

ガラスの局所構造及び
その物性の発現に関する分子動力学研究

松本 広重

①

ガラスの局所構造及び
その物性の発現に関する分子動力学研究

工学系研究科 応用化学専攻

37178 松本 広重

指導教官 安井 至 教授

1. 緒言	
1.1 はじめに	1
1.2 混合アルカリ効果	3
1.3 テルライトガラス	18
1.4 目的	20
2. 分子動力学法の理論	
2.1 分子動力学法	23
2.2 ポテンシャルとフォース	24
2.3 Verlet のアルゴリズム	26
2.4 周期的境界条件	27
2.5 Ewald の方法	28
2.6 温度と内部エネルギー圧力	31
3. 二体ポテンシャルを用いた MD シミュレーション	
3.1 はじめに	33
3.2 シミュレーション	
3.2.1 ガラス組成	36
3.2.2 ポテンシャル、パラメータの決定	37
3.2.3 アンサンブル、粒子数、初期条件	41
3.2.4 ガラスのモル体積 — セルサイズの決定	42
3.2.5 部分動径分布関数	45
3.2.6 ガラスの内部エネルギー	46
3.3 結果	
3.3.1 ガラス構造	46
3.3.2 非架橋酸素とアルカリイオンの配置	55
3.3.3 ガラスの局所構造	66
3.3.4 ガラスの内部エネルギー	72
3.4 考察	
3.4.1 アルカリ-酸素距離の変化	77
3.4.2 負の混合内部エネルギー	81
3.4.3 負の混合内部エネルギーの起源	82
3.4.4 R-O-R'直線コンフィギュレーションの計算	85
3.5 まとめ	91

4.	中性子回折	
4.1	中性子回折の理論	
4.1.1	中性子回折法と X 線回折法	93
4.1.2	パルス中性子を用いた中性子回折	95
4.1.3	動径分布関数の算出	99
4.1.4	中性子回折の安全性	101
4.2	測定方法、解析	
4.2.1	ガラス組成と調製	103
4.2.2	測定	104
4.2.3	解析条件	104
4.3	結果	
4.3.1	S(Q)	106
4.3.2	RDF	106
4.4	考察	
4.4.1	これまでの報告	111
4.4.2	Li-R シリケートガラスにおける Li-O の R 依存性	113
4.5	まとめ	116
5.	電子分極を考慮した MD	
5.1	緒言	118
5.2	電子分極と MD	
5.2.1	電気双極子と電子分極エネルギー	119
5.2.2	電子分極のポテンシャル化とフォースの導出	121
5.2.3	既報の MD における電子分極の取り扱い	123
5.3	シミュレーション	
5.3.1	電子分極率、二体ポテンシャルのパラメータ	125
5.3.2	ガラス組成	127
5.3.3	アンサンブル、条件	127
5.4	結果	
5.4.1	エネルギーの保存	128
5.4.2	ガラス構造	130
5.4.3	各エネルギーの組成依存性	127

5.5 考察	
5.5.1 各元素の電子分極	133
5.5.2 単一・混合アルカリガラスの電子分極エネルギー	136
5.5.3 加成性からのずれの起源	136
5.5.4 R-O-R直線コンフィギュレーションの最適化	138
5.6 まとめ	139
5.7 混合アルカリ効果に対する考察	142
6. 三体ポテンシャルを用いたテルライトガラスの構造解析	
6.1 緒言	145
6.2 計算・実験	
6.2.1 ガラス組成	146
6.2.2 中性子回折	147
6.2.3 MDシミュレーション	147
6.3 結果	
6.3.1 中性子回折、RDFの比較	151
6.3.2 Te-OおよびZn-Oの積算配位数	155
6.4 考察	158
6.5 まとめ	162
7. 総括	
7.1 混合アルカリガラスの構造とエネルギー的性質	164
7.2 三体ポテンシャルを用いたテルライトガラスの構造解析	167
8. 謝辞	169

本研究の発表状況

H. Matsumoto and I. Yasui, "Molecular dynamics study on the ionic diffusion phenomena in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ glasses" Proc. CAMSE'92 - Computer Aided Innovation of New Materials II, p.1553, (1993)

H. Matsumoto, Y. Shigesato and I. Yasui, "Molecular dynamics study on structure and energetic property of single and mixed alkali glasses", accepted for publication in Phys. Chem. Glasses (1996)

H. Matsumoto, T. Mabuchi, Y. Shigesato and I. Yasui, "Structure analysis of $\text{ZnO} - \text{TeO}_2$ glasses by means of neutron diffraction and molecular dynamics", accepted for publication in Jpn. J. Appl. Phys (1996)

