

○ 河村 雄行 (東京工業大学 院理工 地球惑星)

地球表層や、地殻内部、上部マントルでの水・水溶液と鉱物表面とのかかわりを解明することは地球科学、環境科学などの重要課題の1つである。それを研究するための手法として、分子シミュレーションの鉱物表面近傍の水に適用した。

[分子シミュレーションと原子間相互作用モデル]

マクロ物性をナノ構造とナノ物性から理解するための最も汎用で有効な手法の一つとして分子シミュレーション法がある。多数の原子・分子の集団系について、原子・分子間相互作用モデルを与え、個々の原子・分子の運動方程式を解く(分子動力学法、MD)か、確率論的手法(メトロポリス・モンテカルロ法、MC)を用いるかして、原子配置とナノ物性を算出し、そのアンサンブル平均からマクロ物性を得る手法である。

このような分子シミュレーションを実行するためには、有効な原子・分子間相互作用モデルが不可欠である。種々の系についてさまざまな分子モデルが提案され、使用されている。われわれは、酸化物をはじめとして、さまざまな物質に有効に適用できる、“比較的汎用モデル”を目指したモデルを開発してきた。すなわち、静電相互作用項、共有結合項、分子間力項、近接反発項を明示的にあらわしたモデルである。

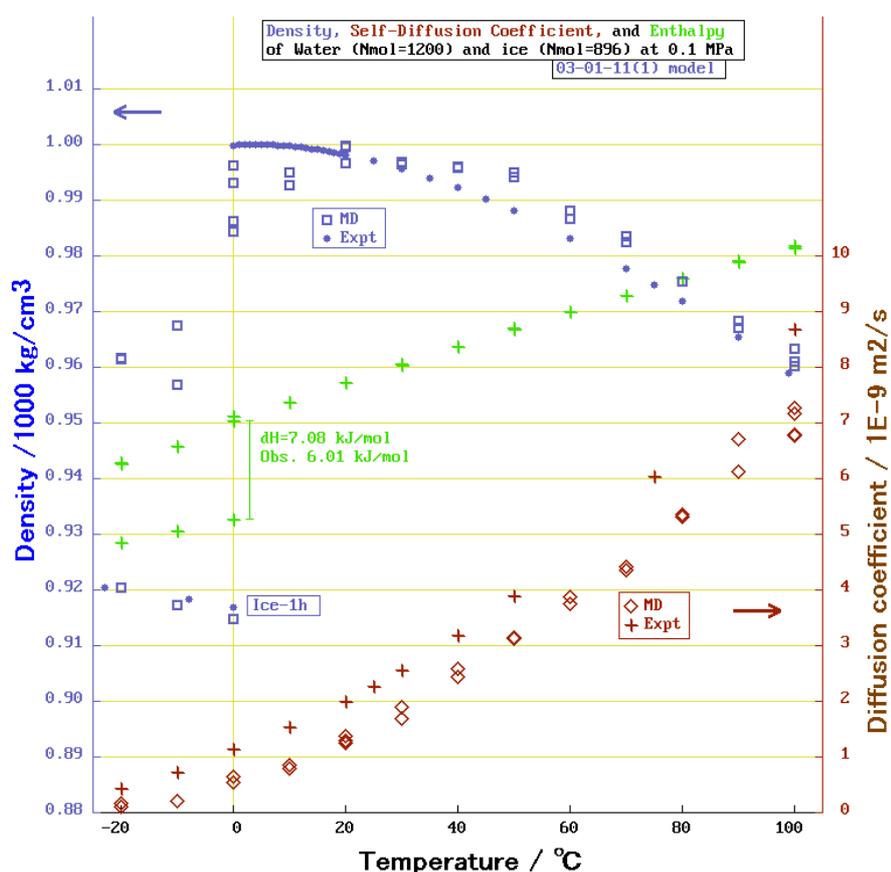
したがって、このモデルは、金属結合を除いて、さまざまな結合の混合を許すものである。たとえば酸化物と希ガスの混合系などにも有効に適用できる。このモデルに現れるパラメータは、実験データを再現するようにMD計算を用いて経験的に求めるか、電子状態計算による構造-エネルギー

面を再現するようにほぼ非経験的に求める。

[水・氷・水溶液の分子動力学法計算]

鉱物-水系の分子シミュレーションの実行のためには精密なH₂O分子モデルが必要である。

Fig.1 Comparison between MDderived density, and enthalpy of water and ice 1h, and selfdiffusion coefficient of water and experimental ones for temperature of -20°C to 100°C.



