

分子軌道法による粘土粒子表面の吸着水の結合エネルギー

岩手大学 学生会員 ○太田 征志

岩手大学 正 会 員 大河原正文

岩手大学 鈴木 映一

1. はじめに

土の粘着力 c を考える上で吸着水の存在は無視できない。粘着力に与える吸着水の影響を明らかにするために、分子軌道法による水分子の吸着構造と結合エネルギーを計算した。分子軌道法とは、分子に属する電子が入る分子軌道を求めて分子の状態や性質を明らかにする方法のことである。原子と同様、分子も軌道の性質が、分子全体の性質や反応性を支配している。本研究では、数ある分子軌道計算プログラムのなかから、その歴史、機能の豊富さ、使い勝手のよさなどから世界で最も広く用いられている Gaussian03 を選択した。Gaussian03 は理論的には最も正確な予測が可能とされる非経験法に属するプログラムで、実験的には観測が難しい反応の中間体や遷移状態までも対象とすることができるため、量子化学の専門家のみならず実験系研究者にも広く利用されている。

2. 計算モデル

計算に使用した粘土鉱物のモデルを図 1 に示す。このモデルは、Grim(1968)を参考に 2 個の八面体シートとその上下を 1 2 個の四面体が挟む 2 : 1 型の結晶構造で、ベントナイト主成分のスメクタイトの基本ユニットである。Gaussian03 による計算は、この単位ユニット表面に水分子 1 個が分布するモデルと、陽イオン (Na^+ 、 Ca^{2+}) を介して水分子が分布するモデルに対して行った。2 : 1 型の粘土鉱物は、一般に負電荷が卓越するため層間および周囲に Na^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンを吸着している。計算項目は、粘土鉱物の単位ユニット - 水分子の構造最適化と結合エネルギーである。計算は、岩手大学情報処理センターの Altix3700 を利用し、波動関数/基底関数を RHF/6-31g(d,p) に設定した。

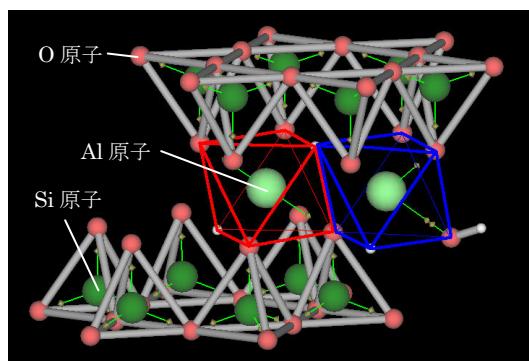


図 1 粘土鉱物のユニットモデル

a. 構造最適化

構造最適化とは、分子にとって最も安定とされる構造を見つけることである。具体的には、分子構造を変えながらエネルギー計算を続け、より低いエネルギーを与える構造に収束するまで計算を行う。つまり、構造最適化とは、全エネルギーが極小となる分子構造を決定することである。本研究の場合、粘土表面に吸着する水分子の吸着構造を求めることになる。

b. 結合エネルギー計算

分子あるいは原子間の結合エネルギーは、化合物全体のエネルギーからそれらを構成する原子あるいは分子エネルギーの和を差し引くことによって求める。具体的には、系全体のポテンシャルエネルギー E_{HF} から、ある原子単独のポテンシャルエネルギー E_{H} と他方の原子単独のポテンシャルエネルギー E_{F} の和を差し引くことで結合エネルギー ΔE を求める。本研究の場合、 E_{HF} は粘土ユニットと水分子の和、 E_{H} は水分子、 E_{F} は粘土ユニットである。

$$\Delta E = E_{\text{HF}} - (E_{\text{F}} + E_{\text{H}})$$

3. 計算結果

a. 粘土鉱物と水分子の構造最適化

図2は粘土ユニットに水分子が直接分布する場合、図3は陽イオン(Na^+ , Ca^{2+})を介して水分子が分布する場合の構造最適化結果である。水分子が単独で分布するときは、正電荷を帯びた水素が粘土表面に向かって吸着している。これは2:1型の粘土鉱物がユニット全体として負電荷が卓越しているため、水分子の極性により正電荷を帯びた水素が吸着するためである。他の原子・分子に対する水分子の吸着方向は、2個ある水素のうち片方の水素だけを相手に向ける「線形」と両方の水素を向ける「対称型」があるが、粘土鉱物の場合、「対称型」である。