H. Matsumoto and I. Yasui, "Structure and ionic property of mixed alkali silicate glasses by means of molecular dynamics and neutron diffraction", Proc. the 17th ICG (1995)

I. Yasui, H. Matsumoto and T. Mabuchi, "Structure study of tellurite glasses by means of neutron diffraction and molecular dynamics simulation", Proc. the 17th ICG (1995)

H. Matsumoto Y. Shigesato and I. Yasui, "Electronic Polarization in Mixed Alkali Glasses : A Molecular Dynamics Study" accepted for publication in Jpn. J. Appl. Phys. (1996)

1. 緒言

1.1 はじめに

ガラスは歴史的に古くから用いられ、また、現在の一般生活においても非常に良く利用されている材料の一つである。ガラスはこれまで透明固体材料としてその価値を認められてきた。現在、ガラスが様々な要求に応じられる材料としてその応用の範囲を広げていく中で、ガラスに求められる物性は非常に厳しくなっている。それらの要求物性を絨毯爆撃的な組成探索によって実現していくことはかなり困難であり、何らかの方法を用いてガラスの物性をその組成から理解できることは非常に有用である。ガラスの物性を支配する一番大きな要因はその構造であろう。すなわち、熱力学的にはなく実用的な観点から見た時に、ガラスの組成が決まり、その構造が決まればそのガラスに発現する物性というものが見えてくるのではなからうか。

このガラスの構造というものは記述、理解することがなかなか困難である。ガラスは三次元的な周期性を持たないという意味で非晶質に分類され、結晶材料と区別される。周期性を持つ結晶の構造は、固溶や欠陥、粒界などを考えないことにすれば、三次元の周期性と単位胞中の原子の構成を知ることにより記述され、また、そのような情報が X 線や中性子、電子線の回折実験によって、少なくとも単結晶においては確実に求められる。これに対してガラスの構造は、その構造をどこまでも明確に記述する方法を持たない。すなわち、ガラスの回折を測定すると、結晶の時のような回折パターンは観測されず、ハローパターンが見られる。三次元的な周期性はない。しかし、ガラスはその原子配置において完全にランダムなわけではなく、このようなガラスの回折パターンはガラスの構造の情報を含んでいる。これをフーリエ変換することによって動径に対する分布が得られる。これは動径分布関数と呼ばれる。ガラスの動径分布関数が動径の小さい領域においてガラス中の原子の数密度から予想される単調で滑らかな曲線にならないことは、ガラスが短距離秩序を持っていることを示している。動径の大きな領域においてほとんど相関を持たない単調な曲線になるこ

とは、ガラスが長距離のオーダーを持たないことを意味している。ガラスの構造を知る上で、回折法はいちばん強力な方法であると考えられるが、ガラスの回折の測定によって得られるのはこの動径分布関数のみであり、それは動径に対する二体相関の分布を与えるのみである。これ以上の情報は、例えば回折法によってある程度構造の推定されるガラスにおいて、分光法、NMR、ESCA などによりその局所構造を予測することができるわけであるが、依然としてガラスの構造を明確に規定することはできない。つまりガラスの構造においては、結晶の場合と異なり、その原子の配置を座標として得ることはできない。

このようなガラスの構造における不満をある程度解消することができたのが一連のコンピュータシミュレーションによるガラス構造モデルの作成である。このような方法によって、回折法からの情報を満たし得るガラスの構造のモデルを視覚的に見ることができた。また、物理的に意味のあるポテンシャルを用いることによってその様なガラス構造をとることをある程度まで理解することができた。ガラスの構造モデリングの方法として一番多く用いられたのは分子動力学法であり、それは原子間の相互作用としてかなり単純なポテンシャルを用いたために、数百粒子から現在一万粒子を越えるまでのシミュレーションが可能となった。このように粒子系を大きく取れることは統計的に意味のあることであるし、シミュレーションの信頼性を増すことができる。さらに、希ガスや熔融塩のシミュレーションにおいて、分子動力学法は、静的な構造だけでなく様々な熱力学的物性を再現することが明らかとなった。ガラスの分子動力学シミュレーションにおいても、振動解析による分光データの再現や、体積-圧力の算出による熱膨張率の評価などが試みられている。もちろん、先に述べたように分子動力学法では二体・三体程度のポテンシャルが多く用いられ、その限りにおいてこの方法がかなり荒い種類の近似であることは否定できない。しかしながら、MD をガラスの構造モデリングのみに用いることはもったいないと感じられるし、それ以上の情報が定性的にでも理解されることがあれば分子動力学法のガラスへの応用として歓迎されるべきことであろう。本研究では、この分子動力学法を用いてガラスの構造モデルを構築するとともに、ガラスの

