分子軌道法を用いた粘土鉱物エッジ表面の構造および反応性に関する研究

四辻 健治^{1,*}, 武田 聖司², 木村 英雄²

A Study on Edge Surface Structures and Reactivity for Clay Minerals by Molecular Orbital Method

Kenji YOTSUJI^{1,*}, Seiji TAKEDA² and Hideo KIMURA²

¹Visible Information Center, Inc., 440 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1112, Japan

²Tokai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received June 18, 2007 and accepted in revised form March 5, 2008)

To clarify the dissolution mechanism of clay minerals, the basal and edge surface structures of dioctahedral 2 : 1 phyllosilicate were optimized using the semiempirical molecular orbital method. The stability of the surface structure was estimated from the bond length, bond strength and bond energy of bonds of interest along the basal and edge surfaces. The basal surface structure of montmorillonite was optimized using the periodic boundary condition. The optimized basal surface structure resides at a local minimum on the potential energy surface, because each normal mode for the optimized structure has a real vibrational frequency. The ideal (010)-type edge surface of pyrophyllite was initialized using crystal chemical methods. The edge surface structure that was protonated allowing for pH dependence was optimized. On the optimized edge surfaces, structural relaxation occurred under all pH conditions, then it was found that the Si-O bonds in the silanol groups were stronger and the Al-O bonds in the aluminol groups were weaker than the corresponding bonds in the bulk structures. The rate-determining step is thought to be governed by the hydrolysis of the outer Si-O bonds on edge surfaces during the alkaline dissolution of pyrophyllite and by the hydrolysis of Al-O bonds in bridging the Si-O-Al bonds on edge surfaces during the acid dissolution.

KEYWORDS: bond strength, clay edge surface, dissolution mechanism, geometry optimization, montmorillonite, MOPAC, pyrophyllite, rate-determining step, semi-empirical molecular orbital method, surface relaxation

I. 緒 言

我が国では現在、長寿命核種を含む放射性廃棄物(高レベル放射性廃棄物, TRU 廃棄物の一部)に関する処分の実施に向け、地層処分の検討が進められている¹⁾。地層処分では、人間の生活環境から放射性核種を長期間に亘り隔離する必要があり、処分システムは多重バリア構造に設計することが構想されている。その際、ガラス固化体などの廃棄体と周辺岩盤の間に充填される緩衝材には、止水性、核種収着遅延性、熱伝導性、応力緩衝性などの優れた性能を長期間に亘って保持するとされる圧縮ベントナイト(モンモリロナイトを主成分とする複合粘土鉱物を圧縮し閉め

固めた部材)の使用が検討されている¹⁾。

モンモリロナイトなどの粘土鉱物は、一般に自然界における熱や圧力などの環境に対して極めて安定な無機化合物であることが知られている。しかしながら、緩衝材として核種の崩壊に伴う高温状態に曝されたり、あるいは処分施設坑道の支保工材等に使用されるセメント系材料が溶解し、それに伴って生起する高アルカリ地下水環境といった特殊な条件下に長期間曝されたりすると、ベントナイトが溶解/変質し、そのバリア機能が著しく低下する可能性がある²⁾と懸念されている。実際、室内実験やナチュラアナログ研究によると、廃棄物固化体からの放熱に起因した熱水変質によるモンモリロナイトのイライト化²⁾、またセメント材の溶解に起因した高アルカリ性地下水との接触によるモンモリロナイトの溶解およびゼオライト等の二次鉱物の生成³⁾など種々の変質様式が知られており、止水性の低下あるいは核種収着遅延性の低下などの核種移行挙動への

¹ ㈱ヴィジブルインフォメーションセンター

² ㈱日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター

* Corresponding author, E-mail: yotsuji.kenji@jaea.go.jp

影響が報告されている。特にベントナイトの特性を支配すると考えられているモンモリロナイトの溶解／変質は、地層処分の長期的安全評価を進める上において評価結果を大きく左右する事象であることが予測され、多くの実験的研究^{3,4,15,29,33)}とともに分子動力学、モンテカルロ法など分子シミュレーションによる理論的研究^{5~8)}が行われてきた。

実験および古典的分子シミュレーションの研究により得られる情報としては、結晶構造や組成式などの構成粒子の種類とその位置関係を含む「構造」に関する情報、またその物質がもつ力学的、電磁氣的、熱的、光学的な「性質」に関する情報であるが、「構造」から「性質」を理論的に予言あるいは説明するには、系の全粒子を対象にした量子力学に基づく電子レベルでの考察が不可欠である。

古典的分子シミュレーションを用いた粘土鉱物の既往研究をみると、そのほとんどは鉱物結晶の層間における水分子の挙動、交換性陽イオンの水和構造、あるいは膨潤特性の解明を扱っている^{5,6)}。例えば Boek ら(1995)の論文⁶⁾では、モンモリロナイト層間の陽イオンとして Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ を考え、鉱物層間表面、水分子および陽イオンが相互作用する系でモンテカルロ・シミュレーションを行った。水分子の量を増加させると、 Na^+ および Li^+ の場合は水和して外圏錯体を形成し、層間表面から離れて位置する。その際、水分子の量とともに層間距離も増加した。一方 K^+ の場合はほとんど水和せず、層間表面近傍で内圏錯体を形成した。この結果は、K 型モンモリロナイトでは Na 型に比べ、浸透における水和や自由水の毛管凝縮による膨潤よりも層間に水分子が侵入して底面間隔が広がる膨張が卓越している事実と整合する³⁴⁾。しかしながら、イオンの相違に起因した特性変化の定量的評価には、量子論的レベルからの解析が必要になる⁹⁾。また粘土鉱物の層間表面は、シロキサン結合からなる比較的不活性な表面であり、同型置換に起因した溶液環境等に影響されない永久電荷を有する^{20,21)}。したがって、表面と水分子、あるいはイオン間の相互作用ポテンシャルは、比較的簡便かつ普遍的であり、そのため古典力学的分子シミュレーションでも有効な解析が可能であったと考えられる。

ところが粘土鉱物溶解反応のフロントであると考えられているエッジ表面²⁹⁾では、活性な水酸基が露出しており、また表面電荷も溶液環境に依存する。したがって、溶液中における鉱物の溶解反応では、プロトン交換や表面分極などにより粒子間のポテンシャルが常に変化するため古典力学的分子シミュレーションでは解析することができず、なんらかの量子論的手法が必要になる。量子力学に基づく第一原理的な研究は、まだ十分に組み立てられていないのが現状であるが、粘土鉱物のエッジ表面を対象に量子論的手法を用いた研究例としては、溶液中における表面緩和および反応性に関する密度汎関数法を用いた第一原理計算^{10~12)}がある。Bickmore らは¹⁰⁾結晶化学的方法を使ってパイロフィライト等のエッジ表面の初期構造を設定し、第

