

ガラス構造の計算機シミュレーション

Computer simulation of glass structures

安 井 至*・井 上 博 之*

Itaru YASUI and Hiroyuki INOUE

分子動力学を使用したガラス構造のコンピュータシミュレーションによって、フッ化物ガラス、シリケート系ガラス、ボレート系ガラスの構造モデルを算出し、X線回折から得た実験動径分布曲線や、ラマンスペクトルなどと比較することによって、モデルの妥当性を検討した。その結果、分子動力学はきわめて有力な方法論であることが判明し、同時に、これらのガラス系の構造について有用な情報を得ることができた。

1. はじめに

セラミックス・ガラスについて材料設計という考え方の重要性が指摘されるようになってから、すでに数年を経過した。材料設計という言葉の意味するところは、人によって少しずつニュアンスが異なるが、材料科学の立場からは、必要な物性を満足するような材料の構造（単に原子配列という意味ではなく、マクロな組織・組成からミクロな電子状態までを含む広い意味）を決定し、その構造を持つ材料を作成すること、という定義が正統的材料設計であると考えている。多結晶セラミック材料・無機アモルファス材料についてこのような方法論を適用しようとする、粒界などの高次構造やアモルファス構造を知る必要があり、これはなかなか困難な作業である。そのため、製造法の相違と製造された物質の物性を関連づけることによって、材料設計的なアプローチをすることがしばしば行われている。しかし、材料科学の進歩のためには、正統的な道筋を踏んだ材料設計を目指す必要がある。そのためには、アモルファス構造の把握が必須条件である。

ここでは、アモルファス構造を解析するという立場に話を限定する。実験的にはX線や中性子線などの回折法、EXAFSなどが有力であるが、それだけでは不十分であり適切な補助手段を必要とする。コンピュータシミュレーションによるアモルファス構造の解析は非常に有力であり、当研究室においても、7年ほど前から以下に述べるような方法論を導入して、ある程度の成果がえられているので、それについて解説したい。

2. シミュレーションの方法

現在、工業的に利用されているガラス/アモルファスの製造法には、次に述べる3種類の方法がある。①溶融法、すなわち、溶融状態からある程度急冷し、非平衡状態を凍結することによってアモルファス状態を得る。ガラスの多くはこの方法によって作成されるアモルファス材料である。②気相合成法、すなわち、固体を原料として一旦気相を経由させて再度固相を得る蒸着法やスパッタ法、気体を原料として気相反応によって固体を合成するCVD法などがある。この方法では、原子は気体状態という高温状態から固体状態へ凍結されるため、溶融法ではアモルファス状態を得ることができない組成も、アモルファス化できることが多い。③液相合成法、金属アルコキシドなどの加水分解によってゲル状の固体を得て、結晶化しないように焼結し、バルク状のアモルファス状態を得る。

アモルファス状態をコンピュータなどによってシミュレーションしようとするときは、上述のいずれかの生成条件を再現し、ランダムな原子配置を発生できるものでなくてはならない。コンピュータの利用が一般的でなかったときには、球とスポークによって原子と化学結合を表現し、人間の直感によってランダムネスを作り出し、SiO₂ガラスの構造が研究されたこともあった¹⁾。また、当研究室においても、同様の方法論によってB₂O₃構造の検討を行ったこともある²⁾。

現在、アモルファス構造のコンピュータシミュレーションとしては、分子動力学法(Molecular Dynamics, MD法)が有力である³⁾。この方法は、コンピュータ内にある大きさの空間を仮定し、その中に原子をランダムに配置した系を対象とし、それぞれの原子相互の間に作用

*東京大学生産技術研究所 第4部

する力を計算し、ニュートンの運動方程式の数値解を直接求めるものである。この系の持つ運動エネルギーが温度に相当するので、徐々にエネルギーを系から取り去れば、温度が低下する過程を模擬することができる。

具体的な計算式は、ベルレーのアルゴリズムとして知られているものを使用する。

$$R_i(t+\Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t-\Delta t) - (\Delta t)^2/m_i \sum \text{grad}\phi_{ij}$$

ただし、 $R_i(t)$: 時間 t のときの位置ベクトル

ϕ_{ij} : 二体ポテンシャル

Δt : 1ステップの時間、十分小さい値

この式からわかるように、ニュートンの運動方程式を差分法によって解いている。このとき、時間 Δt はこの時間内であれば、原子の運動は直線的であると仮定できる短時間であって、大体 10^{-16} 秒のオーダーである。

