

ウラニルイオンの粘土への吸着挙動の計算科学による理解

—古典分子動力学法によるアプローチ—

九州大学大学院 工学研究院エネルギー量子工学部門 助教 有馬 立身

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災により福島第一原子力発電所で過酷事故が発生し、セシウムをはじめとする放射性物質が大量に環境中に放出された。一方で、日本における燃料サイクルでは、軽水炉燃料から取り出したプルトニウム、ウランを再び高速炉で再利用し、残った高レベル放射性廃棄物はガラス固化した後、地層処分される計画となっている。つまり、現在から将来に渡り、放射性物質の環境中における移行挙動の理解は、その自然界または生存圏への影響を考える上で、必要不可欠な研究課題として挙げられる。この研究では、放射性物質としてウラニルイオン、土壌中の主な粘土鉱物および処分環境における緩衝材としてのモンモリロナイトに着目し、計算科学的手法の中でも主に分子動力学(MD)法を用いて、粘土表面(水)での吸着挙動について議論した。また、粘土鉱物として、より吸着性能の高いイライトも取り上げた。

2. 分子動力学計算による粘土-ウラニル系シミュレーション

2.1 ポテンシャル関数およびポテンシャルパラメータ

今回計算で用いたMD法とは、粒子(原子やイオン)間に働く力を、予め求めておいた相互作用エネルギー(またはポテンシャル関数と呼ぶ)の一次微分から計算し、微小時間ごとに位置、速度を計算・更新していく数値計算手法である。また、計算対象とする系は、系の境界の効果が表れないように周期的境界条件が課せられている。MD計算プログラムとして、河村等の開発したmxldortoを用い¹⁾、計算対象をモンモリロナイト： $\text{Na}(\text{Al}_3\text{Mg})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 、

イライト： $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、水分子： H_2O 、炭酸イオン： CO_3^{2-} およびウラニルイオン： UO_2^{2+} とした。また、電荷バランスを保つために、カリウムイオン： K^+ 、塩素イオン： Cl^- を場合によっては系に加えた。原子間ポテンシャル関数としては、水の全自由度分子モデル(BMH-EX型)を採用した²⁾。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp\left[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2\right]$$

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ij}, r_{jk}) = -f \left\{ \cos\left[2(\theta_{ijk} - \theta_0)\right] - 1 \right\} (k_1 k_2)$$

$$k_1 = \frac{1}{\exp\left[g_r (r_{ij} - r_m)\right] + 1}$$

$$k_2 = \frac{1}{\exp\left[g_r (r_{jk} - r_m)\right] + 1}$$

第一式の第一項から第三項は、静電相互作用、近接反発、分子間力、第四項および第五項は、共有結合、第六項は、水分子などが壊れないように導入された調整項である。更に、このポテンシャルモデルでは、水の物性を精度よく再現するように三体力項が考慮されている(第二式)。水、粘土鉱物、 K^+ および Cl^- イオンのポテンシャルパラメータは河村等によって決定されたものを採用した²⁾。炭酸イオンに関しては、Kawano等が炭酸カルシウムのMD計算で採用したものを基に³⁾、電荷とともにいくつかのポテンシャルパラメータを量子化学計算で得られた物性値を基に決定し直した。ウラニルイオンの

表1 BMH-EX 型ポテンシャルパラメータ

| イオン | Z(e) | a[Å] | b[Å] | c[(kcal mol ⁻¹) ^{1/2} Å ³] | | | |
|----------------------------------|--|-----------------------------------|--|---|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| O _c | -0.9661 | 1.7615 | 0.1404 | 20 | | | |
| C | 0.8983 | 0.9678 | 0.1241 | 0.0 | | | |
| O _U | -0.25 | 1.868 | 0.1510 | 20.0 | | | |
| U | 2.50 | 1.650 | 0.1585 | 0.0 | | | |
| 二体 (共有) | D ₁ [kcal mol ⁻¹] | β ₁ [Å ⁻¹] | D ₂ [kcal mol ⁻¹] | β ₂ [Å ⁻¹] | D ₃ [kcal mol ⁻¹] | β ₃ [Å ⁻¹] | r ₃ [Å ⁻¹] |
| O _c -C | 38923.121 | 5.5 | -4845.582 | 2.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| O _U -U | 70170.626 | 5.0 | -7023.28 | 2.24 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 三体 | f[10 ⁻¹¹ J] | θ [degree] | r _m [Å] | g _i [Å ⁻¹] | | | |
| O _U -U-O _U | 0.000367 | 180.0 | 1.69619 | 11.9 | | | |

