのシミュレーションの結果から、複数の異なる物性を解析することができるため、それらをシームレスに比較することが可能である。例えば、Skipper<sup>5)</sup> は、モンテカルロ法により、スメクタイトの最適な結晶構造と、層間における水分子やイオンの分布を示した。また、Refson<sup>6)</sup> は Skipper<sup>5)</sup> の結果を受けて、分子動力学法により、スメクタイト内の水の運動性について調べ、拡散特性の違いから水分子を分類した。しかし、水分子とイオンの動径分布関数や配向構造などについては

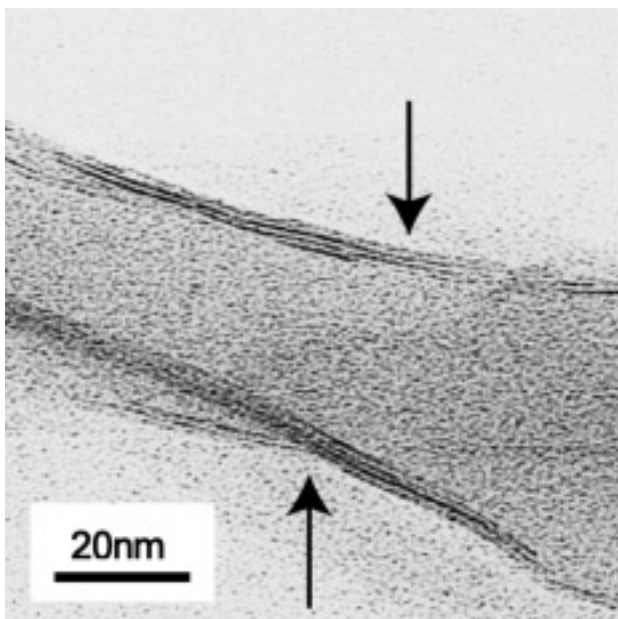


図 5.1 スメクタイトの断面の透過電子顕微鏡写真。黒い筋 (矢印) が、スメクタイトの単層に相当する。

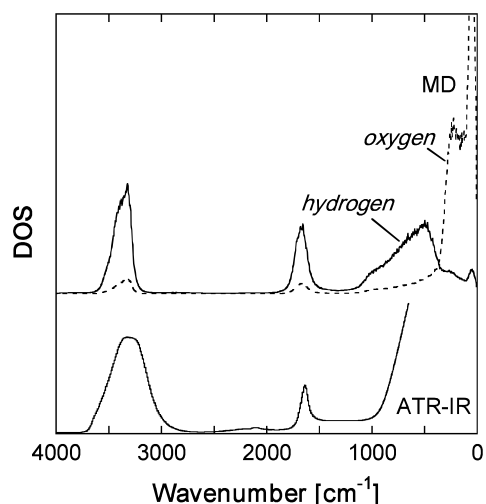


図 5.2 分子動力学法によりシミュレートされた水の酸素および酸素の振動スペクトル（上）と、赤外吸収分光法（ATR-IR）により測定された水の赤外吸収スペクトル。The American Chemical Society（ACS）の許可を得て転載。

計算できるものの、実験による結果と比較ができるような現象については、まだ再現することはできなかった。特に、研究例が多い赤外吸収スペクトルの計算を行うことは、水分子を剛体として扱うそれまでの手法では全く不可能であった。赤外吸収スペクトルは、層間水の配向や、水素結合の強さの推定に利用できるため、層間水の物性の研究では極めて重要な情報である<sup>7-9)</sup>。

