

鉱物—水系の分子シミュレーション

河村 雄行*

(2008年4月7日受付, 2008年7月8日受理)

Molecular simulations of mineral-water systems

Katsuyuki KAWAMURA*

* Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

Understanding of nano-structure and nano-properties of materials constituting the earth's crust and the hydrosphere is essentially needed to elucidate transportation of material in the earth's surface environment and to apply the materials for engineering uses. Molecular simulation methods are ones of the most predominant methods for this purpose. The molecular dynamics method, one of molecular simulation methods, outlined briefly first, and the interatomic interaction model, which is essential to perform molecular simulations, are described. As an application of the methods, we show the molecular dynamics calculation on clay mineral-water systems, such as swelling by water, wetting on clay surfaces, local properties of water and solutions in the vicinity of clay surfaces, etc.

Key words: Molecular simulation, Molecular dynamics simulation, Interatomic interaction model, Clay minerals, surface, Mineral-water interaction, local properties

1. はじめに

地球表層環境や地殻下部, 上部マントルなどにおける鉱物と水分子集団の関わりを解明し, それを踏まえた元素移動と地殻変動の解明は地球科学の主題の1つである。地球表層において水分子は多くの場合, 水・水溶液として存在し, 物質輸送に大きく関わり, また岩石や土壌中の水はその力学的性質に大きな影響を与える。しかしながら, それらの鉱物間隙などに存在する粒界水・薄膜水・表面水の観察は困難であり, その構造や物性はあまりわかっていない。

実験観察が困難・不可能な場合でも, 分子間相互作用と分子運動に基づいた分子シミュレーション法を用いると, 上記のような局所液体構造を模擬的に再現し, その構造と物性等の関係を調べることができる。そのためには, 第一にそれに用いられる原子・分子間

相互作用モデルが有効であることが不可欠である。

水等の分子シミュレーション計算のための H₂O 分子モデルは数多くある。その多くは分子内の原子配置を固定した剛体分子モデルであり, あるいはそれに内部自由度を加えたものである。われわれは, 酸化物等の種々の無機化合物と組み合わせが可能かつ容易であり, パラメータ固定で, 個々の原子の運動に関しては全自由度を有し, 吸着などによる O-H 伸縮振動の波数の変化など定量的な構造・物性を表わすことができるような分子モデルを開発してきた (Kumagai *et al.*, 1994)。化学結合の様式を表わしていることも, モデルの汎用性を確保するために重要である。このモデルは種々の系に应用されながら改良が積み重ねられてきた。適用限界はあるが, 現在のモデルでは構造や物性について定量的な議論, 物性予測が可能である。ここでは, われわれの H₂O モデルを概観し, 構造や物性の再現性と, 本モデルの限界を示す。なお比較のための実験データは主として文献 (Franks, 1972) によった。さらにこのモデルの応用として, 地球表層環境に

* 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

おける種々の鉱物—水系の分子シミュレーション計算を示す。

分子シミュレーション法について簡単に説明しておこう。分子シミュレーション法には主として分子動力学法 (Molecular dynamics method, MD) とメトロポリス・モンテ・カルロ法 (Metropolis Monte Carlo method, MC) がある。いずれも室温程度以上の有限温度における物質の原子・分子の配置を生み出し、マクロの物性を計算する手法である。共通していることは、一般に多数の原子・分子から構成される系を対象とし、原子・分子間の相互作用ポテンシャルモデルとその距離に対する微分=力を用い、多数の原子・分子の配置を生み出し、そのアンサンブル平均からナノ構造・物性とともマクロ量を求めることである。すなわち、マクロ量 A は、例えばカノニカル分布 ((NTV) アンサンブル) では、局所量 $A(\Gamma)$ についてのアンサンブル平均である。

$$A = \frac{\int A(\Gamma) \exp[-E(\Gamma)/k_B T] d\Gamma}{\int \exp[-E(\Gamma)/k_B T] d\Gamma}$$

この式において、温度 T における原子・分子配置 (と速度、位相空間での座標 Γ で表す) を作り出し、それに対応するエネルギー ($E(\Gamma)$) 等を導くための積分を行う手法が分子シミュレーション法である。 k_B はボルツマン定数である。この積分は、系を構成する原子・分子数 N に関し、 $3N$ 次元あるいは $6N$ 次元の超多重積分である。分子動力学法では、系を構成する個々の原子・分子の運動方程式を解くことにより、原子・分子の配置を生み出すので、決定論的手法である。一方、メトロポリス・モンテ・カルロ法は、乱数を用いて系の原子・分子配置を生成するので、確率論的手法である。前者 (MD) は平衡系と非平衡系の両方が扱え、動的性質を導くことができることが特徴である。後者 (MC) は平衡系のみを扱つかい、グランドカノニカルアンサンブル (化学ポテンシャル一定) での計算が可能であることが特徴である。ここでは、分子動力学法のみを用いた結果を示す。また、原子・分子間相互作用モデルの取り扱いについてもいくつかの手法がある。すなわち、実験値や電子状態計算結果に合致させるように構築されたもの (経験的ないし準経験的)、量子化学を計算のその場で部分的に取り入れたもの (半経験的)、あるいは相互作用に量子力学計算を全面的に取り入れたもの (第一原理的) などである。ここでは経験ないし準経験的の古典分子動力学法

を用い、計算は河村の開発した汎用分子動力学法計算のための MXDORTO/MXDTRICL システムを用いた。これらの詳細は文献 (平尾・河村, 1994; Frenkel and Smit, 2002) を参照されたい。

2. 完全自由度をもつ H_2O 分子モデルの構築

原子・分子間相互作用モデルを用いる分子シミュレーションでは、その相互作用モデルに依存して結果が大きく左右され、シミュレーション計算の成否が決まる。したがって古典分子シミュレーションにおいては原子分子間相互作用モデルの精度と適用範囲を十分に吟味しておかなければならない。

NaCl などのハロゲン化アルカリなどのイオン結合性化合物に用いられる原子間相互作用は本質的には Lenard-Jones モデルに静電相互作用項を加えたものである。このようなものを完全イオンモデル (rigid ion model もほぼ同じ意味である) と呼ぶ。

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + b e^{-ar_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

右辺第2項の近接反発項は指数関数を用いているが、逆べき関数でも本質的な差はなく、便宜的な形式である。このようなモデルで、 z に整数電荷数を与えられるものは、ハロゲン化アルカリのようなほぼ完全なイオン結合化合物に限られ、アルカリ土類酸化物では、陽イオンに2価、酸素原子に-2価を設定すると圧縮率などの物性を再現することが困難である (静電相互作用が強すぎて、弾性率が大きすぎる)。なお静電相互作用項の力とエネルギーの計算は距離に対して収束しないので、EWALD法を用いる。 r_{ij} の-6乗項は中距離力で、1 nm 程度の打ち切り距離では、エネルギーや圧力について補正が必要である。

SiO_2 結晶中の Si-O 結合は主としておよそ50% ずつのイオン結合と共有結合からなっていると考えられる。多くの酸化物における金属元素—酸素間の化学結合は割合が異なるものの、そのようなものである。イオン結合、共有結合、および分子間力を含む (金属結合は含まない) それらの中間的な結合様式のものも含めることができ、より実際的な形式がここで示すモデルである。このモデルでは、 H_2O 分子などを含む全ての原子・分子間相互作用は、原子—原子間相互作用で表す。これらは2体中心力項 $u_{ij}(r_{ij})$ と3体力項 $u_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ij}, r_{ik})$ よりなる。

2体中心力項は、次式の項の順番で、静電相互作用、分子間力、近接反発項、および共有結合の動径部

分を含み、次のような関数を用いる。

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

ここで近接反発項のパラメータ、 a と b が原子についてのパラメータの足し合わせとなっているが、これは簡単のために加減性を仮定したものである。

3体力項は共有結合の角度部分をあらわすためのものであり、次の形式を用いている。

$$u_{jik}(\theta_{jik}, r_{ij}, r_{ik}) = -f_k \{ \cos[2(\theta_{jik} - \theta_0)] - 1 \} \sqrt{k_1 k_2} \\ k_1 = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij1} - r_m)] + 1}$$

k 関数は角度項の到達範囲を決めるものである。このモデルはすべての原子間相互作用を記述するもので、分子内、分子間の区別はない。 H_2O 系の場合、これらの式のパラメータ ($z, a, b, c, D_1, D_2, D_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, r_3, f_0, \theta_0, r_m$) は酸化物結晶・液体や水・氷などの構造と物性を再現するように、化学結合の知見に基づいて MD 計算を用いて経験的に決めたものである。ここで、 z, a, b , および c は原子についてのものであり、 D と β は原子対についてのパラメータである。 H_2O 分子の電荷分布、 $z(\text{O})$ と $z(\text{H})$ については、孤立 H_2O 分子の双極子モーメントは 1.85 D で、各原子に電荷があるとすると、水素原子上の電荷は 0.33 e となる。しかし、我々のモデルは水や氷など凝集系に応用することを目的としているため、そのような凝集物質中における双極子モーメント (約 2.4 D) を再現するように $z(\text{H}) = 0.46 \text{ e}$ となっている。原子間距離に対するポテンシャルエネルギーの曲線を Fig. 1 に示す。また、 O_2, N_2 などの分子とそれらの四重極相互作用をあらわすために 3 点電荷などを用いる場合には、分子内と分子間を分離した表現を用いる。分子内の電荷間距離が小さくなりすぎて、静電相互作用が強すぎるからである。

これらのパラメータについては、さらに最近では、非経験分子軌道法や固体電子状態などの量子力学計算を用い、分子あるいは原子団 (クラスター)、もしくは結晶構造の構造パラメータの変化に対する全エネルギーの変化を求めて、それらによるエネルギーに対してモデルポテンシャル関数のパラメータを最適化する

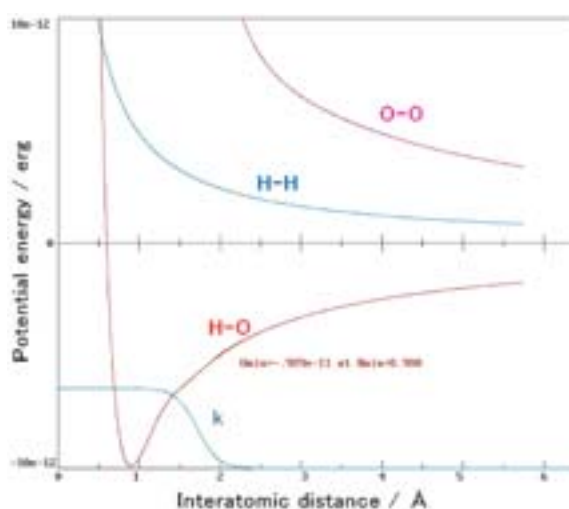


Fig. 1 Pair potential curves of O-O, O-H and H-H of the present H_2O model, and k-function of the 3-body term.

