2:1 型粘土鉱物表面における 吸着水分子の束縛力評価への 分子軌道法の適用

長崎晋也・梅村康洋
 田中 知・鈴木篤之

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻
 ☎ 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1997 年 4 月 10 日受付 ; 1997 年 7 月 9 日掲載決定)

Application of Molecular Orbital Calculation for Evaluating Binding Force of Water Molecules Sorbed on Surface of 2:1 Type Clay Mineral

Shinya NAGASAKI, Yasuhiro UMEMURA,
 Satoru TANAKA and Atsuyuki SUZUKI

Department of Quantum Engineering and Systems Science
 The University of Tokyo
 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received April 10, 1997; Accepted July 9, 1997)

We evaluate the bonding force subjecting on the water molecule sorbed on the surface of 2:1 type clay mineral by using semi-empirical molecular orbital calculation, and compare it with the binding forces of solid and liquid phases of water. We can consider that molecular orbital calculation is a useful and helpful tool for characterizing the properties of water molecules present in the clay minerals.

1. 序 論

我が国における高レベル放射性廃棄物地層処分システムの概念では、2:1 型粘土鉱物（モンモリロナイト）を主成分とするベントナイトが人工バリアの候補材として有力である。最近の地層処分安全評価研究において、圧密されたベントナイト中における放射性核種の移行が拡散で支配されるとともに、そこでの核種の吸着が安全評価上重要な役割を果たすことが明らかにされた¹⁾。

圧密ベントナイトに周辺の地層中から地下水が浸入す

ることでベントナイトは膨潤する。圧密膨潤ベントナイト中における核種の拡散や吸着の多くは高々 10 Å の幅しかない層間における現象であり、水分子の大きさを考慮した場合、層間の幅方向には水分子は 3 分子しか存在することはできない。したがって、圧密ベントナイト中における核種の拡散や吸着現象を理解するためには、ベントナイト層間における水の特性を理解する必要がある。従来、粘土鉱物中にもともと含まれる水に関しては粉末を用いた研究が精力的に行われてきた^{2~6)}。しかし、圧密され膨潤された粘土鉱物内の水に関しては、層間のみならず粒界の水の状態すら不明であり、Pusch ら⁷⁾の概念が提唱され、Torikai ら⁸⁾のトリチウム水の活性化エネルギーが報告されているに過ぎない。これは、圧密されかつ膨潤された状態を維持したまま実験的に水の状態を測定することが困難であることに起因している。

そこで本研究では、前報⁹⁾で粘土鉱物表面における電荷分布の評価に有効であることを報告した半経験的分子軌道を用いて、2:1 型粘土鉱物表面の水に作用する束縛力を評価し、Torikai らの結果と比較することで、分子軌道法が粘土鉱物内の水分子の特性を明らかにする手法として有効となる可能性があるか否かの検討を行った。

2. 計 算 方 法

本研究では、前報と同じ体系の 2:1 型粘土鉱物クラスターを用い、同形置換をしていないクラスターを clay 0、四面体での置換を行ったクラスターを clay 4、八面体での置換を行ったクラスターを clay 8 と呼ぶ。また、半経験的分子軌道計算プログラムとして、MOPAC Ver. 6 (J.P. Stewart) を用いた。

本研究では、最初に粘土鉱物の共存しない状態での水分子間の結合力を評価するため、水分子を氷の結晶構造で配置させた系（固相）と、水分子を乱雑に配置させた系（液相）における水分子間の結合力を、系を構成する水分子の数をパラメータとして計算した。氷は六方晶系に属する結晶で、1 個の水分子は隣接する 4 個の水分子と水素結合を形成し、中心の水分子は正四面体の構造をしている¹⁰⁾。本研究での氷の結晶構造は正四面体構造を取るように水分子を配置させた。液体の水に関しては、1 気圧 0°C での体積が氷に比べ 8.3% 程度減少する一方、温度の上昇に伴い分子間距離が増加する。厳密には系の温度などを決めて体積変化を考慮すべきではあるが、本研究では簡単のため体積は変化しないとし、同一体積内で水分子を乱雑に配置させることで液相系とし

Fig. 1 Model structure of water molecules in solid and liquid phases.

Fig. 2 Model structure of three-layer water molecules sorbed on 2:1 type clay mineral.