局所構造や、構造によりガラスの物性どのように影響されるかといった問題に MD 法を用いることを試みた。以降に、対象としたガラスの具体的な性質、研究の動機などを含めて述べる。

1.2 混合アルカリ効果

いわゆるガラスは、普通絶縁体である。ここで言うガラスは、ガラス窓やコップに使われているような材料であり、けい素やホウ素、リンなどのガラスネットワークを形成する元素の酸化物と、ガラス形成に必要な第二の成分、ネットワークモディファイアと呼ばれる元素の酸化物からなる非晶質材料である。少なくとも上記の構成からなるガラスは、電子伝導性を持たない。また、電池と豆電球をガラスでつないでも、豆電球が光ることは事実上ない。しかし、もつとごくわずかな電気伝導性という観点からガラスを見ると、ネットワークモディファイアとして加えられるアルカリやアルカリ土類のイオンはわずかに移動度を持つ。すなわち、電気伝導の担体となり得るのである。特に一価の陽イオンは比較的大きなイオン伝導性をもつ。アルカリイオンのほかに Tl^+ や Ag^+ などがこれに該当する。

ここで、ガラス中のアルカリイオンのイオン伝導による電気伝導度を考える。電気伝導度 σ は、

$$\sigma = nZe u \quad (1.1)$$

と表すことができる。ここで、 n は単位体積当たりのアルカリイオンの数、 Ze はアルカリイオンの一個辺りの電気量、 u がアルカリイオンの移動度である。したがって、ガラス中のアルカリイオンの濃度が等しければ、電気伝導度はアルカリイオンの移動度に比例する。

このアルカリイオンの電気伝導は、アルカリイオンの共存によって劇的に変化する。この現象はおそらく、1957年 Mazurin らによって報告されたのが最初である⁽¹⁾。Mazurin らが報告したナトリウム-カリウムシリケート系の報告を図 1.1 に示す。縦軸は電気伝導度の逆数である抵抗率の対数で示してある。150°C

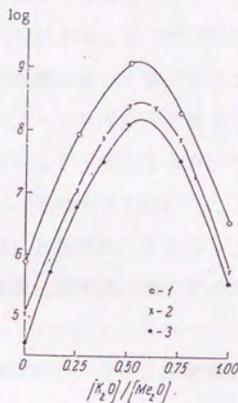
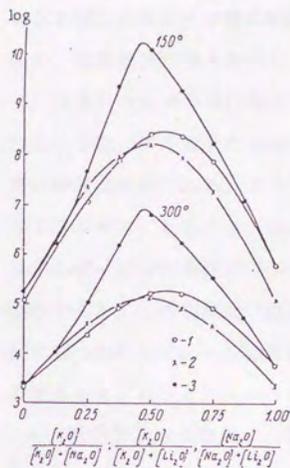


Fig. 7. Effect of replacing one kind of alkali oxide with another kind on the electrical conductivity of $\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass: 1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; 2) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; 3) $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

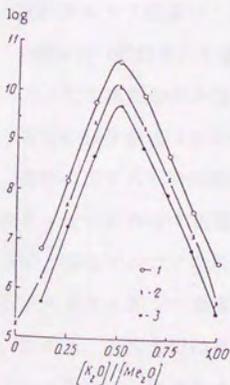


Fig. 9. Neutralization effect in $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass at 150°C : 1) 27 mole % Me_2O ; 2) 33.3 mole % Me_2O ; 3) 40 mole % Me_2O .

図 1.1 種々の混合アルカリシリケートガラスにおける電気抵抗率のアルカリモル比依存性⁽¹⁾

O. V. Mazurin による。(a), general, (b) Li-K シリケート, (c) Na-K シリケートのもの。ガラスの組成条件はキャプションをそのままのせた。

の条件で、アルカリの総モル数が 27.0~40.0mol% の 3 組成の系で測定したものであるが、おおよそ中間の組成すなわちナトリウムとカリウムを 1:1 に含む組成で、電気抵抗は極大を示している。両端の組成すなわちナトリウムガラスあるいはカリウムガラスにおける電気抵抗との比はおおよそ $10^3\sim 10^4$ に達する。このように、アルカリの共存によって電気伝導度が著しく減少することは、非常に特異な現象である。ガラス中には、単一アルカリガラスであろうと混合アルカリガラスであろうと、ほぼ同じ濃度のアルカリイオンを含み、それにもかかわらずイオン伝導性がアルカリの混合によって減少するという事は非常に奇妙である。この現象は「混合アルカリ効果」と呼ばれ、その後多くの研究を経て幾つかのレビューが出された⁽²⁻⁴⁾。電気伝導に関する「混合アルカリ効果」の要点をまとめると、