ように決定することが容易になってきた。例えば Sakuma *et al.* (2003) はブルーサイト ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 表面— H_2O 系の相互作用を、密度汎関数法、GGA-DFT を用いて決定した。それによると、ブルーサイト表面 OH 基と H_2O 分子間に水素結合の寄与は非常に小さいことがわかった。この結果は本稿で用いている原子間相互作用モデルに反映されている。

このような方法は実験観察データによるものに比べて飛躍的に観測量をふやすことができることが大きな利点であるが、反面、用いられる分子・クラスターの構成や変形、分子軌道法計算の手法などに十分な注意を払う必要がある (例えば Tsuneyuki *et al.*, 1988; Sakuma *et al.*, 2003)。また、現状ではこのような非経験電子状態計算のみで試行錯誤無しに精密なモデルが得られるとは限らない。十分な精度と適用性を持ったモデル関数を構築するためには、電荷変動型 (例えば Rick *et al.*, 1994, 後述) や、核+内殻電子と荷電子の運動を分離するシェルモデルなどへの多体形式のモデルへの転換も必要になる。このようなモデルを用いることにより様々な複雑な系、特に大規模系の分子シミュレーション計算が容易に実現できる。

3. 水と氷の基本的性質

3.1 密度、自己拡散係数、エンタルピー

水の -20°C から 100°C までの密度と自己拡散係数、氷の -20°C から 0°C までの密度、および氷と水のエンタルピーと 0°C における融解潜熱を分子動力学

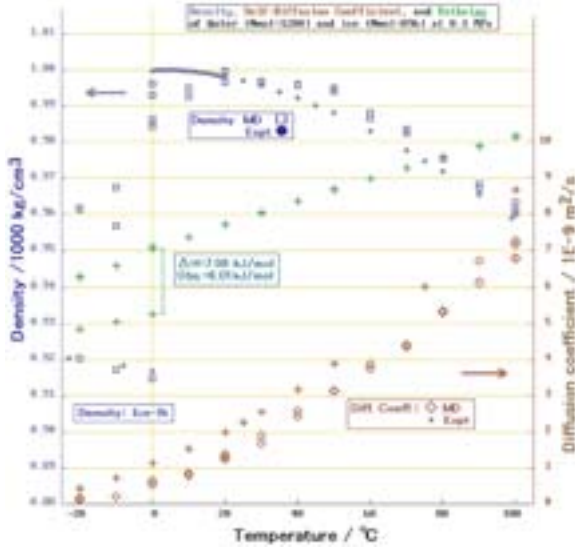


Fig. 2 Density and enthalpy of water and ice Ih, and self-diffusion coefficient of water against temperature calculated using molecular dynamics method and the present H₂O model compared with experimental data.

計算から求め、実験と比較して、Fig. 2に示す。水は基本セル内に1200分子と2000分子の系、氷は同864分子の系を用いた。

われわれの H₂O モデルによる水の密度は、20°C に極大があり、20°C 以下では、温度の低下とともに急激に密度が下がる。一方、20°C 以上の水および氷の密度は実験から得られる値とよく一致している。

自己拡散係数 D は Einstein の式、

$$D = \frac{1}{6} \frac{d}{d\tau} \langle [\mathbf{r}(t_0) - \mathbf{r}(t_0 + \tau)]^2 \rangle$$

により、0.4 fs の時間刻みで、10万から100万ステップ = 400 ps の平均2乗変位のアンサンブル平均として求めた。室温付近では実験値の60%から70%程度に小さくなっているが、100°C 付近では実験値の80%程度と良い一致を示している。

エンタルピーは

$$H = U + K + P_{ext}V = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j(\neq i)}^N u_{ij}(r_{ij}) + \sum u_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + P_{ext}V$$

から計算され、これに従って計算した0°Cにおける氷の融解潜熱は7.31 kJ/mol となり、観測値の6.01 kJ/mol より約20%大きい。

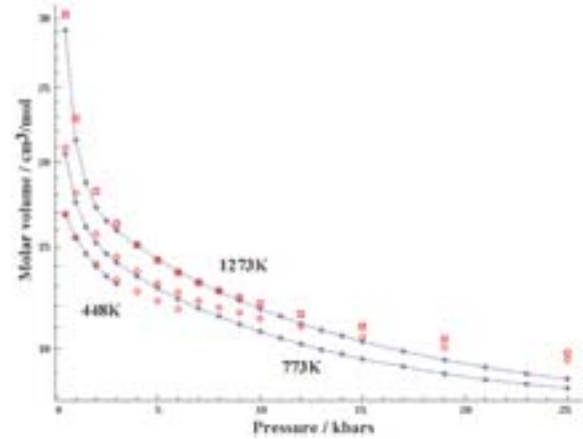


Fig. 3 Equation of state of water to 25 kbars: calculated results using molecular dynamics method and experimental data. Red open symbols denote MD results, and blue close circles tied by lines experimental data.

このモデルの20°Cにおける水の定圧比熱容量、

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T_p} \right) \approx \frac{H(T_1) - H(T_2)}{T_1 - T_2}$$

は7.244 JK⁻¹g⁻¹であり、実験値4.1816 JK⁻¹g⁻¹に比べて70%あまり大きい。

水の温度—圧力—モル体積関係を Fig. 3に示す。比較は443 K (170°C)、773 K (500°C)、および1273 K (1000°C)で行った。443 KではP-V関係は3 GPaまでの全領域でよく再現されている(これ以上の圧力では固化する)。773 Kでは、低圧ではわずかに体積が大きい、5 kbar程度まではよく再現しているといえる。1273 Kでは、低圧での体積のずれはやや大きく、3 kbarから10 kbarまでの圧力—体積関係がよく再現されている。

水の密度—温度関係から、このモデルを用いて過冷却水の構造や物性の詳細を定量的に議論するのは無理がある。拡散係数についても室温以下では小さく見積もられている。高圧についても10 kbar程度以上の高圧では圧縮率・弾性率の不一致は大きい。示してはいないが、電荷を固定していることによるものと考えられるが、高温で密度の小さな液体や気体の性質についても再現性はよくない。臨界点も実験より高温・高圧側にずれているものと思われる。このモデルによる基本物性の再現性については、さらに大きな系、すなわち自由度の大きな系での検証を必要とするが、改善の余地もあろう。この H₂O モデルは室温常圧付近での構造・物性の再現を目的として、そこでの実験値を基

Table 1 Comparison of MD results and experimental data of crystal data of ice Ih, II, and IX.

Space group Temperature	ice-Ih P 6/mmc		ice-II R $\bar{3}$		ice-IX P 4 ₂ 2	
	273 K, 0.1 MPa		213 K, 300 MPa		110 K, 300 MPa	
	expt.	MD	expt.	MD	expt.	MD
a/Å	4.5227	4.5219	12.8939	12.8939	6.73	6.6158
b/Å	4.5227	4.5164	12.8939	12.8910	6.73	6.6222
c/Å	7.3671	7.3633	6.2229	6.2229	6.83	6.8225
d/g/cm ³	0.9175	0.9191	1.1802	1.2026	1.1607	1.2013

にして作成されているので、高温・高圧条件での再現性に難があることは必然であろう。このモデル形式と作成手法で、広い温度圧力での定量的な再現・予測の可能なモデルを構成できるかどうかは現時点ではわからない。多体モデルが不可欠であることは十分に考えられる。

3.2 氷の結晶構造

結晶構造（空間群対称性、格子定数、原子座標）は、原子間相互作用モデルの妥当性を吟味するためのもっとも敏感な性質の1つである。10余りある氷の多形のなかで、Ih相、II相、およびIX相の結晶構造について、本研究のH₂Oモデルを用いた分子動力学計算により、格子定数と原子座標の再現性を調べた。

文献の結晶構造データ（結晶系、空間群、格子定数、非対称単位内の原子座標）を用い、まず計算の初期構造として、一辺が20 Å程度以上となるような基本セルに原子座標を展開する。すなわち結晶単位格子の数倍ないし数10倍のものを用いる。ただしこの時点では水素原子位置は特定されない。水素原子はO-O間に存在する結合エネルギー極小位置2箇所（ダブルミニマム）のいずれか1個にのみ入れるが、MD計算では、どちらにはいつているかを明示的に決めてやらなければならない。従って、H₂O分子の完全性と各O-O間にH原子を1個のみを割り当て、系全体の分子双極子モーメントの和をゼロとするように、水素原子位置を、乱数を用いて割り当てた。その結果を初期座標として、初期緩和のためのMD計算を数万ステップ行い、それに引き続いてデータ取得のためのMD計算を行った。

温度圧力一定条件、すなわち(NPT)アンサンブルMD計算による格子定数と密度の再現値を実験値と比較してTable 1に示す。Ice-IXのa軸とb軸がやや小さくなっている。Ice-IIとIXの密度は実験値に比べ少し大きく、高圧における原子間の反発がやや小さく見積もられていることを示している。

各相の構造において、原子の運動の軌跡を表示させたものがFig. 4である。結晶構造データの原子位置は十字と○で示している。Ice-Ihでは十字印がまったく隠れてしまっており、構造がよく再現されていることを示されている。その他の2相でも、原子の運動は、それらのエネルギー極小点の付近で局所的熱運動している様子がわかる。ただし図の十字と○であらわされた結晶構造データ位置は水素については水素結合しているO-Oの中点のものであり、必然的に計算のH原子位置は異なる。

3.3 振動スペクトル

分子振動は、原子間相互作用モデルに最も敏感な動的性質である分子振動スペクトルは速度自己相関関数 $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ のフーリエ変換により求められる。

$$G_v(\omega) = \frac{2m}{\pi k_B T} D(\omega)$$

$$D(\omega) = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \cos \omega t dt$$

ここで、 $D(\omega)$ は振動数 (ω) 依存の拡散係数と呼ばれる。これは原子核の運動のスペクトルであるので、中性子非弾性散乱測定と比較できるものである。ただしバンド波数は赤外吸収スペクトルやラマン散乱スペクトルと比較できると考える。この解析を応用して、赤外吸収スペクトルやラマン分光、あるいは中性子非弾性散乱のバンドの帰属ができる。すなわち、速度のx, y, z成分を用いて偏光スペクトルが計算でき、異方性のある結晶でのバンド帰属を容易にする。さらに、結合長、結合角などの部分構造のみの自己相関関数のフーリエ変換を行うことにより、構造を特定した分子振動スペクトルを得ることができ、さらにバンド帰属を確かなものにできる。

1気圧で、0°Cの水と、20°Cの水について、振動スペクトルを計算した (Fig. 5)。いずれの相においても、O-H伸縮振動 (3200~3500 cm⁻¹)、H-O-H変角振動 (1500~1800 cm⁻¹, librational mode)、分子揺

