

分子動力学法による同形置換を考慮した粘土粒子－水分子の挙動解析

岩手大学 学生会員 ○中西正樹
岩手大学 正会員 大河原正文
日本大学 フェロー会員 三田地利之

1. はじめに

自然界に存在する多くの粘土鉱物は、結晶内の同形置換や端面の格子欠損により負の電荷が卓越している。そのため極性をもつ水分子は粘土鉱物に吸着され、塑性、粘性、膨潤性などの原因となることが知られている¹⁾。すなわち、粘土鉱物－水分子間の相互作用は、飽和粘土の物理的特性を支配しているということである。通常の土質試験装置や試験方法ではミクロ領域で起きている現象を把握することが困難なため、本研究では分子動力学法による分子レベルでの粘土粒子－水分子の挙動をシミュレートした^{2), 3)}。

2. 粘土鉱物

計算に用いた粘土鉱物は、2：1型結晶構造をもつスメクタイトである。スメクタイトはアルミニウムと酸素で構成される八面体シートが、ケイ素と酸素で構成される四面体シートで挟まれる2：1型構造をしており、粘土表面には六員環と呼ばれる穴が空いている。図-1のモデルを水平方向に連結させ、図-2のような粘土鉱物ユニットモデルを作成し計算に用いた。本研究では、無イオンのほか、交換性陽イオンとしてNa型・Ca型の粘土鉱物を対象とした。水分子は、粘土鉱物表面に吸着した陽イオンを介して吸着することが知られている。

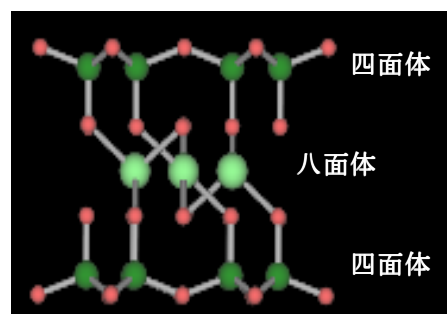


図-1 粘土鉱物モデル

3. 分子動力学法

原子間に働く力をポテンシャル関数等により設定することで、原子・分子の時間変化に伴う動的挙動を予測する方法である。本研究では、分子動力学計算プログラムとして Materials Explorer ver.5.0 を利用した。このプログラムは、有機物から無機物・金属まで幅広い材料に対して固体・液体など様々な状態をシミュレートすることができるため、多様なジャンルの計算に広く利用されている。

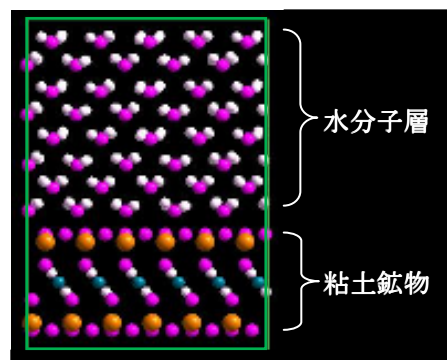


図-2 粘土鉱物と水分子

4. 同形置換

同形置換とは、四面体シートや八面体シートの陽イオンが価数の異なる陽イオンで置換されることで粘土鉱物に過剰な負電荷が生じることをいい、多くの粘土鉱物にこのような現象が見られる。本研究では四面体シートの Si^{4+} が Al^{3+} に、八面体シートの Al^{3+} が Mg^{2+} へと置換される場合を考え、同形置換する割合を置換しない場合から徐々に増やしていくことで、水分子の挙動変化を解析していく。四面体シートにおける同形置換は、六員環を形成する Si の 1 原子置換・3 原子（半分）置換・無置換の 3 ケースを考えた。八面体シートにおける同形置換は、四面体シートの置換割合と同じ割合で同形置換させていく。

5. 計算結果および考察

図-3,4 に分子動力学法による計算結果を示す。全体像・最表面層・第2層の赤線は水分子の軌跡を示している。無イオン・Na・Ca 型別にみると、無イオン型より Na 型・Ca 型のほうが拡散係数や最表面層・第2層において水分子が構造を作ることから、水分子を強く拘束していることがわかる。また、Na 型よりも電荷の大きい Ca 型のほうがわずかに水分子を強く拘束しているように思われる。また、せん断力は、水分子の拘束度合いが強い粘土鉱物ほど大きくなる傾向が見られた。