ポテンシャルパラメータに関しては後述する。表1に本計算で決定したポテンシャルパラメータをまとめた。

2.2 モンモリロナイトおよびイライトのモデル化

モンモリロナイトをモデル化する上で、Tsipurskyらの結晶構造データを参照した⁴⁾。モンモリロナイトは、八面体シート中のAl³⁺がMg²⁺と置換することにより、ベーサル面が負電荷を帯びるようになる。これが原因で層間水中を陽イオン（例えばNa⁺）が拡散あるいは吸着する。図1に八面体シートの構造を示しているが、実際はこのように、全てのサイトがAlまたはMgで占められているわけではない。サイトは、OH基がどこに位置するかで、Trans-octahedron (M1) と Cis-octahedron (M2) に分類されており、ここでは、エネルギー的に安定と考えられているM1サイトを空孔とするモデルを採用した。更に図1では、M1サイトにMgを配置させているが、

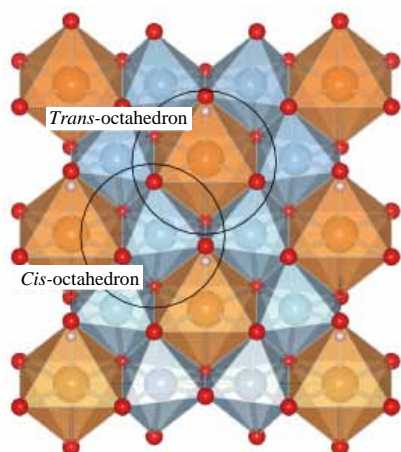


図1 モンモリロナイトの八面体シート

計算では、残ったM2サイトに対して、AlとMgの比が3:1になるよう配置した。

MD計算の効率を考慮し、以下のような手順でモンモリロナイトのスーパーセルをモデル化した。

- 1) モンモリロナイトは単斜晶系であるので、ユニットセルをz軸方向に2つ重ねて、a軸とc軸が90°に近くなるよう原子位置を再定義した。
- 2) 層間距離を任意に広げると同時に層間中のNaを取り去り、8面体シートの陽イオンをAlとMgの原子比が3:1になるようランダムに配置した。この時、M1サイトは空孔にした。
- 3) 水分子だけで構成されるセル（水ボックス）を別に作成し、モンモリロナイトの層間に挿入した。吸着種は水ボックスを作成する過程で混入させた。

イライトはモンモリロナイトのスーパーセルを基に作成した。イライトはモンモリロナイトと異なり、4面体シート中のSi⁴⁺がAl³⁺と置換することによりベーサル面がより大きな負電荷を帯びるようになる。そのため、層間には普通K⁺のみが存在し、水を含まない構造をとる。モデル化の手順は、以下の通りであった。モンモリロナイトの8面体シートを全てAlを中心として配置した。4面体シートそれぞれに対して、SiとAlの原子比が3:1になるようランダムに配置した。イライトは普通層間水を考慮する必要はないが、モンモリロナイトと同様に、層間に表面水として水ボックスを挿入できるようにした。

2.3 計算手順

全ての計算は、NTP アンサンブル条件（定温定圧）で行った。はじめに計算対象とするスーパーセルを準備し、 $\Delta t = 0.4$ fs/step にて、100 K、1 気圧で 100,000 step を計算した。100 K の低温で計算をはじめたのは、初期配置で生じているエネルギーひずみを、徐々に緩和するためである。続く 100,000 step の計算中に、0.01 K/step の温度上昇率で 300 K に到達させた。その後更に 300 K の平衡状態のアンサンブルを得るのに 100,000 step 計算した。

