

分子動力学法による Na 型スメクタイトの 層間水の振動スペクトルの研究

(研究報告)

2001 年 4 月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

分子動力学法による Na 型スメクタイトの層間水の 振動スペクトルの研究

(研究報告)

鈴木 覚*1, 河村雄行*2

要旨

水-粘土混合系の分子動力学計算により Na 型スメクタイトの層間水の振動スペクトルと層間水の構造の関係について研究した。得られた計算結果は、赤外分光法によるスメクタイトの層間水の観察結果とよい一致を示した。水分子の分子内振動スペクトルは水素原子の速度自己相関関数をフーリエ変換することにより得られる。層間水の伸縮振動スペクトルには、 3400cm^{-1} に最大強度を持つ幅の広いピークと $3650\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ 周辺のやや鋭いピークにより構成される。前者の幅広いピークはバルク水のような水分子の O-H 結合の伸縮振動に帰属され、一方、後者のピークはシロキサン表面に水素結合により配向した O-H 結合に帰属される。酸素-酸素間の動径分布関数より水素結合距離を評価したところ、水分子とシロキサン表面の水素結合距離 ($3.0\text{\AA}$ 以上) は、水分子-水分子間のそれ ($2.8\text{\AA}$) よりも大きいことがわかった。これらの結果は、水分子とシロキサン表面間の相互作用は、水分子を配向させる程度には大きいですが、水分子-水分子間と比べると弱いということを示していると考えられる。

*1 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

*2 東京工業大学 大学院

Study of Vibrational Spectra of Interlayer Water in Na-Smectite by means of Molecular Dynamics Simulations

^{*1} Satoru Suzuki, ^{*2} Katsuyuki Kawamura

Abstract

A correlation between molecular structure and a vibrational spectrum of interlayer water in Na-smectite was investigated by means of Molecular Dynamics (MDs) simulations. Detailed comparison of simulation results with IR spectroscopic observations for the water-smectite system indicated good agreement. Internal vibrational spectra of water were obtained by the Fourier transformation of velocity auto-correlation function of hydrogen atom. A stretching vibrational spectrum of interlayer water consisted of a broad band with a peak top around 3400cm^{-1} and a sharp peak around 3650 to 3700cm^{-1} . The former broad band was assigned to O-H vibrations between water molecules as bulk water, while the latter band was attributed to O-H ones oriented to siloxane surface through hydrogen bonding. The hydrogen bond distance, determined as the shortest O-O distance by the radial distribution function (RDF), revealed that hydrogen bond distance between water and siloxane surface ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{clay}} > 3.0 \text{ \AA}$) was larger than that between water molecules ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{ca. } 2.8 \text{ \AA}$). These results suggested that interaction between water molecule and siloxane surface weaker than that between water molecules, although they were forced to be oriented.

^{*1}Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center

^{*2} Tokyo Institute of Technology

目次

1. はじめに.....	1
2. 研究手法.....	3
2.1. 分子動力学法とは	3
2.2. 分子動力学計算の流れ	3
2.3. 計算条件.....	4
2.4. 解析方法	5
3. 結果と議論	6
3.1. 動径分布関数.....	6
3.2. 振動スペクトル	7
3.3. 層間水の構造と伸縮振動スペクトルの関係	8
3.4. 赤外分光法による研究との比較.....	9
3.5. 処分研究への応用	9
4. おわりに.....	10
参考文献.....	10

-表目次-

Table 1. Relationships among representations of water content in smectite.	12
Table 2. Potential parameters of ions	13
Table 3. Number of water layer with respect to number of water molecule, n.	14

-図目次-

Fig. 1. Properties of bulk water simulated by MDs.	15
Fig. 2. Velocity auto correlation functions of hydrogen and oxygen of bulk water.	16
Fig. 3. A snap-shot of the structures of the Na-smectite projected to (010) by means of MDs calculations at 293K.	17
Fig. 4. Radial distribution functions and running coordination number of oxygen-to-oxygen atoms of bulk water at 293K and ice hexagonal at 273K.	20
Fig. 5. Radial distribution functions of interlayer water	21
Fig. 6. Vibrational spectra of oxygen atom (a) and hydrogen atom (b) of bulk water and ice.	22
Fig. 7. Schematic views of vibrational states of water molecule.	23
Fig. 8. Vibrational spectra of oxygen atom (a) and hydrogen atom (b) of interlayer water.	24
Fig. 9. Stretching vibrational spectra of interlayer water, n=3.0.	25
Fig. 10. Schematized correlation between vibrational frequency and hydrogen bond distance.	26

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物や低レベル放射性廃棄物の地層処分において、ベントナイトを緩衝材に使用することが検討されている。ベントナイトには物理的および化学的な緩衝効果が期待されており、オーバーパックへの地下水の侵入を防ぐための止水性や、岩盤の亀裂や変形などに対する自己シール性、さらにはガラス固化体より溶出した放射性物質の移行遅延特性が求められている。これらのベントナイトの特性は、構成鉱物である粘土鉱物（スメクタイト）が地下水を吸水し膨潤することに起因する。したがって、処分研究においては、スメクタイトと水の相互作用およびその水の性質について詳しく知る必要がある。

ベントナイトに含まれる水には間隙水、層間水、吸着水、構造水などに分類されている（加藤，1989）。ベントナイトは $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{m}$ 程度の極めて微細な鉱物粒子の集合体である。処分場周辺環境では周囲の天然岩石中から水が浸透するので、粒子間の空隙や層間に水が存在する。ここでは空隙を満たす水を間隙水と呼び、粘土鉱物の層間にある水を層間水と呼ぶ。スメクタイトは多量の水に対しては“無限膨潤”すると言われているが、層間距離(interlayer distance)が十分大きくなった状態では間隙水と層間水の区別ができなくなる可能性がある。ここでは層間水と間隙水の境界をスメクタイトのX線回折測定で層構造がなくなる層間距離として定義する。これまで報告されている最も大きな底面間隔は約 $40 \text{ \AA}$ である (Ben-Rhaim et al., 1987)。圧縮ベントナイトにおいては、乾燥密度にもよるが、含水飽和時に 15.8 および $18.8 \text{ \AA}$ の底面間隔を持つ層間があることが知られている (Kozaki et al., 1998)。後述するが、これはシート状の水和層が2層および3層存在する状態に相当する。吸着水は鉱物表面に吸着した水とされているが、スメクタイトのように多量の層間水を保持することができる粘土鉱物では吸着水と層間水を実験的に区別することは困難である。構造水は、水分子 (H_2O) ではなく、スメクタイトの八面体層にあるOH結合のことを指す。これらのうち、層間水は膨潤挙動や放射性核種の吸着を考える上で重要な役割を果たすと考えられるので、以下にスメクタイトの層間水に関する既存の知見を紹介する。

層間水については赤外分光法や核磁気共鳴分光法、示差熱分析法、X線回折法などの様々な手法により多角的に研究が進められている (Sposito and Prost, 1982)。赤外分光法、中性子非弾性散乱法、核磁気共鳴法からは、水分子レベルの局所構造を研究することができるが、特に赤外分光法による研究が盛んに行われている。赤外分光法による研究によれば、層間水とバルク水の伸縮振動領域の赤外スペクトルの違いは $3620\text{--}3640 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の存在である。このピークの強度は、定方位試料への赤外光の入射角度に対して変化するため、層間の水分子は粘土表面に配向しており、シロキサン表面と水素結合を形成していると考えられている (Farmer and Russell, 1971)。また、水分子の変角振動数 (ca. 1640 cm^{-1}) や伸縮振動数 (ca. $3400, 3620\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$) が交換性陽イオンにより変化することから、層間水の構造が交換性陽イオンとも密接に関連していると考えられている (Sposito and Prost, 1982; Xu et al., 2000)。X線回折、中性子線回折法からは、水分子の平均的な配置や長距離にわたる秩序構造を求めることが可能である。これらの研究からは、水和が段階的に進行し、層間水がシート状の構造を持つことが示唆されている。いくつかの研究では、水の“シート”内で水分子—水分子間に水素結合による規則的なネットワーク構造の形成が考えられている (Mamy, 1968)。また、層間水が自由水とは異なる DTA ピークや飽和蒸気圧を持つ (Olphant and Low, 1982)。以上の様々な観測結果を統一的に解釈して、層間水は粘土表面や交換性陽イオンとの相互作用により、自由水とは異なる構造や物性を持つと考えられている。

このように層間水の物性はその構造と密接な関係があると考えられてきたが、両者を直接的に結びつける実験的手法は今のところない。また、測定試料はスメクタイトの微細な結晶 ($<1\mu\text{m}$) に含まれるわずかな水を観測するため、観測結果の解析には必ず何らかの仮定やモデルが存在する。すなわち、スメクタイトの水和物という複雑な物質に対して、層間水の特性を詳細にわたって調べることは容易ではない。

この問題を解決する手段の1つとして分子動力学法やモンテカルロ法などの分子シミュレーション法がある。分子シミュレーションでは化学結合論と統計熱力学に基づいて対象となる系の物性や構造を計算する方法である。スメクタイト-水混合系の分子シミュレーションは、Oxford大学のSkipperらのグループで盛んに行われている。Refson et al. (1993)らは、分子動力学計算によりスメクタイトの層間水の自己拡散係数の計算を行った。水分子の運動軌跡の様子から、陽イオンの水和殻として存在する水 ('hydration shell'), 四面体層の六員環付近に配置した水 ('hole'), および前二つのいずれにも属さない“自由に”運動できる水 ('unbound') の3状態の水があり、中性子散乱測定(QENS)などで観測される水の自己拡散係数は'unbound'水の自己拡散係数とほぼ近い値となることが示された。モンテカルロシミュレーションでは、含水率0.0, 100 (9.1)および200 mg/g clay (17重量%)の系で計算が行われ、層間水がスメクタイトのシロキサン表面と水素結合を形成している様子や、水分子間で水素結合が形成される様子が再現された(Skipper et al., 1993)。また、交換性陽イオンが Mg^{2+} と Na^+ の場合では、 Mg^{2+} の周囲で水和構造(6配位)が形成され、層間の中央付近に Mg^{2+} の分布ピークが見られるのに対して、 Na^+ の水和は Mg^{2+} ほどは強くなく、 Na^+ がシロキサン表面に近い位置に分布している様子が示された。しかし、Refson et al. (1993)では水分子およびスメクタイト分子は剛体として扱われており、実際の鉱物や水を表すモデルとしては十分ではなかった。Kawamura et al. (1999)は、全粒子について全自由度で運動が可能なスメクタイト-水混合系の分子動力学計算シミュレーションを開発し、粘土鉱物の物性や層間水の構造について調べている。Kawamura et al. (1999)はNa型スメクタイトについて水和層が0から3層程度の範囲でシミュレーションを行い、層間水の量に対してスメクタイト底面間隔が段階的に変化しており、X線回折測定で得られる水蒸気圧に対する底面間隔の変化と調和的な結果を得ている。また、層間距離が10~20nmという比較的大きな間隙を含む系についても計算が行われており、水分子の自己拡散係数が粘土-水界面に近づくに従い減少する様子が再現されている(Ichikawa et al., 1999)。このように、分子シミュレーションの結果と様々な実験結果を対比することで、観測の妥当性やそのモデルの検証ができるだけでなく、実験的には不可能であった局所物性などについても詳細に調べることが可能である。