一方、河村らのグループは、分子動力学法で、水分子を剛体として扱うのではなく、水素と酸素が自由に運動できる原子間ポテンシャルモデルを開発した<sup>10)</sup>。この手法の開発により、バルク水や氷の振動スペクトルの計算が可能となった。図 5.2 に、分子動力学法により得られたバルク水の振動スペクトルと、実測の赤外吸収スペクトルを示した。1640  $\text{cm}^{-1}$  付近の水分子の変角振動モードと、3000–3700  $\text{cm}^{-1}$  付近の伸縮振動モードがよく再現されている。さらに、河村らは、スメクタイトについても全構成原子が全自由度で運動可能なモデルの開発に成功し、スメクタイトと水の混合系について、いくつかの物性の計算に着手した<sup>11)</sup>。本稿では、Suzuki and Kawamura<sup>12)</sup>を元に、スメクタイトの層間水の振動スペクトルと分子構造の関係を研究した例を紹介する。さらに、スメクタイト層間における水分子の自己拡散係数の計算結果を、バルク水や拡散試験の結果と比較し、層間水の拡散特性について論じる。

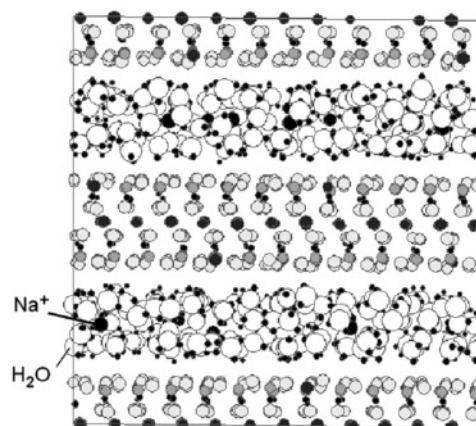
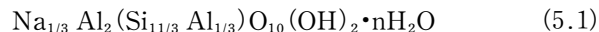


図 5.3 分子動力学法によりシミュレートされたスメクタイト水和物のスナップショット。ユニットセルには、2枚の単層が含まれており、周期境界条件が付されている。ACSの許可を得て転載。

## 2. スメクタイト水和物の分子動力学シミュレーション

本稿では、理想的な Na 型バイデライトの化学組成(式 5.1) を持つスメクタイトのシミュレーションを行った。



分子動力学シミュレーションにおいては、周期境界条件が適用されており、図 5.3 に示すユニットセルには、化学式 (5.1) で表されるスメクタイトが 72 分子ふくまれる。本稿では、式 5.1 の水分子数  $n = 4.0$  の系について、NPT アンサンブル（粒子数一定、温度 293 K、圧力 0.1 MPa でスケールリング制御）でシミュレーションを行い、振動スペクトルや自己拡散係数などの解析を行った。なお、シミュレーションには、河村によって開発された分子動力学コード MXDTRICL を使用した<sup>13)</sup>。原子間相互作用モデル、および、そのポテンシャルパラメーターの詳細については、Suzuki and Kawamura<sup>12)</sup>を参照いただきたい。

## 3. 結果と議論

### 3.1 層間水の振動スペクトルと構造の関係

図 5.4 にスメクタイトの層間水の振動スペクトルを示す。振動スペクトルには、3365  $\text{cm}^{-1}$  と 3500  $\text{cm}^{-1}$  にピークがある。偏光スペクトルの計算より、3365  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、スメクタイトの層構造に平衡に振動する成分に、一方、3500  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、スメクタイトの c 軸（ほぼ表面の法線方向に等しい）に振動する成分に相当することがわかった。

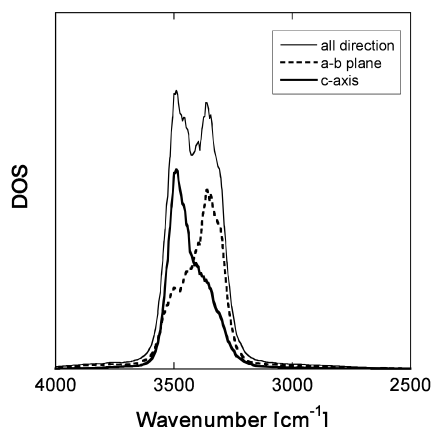


図 5.4 分子動力学シミュレーションにより得られた層間水の振動スペクトル。'a-b plane' は、スメクタイトの a 軸、または b 軸方向の振動成分の平均スペクトル、c-axis はスメクタイトの c 軸方向の振動成分のスペクトルである。ACS の許可を得て転載。