- 混合アルカリ効果は、アルカリの種類にかかわらず、二種類のアルカリの共存によって起こる。
- 電気伝導度が極小になるのは、必ずしも二種類のアルカリの比がほぼ 1:1 の組成であるとは限らない。しかし、両端の単一アルカリの組成における値よりはいつでも小さくなる。
- 混合アルカリ効果は、温度が低いほど大きい。室温において電気伝導度の減少は 10^5 程度にも達する。

このような二種類のアルカリイオンの共存による、電気伝導度（イオン伝導度）の著しい減少を式 1.1 から考えてみる。アルカリイオンの電荷は 1 価であるし、実際のガラス中で周囲の酸素との間に電荷のやり取りがあったとしても、アルカリイオンに存在する電気量がオーダーで変化することは考えにくい。したがって、混合アルカリ効果は、式 1.1 中の n か u 、すなわち、伝導の担体となりうるアルカリイオンの濃度かアルカリイオンの移動度の変化によると考えられる。ただし、この表現は言葉の問題を含んでおり、普通アルカリイオンの移動度という場合に、動きやすいアルカリイオンに対する移動度という考え方はしない。アルカリイオンの総流束をアルカリの数密度で割り付けるのが一般的な考え方である。そのような慣習に従えば、混合アルカリ効果は、アルカリイ

オンの移動度の低下によると表現することができる。要約すると、アルカリガラスの電気伝導度は、第二アルカリ種の存在によって劇的に減少する。伝導の担体となるアルカリイオンの濃度はほとんど変化しないわけであるから、それはアルカリイオンの移動度の劇的な減少によることになる。このアルカリイオンの移動度の異常な減少という不可思議な現象が混合アルカリ効果である。

さて、このようにして混合アルカリ効果ははじめは、電気伝導に対する特異な現象として捉えられた。しかし、混合アルカリガラスの様々な物性に関して、異種アルカリの組成依存性を測ってみた結果は、次のようにまとめられた。Day がまとめた様々な物性における加成性からのずれの度合を表 1.1 に示す。この表を見て判るように、混合アルカリ効果が顕著に現れるのは、電気伝導度、アルカリイオンの相互拡散、誘電損失、粘性、化学耐久性といった物性においてである。言い換えると、アルカリイオンの運動に基づく物性において顕著に現れるのである。逆に、密度や屈折率といった物性においては、ガラスの化学組成に対して良く加成性が成り立つ。ガラスでは一般に、その諸物性に対して加成性が成り立つと古くから言われてきた。各種の酸化物について化学組成に対するファクターが求められ、密度などの物性においてはそのファクターの組成和から計算することが可能なほどである。この事は混合アルカリ効果の特異性が強調される一つの原因である。すなわち、多くの物性がガラスの組成に対する加成性に乗るのに対して、混合アルカリガラスにおけるアルカリイオンの運動に起因する物性は加成性からまったく外れた変化を示すということである。

以上のように、「混合アルカリ効果」を一般的に捉えられたところで、アルカリイオンの拡散、および電気伝導の二つの物性を取り上げて、もう少し掘り下げてみたい。

図 1.2 に McVay と Day によって報告された Na-Rb 系のトリシリケートガラスにおける、Na、および Rb イオンの自己拡散係数のデータを示す⁽⁹⁾。この測定は放射性的の同位体 ^{22}Na および ^{86}Rb をトレーサーとして用いてその拡散係数を計測したものである。彼らの報告は混合アルカリガラス中のアルカリイオンの自己拡散係数の典型的な変化を表している。電気抵抗率の場合は Mazurin らの報

表 1.1 各物性に現れる混合アルカリ効果のまとめ
D. E. Day による⁽²⁾。レファレンスは文献(2)のもの。

Property	Deviation from linearity (additivity) with addition of second alkali	References
physical		
density	small, $\approx \pm 10\%$	[1-11]
refractive index	small, $\approx \pm 10\%$	[1,6,8-10]
molar volume	slight, $< \pm 5\%$	[1,2,4-6,10,12]
hardness	small, $\approx \pm 10\%$	[13,14]
thermal expansion	small, $< \pm 10\%$, usually positive dev.	[1,7,10,15-17]
chemical durability	moderately higher, alkali extraction lowered 4-6 times	[18-21]
thermal conductivity	no reported data	
mechanical		
strength	no reported data	
static fatigue	no reported data	
elastic modulus	small, $\approx \pm 20\%$; deviation temperature dependent	[13,15,22,23]
compressibility	no reported data	
internal friction	major, large new peaks	[4,8,22,24-29]
electrical		
conductivity	major, negative deviation, lower by factor 10^{2-6}	[2,6,7,16,30-44]
loss	major, negative deviation, lower by factor 10^{1-3}	[4,5,7,9,28,32,37,40,45]
dielectric constant	small ($\approx 25\%$) to moderate ($\approx 50\%$) usually negative deviation, but temp. and freq. dependent	[9,45]
mass transport		
alkali diffusion coeff.	major, lower by factor 10^{2-4}	[7,11,34,35,46-56]
viscosity	major, negative temperature dependent deviation, lower by factor 10^{1-2}	[1,7,11,33,37,57-61]
gas permeability	small, $< 10\%$ negative deviation	[62]