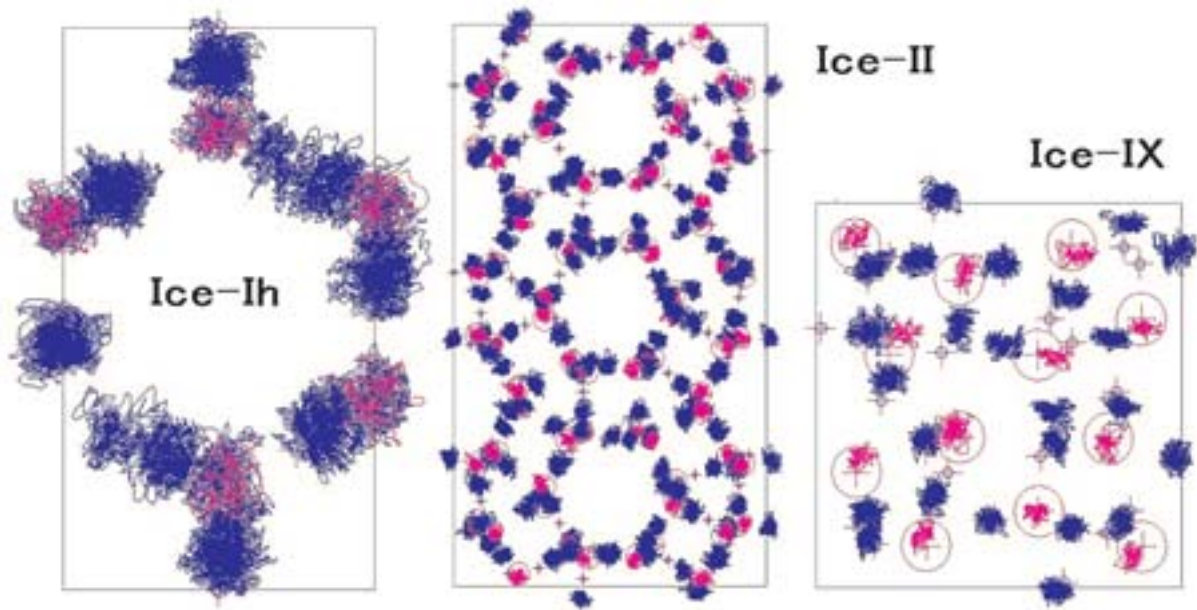


Fig. 4 The atomic trajectories of oxygen and hydrogen atoms in Ice Ih, II and IX calculated using molecular dynamic method. Blue and red lines are trajectories of hydrogen and oxygen atoms respectively. Crosses and circles are the atom positions in crystal structural data.

動モード ($500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), および 400 cm^{-1} 以下のエネルギー領域の格子振動のそれぞれに明確に分けることができる。

水素の同位体について, H_2O に加えて, HDO , D_2O , および T_2O の振動スペクトルを計算した。 H_2O の分子振動が再現されていれば, 重水素やトリチウムは質量数の違いだけであるので, それらによる置換体の振動スペクトルのバンド波数も再現されるはずである。Fig. 6に示すように, H_2O に比べて, そのほかのものは赤方変位している。比較のために実験による孤立分子 H_2O の振動波数を Table 2に示す。波数も, 気体と液体の違いを考えるとおよそ合理的なものとなっている。

Ice-Ih と同じ構造で, 水素位置が秩序的な相である ice-XI 相では 400 から 1000 cm^{-1} にある分子揺動モードが4つのバンドになっていることが示されている。このバンドの帰属について, 分子動力学計算を用いて偏光スペクトルなどを用いて決めることができる (Ito *et al.*, 1998)。 H_2O 分子について分子形状の変化しない揺動モードはその分子対称性から3種類となる (wag, twist, および rock)。それらの運動は分子双極子ベクトルと分子面に垂直なベクトルで表すことができる。すなわち twist では双極子ベクトルは変化

しないが, 分子面に垂直なベクトルは変化する。完全な帰属の決定はまだ行われていないが, ice XI では4本ある揺動モードは, 本モデルによる同相の MD 計算でも4本として現れている。

3.4 分子双極子モーメントと誘電率

水の誘電率の再現は, 電解質水溶液系, 水和結晶, 固体表面への吸着などのシミュレーション計算の成否に決定的である。我々の旧モデル (Kumagai *et al.*, 1994) を使って誘電率の計算を行ったところ40という値になり, 旧モデルによる溶液や水和の計算を全て破棄せざるを得なくなったと同時に, 誘電率を再現できるモデルに改良する必要があるがあった。その結果, 実験の誘電率, 室温で80程度を再現できるようになったものが今回のモデルである。

誘電率は分子双極子モーメント μ_i から計算できる。すなわち, 系を構成している分子の分子双極子モーメント μ_i の和,

$$M = \sum_{i=1}^{Nm} \mu_i$$

を用いて, その揺らぎから, 静的誘電率が求められる。

$$\epsilon_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{Vk_B T} + \epsilon_\infty$$

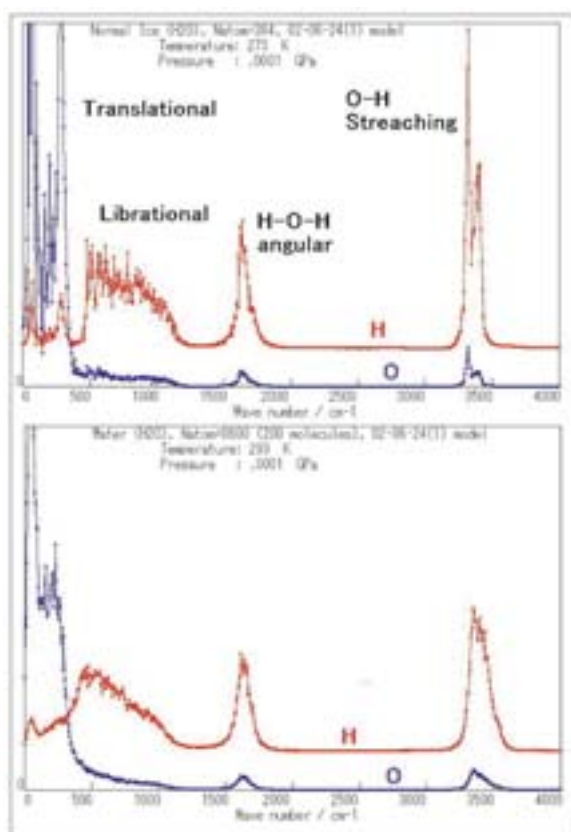


Fig. 5 Spectra of vibrational motion of atoms in ice Ih (0°C 0.1 MPa, upper) and water (20°C, 0.1 MPa, lower) calculated using molecular dynamics method.

水の水素結合ネットワーク構造緩和時間を考えると、この計算には室温で数ナノ秒（数100万ステップ）のMD計算が必要である。

MD計算における誘電率の計算結果（Fig. 7）を見ると、誘電率の収束には、20°Cにおいて1.7 ns程度（425万ステップ）の計算が必要であることを示している。100°Cでも1 ns ないし1.5 ns の計算が必要である。また大きな系と小さな系では、収束までの過程は異なるが、収束値は同じになることがわかった。このような分子シミュレーションとしてはかなり長い緩和時間は、大きな分子集団の構造緩和が誘電率も決めていることによるものである。今回のモデルによるMD計算で得られた誘電率は室温ではわずかに下回っているが、100°Cでは実験値とほぼ同じ値になっている。

誘電率の40と80の違いが構造に与える顕著な例を2例示す。スメクタイトは極めて強く水和し、厚さ1 nmのアルミニウムアルミノけい酸塩層（2:1層）を単位

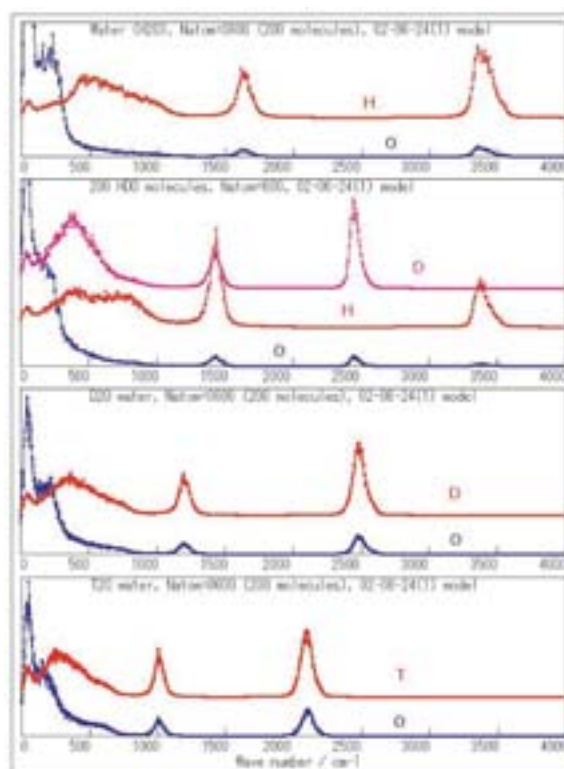


Fig. 6 Vibrational spectra of atom motions of H₂O, HDO, D₂O, and T₂O liquids.

Table 2 Experimentally determined bands of isolated H₂O molecule

		H ₂ O	D ₂ O	HDO
H-O-H angular	ν_2	1594.59	1178.33	1402.20
O-H stretching	ν_1	3656.65	2671.46	2726.73
	ν_3	3755.79	2788.05	3707.47

層として、その層間に1ないし3分子層の層間水を形成する。アルミニウムアルミノけい酸塩層は負の電荷を帯びており、層間には電荷を中和する陽イオンが存在している。Na_{1/3}Al₂(OH)₂[Si_{11/3}Al_{1/3}O₁₀]の無水和の化学式に対して、4.5 H₂Oを層間に挿入した系のMD計算を行った（Fig. 8）。今回のモデル（誘電率80）ではNa⁺イオンが2分子層水和している層間水の内部に位置して、5.4個程度のH₂O分子に囲まれて水和している。一方、旧モデル（誘電率40）では、Na⁺イオンはアルミニウムアルミノけい酸塩層と層間水の間に位置し、Na⁺イオンは十分には水和イオンとなっていない。すなわちNa⁺イオンは水中に溶け込んでいない。

Kanemite (HNa[Si₂O₅]·3 H₂O, NaHSi₂O₄(OH)₂·

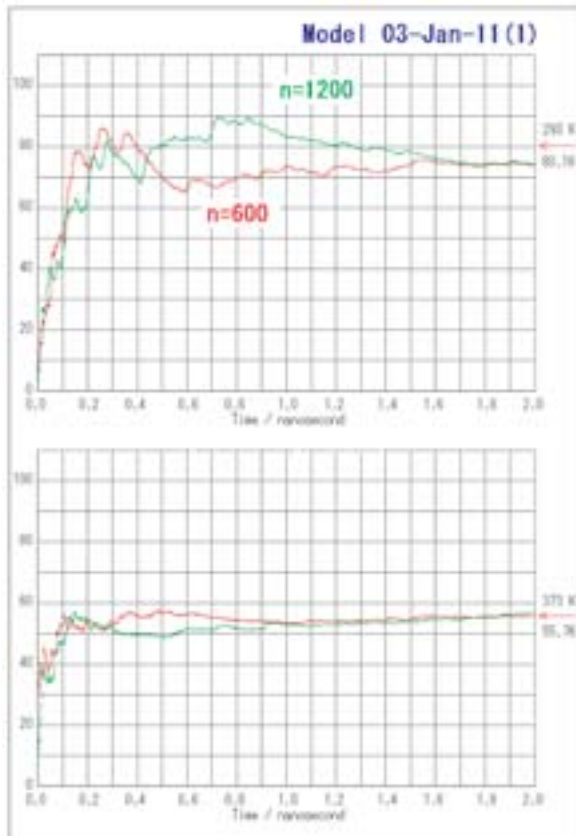


Fig. 7 Calculation of dielectric constant of water two systems, 600 atoms and 1200 atoms in basic cells at 20°C (upper) and 100°C (lower).

