

2:1 型粘土鉱物表面の 電荷分布

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 6 月 25 日掲載決定)

Charge Distribution on Surfaces of 2:1 Type Clay Minerals

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 June 25, 1997)

Charge distribution on the surface of 2:1 type clay mineral is evaluated by using semi-empirical molecular orbital calculation. The negative charge of clay mineral, which is introduced by isomorphous substitution in tetrahedral and octahedral sheets, is not localized on the oxygen atoms of the surface. We may be able to understand the mechanism of the cation exchange capacity on the clay surface by considering the frontier electron density.

1. 序

我が国における高レベル放射性廃棄物地層処分概念は、高レベル放射性廃液をガラス固化した後、ステンレス製容器に封入し、さらにオーバーパックと呼ばれる容器に入れて地下数百 m の深部地層中に埋設するというものである。このとき、オーバーパックと周辺岩盤の間には緩衝材が設置される。最近の処分研究の結果、緩衝材中における放射性核種の吸着・遅延が地層処分の安全評価上重要であることが明らかにされた¹⁾。緩衝材には、現在ベントナイト (2:1 型粘土鉱物であるモンモリロナイトを主成分とする) が有力な候補材料であると考えられており、モンモリロナイトが有する高い陽イオ

ン交換能による核種の吸着が期待されている。しかし陽イオン交換能に関しては、粘土鉱物内の同形置換による負電荷が表面の酸素原子上に局在してその交換能を発揮するのであるという暗黙の了解はあるが²⁾、実験的にこれを実証することは困難であり、またその証拠は示されていない。陽イオン交換能発現メカニズムはこれまで量子化学計算によるアプローチが試みられているが³⁾、粘土鉱物表面の吸着サイトの最大の特徴である Si の六員環まで含めたものはない。本研究では、Si の六員環を含む粘土鉱物クラスターを対象として、半経験的分子軌道法による粘土鉱物内における電荷分布を評価するとともに、陽イオンが吸着した場合の電荷分布について評価することで、粘土表面の研究への分子軌道法の有効性を検討することを目的とした。

2. 2:1 型粘土鉱物クラスター

2:1 型粘土鉱物は主に、Si を中心とした正四面体の酸化物の二次元網目状シートと、Al を中心とした正八面体の酸化物の二次元網目状シートが酸素を互いに共有する形で結合することで構成されている。また、粘土鉱物は一般に酸化物の中心陽イオンが価数の低い他のイオンに交換 (同型置換、四面体の場合 $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$; 八面体の場合 $\text{Al} \rightarrow \text{Mg}$ など) されることで負電荷 (過剰の電子、または正電荷の不足) を帯び、それを中和する形で層間に陽イオンを吸着している。本研究では 2:1 型粘土鉱物の繰返し構造を考慮し、Fig. 1 に示すように Si の六員環を含むクラスターを考えることで構造のモデル化を行った。同型置換は、 $\text{Si}(4) \rightarrow \text{Al}$ (四面体置換) または、 $\text{Al}(13) \rightarrow \text{Mg}$ (八面体置換) を行い負電荷を発生させた。

3. 計 算 手 法

本研究では半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC Ver. 6.0 (J.P. Stewart) を用いた。MOPAC にはパラメータの異なる 3 種類の計算法が用意されているが、第 3 周期の元素に対して最も有効とされる PM 3 法を使用した。

4. 計 算 結 果

4.1 電荷密度分布

同型置換後の表面酸素原子の電荷密度の変化を Table 1 に示す (置換前を clay 0, 四面体置換後を clay 4, 八面体置換後を clay 8)。従来の定説とは異なり、同型置換による過剰負電荷は表面酸素原子にはほとんど局在しないことが確認された。

4.2 陽イオン吸着時の電荷密度分布

Fig. 1 の上表面に Li^+ あるいは Na^+ を吸着させた時の表面酸素原子の電荷分布の変化を Table 2 に示す。各クラスターとも Na^+ が吸着した時には O(35), O(44) に比較的大きな負電荷が集まる傾向にあるが、それでも clay 0, clay 4, clay 8 の間に大きな差は見られていない。以上の評価結果から、同型置換とそれに伴う負電荷の局在化が陽イオン交換能に及ぼす影響は小さいと考えられる。

フロンティア軌道理論に基づいた陽イオン交換能の説明を試みたが、HOMO, LUMO とともに表面酸素原子では軌道係数は小さく説明はできない⁴⁾。そこで本研究では、フロンティア電子密度⁵⁾を検討した。

$$f(x) = \frac{2 - \nu \sum_{j=1}^N n_j \phi_j(x)^2 e^{-\lambda(E_{\text{HOMO}} - E_j)}}{2 \sum_{j=1}^N n_j(x) e^{-\lambda(E_{\text{HOMO}} - E_j)}} + \frac{\nu \sum_{j=1}^N (2 - n_j) \phi_j(x)^2 e^{-\lambda(E_{\text{LUMO}} - E_j)}}{2 \sum_{j=1}^N (2 - n_j) e^{-\lambda(E_{\text{LUMO}} - E_j)}}$$

ϕ は波動関数、 n は軌道 j を満たす電子数、 ν は反応のタイプを示す数（求電子反応なら 0, 求核反応なら 2）

E は eV 単位のエネルギー、 λ は重み付けのための定数（通常 3 を用いる）である。このフロンティア電子密度を求めることにより、HOMO, LUMO だけでなくエネルギー準位に近い軌道の化学反応への寄与を推測することができる。Fig. 2 に clay 0, 4, 8 の求電子反応のプロ

Table 1 Charge distribution of clay minerals by isomorphous substitution.