イオン結合性の物質に対する分子動力学計算は非常に長い CPU 時間を要する種類の計算であって、スーパーコンピュータを利用しても、シミュレーション可能な時間は、高々 10^{-9} 秒止まりである。すなわち、この時間内に 1000°C から室温まで冷却したとすると、冷却速度は 10^{12} K/秒という超高速冷却を意味することになる。現実で使用されているガラスは、熔融法における冷却速度は、1K/秒よりも速いことはなく、ローラを使用した超急冷法を使用した場合でも $10^5 \sim 10^6$ K/秒程度であるので、分子動力学法によるシミュレーションは、その冷却速度からみると、熔融法のシミュレーションというよりはむしろ気相合成法における冷却速度に近い条件を再現していることになる。

分子動力学計算において、必要な入力データは二体ポテンシャルのみである、と極言しても間違いではない。二体ポテンシャルは、2個の原子間に作用するすべての力を表現できるものでなければならない。しかし、ある種の結合のように、二体ポテンシャルでは十分に表現しきれないものもある。それらは結合の方向が結合力に関係する種類の結合であって、共有結合もその1つである。したがって、二体ポテンシャルが良い近似となるのは、イオン結合、ファンデルワールス結合、である。酸化ガラスにおける Si-O の場合のように、共有結合性の化学結合とイオン性の化学結合とが共存したような性格を有する化学結合では、近似の程度は必ずしも良くないが、これまでの研究成果を見ると、分子動力学によって計算されたシリケート系のガラス構造は、構造単位である SiO_4 四面体の形状が多少無秩序性が高くなっている点を除けば、妥当性の高いものが得られている⁴⁾⁵⁾。ここでは、すでに X 線構造解析によって平均的なガラス構造を明らかにした系について、分子動力学法による検討を加えた例について述べる。B-O 結合の場合はさらに共有結合性が強いので、状況は困難であり、これまで分子動力学

学によって求められた構造は、他のスペクトロスコーピーによって存在が確認されている BO_3 平面 3 配位やボロキソリングを再現することができず、近距離秩序が低い構造になっており、ガラス科学で常識とされている構造とはかなり異なったものであった⁶⁾。この状況を改善するためには、これまで使用されてきた二体ポテンシャルを拡張して、三体ポテンシャルとし結合の方向性を考慮しなくてはならない。いくつかの近似的方法が考えられるが、ここでは比較的有効であった試みについて述べる⁷⁾。

3. 二体ポテンシャルによるガラス構造のシミュレーション

先に述べたように、イオン性の強い化学結合からなるガラスの構造は、分子動力学に通常の二体ポテンシャルを使用することによってシミュレーションを行うことができる。

そのような例として、フッ化物ガラスを挙げることができ、また、酸化物系を考えると、シリケート系のガラスについては、本来共有結合性を考慮すべきではあるが、二体ポテンシャルを使用しても近似の程度がそれほど悪くはない。

3.1 フッ化物ガラスの構造

重金属フッ化物ガラスとよばれる新しいガラス系があり、赤外線透過材料として注目を集めている。これは 4 価金属のフッ化物である ZrF_4 あるいは HfF_4 と 2 価金属フッ化物である BaF_2 を主成分とし、それに、ガラスの安定性を増すために 3 価、1 価の金属フッ化物を添加したようなガラス系であって、石英系光ファイバーを透過しないような $3.5\mu\text{m}$ 域の赤外線を使用し、赤外線ではレイリー散乱が少ないという特性を利用して、超低損失光ファイバーとなる可能性があるため、盛んに研究されている。

これまで、酸化ガラスに対しては、古くは Zachariasen 則と呼ばれるガラス形成に関する構造化学的なルールがあり、ガラスの安定性などに関して、ある程度の考察が可能であった。しかし、重金属フッ化物ガラスは全く新しいガラス系であるために、ガラス構造が全く未知であり、ガラス化の本質を理解するためにも、構造の解明が求められていた。一般に、ガラス構造は伝統的な Zachariasen 則に準拠したかたちで記述される。すなわち、ガラス網目構造を構成する構造単位、構造単位相互の結合様式、修飾カチオンの配位状態などである。

さて、Almeida らは、この系のガラスのラマン散乱を構造が既知の結晶のものと比較することによって、構造単位は ZrF_6 で、これが一次元鎖状に連結してガラス骨格を形成しているとの結論を得た。しかし、その後何人かによって解析が行われたが、結論が必ずしも一致したも