3. 自由水中のウラニルイオンの水和構造

3.1 UO_2^{2+} のポテンシャル関数の構築

自由水の計算では、2,000 分子の水分子を基に、溶存イオン（または分子）と水分子の数の合計が 2,000 になるようにした。ここでは、ウラニルイオンと炭酸イオンの非共存および共存系を計算した。

一方、粘土鉱物では、ベーサル面近傍の表面水での吸着状態を調べるために、スーパーセルに存在する 2 つの層間の一つを水で満たし、残りは水を存在させないようにした。つまり、この研究では、「粘土鉱物の表面を層間が大量の水分子で満たされたときのベーサル面」と仮定した。実際の粘土の表面はこのような単純なものではないことを注意しておく。モンモリロナイトおよびイライトのいずれも層間には K イオンを存在させた。層間水側は、ウラニルイオン、溶存イオンおよび水分子の合計が 2,000 になるようにした。

ウラニルイオンのポテンシャルパラメータを決定するにあたり、はじめにウランのイオン電荷から決定した。 UO_2^{2+} に対する U イオンの電荷は実験的に得られていないので、ここでは、Gaussian09 量子化学計算コードを使って求めた⁵⁾。計算手法としては DFT 法の一つである B3LYP 法、U の基底関数には Stuttgart 1997 RSC ECP、O には aug-cc-pvtz を採用した⁶⁾。真空中での UO_2^{2+} の構造最適化計算から、U のファンデルワールス半径を 0.186 nm としたときの静電ポテンシャル電荷を U イオンの電荷とした。最終的に、U イオンの電荷は +2.5(e)、酸素イ

オンの電荷は -0.25 (e) と決定した。次に、イオン電荷以外のポテンシャルパラメータを決定するために、O-U-O 全エネルギーの U-O 間距離依存性および、 \angle O-U-O 角度依存性を計算し、それらを基にポテンシャルパラメータを合わせ込んだ。但し、量子化学計算の結果だけでは、ウラニルイオンの水和構造を精度よく再現しないことから、実験データも合わせて参考にし⁷⁾、最終的にポテンシャルパラメータを決定した。

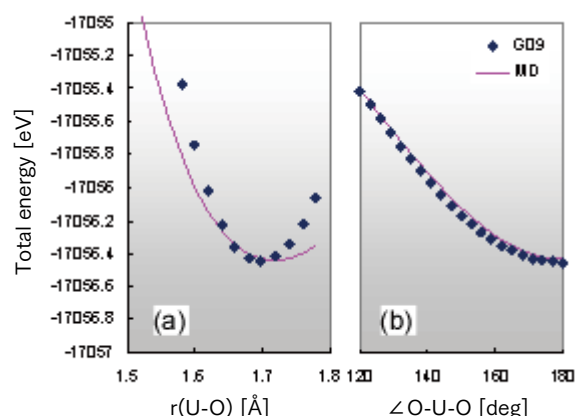


図 2 Gaussian09 によるウラニルイオンの全エネルギーの U-O 距離および \angle O-U-O 角度依存性

3.2 UO_2^{2+} - K^+ - Cl^- - H_2O 系

300 K でのスナップショットを図 3 に示す。ウラニルイオンは O-U-O の構造を保持し、その周り

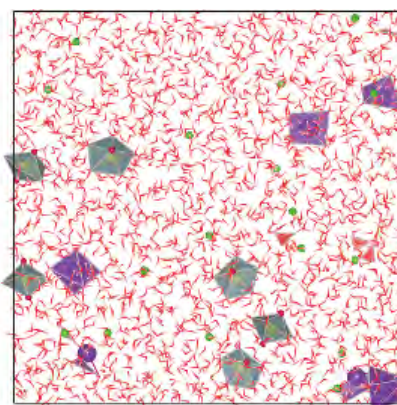


図 3 ウラニルイオン - 水系シミュレーションのスナップショット 水分子は赤白の棒、黄は U イオン、赤は酸素イオン、紫は K イオン、緑は Cl イオンであり、U と K イオンに関しては最近接イオンと多角形を形成するよう描画している