本研究では、Na型スメクタイト-水混合系の分子動力学計算を行い、層間水の構造と振動スペクトルの関係について検討した。シミュレーションは、分子動力学計算プログラムMXDTRICLを使用して行い、相互作用モデルにはBMH-EXPを使用した(Kawamura et al., 1999; Ichikawa et al., 1999)。基本セル内のスメクタイトおよび水分子を構成する全粒子は全自由度で運動しており、水分子内の振動スペクトルについて解析を行うことが可能である。層間水は1分子層から3分子層程度(2.4から28.0重量%)の範囲で変化させており、湿度制御下の赤外分光測定の結果(Xu et al., 2000; Poinssignon et al., 1978)などの結果と直接的に対比することができる。また、層間水の水分子-水分子間および水分子-スメクタイト間の動径分布関数を調べることで、層間水と自由水の構造の違いや、水素結合構造と振動スペクトルの関係について議論する。

2. 研究手法

2.1. 分子動力学法とは

物質の性質を原子論的な立場から研究する手法の1つとして分子シミュレーションがある。分子シミュレーションでは対象となる物質を原子または分子から構成される粒子集団とみなして、粒子間にある相互作用を与えてその系のふるまいを調べる。結晶や液体などを扱う分子シミュレーション法として、分子動力学法 (Molecular Dynamics Simulation; MD 法) とモンテカルロ法 (Monte Carlo Simulation; MC 法) がある。MD 法は、与えられた相互作用のもとで個々の粒子を運動させ、それぞれの粒子の座標と速度の時間変化から諸性質を決定する方法である。一方、MC 法は系のミクロ状態にある相互作用エネルギーを変数とする確率密度関数に従って出現させ、粒子の空間分布から諸性質を決定する手法である。これら2つの方法は熱平衡状態では同じ物性値を与える。しかし、MC 法が系のエネルギーが最小となる平衡状態についてのみ結果が得られることに対して、MD 法では粒子を運動させるため、結晶の相転移挙動などの非平衡挙動を伴う現象を扱うことができる点が異なる。MD 法よりわかることとして、対象物質の熱力学的性質、結晶構造の温度、圧力変化、相転移挙動、輸送係数 (粘性、自己拡散係数)、および分子振動スペクトルなどの分光学的性質などが挙げられる。このような利点と計算機能力の急激な発展から MD 法は、鉱物、セラミックス、ガラスの物性や半導体の結晶成長、液体や超臨界流体の構造解析および蛋白質などの有機物質の構造解析など幅広い分野で普及しつつある。

分子動力学法には、原子間 (分子間) 相互作用の与え方によりいくつかの異なる手法がある。その代表的なものを挙げると、分子軌道を毎ステップ計算し原子間ポテンシャルを決定する方法 (非経験的) と、もうひとつは、実際の物性を再現するようにポテンシャル関数を経験的に決定する方法がある。後者は古典的 MD 法とも呼ばれており、本論ではこちらの手法を使用している。両者を比較すると、第一原理的 MD 法の方が分子軌道を毎ステップ解くという点に置いては、古典的 MD 法に比べより厳密である。しかし、扱うことができる粒子数は少ないので、粘土鉱物の物性や液体の構造のように、解析にある程度大規模な粒子系が必要な計算には、古典的 MD 法が適していると言える。

2.2. 分子動力学計算の流れ

分子動力学計算の流れについて簡単に述べる。分子動力学計算では、粒子間相互作用に基づいてそれぞれの粒子に働くエネルギーと力を計算し、運動方程式を解いて全粒子の速度と位置の記録という機作を繰り返す。個々の粒子に働く力は粒子間ポテンシャルの勾配の総和として計算される。N 個の粒子を含む系の粒子間相互作用には、2 体、3 体、... N 体間相互作用がある。例として 2 体間相互作用について考えてみる。粒子 i, j 間の二体間ポテンシャル関数を u_{ij} と表わすと、粒子 i に働く力、 F_i は、

$$F_i = \sum_j F_{ij} \quad (\text{eqn.1})$$

$$F_{ij} = -\nabla u_{ij}$$

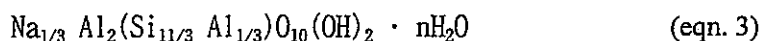
と求められる。ここで F_{ij} は 2 体中心力 (2 つの粒子の中心を結ぶ方向にのみ働く力) である。MD 計算で取り扱う粒子の運動はニュートンの運動方程式に従っており、粒子 i の位置と速度は次のように記述される。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{v}_i(\tau) d\tau \\ \mathbf{v}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} \frac{\mathbf{F}_i(\tau)}{m_i} d\tau \end{aligned} \quad (\text{eqn.2})$$

計算を行なう際には、これらの積分は差分方程式に置き換えられ、Verlet のアルゴリズムにより微小時間間隔 (Δt) 毎に全粒子の位置と速度の計算と記録が行なわれる。また、計算の過程において必要に応じて系の温度、圧力、体積、内部エネルギーを制御する。このようにして記録された粒子の運動に関する情報を統計的に解析し結晶構造や物性などのデータを取得する。

2.3. 計算条件

この研究では、Na 型バイデライト (beidellite) の化学組成を持つ 2 八面体型スメクタイトのシミュレーションを行った。Na 型バイデライトの化学組成式は、



で、 n は水分子数で $n=0.5 \sim 8.0$ の範囲で変化させている。Table 1 に水分子数 n と含水重量比、原子比との対応を示す。4 面体層の一部の Si^{4+} は Al^{3+} により置換されており、スメクタイトの層電荷は $-0.33e$ である。この層電荷は Na^+ で補償されており、MD 計算セル内の電荷は $\pm 0e$ である。MD 計算には周期境界条件が適用されており、ユニットセルには、化学式 (3) で表されるスメクタイトが 72 分子ふくまれており、層間水も含めた総粒子数は 1464 ($n=0.0$) $\sim$ 3192 ($n=8.0$) 個になる。なお、全粒子は全自由度で運動する。

スメクタイトー水複合系を同時に表す相互作用モデルとして、以下のような 2 体項 $u_{ij}(r_{ij})$ と 3 体項 $u_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{jk}, r_{ik})$ の原子間相互作用ポテンシャルモデルを採用した (Ichikawa et al., 1999)。

$$\begin{aligned} u_{ij} &= z_i z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \\ &+ f_0(b_i + b_j) \exp[(a_i + a_j - r_{ij}) / (b_i + b_j)] \\ &+ D_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2] \\ &- c_i c_j / r_{ij}^6 \end{aligned} \quad (\text{eqn.4})$$

$$\begin{aligned} u_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ij}, r_{jk}) &= -f_0 [\cos\{2(\theta_{ijk} - \theta_0)\} - 1] \sqrt{k_1 k_2} \\ k_1 &= 1 / [\exp\{g_r(r_{ij} - r_{jk})\} + 1] \end{aligned} \quad (\text{eqn.5})$$

2 体項の第 1 項は静電相互作用エネルギー、第 2 項は近接反発相互作用エネルギー、第 3 項は動径方向の共有結合エネルギー、第 4 項は分子間力エネルギーを表す。静電相互作用は長距離相互作用であるため、その総和を計算する際に eqn. 1 の力およびポテンシャルエネルギーは距離に対して収束しない。そこで、静電相互作用の総和については Ewald の方法を用いて計算を行っている (Ewald, 1921)。3 体項は主に共有結合の角度成分を表しており、水分子の sp^3 混成軌道による H-O-H 結合角を再現する (Kumagai et al., 1994)。原子間ポテンシャル関数は、すべての原子間の相互作用を記述しており、実際の計算においては分子内、分子間の区別はない。Table 2 に Na 型バイデライト水和物の各原子および原子間のポテンシャルパラメーターを示す。原子間のイオン結合性は、静電相互作用項において形式電荷を減ずることで表現されている。スメクタイトの骨格を構成する Si, Al, O, H のポテンシャルパラメーターは、バイデライトと同じ構造を持つ白雲母の結晶構造を再現するように決定されている (Ichikawa et al., 1999)。また、層間の水分子のパラメーターは、 -20°C から 100°C までの広い温度範囲で、バルク水の物性 (密度、粘性など) を再現するように決定されている (Fig. 1; 河村私信)。

MD 計算には MXDTRICL を使用した (Kawamura, JCPE, No. 029). 計算では, 粒子数 N , 温度 293K, 圧力 0.1MPa 一定の条件で行われている (NTP アンサンブル). ただし, 温度, 圧力はステップ毎にスケーリング制御されている. MD 計算のステップ間隔 0.4fs で総時間ステップ数は解析に応じて 10000~40000steps (4~16ps) で変えている. ただし, 解析用のシミュレーションを行う前に, 100000timesteps 以上の計算を行い系が熱平衡状態に達していることを確認した.

2.4. 解析方法

シミュレーションにより蓄積された粒子の速度や空間分布の時間変化を確率変数として統計的に解析することで振動スペクトルや動径分布関数を導出できる (上田顯, 1997). ウィーナー・ヒンチンの定理によれば, 定常過程にある物理量の自己相関関数とスペクトル密度はフーリエ変換の関係にある. 特に, 粒子速度の自己相関関数 (速度相関関数) のフーリエ変換はラマンスペクトルや赤外スペクトルに対応する原子振動スペクトルを与える (eqn.6).

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{eqn.6})$$

$S(\omega)$ は振動数 ω のスペクトル密度である. $\langle v(t) \cdot v(0) \rangle$ は速度相関関数で, 次式のように定義される.

$$\begin{aligned} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle &= \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N v_i(t+t_0+l\Delta\tau) \cdot v_j(t_0+l\Delta\tau) \\ &= \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N v_{ip}(t+t_0+l\Delta\tau) \cdot v_{jp}(t_0+l\Delta\tau) \end{aligned} \quad (\text{eqn. 7})$$

eqn. 7 は, N 粒子からなる系の速度相関関数で, 1 粒子の速度相関関数, $v^{(j)}(t)$ の集団平均を計算することを意味する. $v(t)$ は粒子 i の時刻 t における速度の関数である力学量で, 時刻 $t+t_0$ と時刻 t_0 における速度の積で定義される. $l\Delta\tau$ から始まる時系列をサンプル過程とみなした時の, N_s 個の時系列の平均が粒子 i の速度相関関数である. 実際の計算では, eqn. 7 の 2 行目のように, 速度相関関数を速度の方向成分についてそれぞれ求め, それらの時刻 t における平均値を速度相関関数としている. eqn. 6 の積分の計算において, 計算機で計算する積分区間の上限は有限である. その上限を t_c と表わし, 定常過程では速度相関関数は偶関数であることを考慮すると, スペクトル密度は

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{t_c} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \cos \omega t dt$$

という式で与えられる. 速度相関関数は時間が長くなると 0 に近づいていくので, その値が十分 0 に収束した時刻に t_c を設定する (Fig. 2). 本研究では t_c を約 4 ピコ秒 (10000steps) とした.

