

鉱物粒界水溶液の分子シミュレーション

河村 雄行、佐久間 博

東京工業大学 大学院理工学研究科 地球惑星科学専攻
 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-12-1)

【はじめに】

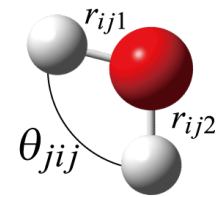
鉱物表面/水溶液界面の構造・物性の解明は、地球科学において、物質移動、元素分配、地殻変動に関連した重要な研究テーマである。我々はこれまで、鉱物・水溶液の原子間相互作用を精密にモデル化することで、鉱物表面/水溶液界面の性質を明らかにしてきた。これまでに、ブルーサイト(Mg(OH)₂)表面間に挟まれた厚さ1 nm程度の薄膜水はバルク水以上に動きやすいことを例として、鉱物表面との界面における水の特異な挙動がわかってきた。さらに水に飽和した土壌や岩石の力学挙動の解明と予測のために粒界水に着目している。

【分子動力学計算と原子間相互作用モデル】

鉱物、水の構造・物性を精密に再現する原子間相互作用モデルを独自に開発し、鉱物表面/水溶液界面の分子動力学 (MD) 計算を行ってきた。以下にすべての鉱物、水に適用可能なポテンシャル関数を示す。

2 体項

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



3 体項

$$U_{jij}(\theta_{jij}, r_{ij}) = -f_k \{ \cos[2(\theta_{jij} - \theta_0)] - 1 \} \sqrt{k_1 k_2}$$

$$k_1 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij1} - r_m)] + 1} \quad k_2 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij2} - r_m)] + 1}$$

3 体項で使う距離と角度の定義

【鉱物表面の構造】

雲母族鉱物や粘土鉱物は、顕著なへき開を示し、その表面構造を理解することは容易である。特に白雲母は、極めて顕著なへき開を示し、剥離することにより原子レベルで清浄かつ平滑な面が得られる。このため AFM、表面力などの観測にしばしば利用される鉱物である。

【白雲母表面-水】

白雲母表面/塩水溶液界面の MD 計算および界面の X 線構造解析を行っている。MD 計算から導出した電子密度分布は実験結果とよく一致しており(図 1)、原子間相互作用モデルが固液界面にも適用可能であることを示す。MD 計算は X 線散乱とは異なり原子分布をみることができるので、イオンの存在形態を明らか

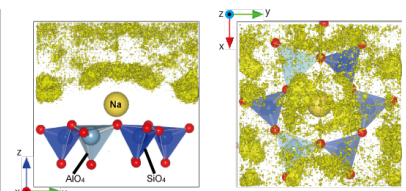
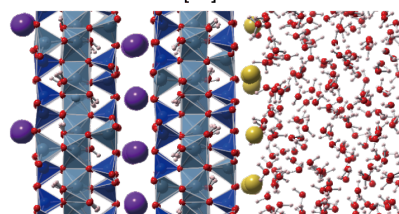
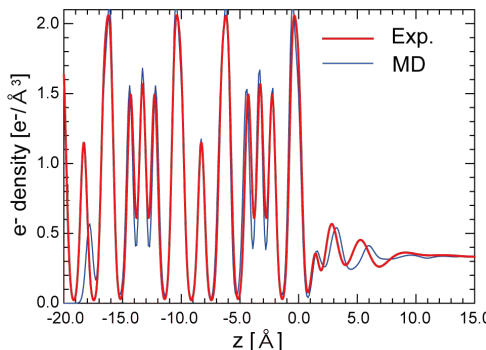


