

分子動力学法を用いたモンモリロナイト層間水のポテンシャルエネルギー解析

岡山大学大学院 学生会員 ○森本 逸紀
 岡山大学大学院 正会員 木本 和志
 東京工業大学大学院 非会員 河村 雄行

1. はじめに

原子力発電により発生する高レベル放射性廃棄物の地層処分に際して、ベントナイトの使用が計画されている。ベントナイトは緩衝材として、地下水の移動を遅らせる、放射性核種を吸着する等の役割を果たす。高レベル放射性廃棄物の地層処分に係る安全性は千年から数万年という時間スケールで確保される必要がある¹⁾、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの長期的な透水性や膨潤性を評価・予測することが求められる。長期的な性能を評価・予測するためにはモンモリロナイトの水和・膨潤メカニズムを原子スケールから正確に理解する必要がある。しかし、このスケールの水分の移動を直接観察するのは非常に困難である。加えて、モンモリロナイトの層状の粘土結晶間には交換性陽イオン(層間陽イオン)が存在し、イオン種によって膨潤挙動が異なる²⁾。

これらを踏まえ、本研究では層間陽イオンの異なる2種のモンモリロナイト(Na型及びCa型)について、原子スケールの膨潤メカニズムを知ることを目指し、分子動力学法を用いて、間隙水量と水和エネルギーの関係を調べた。具体的には、層間水が有するポテンシャルエネルギーの層間水量増加に伴う変化を調べ、実験で報告されているモンモリロナイトの膨潤挙動が層間水のポテンシャルエネルギーの観点から説明できることを示した。

2. 分子動力学法及び水和モンモリロナイトモデル

分子動力学プログラムは mxdorto/mxdtricl³⁾を用いた。分子動力学法では多数の原子・分子で構成される系を設定し、原子間相互作用に基づき各原子の運動方程式を解く。これにより継時変化を計算し、対象物質の物理化学的な性質を調べることができる。

図1に作成した水和モンモリロナイトモデルの基本セル内の原子配置を示す。基本セル内にある原子

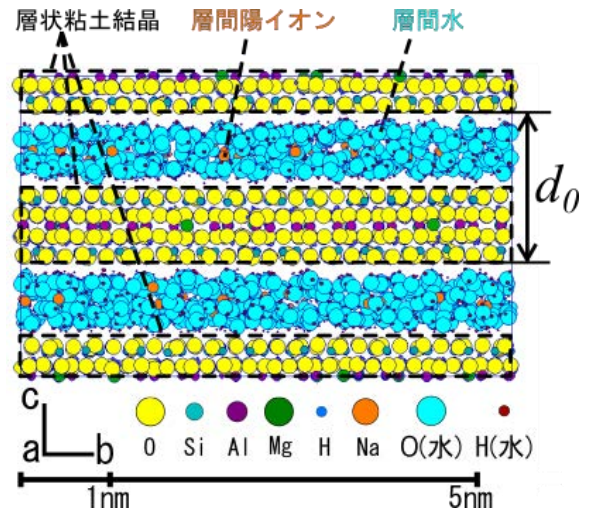
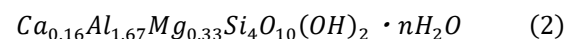
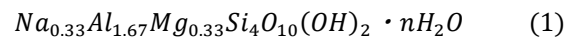


図1. 水和モンモリロナイトの分子モデル (Na型, $n=5.00$)

種及び個数については式(1)、(2)に示すNa型及びCa型モンモリロナイトの組成式に基づき、単位格子をa軸方向に10個、b軸方向に6個、計60個分の原子・分子を配置した。



ここで n はモンモリロナイトの水和量であり、以下、層間水量は n を用いて表す。基本セル上下端及び中央には層状粘土結晶が位置しており、その層間に水分子及び陽イオンが存在する。図1中に示す粘土結晶1層分と層間1つを合わせた厚み d_0 を底面間隔と呼ぶ。既往の研究²⁾により報告された相対湿度変化に伴う d_0 の変化は図2の通りである。Na型モンモリロナイトの d_0 は、相対湿度を0%から100%まで上昇させる過程で初期の約10Åから12.4, 15.6, 18.8Åと段階的に増加することが知られており、それぞれの状態は0, 1, 2及び3層膨潤と表される²⁾。Ca型では、 d_0 が約11.6及び15-15.8Åのそれぞれの状態が1層及び2層膨潤として観測されている。また、図2

キーワード モンモリロナイト, 分子動力学法, 層間水, ポテンシャルエネルギー

連絡先 〒700-8530 岡山県岡山市津島中1丁目1-1 Email pm0i2434@s.okayama-u.ac.jp

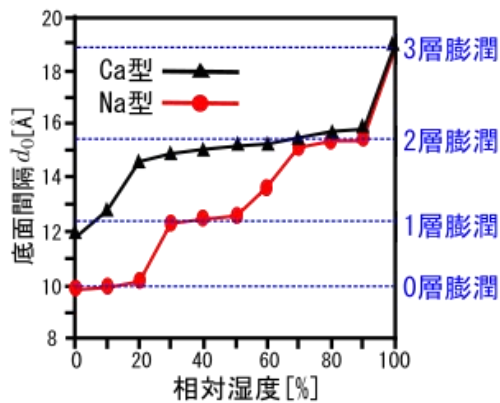


図2. 実際のモンモリロナイトの膨潤挙動 (参考文献2のデータを利用)