動径分布関数は粒子位置の空間相関関数の解析により得ることができる. 動径分布関数 $g(r)$ は, 静的構造因子 $S(k)$ と次式のようにフーリエ変換の関係がある.

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(k) - 1] \exp(ik \cdot r) dk \quad (\text{eqn. 8})$$

ここで, ρ は粒子の数密度で, k と r_{ij} はそれぞれ波数ベクトルと位置ベクトルである. 静的構造因子はシミュレーションで得られる粒子位置ベクトル r_{ij} を用いて,

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(-ik \cdot r_j) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left(\left(\sum_{j=1}^N \cos(k \cdot r_j) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N \sin(k \cdot r_j) \right)^2 \right)$$

により与えられる。一方、積算配位数, $RCN(r)$ は次式により計算される。

$$RCN(r) = \int_0^r \rho g(r) dr \quad (\text{eqn. 9})$$

3. 結果と議論

3.1. 動径分布関数

スメクタイト水和物の (010) 方向から見た断面の瞬間構造と底面間隔を Fig.3 に示す。層間水の分布は化学構造式 (eqn.3) で表される水分子数 n により変化する。水分子数 $n=0.5$ では、1 分子層程度の層間距離を持ち所々で水分子がクラスターを形成している。水分子数 n が 1.0 以上では水分子は層間方向に一樣に分布した層構造を持ち、層間の水の層は、 $n=0.5 \sim 2.0$ で 1 層、 $n=2.5 \sim 5.0$ で 2 層、 $n=6$ より大きな水分子数では水の層は 3 層以上に段階的に変化する。その様子は底面間隔の水分子数 n に対する変化からも示されている (Table 3; Kawamura et al., 1999)。

層間水およびバルク水の構造を調べるために、動径分布関数と水分子の配位数について解析を行った。先にバルク水と氷 Ih における酸素—酸素間の動径分布関数と積算配位数の変化を Fig.4 に示す。バルク水 (293 K) の酸素—酸素間の動径分布関数は、2.8 Å に第 1 近接水分子のピークがあるが、氷(Ih) では 2.7 Å にピークがある (Fig.4a)。第 2 近接酸素原子のピーク位置はバルク水と氷ではほぼ同じで 4.5 Å にあるが、氷の方がより明瞭なピークを示す。このことは、バルク水においても第 2 配位圏程度の範囲で、局所的には氷に近い構造があることを示している。氷の酸素—酸素間の積算配位数は約 3.0 Å で 4 個になり、氷の水分子が 4 配位構造をとることを示している (Fig.4b)。一方、バルク水では 3.2 Å までは氷よりも配位数が少なく、3.2 Å 以上では逆に氷よりも配位数が多くなる。層間水の酸素—酸素間の動径分布関数は水分子数の増加とともにバルク水のそれに近くなる。第一近接ピークは 2.8 Å にあり、バルク水とほぼ同じである。第 2 近接ピークは、 $n=1.0$ では約 3.5 Å にみられるが、 $n=1.5$ 以上では明瞭ではない。約 4.0~5.0 Å の幅広いピークは $n=4.0$ 以上で観察されるようになる。層間水の動径分布関数は氷よりも水のそれに近く、長距離にわたる周期構造が形成されていないことを示唆する。積算配位数は水分子数が増大するにつれバルク水に近い配位数になる。これは、粘土—水界面に分布する水分子の配位数は必然的に小さく、小さな水分子数 n ではその割合が層間の水分子数に対して多くなるからである。

スメクタイトのシロキサン表面と水分子間の相互作用について検討するために、表面酸素と層間水の酸素および水素の動径分布関数の変化を Fig. 5 に示す。酸素 (水分子) —酸素 (粘土) 間の動径分布関数より、水分子の酸素はシロキサン表面より 3.0 Å 以上の距離に分布する (Fig. 5b)。したがって、水分子—水分子間 (2.8 Å) に比べ、水分子—表面間の距離が大きいことがわかる (Fig. 5a)。これに対し、水素は表面の酸素から 2 Å 程度離れたところから存在しており、水分子の酸素よりもシロキサン表面に近い位置に分布している (Fig. 5c)。これは、スメクタイト表面の酸素と水分子の間に水素結合が形成されていることを示唆する。しかし、水素 (水分子) —酸素 (水分子) 間の分子間の距離 (1.85 Å) と比較すると、水素—シロキサン表面間の距離の方が大きい。

3.2. 振動スペクトル

水分子の伸縮振動スペクトルは水素結合による水の構造を強く反映する。O-H 結合が含まれた一般的な化合物結晶の赤外スペクトルでは、OH 結合の伸縮振動数が、水素結合距離（酸素—酸素間距離）の増加に従い高波数側にシフトすることが知られている (Nakamoto et al., 1954)。水素結合は近似的には酸素と水素の表面電荷間の静電的な相互作用と考えられるので、水素結合の強さは距離の増加に反比例する。液体の水の場合、上記の化合物結晶に比べ熱振動が激しいため、分子レベルで見た構造は一定ではなく、また、水分子間の水素結合の組み替えが頻繁に起こっているので、結晶のように一定の水素結合距離というものとは存在しない。しかし、OH 結合の伸縮振動数 ($3000\sim3700\text{cm}^{-1}$) に比べ、水の並進振動や束縛回転による水素結合の組み替えの振動数は $0\sim$ 数百 cm^{-1} 程度と小さく、液体水の OH の伸縮振動を考える上では水素結合距離は近似的に一定であるとみなすことができる。例えば、液体水と氷 Ih の IR スペクトルを比較すると、氷の伸縮振動スペクトルのピークは 3280cm^{-1} にあり、液体水 (3400cm^{-1}) に比べ低波数側にシフトしている。動径分布関数を氷と水で比較すると、第一近接の酸素—酸素間距離は氷の場合 $2.7\text{\AA}$ で、一方、水の場合は $2.8\text{\AA}$ にあり、調和的に氷の伸縮振動数は水のそれよりも低い。氷とバルク水の積算配位数を比較すると、氷の配位数が約 $2.8\text{\AA}$ で 4 になりほぼ一定であるのに対して、液体水は $3.2\text{\AA}$ より短い距離で氷より配位数が少なく、 $3.2\text{\AA}$ 以上で氷よりも大きな 4.0 以上の配位数をとる。このことは、氷に比べ液体水のスペクトルで水素結合距離が長く、振動数が高い成分が多いことと調和的である。このように、振動スペクトルは水の水素結合状態に敏感なため、粘土鉱物の層間水の局所的な構造を調べるのに用いられることがある (Farmer and Russell, 1978)。

バルク水、氷、層間水の振動スペクトルを水素と酸素の原子振動スペクトルより評価した。得られる原子振動スペクトルは、直接的には非弾性非干渉性中性子散乱スペクトルに相当するが、次の理由から赤外やラマンスペクトルなどの分子振動スペクトルとも比較され得る。水分子を構成する酸素と水素の原子量 (Atomic Weight) はそれぞれ 15.9994 と 1.00794 で、水分子内の重心は酸素に極めて近いところにある。また、酸素に比べ水素は軽く、運動が速いため、水素の振動が水分子内の O—H 結合の振動とほぼ等価となる。その結果、分子間の振動や並進運動は分子重心の運動となるため、それらは酸素の振動スペクトルに観測される (Fig.6a)。剛体回転や分子内振動は水素の振動スペクトルに強く表れる (Fig.6b)。したがって、水素の原子振動スペクトルは近似的に水の赤外やラマンスペクトルに類似のものとなる。ただし、MD による振動スペクトルの強度が状態密度であるのに対して、赤外やラマンスペクトルの強度は、状態密度にモル吸光係数や散乱断面積を乗じたものであるため、スペクトルの形状の直接的な比較はできない。また、いくつかの振動モードは分光学的に不活性なので、全ての振動状態が赤外もしくはラマンスペクトルに表れるとは限らないことを断っておく。

バルク水、氷 (Ih) の酸素と水素の振動スペクトルを Fig.6 に示す。振動スペクトルは、 $0\sim300\text{cm}^{-1}$ 、 $300\sim1000\text{cm}^{-1}$ 、 $1500\sim1800\text{cm}^{-1}$ 、 $3000\sim3700\text{cm}^{-1}$ の 4 つの領域に大別できる。これらは、水の並進振動 (Translational)、束縛回転 (Hindered Rotation; Librational)、変角振動 (Bending)、伸縮振動 (Stretching Vibration) の異なる運動様式に帰属される (Fig.7)。並進振動は水分子の重心の振動で、束縛回転は水分子の剛体回転運動である。変角振動と伸縮振動は水分子内の基準振動モードで、一般に対称伸縮振動 (ν_1)、変角振動 (ν_2)、非対称伸縮振動 (ν_3) の 3 つがある。これらのうち伸縮振動領域についてバルク水と氷のスペクトルを比較すると、バルク水の最大ピーク位置は

3400 cm^{-1} にあり、高波数側にテールを引いた非対称なスペクトルであるが、水では約 3300 cm^{-1} により幅のせまいピークが観察されており、赤外スペクトル等で報告されている振動数に近い値が得られた。

上記の振動モードは層間水の振動スペクトルにも観測され、化学式 eqn. 3 で表される水分子数 n が大きくなるに従いバルク水に近いスペクトルとなった (Fig.8). 水分子数 n に対する振動スペクトルの変化は、束縛回転領域と伸縮振動領域で特に顕著であった (Fig.8 a,b). 束縛回転スペクトルは水分子数が少なくなるに従い、高波数領域の状態密度が減少し、低波数領域の状態密度が増大する (Fig.8b). この変化は水分子の回転運動状態が変化していることを示している。層間水の伸縮振動スペクトルは、3000-3500 cm^{-1} の幅広い振動帯と 3600-3700 cm^{-1} の鋭い振動ピーク（以下、3670 cm^{-1} ）を持ち、水分子数の増加とともに、低波数側の幅広い振動帯の状態密度が相対的に増加する。水分子数 $n=0.5$ では、3670 cm^{-1} の鋭いピークが顕著で、3300 cm^{-1} 周辺の状態密度はきわめて低い。水分子数が $n=1.0$ 以上で、3400 cm^{-1} をピークに持つ幅広い振動帯があらわれ、その状態密度が徐々に増加するが、逆に 3670 cm^{-1} のピークは徐々に小さくなる。水分子数が $n=6.0$ 以上では、3670 cm^{-1} の小さなピークを除いて、バルク水に近い形のスペクトルになる。