にはならなかった⁸⁾⁹⁾。そこで、分子動力学計算によってガラス構造モデルを作成し、X線動径分布曲線との対応によってモデルの妥当性を検討した。図1は分子動力学によって得た $3ZrF_4 \cdot 2BaF_2$ ガラスの構造モデルで、図2にそれから計算した動径分布曲線を示す¹⁰⁾¹¹⁾。このように良い一致を示しており、モデルの妥当性を示唆している。このモデルは ZrF_6 を構造単位とするもので、この構造単位が、主として頂点を、ときに稜を共有してガラスの骨格構造を形成している。稜共有の頻度は、Ba イオンの量と相関がある。すなわち、Ba 量が増加すると、稜共有も増加する傾向にある。このような骨格構造は、シリカ系ガラスの骨格が頂点共有のみからなっていることと対照的である。フッ化物系ガラスを構成している化学結合はイオン性が強いと考えられ、したがって、分子動力学による精度の高い構造シミュレーションが可能である。

同様の検討を $HfF_4 \cdot BaF_2$ についても行った。その結

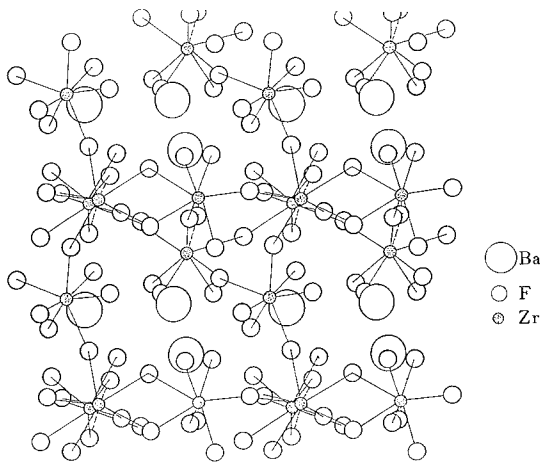


図1 分子動力学計算によって求めた $3ZrF_4 \cdot 2BaF_2$ ガラスの構造モデル

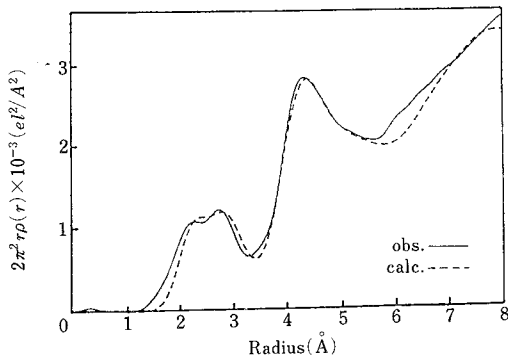


図2 図1に示した構造モデルから算出した動径分布曲線と実験で求めた動径分布曲線

果、ガラスの基本構造は Zr の場合とほぼ同様であることが判明した。そこで、やや荒い近似ではあるが、Zr 系と Hf 系のガラスが全く同一の構造をもつと仮定し、実験動径分布曲線に以下に示すような演算を行い、実測値からさらに詳細な構造情報が得られるかどうかの検討を行った¹²⁾。

すなわち、Hf (あるいは Zr, 以下 M と書く) の寄与を基準に、原子対を 3 種類に分類した。すなわち、① M-M 原子対、② M-Ba 原子対と M-F 原子対、③ M を含まない原子対、である。ガラス構造が同一であれば、③の動径分布曲線に対応する寄与 $A\sigma$ は、Hf 系のガラス、Zr 系のガラスについて等しい。次に $f = (\text{Hf の有効電子数}) / (\text{Zr の有効電子数})$ とすると、動径分布曲線への原子対から寄与 A について、次式が成立する。

$$\begin{aligned} A_{Zr-Zr} &= A_{Hf-Hf} / f^2 \\ A_{Zr-Ba} &= A_{Hf-Ba} / f \\ A_{Zr-F} &= A_{Hf-F} / f \end{aligned} \quad (1)$$

$A\sigma$ を構造モデルから算出し、実測の動径分布曲線から差し引くと、つぎのような連立一次方程式が成立する。

$$\begin{aligned} RDF_{Hf} - A\sigma &= A_{Hf-Hf} + A_{Hf-Ba} + A_{Hf-F} \\ RDF_{Zr} - A\sigma &= A_{Zr-Zr} + A_{Zr-Ba} + A_{Zr-F} \\ &= A_{Hf-Hf} / f^2 + (A_{Hf-Ba} + A_{Hf-F}) / f \end{aligned} \quad (1)$$

図3は $(A_{Hf-Ba} + A_{Hf-F})$ を消去して求めた Hf-Hf に関する動径分布である。(b) に実験曲線を (a) に分子動力学計算からもとめた動径分布曲線を示す。(b) は、得られた動径分布曲線をデコンポリューションすることに

