

分子動力学シミュレーションの原子間相互作用の評価

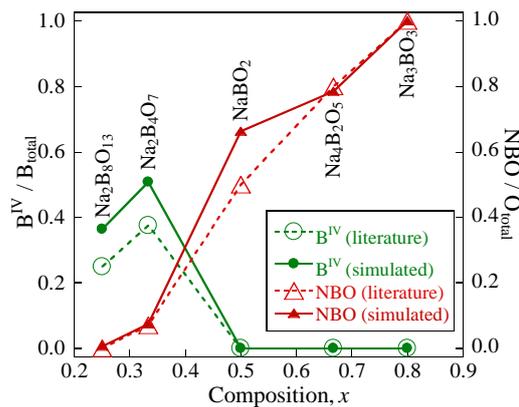
○佐々木 英之、澤口 直哉、河内 邦夫、佐々木 眞

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)

【目的】日本は、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を基本方針としている¹⁾。ガラス固化体にはホウケイ酸塩ガラス(Na₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラス)が適していると考えられているが、分子構造の詳細な解析は未だ不十分である。当研究室では、分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用いてNa₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラスの分子構造などの研究を行ってきた。しかし、MD計算で得られたガラスモデル中に、実際のガラス中には存在しないとされている2員環や3配位酸素が出現したため、MD計算に使用した原子間相互作用の見直しが必要と考えられた。本研究では、構造が既知の結晶のMD計算を利用して原子間相互作用の改善を試みた。複数のNa₂O-B₂O₃系結晶に対し、ガラスのMD計算に使用している原子間相互作用を適用し、その結果について調査した。また、その結果を用いて原子間相互作用の改善を試みた。

【実験方法】本研究で取り上げた結晶は、Na₂B₈O₁₃, Na₂B₄O₇, NaBO₂, Na₄B₂O₅, Na₃BO₃である²⁾。それぞれ順に、 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 表記の $x = 0.2, 0.33, 0.5, 0.67, 0.75$ に対応する。系のアンサンブルは、粒子数:約2000~4000、圧力:0.1 MPa、温度:300 Kで一定のNPTとし、計算プログラムはMXDTRICL³⁾を使用した。計算後の原子配列を、結晶学データと比較した。

【結果と考察】MD計算の結果、 $x \geq 0.67$ の結晶は格子定数、結晶構造ともに再現性が良かった。 $x \leq 0.5$ の結晶は格子が大きく歪んだ。特に $x \leq 0.33$ の結晶は結晶構造も崩れた。 $x = 0.5$ の結晶は、層状構造の層間距離が縮んでおり、B-O間の引力の影響が強すぎる事が考えられる。また、ガラスの分子構造解析に倣い、計算前後における結晶中の4配位ホウ素(B^{IV})の割合と非架橋酸素(NBO)の割合を調査した(Fig. 1)。B^{IV}の割合は、 x の変化に伴う増減の傾向を再現できており、同組成系のガラスのMD計算の結果とも一致した。NBOの割合も、すべての結晶で再現できていた。しかし、 $x \leq 0.33$ の結晶では、ガラスのMD計算同様に、結晶中に存在しない2員環、3配位酸素が出現した。そこで、イオンの電荷以外のパラメータを変更して、原子間相互作用の改善を試みたが、改善には至らなかった。次に、電荷を変更したMD計算を $x = 0.33$ の結晶について行った。その結果、B₂O₃のイオン性を60%から70%にした場合に、B^{IV}の割合が従来よりも文献値に近づき、2員環、3配位酸素は出現しなかった。

Fig. 1. Ratio of B^{IV} and NBO in $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ crystals.

【参考文献】1) 経済産業省 資源エネルギー庁, 放射性廃棄物のホームページ.

2) R. Bubnova, et al., *Zeitschrift fuer Kristallographie*, (149,1979-), 217, 444-450, (2002). 他

3) K. Kawamura, MXDTRICL, *Japan Chemistry Program Exchange*, #77, (1996).