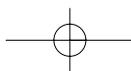
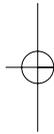
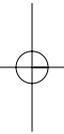


解 説



解説

分子動力学法による酸化物融体・ガラスの構造解析

澤口 直哉, 河村 雄行

(受取日: 2010年9月15日, 受理日: 2010年11月5日)

Structure of Oxide Melts and Glasses by Molecular Dynamics Simulations

Naoya Sawaguchi and Katsuyuki Kawamura

(Received Sep. 15, 2010; Accepted Nov. 5, 2010)

Molecular dynamics method has been applied to investigate structures and thermodynamics of oxide melts and glasses. The characteristic structures of silicate and borate melts are overviewed, and several methods to simulate the melts and glasses are taken up and the simulated mixing enthalpy of acidic- and basic- oxide melts is discussed.

Keywords: oxide melt; glass structure; molecular dynamics; mixing enthalpy

1. はじめに

酸化物ガラスは食器や窓材, レンズなどに使われている身近な素材である。工業製品としての各種ガラスは用途に応じて様々な元素の酸化物を混合して製造されている。また, ほとんどのガラスは酸化物の熔融状態を経て製造されるので, 酸化物融体の性質について知見を得ることは工業的に重要である。しかし, ガラスの最大の特徴である分子レベルの構造の非周期性が, 酸化物ガラスおよび融体の性質の徹底解明を阻んでいる。酸化物ガラスについて解明されたことも多いが,¹⁻³⁾ それらを活かして新しい組成のガラスの特性の予測を試みると, ガラスの未解明な部分に改めて気付かされることが多い。まして, 融体については観察が困難であるため情報が少ない。本稿では, 我々が行ってきた分子動力学 (MD) 法による酸化物融体の研究例を中心に, その構造と熱力学量に関する考察を紹介する。

2. 酸化物融体・ガラス

著者らは酸化物融体・ガラスの構造や物性を不規則網目構造モデル説⁴⁾に基づいて検討している。不規則網目構造とは, 網目形成能をもつ分子 (例えば SiO_4^{4-} 。以降では網目形成成分と称する) が重合して形成される, 空間的な周期性をもたない三次元的に発展した分子鎖を指す。酸化物

ガラスの成分は大きく網目形成成分と網目修飾成分に分類できる。前者は上述の通りで, SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 などである。後者は網目形成成分が重合して形成した M-O (M = Si, B, Al 他) 結合を切断しながら混合する成分で, アルカリ金属元素の酸化物 (Na_2O , K_2O 他) やアルカリ土類元素の酸化物 (MgO , CaO 他) が代表例である。前者は酸化物イオン (O^{2-}) と結合することを好む陽イオンの酸化物で“酸性酸化物”, 後者は酸化物イオンを放出して単独の陽イオンとなることを好む“塩基性酸化物”と捉えることもできる。⁵⁾そこで, ガラスの成分を酸性酸化物と塩基性酸化物のどちらかに分類し, 両者の混合比を一つのパラメータとしてガラスの物性を予測することは大胆ではあるが, 不自然ではないと考えられる。酸化物融体も同様に考えられ, 例えば融体の粘性に与える組成の影響は, 種類に関わらず, 塩基性酸化物の組成比率が高いほど融体中の網目が切断されていて粘性が低いことが予測できる。

この解釈に基づき, 我々は酸性酸化物から一, 二成分を, 塩基性酸化物からも一, 二成分を選択して組み合わせた, モデル組成を対象にシミュレーションを行っている。ケイ酸塩の場合, Na_2O や MgO などの塩基性酸化物を AO_n (n は 0.5, 1 他) で表すと, 組成式は

$$x\text{AO}_n - (1-x)\text{SiO}_2 \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (1)$$

と表すことができる。また, ホウ酸塩の場合は,

解 説



あるいは



と表すことができる。

ケイ酸塩ガラスに特徴的な構造単位は、酸化物イオン四配位のSi四面体である。四つの酸化物イオンはもう一つのSiと結合している架橋酸素と、他のSiには結合していない非架橋酸素の二種類が考えられる。そのため、架橋酸素数の多い順に、 $[\text{SiO}_4]^0$, $[\text{SiO}_4]^-$, $[\text{SiO}_4]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{3-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、の五種類の構造単位が存在し得て、それぞれ Q_4 , Q_3 , Q_2 , Q_1 , Q_0 と表される。 Q_n 種間には、



などの反応および平衡の関係があると予想される。これに因れば主な構成単位となる Q_n 種は x によって変化するが、実際の Q_n 種の分布が ^{29}Si MAS NMRにより明らかにされている。⁶⁾