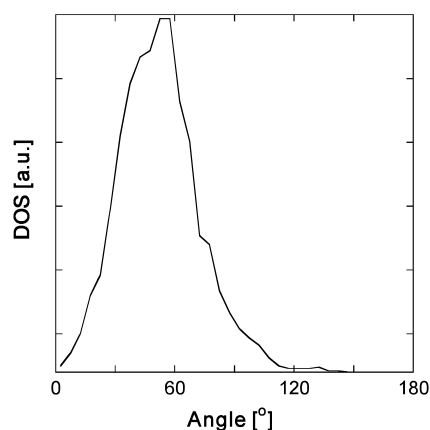


図 5.5 水分子の対称回転軸とスメクタイトの c 軸がなす角度のヒストグラム。角度約 55-60° にピークがある。ACS の許可を得て転載。

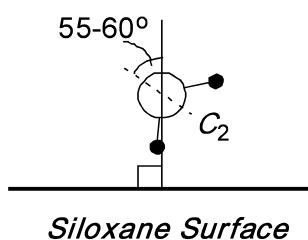


図 5.6 水分子の配向構造の模式図。ACS の許可を得て転載。

層間の水分子の配向構造を調べてみると、水分子の分子回転軸はスメクタイトの c 軸に対して約 60 度の方向にピークを持ち分布している (図 5.5)。これは、水分子の O-H 結合の一方が、スメクタイトの c 軸とほぼ平行になるように配向していることを意味している (図 5.6)。すなわち、3500  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、スメクタイトの表面と水素結合を形成している O-H 結合に帰属され、

一方、3365  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、近接する水分子と水素結合を形成している O-H 結合に帰属される。

水素と酸素の二体相関関数の解析より、水分子の水素とスメクタイト表面の酸素、または、水分子の水素と酸素の最近接距離 (分子内結合を除く) を求めたところ 0.22 nm および 0.19 nm であった。後者は、バルク水中の水素-酸素距離とほぼ等しかった。求められた水素-酸素距離は、水素結合距離に相当すると考えることができる。一般に、O-H 結合の伸縮振動数は、水素結合距離が長いほど (結合が弱いほど) 高くなる傾向がある<sup>14)</sup>。層間水でも、スメクタイトの表面と水素結合を形成している O-H 結合 (3500  $\text{cm}^{-1}$ ) の方が、水分子間で水素結合を形成している O-H 結合 (3365  $\text{cm}^{-1}$ ) よりも、振動数が高く、水素結合距離の解析結果と調和的である。このように、スメクタイトの表面近傍では、水分子が配向させられているものの、表面との水素結合は、水分子間のそれに比べて弱いことがわかった。

以上の、解析結果を、Farmer and Russel<sup>7)</sup> の層間水の赤外吸収スペクトルの結果と比較した。彼らは、定方位試料の層間水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を重水で置換し、重水の O-D 結合の赤外吸収スペクトルから層間水の構造について研究した。これは、スメクタイトが、結晶構造中に O-H 結合 (約 3620  $\text{cm}^{-1}$ ) を持っており (式 1)、この結合による吸収ピークと、層間水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) による吸収ピークを区別することができないためである。層間水の  $\text{D}_2\text{O}$  置換により、O-D 振動による吸収ピークはすべて層間にある重水分子 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) によるものと考えられることができる。重水による吸収帯には、2520-2560  $\text{cm}^{-1}$  に幅広いピークと 2690  $\text{cm}^{-1}$  にやや鋭いピークが確認でき、その形状はシミュレートされた層間水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の振動スペクトル (図 5.4) と調和的である。偏光スペクトルの測定より、2690  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、赤外光の入射角に対してその強度が変化しており、重水分子が配向していることを示唆している。また、入射角が浅いほど、2690  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度が増加していることから、このピークは、表面の法線方向の振動成分に相当する。この結果は、先述の分子動力学シミュレーションの結果と一致していた。