より Ca 型は Na 型に比べ 1 層膨潤から 2 層膨潤まで底面間隔の変化が緩やかである。

3. 層間水ポテンシャルエネルギー U_{hyd} の評価

層間水の持つポテンシャルエネルギー U_{hyd} は水分子と周囲の原子・イオンとの間に生じる相互作用ポテンシャルと定義し、分子動力学プログラムで計算される 2 体ポテンシャルの値を時間平均して計算した。 U_{hyd} の絶対値は n の増加に対して概ね単調に増加するが、図 2 に示すようなイオン種に応じた段階的な膨潤は U_{hyd} の非単調な変化に起因すると考えられる。そこで、 U_{hyd} の単調に変化する成分をべき関数 an^p で最小二乗近似し、べき関数からの偏差成分を $U_{fluc} = U_{hyd} - an^p$ として定義し、 U_{hyd} の挙動を調べる。図 3 に Na 型・Ca 型水和モンモリロナイトモデルの底面間隔 d_0 と dU_{fluc}/dn の関係を示す。図中の青色破線は前述の既往研究²⁾で観察された Na 型モンモリロナイトの 1~3 層の各膨潤状態における d_0 の値を示す。図 3 より、次のことが読み取れる。

- (i) Na 型・Ca 型ともに 1~3 層の各膨潤状態の d_0 付近で dU_{fluc}/dn が極小となった一方で、1 層から 2 層、2 層から 3 層膨潤に変化する過程では dU_{fluc}/dn は極大となった。
- (ii) 1 層膨潤の d_0 付近で確認される極小値と 2 層膨潤へ変化する過程で確認される極大値の差 (図 3 中緑色矢印) について、Na 型は約 $7.3 \times 10^{-18} \text{J}$ であったのに対して、Ca 型はその半分以下で約 $3.0 \times 10^{-18} \text{J}$ であった。

図 2 に示した段階的な膨潤挙動は (i) により説明できる。一般に物理化学的な現象は自由エネルギーが低下する状態へと発展する。よって、水分供給条件下では dU_{fluc}/dn が小さい程水和が進行しやすい。この

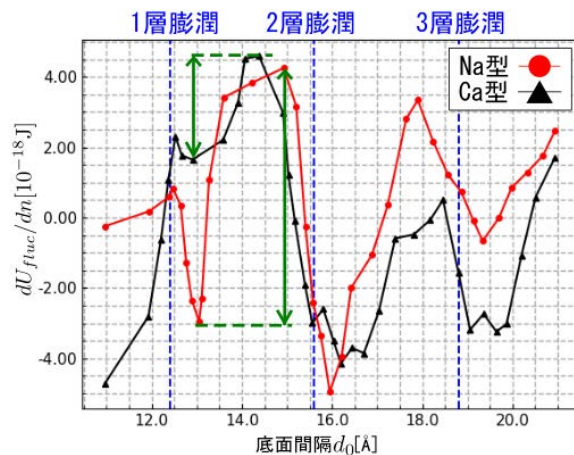


図3. 底面間隔 d_0 と dU_{fluc}/dn の関係

ため、1 層膨潤の粘土分子と 1 層-2 層膨潤間の粘土分子が混在する時、相対湿度を上昇させると前者が優先して水和する。すなわち、1 層膨潤状態の粘土分子が存在する限り、2 層膨潤状態になる粘土分子は現れにくいと考えられる。これは 2 層膨潤から 3 層膨潤への移行過程についても同様である。また、(ii) からは、1 層膨潤の粘土分子と 1 層-2 層膨潤間の粘土分子が混在する時、Ca 型の 1 層-2 層膨潤間の粘土分子の方が Na 型に比べ水和しやすいことが分かる。これが図 2 中の Ca 型のグラフについて、1-2 層膨潤間の d_0 が広い範囲の相対湿度で観測される原因だと考えられる。したがって、(ii) は、 U_{hyd} に陽イオンの違いが適切に反映されていることを意味する。

4. まとめ

本研究では分子動力学法を用いた解析により、Na 型、Ca 型モンモリロナイト層間水のポテンシャルエネルギー U_{hyd} の変動成分を層間水量 n で微分した dU_{fluc}/dn が、既往の実験によって観測された 1, 2 及び 3 層膨潤状態における底面間隔 d_0 付近で極小となることが示された。モンモリロナイトの浸透・膨潤シミュレーションは全原子に自由度を与えた分子動力学法では計算負荷が大きい。よって、今後は粘土分子や水分子を粗視化して計算負荷を減らしたシミュレーションプログラムに、本研究で得られた U_{hyd} の解析結果を反映させ水分分布の予測精度向上を図ることが課題である。

参考文献

- 1) 小崎完: 高レベル放射性廃棄物地層処分における粘土の利用, 粘土科学, Vol. 43, No. 2, pp. 79-88, 2003
- 2) Watanabe T. and Sato T.: Expansion Characteristics of Montmorillonite and Saponite Under Various Relative Humidity Conditions, Clay Science, Vol. 7, No. 3, pp. 129-138, 1988
- 3) 平尾一之, 河村雄行: パソコンによる材料設計, 裳華房, 1994