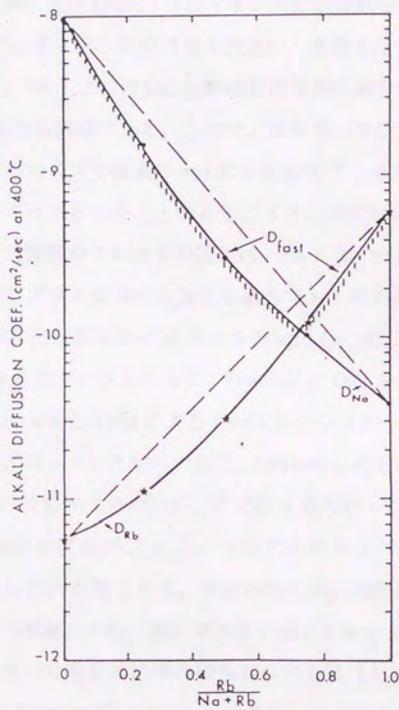


図 1.2 $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ガラス中、400°Cにおける Na および Rb イオンの自己拡散係数のアルカリ比依存性⁽⁵⁾

McVay と Day による。

告による図 1.1 に示すように、二種類のアルカリの比に対して極大が得られるのに対して、混合アルカリガラス中の異種アルカリイオン種の各々はアルカリ比に対して単調な変化を示す。Na イオンの拡散係数を考えると、それは Na が 100%の単一アルカリガラス中で最も大きい。共存する Rb イオンの割合が増加するにつれて、Na イオンの自己拡散係数は単調に減少する。極大は持たない。Rb イオンのものも同様である。ここで、注目すべきことのもう一つは、共存するアルカリ種のサイズや質量の大小にかかわらず、共存の効果はアルカリの拡散係数を減少させるということである。イオン半径においても、イオンの質量においても、二種類のアルカリの関係は、 $Na < Rb$ である。しかしながら、Na の単一アルカリガラスに Rb を加える場合でも、その逆でもオリジナルのアルカリイオンの自己拡散係数は減少するのである。図 1.3 は、図 1.2 に示した McVay と Day らのデータとともに、Fleming と Day らによる Na-K 系トリシリケートと⁽⁶⁾、Hayami と Terai による Na-Cs 系のシリケート⁽⁷⁾における自己拡散係数のデータをプロットしたものである。Hayami らのものはペンタシリケートであるため単純な比較ができないが、この図を見て判ることは、Na イオンの自己拡散係数の減少の度合いが、もう一つのアルカリとのイオン半径や質量の差（比）に依存している点である。すなわち、 D_{Na} の減少は、二種類のアルカリのイオン半径（質量）の比（差）が大きいほど大きいことが特徴である。

電気伝導あるいは電気抵抗率の報告の一つを図 1.1 に示したが、もう一つ有名な Hakim と Uhlmann による Cs と他のアルカリによる混合アルカリガラスの抵抗率の変化を図 1.4 に示す。4 つのグラフにおいて、それぞれ左端が Cs 以外のアルカリの単一アルカリガラスにおける電気抵抗である。見て判るように、単一アルカリガラスにおける抵抗率の序列は、 $Li < Na < K < Rb (< Cs)$ となっている。すなわち、サイズあるいは質量の大きいものほど電気伝導度は小さいのである。ところが、Cs との混合アルカリにおける抵抗率の極大の値を見るとこの序列は逆転している。すなわち、4 つのグラフは左からサイズあるいは質量の大きい順に並んでおり、単一アルカリガラスにおける電気伝導度からは Li-Cs の系で最も小さな抵抗率が得られると予想されるが、Li-Cs の抵抗率は最も