ホウ酸塩ガラス中のホウ素は酸化物イオンの配位数が三つである三配位ホウ素と、四つである四配位ホウ素に分類される。それぞれ、 B^{III} , B^{IV} などと表される。 B_2O_3 単体は他の酸化物と混合しなくともガラス化し、全てのホウ素は B^{III} であり、結合している酸素は全て架橋酸素であると考えられる。 B^{IV} は全てが架橋酸素の場合 $[\text{BO}_4]^-$ と表すことができ、局所的に負の電荷を帯びていると考えられる。 B^{IV} は



の反応で形成されると考えられる。これは B^{III} が B^{IV} に変換される反応であり、酸素は全て架橋酸素のままである。一方、 B^{III} に対し、



で示される反応も起こり得る。こちらではB-O-B結合が切断され、架橋酸素の一部が非架橋酸素へ変化する。アルカリホウ酸塩の場合、単体の B_2O_3 にアルカリ酸化物を添加していくと、おおよそ $x < 0.4$ では x の増加に伴い、 B^{III} が単調に減少、 B^{IV} が単調に増加することが知られている。⁷⁾これは(5)の反応が優先的に生じ、(6)は起こらないことを示唆している。同じ研究で、 $x > 0.4$ では B^{IV} が減少し始めることが分かっており、これは



のような構造変化が生じていると考えられる。このような B^{IV} の比率の組成変化は、ホウ酸異常と呼ばれる粘性や密度の特異的な組成変化の要因と考えられている。更に、ホウ酸塩ガラスでは B^{III} が3つで形成されたリングであるboroxolグループなど、複数の B^{III} あるいは B^{IV} を組み合わせた構造単位の存在が指摘されている。⁸⁾

酸化物融体は高温のためその構造を直接調べることが困難であり、不明な点が多いが、基本的にこれを急冷して得られるガラスの構造に近いと考えられている。

3. 分子動力学法の概要

3.1 分子シミュレーションの意義

結晶と異なり分子構造が明瞭でない物質や液相あるいは溶液の構造を解明することは、熱力学的にも重要であり、多くの研究が行われてきた。シミュレーションが研究手法として加わる前は、統計熱力学的な理論的な研究が進められ、液体論や溶液論が体系化された。しかし、統計熱力学に基づく理論は、必然的に実在する多様な液体や溶液、ガラスの特性の全てを説明可能なものにはなり得ない。特に、粘長な液体である酸化物融体およびその急冷状態であるガラスの場合には、密度や膨張係数などの組成変化が単調でない場合がよくあることから、構成単位分子を抽出して、それらの分配則を実在の融体やガラスに一致するように導出しようとしても、何らかの未解明部分に突き当たるのが予想される。すると、この未解明部分に仮説を立てて理論的に考察を進めることと、計算機シミュレーションを利用して融体・ガラスの構造を考察することは、試行錯誤を含む点において似通っていると思われる。

酸化物融体・ガラスの分子シミュレーションに期待されているのは、構成分子の構造の変容と、空間的な不均一さが禁制されていない点であり、これらは統計熱力学的な扱いには取り入れるのが困難なことであろう。すなわち、分子シミュレーションではあらかじめ構成単位分子を想定する必要がなく、必然的に構成単位分子間の分配法則を与える必要もない。⁹⁾ それでいて、シミュレーションの結果から、実験的には知見を得ることが困難な分子の局所構造や中距離以遠の構造に関する情報も得られることは大変魅力的である。

分子動力学法は多数の書籍や紹介記事で解説されているので¹⁰⁻¹⁴⁾ 詳細は割愛し、本稿に関与する内容については、他の文献との重複を恐れずに以下に示す。

3.2 セルサイズ、原子数

実験で扱われる物質は大まかにアヴォガドロ数程度の原子や分子の凝集体であろう。一方で、分子動力学法ではそのような多数の独立な原子を扱えない。そこで、酸化物融体・ガラスの分子動力学法では他の物質の場合と同様に、扱う独立な原子は数千~数万程度として、三次元の周期境界条件を適用してバルクのシミュレーションを行う。ここで、独立な原子を納める箱（以後、MDセルと称す）の形状と大きさは、結晶の場合は単位格子の整数倍で制約されるのに対して、融体・ガラスの場合には任意に設定可能である。このことは融体・ガラスを適切にシミュレーション