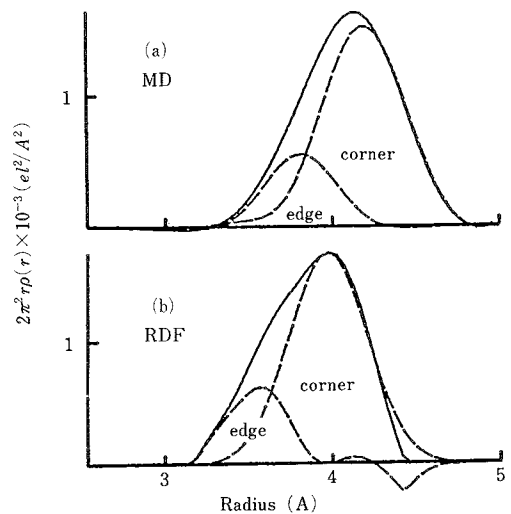


図3 $3HfF_4 \cdot 2BaF_2$ ガラスと $3ZrF_4 \cdot 2BaF_2$ ガラスに対する実験動径分布曲線から求めた Hf-Hf 原子対のみに関する動径分布。結合距離の短い稜共有の Hf-Hf と結合距離の長い頂点共有の Hf-Hf から構成されていることがわかる

よって、構造単位である HfF_8 が頂点を共有して結合しているものに分離することができることを示している。このようにして得た実測値は、稜共有をする割合が約 20% で、これは分子動力学の結果と良い一致を示した。

ガラスの構造単位を実験的に求めるには、ラマンスペクトルも有力であり実験データも多い。 HfF_4 系ガラスについても、Almeida ら¹³⁾ の報告では、 HfF_8 が構造単位であるとされている。われわれのガラス構造解析結果は、これに対して、 HfF_8 が構造単位である。 HfF_8 という構造単位では、ラマンスペクトルが再現できないのであろうか。そこで、分子動力学を応用して、ラマンスペクトルのシミュレーションも行った。すなわち、あるガラス構造を計算機中に再現したのち、一定温度で一定時間シミュレーションを継続させ、各原子の振動を記憶する。このデータからそれぞれの構造単位について、その分極率の時間変化を算出し、スペクトルに換算するという方法である。図 4 はこのようにしてもとめた HfF_8 多面体の対称伸縮振動の計算スペクトルを実測値と比較したものである。このように HfF_8 多面体によっても、スペクトルが良く再現されていることがわかり、われわれの得たガラス構造の妥当性を支持しているものと判断した。同時に、Almeida らのラマンスペクトルの帰属は誤りではないかと判定された。

3.2 シリケート系ガラスの構造

これまで当研究室において、通常の X 線動径分布解析法の精度を極限まで上げた方法論によって、多くのガラス構造を研究してきた¹⁴⁾。実用ガラスの基本組成である

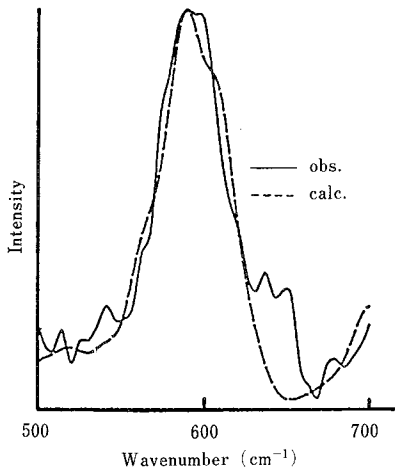


図 4 分子動力学法によって算出した $2\text{HfF}_4 \cdot \text{BaF}_2$ ガラス中の構造単位である HfF_8 の対称伸縮振動にもとづくラマンスペクトルと実測されたラマンスペクトルとの比較。良く一致しており、構造単位は HfF_8 であることを支持する

シリケート系のガラスについても、アルカリとの 2 成分系について、アルカリの種類を変化させたとき、ガラス構造がどのように変化するかを検討した。そのとき得られた結論と、分子動力学によって得られる結論とを比較することによって、それぞれの解析法からの情報の特徴や信頼性を評価するために、アルカリとしてナトリウム、セシウムの 2 種を選択しメタシリケート組成 ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) のガラスについて分子動力学シミュレーションを行った。