そのために上記のモデルのパラメータを改良してきた。水と氷の温度に対する密度とエンタルピーの変化および融点、分子振動スペクトル、氷の結晶構造、水の自己拡散係数、粘性係数、X線散乱パターン、誘電率などの再現性を用いて、パラメータを最適化している。それらの結果の一部をFig.1 に示す。氷の融点はこのモデルでは20°Cである。

過冷却温度における密度は大きく揺らいでいる。融解の潜熱は約1割大きい。自己拡散係数の違いは室温付近以下でやや大きい。水の誘電率は80(20°C)でよく再現している。分子振動スペクトルは、伸縮、変角、揺動の各モードをほぼ再現している。

[鉱物表面－水系のMD－水和、濡れなど]

粘土鉱物について、その表面における水の挙動をMD計算を用いて調べた。層状粘土鉱物表面は次の4種である。

- ①OH基が表面を覆っているもの(ギブサイト、ブルーサイト) $A(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$
- ②層が電荷をもたず、Si-OSiが表面となっているもの(パイロフィライト)、 $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$
- ③①と②の両方を持つもの(カオリナイト)、 $Al_2(OH)_4[Si_4O_5]$
- ④層が負電荷を持ち、Si-O-SiとSi-O-Alが表面となり陽イオンが表面近傍にある(スメクタイト) $Na_{1/3}Al_2(OH)_2[Si_{11/3}Al_{1/3}O_{10}] \cdot nH_2O$

これらの表面に接触させた水滴の濡れは特徴的に異なる(Fig.2)。すなわち②では極めて撥水的であり、④では非常に親水的である。OH基からなる表面①はやや親水的である。③のタイプの層では層に垂直に電気双極子が存在するため、SiO-Si面はやや撥水的になる。

さらに面間に挟んだ水滴の挙動についても議論する。

[おわりに]

このような計算をさらに塩水溶液についても行い、濡れだけでなく、電気2重層、拡散層などについて知見が得られつつある。有機物溶液やさらに広範囲の表面などでの計算も可能になりつつある。

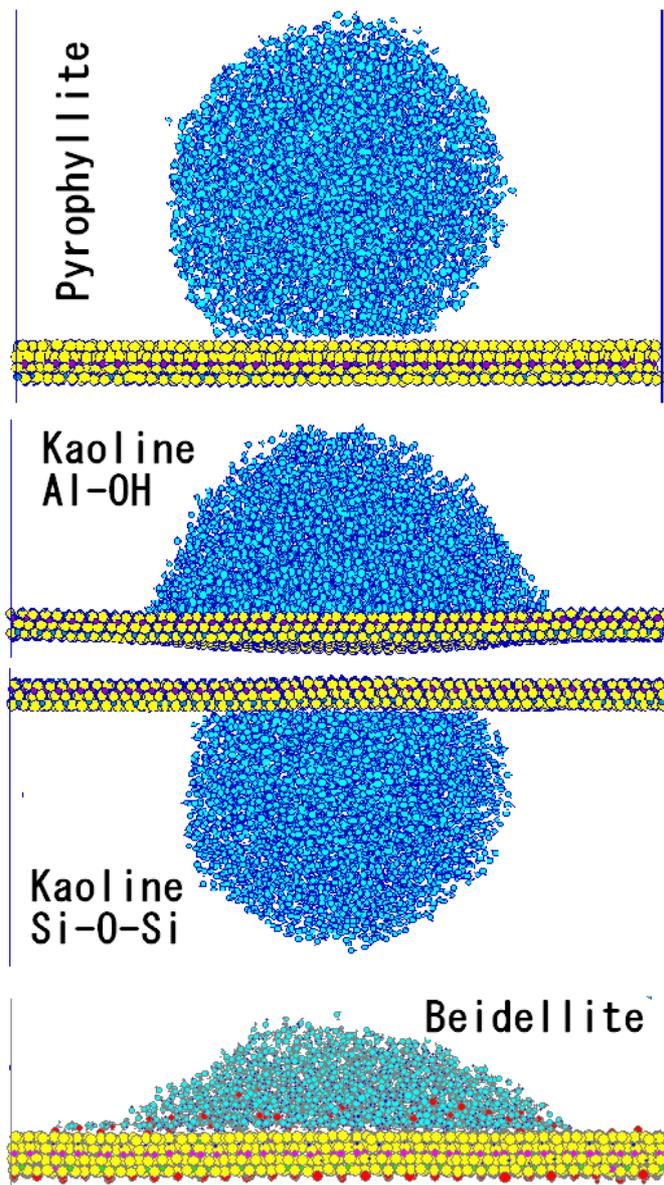


Fig.2 Molecular dynamics simulation of sheet type clay mineral surfaces — water drop system: pyrophyllite (upper), kaolinite (middle), and beidellite (smectite, bottom). The number of molecules in water drops are 5000 or 3000.