分子動力学法による酸化物融体・ガラスの構造解析

するために必要なMDセルの大きさを不明確にしている。経験から、我々は十分な大きさのMDセルを用いないと、融体・ガラスの構造が歪んでしまうと考えている。“十分な大きさ”の例として、一辺が3 nmのほぼ立方体のMDセルに妥当な密度で原子を充填すると様々な研究が可能であるが、これで計算規模が十分かという必ずしもそうではなく、特に不規則網目構造が実在の構造をどの程度再現できているかは判断が難しい。アヴォガドロ数個の原子で構築された不規則網目構造と、高々数万個の原子からなるそれとでは、再現される網目構造の多様性に雲泥の差が生じるのは想像に難くないであろう。MDセルサイズの影響についての検討例は文献を参照頂きたい。¹⁵⁾

3.3 原子間相互作用モデル

分子動力学法によるシミュレーションの結果の良し悪しを決する最大の要因は、シミュレーションに用いる原子間相互作用力の妥当性の程度である。近年は量子計算を用いる第一原理分子動力学法が活発に行われるようになり、これと対比して古典的分子動力学法と呼ばれる従来の方法は、原子間相互作用力の定義の曖昧さのために、第一原理分子動力学法よりも劣った手法と見なされる場合もある。しかし、融体・ガラスに特徴的な原子構造を研究するためには、既述のように数千以上の原子数を対象にしたシミュレーションが必要である。さらに、酸化物融体・ガラスは粘質な液体であるため、構造の緩和だけでも結晶よりも多くのステップ数を必要とするので、第一原理分子動力学法を適用することは困難である。

我々は古典的分子動力学法によって酸化物融体・ガラスの研究を進めている。原子間相互作用力を表現する関数を定義し、パラメータは試行錯誤的に求めている。初期に用いていた原子間相互作用力によるポテンシャルエネルギーは(8)式で示される。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r^6} \quad (8)$$

ここで、 U_{ij} は原子*i*-*j*間に作用する力によって*i*-*j*対に生じるポテンシャルエネルギーであり、二原子間の距離 r_{ij} の関数であり、二体間ポテンシャルモデルである。(8)式の第一項はクーロン力、第三項はファンデルワールス力に対応している。第二項は*i*と*j*が接近し過ぎると作用する反発力に対応している。 z は原子(イオン)の電荷に相当し、 a , b , c を合わせて、元素毎に定義している。 f_0 は第二項の次元を第一項のエネルギーの次元と整合させるために必要な定数である。(8)式では通常 z は形式電荷を用い、この方法で十分有意義なシミュレーションが実施できる。¹⁶⁾しかし、形式電荷を用いることには疑問もある。塩基性酸化物 AO_n のA-O結合と酸性酸化物 MO_x のM-O結合を比較すると、前

者はイオン結合性が支配的だと考えられる一方、後者は共有結合性を帯びて、その分イオン結合性は弱まっていると考えられる。この違いを二体間ポテンシャル関数で表現するには、M, A, Oイオンの電荷を形式電荷から別の適切な値に調整する必要が生じると考えられる。つまり、第一イオン化エネルギーが小さく、陽イオンになりやすいアルカリ金属イオンの電荷は形式電荷(+1)そのままか、あるいはこれに近い値に設定する。一方、アルカリ金属よりもイオン化エネルギーが大きいSiやB, Alなどは部分イオン性を示すと想定し、形式電荷よりも小さい値の電荷(部分電荷)を付与する。酸化物イオンの電荷は系に含まれる陽イオンの電荷と組成式から、系の電気的中性の条件から求めることができる。

z を部分電荷にすると、(8)式の第一項の効果が矮小化される。正と負のイオン対の場合には引力項が減少し、ポテンシャルの極小値は浅くなる。これが本来の正-負イオン間の結合力そのものを弱め過ぎてしまうことがあるため、部分イオン性を適用する場合には、(8)式に(9)式を加えて用いている。

$$U_{ij}^M(r_{ij}) = D_{ij} [\exp(-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_s)) - 2\exp(-\beta_{ij}(r_{ij} - r_s))] \quad (9)$$

U_{ij}^M はMorse関数として知られており、*i*-*j*間に引力項として作用する。このポテンシャルモデルによる Na_2O - SiO_2 系のシミュレーションの例を後述する。

酸化物融体・ガラスの構造や物性の再現に不可欠な原子間相互作用については今後も検討していく必要がある。我々は現在、三体間相互作用力項を加えたモデルの検討も続けている。その他に、系に含まれる同一元素の原子に与える電荷を、それが位置している局所的な構造を反映して動的に電荷を揺動させる方法も提案されており、¹⁷⁾このような手法の導入の検討も必要であると考えている。