一原理分子動力学法を用いて表面緩和構造の解析を行っている。さらに、得られた緩和構造から原子間の結合強度を評価し、酸解離定数の定量的予測をした。また、Churakov は¹²⁾、パイロフィライトのエッジ面に挟まれた水層における水分子の構造を第一原理分子動力学法で解析し、表面-水溶液間のプロトン交換、さらにエッジ面上のサイト間のプロトン移動が溶液中の水素結合を介して行われることなどを明らかにした。

一方、エッジ面を介した粘土鉱物の溶解反応については、今のところほとんど解析例がない。一般に、鉱物溶解の速度式は次のように書ける¹³⁾。

$$\text{Rate} = k_0 \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (a_{\text{H}^+})^{n_{\text{H}}} \cdot \prod (a_i)^{n_i} \cdot f(\Delta G)$$

ここで k_0 は速度定数、 A は反応に寄与する表面積、 E_a は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。また a_{H^+} 、 a_i は、それぞれ水素イオンの活量、およびそれ以外の化学種の活量であり、 n はそれぞれのイオンに関する反応次数である。さらに最後の因子は、溶解平衡からの偏りを表し、ギブス自由エネルギー ΔG の関数である。反応に寄与する面積は、エッジ面の比表面積と表面サイト密度を評価する必要があるが、活性なサイトの酸解離定数とともに、第一原理計算を用いた評価が行われている¹¹⁾。一方、反応の活性化エネルギーについては、例えばモンモリロナイト溶解実験において、pH 13~14 の条件下でベントナイト圧縮成型体を用いた溶解反応の活性化エネルギーは 40~50 kJ/mol 程度となる結果が得られているが^{15,16)}、溶液も含めた全粒子を対象とする断熱ポテンシャルエネルギー曲面¹⁷⁾の情報が量子化学計算によってわかれば、粒子の位置関係からこの反応における活性化エネルギーが理論的に得られるものと考えられる。実際、Xiao らは¹⁴⁾非経験的分子軌道法を用いて、ケイ酸塩の有限クラスターを対象とした反応経路解析を実施し、活性化エネルギーを評価している。

しかしながら、ある程度大きな粘土鉱物のモデルを用いた量子化学的計算においては、非経験的(第一原理的)な手法よりも半経験的な手法を用いる方が、計算時間などの面から現実的である。そこで本研究では、方法論としての半経験的分子軌道法の有効性を検討するとともに、「粘土鉱物は物理的基本法則に則った原子核と電子から構成された結晶体であり、その溶解／変質は電子レベルでの化学反応である」という観点から、半経験的分子軌道法を用いてモンモリロナイト等の粘土鉱物の溶解機構を理論的に明らかにし、さらに反応の活性化エネルギーを定量的に評価することを目的とする。

本報では、始めに本研究における計算手順の概要を説明し、本解析で対象となる粘土鉱物結晶構造を設定した後、まずモンモリロナイトを対象に外部平坦面(外部表面)の安定性に関する解析結果をまとめる。次に、粘土鉱物の溶解フロントであると考えられている層状ケイ酸塩のエッジ表面について、パイロフィライトを対象に結晶化学的方法を

用いて原子レベルでモデル化する。得られた理想的エッジ表面に対して、地下水環境の pH に依存したプロトネーションを施し、半経験的分子軌道法を用いて構造最適化を実施する。さらに、エネルギー的に最適化されたエッジ表面上の主要な原子間距離を計測することにより、エッジ表面の構造緩和について報告する。また、エッジ表面における原子間の結合強度および結合エネルギーを評価することにより、溶解反応に関する律速段階を推定し、溶解反応に関する活性化エネルギーについて考察する。

II. 解析手順の概要および解析対象の設定

1. 解析手順の概要

本研究では分子軌道計算に半経験的分子軌道計算ソフトである MOPAC2000¹⁸⁾ の Linux 版を用い、すべての計算において MNDO-PM3 法 (Modified Neglect of Diatomic Overlap-Parametric Method 3)¹⁹⁾ のハミルトニアンを使用した。また、結晶構造のデータ入力ファイルは、Cartesian 形式で作成し、XYZ 座標系を用いて計算を行った。なお以下に示す計算はすべて、Pentium 4, 3.0 GHz の CPU をもつ同一マシン 1 台で実施した。

MNDO-PM3 法では、HFR 方程式 (Hartree-Fock-Roothaan の方法における固有値方程式)¹⁹⁾ に現れる基底原子軌道の重なり積分のうち、異なる軌道間の積分値をすべてゼロと近似する。さらに HFR 方程式の Fock 行列要素を計算するのに必要なパラメータのうち原子ごとに定めるべき 18 個のパラメータ (1 中心 1 電子エネルギー 2 種類、共鳴積分に現れる最適化パラメータ 2 種類、スレーター型原子軌道に現れる最適化パラメータ 2 種類、1 中心 2 電子積分 5 種類、殻間反発エネルギーに現れる最適化パラメータ 7 種類)¹⁹⁾ を、763 種類の分子の生成熱、双極子モーメント、イオン化ポテンシャルおよび分子構造を再現するようにあらかじめ経験的に決めておくことにより、大幅に計算量を減らすことができる。ただし、解析結果の定

量的信頼性に関しては、近似を考慮した上で慎重に評価する必要がある。

以下、本研究における解析手順について述べる。まず次節では最適化計算の初期構造を設定するため、本解析で対象とする層状ケイ酸塩鉱物の理想的バルク構造を X 線回折法などで得られている観測データ²⁰⁾ に基づきモデル化する。III-1 節では外部表面の安定性について議論するため、外部表面に直交する方向に周期境界条件を課して最適化計算を行う。得られた最適構造に対して基準振動解析を実施し、さらに外部表面を構成する原子間結合の結合距離、結合エネルギー等を評価する。一方 III-2 節では、結晶成長理論に基づいてエッジ表面を切り出し、エッジ表面に直交する方向に周期境界条件を課して構造最適化計算を行う。得られたエッジ表面における原子間の結合距離、結合強度、結合エネルギー、および原子の形式電荷を評価して、エッジ表面の緩和構造および反応性について議論する。最後に III-3 節では、III-2 節で得られた情報に基づいて、対象とする粘土鉱物の溶解反応に関する律速段階を推定し、溶解速度について議論する。本研究における解析の手順を Fig. 1 に示す。