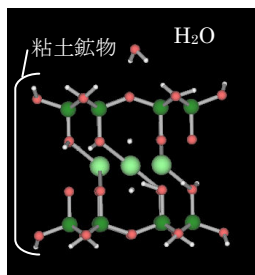


図2 粘土-水分子

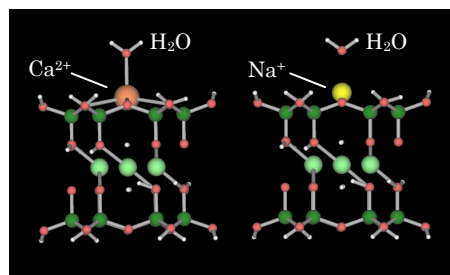


図3 粘土-陽イオン-水分子

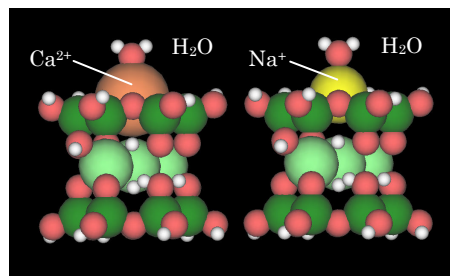
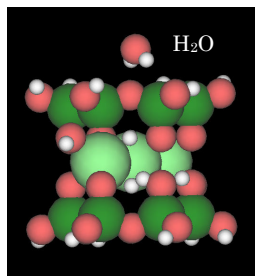


図4 ファンデルワールス半径で表示した図2および図3

次に図3の陽イオンを介する場合は、粘土表面に吸着するのは陽イオンで、水分子は粘土表面ではなく陽イオンに吸着する。水分子の吸着は、陽イオンが正電荷なので負電荷の酸素になっている（水分子単独のときは水素）。図4は原子を剛球とみなしたファンデルワールス半径（原子半径）で表示した図である。陽イオンは四面体シートの六員間（六角形の空間）の中に落ち込み、水素は陽イオンに少しめり込んでいる。両者とも強く吸着していることが分かる。

b. 粘土鉱物と水分子との結合エネルギー

表1に粘土鉱物と水分子との結合エネルギー計算結果を示す。マイナスの結合エネルギーは引力として、プラスは反発力として作用する。粘土表面と水分子に作用する力は、水分子単独の場合、陽イオンを介する場合に関わらずすべて引力である。水分子が単独で分布する場合の結合エネルギーは、 $\Delta E=7.9\text{kcal/mol}$ で、オーダー的には水素結合の範囲である。水分子単独での吸着は非常に弱く、自由に動ける状態にある。

これに対し陽イオン(Na^+ , Ca^{2+})を介して水分子が分布する場合の結合エネルギーは、陽イオンが Na^+ のときに $\Delta E=13.6\text{kcal/mol}$ 、 Ca^{2+} のときに $\Delta E=29.3\text{kcal/mol}$ となり、水素結合より強いようである。

表1 粘土鉱物と水分子との結合エネルギー

結合構造		結合エネルギー $\Delta E(\text{kcal/mol})$	
粘土-水分子		-7.908	
粘土-陽イオン-水分子	Na^+	粘土-陽イオン	陽イオン-水分子
		-325.5	-13.57
	Ca^{2+}	粘土-陽イオン	陽イオン-水分子
		-561.5	-29.29

4. 粘着力 c に対する陽イオン、吸着水の役割

構造最適化および結合エネルギーから、2:1型粘土鉱物の場合、水分子単独で吸着されるケースはほとんどなく、 Na^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンを介して吸着されているものと考えられる。また、陽イオンを介して吸着する場合、価数が大きいイオンほど水分子を強く吸着するようである。粘着力 c のメカニズムを論ずるうえで、陽イオンの存在とその価数は重要な要素である。補足として、水分子2つにおける酸素-水素間の水素結合の結合エネルギーは分子軌道法により $\Delta E=5.541\text{kcal/mol}$ 、結合距離は $r=2.04\text{\AA}$ と算出された。計算結果は結合エネルギーが $\Delta E=7.908\text{kcal/mol}$ 、結合距離が $r=2.51\text{\AA}$ であり両者とも理想的な値よりもやや強く結合していることがわかる。なお、計算したモデルには層間陽イオン、層間水が含まれていないが、これらの存在は粘土の電荷を中和する方向に作用するため、水素結合エネルギーはさらに小さくなり理想の水素結合状態に近づくことが予想される。