3.3. 層間水の構造と伸縮振動スペクトルの関係

層間水では水分子間の水素結合に加え、スメクタイトと水分子間でも水素結合が形成される。したがって、層間水の伸縮振動スペクトルには、それぞれの水素結合状態に対応した振動帯が含まれると考えられる。3670 cm^{-1} のやや鋭いピークは、粘土—水界面で水素結合を形成している OH 伸縮振動に帰属される。なぜならば、バルク水では 3670 cm^{-1} に鋭いピークが観測されないことと、水分子数 n の増加とともに界面にある水の割合は相対的に減少しており、これと調和的に 3670 cm^{-1} のピークが減少するからである。また、この振動状態は異方的であることが、振動方向を限定した解析により確認できる (Fig.9)。3670 cm^{-1} の状態密度は、(001)面の法線方向の振動スペクトルで大きく、それと垂直な面方向では小さい。このことは、粘土—水界面にある水分子の O-H 結合の 1 つは粘土底面の法線ベクトルの方向に配向していることを示している。このように、スメクタイト—水界面において水素結合が形成され、水分子は配向している。一方、3000~3600 cm^{-1} の幅広い振動帯は、水分子数 n とともに増加しており、またバルク水のスペクトルにも観察されることから、水分子間の水素結合に関連した伸縮振動帯であると考えられる。

層間水の振動状態の帰属は、水分子—水分子間の距離 (2.8 Å) の方が水分子—シロキサン表面間の距離 (3.0 Å 以上) よりも短いという関係とも調和的である。その様子を酸素—酸素間距離と振動数の関係を Fig.10 に模式的に示した。3000-3600 cm^{-1} の振動スペクトルの形状がバルク水と似ていることは、水分子間の水素結合距離は層間水とバルク水の間で変わらず、局所的な構造が似ているためであると考えられる。一方、スメクタイトのシロキサン表面と水分子の酸素の距離は 3.0 Å 以上であり、水分子間の距離 2.8 Å よりも遠い距離にある。そのため、界面の OH 結合の伸縮振動に対する水素結合の影響は弱く、高い伸縮振動数 3670 cm^{-1} を示すと考えられる。このように層間水の水分子—水分子間の酸素—酸素間距離に比べ、水分子とスメクタイトのシロキサン表面との距離は遠く、水素結合も弱い。水分子を配向させる程度の強さを持っている。配向は水分子—シロキサン界面で起こっており、界面に存在する水の割合が水分子数 n により減少するため、束縛回転モードが変化したものと考えられる。このような配向は界面の水分子 1 層程

度の範囲で起こっている (Kawamura et al., 1999)。

3.4. 赤外分光法による研究との比較

これまで議論してきたような水分子数 n に対する伸縮振動スペクトルの変化を、水和量制御下で測定されたスメクタイトの層間水の赤外スペクトルと比較する。測定されているスメクタイトはモンモリロナイトおよびヘクトライトが多く、交換性陽イオンは Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} など様々である。この研究では Na 型バイデライトについてのみシミュレーションを行ったので、同型置換による負電荷の発生は四面体層で起こっていることや、交換性陽イオンが Na イオンのみである点が、モンモリロナイトやヘクトライトとは異なる。したがって、これまでのスメクタイトの赤外分光測定の結果と厳密に比較することはできないが、定性的な比較により先の議論の妥当性を示す。Poinsignon et al. (1978) は、温度制御下で脱ガス ($<10^{-3}$ Torr) を行い水和量を制御した実験を行った。これにより、温度と脱ガスを行った時間に対する Li 型ヘクトライトの層間水のスペクトルの変化を観測している。ヘクトライトは構造 OH (八面体層にある OH 結合) の多くがフッ素で置換されており、 3680cm^{-1} にある構造 OH の伸縮振動スペクトルの重なりによるスペクトルの変形の影響を最小限に抑えることができる。温度 20°C での脱ガス (1~24 時間) により、水和量は $1.0\sim 3.0$ 水分子 / Li^+ イオン (水分子数 $n=0.33\sim 1.0$ 相当) になり、層間水のスペクトルは 3400cm^{-1} をピークとする幅広い吸収帯が著しく減少して、 3640 , 3600cm^{-1} の吸収帯が主要なピークとなる。このような変化は、分子動力学計算によりシミュレートされた伸縮振動スペクトルの変化と調和的である。Famer and Russell (1971) は、パーミキュライトやスメクタイトの層間水の配向やシロキサン表面との水素結合の強さについて詳細に研究した。彼らは、Nakamoto et al. (1955) の伸縮振動数と酸素—酸素間距離の関係をを用いて、シロキサン表面と水の酸素間の距離を約 $3.0\text{ \AA}$ と予測し、この研究と調和的な結果を得ている。Xu et al. (2000) は、湿度制御下でモンモリロナイトの層間水の赤外分光測定を行い、交換性陽イオンに対する伸縮振動数や変角振動数の変化について研究した。伸縮振動領域には、 3420cm^{-1} をピークトップとする幅広い吸収帯と 3630cm^{-1} に鋭い吸収帯がある。水和量の低下とともに、吸光度が全体的に減少しているが、特に 3420cm^{-1} 周辺の減少が著しい。Xu et al. は幅広い吸収帯を層間水に帰属し、 3630cm^{-1} の鋭いピークをモンモリロナイトの構造 OH に帰属した。モンモリロナイトでは構造 OH のフッ素による置換がほとんど行われないので、 3630cm^{-1} に構造 OH の伸縮振動ピークが強く現れる。しかし、ヘクトライトの結果の類推から、 3630cm^{-1} のピークに層間水によるものも含まれていると考えられる。Xu et al. は 3420cm^{-1} のピーク位置が水和量の減少に伴い高波数側にシフトすることから、水和量が少ない条件で粘土シロキサン表面との水素結合が弱くなっていると考えた。しかし、分子動力学計算からは粘土と水分子間の水素結合に由来する伸縮振動は 3630cm^{-1} の鋭いピークに帰属され、 3400cm^{-1} 周辺のピークは水分子間の水素結合に関連する O-H 伸縮振動に帰属される。また、水分子数の変化に伴う 3400cm^{-1} の高波数側へのシフトや第一近接水分子間の酸素—酸素間距離の変化は観測されていない。したがって、Xu et al. の結果は、水分子—水分子間の構造の変化を反映したものである可能性がある。

3.5. 処分研究への応用

MD 法により再現された層間水の伸縮振動スペクトルは、実際の赤外スペクトルの水和量に対

する変化や水分子の配向などの構造をよく表している。このことは、MD法により再現された層間水の構造が、実際のスメクタイトにおいても同様であることを示している。層間水の振動スペクトルにおいて束縛回転モードが変化しているということは、層間水とバルク水で誘電率が異なることを示唆する。すなわち、水の誘電率は水分子の配向分極と関連があるため、スメクタイト—水界面において水分子の剛体回転が抑制されると誘電率は減少すると考えられる。このことは、間隙水においてスメクタイト表面に水和している水でも同様であると予測される。界面付近での誘電率の低下は、電気二重層理論に基づくスメクタイト表面付近の陽イオン濃度分布やイオン間の相互作用に影響を与えるものと考えられる。したがって、吸着や間隙水・層間水中での核種の溶解度等をモデリングする上で、誘電率の空間分布を考慮に入れる必要がある。

4. おわりに

Na型スメクタイト水和物の分子動力学計算を行い、層間水の構造と振動スペクトルの関係について検討した。層間水はシート状の構造を持つが、動径分布関数は自由水のそれに酷似しており、水のような長距離にわたる規則的なネットワーク構造の存在は認められなかった。水分子はシロキサン表面と水素結合を形成しており、その距離は3.0Å以上であった。層間水の伸縮振動スペクトルは、3000~3600cm⁻¹の幅広いピークと3670cm⁻¹のやや鋭いピークで構成され、これらのピークはそれぞれ水分子間の水素結合および水分子—粘土シロキサン表面間での水素結合に関連した振動帯に帰属される。また、粘土—水界面にある水分子のOH結合の1つが粘土表面の法線方向に配向している。これらの振動スペクトルと水の構造の関係は、赤外分光法による研究と調和的な結果であり、実際のスメクタイトの層間水の物性をよく再現していると判断できる。以上のように、水分子とシロキサン表面間の相互作用は、水分子を配向させる程度には大きいですが、水分子—水分子間と比べると弱いと考えられる。

本研究を発表できたことは、関係者各位のご協力の結果であり、感謝いたします。本研究は核燃料サイクル開発機構（JNC）東海事業所 地層処分基盤研究施設において行われました。柴田副主任研究員、上野健一研究員、藤島敦研究員には計算機の導入に協力していただき、研究の成果について議論していただきました。佐藤治夫副主任研究員には、粗稿を査読していただき、研究結果の重要性について議論していただきました。

参考文献

- H. Ben-Rhaim et al.: "Factor affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stress" In: Schultz, L. G., van Olphen and Mumpton, F. A. (eds.), Proc. Int. Clay Conf. Clay Minerals Soc., Bloomington, Indiana, 292-297 (1987)
- V.C. Farmer., J.D. Russell: "Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions", Trans. Faraday Soc. 67, 2737 (1971)
- Y. Ichikawa et al.: "Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and future possibilities", Engineering Geology, 54, 21-31 (1999)
- 加藤忠藏: "粘土鉱物の吸着水・層間水・構造の状態", 粘土科学, 29, 3, 118-128 (1989)

- K. Kawamura et al.: "Swelling properties of smectite up to 90°C: In situ X-ray diffraction experiments and molecular dynamics simulations", *Engineering Geology*, 54, 75-79 (1999)
- T. Kozaki et al.: "Self-diffusion of sodium ions in compacted sodium bentonite", *Nucl. Technol.*, 121, 63-69 (1998)
- N. Kumagai et al.: *Mol. Simul.*, 12, 177- (1994)
- J. Mamy: "Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite: propriétés diélectriques et structure du film d'eau", *Ann. Agnon.*, 19, 2, 175-246 (1968)
- K. Nakamoto et al.: "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6480-6488
- J.L. Olphant, P.F. Low: "The relative partial specific enthalpy of water in montmorillonite-water systems and its relation to the swelling of these systems", *Jour. Coll. Int. Sci.*, 89, 2, 366-373 (1982)
- C. Poinignon et al.: "Electrical polarization of water molecules adsorbed by smectites. An infrared study", *Jour. Phys. Chem.*, 82, 16, 1855-1860 (1978)
- K. Refson et al.: "Molecular dynamics simulation of water mobility in smectites", In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*, 62-76 (1993)
- N.T. Skipper: "Monte Carlo simulations of Mg- and Na-smectites", In: Manning, D. A. C., Hall, P. L. and Hughes, C. R., *Geochemistry of Clay Pore Fluid Interactions*, 62-76 (1993)
- N.T. Skipper: "The structure of interlayer water in a hydrated 2:1 clay", *Chem. Phys. Lett.*, 166, 141-145 (1991)
- G. Sposito, R. Prost: "Structure of water adsorbed on smectites", *Chem. Rev.*, 82, 6, 553-573 (1982)
- 上田 顯, " コンピューターシミュレーション ", 朝倉書店 (1997)
- W. Xu et al.: "Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (Swy-1 and Saz-1) montmorillonite", *Clays Clay Minerals*, 48, 1, 120-131 (2000)

Table 1. Relationships among representations of water content in smectite. (*1) Number of water molecule, n in $[\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. (*2) Number of water / metal cation, e.g. Xu et al. (2000). (*3) Mass fraction, water / (water + clay), e.g. Suzuki (2000). (*4) Mass fraction, water / clay, in e.g. Skipper et al. (1993).

