

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540493

研究課題名（和文） 鉱物結晶表面の構造と水和

研究課題名（英文） Structure and hydration of mineral crystal surfaces

研究代表者

河村 雄行（KAWAMURA KATSUYUKI）

岡山大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号：00126038

研究成果の概要（和文）：

[赤外吸収分光測定] 粘土鉱物の透過型湿度その場測定、1回反射と5回反射 ATR 測定で水和した鉱物表面の観測を行った。垂直応力の関数、ATR 装置を用い加重下で、表面水・水溶液の膜厚の関数として、結晶表面と純水・水溶液の水和状態のスペクトルの測定を行った。

[X線回折測定] 鉱物表面の低角入射 X線回折測定を行い、表面と水和構造に関する知見を得ている。研究室の平行ビーム型光学計回折系と放射光を用いて、X線「反射率」測定を、白雲母結晶表面-空気、結晶表面-純水について測定を行った。

[理論シミュレーション計算] 粘土鉱物、雲母、石英について結晶化学、化学結合論などに合理的な表面構造を作成した。電子状態計算は、化学結合様式の理解をすすめる、原子間相互作用モデルを作成するために行った。分子シミュレーション計算は、表面構造-真空系に加え-水・水溶液系で行った。本研究で改良した原子間相互作用モデルの有効性を検証した。電子状態計算で求めた表面-水分子および表面イオンの相互作用モデルを用い、さらにモデルの検証を行った。表面-水・水溶液系を用い、接触している電気2重層、水・水溶液の構造と物性を調べた。

[実験観察と理論シミュレーションの融合] 2種の実験観察結果と分子シミュレーション計算結果を比較し、相互の問題点を明らかにし、結晶表面構造・表面化学構造と界面水・水溶液系の統合モデルの構築に進んでいる。

研究成果の概要（英文）：

[Infrared absorption spectra] In situ infrared spectra under temperatures and humidity were obtained by ATR-FTIR methods of One and five reflections. Under stress using weights, the spectra of water pinched between ATR-diamond crystal and mineral surface were measured as function of weight.

[X-ray diffraction] X-ray diffraction patterns of adsorbed water and crystal surface were obtained by a θ - θ type goniometer with constant low angle incident x-ray beam. We also performed refractivity measurements at KEK-PF to obtain atom distributions in water and alkali halide aqueous solutions near crystal surfaces.

[Molecular simulations] Molecular dynamics simulations of corresponding systems with the experiments above were carried out using our inter atomic potential models and the MD code, MXDORTO/MXDTRICL.

We are performing combined analyses of experimental results and computations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：地球科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：鉱物結晶、表面、吸着、水和、赤外吸収分光、分子シミュレーション、分子動力学法、電子状態計算

1. 研究開始当初の背景

岩石・土壌等は主として鉱物結晶の集合体であり、さらにその空隙・表面に水・水溶液が吸着し、あるいは介在している。鉱物表面の原子配列、粒子間の構造が介在する水・水溶液の構造を規定し、さらに拡散や粘性などの物性を決定づけている。それら全体で岩石・土壌等の力学的性質が決定づけられている。これらの構造と性質は、さらに元素の移動・濃集などの物質移動挙動に本質的に関与していると言える。すなわち、結晶表面とそれに接する水・水溶液が地殻物質の力学と化学を支配する構成要素である。この構成要素における鉱物表面とそれに接する水・水溶液の挙動を理解することにより、地球表層の土壌圏、岩石圏における諸現象、すなわち火山噴火、地震発生、元素移動濃集、土壌汚染などの本質解明が進むことになる。

しかしながら、このような、結晶表面・結晶粒界構造や、そこでの水和構造は厚さが数ナノメートル程度の非常に局所的な構造であり、これを電子線、X線、分光法などの実験により観測することは極めて困難である。電子顕微鏡ではナノメートルスケールの構造は観察可能であるが、真空条件下であり、水和のそのままの状態ではない。

本研究者は、この10年余りにわたり、高レベル放射性廃棄物の地層処分の基礎研究に携わっており、人工バリアとして用いられることが見込まれる粘土・粘土鉱物と水・水溶液の相互作用を、環境その場実験観察と電子・原子からの理論シミュレーションを用いて研究してきており、多くの成果を報告している(1,7,8,10,11,21,26,27,28)。このような深部地層利用は、他にも、CO₂の岩盤貯留なども考えられており、これからの環境、資源などの観点から、その力学的および化学的挙動を十分に理解することが不可欠であると考