図 5 は得られたガラス構造図である。X 線動径分布解析においては、ガラスは SiO_4 四面体を基本構造単位とし、それが一次元鎖状に連結して骨格構造を形成し、鎖と鎖の間に生じた空間にアルカリイオンが存在した形となっており、また、鎖の形状、特に Si-O-Si の結合角はアルカリイオンのイオン半径によって決定されている、との結論を得ている。図 5 をみると、Si-O は 4 面体を構成しており、かつ大多数の SiO_4 四面体は互いに結合して、鎖を形成していることがわかり、X 線解析によって得られた結論を支持するものになっていた。図 6 には、構造モデルから得られた Si-O-Si 結合角の分布を示す。

(a) は Na 系のもので、結合角は 150~160 度に中心があるものかなり広く分布していることがわかる。一方、X 線解析によれば、平均結合角は約 140 度であると結論

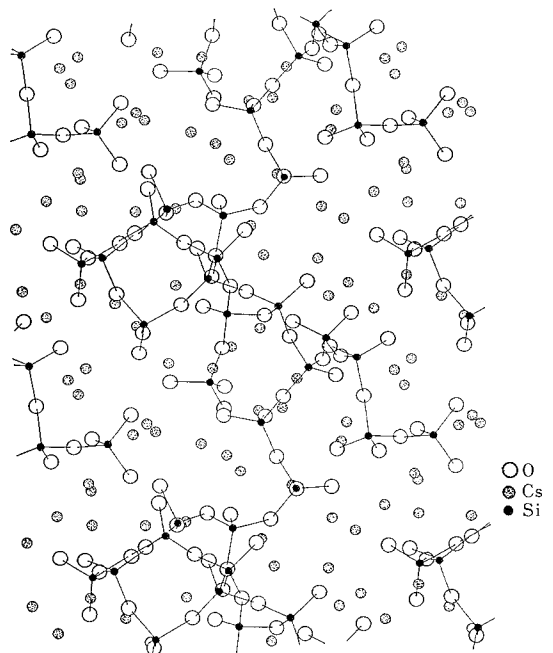


図 5 分子動力学によって求めた $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの構造モデル。 SiO_4 四面体が一次元鎖状に連結しており、鎖と鎖の間に Cs イオンが存在していることがわかる

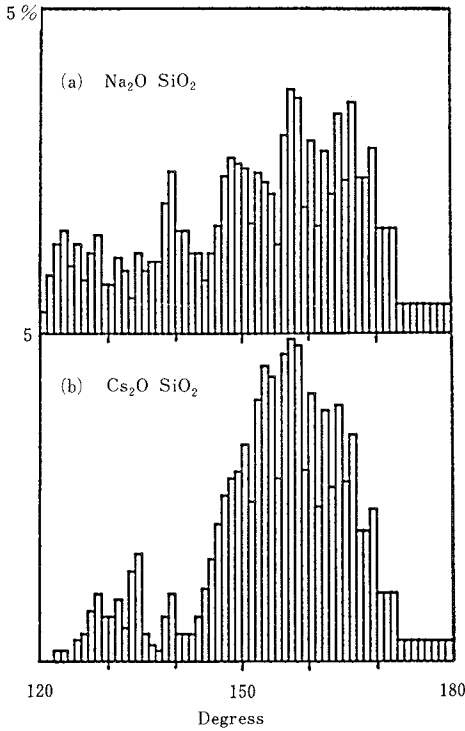


図 6 分子動力学によって得られた構造モデルから算出した Si-O-Si 結合角の分布

したものである。(b)はCs系のSi-O-Si結合角の分布である。約160度を中心値としてNa系の分布よりもシャープな分布を持っているが、X線解析によって得た結合角約170度とはやや異なった値であった。このように、分子動力学による計算値は実測値と厳密には一致しなかったが、実測値といっても複雑な解析を経た結果であり、また、分子動力学で使用したポテンシャルが結合角を考慮しない2体ポテンシャルであることから、この程度の一致でやむをえないものと判断した。

シリケート系のラマンスペクトルについても、かなり良く研究がなされている。SiO₄ 4面体の対称伸縮振動に帰属されているピークは、その4面体を構成している酸素4個のうちのいくつか为非架橋酸素であるかによってシフトすることが知られている。一方、先にも述べたように、分子動力学によってラマンスペクトルを計算することができる。そこで、シリケート系のガラス構造を算出すると同時に、非架橋酸素数の異なる4面体に着目して、その対称伸縮振動のラマンスペクトルを計算した。その結果を図7に示す。このように非架橋酸素数によるシフトが再現できた。