Number of water, n *1	Water / Na^+ ion *2	Mass Fraction [wt%] *3	Mass Fraction [mg/g clay] *4
0.5	1.5	2.4	24.5
1.0	3.0	4.7	49.1
1.5	4.5	6.9	73.6
2.0	6.0	8.9	98.2
2.5	7.5	10.9	122.7
3.0	9.0	12.8	147.3
4.0	12	16.4	196.3
5.0	15	19.7	245.4
6.0	18	22.8	294.5
7.0	21	25.6	343.6
8.0	24	28.2	392.7

Table 2. Potential parameters of ions (version 00-10-05(5), personal communication of Kawamura).

ion	z_i	m_i	a_i	b_i	c_i
O	-1.2553	16	1.903	0.15	29.6
Si	2.4	28.09	0.908	0.09	0
Al	2.25	26.98	1.015	0.08	0
Na	1	22.09	1.41	0.12	10
H	0.34	1.01	0.081	0.044	0
O (H ₂ O)	-0.72	16	1.8331	0.138	23.88
H (H ₂ O)	0.36	1.01	0.1594	0.041	0
covalent bond					
(radial)	D_{ij}	β_{ij}	D_{2ij}	β_{2ij}	D_{3ij}
Si-O	34300	4	-3121	2	
Al-O	26778	4	-1936	2	
H-O	6931.9	5.52	-1442.1	2.76	
H-O (H ₂ O)	-1137	2.72	0	2.2	1
	15.7	9.1	1.16		
covalent bond					
(angular)	f_k	θ_{ijk}	k_1	k_2	
H-O-H (H ₂ O)	0.000126	99.5	1.41	9.8	

Table 3. Number of water layer with respect to number of water molecule, n . Data from Kawamura et al. (1999).

Number of water, n	Number of water layer
0.5	1
1.0	1
1.5	1
2.0	1
2.5	2
3.0	2
4.0	2
5.0	2
6.0	3
7.0	3
8.0	3

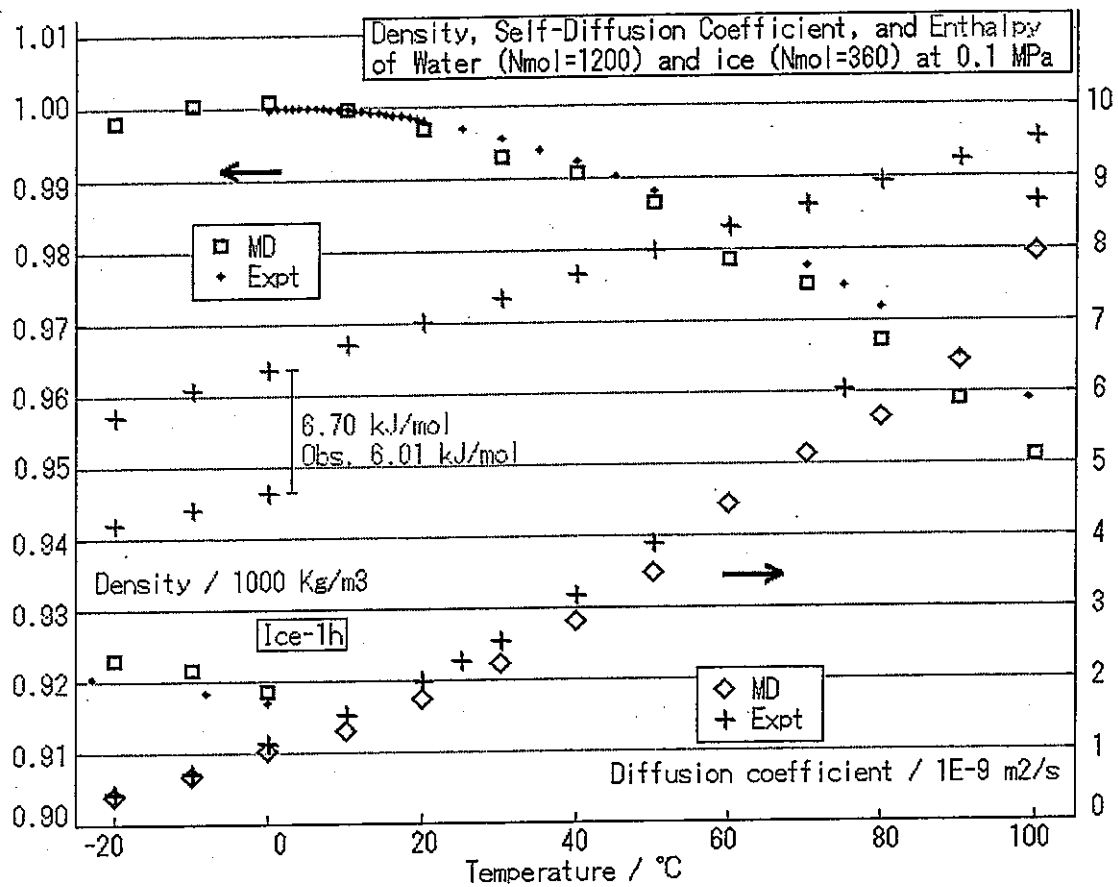


Fig.1. Properties of bulk water simulated by MDs. (Personal communication of Kawamura)

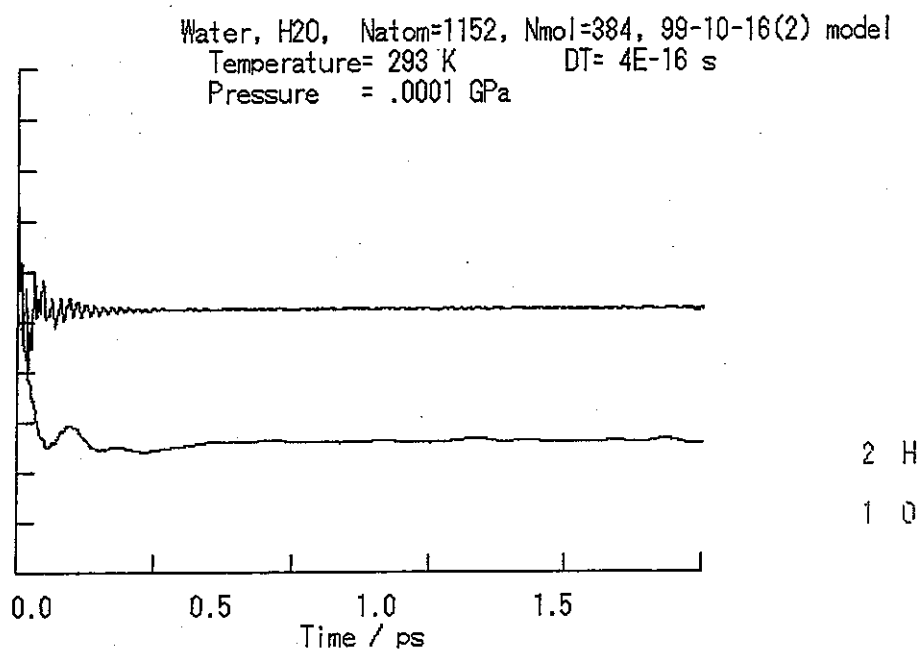


Fig. 2. Velocity auto correlation functions of hydrogen and oxygen of bulk water.

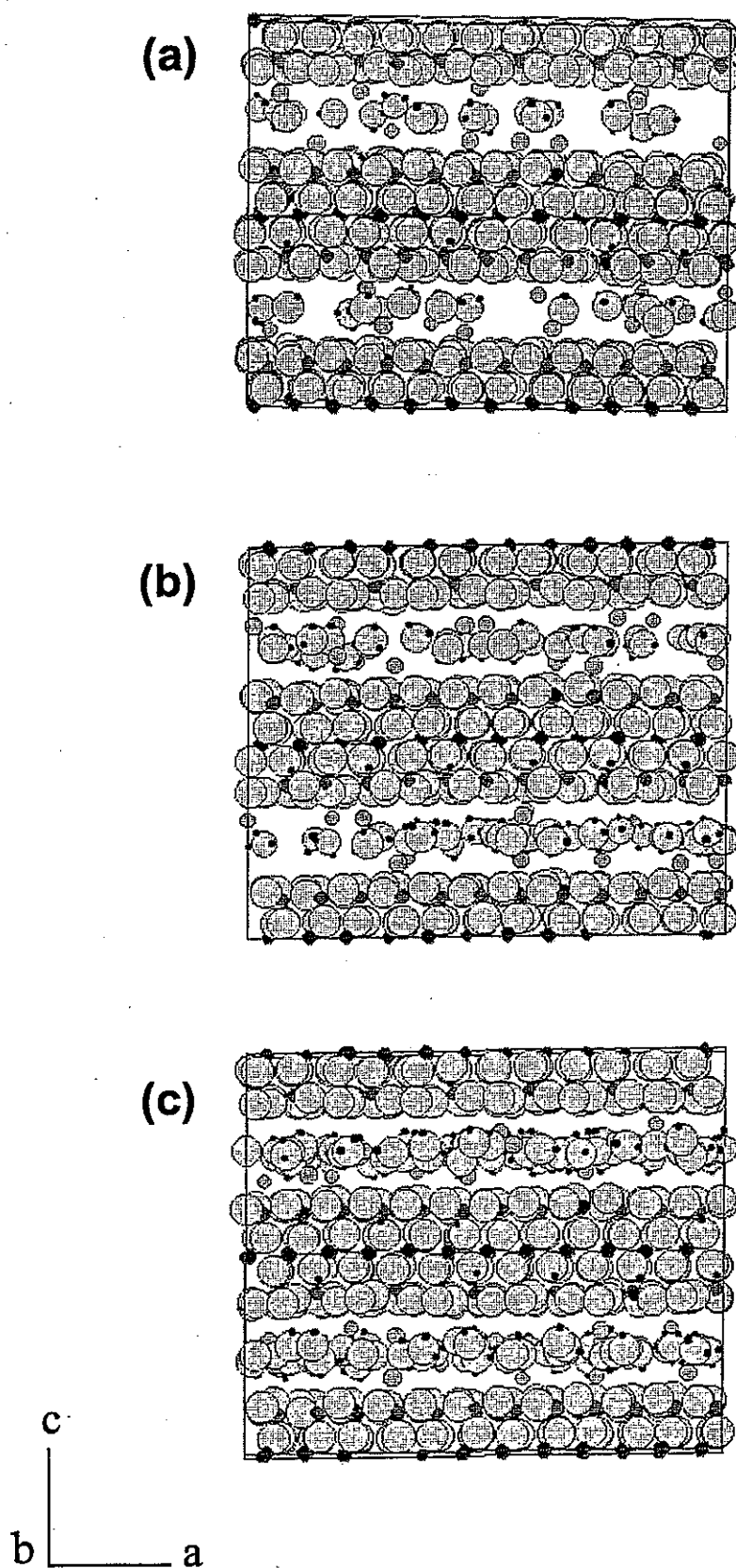


Fig. 3. A snap-shot of the structures of the Na-smectite $[\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ projected to (010) by means of MDs calculations at 293K. (a) 0.5 H₂O, (b) 1.0 H₂O, (c) 2.0 H₂O, (d) 3.0 H₂O, (e) 4.0 H₂O, (f) 5.0 H₂O, (g) 6.0 H₂O, (h) 7.0 H₂O.