3.4 融体・ガラスのモデル構造

融体・ガラスの構造を分子動力学法で調査することは、実在のガラス構造の実験的手法による解明が困難であるために、重要な意味をもつ。しかし一方で、シミュレーションで得られる融体・ガラスの構造の妥当性も明解ではないので、議論には慎重を要する。実際は、シミュレーションの確度を向上させるために、シミュレーションで得られた構造を実験事実と照合し、原子間相互作用モデルの改良を進める形で確度の向上を図っており、シミュレーションの手法開発と融体・ガラスの構造解析の研究が同時進行している。

我々は分子動力学法を用いて、以下に示すような段階を経て融体・ガラスのモデル構造を得るのが妥当であると考えている。まず、疑似乱数を利用して原子をMDセル内に分布させ、これを初期配置とする。この段階での原子配列

は材料科学的な意味をもたない。そして、設定温度を高温(例えば2000 K以上)にして、粒子数、温度、圧力一定のシミュレーションを実施する。初期配置ではほとんどの原子は不安定な状態にあるので、シミュレーションの進行に伴い各原子は移動していき、系全体の内部エネルギーが徐々に低下するシミュレーションとなる。シミュレートする時間を十分に取れば、内部エネルギーの低下速度は徐々に遅くなり、理想的には揺らぎの範囲内で一定値を示す状態に行き着くはずである。この状態を設定温度における融体(ガラス)の平衡構造のモデルとして構造の解析や物性値の検討を行っている。平衡に達した系を用いて、その設定温度を下げて、同様のシミュレーションを繰り返していくと、融体の冷却のシミュレーションとなる。

疑似乱数を用いるこの方法は、シミュレーションの実施に先立って融体の構造に仮説を立てる必要がない利点がある一方、最終結果に初期配置の影響が及ぶ懸念が残る。我々は疑似乱数を変えて初期構造を複数回作り直し、それぞれを基に実施したシミュレーションの結果を相互比較することで、初期配置の偏りの影響を排除するよう心掛けている。

実際の酸化物融体が粘長な液体であることに対応して、シミュレーションにおいてもイオンの拡散は大変遅い。現実的にシミュレート可能な時間長が高々 10^{-9} 秒程度なので、系の設定温度が低い場合は、この時間内ではSi-OやB-O結合の切断-再結合を伴う構造緩和はほとんど進まない。融体の構造モデルを得る上で、構造緩和が十分に行えないことは深刻であり、可能な限り長時間に相当するシミュレーションを行うようにしている。

4. 酸化物融体・ガラスの分子動力学シミュレーションの例

4.1 ケイ酸塩融体の例

ケイ酸塩系の最も単純な組成モデルとして、

$$x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2 \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (10)$$

について検討した例を示す。^{18,19)} また、この系では $x = 0$ からおおよそ $x = 0.6$ の範囲で実際にガラスを得ることができる。¹⁾ SiとNaの電荷をそれぞれ+2.4, +0.9の部分電荷に設定した。酸化物イオンの電荷 z_0 は電荷中性の条件から

$$z_0 = -\frac{2.4 - 0.6x}{2 - x} \quad (11)$$

で求め、 z_0 の絶対値は x の増加に伴って増加する。その他のパラメータはTable 1に示した。これらの値は、複数のケイ酸塩鉱物結晶のシミュレーションが妥当な結果を与えるように試行錯誤的に求めている。Table 1のパラメータで定まる二体間ポテンシャル関数のうち、Si-OとNa-O

Table 1 Potential parameters for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melt and glass simulations.

	z	a / nm	b / nm	$c / \text{J}^{0.5} \text{nm}^3$
O	variable*	0.1910	0.015	1.30
Si	+2.4	0.0930	0.010	0.00
Na	+0.9	0.1292	0.012	0.65
		$D / 10^{-19} \text{ J}$	β / nm^{-1}	r_s / nm
Si-O		73.0	20.0	0.152

*Defined by equation (11) (see the text).