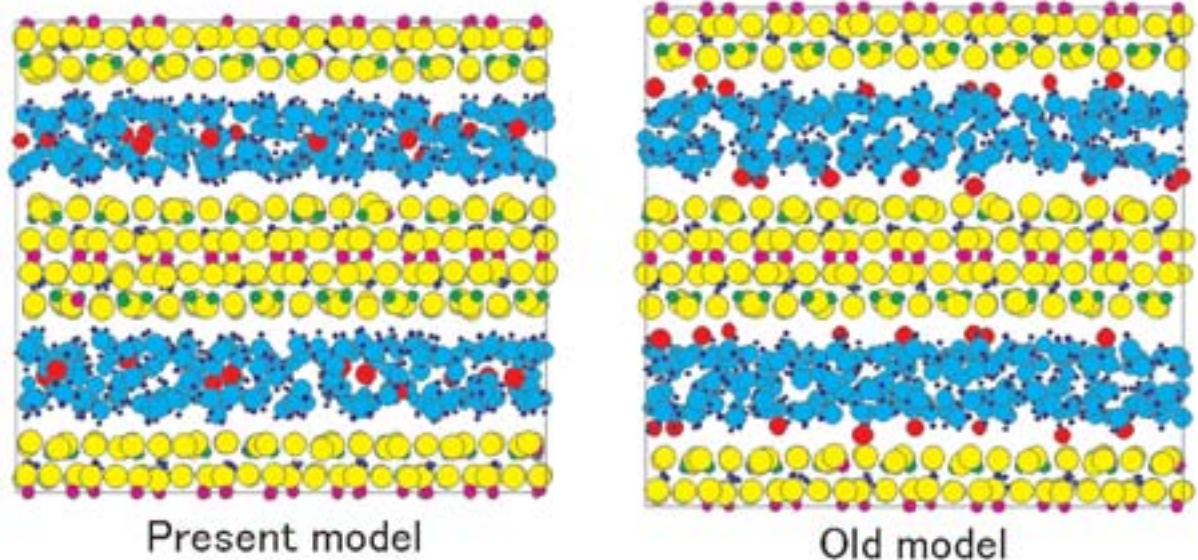


Fig. 8 Structural snap shots of hydrated smectite by present model (dielectric constant = 80, left) and old model (dielectric constant = 40, right) using molecular dynamics method. The chemical formula of systems are same for both figures, $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}]-4.5\text{H}_2\text{O}$. Oxygen atom of clay sheet are yellow circles, and oxygen atoms of H_2O molecules are pale blue, same in the Figures 9, 10, 12, 14, 15, 16, and 17.

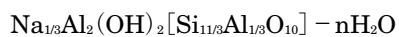
$2\text{H}_2\text{O}$) という鉱物結晶では層状けい酸塩構造と Na^+ 水和層が互層して結晶構造を構成している。層間の H_2O は構造水 (結晶水) であり, スメクタイト層間水が液体層であることは異なっている (層間水は自己拡散している。Fig. 11を参照)。Fig. 9に示すように, 本モデルではそのような構造が保持できているが, 旧モデルでは, Na^+ の水和構造がつぶれて, 上のスメクタイトの場合と同様に, けい酸塩層と水層の間に位置している。

4. 粘土鉱物表面の濡れ

土壌や堆積岩, あるいは粘土は, 粘土鉱物, 水・水溶液, および空間を主成分とし, さらにしばしば石英, 長石などの造岩鉱物を伴っている。それらの力学的性質は粘土鉱物と水の関係によって支配されていると言える。

4.1 スメクタイトの層間水和=膨潤

膨潤性粘土鉱物であるスメクタイトでは, 層間の陽イオンに水分子が水和して, 湿度とともに水和数が増大して, 層間距離が大きくなる。すなわち水和陽イオンと負の電荷を持つアルミニウムけい酸塩層が静電的に引き合って水和物を形成している。スメクタイトの1つの端成分であるNaバイデライトの層間水和のMD計算を行った。



この化学式の n を変化させて緩和すると、それぞれの水和状態の構造が得られる。そのいくつかを Fig.

10に示す。交換性陽イオンが Na^+ の場合には、1層分子水和膨潤状態 (Fig. 10の $n=2$ および $n=2.5$) では Na^+ イオンは H_2O 分子と同じ高さ・面内に位置している。2分子層水和膨潤の場合 (同, $n=5$) には Na^+

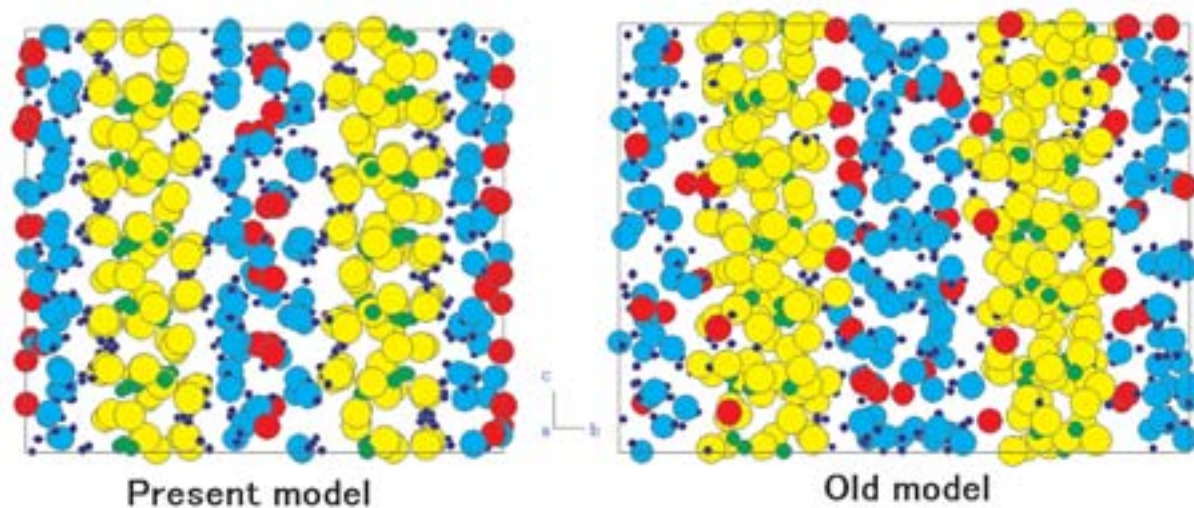


Fig. 9 Structural snap of kanemite ($\text{HNa}[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) by present model (dielectric constant = 80, left) and old model (dielectric constant = 40, right) using molecular dynamics method.

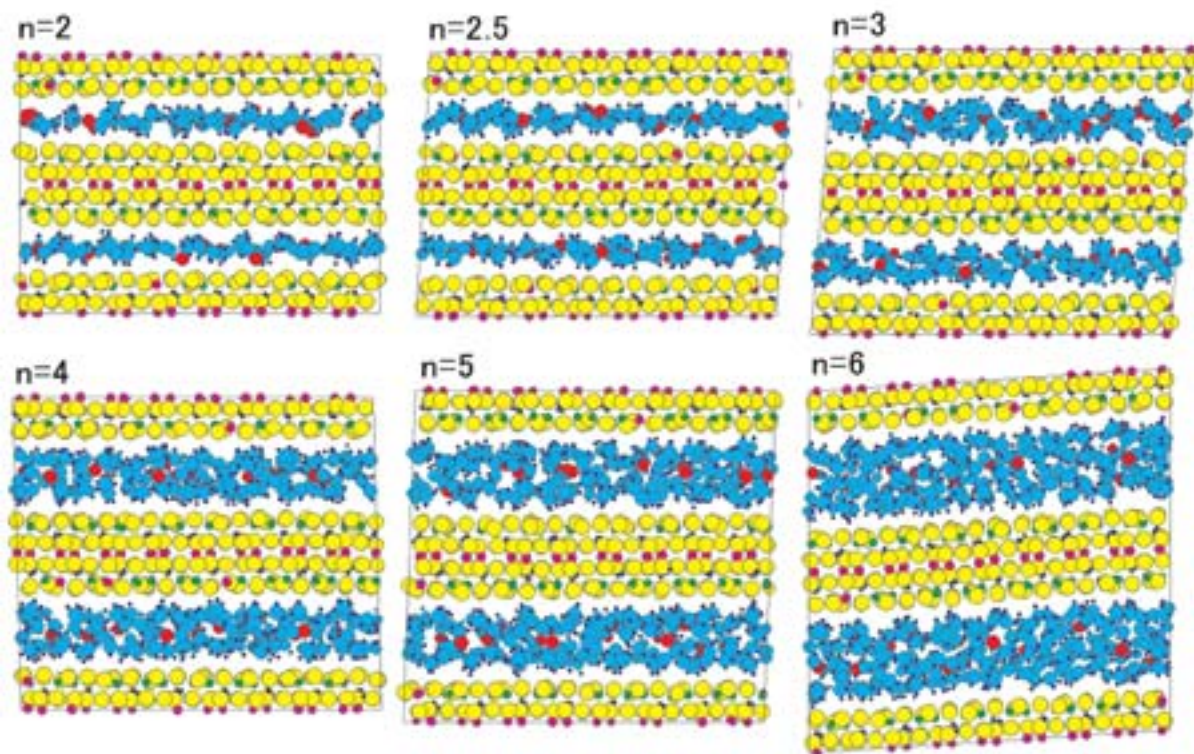


Fig. 10 Strucrural snap shots of MD-derived Na-beidellite hydrates with $n = 2$ to 6 for $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