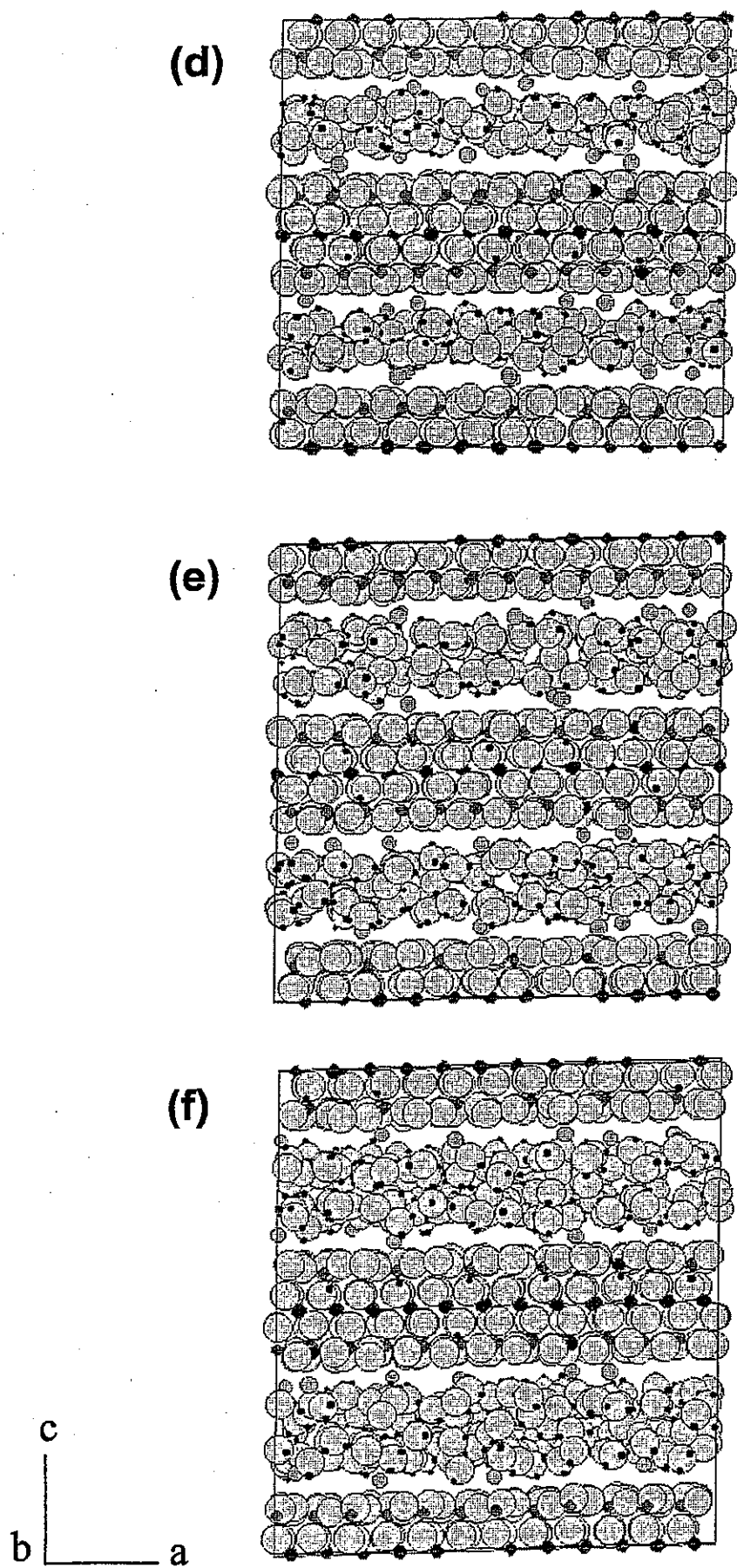
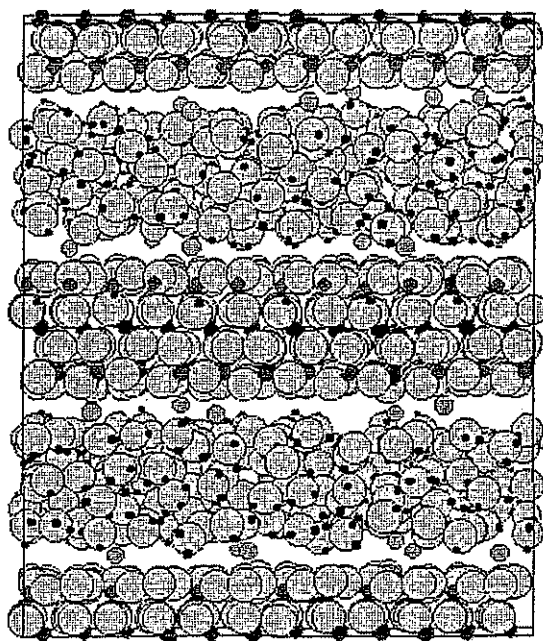
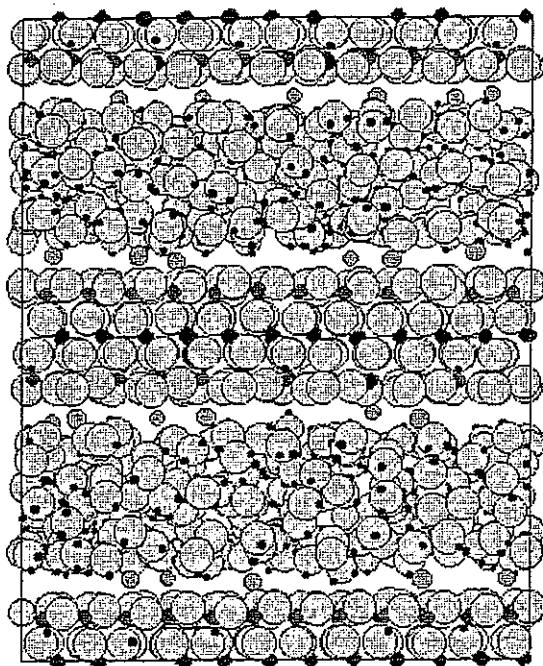


Fig.3. (continued)

(g)



(h)



c
b └─ a

Fig.3. (continued)

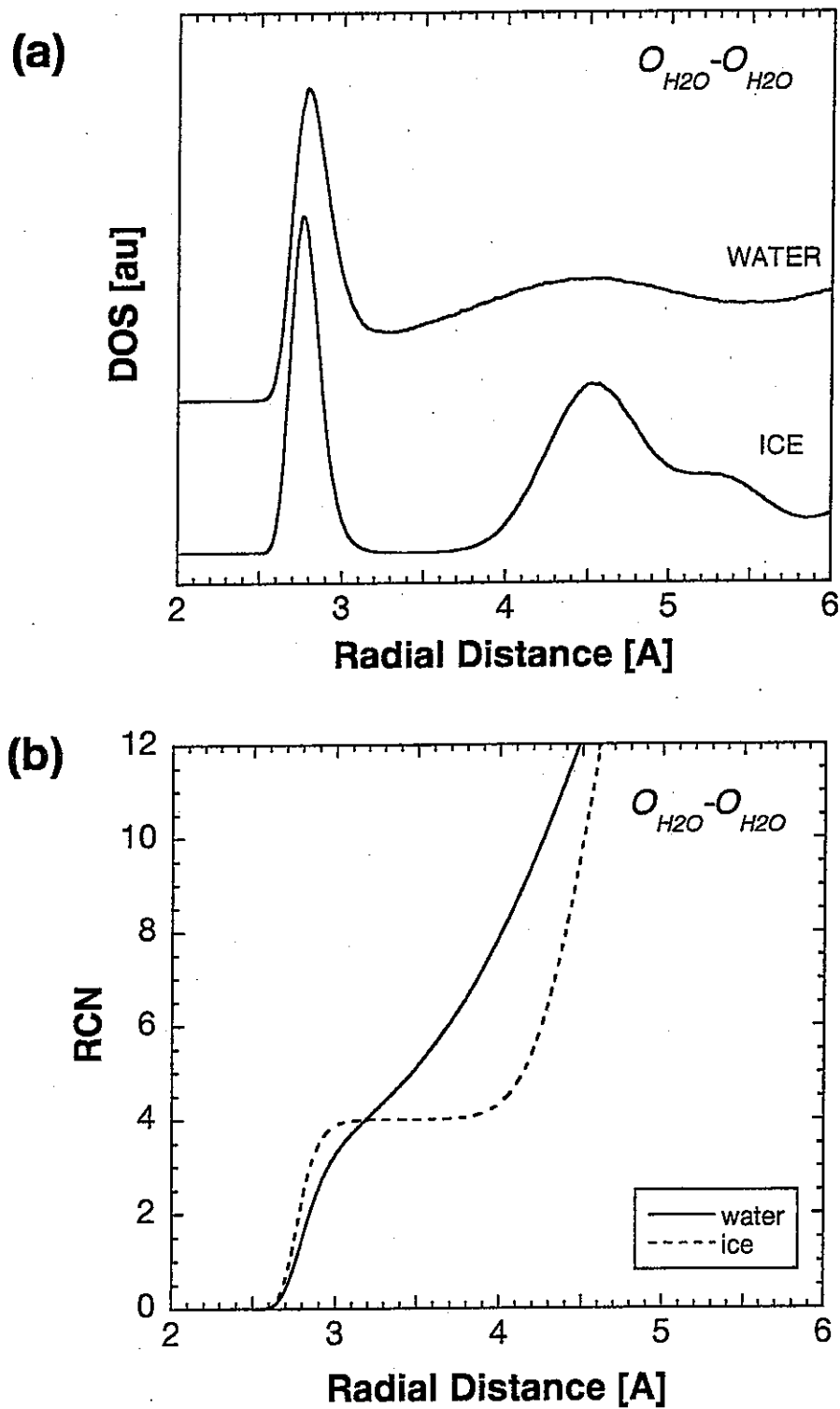


Fig. 4. Radial distribution functions (a) and running coordination number (b) of oxygen-to oxygen atoms of bulk water at 293K and ice hexagonal at 273K.