える。

2. 研究の目的

固体地球表層を覆っている土壌と地殻の岩石を構成する鉱物の結晶表面構造を明らかにするとともに、そこに吸着し、あるいは覆っている水・水溶液の構造と物性を解明する。

結晶化学、構造化学、化学結合論などの物理化学的に合理的な結晶面をデザインし、その構造と化学結合状態を量子化学的な手法で精密化する。水、溶存イオンの吸着構造について、量子化学計算により表面のH₂O、OH基、イオン等の化学状態を明らかにする。さらに吸着のエネルギー面を求め、表面-水・イオン間の原子間相互作用モデルを導出する。

分子シミュレーション法計算を用いて、鉱物表面-水・水溶液系の大規模・複雑系のシミュレーション計算を行い、表面構造と、表面近傍水・水溶液の電気2重層、拡散層などの構造と局所物性を解明し、定量的に予測する。

環境条件のその場での表面を観察するために、多重反射(ATR)赤外吸収分光測定、および低角入射X線回折観察・X線「反射率」測定などを行い、上記の分子シミュレーション計算と調和的な、表面・水和構造を提案する。

3. 研究の方法

赤外吸収分光測定

既存の赤外吸収分光計に付加した環境制御拡散反射測定装置を用い、粘土鉱物、微粉末化した造岩鉱物、雲母、長石、輝石、かんらん石について測定する。湿度に対して表面に吸着した水分子関連のバンドの解析により、吸着構造についての知見を得る。さらに、1回反射ATR装置を、室温で湿度を制御できるように改良し、同様にそくていを行う。この湿度制御器は5回反射ATR装置にも使用

可能であり、その組み合わせによる測定を行い各手法での測定結果と比較し、より表面に関する情報を解析する。

X線回折測定

引き続き低角入射 X 線回折測定を行う。測定試料は長石、輝石、かんらん石、方解石とし、より高精度の有効な測定を行うため、結晶方位を調節する器具を開発する。

X 線「反射率」測定については、放射光 X 線の使用のための試料室を開発する。それを用いて、いくつかの層間イオン種の雲母、方解石、ホタル石などについて、結晶表面・水・水溶液系の測定を行う。

理論シミュレーション計算

電子状態計算の結果を反映して、表面構造設計のための汎用プログラムを作成する。これを用いて、種々の結晶方位の表面を作成する。電子状態計算は、化学結合様式の理解をすすめるためと原子間相互作用モデルを作成するために加えて、設計した表面構造の安定性を評価するため、および表面一水分子・イオンの相互作用を作成するために行う。基底関数と計算手法の評価を十分に行い、実験との比較を行って、できる限り定量的な電子状態計算を行う。

分子シミュレーション計算は、電子状態計算で求めた種々の表面一水分子および表面イオンの相互作用モデルを用いて、大規模な表面一水・水溶液系の計算を行う。接触している水・水溶液の構造と物性、すなわち拡散係数、粘性係数、密度などに加えて、別に行う NMR 測定結果と比較するため、分子回転などの緩和定数を局所量として導出する。

これら実験測定と理論計算の結果を総合して、鉱物結晶表面のモデルを提案し、水和構造と接触水の局所物性の定量的な導出を行う。

これらの結果は従来から開発し実施しているナノ-マイクロ-マクロ統合力学解析の必須データとなり、地殻の水・水溶液の関与するマクロ現象の解析に供給する。

4. 研究成果

我々が開発した原子間相互作用モデルと分子動力学コードを用いた分子動力学法による鉱物結晶表面一水・水溶液系は、赤外吸収分光、X 線回折および反射率測定の結果を定量的に解析するのに十分な精度を持っていることが検証により明らかとなった。これを用い、白雲母一水・アルカリハライド水溶液系について詳細な解析をおこなった。

さらに方解石など劈開が顕著な鉱物結晶について表面吸着水の構造と物性の解析を行っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

□ H. SAKUMA and K. KAWAMURA (2011) Structure and dynamics of water on Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, H₃O⁺-exchanged muscovite surfaces: A molecular dynamics study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有 75 63-81

□ K.K.Tanaka, H.Tanaka, T.Yamamoto, and K.Kawamura (2011) Molecular dynamics simulations of nucleation from vapor to solid composed of Lennard-Jones molecules, *J.Chem.Phys.* 査読有 134,204313,

□ S. MORODOME and K. KAWAMURA (2011) Systematic study of montmorillonite swelling behavior for exchangeable cations measured up to 150°C by in situ X-ray diffractometry *Clays and Clay Minerals*, 査読有 2011, 59: 165 - 175

□ O.Kamishima, K.Kawamura, T.Hattori, and J.Kawamura (2011) Origin of activation energy in a superionic conductor

Journal of Physics : Condensed Matter, 査読有 23 225404(10pp).