2. 解析対象となる粘土鉱物結晶構造の設定

本研究の解析対象であるモンモリロナイトは、 SiO_4 四面体シートおよび金属陽イオンを中心に配位した構造の八面体シートからなる 2 : 1 型の 2 八面体型層状ケイ酸塩鉱物であり、理想構造の組成式は、 $\text{E}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ である²⁰⁾。ここで E は交換性陽イオンを 1 価として示したものであり、 Na^+ や Ca^{2+} などが入る。層間を含めない、結晶層のみに注目した 1 ユニットセル (約 $5.2 \text{ \AA} \times 9.0 \text{ \AA} \times 6.6 \text{ \AA}$) には原子が 40 個あり、また 1 ユニットセルの電荷は約 $-0.67 e$ (e : 電気素量) である。モンモリロナイト結晶理想構造の概念図を Fig. 2 に示した。

ベントナイトの主成分である Na 型モンモリロナイトの

Fig. 1 Working process flow diagram in this study

Fig. 2 Schematic diagrams of ideal crystal structure of montmorillonite, (a) a sectioned drawing for (001)-type basal surface, (b) for (100)-type edge surface, (c) for (010)-type edge surface, and (d) a three-dimensional diagram modified from R. E. Grim²²⁾

Fig. 3 (a) Potential energy curve for dissociation of oxygen atom from optimized basal surface of montmorillonite, (b) for dissociation of silicon atom, and (c) dissociative direction from optimized basal surface

粒子は、長径が $1\mu\text{m}$ 程度、また厚さが $0.01\mu\text{m}$ 程度のコロイド粒子であるとされている²¹⁾。これは結晶構造の1ユニットセルを単位とすると、 $10^6\sim 10^7$ 個程度のユニットセルに相当し、その中には 10^8 個程度の原子が含まれる。モンモリロナイトの様々な物理的・化学的性質は、このようなコロイド粒子のもつ性質と考えられるため、解析に際してはモンモリロナイトを2次元の結晶構造の無機化合物であると仮定してモデル化する必要がある。

本解析では、周期境界条件法を用いて結晶構造をモデル化するため、物質固有の性質を失わない、最小の構成単位(セグメント, segment)を定義しておく必要がある。理想構造のNa型モンモリロナイトの場合、八面体シートを中心陽イオンは Al^{3+} と Mg^{2+} が5:1の割合でランダムに配位し、1ユニットセルには Al^{3+} と Mg^{2+} がそれぞれ10/3, 2/3の割合で存在しているため、1セグメントを 3×3 ユニットセルで定義しておけば、層電荷の影響を反映したモデル化が可能となる。なおエッジ表面を対象とした解析では、エッジ表面における反応サイトのバリエーションを

なるべく少なくし、反応の本質的な特徴を失わない程度に簡単化させるため、モンモリロナイトと同じ2:1型2八面体型の層状ケイ酸塩鉱物であるパイロフィライト(組成式: $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)²⁰⁾をモデル化して解析する。

III. 評価手法および解析結果

1. 外部表面(基底表面)の構造安定性

始めに外部表面(基底表面)の構造安定性を調べるため、外部表面に平行な方向に周期境界条件を課してモンモリロナイト1層モデルをLBFGS法で構造最適化^{23,24)}し、得られた平衡構造に対して基準振動解析を行った。その結果、1,074個すべての基準振動数(解析対象となる原子の総数は360個)が実数値を取り、したがって局所的には安定な構造が得られたといえる^{23,25)}。

次に、得られた安定構造に対して、外部表面の局所的な安定性を調べるため、本解析で対象とした1セグメントの外部表面中央付近に存在するO原子およびSi原子に着目し、それぞれの原子の外部表面における安定性を評価し

た。その結果を **Fig. 3** に示す。断熱ポテンシャルエネルギー曲面上にある現在の局所的安定平衡点を原点として、外部表面で六員環²⁰⁾を構成する O 原子の 1 つを外部表面に対して垂直な方向 (Z 軸方向) に変位させたときに得られる、系全体の断熱エネルギーをプロットしたものが **Fig. 3** (a) である。同様に **Fig. 3** (b) は、六員環を構成する四面体の中央付近に位置する Si 原子に対してプロットしたものである。この結果から、O 原子あるいは Si 原子を外部表面から解離させるためのエネルギーを定量的に評価することができ、それぞれ 9.3×10^2 , 2.8×10^3 kJ/mol ($1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$) となった。

さらに外部表面の Si-O 結合に対する結合強度を評価した。分子軌道計算で得られた Si-O 結合距離から結合強度 (結合原子価) を算出するため、次に示す 2 種類の方法で評価する。

(1) Ziolkowski の評価式²⁶⁾

$$s_Z(r) = \frac{v \cdot d}{r - R_0},$$

$$d = 0.1350 - 0.0056 \cdot v - 0.0347 \cdot \rho_0 - 0.0050 \cdot v \rho_0,$$

$$R_0 = \rho_0 + \rho'_0$$

(2) Brown の評価式²⁷⁾

$$s_B(r) = \exp[(r_0 - r)/B]$$

ここで、 s_Z , s_B は結合強度 [v.u.] (v.u. = valence unit), v は陽イオンの原子価 [v.u.], r は結合距離 [Å], ρ_0 は陽イオンの絶対半径²⁶⁾ [Å], および ρ'_0 は O^{2+} の絶対半径で 0.829 Å である。また r_0 , B は結合原子ペアに依存するフィッティングパラメータであるが、本解析に関係する Si-O 結合では $r_0 = 1.624$, Al-O 結合では $r_0 = 1.651$ であり、 B は共通に 0.37 Å である²⁷⁾ (なお Al-O 結合のデータについては III-2 節で必要となる)。陽イオンの絶対半径 ρ_0 については、 Si^{4+} , Al^{3+} に対してそれぞれ 0.423 , 0.529 Å である²⁶⁾。さらに Ziolkowski に従って、結合強度と結合エネルギーに線型関係 $E = K \cdot s$ を仮定し²⁶⁾、得られた結合強度から外部表面における Si-O の結合エネルギーを評価した。 E は結合エネルギー [J], K は比例係数 [kJ/(mol·v.u.)] である。標準状態における数多くの無機化合物の結晶構造に関するデータベースに基づきデータ解析により得られた K の値は、Si-O 結合に対して $464.6 \text{ kJ/(mol·v.u.)}$, また Al-O 結合に対して $511.1 \text{ kJ/(mol·v.u.)}$ である²⁶⁾。これらのデータを用いて、分子軌道計算から得られた最適構造に対して算出した結合強度および結合エネルギー