シリケート系のガラスは、約50%が共有結合性であるSi-O結合を含んでいるが、2体ポテンシャルを使用した分子動力学計算によっても、十分に構造・スペクトルな

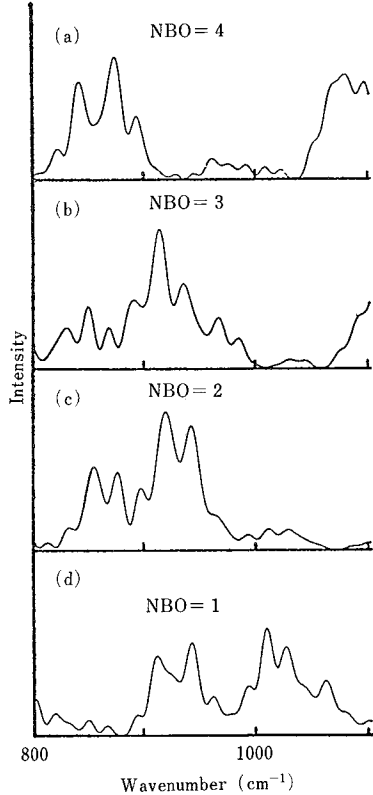


図 7 分子動力学によって算出された SiO₄ 4面体の対称伸縮振動に帰属されるラマンスペクトル 4面体がもっている非架橋酸素の数によって、ラマンピークがシフトするようすが再現されている

どを再現できることがわかった。

4. 3体ポテンシャル近似によるシミュレーション

4.1 3体ポテンシャルの導入とホウ酸系ガラスの構造のシミュレーション

3体ポテンシャルをいかなる形で導入するか、まず、第一の問題である。分子動力学計算において必要なことは、あるイオンに作用している力を計算できることである。そのためには、O-B-Oの最適な結合角を決め、その値からずれたときに、ある式にしたがって力を計算するといった方法が考えられるが、これを実行しようとする、計算式がなかなか複雑になり、かなり困難である。そこで、2体ポテンシャルでありながら、近似的に、3体ポテンシャルと同様の効果を持たせる方法も検討されている。O-O、B-Bに作用する2体ポテンシャルは、結合距離 r が増大すると減少する形状をもつものと考えられるが、平尾ら¹⁵⁾はちょうど結合距離に相当する r で極小となるようなポテンシャルを仮定し、ポロキソルリングを再現した。しかし、そのようなポテンシャル形状は物理

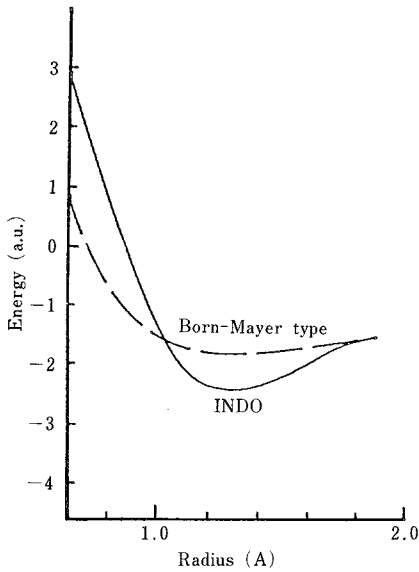


図 8 分子軌道法 (INDO 法) によって算出された B-O 原子対に関するポテンシャル. イオン結合を仮定した場合よりも, ポテンシャルの谷が深い

的な根拠を有するものではなかった.

そこで, 2つの新たな観点からポテンシャルを導入した. まず, 分子軌道法 (INDO 法) によって B-O 結合のポテンシャルの形状を算出した. 図 8 は, イオン結合性を仮定したボルン・メイヤー型のポテンシャルと, INDO 法によって算出したポテンシャルの形状の相違を示す. INDO 法のポテンシャル, すなわち, 共有結合性を考慮したものが, より急峻なポテンシャルとなっていることがわかる²⁾.

次に, 結合角依存性を持ったポテンシャルを導入した. まず, B-O-B, O-B-O からなる三角形を考える. その重心に仮想的なイオンを置く. このイオンは他のイオンと常に異電荷を持ち, したがって他のイオンが陽イオンでも陰イオンでも, 常に吸引型のポテンシャルを有するものと仮定する. ポテンシャル形状の詳細は, B 原子が酸素を 3 配位するか 4 配位するかによって変化させる. このような仮想イオンを導入することによって, 2 体ポテンシャルを使用しながらも, B-O-B, O-B-O 結合の結合エネルギーは角度依存性を持つことになる. そのようすを図 9 に示した. このポテンシャルは先に INDO 法によって算出した結果を 2 Å 以下に, ボルン・メイヤー型