イオンは層間の中央に、2枚の水層に挟まれて存在している。3分子層水和膨潤の場合も同様に、3枚の水層の2つの中間層に Na^+ イオンが位置する。すなわち、交換性陽イオンは完全に水和されて層間に存在している。多くの1価ないし3価の交換性陽イオンが同様な挙動をするが、アルカリ金属イオンのイオン半径の大きな K^+ , Rb^+ , および Cs^+ イオンはその大きなイオン半径のために、水層内の水和サイトは安定ではなく、アルミニウムけい酸塩層の表面に直接配位する（これらのイオンがアルカリハライド水溶液では構造破壊的水和をすることと一致。上平, 1998）。実験ではこれらの陽イオンは2分子層以上の水和をしないことがわかっている。

この計算による層間距離と混合エンタルピーおよび陽イオンと H_2O の自己拡散係数を水和数 n に対してプロットしたものが Fig. 11 である。混合エンタルピーは $n=2.5, 5$, および 7.5 において極小が見られ、それぞれ1, 2, および3分子層水和膨潤状態に対応している。層間距離は1分子層水和状態に対応する 12.5 \AA 付近において、水和数 n に対する傾きの小さな領域があるが、2および3分子層水和膨潤状態に対しては明瞭ではない。通常の実験測定は相対湿度に対して行われ、膨潤曲線はより階段状になっている。粘土分子面に平行な自己拡散係数 (D_x と D_y) については、 H_2O 分子、交換性陽イオンともに混合エンタルピーで示された1, 2, および3分子層膨潤状態において極小となっている。土壌や堆積岩中の粘土鉱物層間の拡散係数は、これら極小値のものになっているはずで、特に圧密状態でのミクロな物質移動を考えると不可欠な量である。

4.2 スメクタイト表面の水滴

スメクタイトの1種であるバイデライト表面は Si-O-Si と Si-O-Al の架橋酸素から成っており、負の電荷を帯びているため表面に交換性陽イオンが存在する。Na バイデライト表面近傍に、2000個の H_2O 分子からなる水滴を置いた (Fig. 12(上))。水滴全体としての初速度はゼロとした。MD 計算により緩和した結果、Fig. 12(下)のように、水滴の濡れ角がゼロに近づき、著しい親水性を示した。

4.3 葉ろう石 (pyrophyllite) 表面の水滴

葉ろう石, $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ はスメクタイトと同様な構造であるが、アルミニウムけい酸塩層は電氣的に中性で、したがって交換性陽イオンは存在しない。表面は Si-O-Si の架橋酸素のみからなる。この表面近

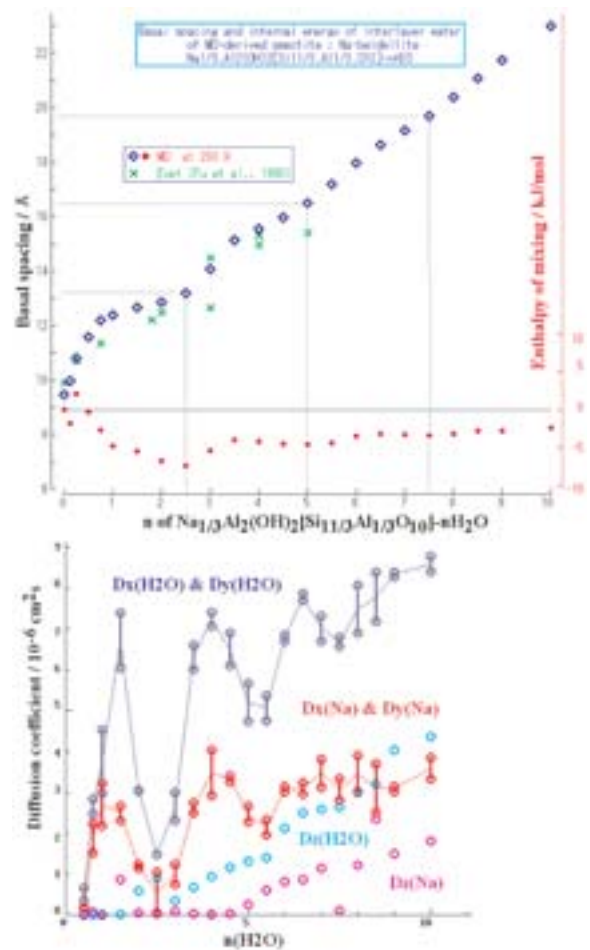


Fig. 11 [Upper]: The swelling curve and enthalpy of mixing of $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}]-n\text{H}_2\text{O}$ system. The symbols \diamond , \times , and \bullet denote MD-derived and experimental inter-layer spacings, and excess enthalpy respectively.

[Lower]: Self diffusion coefficients of inter layer H_2O molecule (blue open circle for D_x and D_y tied together, and pale blue for D_z) and Na ion (red for D_x and D_y , and mazenita for D_z).

傍に、スメクタイトの場合と同様な手続きで、5000個の H_2O 分子からなる水滴を置き、MD 計算により、定常状態になるまで緩和をおこなった。その結果の構造のスナップショットが Fig. 13 である。この場合には表面は著しい撥水性を示している。ちなみに葉ろう石の Al が Mg に代わった滑石はベビーパウダーの主成分である。

4.4 カオリナイト表面

カオリナイト, $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ はアルミニウムけ

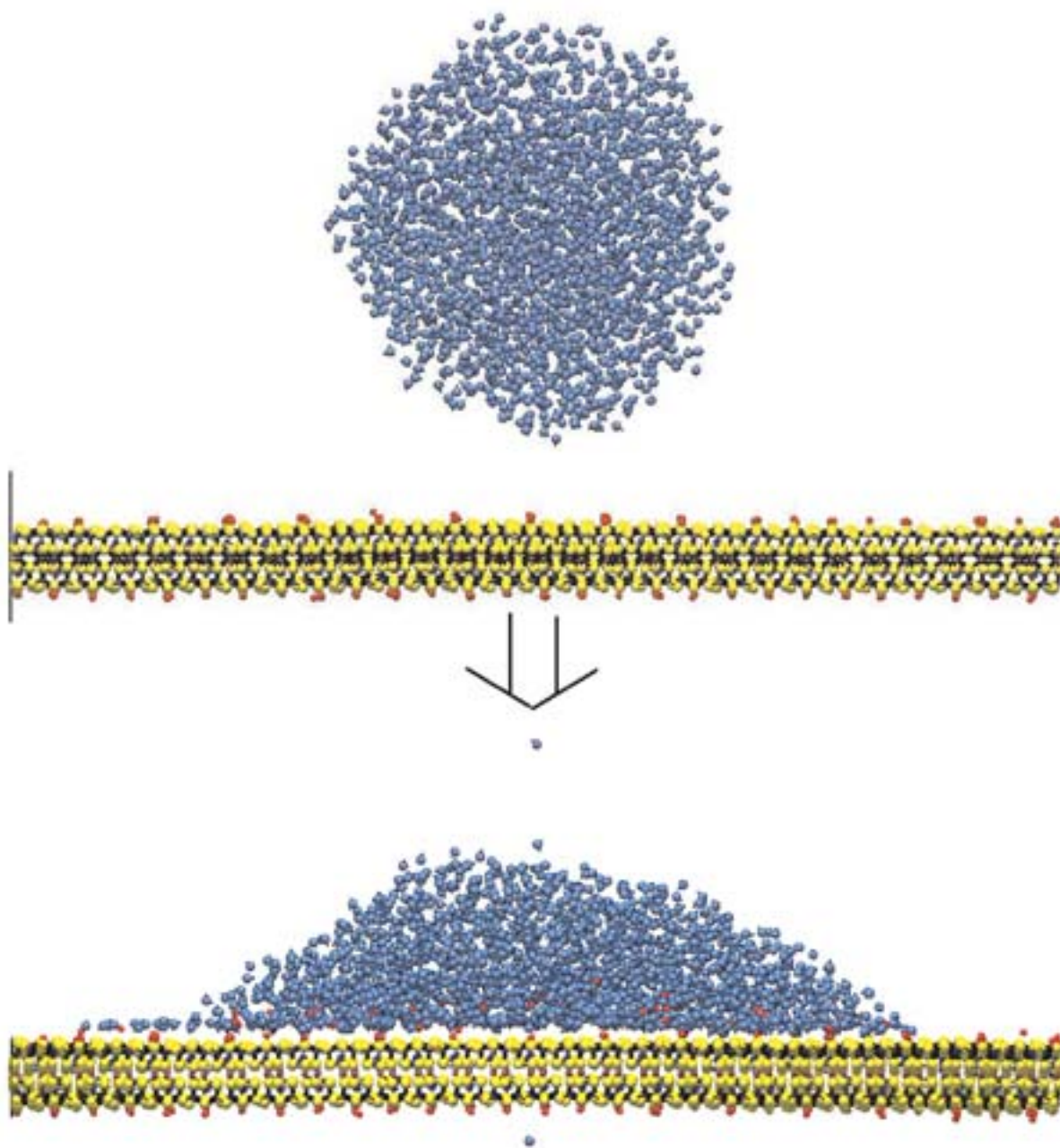


Fig. 12 Initial structure of a sheet of Na-beidellite and water drop with 2000 H₂O molecules (upper), and the relaxed structure (lower).

