

分子動力学シミュレーションに用いる ホウケイ酸ガラスに適した電荷の検討

○上原 友哉、澤口 直哉、佐々木 眞

室蘭工業大学大学院 工学研究科 機械創造工学系専攻(〒050-8585 室蘭市水元町 27 番 1 号)

【諸言】原子力発電所から排出される使用済み核燃料からウラン・プルトニウムを分離・回収後の残渣である高レベル放射性廃棄物は、ホウケイ酸塩ガラスと混合してガラス固化体として成形し、地層処分することが検討されている¹⁾。ガラス固化体には長期的な耐水性等の化学的な安定性が求められている。しかし、ガラスの構造はガラス中の原子配列が不規則なため未解明な部分が多い。当研究室では分子動力学(MD)法を用いて、ガラス固化体の基本組成を模した $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_{0.5}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの構造研究を進めてきた。ホウケイ酸塩は共有結合性とイオン結合性を併せ持つと考えられる。昨年はアルカリイオンの電荷を形式電荷に固定し、それ以外の原子の電荷はイオン結合性を 0.6 に合わせて報告した。しかし結合ユニットで分類したガラス中の構造単位は実験結果と合わなかった。そこで本研究ではイオン結合性を独立に扱い、ガラス構造の再現性の向上を試みた。

【方法】対象組成は $y \text{Na}_2\text{O}-(1-y) (0.4 \text{B}_{0.5}-0.6 \text{SiO}_2)$ で組成範囲は $0.17 \leq y \leq 0.29$ とした。計算ソフトウェアは MXDORTO²⁾、アンサンブルは NPT とし、粒子数(N)は約 5000、圧力(P)は 0.1 MPa、設定温度(T)は 1500 K から徐々に冷却し 300 K のガラスモデルを作成した。イオン結合性を表すパラメータ P の値は B, Si, O のうち 2 つの P を 0.6 で固定し残る 1 つの P を 0.6 から試行錯誤的に変化させ検討した。計算結果は 4 配位ホウ素(B^{IV})比、 Q_n (SiO_4 ユニットの架橋酸素数 n で分類)比の実測値と比較判断した。B, Si, O それぞれについての最適化の結果を照合し 3 元素の P の組み合わせを決定した。

【結果・考察】Fig. 1 に MD 法でイオン結合性を変化させた B^{IV} 比の解析結果を ^{11}B NMR の解析結果と合わせて示す。昨年の発表³⁾と比較すると今回の計算結果は ^{11}B NMR の再現性が向上した。Fig. 2 に Q_n 比の解析結果を ^{29}Si NMR により解析された結果と合わせて示す。MD 法の結果は ^{29}Si NMR から得られた結果同様に y の増加に伴い Q_4 比が減少し、 Q_3 比が増加した。しかし Q_n 比は NMR から得られた値と差があり、また今回の計算結果は昨年の結果³⁾と比較すると再現性が低下した。以上から今回の計算結果において B^{IV} 比は再現性の向上が見られたが、 Q_n 比は逆に悪化する結果となった。また MD 法における電荷変更の影響は $\text{B} > \text{Si}$ であった。今後 Q_n 比を解決するには $\text{Si}-\text{O}$ 間に働くパラメータを見直す必要があると考えられる。

【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。2) K. Kawamura, MXDORTO, JAPAN Chemistry Program Exchange, #29。3) 上原友哉, 日本コンピュータ化学会 2013 春季年会, (2013), 2P15。

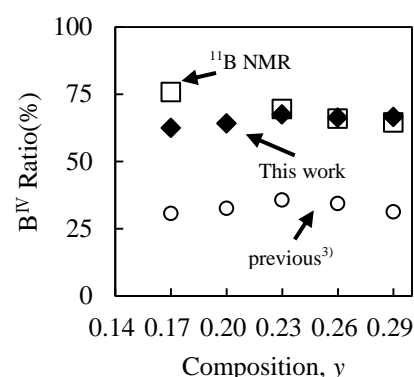


Fig. 1 Ratio of B^{IV} in $y \text{Na}_2\text{O} - (1-y) (0.4\text{B}_{0.5} - 0.6\text{SiO}_2)$ glasses.

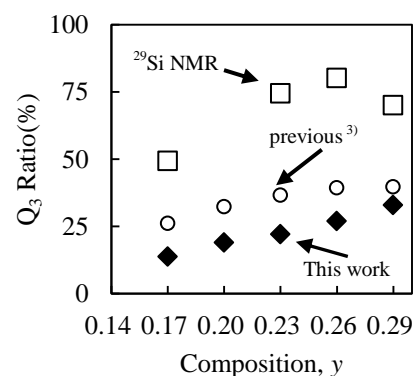
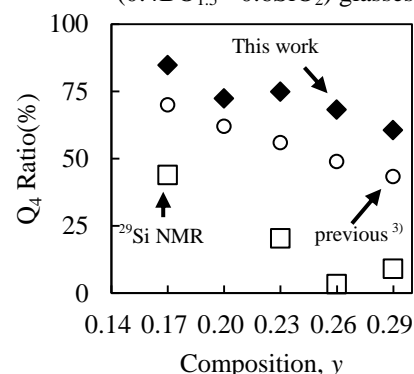


Fig. 2 Ratio of Q_n in $y \text{Na}_2\text{O} - (1-y) (0.4 \text{B}_{0.5} - 0.6 \text{SiO}_2)$ glasses.