に水を5つ配位する構造をとることが分かる(図4(a))。このとき、 $U-O_{H_2O}$ 距離は 2.412 \AA 、 $U-O_{uranyl}$ 距離は 1.788 \AA であった。実験的には水の配位数は4.5-5.3、 $U-O_{H_2O}$ 距離は $2.40-2.46 \text{ \AA}$ であることが知られている⁷⁾。また、100,000 stepの計算では、ウラニルイオン同士のオリゴマー化は観察されなかった⁸⁾。このようなシミュレーションにおける原子配置は、初期配置に強く依存するので、ウラニルイオンの数を増やすか、計算時間をもっと長くすれば、そのような現象も見られたかもしれない。一方、Kイオンに関しては、水の配位数は4-6となっており、配位数が変化しやすいことがうかがえる(図4(b))。ちなみに、 $K-O_{H_2O}$ 距離は 2.658 \AA であった。

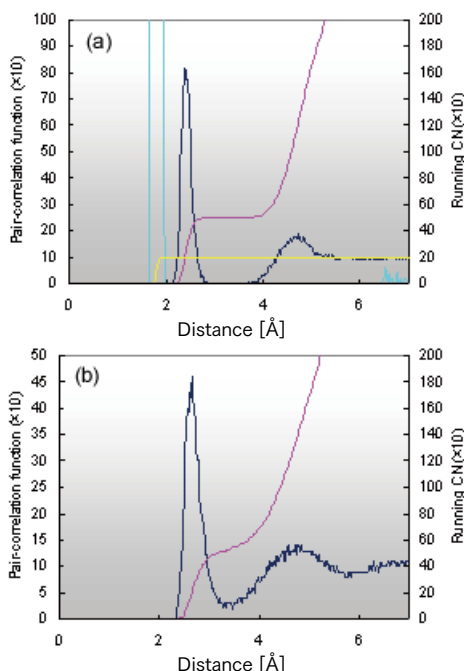


図4 ウラニルイオンおよびKイオンの二体相関関数および配位数 (a) ウランとウラニルイオンおよび水分子の酸素、(b) Kイオンと水分子の酸素

3.2 $UO_2^{2+} - CO_3^{2-} - H_2O$ 系

300 Kでのスナップショットを図5に示す。この系でも同様に、ウラニルイオンに水が5つ配位していることが分かる(図6(a))。このとき、 $U-O_{H_2O}$ 距離は 2.411 \AA 、 $U-O_{uranyl}$ 距離は 1.787 \AA であった。

炭酸イオンの配位数については、Cに対して、 $O_{carbonate}$ が3配位、 O_{H_2O} が11-13配位、 H_{H_2O} が11-14配位であり、それぞれ平均距離は 1.286 \AA 、 3.429 \AA 、