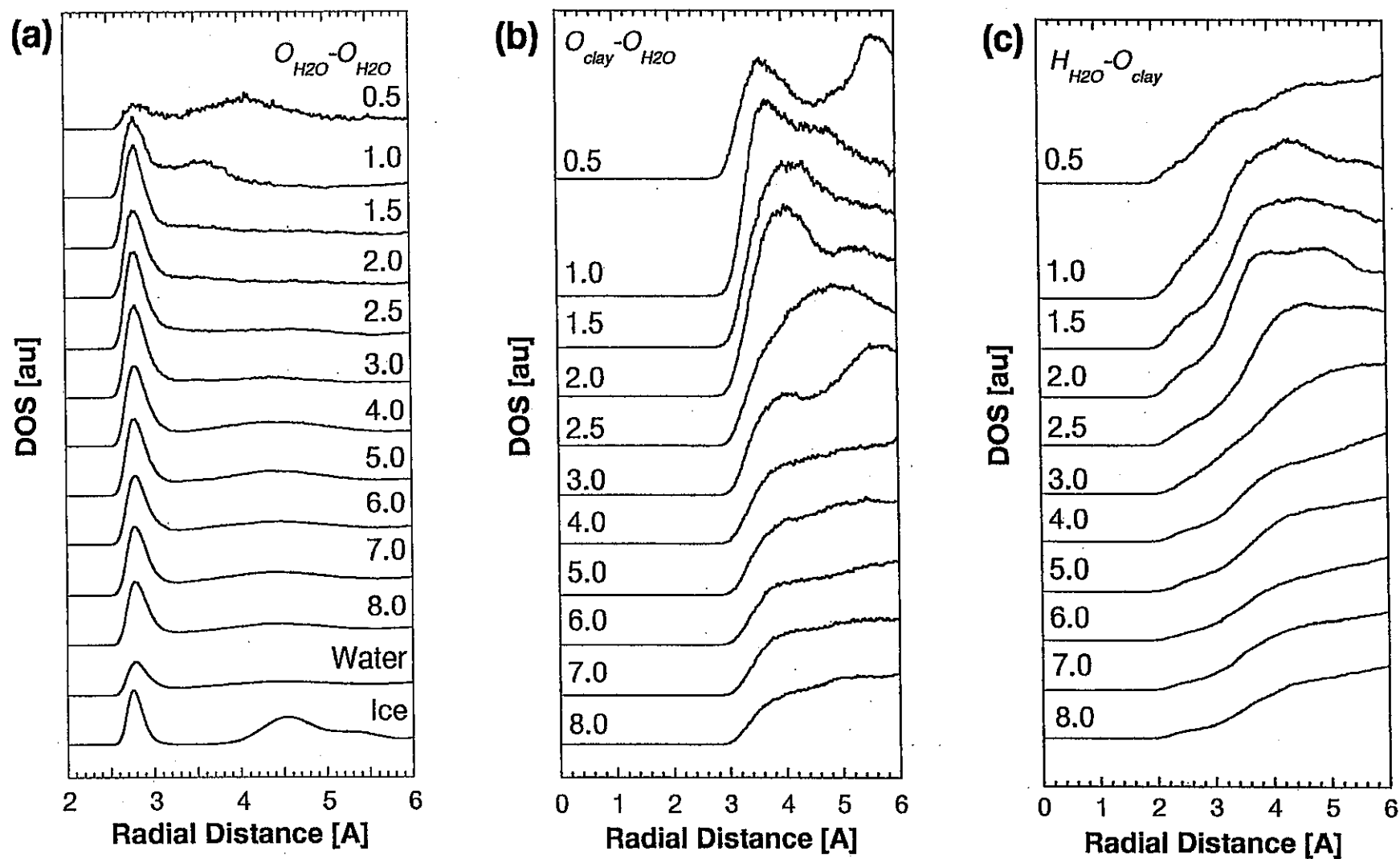


Fig. 5. Radial distribution functions of interlayer water, (a) oxygen-to-oxygen between water molecules. (b) oxygen of water to oxygen of siloxane surface. (c) hydrogen of water and oxygen of siloxane surface. Inset numbers represent number of water molecule, n in $[\text{Na}_{1/3} \text{Al}_2(\text{Si}_{11/3} \text{Al}_{1/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}]$.

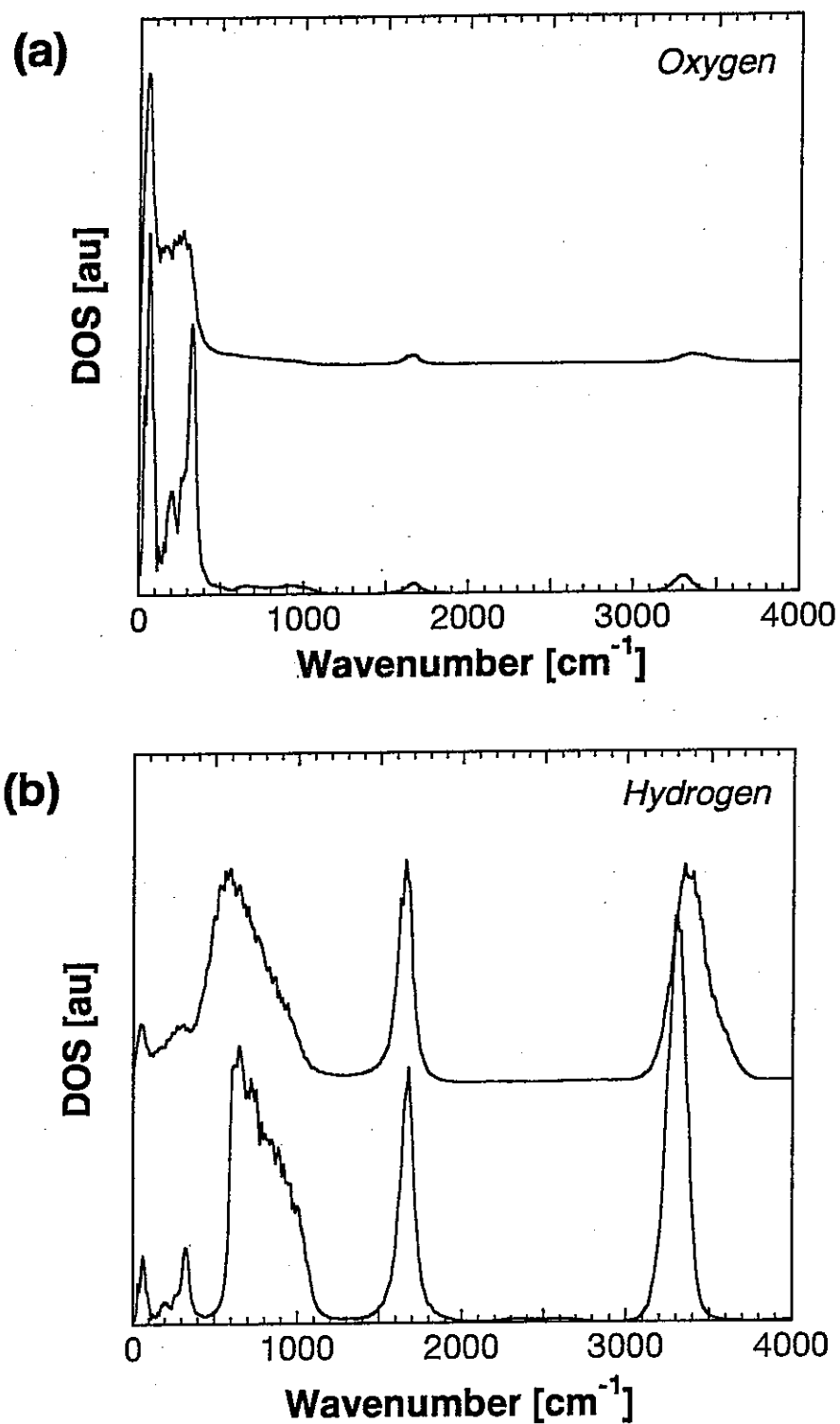


Fig. 6. Vibrational spectra of oxygen atom (a) and hydrogen atom (b) of bulk water and ice.

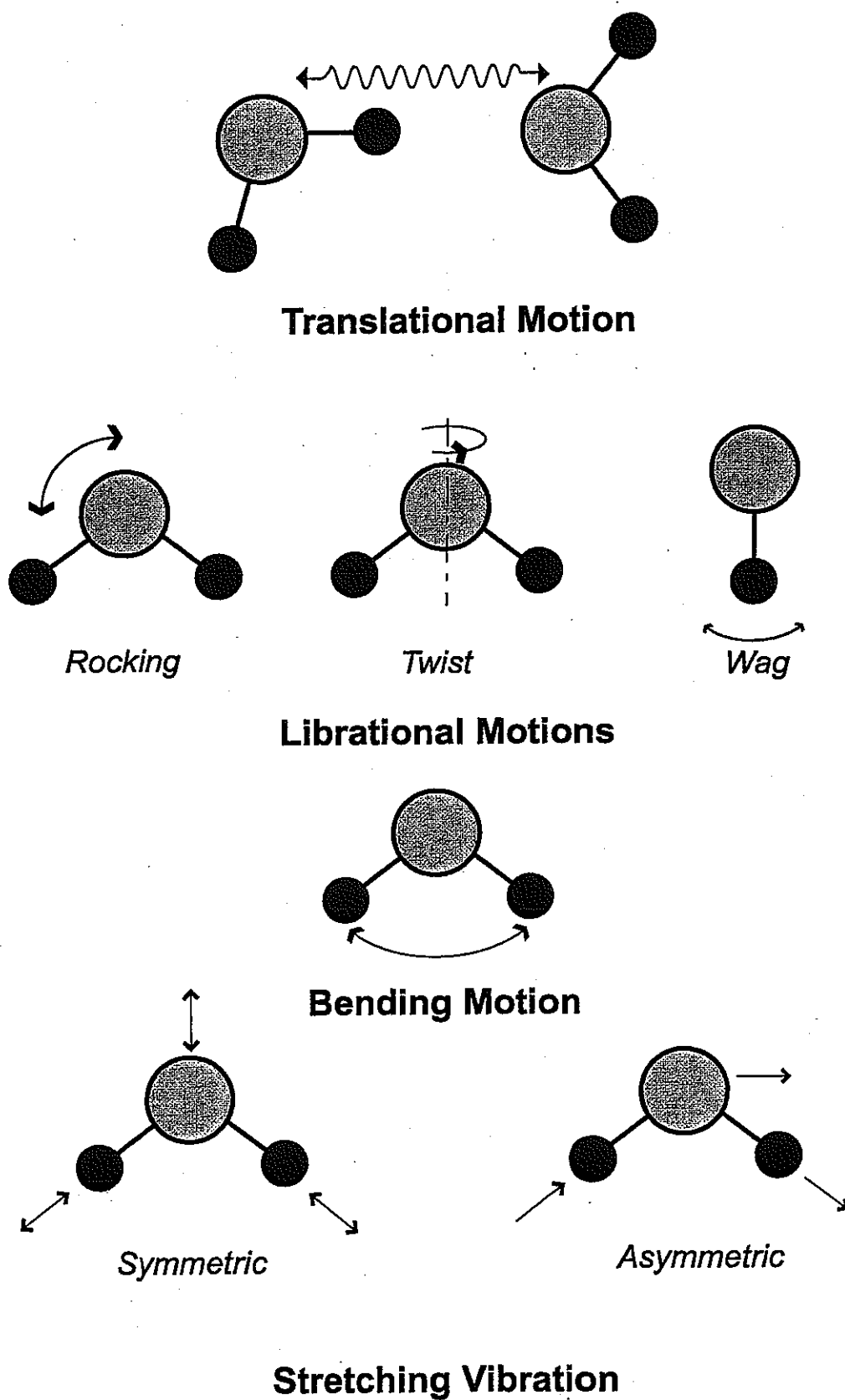


Fig.7. Schematic views of vibrational states of water molecule.