い酸塩層が Si の四面体層と Al の八面体層が1枚ずつが張り付いた1: 1層構造を持っている。その表面は片方が Si-O-Si の架橋酸素のみからなり、もう一方の面は Al-OH からなっている。それぞれの面に5000個の H₂O 分子からなる水滴を置き緩和させたものが Fig. 14である。Si-O-Si 面はやや撥水的であり、Al-OH 面はやや親水的な性質をもっていることがわかる。

4.5 カオリナイト表面に挟まれた水滴

カオリナイトの単位層には2種の面があるので、その集合体中での水の濡れを考えるときには、3種の面間間隙を考えなければならない。すなわち

Si-O-Si 面と Al-OH 面に挟まれた間隙

2つの Si-O-Si 面に挟まれた間隙

2つの Al-OH 面に挟まれた間隙

である。これら3種の面間に5000個の H₂O 分子から

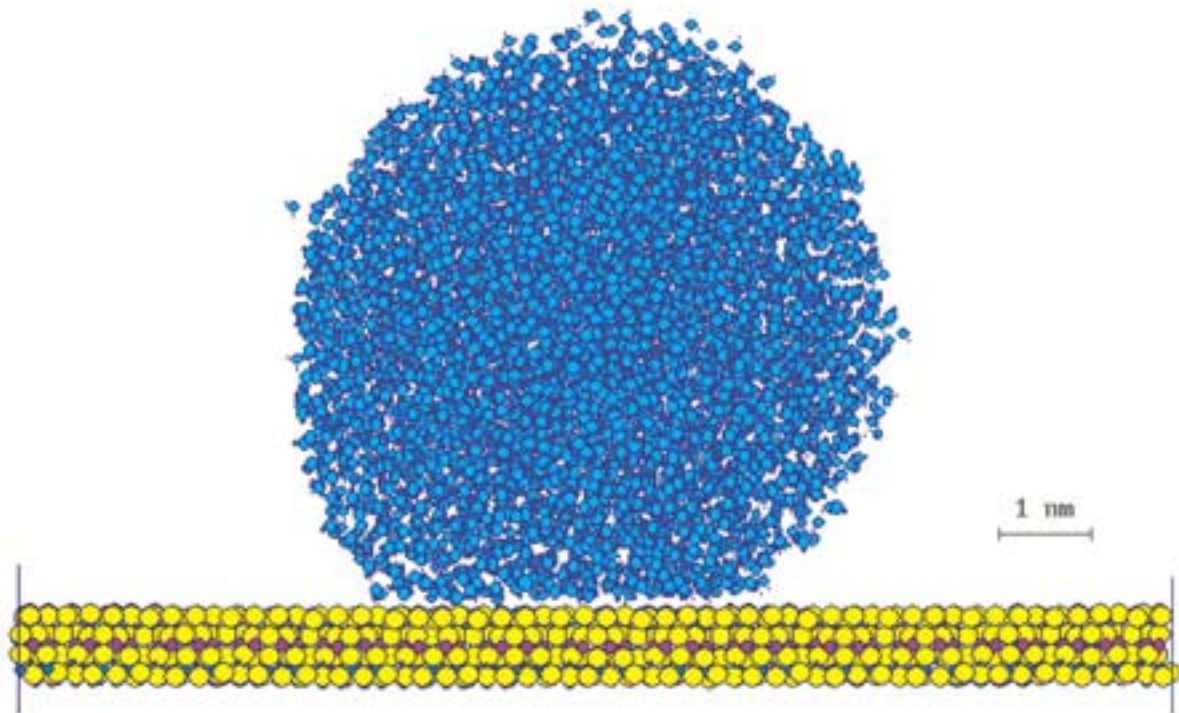


Fig. 13 Steady state structure of pyrophyllite surface-water drop ($n(\text{H}_2\text{O}) = 5000$) system.

なる水滴を置き、緩和した結果の構造のスナップショットが Fig. 15 である。Si-O-Si 面と Al-OH 面で挟まれた水滴では (Fig. 15(上)), Si-O-Si 面側においてもやや親水的な形状をしており、Si-O-Si 面上の水滴の場合とは異なっている。2つの Si-O-Si 面で挟まれた水滴の場合には (Fig. 15(下)の上部), 非常に撥水的な挙動をしており、葉ろう石の場合と同様である。これに対して、2つの Al-OH 面に挟まれた水滴の場合 (Fig. 15(下)の下部) には親水的な挙動をする。これらの挙動の違いは水滴内の構造の違い、すなわち H_2O 分子集団の配向性にある。Fig. 15(上)の右側に示されているように、Si-O-Si 面と Al-OH 面に挟まれた水滴内では、 H_2O 分子は全体的に強く配向している。一方、同種面で挟まれた水滴では、面に接触している1分子層程度は配向しているが、水滴の中央付近はまったくランダムな向きの分布をしている。このような挙動の原因は、粘土鉱物表面の“表面ダイポール”にある。すなわち、Si-O-Si 面では表面に O 原子があり、その少し内部に Si 原子があるので内向きの表面ダイポールとなっているのに対して、Al-OH 面では OH 基により外向きの表面ダイポールがある。したがって、対向する異種面で挟まれた水滴で

は、それぞれの表面で H_2O 分子が同じ方向に配向し、その配向が水滴中央まで及んでおり、より完全な水素結合ネットワークが形成され、このため Si-O-Si 面でも親水的になっている。同種面の場合には鉱物面近傍の H_2O 分子の配向が互いに逆向きであるので、水滴内部では打ち消しあって、ランダムな配向となっている。このことはカオリナイトを主成分とする堆積岩の力学強度にも大きな影響を与えるものと考えている。

このような、間隙水の配向構造がどれほどの距離まで到達するのかを調べてみた。異種面を 27 nm 離して、10000個の H_2O 分子からなる水で満たした系について、水分子の配向を調べると、同様に中央まで分子配向している (Fig. 16: H_2O 分子軸と c 軸の間の角度 θ の分布が、カオリナイト表面近傍と水の中央部でほとんど変わらず、 $\cos \theta$ が 1、すなわち 0 度に近い部分に偏っている)。すなわち数 10 nm は到達するものと考えられる。今後実験でも調べるとともに、カオリナイトや蛇紋石を主成分とする岩石の力学解析や、これらの鉱物の応用について、この挙動が重要な役割をもっているものと考え、解析をすすめている。

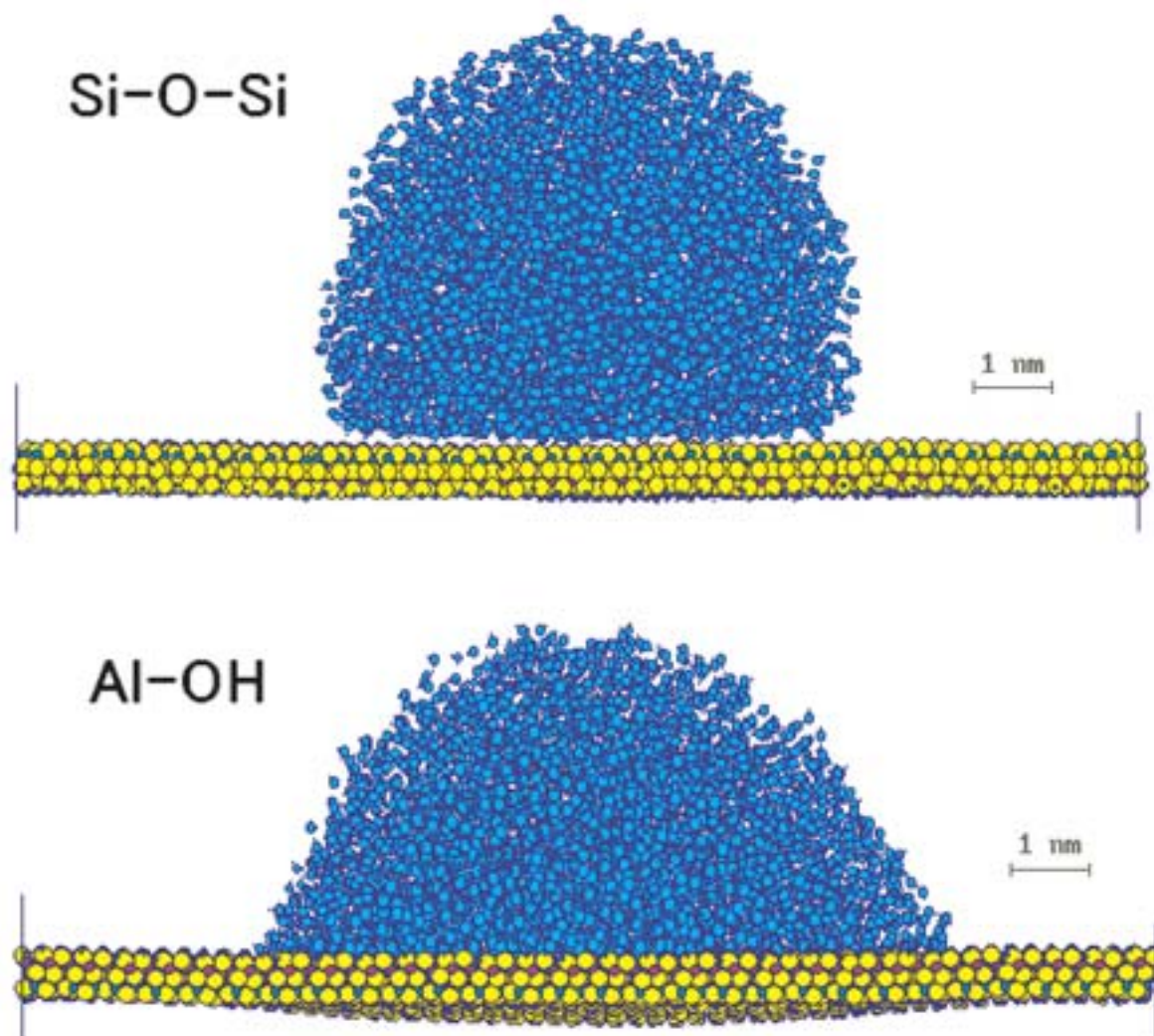


Fig. 14 Steady state structure of kaolinite surfaces-water drop ($n(\text{H}_2\text{O}) = 5000$) system: Si-O-Si surface (upper) and Al-OH surface (lower).

4.6 イモゴライト管中の水

イモゴライトは酸性火山岩・火山噴出物の風化生成物であり、日本では広く土壤中に分布している。この鉱物、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ はAl八面体層に、 SiO_4 四面体が底面をAl八面体層と共有して、Al八面体層を外側に円筒形になったものである、径は2 nm程度で、長さはしばしば $1\mu\text{m}$ 以上にもなる。外表面はAl-OH、内表面はSi-OHで覆われている。

その特異的な形状から、天然環境における重要性とともに、応用についても多くの検討がなわれている。触媒、吸着剤、ヒートポンプ材、官能基の付加による新規機能などである。ここでは管中水の挙動を調べるためのMD計算の結果を述べる。

周方向の繰り返しユニット数が14で長さ方向の周

期境界が 33.7Å のイモゴライト管に、種々の個数の H_2O 分子を入れて、MD計算を行った。数10個の H_2O 分子を入れたときには、それらの分子はクラスターを形成したが、基本セルに100個の H_2O 分子を入れたときには H_2O 分子が軸方向に水素結合連結した (Fig. 17)。

軸方向の1次元自己拡散係数を求め、基本セル内の分子数に対してプロットした (Fig. 18)。分子数が小さいときには拡散係数は小さく、分子数とともに増大する。分子数100のときに自己拡散係数は最大を示した。使っている H_2O モデルの293 Kでのバルク水の自己拡散係数は約 $1.3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であり、イモゴライト中の最大拡散係数はおよそ $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ であるので、水中より管中の方が速く拡散している。これは、