を **Table 1** に示す。

Ziolkowski の評価式はクーロン型であり、一方 Brown の評価式は指数型である。評価方法は異なるが、どちらも同程度の結合強度を示した。解析対象である粘土鉱物の結晶が完全にイオン結合性ならクーロン型の評価式でも妥当と考えられるが、粘土鉱物は一般に共有結合の性質を若干含んでいるため、ここではより適用範囲が広いと思われる Brown の評価式を採用することにする。2 価の酸素イオンは、形式的には外部表面上で最近接の 2 個の Si と結合している。したがって、結合原子価が均等に 2 つの Si だけに分配されているならば、結合強度は 1 v.u. となるはずである。ところが計算で得られた結合強度は、予想より 1 割程度小さくなっている。これは、酸素イオンがより遠い原子とも結合しており、その結合に結合原子価が分配されたためであると考えられる。得られた結合強度を 2 v.u. に換算すると、対応する結合エネルギーは 928 kJ/mol となるが、この値は表面酸素原子を無限遠方まで解離するのに必要なエネルギーである。これは **Fig. 3** で得られた酸素原子の解離エネルギーと定量的にもよく一致している。分子軌道法では原子核の運動を考慮しないため、非経験的には絶対零度での静的な情報しか得られない。しかしながら本解析で用いた半経験的分子軌道法では計算の過程において、標準状態におけるいくつかの分子の物理的状態を再現するように決めているため、上記のように定量的な整合性がみられたものと考えられる。

2. エッジ表面の緩和構造と反応性

次に溶解反応のフロントと考えられている粘土鉱物のエッジ表面について、その解析結果を報告する。対象とする鉱物結晶は、エッジ表面における反応サイトのバリエーションを単純化させるためパイロフィライトを用いた。またエッジ表面のモデル化は、Hartman-Perdock の結晶成長理論²⁸⁾に基づく、周期的結合連鎖 (Periodic Bond Chain: PBC) に沿った面を対象とした。PBC に沿ったエッジ面は結晶成長が進展する面であり、比較的強度が高い結合によって形成されている。そのため溶解反応においても比較的安定な面であり、溶解反応を律速する過程が含まれる面であると考えられる。実際、酸性条件下におけるスメクタイト溶解実験のその場 (*in situ*) 観察によると、溶解過程の極初期段階には平坦でないエッジ表面の反応性の高い部分で選択的な溶解が起こり、その後平坦になったエッジ表面 (PBC に平行な面) が比較的遅い一定速度 (長期評価において重要となる溶解速度) で後退することが観測されている^{16,29)}。

パイロフィライトに対する PBC に沿ったエッジ表面の方向、および (010) 面、(110) 面に対してプロトネーションを施した断面のエッジ構造を **Fig. 4** に示す。図中の (010) 面は [100] ベクトルに平行であり、(110) 面は [1 $\bar{1}$ 0] ベクトルに平行である。(110) 面と (1 $\bar{1}$ 0) 面は、PBC に沿

Table 1 Bond-length, bond-strength and bond-energy for Si-O bonds on the basal surface

Estimating equation	Bond length [Å]	Bond strength [v.u.]	Bond energy [kJ/mol]
Ziolkowski	1.649	0.901	419
Brown		0.935	434

Fig. 4 (a) Direction of periodic bond chains parallel to (010)-, (110)- and $(1\bar{1}0)$ -type edge surfaces²⁹⁾, (b) schematic diagram for (010)-type edge surface structure making neutral protonation, and (c) for (110)-type edge surface

Fig. 5 (a) Discrimination number for atoms of interest on the (010)-type edge surface shown in table 2-4, (b) schematic diagram for reconstruction of (010)-type edge surface structure in high pH solution, (c) in neutral solution, and (d) in low pH solution

ったエッジ面の種類としては異なるが、互に対称なタイプであり、溶解反応のサイトタイプを同定する際には本質的な違いはないため、本解析では $(1\bar{1}0)$ 面は考慮しない。また本報では(010)面のみを対象に解析を実施した。さらに、エッジ表面構造のpH依存性を考慮した解析を行うため、切り出した(010)面上に露出した酸素イオンに対し、高pH環境ではゼロ個(計算体系の原子数354個、系の全電荷量 $-6e$)、中性環境では1個(原子数366個、電荷量 $+6e$)、および低pH環境では2個(原子数378個、電荷量 $+18e$)のプロトンを結合させて、それぞれのpH条件に対するモデル化を行った^{10,30)} (Fig. 5(b, c, d)参照)。また厳密にはエッジ表面周辺におけるバルク水の存在がエッジ表面上のプロトン化に影響することが考えられ、バルク水を考慮した解析を行うべきであるが、表面水酸基における

O-H結合の原子価がバルク水におけるO-H結合の原子価(0.81 v.u.)とほぼ等しいという知見^{10,31)}が得られているため、本解析ではバルク水の存在を無視した。ちなみに本解析で得られた表面水酸基におけるO-H結合の原子価は、O-H結合の場合0.820 v.u., O-H₂結合では0.819 v.u.程度であった。

以上のような準備の下で、外部表面に垂直な方向に周期的境界条件を課して構造最適化を実施した。各pH環境における解析の結果得られた最適構造に対して、エッジ表面上における酸素イオンと金属陽イオンとの結合距離、結合強度および結合エネルギーをそれぞれ評価した。各pH環境での結果を、Table 2, Table 3 および Table 4 に示す。参考のため、それぞれの結合に対応するバルク内での結合についても同じ方法で評価した。結合強度の評価には、

Table 2 Bond-length, bond-strength and bond-energy on bonds of interest in high pH solution

Bond	Bond length [Å]		Bond strength [v.u.]		Bond energy [kJ/mol]	
	Edge	Bulk	Edge	Bulk	Edge	Bulk
Si _I -O _I	1.777	1.685	0.662	0.849	307.6	394.3
Al-O _I	1.818	1.937	0.636	0.462	325.1	235.9
Al-O _{II}	1.811	1.900	0.648	0.510	331.3	260.8
Si _{II} -O _{II}	1.750	1.716	0.712	0.779	330.6	362.2
Si _I -O _{III}	1.601	1.672	1.063	0.878	494.1	407.8
Al-O _{IV}	2.511	1.881	0.098	0.537	50.1	274.4
Al-O _V	2.510	1.893	0.098	0.520	50.2	266.0
Si _{II} -O _{VI}	1.599	1.672	1.071	0.877	497.8	407.6