以上のように、分子動力学シミュレーションで得られた水分子の配向構造と、偏光振動スペクトルの関係は、Farmer and Russel<sup>7)</sup> による重水の赤外吸収スペクトルから予測される水分子の配向構造とよく一致していた。このことは、分子動力学シミュレーションで使った原子間ポテンシャルモデルが、現実のスメクタイト水和物をシミュレートするのに、適切であったことを意味している。

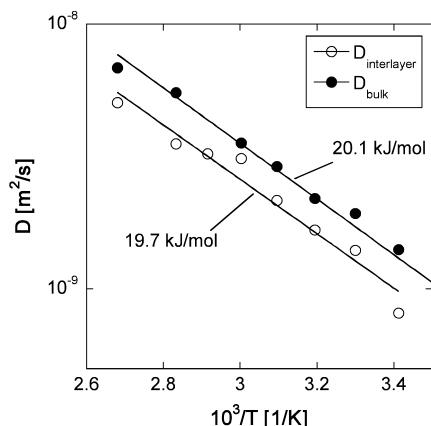


図5.7 分子動力学シミュレーションにより得られたバルク水およびスメクタイトの層間水の自己拡散係数のアレニウスプロット。

### 3.2 スメクタイト表面近傍の水分子の拡散

3.1節では、シミュレーションで使用した原子間ポテンシャルモデルが適切であったことが示された。特に水分子—スメクタイト表面間の水素結合が、水分子間よりも弱いという結論は、シミュレーションを行うことではじめて定量的に確認することができた。次に、このモデルを使って、スメクタイト表面付近の水の拡散について論じる。なお、分子動力学シミュレーションは、NPT アンサンブルについて、温度 5–100°C、圧力 0.1 MPa の条件でスケールリング制御して行われた。

層間水の自己拡散係数は、各元素の平均二乗変位から、アインシュタインの公式を使って求められる<sup>13)</sup>。平均二乗変位は、時間  $t$  が小さな値では  $t^2$  に比例して増加するが、やがて時間の一次関数になる。そこで、平均二乗変位が時間に比例して増加する部分について、線形最小二乗法によりその傾きを求め、自己拡散係数を得た。

図5.7に、バルク水と層間水の水分子の自己拡散係数の温度依存性（アレニウスプロット）を示した。どちらの拡散係数も温度とともに増加しているが、層間水の自己拡散係数は、すべての温度でバルク水中の拡散係数の60–80%であった。拡散の活性化エネルギーを計算したところ、それぞれ、20.1 kJ/mol(バルク水)および19.7 kJ/mol(層間水)でほぼ同じであった。

この結果を、水素の同位体トレーサの拡散実験により求められた水分子の自己拡散係数と比較する。拡散実験法では、スメクタイト中の水の自己拡散係数は、 $1.7\text{--}4.6 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ と求められており<sup>15)</sup>、分子動力学シミュレーションの結果に比べて、1桁程度小さい。これは、拡散実験で求められた拡散係数は、間隙構造の影響（屈曲度等）を含んでおり、層間水の自己拡散係数と

厳密に比較することはできないためである。これに対し、拡散の活性化エネルギーは、局所的な水素結合の切れやすさなどを反映しており、間隙構造とは直接的な関係がないと考えられるので、拡散の活性化エネルギーについて、シミュレーションと実験の結果を比較した。トリチウム水や重水などの拡散の活性化エネルギーは、おおむね  $23 \pm 5 \text{ kJ/mol}$  と求められており<sup>15)</sup>、実験的に求められたバルク水中の拡散の活性化エネルギー（18.8 kJ/mol）<sup>16)</sup> と大差がない。これらの結果は、スメクタイトの表面近傍の水には、氷のような水素結合による強いネットワーク構造がないことを示唆している。もし、強いネットワーク構造が形成されているならば、層間水の活性化エネルギーも、氷の中程度（65.6 kJ/mol）<sup>17)</sup> に上昇すると期待される。しかし、拡散試験の結果からも、分子動力学シミュレーションの結果からも拡散の活性化エネルギーが、バルク水に近いことが示された。

