

分子動力学法による Na₂O-B₂O₃ 系ガラス構造の検証

○佐々木 崇博¹、山口 翔¹、澤口 直哉¹、河内 邦夫¹、佐々木 眞¹、河村 雄行²

¹室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 室蘭市水元町 27 番 1 号)

²岡山大学大学院 環境学研究科(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

【緒言】高レベル放射性廃棄物はガラス固化体にして地層処分することが法律で規定されている¹⁾。しかし、ガラス固化体のような複雑な組成のガラスの長期的な耐水性は不明な点が多く、今後これを明らかにしていくために、酸化物ガラスの構造についてのより詳細な理解が求められている。そこで我々は分子動力学(MD)法を用い、ガラス固化体の基本組成を模した Na₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラスの構造を研究してきたが、ガラス中には実在しないとされる 2 員環、3 配位 O(0^{III})²⁾ が出現し、改善の余地があった。そこで本研究では、B-O-B 間に作用する三体間相互作用の適用による改善を試みた。その結果得られた改善点と課題について報告する。

【方法】組成は $x \text{ Na}_2\text{O} - (1-x) \text{ B}_2\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.7$) を対象とした。粒子数(N)、圧力(P)、温度(T) 一定の NPT アンサンブルを用い、約 5000 粒子、圧力 0.1 MPa として、温度は 1500 K から 300 K まで段階的に 300 K 刻みで冷却することでガラス構造を得た。計算プログラムには MXDORTO⁴⁾ を用いた。MD 計算に使用した原子間相互作用モデルを示す。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) \quad (1)$$

$$U_{jij}(\theta_{jij}) = f_k \left\{ \frac{1}{\exp d(\theta_{jij} - \theta_0) + 1} \right\} \times \sqrt{k_1 \cdot k_2} \quad (2-1) \quad k_{1,2} = \frac{1}{\exp [g_r(r_{ij(1,2)} - r_m)] + 1} \quad (2-2)$$

ここで、(1)式は二体間相互作用、(2-1)と(2-2)式が三体間相互作用によるポテンシャルを表している。原子間相互作用に(1)式のみを適用したモデル(2bp)と、(1)、(2-1)、(2-2)式を適用したモデル(3bp)のシミュレーションを行い、双方から得られた密度、ガラス網目構造を構成する員環数、4 配位 B(B^{IV})の存在比、0^{III}の存在比を比較した。

【結果】密度は 3bp よりも 2bp によるガラスの方が高くなった。これは、2bp のガラス構造中に B^{IV}四面体が稜共有した 2 員環が存在するためであると判明した。この 2 員環中の $\angle \text{B-O-B}$ は約 90 deg. であった。これに対し、 $\angle \text{B-O-B}$ に三体間相互作用を課すと、2 員環は消滅した。B^{IV}の存在比($R_{B^{IV}}$)の組成変化を Fig. 1 に示す。3bp の結果は、 $x \leq 0.3$ で Bray のモデル⁵⁾ に近づき、 $x = 0.7$ における文献値⁵⁾ を再現した。また、2bp では 2 員環周りに 0^{III} が多く存在していたが、3bp では減少した。以上に示した Na₂O-B₂O₃ 系ガラス構造の再現性の改善は、三体間相互作用の有効性を示すものであった。しかし、0^{III} が消滅には至っていないなど、まだ改善の余地が残されている。

【参考文献】

- 1) 経済産業省, 特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律, (2001).
- 2) W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841-3851, (1932).
- 3) K. Yamaguchi, *et al.*, *5th Pac Rim Conf. Rheology*, Aug2-p-44, (2010).
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.
- 5) P. J. Bray, J. G. O'Keefe, *J. Chem. Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37, (1963).

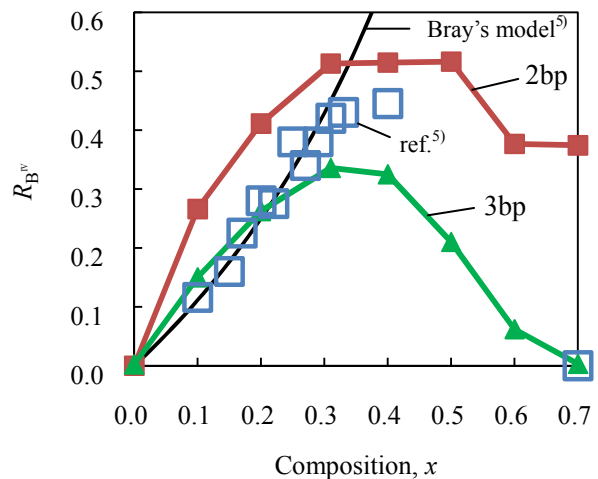


Fig. 1. Ratio of 4-coordinated boron, $R_{B^{IV}}$ of $x \text{ Na}_2\text{O} - (1-x) \text{ B}_2\text{O}_3$ glasses ($0.0 \leq x \leq 0.7$).