Table 3 Bond-length, bond-strength and bond-energy on bonds of interest in neutral solution

Bond	Bond length [Å]		Bond strength [v.u.]		Bond energy [kJ/mol]	
	Edge	Bulk	Edge	Bulk	Edge	Bulk
Si _I -O _I	1.731	1.729	0.749	0.753	348.0	350.0
Al-O _I	1.812	1.912	0.647	0.494	330.6	252.2
Al-O _{II}	1.790	1.904	0.686	0.505	350.7	258.3
Si _{II} -O _{II}	1.692	1.738	0.833	0.735	386.9	341.8
Si _I -O _{III}	1.692	1.649	0.832	0.935	386.7	434.5
Al-O _{IV}	2.458	1.901	0.113	0.509	57.7	260.2
Al-O _V	2.480	1.923	0.106	0.480	54.4	245.3
Si _{II} -O _{VI}	1.707	1.649	0.800	0.935	371.7	434.6

Brown の評価式を用いた。また表中の元素の下付添字については、エッジ表面サイトの上側 Si を Si_I, 下側を Si_{II}, また Si-O-Al 結合のブリッジ酸素を上から順に O_I, O_{II} とした。さらに表面に露出した酸素を上から順に, O_{III}, O_{IV}, O_V, O_{VI} とした (Fig. 5(a) 参照)。

Tables 2, 3 および 4 より, エッジ表面上の注目する結合の結合距離を, 対応するバルク内のものと比較することによって, 緩和の方向とその程度をイメージ化したものが Fig. 5(a), (b) および (c) である。結合距離の伸縮から判断して, 図中の矢印の方向に原子が移動し, 表面緩和が生じると考えられる。例として中性環境における構造緩和の傾向をみると, ブリッジ酸素原子に関わる Al-O 結合および Si-O 結合はバルク内の対応する結合に比べ, それぞれ 0.1 Å および 0.02 Å 程度収縮している。一方, アルミノール基 (>Al-OH) の Al-O 結合およびシラノール基 (>Si-OH) の Si-O 結合は, それぞれ 0.5 Å および 0.05 Å 程度伸長していることがわかる。この結果は, White らによる構造緩和の推測³⁰⁾, および Bickmore らによる密度汎関数法を用いた計算結果¹⁰⁾ と定性的に一致している。

また結合強度および結合エネルギーの結果から, いずれの pH 領域でもエッジ表面におけるアルミノール基の Al-O 結合が他の結合に比べ弱いことがわかる。水素イオン濃

Table 4 Bond-length, bond-strength and bond-energy on bonds of interest in low pH solution

Bond	Bond length [Å]		Bond strength [v.u.]		Bond energy [kJ/mol]	
	Edge	Bulk	Edge	Bulk	Edge	Bulk
Si _I -O _I	1.646	1.664	0.942	0.897	437.9	416.9
Al-O _I	1.773	1.802	0.718	0.665	367.2	339.8
Al-O _{II}	1.804	1.863	0.662	0.564	338.3	288.2
Si _{II} -O _{II}	1.656	1.702	0.916	0.810	425.6	376.4
Si _I -O _{III}	1.818	1.697	0.593	0.821	275.4	381.6
Al-O _{IV}	2.383	1.909	0.138	0.498	70.7	254.5
Al-O _V	2.398	1.925	0.133	0.476	67.8	243.4
Si _{II} -O _{VI}	1.815	1.696	0.596	0.823	277.1	382.6

Table 5 Partial atomic charge for the O-atom in edge and bulk sites

Position	Partial atomic charge on O-atom [<i>e</i>]	
	Silanol group	Aluminol group
Edge	-0.84	+0.05
Bulk	-0.71	-0.55

度が高くなるに従ってアルミノール基の Al-O 結合が伸びているのは, 表面緩和によりブリッジ酸素が Al に近づき, Al の形式電荷が相対的に低下してアルミノール基の酸素イオンとの斥力が増大したためであると考えられる。またエッジ表面上で結合強度が比較的強いボンドについては, 高 pH 環境ではシラノール基の Si-O 結合が, 一方低 pH 環境ではブリッジ酸素原子に関わる Si-O 結合がそれぞれ強いといえる。

さらに外部表面の場合と同様に, 高 pH 条件で最適化したエッジ表面におけるブリッジ酸素をエッジ面に垂直な方向に解離させて, 全系の断熱エネルギーの変化を評価した (Fig. 6 参照)。この結果から, 解離エネルギーは約 1.1×10^3 kJ/mol となるが, この値は Table 2 の結合エネルギーから算出して得られる値 (約 9.7×10^2 kJ/mol) と定量的にもよく一致していることが確認できる。

また, 外部表面およびエッジ表面の溶解反応に対する安定性を比較するため, 安定性の指標としてエッジ表面に露出したシラノール基の酸素原子 (Fig. 5(a) の O_{III}, O_{VI}) およびアルミノール基の酸素原子 (Fig. 5(a) の O_{IV}, O_V), さらにバルク内のそれぞれ対応する酸素原子の形式電荷 *q* を Mulliken のポピュレーション解析により計算した。ただし, エッジ表面の酸素原子については, プロトン化しない条件で計算された形式電荷である。測定結果を Table 5 に示す。バルク内ではシラノール基とアルミノール基とで酸素原子の形式電荷に大きな差はない ($\delta q = 0.16 e$)。一方, エッジ表面では対応する酸素原子の形式電荷に比較的大きな差があり ($\delta q = 0.89 e$), バルクに比べて不安

Fig. 6 (a) Potential energy curve for dissociation of the Si-O-Al bridging oxygen atom from optimized edge surface of pyrophyllite in high pH solution, and (b) dissociative direction from optimized edge surface

定であるといえる。この結果は、六員環が規則的に配列し電荷分布が安定な外部表面 ($q_{\max} - q_{\min} \approx 0.04 e$)²⁴⁾ に比べ、エッジ表面は極めて不安定な状態であることを示している。また高 pH 環境ではエッジ表面のアルミノール基が水酸化物イオンのアタックを受けやすく、一方低 pH 環境ではエッジ表面のシラノール基がプロトンのアタックを受けやすいことが予測される。したがって溶解反応に対しては、外部表面の方がエッジ表面よりも相対的に安定であると結論できる。