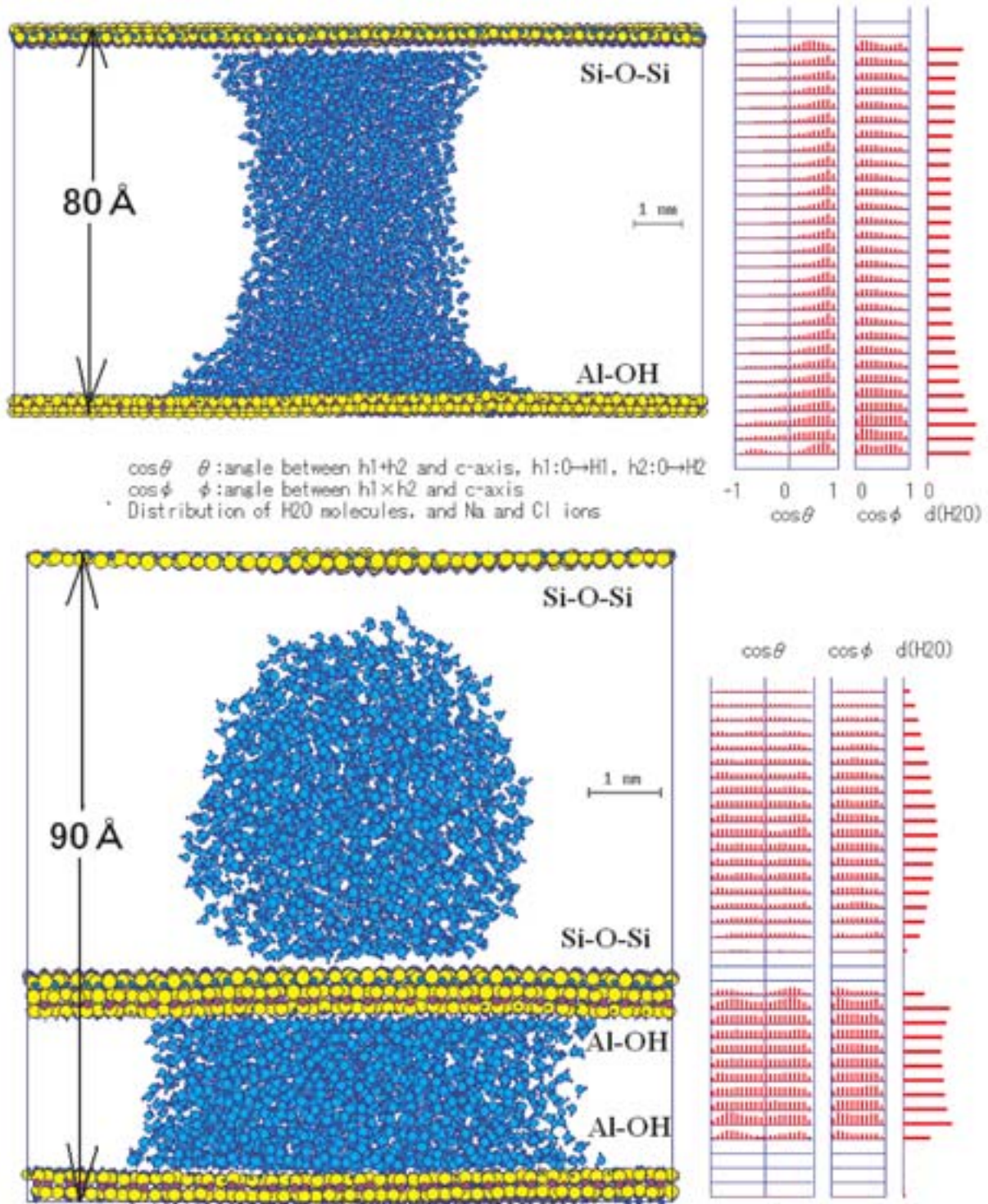


Fig. 15 Structural snapshots of water drop ($n(\text{H}_2\text{O})=5000$) sandwiched by kaolinite surfaces and orientational statistics of water molecules: between Si-O-Si and Al-OH surfaces (upper) and between two Si-O-Si surfaces and two Al-OH surfaces. θ means the angle between molecular axis of H₂O and c -axis, and ϕ angle between H₂O molecular plane and c -axis. The unit of the statistics is 2.5 Å thick sheet.

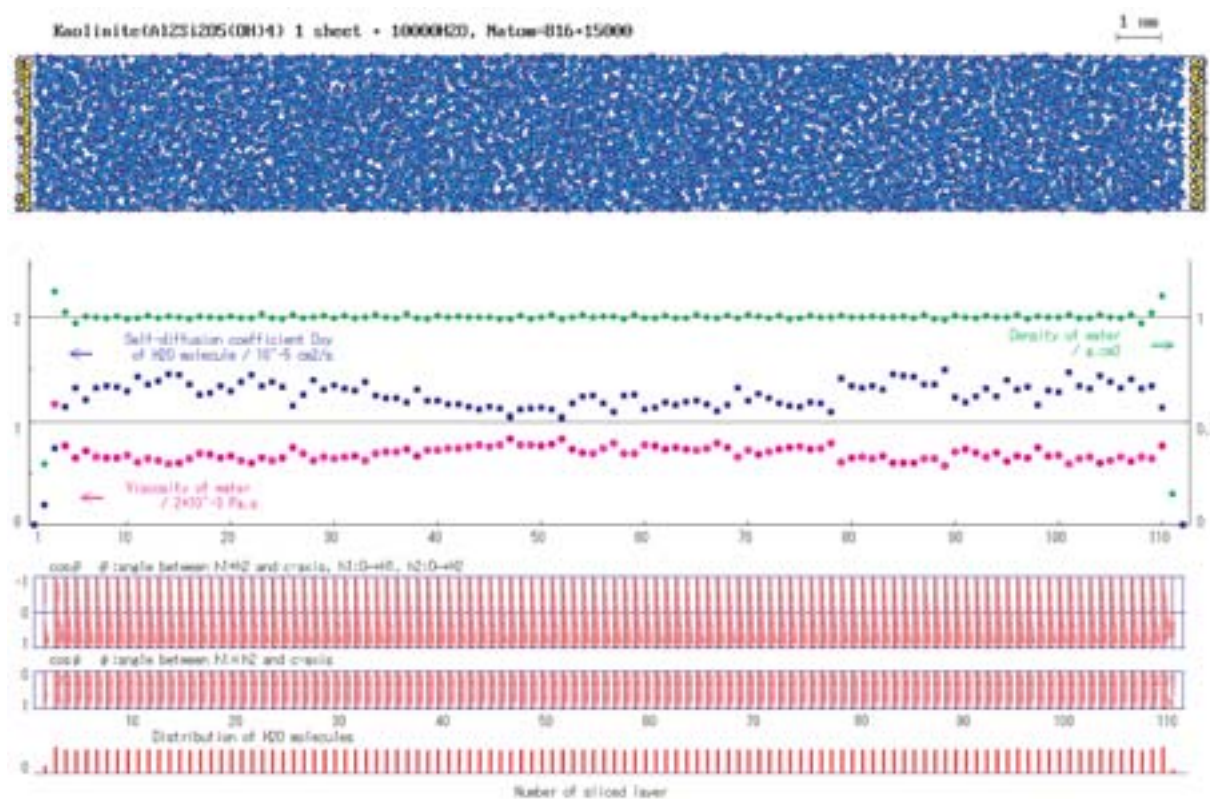


Fig. 16 Structural snapshot of kaolinite-water system and orientational statistics of water molecules same as Fig. 15.

イモゴライト管は電荷を持たず、内壁の Si-OH 面が親水と撥水の間接的な濡れ性であること、および管径から H₂O 集団がエネルギーの低い構造状態をとりにくいことによるものと考えられる。この性質はヒートポンプ材料として重要で、さらに性能を高めるためのヒントとなると考えている。

5. おわりに

我々が開発してきた H₂O 分子モデルを示し、その応用として鉱物—水系のいくつかの系について MD 計算結果を示した。地球表層環境において、粘土鉱物やゼオライトと水のかかわりは非常に重要で、結晶構造やその集合体組織が明確ではない固体と液体の分子シミュレーションは種々の化学種の挙動を解明するために、実験観察との協調・補完において強力な手法となっている。また、このような理論計算が主導できる研究開発テーマも考えられる。さらに有効な手法にしてゆくための課題について考えたい。

ここで示した分子シミュレーション用の H₂O 分子モデルは、パラメータが定数である古典モデルといわ

れるものであり、その適用範囲には明らかに限界がある。しかしながら室温付近から高温・高圧の水、氷、ハイドレート、固体—水系などに広く適用されてきており、その有効性が示されてきた。

水については ice Ih の自己格子間分子の挙動 (Ito *et al.*, 1996), ice Ih 中の H₂O 分子の拡散 (Ikeda-Fukazawa *et al.*, 2002) と N₂ 分子の拡散 (Ikeda-Fukazawa *et al.*, 2004), ice Ih のプロトン秩序型である ice XI における分子揺動スペクトル (Ito *et al.*, 1998) などである。クラスレートハイドレートでは、ハイドレート II 中の 2 原子分子の挙動 (Horikawa *et al.*, 1998), Ar ハイドレートにおけるケージの 2 重占有 (Ito *et al.*, 2001), 低周波数振動モードの中性子非弾性散乱実験との比較 (Ito *et al.*, 2003) などが取り扱われてきた。

粘土・粘土鉱物等の水和、固体—水系などについての微視的な計算による研究では、H₂O 分子と粘土鉱物構造について剛体分子モデルを用いる例が多い。しかしながら最近では、少数ではあるがわれわれと同様にフルフレキシブルな H₂O 分子と粘土鉱物のモデル