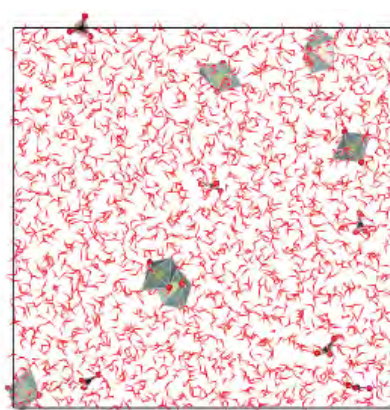


図5 ウラニルイオン-炭酸イオン-水系シミュレーションのスナップショット 茶は炭素を表しており、それ以外は図3と同じ

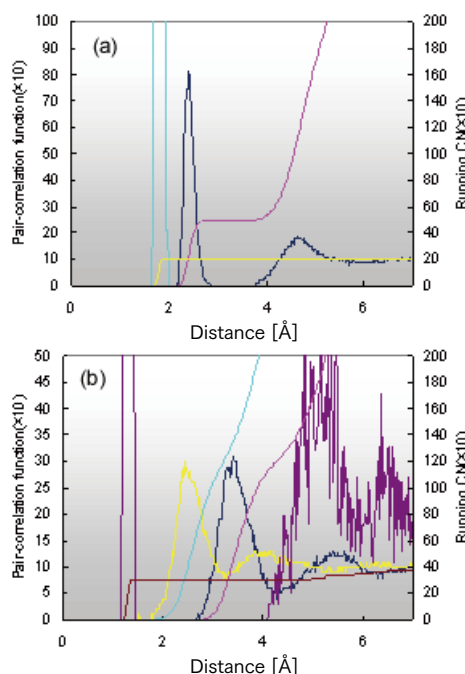


図6 ウラニルイオンおよび炭酸イオンの二体相関関数および配位数 (a) ウランとウラニルイオンおよび水分子の酸素、(b) 炭素と水分子の酸素および水素、炭素と炭酸イオンの酸素

2.547 \AA であった(図6(b))。炭酸イオンに関する実験データは意外なほど少ないが、Kamedaらによると、 $O_{carbonate}$ が3配位、 O_{H_2O} が9.1配位、 H_{H_2O} が9.1配位であり、それぞれ平均距離は 1.3 \AA 、 3.35 \AA 、 2.68 \AA と測定されている⁹⁾。Kerisitらによって水溶液中の炭酸ウラニルのMDシミュレーションが行われているが、 $U-O_{H_2O}$ 距離は 2.48 \AA 、配位数5と報告されている¹⁰⁾。また、今回の計算では、ウラニルイ

オンおよび炭酸イオンの数が少なかったためか、炭酸ウラニル錯体の生成は観察されなかった。

4. モンモリロナイトおよびイライトの表面水近傍での UO_2^{2+} の水和構造

4.1 モンモリロナイトのシミュレーション結果

300 Kにおいて、ウラニルイオンが1分子入った系のMD計算後のスナップショットを図7に示す。

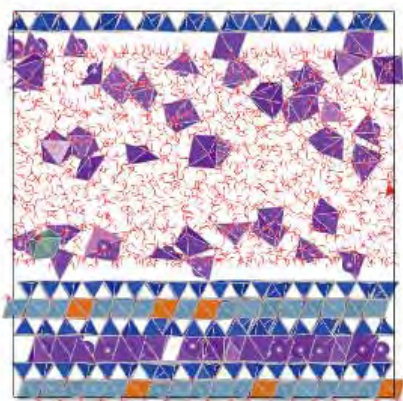


図7 モンモリロナイトのMD計算スナップショット(ウラニルイオン1分子) Si-Oの四面体を青、Al-OおよびMg-Oの八面体をそれぞれ灰および橙で表す

また、この図に対応する層間水中の粒子分布(但し、z軸方向)を図8に示す。この系では、ウラニルイオンがベーサル面近傍に存在していたため、その相互作用の状態を観察することが可能となった(図9)。この結果は、ウラニルイオンは水を配位し

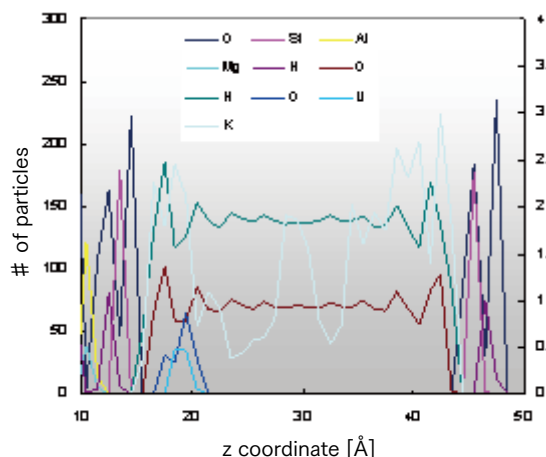


図8 モンモリロナイト表面水中の粒子分布(ウラニルイオン1分子)