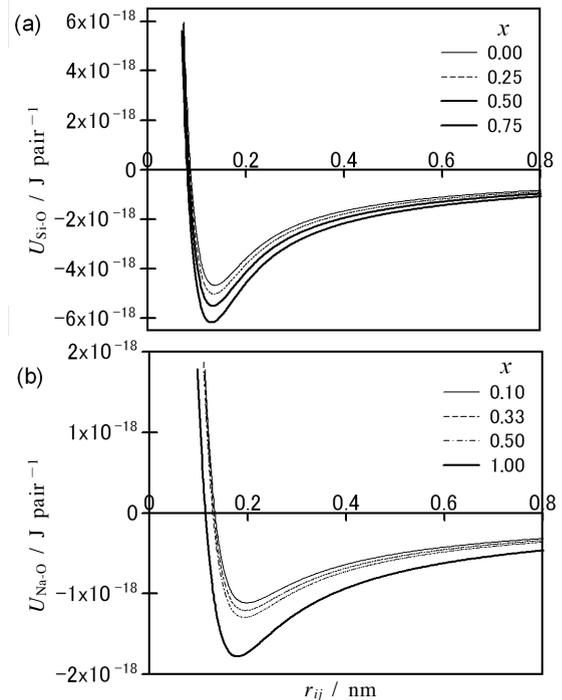


Fig.1 Two-body potential curves of Si-O (a) and Na-O (b) for composition, x .

の関数をFig.1に示す。酸化物イオンの電荷が変化することに伴う二体間ポテンシャルの変化が示されており、Si-O結合の極小値と比較すると、 $x = 0.75$ では $x = 0.0$ よりも約 $1.5 \times 10^{-18} \text{ J pair}^{-1}$ だけ低くなった。

原子数約1800の初期構造を用意し、4000 Kで構造緩和のシミュレーションを行い、段階的に設定温度を下げてシミュレーションを行った。²⁰⁾ 得られた構造の例をFig.2に示す。²¹⁾ x の増加に伴い、Si-O結合が切断される様子が見て取れる。この作図ではFig.3に示すSi-O間の二体相関関数における第一ピークの長距離側の終端位置が組成に関わらず0.2 nmであることから、Si-O間距離が0.2 nm以下の場合をSi-O結合と見なして SiO_4 四面体を描いている。また、同じカットオフ距離を用いてSiを Q_n 種で分類し、その分布を調べた結果をFig.4に示す。Fig.4(a)の2000 Kの結果を見ると、 x の増加に伴って Q_4 が減少し、 $x = 0.33$ で Q_3 ,

分子動力学法による酸化物融体・ガラスの構造解析

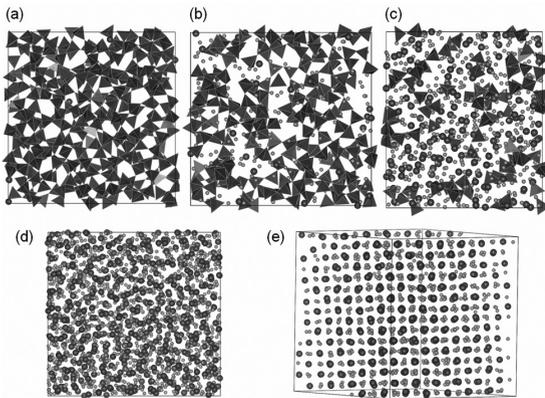


Fig.2 Simulated structure of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ with $x = 0.0$ (a), $x = 0.33$ (b) and $x = 0.75$ (c) at 2000 K. The depth of MD cell sliced to half for drawing. Tetrahedra, small- and large- spheres indicate SiO_4 , sodium ion and oxide ion, respectively. The lowers are whole MD cells of Na_2O ($x = 1.0$) at 1500 K (d) and 1000 K (e).

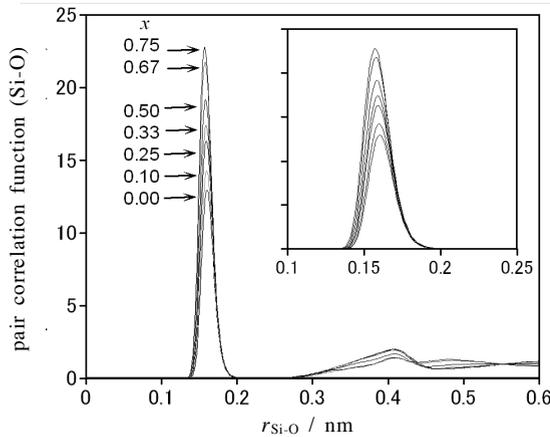


Fig.3 Pair correlation functions of Si-O at 2000 K.