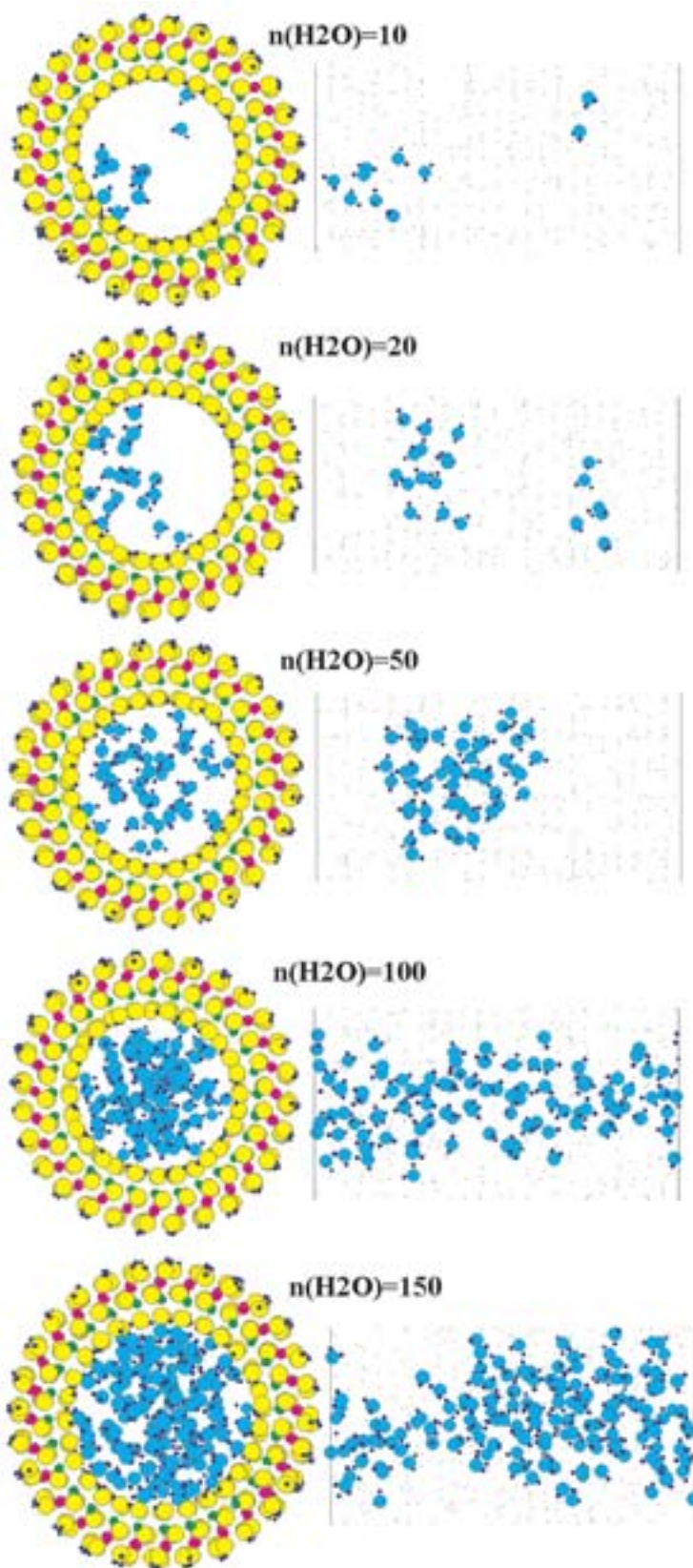


Fig. 17 Structural snap shot of water molecules in imogolite tube. The number of H₂O molecules in tube are 10, 20, 50, 100, and 150. Projections along (left) and perpendicular to (right) tube axis are shown.

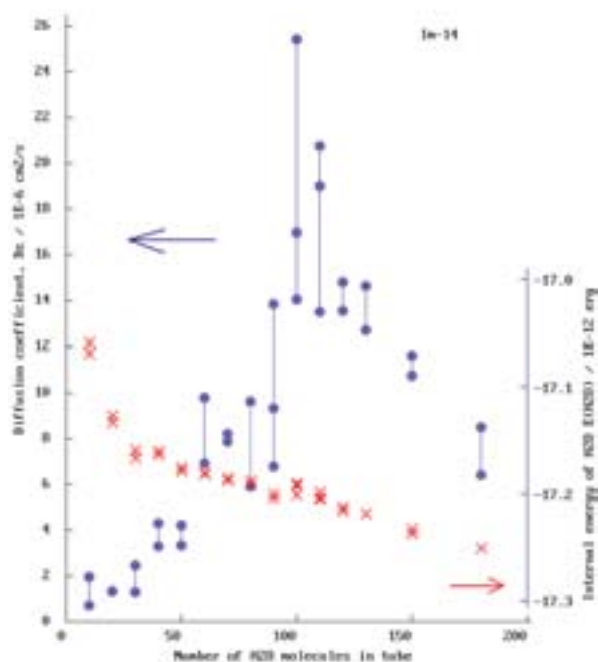


Fig. 18 One-dimensional self-diffusion coefficients of water in imogolite tube (blue), and the internal energy of water (red). Twice or three times of calculations were performed and plotted because of small ensembles.

を用いた MD 計算も行われるようになってきた (例えば, Cygan *et al.*, 2004)。本研究では, 全自由度モデルを用いて, スメクタイトの水和・膨潤挙動 (Kawamura *et al.*, 1999) とそれに加えて粘土間隙水の挙動 (Kawamura and Ichikawa, 2001), スメクタイト層間の Cs^+ イオンの水和挙動の EXAFS 測定との比較 (Nakano *et al.*, 2003), ブルーサイト (brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) にはさまれた nm 厚さの間隙水の動的挙動 (Sakuma *et al.*, 2003) などが扱われた。これらからさらに局所物性, 粘土分子表面からの距離の関数としての水, 水溶液の拡散係数や粘性係数などを取得して, nm から μm の組織構造を用いて, ミクロ—マクロ解析 (均質化解析) (Ichikawa *et al.*, 2003) を行っている。

H_2O に続いて, 同様な手法で, N_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 , CH_4 など原子数個からなる分子の原子間相互作用モデルを開発してきた。 N_2 , O_2 などの等核2原子分子では, 双極子は持たないが, 四極子相互作用は存在するので, 窒素原子等の原子核に電荷を置き, さらに分子の中心に電荷のみを置くことにより精密で実用的なモデルを構築した。ただしこの場合には分子内 u_{intra} と分子間 u_{inter} を次のように分けて,

$$u_{\text{inter}, ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + f_0(b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right]$$

$$u_{\text{intra}, ij}(r_{ij}) = D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2]$$

分子内には静電相互作用を用いないこととした。電荷が小さくても, 0.5 Å の距離で存在すると, 相互作用は強くなりすぎて, 四極子相互作用とのバランスがとれないからである。 NH_3 や CH_4 は H_2O と同様なモデルである。これらのモデルもハイドレートを始めさまざまな系で使われている (Horikawa *et al.*, 1998; Ito *et al.*, 2001; Ito *et al.*, 2003 など)。

ここで紹介した H_2O などの分子モデルについて, 形式をそのままにさらに精密化する余地はあるものと考えられる。しかしその労力に比して得るものは多くはないと予想できる。すなわち, 飛躍的な精密化と適用範囲の拡大には, 相互作用の式とパラメータが固定されていることが重大な制約となっている。このため水や氷と水蒸気を同じパラメータで精度良く再現することは不可能であると考えている。これを打開するためには電荷変動モデル (Rick *et al.*, 1994) のような, パラメータが結合や原子の置かれている環境の変化に従って変動するようなモデルが考えられる。そのようなモデルにより一定の成果は得られているようであるが, 大きな問題を残している。すなわち, 原子の電荷が変動すれば, それに伴って, 近接反発相互作用も変動しなければならない。しかし, そのような取り扱いはさらに困難であり, パラメータ数の増大を招くものである。われわれは, 現在, 現行の H_2O モデルと電荷変動モデルをベースに, より汎用なモデルを, 第一原理電子状態計算を用いて構築することを, その手法の確立とともに検討しているところである。

古典分子シミュレーションは, 第一原理的手法に対して, 飛躍的に大きな系を取り扱おうことができることが利点である。現在では, パソコンを並列して用いることにより, 個々の研究室内で原子数10万個レベルの系のナノ秒を超える長時間計算が日常的に可能になってきた。そのような系について, 有効な計算が行えるようにするためにも, 精密で適用範囲が合理的な相互作用モデルを開発・発展させていかなければならない。

地球化学会2007年年会 (岡山) での講演と本稿執筆の機会を下さった広島大学高橋嘉夫博士に感謝しま

す。また、原稿を丁寧に読んでくださり、内容と体裁の改善に多くの助言をいただいた東京大学岩森光博士他お一人に感謝します。

引用文献

- Cygan, R. T., Liong, J.-J. and Kalinichev, A. (2004) Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1255–1266.
- Franks, F. (ed.) (1972) WATER A Comprehensive Treatise Vol. 1 The Physical Chemistry of Water. Plenum Press, New York, London, pp. 596.
- Frenkel, D. and Smit, B. (2002) *Understanding Molecular Simulation from Algorithms 2nd ed. to Applications*. Academic Press, pp. 638.
- Horikawa, S., Itoh, H., Tabata, H., Kawamura, K. and Hondoh, T. (1998) Dynamic behaviour of diatomic guest molecules in clathrate hydrate structure II. *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 6290–6292.
- Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N. and Nattavut, T. (2003) Molecular simulation and multiscale homogenization analysis for micro-homogeneous clay materials. *Engineering Computations* **20**, 559–582.
- Ikeda-Fukazawa, T., Horikawa, S., Hondoh, T. and Kawamura, K. (2002) Molecular dynamics studies of molecular diffusion in ice Ih. *Journal of Chemical Physics* **117**, 3886–3896.
- Ikeda-Fukazawa, T., Kawamura, K. and Hondoh, T. (2004) Diffusion of nitrogen gas in ice Ih. *Chemical Physics Letters* **385**, 467–471.
- Itoh, H., Chazallon, B., Schober, H., Kawamura, K. and Kuhs, W. F. (2003) Inelastic neutron scattering and molecular dynamics studies on low-frequency modes of clathrate hydrates. *Canadian Journal of Physics* **81**, 493–501.
- Itoh, H., Kawamura, K., Hondoh, T. and Mae, S. (1996) Molecular dynamics studies of self-interstitials in ice Ih. *Journal of Chemical Physics* **105**, 2408–2413.
- Itoh, H., Kawamura, K., Hondoh, T. and Mae, S. (1998) Polarized librational spectra of proton-ordered ice XI by molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics* **109**, 4894–4899.
- Itoh, H., Tse, J. S. and Kawamura, K. (2001) The structure and dynamics of doubly occupied Ar hydrate. *Journal of Chemical Physics* **115**, 9414–9420.
- Kawamura, K. and Ichikawa, Y. (2001) Physical Properties of Clay Minerals and Water – By means of Molecular Dynamics Simulations –. 東京大学地震研究所彙報, **76**, 311–320.
- Kawamura, K., Ichikawa, Y., Nakano, M., Kitayama, K. and Kawamura, H. (1999) Swelling properties of smectite up to 90°C – In situ x-ray diffraction experiments and molecular dynamics simulations. *Engineering Geology* **54**, 75–79.
- Kumagai, N., Kawamura, K. and Yokokawa, T. (1994) An interatomic potential model for H₂O systems and the molecular dynamics applications to water and ice polymorphs. *Molecular Simulation* **12**, 177–186.
- Nakano, M., Kawamura, K. and Ichikawa, Y. (2003) Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations. *Applied Clay Science* **23**, 15–23.
- 平尾一之, 河村雄行 (1994) パソコンによる材料設計. 裳華房, pp. 217.
- Rick, S. W., Stuart, S. J. and Berne, B. J. (1994) Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water. *Journal of Chemical Physics* **101**, 6141–6156.
- Sakuma, H., Tsuchiya, T., Kawamura, K. and Otsuki, K. (2003) Large self-diffusion of water on brucite surface by *ab initio* potential energy surface and molecular dynamics simulations. *Surface Science* **536**, 396–402.
- Tuneyuki, S., Tsukada, M. and Aoki, H. (1988) First-Principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Physical Review Letters* **61**, 869–872.
- 上平恒 (1998) 水の分子工学. 講談社サイエンティフィック, pp. 196.