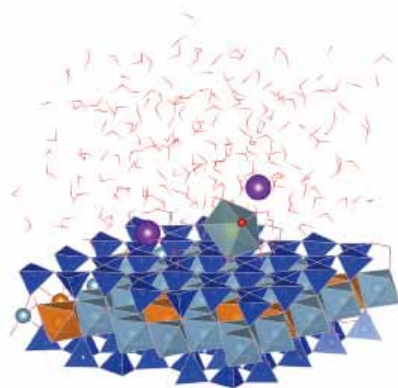


図9 モンモリロナイトのベーサル面付近のウラニルイオン

たまま、つまり外圏錯体としてモンモリロナイトのベーサル面近傍に存在することを強く示唆している。このようなウラニルイオンの吸着形態は、一部のKイオンが内圏錯体として、ベーサル面の酸素を配位するのとは対照的である。ここで、Uイオンとベーサル面のOイオンとの2体相関関数に対して、4.7-5.0Åの付近にピークを見ることができる(図10)。これは、自由水中におけるウラニルイオンの

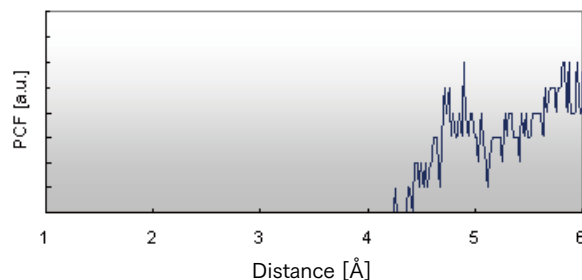


図10 モンモリロナイトのベーサル面の酸素とウランとの二体相関関数

Uと第二水和圏の距離~4.8Åとほぼ一致している。すなわち、モンモリロナイトのベーサル面近傍においては、ウラニルイオンはちょうど第二水和圏程度離れたところで、吸着するものと考えられる。

また、モンモリロナイトの層間水中の粒子分布を見ると、ベーサル面近傍では、水分子が層状に存在することが分かる。z = 30 Å付近では(層間のほぼ中央)、水分子の分布が比較的平坦になっていることから、自由水に近い状態を模擬できていると考えている。

4.2 イライトのシミュレーション結果

300 Kにおいて、ウラニルイオンが1分子入った系のMD計算後のスナップショットを図11に示す。

この図に対応する層間水中の粒子分布（但し、z軸方向）を図12に示す。ウラニルイオンが1分子

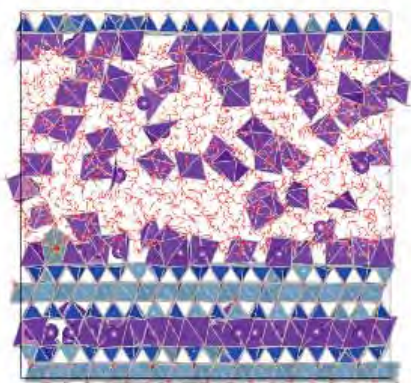


図11 イライトのMD計算スナップショット (ウラニルイオン1分子)

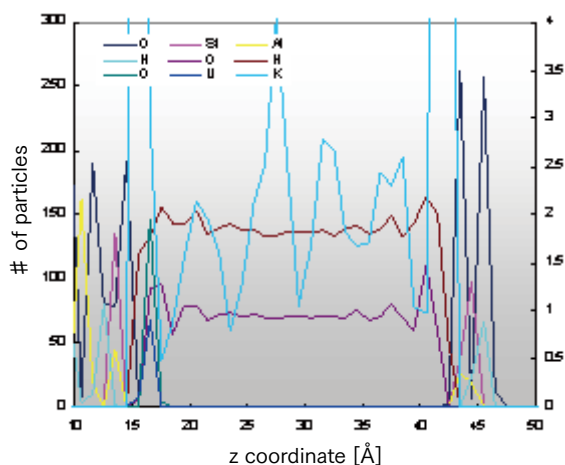


図12 イライト表面水中の粒子分布 (ウラニルイオン1分子)