$x = 0.67$ で Q_2 の比率が最大となり, $x > 0.67$ では Q_1 と Q_0 が増加している。**Fig.4(b)** の 500 K の結果は 2000 K の結果とほとんど変わっていない。これは、冷却のシミュレーションの間に新たな Si-O 結合の切断や形成がほとんど生じていないことを示唆している。これに対し、ガラスについて ^{29}Si MAS NMR によって調べられた Q_n の組成変化では、 Q_3 は $x = 0.33$ で最大値 78 % を迎えている。従ってシミュレーションの Q_3 の組成変化は、最大値となる組成は一致するが分布比は 43 % と、実測よりも小さい。この不一致は (4) 式に示した Q_4 , Q_2 と Q_3 間の平衡が完全には再現されていないことを示唆しており、シミュレーションの方が Q_n 種の組成変化が穏やかになってしまっていると考えられる。これは、シミュレーションでは部分イオン性を導入し Na_2O

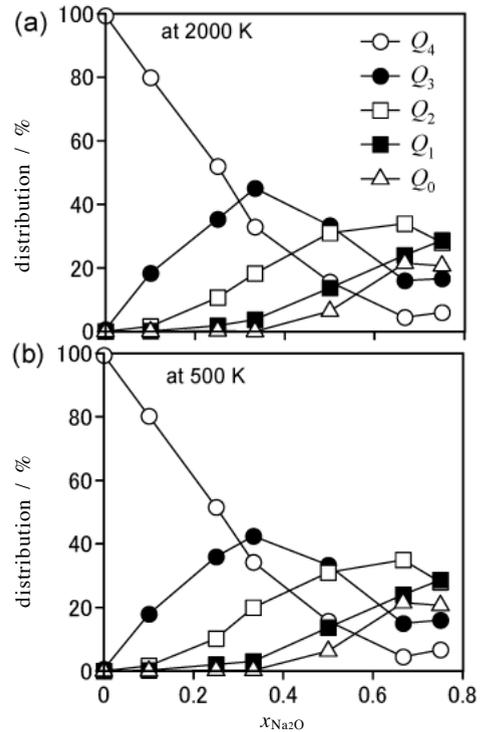


Fig.4 Q_n distribution in simulated $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ at 2000 K (a) and at 500 K (b).

の塩基性と SiO_2 の酸性がそれぞれ実体よりも弱く設定されていることの影響とも考えられる。しかし、我々は寧ろ 2000 K と 500 K の Q_n 種分布にほとんど変化がないことに着目しており、これは低温になる程シミュレーションによる構造緩和が困難であることを示していると考えている。この他にも、二体間力ポテンシャルでは再現できる構造の多様性に限界があることも要因として考えられる。そこで、三体間力項を含むポテンシャルで改善を試みているが、 Q_n の分布状態にあまり変化はなく、寧ろ $x = 0.5$ 付近の組成で SiO_4 四面体の稜共有構造が現れるようになるなど、未だ満足する改善には至っていない。

網目形成成分は架橋酸素で重合し、リング (環) 構造を形成すると考えられている。分子動力学シミュレーションの結果からは、様々な大きさの環が存在している (**Fig.2(a)~(c)**)。本稿ではそれぞれの環について、それを構築している Si の個数を数えて“員数”と称し、この数値で環の大きさを評価した。**Fig.5** に 2000 K の融体について、環の大きさ毎の存在比 (Si 100 原子当たりの環数) の解析結果を示す。最も網目構造が発達しているのは $x = 0$ で、大きさが二と三以外の環が他のどの組成よりも多く存在している。 x の増加に伴い、四員以下の環には存在比に変化がみられないが五員以上の環は急激に減少し、 $x = 0.33$ では五、四員

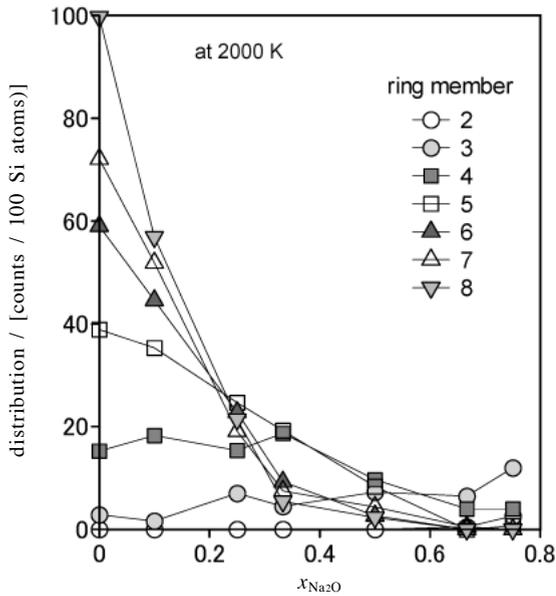


Fig.5 Distribution of ring size in $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ at 2000 K.