3. 溶解反応の律速段階と活性化エネルギー

本研究における主要な目標は、半経験的分子軌道法を用いて溶液中における粘土鉱物の溶解過程を推定し、溶解速度に関する定量的情報を得ることにある。しかしながら粘土鉱物は比較的複雑な無機化合物であり、複合的な溶解過程を素反応に分解し反応機構を明らかにして、溶解反応の律速段階を特定することは困難な作業である。ここでは III-2 節で得られた情報に基づいて、アルカリ性環境(高 pH 環境)および酸性環境(低 pH 環境)における溶解反応の律速段階を推定し、溶解反応の活性化エネルギーについて考察する。

まずアルカリ性環境におけるパイロフィライトの溶解反応については、標準状態における溶存化学種の知見³²⁾ から推定して

と考えられる。この反応が進行する過程には、エッジ表面に露出した金属陽イオンへの水酸化物イオンのアタックによる外部表面側 Si-O 結合の分解、および Si-O-Al ブリッジ結合の分解過程が含まれる。したがってこの反応における律速段階を結合が最も強いボンドの加水分解で判断すると、Table 2 における結合強度および結合エネルギーの結果より外部表面側 Si-O 結合の加水分解反応であると推定

される。一方、酸性環境におけるパイロフィライトの溶解反応では、アルカリ環境の場合と同様に溶存化学種の知見³²⁾ より

と考えられるが、Table 4 の結果から判断して、この反応においてはプロトンのアタックによる Si-O-Al ブリッジにおける Al-O 結合の加水分解反応が律速段階であると推定できる。酸性条件におけるこの結果は、Ganor³³⁾ らおよび Bickmore¹⁰⁾ らの結論とも整合的である。

ところで、上述のように溶解反応の律速段階を特定して、その結合を分解するためのエネルギーを評価することはできるが、これだけの情報からは溶解反応の活性化エネルギーを定量的に評価することはできない。実際、pH 13~14 の条件で実施されたモンモリロナイト溶解実験による活性化エネルギーの評価では 40~50 kJ/mol 程度であるのに対して^{15,16)}、本解析において律速段階と判断した結合の分解には 500 kJ/mol 程度のエネルギーが必要になる。同様に酸性条件下においても 350 kJ/mol 程度のエネルギーが必要である。これは必ずしも律速段階の判断あるいは定量的評価の誤りなどではなく、一般に解離反応の活性化エネルギーは解離エネルギーよりも小さくなるためであると考えられる。すなわち、解離反応の反応経路は断熱ポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点を経由するものであり、よりエネルギーを必要とするポテンシャルの山を直接越えることは確率論的にあり得ない。つまり、律速段階における結合の分解は、直接単独で分解するのではなく、反応に寄与する他の粒子(プロトン、水酸化物イオンなど)との相互作用により間接的に、かつエネルギー的に最も効率のよい経路を通して分解すると考えられる。実際 20 個程度の原子からなるエッジ表面を模擬したクラスターを用いて、半経験的分子軌道法で反応経路解析を行ったところ、いずれの pH 条件の場合でも 30~70 kJ/mol 程度の活性化エネルギーが得られた。ただし、この予備解析では原子数

が少ないため、構造の安定性を考慮してエッジ表面はすべて全系の電荷が中性になるようプロトネーションを施した。この中性化されたクラスター $[\text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Al}(\text{OH})_2\text{-O-Si}(\text{OH})_3]$ に対して、高 pH 条件下では OH^- との反応、中性条件下では H_2O との反応、また低 pH 条件下では H^+ との反応についてそれぞれ反応経路解析を行った。したがって厳密な意味では、プロトネーションによる pH 依存性の考慮はされていない。

Xiao らは、4 種類の基底関数セットを用いて、ケイ酸塩の有限クラスターを対象とした非経験的分子軌道計算を実施している¹⁴⁾。それによると、MP2/6-31G*基底関数セットの場合、

の反応に対する活性化エネルギーは 109 kJ/mol、また

の反応に対する活性化エネルギーは 67 kJ/mol と評価した。我々が得た結果と単純には比較できないが、整合的であるといえる。

本解析で用いた結晶モデルのような多粒子系(原子数 360 個程度)で pH 依存性を考慮したプロトネーションを施して、直接、反応経路解析を実施し、活性化エネルギーを評価することは今後の課題である。さらに粘土鉱物の溶解速度を定量的に評価するには、活性化エネルギーの評価とともに、エッジ面の比表面積、活性サイトの面密度、エッジ表面における水素イオンの活量、過飽和度などを定量的に評価する必要がある。

IV. 結 言

本報では、放射性廃棄物地層処分の長期的安全評価に関連して、粘土鉱物の溶解機構を明らかにするため、半経験的分子軌道法を用いて 2:1 型 2 八面体層状ケイ酸塩鉱物の外部平坦面およびエッジ表面を構造最適化し、主要な原子間の結合距離、結合強度および結合エネルギーを評価することにより、表面構造の安定性および反応性について考察した。

まずモンモリロナイトを対象に外部平坦面(外部表面)の安定性に関する解析結果をまとめた。外部表面の構造安定性を調べるため、外部表面に平行な方向に周期境界条件を設定して構造最適化し、得られた構造に対して基準振動解析を行った。その結果、基準振動数はすべて実数となり、局所的には安定な構造であることがわかった。また、四面体シートを構成する表面 O 原子および Si 原子をそれぞれ独立に、外部表面に対して垂直方向に解離させて系のエネルギー変化を測定した結果、電子密度分布あるいは電荷分布の安定性から判断すると、溶解反応に対してエッジ表面側に比べ相対的に安定な構造であることが確認された。さらに、外部表面上の Si-O 結合に対する結合強度および結合エネルギーを評価したところ、解離エネルギーの結果と定量的にもよく一致することがわかった。

次に、様々な溶解実験におけるその場観察などから判断して粘土鉱物の溶解フロントであると考えられているエッジ表面について、パイロフィライトの(010)面を対象とする解析結果をまとめた。溶解に関わる活性サイトを特定するため、結晶成長理論を用いてエッジ表面を切り出し、環境の pH を考慮したプロトネーションを施して構造最適化した。得られた最適構造に対し、主要な原子間の結合距離と結合強度を計算した結果、いずれの pH 領域においても表面緩和が発生し、シラノール基の結合が比較的強く、アルミノール基の結合が弱いことがわかった。さらに、結合エネルギーを評価した結果、解離エネルギーの結果と定量的にも矛盾なく一致した。またアルカリ性環境におけるパイロフィライト溶解反応の律速段階は、結合強度および結合エネルギーの結果から判断して、外部表面側 Si-O 結合の水酸化物イオンのアタックによる分解過程であり、一方、酸性環境における溶解反応では、プロトンのアタックによる Si-O-Al ブリッジにおける Al-O 結合の分解過程が律速段階であると結論した。さらに予備的解析ではあるが、上記の律速段階に対応する素反応について半経験的分子軌道法を用いた反応経路解析を実施した結果、実験により測定された溶解反応の活性化エネルギーに十分比較し得る定量的値が得られた。

