

分子動力学計算によるスメクタイト外表面でのカチオン移行経路解析

Molecular dynamics study of cation migration pathways
on the outer surface space in smectite-water system.

*松井 直樹¹, 大窪 貴洋¹, 舘 幸男², 四辻健治², 杉浦佑樹²

¹千葉大学, ²JAEA

スメクタイトの粒子間空隙(ナノポア)での Cs と水の移行挙動を解明するため古典分子動力学計算を用いたシミュレーションで自由エネルギーマップを評価した。

キーワード: スメクタイト、自由エネルギー、分子動力学計算

1. 緒言

スメクタイトは負電荷をもつ層によって構成される層状化合物である。含水した飽和状態では、層間空隙および粒子間空隙(外表面)でカチオンを含む水溶液と接触している。¹³⁷Cs 等の放射性核種はそれら空隙内の水溶液中を拡散により移行する。スメクタイトの basal 面に近い領域では層の負電荷に由来する電気二重層の影響でカチオンの移行挙動は複雑化しており、その移行メカニズムは不明な点が多い。そこで、本研究では分子動力学(MD)計算を用いてスメクタイトの外表面におけるカチオンの自由エネルギーを計算し、得られた自由エネルギーマップからカチオンごとの移行経路を考察した。

2. MD 計算による解析手法

水で飽和および四面体シートを同形置換したスメクタイトを Figure 1 のように作成した。次に作成したモデルを NPT アンサンブル(293 K, 1 atm)の条件で 0.5 ns 間、平衡計算を行った。その後 NVT アンサンブル(293 K)の条件でアンブレラサンプリング法を用い、外表面に平行な面での自由エネルギーの計算を行った。外表面に平行な面は外表面の高さを基準として徐々に外表面から遠ざけ、それぞれの高さで自由エネルギーの計算を行った。以上の計算を K, Na, Cs および Ca の 4 種類のカチオンについて行い、カチオンごとの違いを明らかにした。

3. 結論

4 種類のカチオンについて自由エネルギーを求めた結果、どのカチオンについても四面体シートの同形置換サイトの近傍で自由エネルギーが小さくなっていることが確認できた。Cs や K の自由エネルギーマップでは六員環の中央を極小値として Figure 2 のようにエネルギーが分布した。一方 Na では六員環の中央だけでなく、六員環中央から見て四面体カチオンの方向にもエネルギーが安定化されていた。そして、この四面体カチオン方向でのエネルギー安定化により Cs や K の場合と比較して四面体シートの同形置換サイトの近傍の領域とのエネルギー的な結びつきがより強くなっていた。この自由エネルギーマップの違いはイオン半径に依存していると考えられ、比較的小さいイオン半径の Na が六員環上において Cs などと比べ平面方向に運動しやすいと考えられる。そして、この六員環上でのイオン半径に依存した動きやすさの違いが自由エネルギーマップ上に見られるカチオンの移行経路の安定性を変化させたと考えた。

*Naoki Matsui¹, Takahiro Ohkubo¹, Yukio Tachi², Kenji Yotsuji² and Yuki Sugiura²

¹Chiba Univ., ²JAEA.

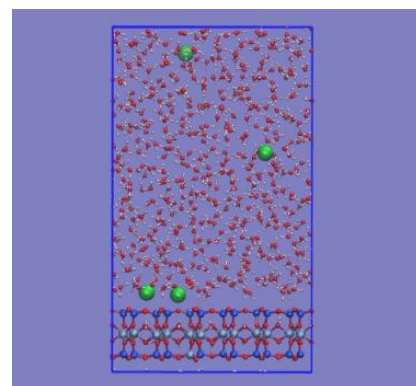


Figure 1: スメクタイト外表面モデルの一例。緑色の球がカチオンを表す。

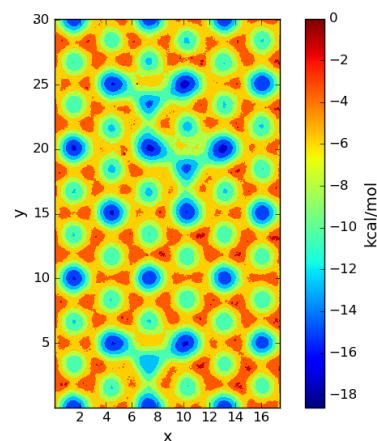


Figure 2: 外表面からの距離が 2.5 Å のときの Cs の自由エネルギーマップを示す。青色ほど自由エネルギーが低くなっている。