

高岭石-水体系中水分子结构的分子动力学模拟

牛继南 强颖怀*

(中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 以 Hendricks 模型为初始结构, 利用 CLAYFF 力场对高岭石-水体系进行无晶体学限制的分子动力学模拟. 结果表明, 层间水有三种类型: I 型类似于 Costanzo 提出的“洞水”分子, 其 HH 矢量(水分子中从一个氢原子位置指向另一个氢原子位置的方向矢量)平行于(001)平面, 而 C_2 轴稍微倾斜于(001)面法线; II 型类似于“连接水”, 一个氢氧键指向临近的层间四面体氧形成氢键, 另一个氢氧键与(001)面近似平行; III 型水分子在层间近似保持为竖直状, 一个氢与层间四面体氧形成氢键, 而另一个氢与对面层的羟基氧形成氢键. 高岭石羟基氢沿(001)晶面法线的浓度曲线显示一部分羟基指向变为近似平行于(001)面, 羟基氧因此能够暴露出来与层间水分子氢形成氢键. 此外, 模拟中还观察到部分 II 型水分子氧偏离于层间的平均位置而更靠近四面体层, 这和 Costanzo 的实验结果一致, 可能是 X 射线谱图中(002)弱衍射峰出现的原因.

关键词: 力场; 高岭石; 水; 分子动力学

中图分类号: O641

Molecular Dynamics Simulation on Structure of Water Molecules in a Kaolinite-Water System

NIU Ji-Nan QIANG Ying-Huai*

(School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: Using Hendricks's model as initial structure, a molecular dynamics simulation without crystallographic restrictions was used to investigate the kaolinite-water system with the CLAYFF force field. Results show that interlayer water molecules have three types: type I is similar to Costanzo's "hole water" molecule and its HH vector (a vector from one hydrogen atom pointing to another hydrogen atom in water molecule) is parallel to the (001) plane while its C_2 -axis is slightly sloped and is nearly normal to the (001) plane; type II is similar to "associated water" where one O—H bond points to its neighboring layer tetrahedral oxygen and its hydrogen forms hydrogen bonds with oxygen while the other O—H bond is approximately parallel to the (001) plane; type III water molecule approximates a vertical form where one hydrogen forms a bond with tetrahedral oxygen and the other forms a hydrogen bond with a hydroxyl oxygen in the opposite clay layer. The concentration curve of the hydroxyl hydrogen of kaolinite along the normal line of the (001) plane shows that a portion of the hydroxyls change their orientation to be nearly parallel to the (001) plane. The corresponding oxygen atoms in the hydroxyl can therefore be exposed and form a hydrogen bond with interlayer water. Furthermore, some oxygen atoms of Type II water molecule deviate from their average position in the interlayer space and are closer to the tetrahedral layer and this result is consistent with Costanzo's result and may be the reason for the weak (002) peak observed in X-ray diffraction.

Key Words: Force field; Kaolinite; Water; Molecular dynamics

高岭石作为地球上分布最广的粘土矿物, 具有十分普遍的应用, 经常被作为陶瓷原料、造纸原料、

Received: January 2, 2009; Revised: March 5, 2009; Published on Web: March 30, 2009.

*Corresponding author. Email: yhqiang@cumt.edu.cn; Tel: +86516-83591876.

中国矿业大学科技专项基金(ZK0005)资助项目

涂料、橡胶和塑料的填料、耐火材料原料等,另外高岭石还用来合成沸石分子筛,作为催化剂载体、缓释剂、电子封装材料以及辐射吸收材料等^[1].水分子经常在高岭石中扮演着重要角色:(一)在自然界唯一存在的高岭石完全水合物(埃洛石)与高岭石具有相似的1:1层状结构,但是片层间多出了一层水分子,这引起层间距扩大,削弱了片层间强烈的氢键作用,引起了高岭石片层发生卷曲,从而呈现出独特的管状形貌^[2];(二)在人工合成的埃洛石中,层间距为1或0.86 nm,这与层间水的位置和取向有着直接的关系,而且不同位置的水分子脱水速率不同,直接影响埃洛石的脱水性质^[3];(三)在对高岭石的插层研究中(如二甲基亚砷),水分子扮演着重要的“催化”作用^[4];四,在高岭石的离子交换研究中,水被用作溶剂,起着运输离子、平衡电荷的作用^[5,6].因此对水和高岭石体系进行研究将有助于解释这些现象并指导实验,分子模拟正好提供了这样一个工具.分子动力学(molecule dynamics, MD)作为一种广泛应用在蛋白质、聚合物等有机大分子上的模拟工具,近年来也逐渐用来模拟无机材料的物理、化学性质,甚至在一些方面,如可以模拟更大的体系等,具有量子力学计算无法比拟的优势.

