

## Na<sub>2</sub>O-BO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスのシミュレーションに適用する原子間相互作用の検討

○佐々木 崇博<sup>1</sup>、澤口 直哉<sup>1</sup>、河内 邦夫<sup>1</sup>、佐々木 眞<sup>1</sup>、河村 雄行<sup>2</sup>

<sup>1</sup>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)

<sup>2</sup>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地層処分することが法律で規定されている<sup>1)</sup>。地層処分の際に用いられるガラス固化体は組成が複雑であり、ガラスの分子構造についての詳細な解析が、ガラス固化体の長期的な耐水性能を調査するために必要とされている。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 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの構造解析を進めてきた。しかし、ガラス構造中には存在しないとされる 3 配位酸素 (O<sup>III</sup>)<sup>2)</sup>が存在する等、改善の余地があった。本研究では、ガラスの分子構造の再現性の向上を目的とし、原子間相互作用の再検討を試みた。

**【方法】**対象としたガラスの組成は  $y \text{Na}_2\text{O} - (1-y) \{ (1-x)\text{BO}_{1.5} - x \text{SiO}_2 \}$  [ $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0.17 \leq y \leq 0.29$ ] である。MD 計算に用いた原子間相互作用モデルを以下に示す。

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

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

ここで、(1)式は二体間相互作用、(2)式が三体間相互作用<sup>3)</sup>によるポテンシャルを表している。MD シミュレーションは NPT アンサンブルを用い、粒子数( $N$ )は約 5000、圧力( $P$ )は 0.1 MPa とし、温度( $T$ )は 1500 K から 300 K まで段階的に 300 K 刻みで冷却してガラス構造を得た。計算ソフトウェアは MXDORTO<sup>4)</sup>を使用した。

**【結果】** $x = 0$ の組成 (2 元系) について、ガラス構造中に O<sup>III</sup>が生じないように二体間相互作用の Na、B、O 原子の各パラメータを試行錯誤的に調整した。得られた新しいパラメータを 3 元系にも適用した結果、O<sup>III</sup>の割合はすべての組成で以前の結果よりも減少した。新しいパラメータによる計算結果より、4 配位ホウ素 (B<sup>IV</sup>) の割合を導出した結果を Fig. 1 に示す。以前の結果と比較すると、B<sup>IV</sup>の割合はすべての組成でわずかに増加した。新しいパラメータで計算したその他の解析結果の詳細については、当日報告する。

### 【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.*, *5<sup>th</sup> Pac Rim Conf. Rheology*, Aug2-p-44, (2010).
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.
- 5) S. Greenblatt, P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 213, (1967).

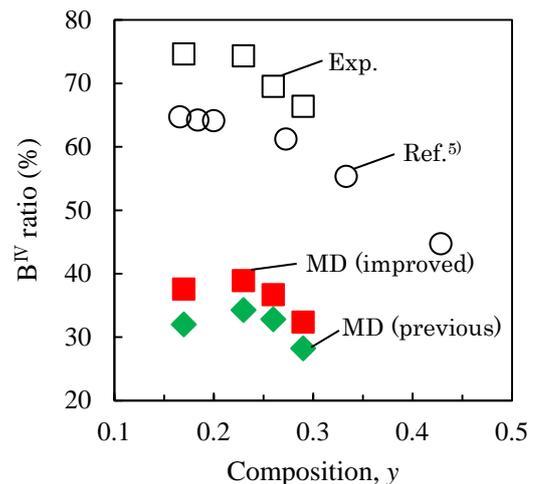


Fig. 1. Ratio of 4-coordinated boron, B<sup>IV</sup> in  $y \text{Na}_2\text{O} - (1-y) \{ 0.4\text{BO}_{1.5} - 0.6 \text{SiO}_2 \}$  [ $0.17 \leq y \leq 0.29$ ] glasses.