本報で報告した、粘土鉱物エッジ表面の緩和構造に関する pH 依存性、また溶解反応の活性化エネルギーに対する定量的評価は、従来の分子シミュレーションによる理論的研究では得られていない成果であり、半経験的分子軌道法による新たな知見といえる。なお半経験的分子軌道法を用いた反応経路解析による、結晶モデルを対象とした溶解反応の活性化エネルギーに関する定量的評価、さらに溶解速度の評価については、今後の課題である。

なお本報の内容は、経済産業省原子力安全・保安院からの受託研究「放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査」の成果の一部である。

— 参考文献 —

- 1) 核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第 2 次取りまとめ, JNC TN 1400 99-020 (1999); 電気事業連合会, 高レベル放射性廃棄物地層処分の事業化技術, 財電力中央研究所 (1999).
- 2) R. Pusch, *Stability of deep-sited smectite minerals in crystalline rock—chemical aspect*—, SKBF/KBS TR 83-16 (1983); 石川博久, 柴田雅弘, 藤田朝雄, “放射性廃棄物地層処分における緩衝材のイライト化変質シミュレーション,” 粘土科学, **34**, 149-156 (1994).
- 3) 市毛 悟, 伊藤 勝, 三原守弘, “圧縮成型したベントナイトのアルカリ溶液における変質試験,” 日本原子力学会「1998 年春の年会」要旨集, L27 (1998).
- 4) 日本原子力研究所, 平成13年度確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査 Appendix-I (2002); M. Zysset, P. W.

- Schindler, "The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 921-931 (1996); C. Tournassat, J. M. Greneche, D. Tisserand *et al.*, "The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements," *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 224-233 (2004); C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinssignon *et al.*, "The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity," *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 234-246 (2004); M. Duc, F. Thomas, F. Gaboriaud, "Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: A batch titration study of Na-montmorillonites," *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 616-625 (2006).
- 5) 松井義人, "鉱物学における計算機シミュレーション," 鉱物学雑誌, **17**, 253-263 (1986); 松井正典, "計算機シミュレーションの鉱物学への応用," 鉱物学雑誌, **21**, 69-78 (1992); E. S. Boek, P. V. Coveney, N. T. Skipper, "Molecular modeling of clay hydration: A study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites," *Langmuir*, **11**, 4629-4631 (1995); A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, R. T. Cygan, "Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: Chloride and water in hydrocalumite (Friedel's salt)," *Am. Mineral.*, **85**, 1046-1052 (2000); M. Pintore, S. Deiana, P. Demontis *et al.*, "Simulations of interlayer methanol in Ca- and Na- saturated montmorillonites using molecular dynamics," *Clays Clay Minerals*, **49**, 255-262 (2001); N. H. De Leeuw, "Surface structures, stabilities, and growth of magnesian calcites: A computational investigation from the perspective of dolomite formation," *Am. Mineral.*, **87**, 679-689 (2002); P. Boulet, P. V. Coveney, S. Stackhouse, "Simulation of hydrated Li⁺-Na⁺- and K⁺- montmorillonite/polymer nanocomposites using large-scale molecular dynamics," *Chem. Phys. Lett.*, **389**, 261-267 (2004); N. Malikova, V. Marry, J. F. Dufrêche *et al.*, "Na/Cs montmorillonite: temperature activation of diffusion by simulation," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **9**, 124-127 (2004).
 - 6) A. Delville, "Modeling the clay-water interface," *Langmuir*, **7**, 547-555 (1991); A. Delville, "Structure of liquids at a Solid interface: An application to the swelling of clay by water," *Langmuir*, **8**, 1796-1805 (1992); E. S. Boek, P. V. Coveney, N. T. Skipper, "Mote Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K- smectites: Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor," *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12608-12617 (1995); F. R. C. Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, "Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates," *Langmuir*, **11**, 2734-2741 (1995); F. R. C. Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, "Mote Carlo and molecular dynamics simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates," *Langmuir*, **13**, 2074-2082 (1997); F. R. C. Chang, N. T. Skipper, G. Sposito, "Mote Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates," *Langmuir*, **14**, 1201-1207 (1998); C. I. Sainz-Díaz, E. J. Palin, M. T. Dove *et al.*, "Monte Carlo simulations of ordering of Al, Fe, and Mg cations in the octahedral sheet of smectites and illites," *Am. Mineral.*, **88**, 1033-1045 (2003); O. F. Zaidan, J. A. Great-house, R. T. Pabalan, "Mote Carlo and molecular dynamics simulation of uranyl adsorption on montmorillonite clay," *Clays Clay Minerals*, **51**, 372-381 (2003).
 - 7) 河村雄行, "分子シミュレーション鉱物学のすすめ," 鉱物学雑誌, **28**, 151-158 (1999); 日本原子力研究所, 平成13年度確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査第2章 (2002); H. Sakuma, T. Tsuchiya, K. Kawamura *et al.*, "Large self-diffusion of water on brucite surface by *ab initio* potential energy surface and molecular dynamics simulations," *Surf. Sci.*, **536**, L396-L402 (2003); M. Nakano, K. Kawamura, Y. Ichikawa, "Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations," *Applied Clay Sci.*, **23**, 15-23 (2003); 鈴木 覚, 河村雄行, "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," 低温科学, **64**, 71-75 (2005).
 - 8) 市川康明, 河村雄行, 中野政詩, 他, "分子シミュレーション法と均質化法の結合解析," 日本原子力学会誌, **41**, 88-97 (1999); Y. Ichikawa, K. Kawamura, N. Fujii *et al.*, "Microstructure and micro/macro-diffusion behavior of tritium in bentonite," *Applied Surf. Sci.*, **26**, 75-90 (2004); S. Prayongphan, Y. Ichikawa, K. Kawamura *et al.*, "Diffusion with micro-sorption in bentonite: evaluation by molecular dynamics and homogenization analysis," *Computat. Mech.*, **37**, 369-380 (2005).
 - 9) 玉田 攻, "分子軌道法の鉱物学への応用," 鉱物学雑誌, **21**, 223-228 (1992); 松枝直人, "分子軌道法の粘土研究への応用," 粘土科学, **33**, 223-232 (1994); 長崎晋也, 梅村康洋, 田中 知, 他, "2:1型粘土鉱物表面の電荷分布," 表面科学, **18**, 702-704 (1997); L. G. Gorb, E. V. Aksenenko, J. W. Adams *et al.*, "Computational design of clay minerals: hydration of Mg-exchange cation located in ditrigonal cavity," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **425**, 129-135 (1998); L. Benco, D. Tunega, J. Hafner *et al.*, "Ab initio density functional theory applied to the structure and proton dynamics of clays," *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 479-484 (2001); K. M. Rosso, J. R. Rustad, E. J. Bylaska, "The Cs/K exchange in muscovite interlayers: An *ab initio* treatment," *Clays Clay Minerals*, **49**, 500-513 (2001); B. J. Teppen, C. H. Yu, S. Q. Newton *et al.*, "Quantum molecular dynamics simulations regarding the dechlorination of trichloro ethene in the interlayer space of the 2:1 clay mineral nontronite," *J. Phys. Chem.*, **B106**, 5498-5503 (2002); 松枝直人, "粘土と量子化学," 粘土科学, **42**, 51-58 (2002); E. S. Boek, M. Sprik, "Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay," *J. Phys. Chem.*, **B107**, 3251-3256 (2003); B. Minisini, F. Tsobnang, "Ab initio comparative study of montmorillonite structural models," *Applied Surf. Sci.*, **242**, 21-28 (2005).
 - 10) B. R. Bickmore, K. M. Rosso, K. L. Nagy *et al.*, "Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity," *Clays Clay Minerals*, **51**, 359-371 (2003).
 - 11) S. V. Churakov, "Ab initio study of sorption on pyrophyllite: Structure and acidity of the edge sites," *J. Phys. Chem.*, **B110**, 4135-4146 (2006).
 - 12) S. V. Churakov, "Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite: A first principle study," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1130-1144 (2007).
 - 13) A. C. Lasaga, J. M. Soler, J. Ganor *et al.*, "Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361-2386 (1994).