た。Fig. 1 に固相と液相での水分子の配置例を示す。次に、2:1 型粘土鉱物クラスター上に水分子を3層並べ、各層を構成する水分子が受ける束縛力を評価し、上で求めた固相中、液相中での結合力和を比較した。クラスター上に水分子を3層配置したときの例を Fig. 2 に示す。最後に、クラスターを並列に2個重ね合わせて、そのクラスター間に水分子を3層配置して各水分子が受ける束縛力を評価した。

3. 計算結果と考察

3.1 バルクの固相中、液相中の結合力

Fig. 3 に、固相中での水分子間の結合力和と液相中での水分子間の結合力和を、系を構成する水分子数をパラメータとして7分子まで設定して評価した結果を図示する。図中で実線は固相の結果を、波線は液相の結果を示している。2本の直線の勾配から、固相における水分子間の結合力和は5.5 kcal/mol、液相における結合力和は4.4 kcal/mol と評価された。確認のため、系を構成する水分子数を10個ならびに20個として評価したが結果は同じであったため、これらの値を採用することとした。また、こ

Fig. 3 Dependence of bonding energy of water molecule in solid and liquid phases on number of water molecules composing each phase.

れらの値は異なる理論計算に基づく報告値と一致している^{11~13)}。

3.2 粘土鉱物表面における水分子の束縛力

粘土鉱物の表面に吸着した3層の水分子に作用する束縛力の評価結果について、クラスター1個での結果を Table 1 に、また層間を模擬したクラスター2個での結果を Table 2 に示す。両方の系とも、粘土鉱物表面に直接吸着している水分子について束縛力という観点からは氷(固相)と同程度の束縛を受けている一方、直接吸着していない水分子(Table 1 では第2層、第3層、Table 2 では第2層)はバルクの水(自由水と言えるかもしれない)と同程度の束縛を受けていることがわかる。粘土鉱物内での同形置換を受けた場合(−1の負電荷を帯びる)には、受けていない clay 0 と比較してわずかに束縛力が大きくなっており、また clay 4 の方が clay 8 よりも束縛力が大きい。四面体での置換の方がより表面に近い格子上での置換であり、表面での吸着や束縛力に何らかの影響をより強く及ぼしているものと考えられる。分子軌道法を用いた本研究の結果から、圧密され膨潤した

Table 1 Binding energy of water molecules in three layers sorbed on surface of clay minerals.

	clay 0	clay 4	clay 8
Top layer	-5.33	-5.58	-5.49
Middle layer	-4.68	-4.89	-4.68
Bottom layer	-4.03	-4.33	-4.28

[kcal/mol]

Table 2 Binding energy of water molecules sorbed in inter-layer of clay mineral.

	clay 0	clay 4	clay 8
Top layer	-5.23	-5.31	-5.28
Middle layer	-4.42	-4.55	-4.47
Bottom layer	-5.23	-5.31	-5.28

[kcal/mol]

ベントナイト中に存在し得る3層の水分子のうち、直接粘土表面に吸着している層中の水分子は氷（固相）と同程度の束縛力を、またそれらの層に挟まれた中間層の水分子はバルクの水（液相）と同程度の束縛力を受けていると予測される。これは、トリチウム水の拡散の活性化エネルギー値という観点から検討した Torikai ら⁸⁾の実験結果と一致する。つまり、分子軌道法により評価された束縛力という観点からの水の状態と、拡散実験により評

価された活性化エネルギーという観点からの水の状態は一致する。このことは、分子軌道法が、圧密粘土鉱物表面あるいは層間における水分子の特性を理論的側面から評価するための有効な手法となる可能性があることを示唆している。

文 献

- 1) 安 俊弘, 池田孝夫, 大江俊昭, 菅野 毅, 坂本義昭, 千葉 保, 塚本政樹, 中山真一, 長崎晋也, 板野且典, 藤田智成: 日本原子力学会誌 **37**, 59 (1995).
- 2) S.L. Swartzen-Allen and E. Matijević: Chem. Rev. **74**, 385 (1974).
- 3) G. Sposito and R. Prost: Chem. Rev. **82**, 553 (1982).
- 4) J. Conard, H. Estrade-Szwarcckopf, A.J. Dianoux and C. Poinsignon: J. Physique **45**, 1361 (1984).
- 5) 佐藤 努: 日本原子力学会誌 **36**, 405 (1994).
- 6) 佐藤 努: 鉱物学雑誌 **25**, 99 (1996).
- 7) R. Pusch and H. Hoekmark: Eng. Geol. **28**, 379 (1990).
- 8) Y. Torikai, S. Sato and H. Ohashi: Nucl. Technol. **115**, 73 (1996).
- 9) 長崎晋也, 梅村康洋, 田中 知, 鈴木篤之: 表面科学 **18**, 702 (1997).
- 10) 大瀧仁志: “イオンの水和” (共立出版, 1990) p. 16.
- 11) S.H. Suck: Tetrahedron **44**, 7373 (1988).
- 12) S.H. Suck: Theor. Chem. Acta **70**, 3 (1986).
- 13) M.S. Choe: Tetrahedron **44**, 7379 (1988).