分子动力学模拟的关键是对研究体系有合适的力场,但粘土矿物中铝八面体配位的存在^[7],使得一般的力场不能对此进行有效的模拟,或者模拟过程中不能释放所有的自由度. Teppen 等^[7]在1997年首先提出了能够成功模拟一系列粘土矿物的共价力场;随后 Bougeard 等^[8]基于对沸石力场的改进完成了对高岭石的分子动力学模拟和振动光谱研究;2001年 Sainz-Diaz^[9]等发展了与金属相连的氧原子采用 core-shell 模型的粘土力场,能够支持置换阳离子的部分占有率;但是同 Teppen 和 Bougeard 的力场一样, Sainz-Diaz 的力场缺乏转移性和可扩充性^[10].最近, Cygan 等^[10]提出了具有良好转移性的 CLAYFF 离子力场,成功地对勃姆石、高岭石、叶腊石等矿物的晶胞结构进行了能量优化,而且模拟 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水滑石得到的振动光谱和实验值非常吻合.

早前 Konstantin 等^[6]对层间距为1 nm的高岭石/水体系进行了动力学模拟,但是在模拟中高岭石片层原子坐标是固定的.由于水分子和高岭石层间羟基的氢键作用,水分子的运动将影响羟基的取向,而取向改变的羟基反过来又势必影响层间水分子的运动,因此有必要取消高岭石片层中几何限制,对高岭

石-水体系进行重新研究.本文拟采用 CLAYFF 力场对高岭石-水体系进行分子动力学模拟,并且在模拟中取消体系所有限制,使水分子在高岭石层间的排布能够得到更合理的解释.

1 起始结构

由于室温环境下层间距为1 nm的高岭石水合物(埃洛石)不稳定,很难得到其精确的结构参数.作为一种可能存在的状态, Hendricks 等^[11]提出水分子在层间组成六边形网状结构,其氧原子位于同一平面上.由于结构稳定性需要和水分子几何外形的影响,四分之一的氢原子没有和其它水分子作用,而是和相邻的层间四面体氧形成氢键;在另一侧,层间羟基氢中有三分之一和水分子氧形成氢键,其余的羟基氢和周围的层间羟基氧形成与三水铝石结构类似的氢键. Hendricks 认为高岭石片层离子性更强,因而层间结合力要比其和水分子间的要大,所以埃洛石一旦脱水便不可恢复,这与实验观察到的结果^[12]一致,因此其模型具有一定的合理性,其结构如图1所示.本文的初始晶胞结构采用理想的 Hendricks 模型:单位高岭石晶胞+四个水分子.高岭石片层中原子坐标采用 Bish^[13]精修的1.5 K 温度下得到的中子衍射数据,水分子坐标按照 Hendricks 模型进行估算.

2 模拟过程

力场的总能量(E_{total})由四项组成:原子间的库仑能(E_{coul}),原子间的范德华能(E_{vdw}),成键原子间的键伸缩能($E_{\text{bondstretch}}$)和键角弯曲能($E_{\text{anglebend}}$),如式(1)所示:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{bondstretch}} + E_{\text{anglebend}} \quad (1)$$

力场中的水分子采用 SPC 模型^[14],结构1-2和

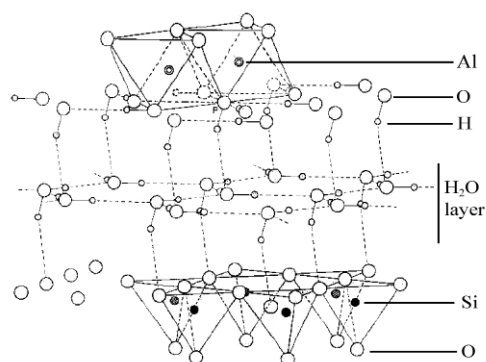


图1 Hendricks 的埃洛石结构模型^[11]

Fig.1 Model of halloysite structure of Hendricks^[11]