□ J. Kameda, A. Yamaguchi, S. Saito, H. Sakuma, K. Kawamura, and G. Kimura (2011) A new source of water in seismogenic subduction zones Geophysical Research Letters, 査読有 (2011GL048883R) , inpress

□ M. Nakano and K. Kawamura (2010) Estimating the corrosion of compacted bentonite by a conceptual model based on microbial growth dynamics Applied Clay Science 査読有 47 43-50.

□ K. Harafuji and K. Kawamura (2010) Point defects induced by physical sputtering in wurtzite type GaN crystal Japanese Journal of Applied Physics,. 査読有 49 011001-1 to -7

□ M. NAKANO and K. KAWAMURA (2010) Modeling estimation of Microbial Decomposition of Calcium Silicate Hydrate and Concrete Biodegradation Clay Science 査読有 14, 163-171.

□ K. Harafuji and K. Kawamura (2010) Chemical Sputtering of GaN Crystal with a Chlorine-Adsorbed Layer Japanese Journal of Applied Physics. 査読有 49 08JE03

□ K. Harafuji and K. Kawamura (2011) Molecular dynamics of ion incident angle Dependence of sputtering yield in chlorine-adsorbed GaN crystal Jpn. J. Appl. Phys. 査読有 50 08JG03

□ J. H. Choi, A.H.M. F. Anwar. K. Kawamura, and Y. Ichikawa (2009) Transport phenomena in kaolinite clay: Molecular simulation, homogenization analysis and similitude law. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics. 33, 687-707

Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech. 査読有

□ M. Shoji and K. Katsuyuki (2009) Swelling behavior of Na⁻ and Ca-montmorillonite up to 150C by in situ x-ray diffraction experiments. Clays and Clay minerals. 査読有 Vol.57, No.2, 150-160

□ S. Hiroshi and K. KAWAMURA (2009) Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces. Geochimica et Cosmochimica Acta 査読有 73, 4100-4110

□ 佐久間 博・河村 雄行 (2009) 白雲母表面-水界面における原子分布の解明 粘土科学 査読有 第 48 卷, 第 2 号, 77-81

[学会発表] (計 18 件)

① 河村 雄行 分子シミュレーションのための原子・分子間相互作用モデル (招待講演) 日本コンピュータ化学会 2011 年春季年会 10 周年記念シンポジウム 2011 年 6 月 15 日 東京工業大学大岡山

② K. KAWAMURA Molecular dynamics simulations of clay mineral-water interfaces (Key note lecture) 48th Annual Meeting of The Clay Minerals Society 2011 年 9 月 27 日 Lake Tahoe, Arizona, USA

③ K. KAWAMURA Variation of properties of smectites in terms of layer charge -Molecular dynamics simulation study - (invited) Japan-Korea Joint Symposium for Radio-Active Waste Disposal 2011 年 10 月 14 日 Jeju, Korea

④ 河村 雄行 水と水溶液の構造と物性-分子シミュレーションによる- (招待講演) 第 32 回熱物性シンポジウム 2011 年 11 月 23 日 慶応義塾大学 (日吉)、横浜

⑤ 河村 雄行 東日本大震災: 地球、そのダイナミックな姿 (招待講演) シンポジウム「福島で何が起きたか? 事実そして未来」 2012 年 3 月 15 日 岡山大学、岡山

⑥ K. Kawamura MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF CLAY MINERAL-WATER/AQUAOUS SOLUTION SYSTEMS USING ATOM-ATOM POTENTIAL MODELS

2010 The Trilateral Meeting on Clays 2010 年 6 月 10 日 Sevilla, Spain

⑦ 河村雄行、佐久間博 鉱物粒界水溶液の分子シミュレーション 日本コンピュータ化学

会 2010年5月20日 東京工業大学

⑧ 河村 雄行 カオリナイト表面間の水
一分子動力学計算 粘土科学討論会 2010年
9月7日 名古屋大学

⑨ 河村雄行、澤口直哉、白木康一 ほう酸
塩溶融体とガラスの原子間相互作用モデル
分子シミュレーション討論会 2010年
11月25日 福井県民ホール

⑩ K. Kawamura Molecular dynamics
simulations of water, solution, and clay
mineral-water systems Fall Meeting,
American Geophysical Union. 2009年12月
15日 San Fransisco

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 雄行 (KAWAMURA KATSUYUKI)
岡山大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号：00126038

(2) 研究分担者

なし