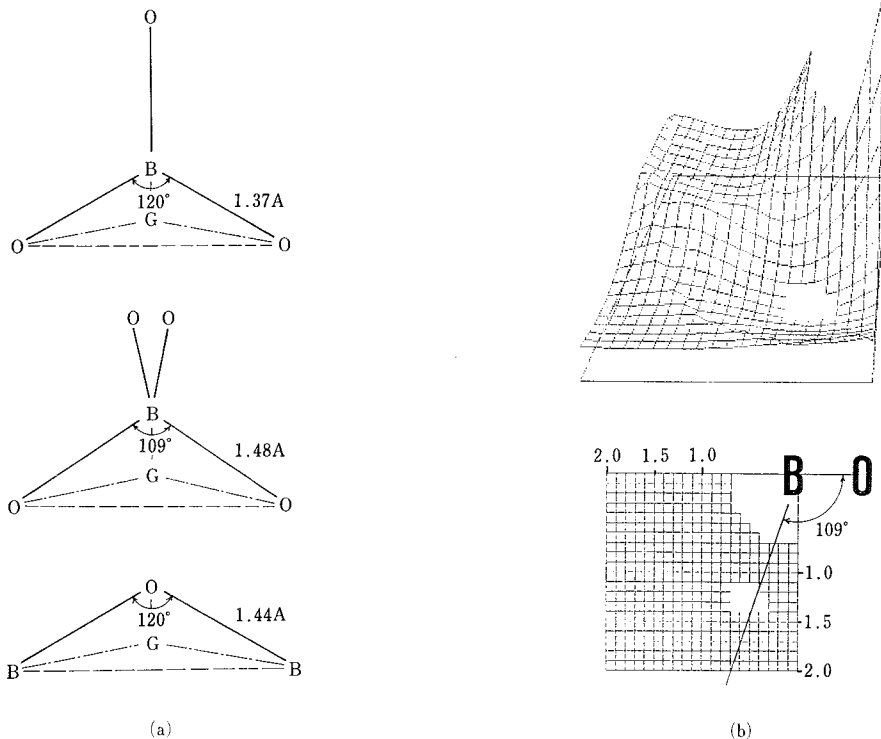


図 9 疑似3体ポテンシャルを実現するために仮想イオンGを導入の方法 (a), とそれによって算出された角度・原子間距離の両者に依存するポテンシャルの3次元表示 (b)

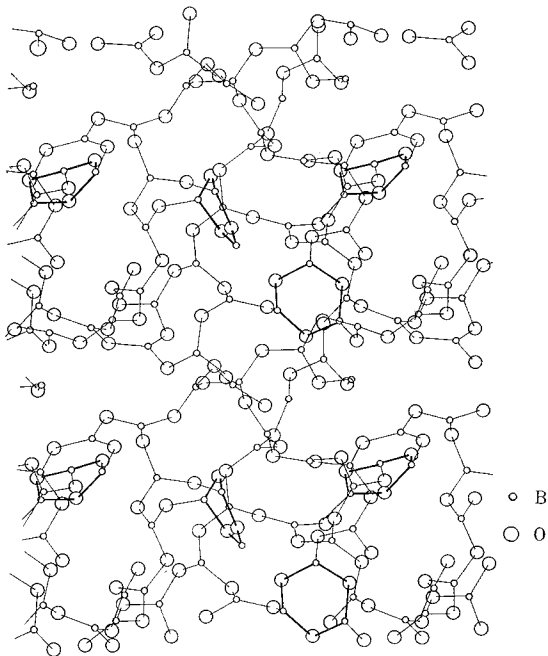


図10 疑似3体ポテンシャルによって算出された B_2O_3 ガラスの構造。B 原子3個を含むマクロアニオンであるボロキソリングが再現されている(太線で表示)

ポテンシャルを 2 \AA 以上で使用している。このようなポテンシャルを使用することによって、ホウ酸塩ガラス中でのボロキソリングを再現することができた。図 10 はそのような計算結果の例であり、図中に太く描いた部分がボロキソリングである。また、図 11 は、 $Na_2O-B_2O_3$ 系の計算結果である。この系では、NMR の解析によって、ダイボレートといったマクロアニオンの存在が知られているが、本計算によってもボロキソリングとともにダイボレートが再現されている。