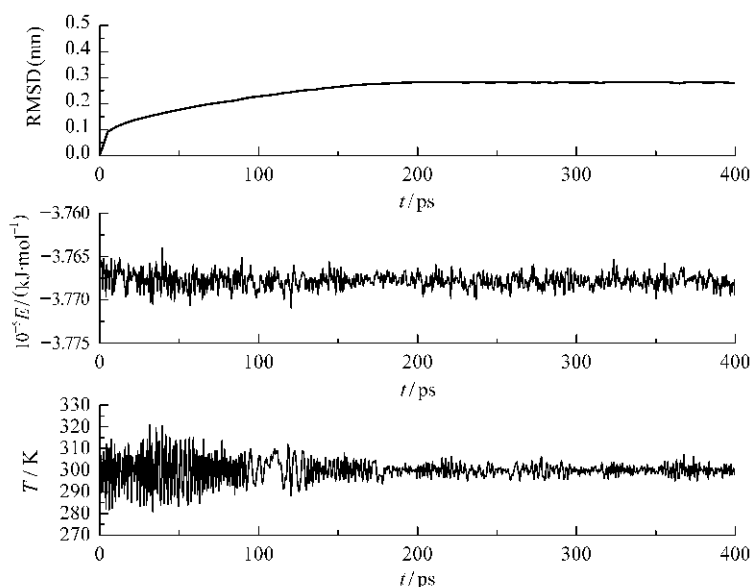


图2 模拟过程中的RMSD、总能量以及温度随时间变化曲线

Fig.2 Curves of root mean square deviation (RMSD), total energy and temperature during simulation

1-3 成键原子间的库仑能和范德华能被排除, 而键伸缩能和键角弯曲能仅仅在成键原子间起作用. 因为已经被包含在库仑能和范德华能中, 所以没有单独考虑氢键. 库仑能采用标准 Ewald 加和^[15,16], 范德华能采用 LJ12-6 势^[17]. 在 CLAYFF 力场中, 铝和硅不与周围的阴离子形成共价键, 只依靠库仑力和范德华力相互作用; 共价键只存在于水分子和高岭石片层羟基中, 而铝氧八面体中的 Al—O—H 键角弯曲项被用来更好地描述羟基行为^[10].

4×2×2的埃洛石超晶胞(736个原子, P1空间群)被用来进行动力学模拟. 模拟前先采用 Newton-Raphson 算法^[18]对初始结构进行优化, 当梯度标准(各个变量的梯度根均方偏差)达到 0.001 而梯度向量的最大值低于 0.01 时^[18]得到能量最小化构型. 动力学模拟采用 NPT(normal pressure and temperature)系综, $p=0$ GPa, $T=300$ K, 采用修改过的 Nose-Hoover 算法^[19]控制温度, Verlet 算法进行运动方程积分, 步长 1 fs, 一共模拟 400 ps. 模拟过程中所有原子坐标和晶胞参数允许自由变化. 模拟过程采用 GULP (general utility lattice program)程序^[20], 截断半径 0.85 nm, 在超过 0.80 nm 处采用线性渐变函数使总能量能够在 0.80–0.85 nm 之间平稳地过渡到 0; 模拟经过 180 ps 达到平衡, 随后的 220 ps 数据被用来进行结果分析, 整个模拟过程的均方根偏差(RMSD)、总能量和温度随时间变化的曲线如图 2 所示.

3 结果

图 3 为水分子中的氧原子 O_w 和氢原子 H_w 沿 (001)晶面法线方向的相对浓度曲线, 可以看到水分子氧 O_w 基本上都处在和底面距离 d 为0.690 nm的平面上, 而氢原子 H_w 处在 d 分别为0.596, 0.700和0.784 nm的三个平面上. Brindley等^[21]与Churchman^[22]在XRD(X-ray diffraction)实验中发现层间距为1 nm的埃洛石只有(003)衍射峰而没有(002)衍射峰, 因此他们认为层间水分子氧 O_w 应该位于同一平面上; 而 Costanzo 等^[23]对合成埃洛石进行研究时发现了弱的(002)峰, 他指出这是因为合成埃洛石具有比天然高岭石更高的有序度, 使得“洞水”和“连接水”不同的

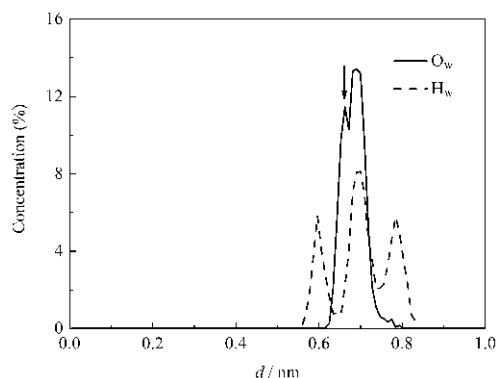


图3 O_w 和 H_w 沿(001)晶面法线方向原子百分比浓度曲线
Fig.3 O_w and H_w atomic percent concentration curves along the normal of (001) plane

d is the distance from the basal clay sheet along the normal of (001) plane.