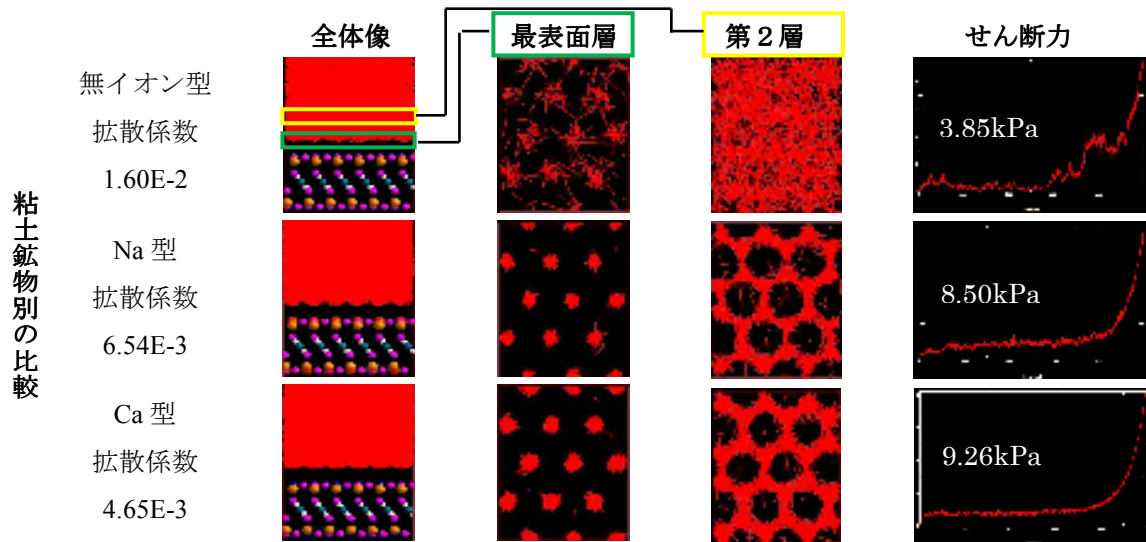


図-3 粘土鉱物別の計算結果

次に同形置換の割合別にみると、最表面層では水分子の軌跡から、1 原子置換から 3 原子置換と置換割合が大きくなるほど水分子の拘束度合いが強くなるようである。第2層は、すべての場合において水分子の軌跡に規則性が認められず自由水となっている。せん断力は、水分子の拘束度合いが強いほど大きくなるという結果が得られた。

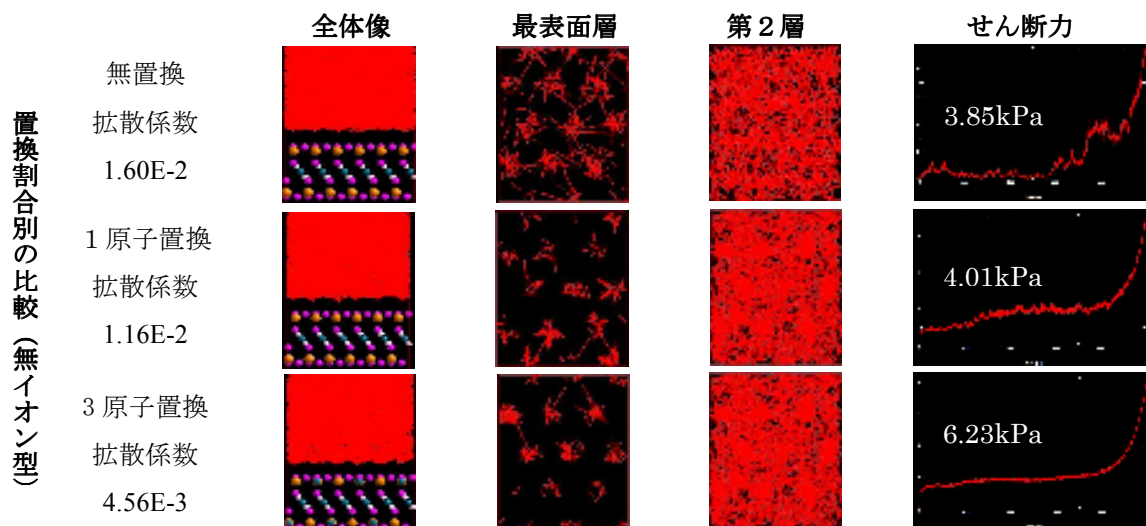


図-4 置換割合別の計算結果

6. まとめ

分子動力学法による粘土-水分子の挙動解析から、粘土鉱物は陽イオンの電荷が大きいほど、同形置換の割合が大きいほど水分子を強く吸着するという結果が得られた。せん断力については、水分子の拘束度合いが強い粘土鉱物ほど大きくなる。

参考文献

- 1) 白水晴雄(1988) 『粘土鉱物学 第3章』 朝倉書店 185pp
- 2) 太田征志・大河原正文・鈴木映一 (2008) 『平成19年度土木学会東北支部技術研究発表会公演概要集 III-1』 社団法人土木学会東北支部
- 3) 太田征志・大河原正文 (2010) 『平成21年度土木学会東北支部技術研究発表会公演概要集 III-56』 社団法人土木学会東北支部