このように、近似的な 3 体ポテンシャルを使用しても、これまで、スペクトロスコピーによって存在が確認されているマクロアニオンの再現が可能になった。

5. 分子動力学の応用とその限界

分子動力学計算は単にアモルファス構造のシミュレーションにとって有力なだけでなく、物性のシミュレーション手法としても検討に値する手法である。その計算の原理から、原子を球として取り扱っているので、電子物性など原子の内部構造に関係する事象を表現することはできないが、表 1 に示すような、各種の物性が算出可能である¹⁶⁾。しかし、先にも述べたように、計算時間からの制約によって、イオンの移動の平均的な物性値である拡散係数、イオン伝導度などを正確に推定するのはかなり困難である。現在のスーパーコンピュータよりもさら

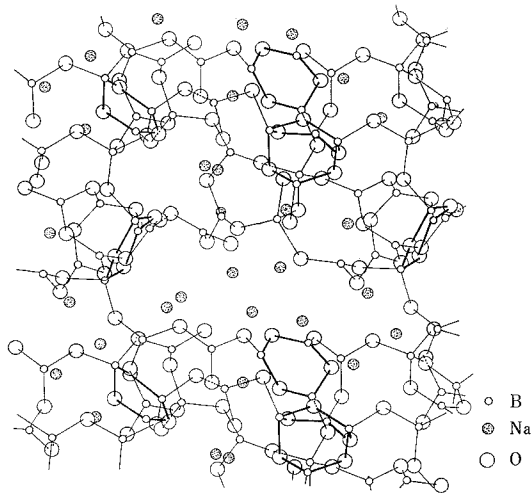


図11 疑似3体ポテンシャルによって算出された $Na_2O-B_2O_3$ ガラスの構造。B 原子を4個含むマクロアニオンであるダイボレートグループが再現されている

表1 分子動力学で算出できる各種物性¹⁶⁾

[I]	構造的物性
1)	二体分布関数
2)	構造因子
[II]	熱力学的性質
1)	状態方程式
2)	熱膨張率
3)	エンタルピー
4)	定圧比熱
5)	定容比熱
6)	体積圧縮率
[III]	動力的性質
1)	速度自己相関関数
2)	振動スペクトル
[IV]	輸送現象的性質
1)	拡散係数
2)	粘性
[V]	微視的構造情報
1)	ボロノイ多面体の体積分布
2)	ボロノイ多面体の形状パラメーター

に高速の計算機の出現が待たれる。

以上のように、分子動力学はアモルファス構造における微構造のシミュレーションに対してはなかなか有力な手法であり、材料設計の基礎的な手段になるであろう。分子動力学以外では、モンテカルロ法によっても同様の計算が可能である。

原子レベル以下の微構造については、分子軌道法計算が有力である。これによって、電子が関与する物性の説明が可能になりつつある。しかし材料設計という立場からのアプローチははまだ不十分である。

(1986年5月9日受理)

参 考 文 献

- 1) R.J.Bell,R.Dean, Nature, **212**, 354 (1966)
- 2) 青木能理顕, 鈴木謙治, 長谷川洋, 安井至, 窯業協会誌, **93**, 1327 (1985)
- 3) L.V.Woodcock, "Advances in Molten Salt Chemistry", Plenum, NY (1975)
- 4) T.F.Soules, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 145 (1981)
- 5) H. Inoue, I. Yasui, submitted to Phys. Chem. Glasses
- 6) T.F.Soules, J. Chem. Phys., **73**, 4032 (1980)
- 7) H. Inoue, I. Yasui, submitted to Phys. Chem. Glasses
- 8) Y. Kawamoto, T. Horisaka, J. Non-Cryst. Solids, **56**, 39 (1983)
- 9) R.M.Almeida, J.D.Machenzie, J.Chem.Phys., **74**, 5954 (1981)
- 10) I. Yasui, H. Inoue, J. Non-Cryst. Solids, **71**, 39, (1985)
- 11) H. Inoue, H. Hasegawa, I. Yasui, Phys. Chem. Glasses, **26**, 74 (1985)
- 12) 井上博之, 安井至, 窯業基礎討論会予稿集
- 13) R.M.Almeida, J.D.Mackenzie, J.Chem.Phys., **78**, 6502 (1983)
- 14) I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses, **24**, 65 (1983)
M. Imaoka, H. Hasegawa, I. Yasui, Phys. Chem. Glasses, **24**, 72 (1983)
安井至, 長谷川洋, 今岡稔, 窯業会誌, **87**, 242 (1979)
長谷川洋, 安達邦彦, 安井至, 今岡稔, 窯業協会誌, **88**, 271 (1980) など
- 15) K. Hirao, N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., in press
- 16) M. Kimura, F. Yonezawa, "Topological Disorder in Condensed Matter", Springer-Verlag, Berlin, (1983)