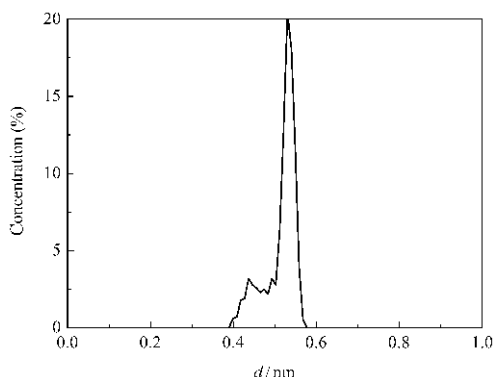


图4 H_{OH} 沿(001)晶面法线方向原子百分比浓度曲线
Fig.4 H_{OH} atomic percent concentration curve along the normal of (001) plane

d 值能够被分辨开。 O_w 在图 3 中的 0.660 nm 处也出现了一个小的肩峰, 这和 Costanzo 的实验结果一致, 表明一部分 O_w 偏离了层间平均位置, 后面将对此进一步讨论。

图 4 为高岭石层间羟基氢 H_{OH} 沿(001)晶面法线的浓度曲线, 其中除了很强的 0.530 nm 峰外, 0.440 nm 附近也出现了明显的峰, 两平面间距为 0.090 nm, 相当于 $H-O$ 共价键的长度, 而高岭石中层间羟基氧基本处于同一平面上, 所以层间羟基有着两种截然不同的指向: 一种近乎垂直于(001)面, 被称为“out-of-plane”羟基 (OH_{out})^[23]; 而另外一种则近乎平行与(001)面, 被称为“in-plane”羟基(OH_{in})^[23], 如图 5 的分子动力学截图所示。这和三水铝石中的羟基取向^[1]类似, 主要是由于层间距被水层扩大后, 部分没有和层间水形成氢键的羟基氢受到斥力尽可能地远离铝原子, 而和临近的羟基氧形成氢键^[1]。

图 6 所示为水分子氢 H_w 和层间羟基氧 O_{OH} 间的径向分布函数曲线(RDF), 第一个峰在 0.168 nm 附

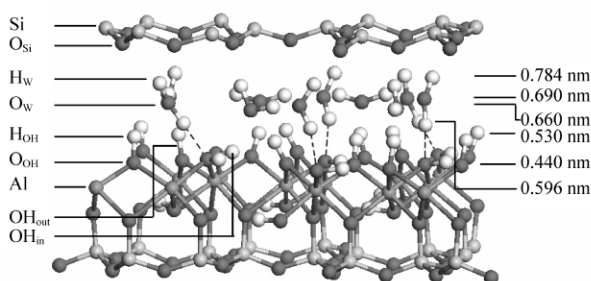


图 5 模拟最后时刻高岭石-水体系的分子动力学截图
Fig.5 A snapshot of kaolinite-water system at the end of simulation

Numerical values at the right side represent the distance from the basal clay sheet along the the normal of (001) plane

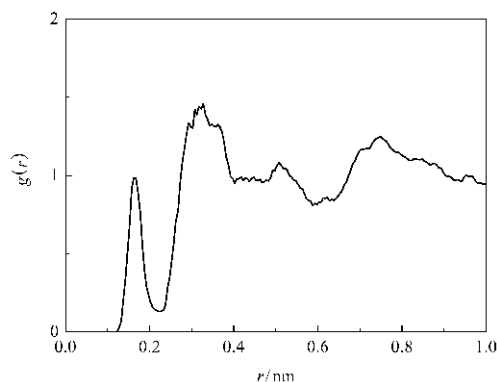


图 6 H_w 和 O_{OH} 之间的径向分布函数
Fig.6 Radial distribution function (RDF) between H_w and O_{OH}