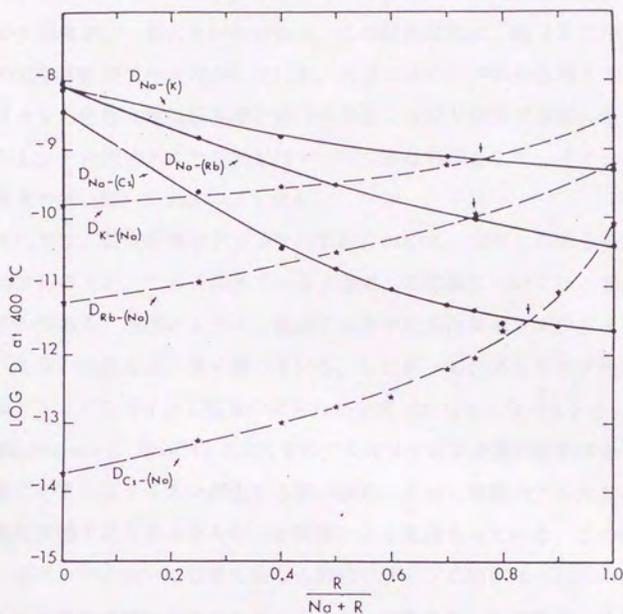


図 1.3 種々の混合アルカリシリケートガラスにおける
各アルカリイオンの自己拡散係数⁽²⁾

Day が三つの報告をまとめたもの。Na-K : Fleming と Day による⁽⁶⁾、 $(1-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 、Na-Rb : 図 1.2 に同じ⁽⁵⁾、Na-Cs : $(1-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ 、Hayami と Terai による⁽⁷⁾。温度はすべて 400°C 。

大きい。すなわち、Li-Cs 系のガラスで電気抵抗の変化、言い換えれば混合アルカリ効果が、一番大きいのである。この傾向は先に、図 1.3 で示したアルカリの拡散係数の変化と符合している。両者のメカニズムから考えても、アルカリイオンの拡散と電気伝導度における混合アルカリ効果は同根のものであるだろうし、その混合アルカリ効果は一つの大きな特徴として、イオン半径あるいは質量の差（比）が大きいほど大きい。

それでは、電気伝導やアルカリの拡散において、なぜこのような変化が生じるのであろうか。この「混合アルカリ効果」の起源については、多くの理論とモデルがある。上述のように、混合アルカリ効果は異種アルカリイオンのサイズ、あるいは質量比に深く関わっている。したがって、多くのモデルは大別して異種アルカリのサイズと質量のどちらかを扱ったものとなっている。

Hendrickson と Bray⁽⁸⁾はガラス中のアルカリイオンを調和振動子として扱い、振動するアルカリイオンが生じる場の振動によって周囲のアルカリに誘起される電気双極子によるエネルギーを計算により見積もっている。この理論によれば、ガラス中において質量の異なる隣接カチオンの間にはそれらの相互作用によって新たにイオン分極によるエネルギーが生じる。その結果、全体の活性化エネルギーが増加する事によって、電気伝導度の低下が生じるとしている。しかし、 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ では、混合同位体効果は現われないという報告があり、これをそのまま適用する事は困難と考えられている。

Stevens⁽⁹⁾らはカチオンが置換するサイトによって、カチオンの移動度（活性化エネルギー）が異なるとする説を提案した。例えばリチウムとカリウムの混合アルカリガラスにおいては、Li を K で置換する場合、最も動き易い（電気伝導に寄与の大きい）Li が置換される。その結果、アルカリの混合にともなって、エネルギー的に安定化し、拡散係数が低下する。しかしこの説に対しては、K で置換するにしたがって、モル体積は増加し、K が安定化するという事に対してうまく説明が出来ない。

Ingram はアルカリイオンのペアー（ダイマー）を考えている⁽⁴⁾。すなわち、Li を置換した K は Li とカチオン対を作って安定化するとしている。しかし、

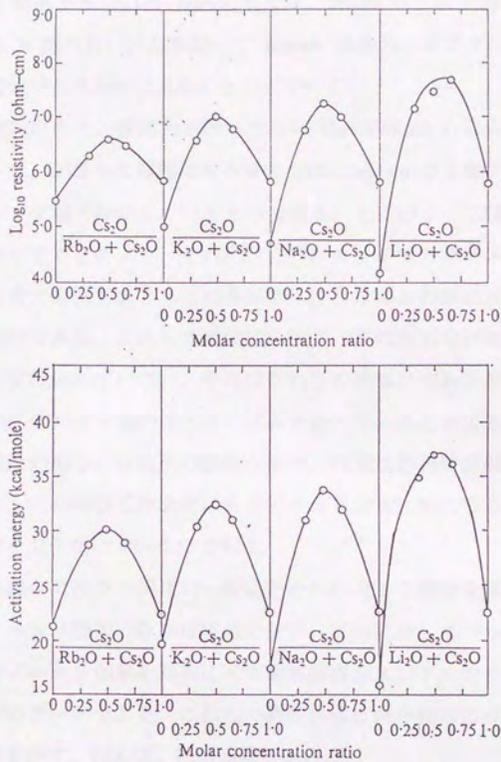


図 1.4 Cs-R 系シリケートにおける
抵抗率の変化と活性化エネルギー

Hakim と Uhlman による⁽⁸⁾。 $(15-x)Cs_2O \cdot xR_2O \cdot 85SiO_2$ ガラス (R = Li, Na, K, Rb)。
温度は 350°C。