- 14) Y. Xiao, A. C. Lasaga, “*Ab initio* quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: H^+ (H_3O^+) catalysis,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5379–5400 (1994).
- 15) S. Nakayama, Y. Sakamoto, T. Yamaguchi *et al.*, “Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly-alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions,” *Applied Clay Sci.*, **27**, 53–65 (2004); T. Yamaguchi, Y. Sakamoto, M. Akai *et al.*, “Experimental and modeling study on long-term alteration of compacted bentonite with alkaline groundwater,” *Phys. Chem. Earth*, **32**, 298–310 (2007).
- 16) 核燃料サイクル開発機構, 人工バリアの長期安定性, 長期耐食性に関する調査研究, JNC TJ 8400 2004-034 (2005).
- 17) 長倉三郎編, 分子科学講座7 化学反応の電子論, 共立出版 (1986); A. R. Leach, *Molecular Modelling—Principles and Applications—2nd ed.*, Pearson Education (2001).
- 18) MOPAC2000 ver. 1.3 for Linux, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan (2001).
- 19) 藤永 茂, 分子軌道法, 岩波書店 (1980); 山口 兆, 山辺 信一, 北浦和夫, 分子設計のための量子化学, 講談社 (1989); 平野恒夫, 田辺和俊, 分子軌道法 MOPAC ガイドブック (3 訂版), 海文堂 (1998).
- 20) 白水晴雄, 粘土鉱物学, 朝倉書店 (1988); 須藤談話会編, 粘土科学への招待—粘土の素顔と魅力—, 三共出版 (2000).
- 21) 吉田 募, 近藤三二, “モンモリロナイトのゾル・ゲル特性,” *Fragrance J.*, **33**, 23–25 (1978); 佐藤 努, “粘土鉱物の水と吸着水の構造,” 鉱物学雑誌, **25**, 99–110 (1996); 足立泰久, 岩田進牛, 土のコロイド現象, 学会出版センター (2003).
- 22) R. E. Grim, *Clay Mineralogy 2nd ed.*, McGraw-Hill (1968).
- 23) P. V. R. Schleyer, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons (1998); F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons (1999).
- 24) 日本原子力研究所, 平成15年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査 [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査] 第5.3章 (2004).
- 25) 日本原子力研究所, 平成16年度放射性廃棄物処分の長期的評価手法の調査 [確率論的アプローチによる長期的評価手法の調査] 第5.3章 (2005).
- 26) J. Ziolkowski, “New relation between ionic radii, bond length, and bond strength,” *J. Solid State Chem.*, **57**, 269–290 (1985); J. Ziolkowski, L. Dziembaj, “Empirical relationship between individual cation-oxygen bond length and bond energy in crystals and in molecules,” *J. Solid State Chem.*, **57**, 291–299 (1985); J. Ziolkowski, “Crystallochemical model of active sites on oxide catalysts,” *J. Catal.*, **100**, 45–58 (1986).
- 27) I. D. Brown, R. D. Shannon, “Empirical bond-strength—bond-length curves for oxides,” *Acta Crystallogr.*, **A29**, 266–282 (1973); I. D. Brown, K. K. Wu, “Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences,” *Acta Crystallogr.*, **B32**, 1957–1959 (1976); I. D. Brown, D. Altermatt, “Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database,” *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244–247 (1985).
- 28) P. Hartman, W. G. Perdock, “On the relations between structure and morphology of crystals. I,” *Acta Crystallogr.*, **8**, 49–52 (1955); P. Hartman, W. G. Perdock, “On the relations between structure and morphology of crystals. II,” *Acta Crystallogr.*, **8**, 521–524 (1955); P. Hartman, W. G. Perdock, “On the relations between structure and morphology of crystals. III,” *Acta Crystallogr.*, **8**, 525–529 (1955).
- 29) B. R. Bickmore, D. Bosbach, M. F. Hochella Jr. *et al.*, “*In situ* atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms,” *Am. Mineral.*, **86**, 411–423 (2001).
- 30) G. N. White, L. W. Zelazny, “Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates,” *Clays Clay Minerals*, **36**, 141–146 (1988).
- 31) T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, “Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal(hydr) oxides: The bond valence principle,” *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 680–692 (1996).
- 32) W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry 3rd ed.*, John Wiley & Sons (1996).
- 33) J. Ganor, J. L. Mogollón, A. C. Lasaga, “The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1037–1052 (1995).
- 34) 鬼形正伸, “ベントナイトの特性とその応用,” 粘土科学, **46**, 131–138 (2007).