近, 表明部分 H_w 和 O_{OH} 之间生成了较强的氢键。和(001)面近乎垂直的羟基 OH_{out} , 由于氢原子 H_{OH} 对 H_w 的斥力作用, OH_{out} 中的氧 O_{OH} 和水分子中的 H_w 形成这种氢键的几率较小; 图 3 中氢原子 H_w 的第一个峰为 0.596 nm, 图 4 中氢 H_{OH} 的第二个峰位于 0.530 nm, 表明水分子没有嵌入羟基六元环, 这更证明了羟基 OH_{out} 中 O_{OH} 和 H_w 之间不会产生很强的氢键, 因此只有羟基 OH_{in} 中的 O_{OH} 才能和 H_w 形成很强的氢键, 这在截图 5 中可以明显地观察到。

为了对比高岭石两个相对的层(羟基层和四面体氧层)周围水分子的存在几率, 图 7 给出了水分子氧 O_w 分别与层间羟基氢 H_{OH} 和层间四面体氧 O_{Si} 之间的径向分布函数曲线以及它们的积分曲线。可以看出在任何相同的半径范围内 H_{OH} 周围出现 O_w 概率总是比 O_{Si} 周围出现 O_w 的概率高, 如果近似以氧 O_w 作为水分子的中心, 表明相对于四面体氧层而言, 水分子更容易接近羟基层。图 7 中 O_w 和 H_{OH} 的 RDF 曲线第一个峰在 0.168 nm 附近, 表明水分

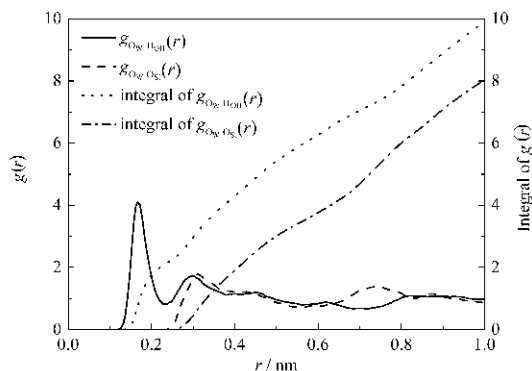


图 7 O_w 和 H_{OH} , O_w 和 O_{Si} 之间的径向分布函数曲线以及它们的积分曲线

Fig.7 RDF curves and their integral curves between O_w and H_{OH} , O_w and O_{Si}

子与层间羟基氢之间形成了很强的氢键。

4 讨论

Konstantin^[5]在研究中得到层间距为 1 nm 高岭石-水体系的层间有 3 层水分子,各个层间距离也比较大,这与 XRD 实验结果不相符^[21,22]。本文得到的结果是以一层水分子为主,伴随着小部分偏离,而且偏离只有 0.03 nm。注意到 Konstantin 是在固定了高岭石片层原子坐标以及层间距的情况下进行的模拟,其结果忽视了模拟过程中片层间的相对位移;而由于氧六元环和羟基六元环的对位关系直接影响到水分子在层间的活动空间,因此其结果仅仅反应了水分子在限定条件下的分布状态;此外,由于层间羟基被固定,其取向在动力学模拟时不发生改变,这对层间水分子的分布造成了影响,同时也忽略了水分子对羟基取向的影响。因此对体系进行无晶体学限制的 NPT 模拟可以有效地反映水分子在高岭石层间的真实分布,这里得到层间水分子有三种形式(如图 8 所示):第一种(I 型)类似于 Costanzo 所提出的“洞水”分子^[5],其 HH 矢量平行于(001)平面,而 C₂ 轴稍微倾斜于(001)面法线;第二种(II 型)类似与 Costanzo 的“连接水”分子^[5],其中一个 H_w 和硅氧六元环上 O_{Si} 形成氢键,另一个 H_w 与周围水分子氧 O_w 形成氢键,其 O_w-H_w 键近似与(001)面平行,而 O_w 和对面羟基层 H_{OH} 形成氢键;第三种(III 型)水分子一个 H_w 与 O_{Si} 形成氢键,另一个 H_w 与对面羟基氧 O_{OH} 形成氢键,整个分子近似竖直地保持在层间。

I 型水分子虽然和“洞水”^[5]取向相似,但是它没有嵌入硅氧六元环中和 O_{Si} 形成强烈氢键,而是位于靠近羟基层的位置,通过 O_w 和羟基层上 H_{OH} 之间形成氢键,如图 8 所示;同时水分子中的两个 H_w