図2 白雲母表面に吸着した Na⁺イオンの周りの水の存在度 (黄色がバルク水の約6倍以上の密度)。水和Na⁺イオンは内圏錯体として安定化している。

図1 白雲母/NaCl水溶液(0.5 M)界面の電子密度分布。赤線が KEK-PFで行った実験結果で青線がMD計算の結果。下に対応する構造を示す。

にすることもできた (図 2)。

【スメクタイト-水】 膨潤性と親水性が著しい粘土鉱物であるスメクタイト表面に接触する海水濃度の NaCl 水溶液の MD 計算結果を右に示す。間隔幅は 106 Å である。表面に垂直な方向で 2.5 Å 刻みで局所物性を解析した。電気 2 重層は純水の場合と同じ明確な 1 分子層であり、純水に比べ弱い拡散層が 10 Å 程度の領域 (4~5 点) で形成されている。

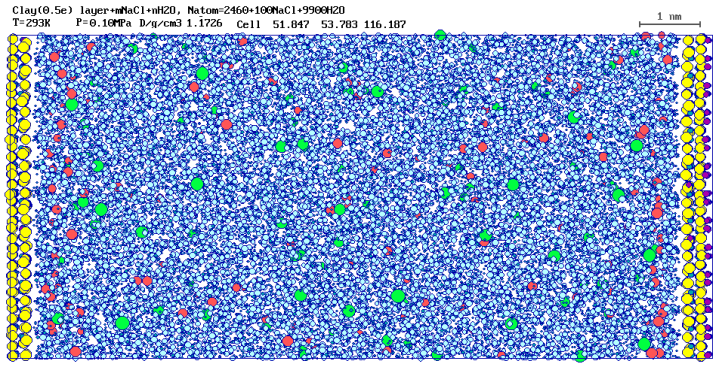
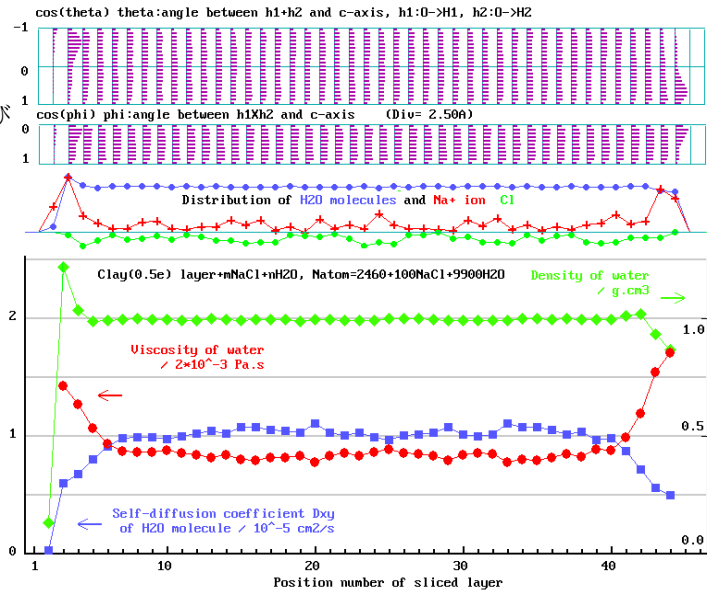


図 3 スメクタイト-海水の MD 計算。(上)瞬間構造 (中)H2O 分子の配向と Na、Cl イオンの分布、(下)自己拡散係数、粘性、および水の密度の分布



【カオリナイト-水】 堆積岩の成分鉱物であり、磁器の主原料である。1 面は Si-O-Si の架橋酸素が並んでおり、他面は Al-OH からなっている。Al-OH 面では拡散層がより著しい。拡散のプロファイルはやや複雑である。

【その他の鉱物表面-水】 石英(SiO₂)、岩塩(NaCl)について同様の MD 計算をおこなった。いずれも、電気 2 重層はほとんど形成されず、拡散層も

見られなかった。すなわち、結晶の表面での水の拡散係数はバルク水のものと同じであった。

【おわりに】 種々の鉱物の表面に挟まれた水・水溶液の局所挙動が詳細に計算可能であることを示した。今後、マクロな複雑組織の複合物質へのアプローチもおこなってゆく。

図 4 カオリナイト-水系の MD 計算。(左)瞬間構造、(右)自己拡散係数、粘性係数および水の密度