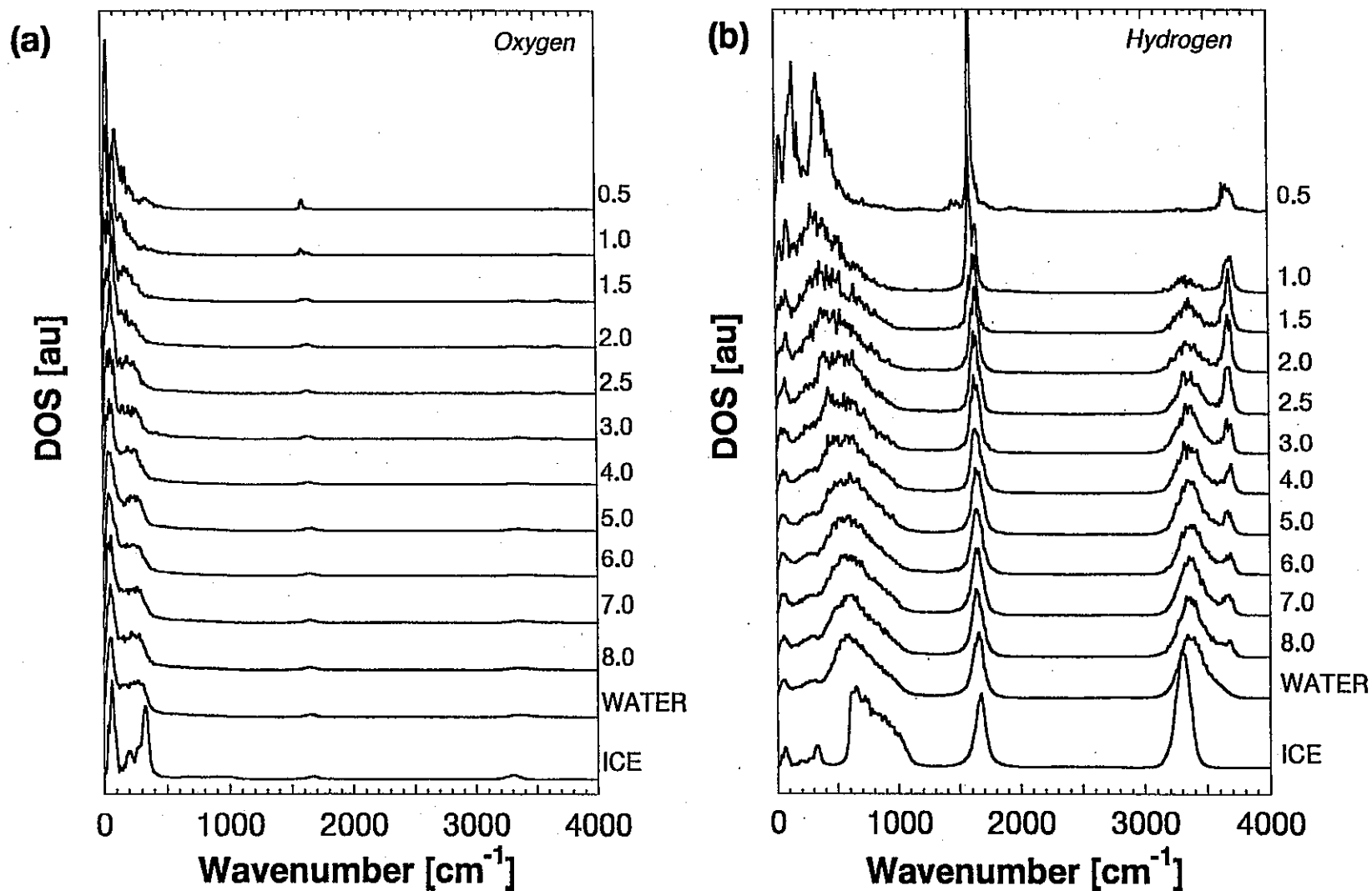


Fig. 8. Vibrational spectra of oxygen atom (a) and hydrogen atom (b) of interlayer water. Inset numbers represent number of water molecule, n in $[\text{Na}1/3 \text{Al}_2(\text{Si}11/3 \text{Al}1/3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}]$.

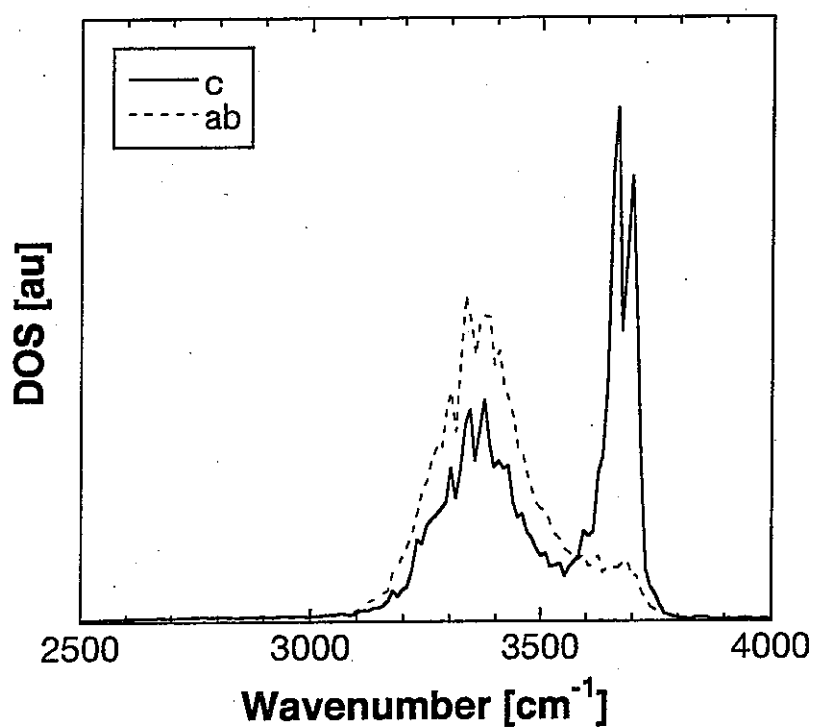


Fig. 9. Stretching vibrational spectra of interlayer water, $n=3.0$, along the c -axis (solid line) and the a - b plane (broken line) of smectite.

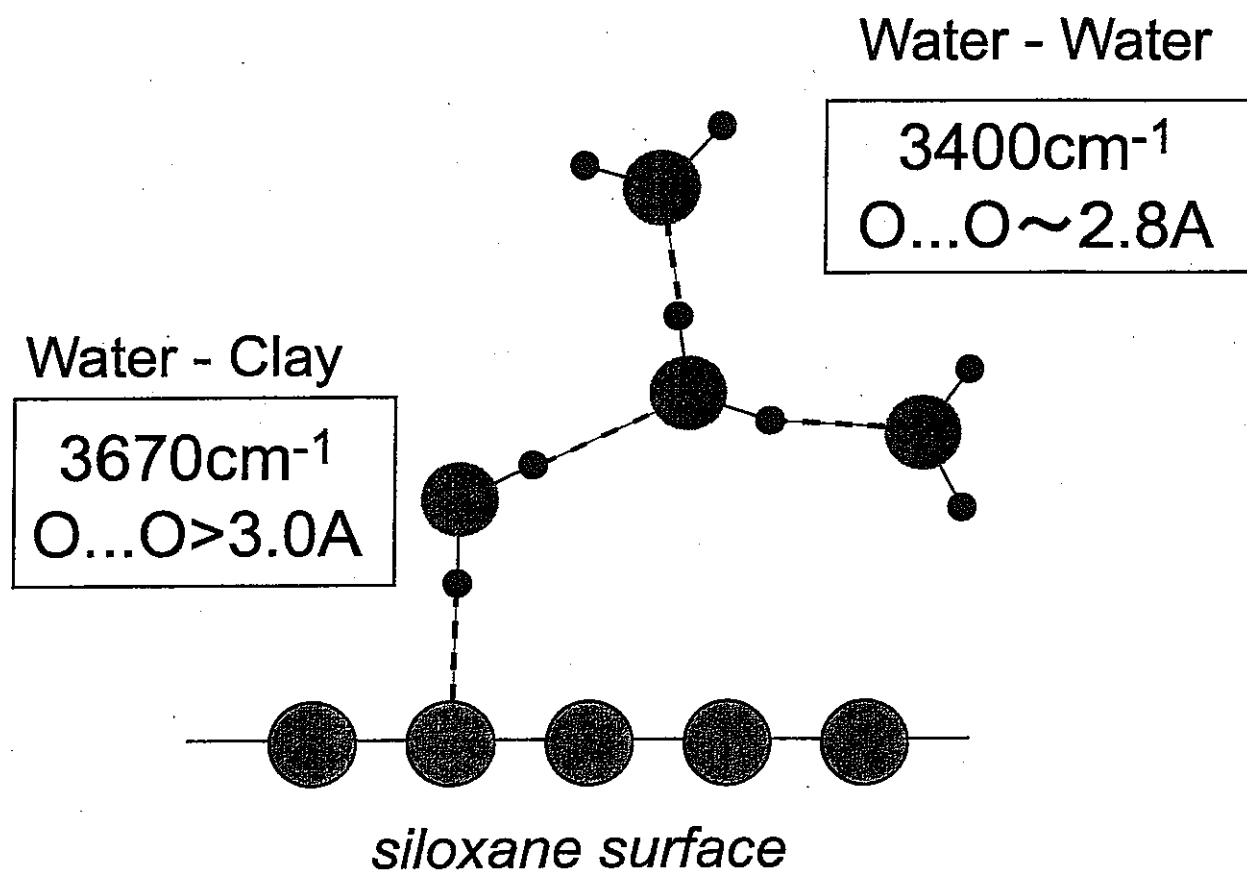


Fig. 10. Schematized correlation between vibrational frequency and hydrogen bond distance (O...O distance).