和周围相邻的水分子氧 O_w 形成氢键,由于水分子氧几乎都位于同一平面上,因此 I 型水分子受到两边氢键作用力也几乎相等,所以 HH 矢量与(001)平面平行。II 型水分子与“连接水”形成的氢键相同,但是 HH 矢量却没有如 Konstantin 描述的那样近似垂直于(001)平面^[5],这主要是由于系统的晶体学限制放开后,片层间的相对移动更加自由,导致和文献[5]中不同的片层对应关系,因此水分子的几何限制也产生变化,HH 取向随之发生偏移。III 型水分子在 Konstantin 的模拟中^[5]没有出现,这主要是因为他的体系中羟基取向固定,在优化过程中不能变为与(001)面平行,因此也不能将羟基氧 O_{OH} 暴露出来和水分子氢 H_w 形成氢键;Hendricks 等^[11]的埃洛石模型虽然是以这种羟基 OH_m 为基础而构建的,但是他的模型没有经过结构优化,因此没能出现 III 型水分子。因为过多的同类型水分子排列会导致层塌陷或者不稳定,为了保证层间的稳定性,水分子在层间主要以 I-III 型、II-III 型交替排列为主,如图 8(a, b)所示,各种排列出现的概率依据所处环境而变化。

模拟结果中水分子更靠近羟基层,这是因为羟基层同时提供了能和水分子形成氢键的 O_{OH}(在 OH_{out} 中)和 H_{OH}(在 OH_m 中),相对于硅氧层仅能提供 O_{Si},这明显增加了羟基层和水分子作用的几率^[5],因此水分子靠近羟基层的几率要大于硅氧层。Shiraki 等^[24]在研究高岭石亲水性时发现羟基层易被水覆盖,而四面体 O_{Si} 层却有明显未被覆盖的区域,并且在接触区与水有较大的接触角,表明高岭石中羟基层是亲水性而硅氧层是憎水性的,这支持了上面的观点。

此外,由于水分子的氢氧键和孤对电子成四面体构型,所以 I 型水分子和临近的 III 型水分子以及八面体羟基形成氢键时,I 型水分子的氢与 III 型水分子氧基本处在同一个(001)平面上,而 I 型水分子氧的位置要比 III 型水分子氧稍稍低一些,这可能是图 3 中出现 0.660 nm 峰的主要原因;同样由于构型限制,II 型水分子的氢和氧都尽量保持在与 III 型水分子氧相同的(001)面上,它们的相对位置如图 8(b)所示。这些作用同时也导致了层间水分子的氢原子主要位于三个平面上:靠近羟基层的氢平面由 III 型水分子的一个氢组成,靠近四面体氧层的氢平面由 III 型和 II 型水分子的一个氢组成,另外一个氢平面位于和 III 型水分子氧接近的(001)平面上,主要由 I 型水分子的两个氢和 II 型水分子的一个氢组成,图 3 中的氢原子相对浓度分布图正好和这个结

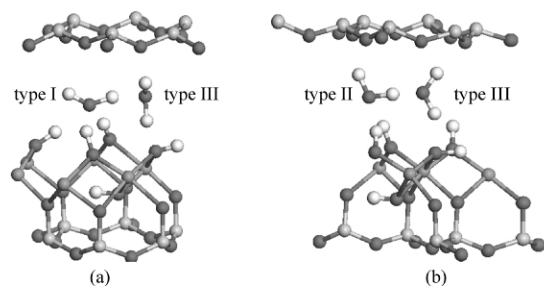


图 8 模拟最后时刻三种类型的水分子截图

Fig.8 Snapshot of three types of water molecules at the end of simulation

(a), (b): alternate of type I-III

果对应. 另外需要指出的是 I 型水分子所处的空间环境不完全相同, 它们所受的作用也不同, 因此有些 I 型水分子氧与 III 型水分子氧的位置偏差并不十分明显, 而真正处在 0.660 nm 平面的水分子只是 I 型水分子中的一部分. 也正是因为这个原因, I 型和 II 型水分子构型的界限并不十分明显, 有时可能通过翻转跳跃^[25,26]等运动而相互转化.