環の存在比が最も高くなった。以上の傾向は500 Kでも同様であった。

我々は環の大きさの分布はMDセルサイズが適切でないと大きく歪む構造パラメータであると考えている。もしMDセルサイズが小さすぎると、三次元の周期境界条件を課しているため、Si-O結合がMDセルの一端から反対の端までを強制的に繋げるような構造を形成してしまうと考えられるためである。残念ながら、実在のガラス中の環の大きさの分布を調査する方法はないため、シミュレーションで得られる値の妥当性を直接評価することはできない。しかし、環の大きさの解析はガラスの中距離構造に関わるので、今後も評価方法を含めて検討していこうと考えている。

エンタルピーと混合エンタルピーを求めた結果を**Fig.6**に示す。エンタルピーの値は一定値の周囲を揺らぐ状態におけるその平均値である。混合エンタルピーは端組成のエンタルピー値を用いて計算した。データ集によれば、²²⁾2000 Kにおける Na_2O と SiO_2 融体の生成エンタルピーはそれぞれ -559 kJ mol^{-1} 、 -935 kJ mol^{-1} である。シミュレーションから得た対応するエンタルピー値はそれぞれ $-2045 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-5668 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。シミュレーション値の絶対値が実測値より極めて大きいのは、原子間相互作用力モデルに起因する。用いている原子間相互作用力モデルはケイ酸塩鉱物の構造を再現するように複数のパラメータを導出しているが、その際に各鉱物の生成エンタルピーは考慮していない。すなわち、この方法で**Fig.1**に示したポテンシャル曲線の極小点位置と曲率は鉱物中の局所的な

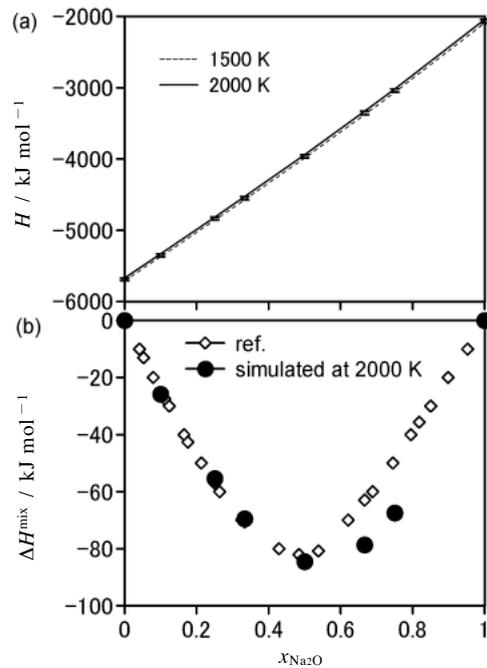


Fig.6 Enthalpy, H (a) at 2000 K and 1500 K, and mixing enthalpy, ΔH^{mix} (b) of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ at 2000 K. Reference data shown in (b) are measured using calorimeter by Navrotsky.²³⁾

構造を再現可能なように調整されるのに対し、ポテンシャルの極小値については検討されていない。今のところは、将来ガラスの組成を複雑にしていくことを念頭に、簡便なパラメータ決定を志向しているためこの点の改善には着手していない。

エンタルピー値が実測と一致しない一方で、**Fig.6(b)**に示した混合エンタルピーの値と組成変化は実測値²³⁾と非常によい一致を示している。混合エンタルピー、 ΔS^{mix} は正の値となるので、

$$\Delta G^{\text{mix}} = \Delta H^{\text{mix}} - T\Delta S^{\text{mix}} \quad (12)$$

より、混合エンタルピー、 ΔH^{mix} がいずれの組成でも負の値であれば、混合ギブス自由エネルギー、 ΔG^{mix} も負となる。よって、 Na_2O と SiO_2 は混合状態が熱力学的に安定であることが示唆される。 $x > 0.5$ では実測値との不一致が見られる。この組成域の融体では、ケイ素と全く結合していない酸化イオンの発生が考えられ、高温での実測に際しては融体の一部組成のみの揮発が生じる可能性もあり、今後の検討を要する課題である。

実際の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系は $x > 0.6$ では冷却すると部分的に結晶化する。 Na_2O 融体は1405 Kで α 相が析出する。我々のシミュレーションでも**Fig.2(d)**と**(e)**に示したように1500 Kまでは融体で、1000 Kでは結晶化が生じていることから、