以上のように、分子動力学シミュレーションにより、スメクタイトの表面近傍では、水分子が配向しているものの、その自己拡散係数は、バルク水よりやや小さい程度であることが示された。このことは、スメクタイト表面において、水分子はその回転運動がある程度拘束されているが、併進運動については、バルク水とあまり大差がないことを示唆している。また、振動スペクトルや、水素結合距離も、バルク水のそれに近く、総じてスメクタイトの層間水は、バルク水に近い性質を持っていると結論付けられる。

### 参考文献

- 1) 古賀 慎, 「粘土とともに (粘土鉱物と材料開発)」, 三共出版株式会社 (1997).
- 2) G. Sposito, R. Prost: *Chem. Rev.* **82** (1982), p.553.
- 3) 加藤忠藏, 粘土科学, **29** (1989) p.118.
- 4) 佐藤 努, 鉱物学雑誌, **25** (1996) p.99.
- 5) N. T. Skipper, K. Refson, J. D. C. McConnell, *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*. ed. Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., 1993, p.40.
- 6) K. Refson, N. T. Skipper T., J. D. C. McConnell, *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*. ed. Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., 1993, p.62.
- 7) V. C. Farmer, J. D. Russell, *Trans. Faraday Soc.* **67** (1971) p.2737.
- 8) J. L. Bishop, C. M. Pieters, J. O. Edwards, *Clays*

- Clay Minerals* **42** (1994) p.702.
- 9) W. Xu, T. Johnston, P. Parker, S. F. Agnew, *Clays Clay Minerals* **48** (2000) p.120.
- 10) N. Kumagai, K. Kawamura, T. Yokokawa, *Mol. Sim.* **12** (1994) p.177.
- 11) K. Kawamura, Y. Ichikawa, *Bull. Earthq. Res. Inst. Univ. Tokyo*, **76** (2001) p.311.
- 12) S. Suzuki, K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B.*, **108** (2004) p.13468.

- 13) 平尾一之, 河村雄行「パソコンによる材料設計」, 裳華房 (1994).
- 14) K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, *Jour. Amer. Cem. Soc.* **77** (1955), p.6480.
- 15) S. Suzuki, H. Sato, T. Ishidera, N. Fujii, *J. Cont. Hydrol.* **68** (2004) p.23.
- 16) R. Mills: *Jour. Phys. Chem.* **77** (1973), p.685.
- 17) K. Itagaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **19** (1964) p.1081.  
(2006年1月23日 改訂受付)

---

### Study of molecular structure and properties of interlayer water in Na-beidellite by molecular dynamics simulations

Satoru Suzuki  
Institute of Research and Innovation

Katsuyuki Kawamura  
Tokyo Institute of Technology

abstract:

The relationship between molecular structure and the water-clay interaction of interlayer water in sodium type smectite were discussed using molecular dynamics (MD) simulations based on the free flexible force field model. Two distinct bands were found at 3365 and 3500  $\text{cm}^{-1}$  in the stretching vibrational spectrum of interlayer water. The former was assigned to the O-H bond that was not bound to the clay surface, while the latter was attributed to O-H vibrations bound to the clay surface through hydrogen bonding. The hydrogen bond distance ( $\text{H}\cdots\text{O}$  distance) between water and the clay surface ( $\text{H}_{\text{water}}\cdots\text{O}_{\text{clay}} = 0.22$  nm) was larger than that between water molecules ( $\text{H}_{\text{water}}\cdots\text{O}_{\text{water}} = 0.19$  nm). Detailed comparisons of simulation results with IR spectroscopic observations indicated good agreement.

### 鈴木 覚

〒277-0861 千葉県柏市高田 1201  
財産産業創造研究所 原子力化学工学センター  
URL: <http://iri.or.jp/>  
e-mail: [kakusuzuki@iri.or.jp](mailto:kakusuzuki@iri.or.jp)

### 河村雄行

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
東京工業大学 大学院理工学研究科  
地球惑星科学専攻  
URL: <http://www.geo.titech.ac.jp/kawamuralab/kawamuralab.html>  
e-mail: [kats@geo.titech.ac.jp](mailto:kats@geo.titech.ac.jp)