5 结论

通过对自由度完全释放的层间距为 1 nm 的高岭石-水体系进行的分子动力学模拟研究, 发现水在高岭石层间有三种存在形式: 除了取向类似与“洞水”和“连接水”的分子(I 型和 II 型)外, 还有一种水分子, 其一个 H_w 与 O_s 形成氢键而另一个 H_w 与 O_{OH} 形成氢键(III 型), 竖直的保持在高岭石层间; 这三种水分子在层间主要以 I-III 型, II-III 型交替排列为主, 而且水分子在层间的位置相对更靠近羟基层. 此外由于水分子氢氧键和孤对电子的四面体构型, 以及 I 型和 III 型水分子之间的氢键作用, 部分 I 型水分子氧处于 0.660 nm 平面, 这可能是 X 射线衍射图中出现弱(002)峰的原因; 同样的作用导致了水分子氢主要位于 d 值为 0.596, 0.700 和 0.784 nm 的三个平面上. 模拟中还发现 1 nm 体系中层间羟基有两种不同的取向, 一种近似垂直于(001)面, 一种则近似平行与(001)面, 这主要是由于层间距扩大后, 部分没有和层间水形成氢键的羟基氢受到斥力尽可能地远离铝原子, 而和临近的羟基氧形成氢键所致.

Supporting information available: Atom coordinates in initiative cell and CLAYFF force field parameters for molecular dynamics simulation have been included. This information is available free of charge *via* the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- Joussein, E.; Peitit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B. *Clay Min.*, **2005**, *40*: 383
- Bates, T. E.; Hildebrand, F. A.; Swineford, A. *Am. Miner.*, **1950**, *35*: 463
- Costanzo, P. M.; Giese, R. E. *Clays Clay Min.*, **1985**, *33*: 415
- Olejnik, S.; Aylmore, L. A. G.; Quirk, J. P. *J. Phys. Chem.*, **1968**, *72*: 241
- Konstantin, S. S.; Daniel, B. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*: 5266
- Bailey, S. W. Surface chemistry structure and mixed layering of clays. In: Farmer, V. C.; Tardy, Y. Ed. *Sciences Geologiques, Memoire. Proceedings of the 9th international clay conference*. Stasbourg, France, 1989: 88–89
- Teppen, B. J.; Rasmussen, K.; Bertsch, P. M.; Miller, D. M.; Schäfer, L. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*: 1579
- Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Geidel, E. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*: 9210
- Sainz-Diaz, C. I.; Hernandez-Laguna, A.; Dove, M. T. *Phys. Chem. Miner.*, **2001**, *28*: 130
- Cygan, R. T.; Liang, J. J.; Kalinichev, A. G. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 1255
- Hendricks, S. B.; Jefferson, M. E. *Am. Miner.*, **1938**, *23*: 863
- Alexander, L. T.; Faust, G. T.; Hendrick, S. B.; Insley, H.; McMurdie, H. F. *Am. Miner.*, **1943**, *28*: 1
- Bish, D. L. *Clays Clay Min.*, **1993**, *41*: 738
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Hermans, J. Interaction models for water in relation to protein hydration. In: Pullman, B.; Reidel, D. Ed. *Intermolecular Forces*. Amsterdam, 1981: 331–342
- Ewald, P. P. *Ann. Phys.*, **1921**, *64*: 253
- Tosi, M. P. *Solid State Phys.*, **1964**, *16*: 1
- Lennard-Jones, J. E. *Proc. Phys. Soc.*, **1931**, *43*: 461
- Gale, J. D.; Rohl, A. L. *Mol. Simul.*, **2003**, *29*: 291
- Melchionna, S.; Ciccotti, G.; Holian, B. L. *Mol. Phys.*, **1993**, *78*: 533
- Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*: 629
- Brindley, G. W.; Brown, G. Crystal structures of clay minerals and their X ray identification. London: Mineralogical Society, 1982: 152–161
- Churchman, G. J. Ph. D. Dissertation. Dunedin: University of Otago, 1970
- Balan, E.; Lazzeri, M.; Morin, G.; Mauri, F. *Am. Miner.*, **2006**, *91*: 115
- Shiraki, K.; Kawamura, K.; Tomita, K. Computer simulation of clay-water system: behaviors of H_2O molecules on kaolin mineral surfaces. In: Kazue, T. Ed. *Water and soil environments; Microorganisms play an important role*. Kanazawa: Kanazawa University, 2003: 243–248
- Cruz, M. I.; Letellier, M.; Fripiat, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*: 2018
- Lipsicas, M.; Straley, C.; Costanzo, P. M.; Giese, R. F. *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, *107*: 22