分子動力学法による酸化物融体・ガラスの構造解析

1500 K 以下の温度では、 $x > 0.6$ の組成では部分結晶化が生じる可能性が示唆されている。

4.4 その他の融体の例

ケイ酸塩融体・ガラスの混合エネルギーをシミュレーションから求めた例は多くはない。例えば、WassermanらはMgO-SiO₂系5000 K, 5 GPa 加圧条件での混合エンタルピーを報告しているが、²⁴⁾ MgO の分率 $x < 0.5$ では ΔH^{mix} は正の値であった。これはこの組成領域での不混和を示唆している。我々は二種類の酸性酸化物の混合エンタルピーを、SiO₂-TiO₂系について調べているが、¹⁸⁾ この場合 ΔH^{mix} は正の値となった。

Na₂O-B₂O₃-SiO₂系は一般的な工業用ガラスの代表組成であり、その他高レベル放射性廃棄物の地下埋蔵に利用されるガラス固化体用ガラスの組成を簡素化したモデル組成でもある。この系について分子動力学法による検討を進めている。B^{IV}の生成とその存在比の組成変化などが得られているが、実測との整合にまだ改良の余地がある。また、 ΔH^{mix} が必ずしも負にならない傾向が見られるなど、検討が必要な段階である。現在、(8)式および(8)+(9)式のいずれとも異なる新たな原子間ポテンシャルを導入して試行している。

5. まとめ

酸化物融体・ガラスの構造を解明していくことにより、一層精密な材料設計計画に基づいた新しいガラスが得られると期待される。そのためには、さらに広い組成のガラスについて構造および熱力学量のデータの蓄積を続けることが必要だと考えられる。一方、分子動力学法は融体・ガラスの研究に有用なツールのひとつであると確信しているが、本稿で示したように、その研究手法は開発途上である。誰もが簡便なツールとして分子動力学法を利用できる状況へ近づけることが必要であると考えている。

文 献

- 1) 作花済夫, 「ガラス非晶質の科学」, 内田老鶴圃 (1985).
- 2) 作花済夫 他編, 「ガラスの百科事典」, 朝倉書店 (2007).
- 3) A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press (1994).
- 4) W. H. Zachariasen, *J. Chem. Soc.* **54**, 3841-3851 (1932).
- 5) T. Yokokawa, *Chemical Properties of Molten Slags*, Iron Steel Inst. Japan, 236-242 (1991).
- 6) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 53-64 (1991).
- 7) P. J. Bray and J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses* **4**, 37-46 (1963).
- 8) J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 46-54 (1965).
- 9) ここでは、剛体系の分子動力学法ではなく、本稿で紹介する全原子を独立に動かす分子動力学法を念頭に記

述している。

- 10) M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford (1989).
- 11) 片岡 洋右, 「分子動力学法とモンテカルロ法」, 講談社 (1994).
- 12) 岡崎 進, 「コンピュータシミュレーションの基礎」, 化学同人 (2000).
- 13) 上田 顯, 「分子シミュレーション」, 裳華房 (2003).
- 14) 片岡 洋右, *熱測定* **19**, 119-128 (1992).
- 15) K. Kawamura, *Mol. Sim.* **6**, 245-255 (1991).
- 16) Q. Xu, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 261-272 (1988).
- 17) S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **101**, 6141-6156 (1994).
- 18) 河村雄行, 澤口直哉, *火山* **42**, S1-S11 (1997).
- 19) T. Yokokawa, K. Kawamura, H. Maekawa, and N. Sawaguchi, *J. Mol. Liquids* **83**, 311-321 (1999).
- 20) ソフトウェアはmxdorto, K. Kawamura, *JCPE*, #29 を改良して使用。
- 21) 描画にはVESTA (泉 富士夫, 門馬綱一, セラミック **43**, 902-908 (2008)) を用いた。
- 22) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud (Ed.), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** (1985).
- 23) A. Navrotsky, *Physics and chemistry of earth materials*, Cambridge (1994).
- 24) E. A. Wasserman, D. A. Yuen, and J. R. Rustad, *Phys. Earth Planet. Interiors.* **77**, 189-203 (1993).

要 旨

分子動力学法は酸化物融体・ガラスの構造および熱力学の研究に利用されてきた。ケイ酸塩およびホウ酸塩融体の特徴的な構造と、これを分子動力学法でシミュレーションする方法を概説し、シミュレーションで求めた酸性酸化物と塩基性酸化物の混合エンタルピーについて議論する。



澤口 直哉 Naoya Sawaguchi
室蘭工業大学大学院 工学研究科 もの創造系領域
E-mail: nasawa@mmm.muroran-it.ac.jp



河村 雄行 Katsuyuki Kawamura
東京工業大学大学院 理工学研究科 地球惑星科学専攻
E-mail: kawamura.k.ah@m.titech.ac.jp