	clay 0	clay 4	clay 8
Si(3)	1.28	1.20	1.26
Si(4), Al(4)	1.28	0.81	1.26
Al(13), Mg(13)	1.00	0.97	0.63
Al(14)	0.98	0.98	0.98
O(24)	-0.66	-0.65	-0.647
O(22)	-0.55	-0.55	-0.55
O(25)	-0.46	-0.46	-0.46
O(26)	-0.57	-0.57	-0.57
O(31)	-0.46	-0.44	-0.46
O(32)	-0.46	-0.48	-0.46
O(35)	-0.55	-0.54	-0.55
O(44)	-0.56	-0.56	-0.56

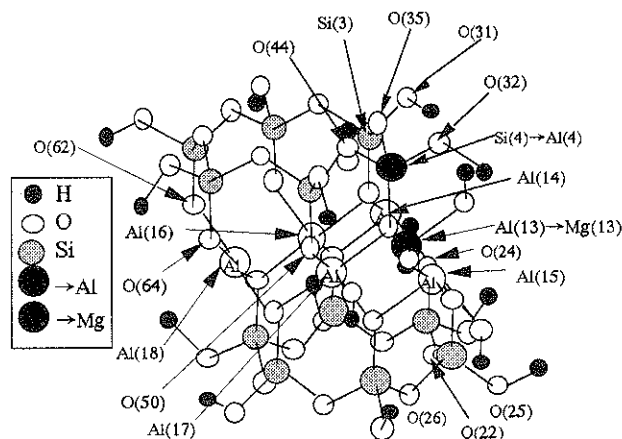


Fig. 1 Cluster model of 2:1 type clay mineral.

Table 2 Charge distribution of clay minerals associated with cations.

	clay 0	clay 0+Na	clay 0+Li	clay 4	clay 4+Na	clay 4+Li	clay 8	clay 8+Na	clay 8+Li
O(31)	-0.46	-0.47	-0.45	-0.44	-0.46	-0.45	-0.46	-0.48	-0.47
O(32)	-0.46	-0.47	-0.46	-0.48	-0.50	-0.50	-0.46	-0.48	-0.48
O(35)	-0.55	-0.61	-0.57	-0.54	-0.65	-0.58	-0.55	-0.63	-0.57
O(44)	-0.56	-0.62	-0.56	-0.56	-0.67	-0.56	-0.56	-0.64	-0.60

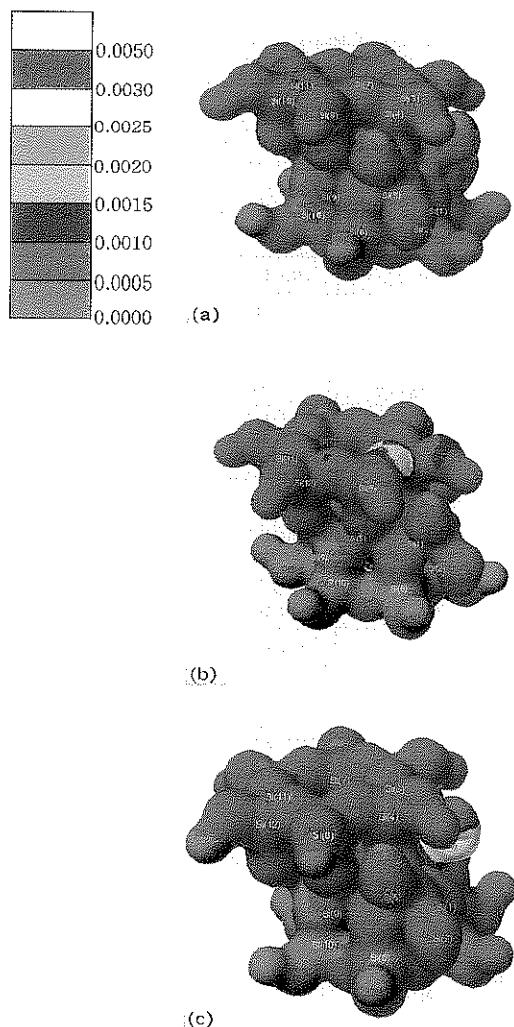


Fig. 2 Frontier electron density of clay minerals
(a) clay 0; (b) clay 4; (c) clay 8.

ンティア電子密度を示す。Fig. 2は電子密度 $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の等電子密度面を示しており、フロンティア電子密度係数 $f(x)$ の値で言えば 5×10^{-4} ごとに表示したものである。同型置換部位周辺の酸素原子でフロンティア電子密度が高く電子を与えやすくなっており、このことが粘土鉱物表面における陽イオン交換能に影響を及ぼしている可能性があると考えられる。

5. 結 論

半経験的分子軌道法を用いて 2:1 型粘土鉱物表面における電荷分布を計算した結果、実験を通してこれまで暗黙のうちに了解されていた定説とは異なり、同形置換による負電荷は表面酸素原子上には局在化しないことがわかった。陽イオンが吸着した時の電荷分布にも、表面酸素原子への局在化の影響は見られない。粘土鉱物の陽イオン交換能は、フロンティア電子密度を考慮することで説明される可能性がある。このように、分子軌道法は粘土鉱物表面におけるミクロな観点からの化学反応解明に適用できるものと期待される。

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) 日本粘土学会編: “粘土ハンドブック第二版”(技報堂出版, 1987) p. 108.
- 3) 松枝直人, 逸見彰男, 吉永長則: 粘土科学 **30**, 240 (1991).
- 4) 梅村康洋: 東京大学大学院工学系研究科修士論文 (1997).
- 5) K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu: J. Chem. Phys. **20**, 722 (1952).