混合アルカリ効果が現われる Na/Cs 系では、Na/Cs のイオン対は観測されなかった（散乱 X 線分析）。したがって Ingram 自身も、カチオン対モデルは全ての場合に適用できるわけではないと述べている。

これらの理論の中で、説得力を持ったのは Hendrickson らによる電気双極子モデルであった。かれらの理屈はある意味では、Ingram の異種アルカリイオンによるペアリング説と類似しているものである。とにかく、二種類のアルカリイオンが共存することにより、それぞれのアルカリイオン種がエネルギー的に安定化すると考えられており、この事がアルカリイオンの移動度を低下させているというわけである。これらの理論は、つじつまのあわない部分を持ちながらも未だに否定はされていない。それはこれらの理論が何れもガラス中のアルカリイオンの拡散の原子論的なメカニズムを扱っていることにある。このようなガラスの局所的あるいは局所的動的な構造、性質は詳細に理解されているとは言いがたく、この事はこれまでに混合アルカリ効果に対して立てられた理論を否定も肯定もできないのである。

さて、以上混合アルカリ効果の一般論とそれに対する理論を述べたが、依然として混合アルカリ効果の起源は明確でない。これに対して一つのヒントとなるのは、混合アルカリ効果を顕著に示す電気伝導およびアルカリの拡散における温度依存性のデータである。これらの物性の温度依存性はほぼアレニウス型の温度依存性を示す。例えば、拡散係数であれば、

$$D(T) = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (1.2)$$

のように表される。ここで ΔE が活性化エネルギーである。D を σ に入れ替えれば同様に電気伝導度の活性化エネルギーを求めることもできる。このようにして、求めた Fleming⁽⁶⁾らによるものおよび Terai⁽¹⁰⁾らの活性化エネルギーのデータを図 1.5 に示す。彼らの活性化エネルギーのデータによって明らかなのは、混合アルカリガラス中のアルカリイオンの自己拡散の活性化エネルギーのアルカリの組成比への依存性が、活性化エネルギーの変化によって生じてい

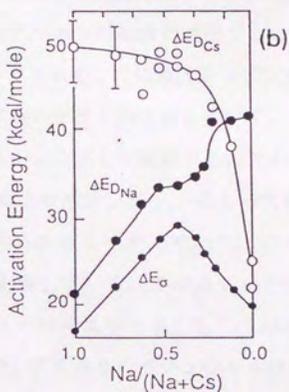
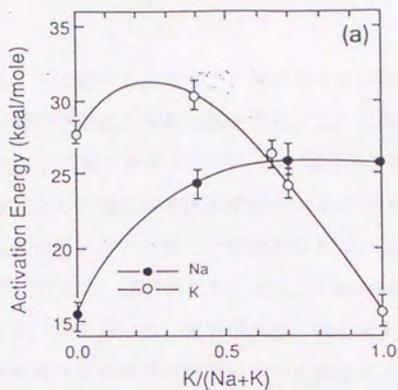


図 1.5 アルカリの自己拡散および電気伝導度における
活性化エネルギーのアルカリ比依存性

(a) $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, Fleming と Day による(6) ; (b) Na-Cs : $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$, Terai による⁽¹⁰⁾

るということである。上に述べたように、アルカリイオンの自己拡散係数は、異種アルカリイオン種の存在量とともに減少する。これに対応するように拡散の活性化エネルギーは、異種アルカリ量とともに増大するのである。Terai のデータでは自己拡散とともに電気伝導度の活性化エネルギーを算出しており、拡散と同様に電気伝導のデータに一致した傾向を示している。これらの事は定性的にそうであるだけでなく、定量的にもいえる。Tomozawa は上の活性化エネルギーのデータと式 1.2 を用いて、電気伝導度の変化を計算によって再現した⁽¹¹⁾。つまり、電気伝導やアルカリの拡散における混合アルカリ効果は、活性化エネルギーの増大によって定量的に説明できる、言い換えれば活性化エネルギーの増大が、混合アルカリ効果の要因であると考えられるわけである。