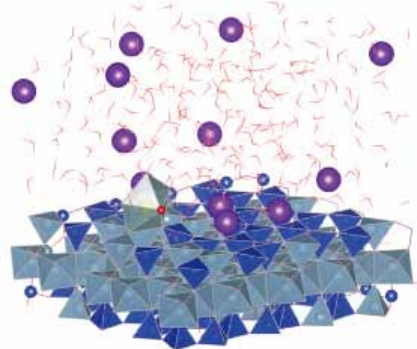


図13 イライトのベーサル面付近のウラニルイオン

入った系では、ウラニルイオンがベーサル面近傍に存在しており、その吸着挙動は、モンモリロナイトとは対照的に、イライトでは内圏錯体として存在することが観察される(図13)。イライトのようにベーサル面が強く負に帯電しているような場合、ウラニルイオンはベーサル面の2つのO原子を共有しながら、吸着することが判明した。ここで、Uイオンとベーサル面のOイオンとの2体相関関数に対して、2.2Å付近にピークを見ることができる(図14)。

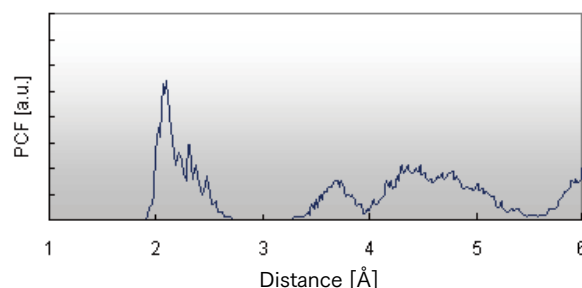


図14 イライトのベーサル面の酸素とウラニルイオンとの二体相関関数

2.2ÅはウラニルイオンのUと第一水和圏との距離にほぼ一致している。また、ウラニルイオンを複数個存在させた系の計算では、2.2Åの他、4.8Åにもピークを確認できた。すなわち、イライトでは、内圏錯体のような強い吸着とモンモリロナイトで見られた弱い吸着の二種類の結合形態が存在することが分かった。次に、ウラニルイオンを1つ存在させた系で見られた強い吸着の配位構造を調べるために、Uに対する水分子とベーサル面の酸素の配位数の時間変化を評価した(図15)。ここで配位数として、フェルミ関数で定義される有効配位数を採用した¹¹⁾。

$$CN = \sum_k \frac{1}{\exp[\kappa(r_k - r_c)] + 1}$$

いずれの配位数に対しても、 $\kappa^{-1} = 0.1 \text{ \AA}$ とし、 r_c はベーサル面の酸素に対しては3.2Å、水分子の酸素に対しては3.5Åとした。シミュレーションの間中、ベーサル面とは2つの結合を保ったまま、水分子とは2あるいは3つの結合で変化することが判明した。ウラニルイオンが増えてくると、ベーサル面

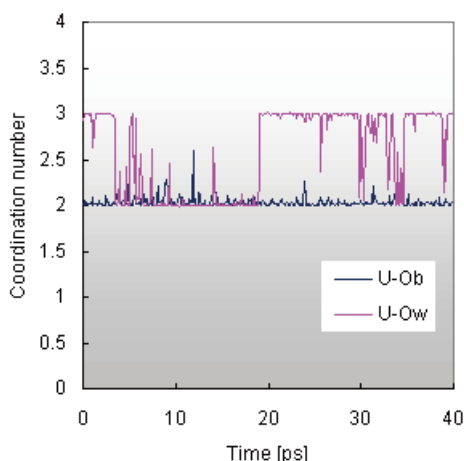


図 15 イライトのベーサル面に吸着したウ
ラニルイオンの配位数の時間変化

から離れて存在するようなものも観察されるようになるが、そのような場合には、水ボックスやモンモリロナイトの場合と同様に、水分子を5つ配位していることが観察された。

また、イライトの層間水中の粒子分布を見ると、ベーサル面近傍では、Kイオンが強く内圏錯体として吸着しており、その外側に水分子が存在することが分かる。 $z = 30 \text{ \AA}$ 付近では、モンモリロナイトと同様に、イライトにおいても水分子の分布が比較的平坦になっていることから、自由水に近い状態を模擬できていると考えている。

5. まとめ

本研究では、自由水、モンモリロナイト表面水およびイライト表面水におけるウラニルイオンの水和および吸着状態をMDシミュレーションを用いて評価した。自由水においては、より現実に近い系で重要となる炭酸イオンの挙動についても評価した。

