

分子動力学法によるモンモリロナイト層間水の粘性係数評価

Viscosity of Interlayer Water in Montmorillonite from Molecular Dynamics Method

*四辻 健治¹, 館 幸男¹, 河村 雄行²

¹原子力機構, ²東京工業大学

放射性核種の移行経路の一つと考えられるモンモリロナイトの層間隙を対象に、分子動力学法を用いて、対イオンと水分子の拡散挙動に対する層電荷及び対イオン種の影響を評価するとともに、水分子の拡散係数から層間領域における粘性係数を評価した。

キーワード：地層処分、性能評価、分子動力学法、モンモリロナイト層間、拡散係数、粘性係数、電粘性

1. 緒言

原子力機構では、地層処分において性能評価上重要な核種移行現象に対する理解を深めるとともに、現象論的収着・拡散モデルの開発とその高度化、さらには実験や分析による直接観察が困難なプロセスの理解やデータの補完等に資するため、分子動力学法 (molecular dynamics ; MD) などの分子シミュレーションを用いた評価手法の開発を進めている。地層処分システムのバリア材として用いられる圧縮ベントナイトは、Na型モンモリロナイトを主成分に持ち、高い膨潤特性を有する。モンモリロナイトが持つ負の層電荷によって電気二重層の形成領域となる層間隙は、陽イオンの主要な拡散経路の一つであるとともに、間隙水と層間表面 (ベーサル面) との相互作用が膨潤挙動に強く影響することから、層間水の物性を詳細に理解することは極めて重要である。これまでの研究では、モンモリロナイト層間を対象に、含水量に対する層間幅を定量的に評価し、また膨潤挙動のメカニズムを分子レベルで理解するため、モンモリロナイトの層電荷と対イオンの種類を系統的に変化させて古典 MD 計算を実施した[1]。本報告では、安定な水和状態における対イオン及び水分子の拡散係数を MD 計算により評価した。また、層間における拡散係数の評価値から層間水の粘性係数を推定し、その層電荷による影響を評価するとともに、拡散モデルにおける電粘性パラメータの MD 計算を用いた評価手法について検討した。

2. 解析手法

古典 MD の計算コードは MXDORTO/MXDTRICL システム[2] を、また相互作用ポテンシャルは全自由度分子モデル[2]を採用した。この相互作用モデルは、分子内・分子間を含む全ての原子に対する原子間相互作用を考慮し、水の密度や比誘電率など幅広い水の物性値に対して、実測データとおおむね整合的な値が得られている[2]。各含水率における平衡計算は、 $T = 298.15$ K, $P = 0.1$ MPa の NTP アンサンブル (等温・等圧の統計集団) で計算した。平衡後の粒子の拡散係数は、平均二乗変位のアンサンブル平均から計算した。また MD 計算で得られた拡散係数から、Stokes-Einstein の式により層間領域の粘性係数を算出した。

3. 解析結果

はじめに、1層～4層水和状態における層間内での対イオンと水分子の拡散係数を計算した。対イオンの種類と層電荷を変化させてその影響を評価した結果、層間幅が狭いほど、また層電荷が高いほど対イオン及び水分子の拡散係数は小さくなることなどが示された。次に、安定な水和状態での粘性係数を評価した。図1は、Na型モンモリロナイトで水和状態ごとの層電荷に対する相対粘性係数 (層間水の粘性係数 η_{IL} をバルク溶液の粘性係数 η_w で規格化した値) の変化を示したものである。層間水の粘性係数は、閉じ込められた領域での構造的な影響とともに、層電荷にともなう電粘性の影響が存在することが MD シミュレーションにより示された。図2は、層間幅を横軸にとって相対粘性係数の変化を示した。層電荷 0.5 の場合の MD 計算の結果を赤色実線で示し、実測データ (黒丸) [3]と比較した。また青色実線は、従来から拡散モデルで採用してきた電粘性効果を考慮したモデルの計算値である。本研究での MD シミュレーションの結果は、電粘性を考慮した拡散モデルの妥当性を裏付けるものである。

※本報告は、経済産業省委託事業「平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (処分システム評価検証技術開発)」の成果の一部である。

参考文献

- [1] 四辻健治(2016): 分子動力学法によるモンモリロナイト層間の膨潤特性評価, 日本原子力学会, 2016年秋の大会。
 [2] 河村雄行(2004): ベントナイト中の物質移行モデルの高度化研究(III), JNC TJ8400 2004-028。
 [3] Hunter, R. J. and Leyendekkers, J. V. (1978): J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, pp.450-455。

*Kenji Yotsuji¹, Yukio Tachi¹ and Katsuyuki Kawamura² ¹Japan Atomic Energy Agency, ²Tokyo Tech

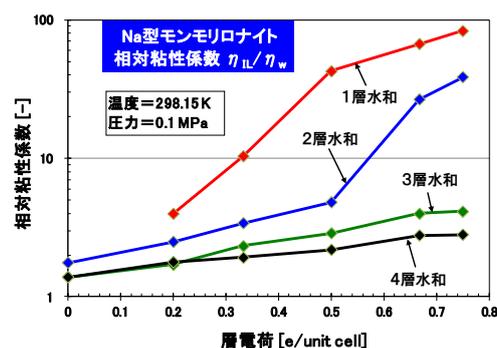


図1 Na型モンモリロナイト層間水の相対粘性係数: 1層～4層水和状態に対する層電荷依存性

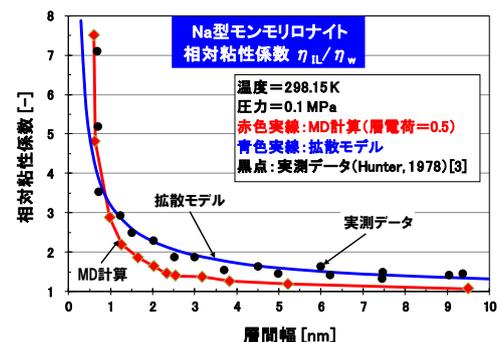


図2 層電荷0.5のNa型モンモリロナイト層間の相対粘性係数と実測データとの比較。拡散モデルは、実測データに合うよう電粘性係数を調整した場合の評価値