- 自由水および粘土鉱物のMD計算用スーパーセルのモデル化を可能とした。ウラニルイオンおよび炭酸イオンに対して、原子間ポテンシャル関数およびポテンシャルパラメータを実験値および量子化学計算の結果をもとに構築した。
- MD計算で得られた自由水中のウラニルイオンの水和錯体構造は実験値とよく一致していた。炭酸イオンについても、その水和構造は実験値をある

程度再現していた。

- モンモリロナイトのベーサル面近傍において、ウラニルイオンは外圏錯体として吸着する傾向があることが判明した。このとき、ウラニルイオンの中心にあるUとベーサル面の酸素との距離は、自由水中で見られるウラニルイオンの水和錯体構造における第二水和圏の半径とよく一致していた。また、ウラニルイオンの水和構造は、ベーサル面に吸着する／しないに関わらず、水分子を5つ配位する構造であった。
- イライトのベーサル面近傍において、ウラニルイオンは内圏および外圏錯体として吸着することが分かった。内圏錯体ではUはベーサル面の酸素を2つ共有し、吸着することが判明した。このとき、水分子の配位数は2~3で変化することが、配位数の時間変化解析から明らかとなった。一方、外圏錯体として吸着する場合は、その振るまいはモンモリロナイトと同じようなものであった。

現在、ウラニルイオンの粘土への吸着のほか、粘土中の拡散挙動についても研究を進めている。また、ウラニルイオンだけでなく、トリウムイオンに関しても同様の評価を行っている。今回は計算手法として古典MD法を用いているが、最近では、小さい系ではあるものの第一原理MD計算を用いた研究も盛んに行われるようになってきている。我々もこのような高度な計算手法を取り入れながら、より精度の高い、信頼性の高い評価に向けて努力していくつもりである。

参考文献

- 1) 平尾一之, 河村雄行: "パソコンによる材料設計", 裳華房, 東京 (1994).
- 2) JNC TJ8400 2004-028.
- 3) Kawano, J., Miyake, A., Shimobayashi, N. and Kinamura, M., "Molecular Dynamics Simulation of the Phase Transition between Calcite and $\text{CaCO}_3\text{-II}$ ", *J. Phys: Condens. Matter* 21, 275403 (2009).
- 4) Tsipursky, S.I., Drits, V.A., "The Distribution of Octahedral Cations in the 2:1 Layers of Dioctahedral

- Smectites Studied by Oblique-texture Electron Diffraction”, Clay Minerals 19, 177-193 (1984).
- 5) <http://www.gaussian.com/>
- 6) <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- 7) 例 えば, Henning, C., Tutschku, J., Rossberg, A., Bernhard, G., Scheinost, A.C., "Comparative EXAFS Investigation of Uranium(VI) and -(IV) Aquo Chloro Complexes in Solution Using a Newly Developed Spectroelectrochemical Cell", Inorg. Chem. Phys. 44, 6655-6661 (2005).
- 8) Greathouse, J.A., Cygan, R.T., "Water Structure and Aqueous Uranyl(VI) Adsorption Equilibria onto External Surfaces of Beidellite, Montmorillonite, and Pyrophyllite: Results from Molecular Simulation", Environ. Sci. Technol. 40, 3865-3871 (2006).
- 9) Kameda, Y., Sasaki, M., Hino, S., Amo, Y., Usuki, T., "Neutron Diffraction Study on the Hydration Structure of Carbonate Ion by Means of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Isotopic Substitution Method", Physca B 385-386, 279-281 (2006).
- 10) Kerisit, S., Liu, C., "Molecular Simulation of the Diffusion of Uranyl Carbonate Species in Aqueous Solution", Geochimi. Cosmochim. Acta 74, 4937-4952 (2010).
- 11) Sprik, M., "Coordination Numbers as Reaction Coordinates in Constrained Molecular Dynamics", Faraday Discuss. 110, 437-445(1998).



ツチガエル

イボガエルの別名で知られている。
触るとイボができるというのは迷信。