この活性化エネルギーはアルカリの拡散の過程でどのようなエネルギーに相当するのであろうか。アルカリイオンの拡散はホッピングの機構によっている。ガラス中にはアルカリイオンのサイトが存在していて、そのサイト間をアルカリイオンが短時間のうちにジャンプして拡散するのである。アルカリイオンの拡散の過程を縦軸にアルカリのポテンシャルにとって模式的に表したのが図 1.6 である。左側の黒丸がアルカリイオンであり、ポテンシャルの谷（黒実線）がアルカリのサイトを表している。アルカリが十分な運動エネルギーを持って、右側のサイト（ノーマルなサイト、もしくはインタースティシヤル）にジャンプする過程で、アルカリのポテンシャルはいったん上昇する。この過程においてアルカリのポテンシャルの極大と極小の差が活性化エネルギーに相当すると考えられる。したがって、混合アルカリガラス中において、アルカリの拡散の活性化エネルギーが増加するのは、単純に考えて、ポテンシャル曲線の極大が上方へシフトするか、普段アルカリイオンが局在しているサイトのポテンシャルが下方に動くかのどちらか（又は両方）であろう。

Tomozawa は、このようなアルカリのホッピングの過程でのアルカリのポテンシャルの変化から混合アルカリ効果を考察している⁽¹¹⁾。彼は混合アルカリガラス中でのアルカリのサイトのエネルギーが、単一アルカリガラス中のそれに比べて小さいと考えた。図 1.6 に示した黒実線のポテンシャル曲線を単一アル

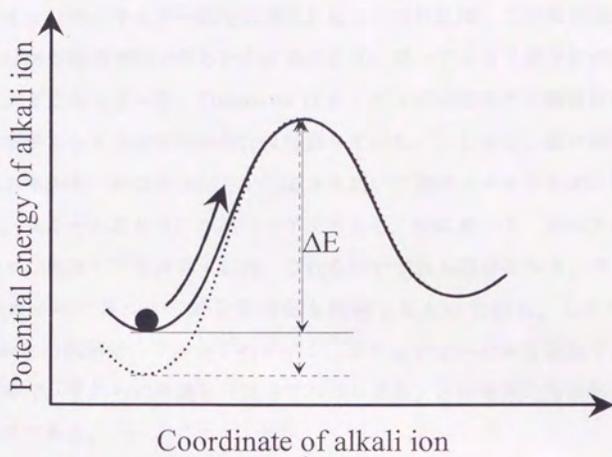


図 1.6 ホッピングによるアルカリイオンの拡散と
活性化エネルギーの模式図。

カリガラスのものとした時の、混合アルカリガラス中のアルカリイオンのポテンシャル曲線を同図中に黒点線で示した。確かに、混合アルカリガラス中でアルカリイオンのエネルギー的な安定化が起こっていれば、この時の活性化エネルギーは黒点線両矢印で示した大きくなり、単一アルカリガラス中のそれに比べて大きくなっている。Tomozawa はホッピングの過程での遷移状態、すなわち、ポテンシャルの極大の変化は議論していない。しかし、彼の説明はアルカリのエネルギー的な安定化という仮定を用いて混合アルカリ効果を説明できている。またそれは非常に単純なモデルである。前に戻って、混合アルカリ効果の様々な理論^(4, 8, 9)を再考すれば、これらはいずれも混合アルカリガラス中でアルカリのエネルギー的な安定化を説明したものである。したがって、Tomozawa の説明は、アルカリのサイトのポテンシャルのみを議論するという制限の中で、それらの理論と「混合アルカリ効果」との橋渡的な説明となっているわけである。

Tomozawa は上記の理論の中で、混合アルカリガラス中のアルカリのエネルギー的な安定化を仮定した。その根拠となっているのが、高橋と吉尾によるアルカリガラスの酸への溶解熱の測定である⁽¹²⁾。高橋らの実験ではシリケート系のガラスを用いている。ボレートおよびフォスフェート系ガラスについては、近藤と服部が同様の報告を行っている^(13, 14)。高橋らは、ナトリウム、カリウム、リチウムのうち一成分あるいは二成分として含む一連のシリケートガラスの HF 水溶液への溶解熱を測定した。混合アルカリガラスの溶解熱を異種アルカリ種のモル比に対してプロットした結果、溶解熱はおおむね下に凸の曲線となった。溶解後の HF 水溶液との水和によるエネルギーは、組成に対する加成性に従うと仮定できるであろう。このように仮定した時、混合アルカリガラスはアルカリの混合の効果として負の混合エンタルピを持つと考えることができる。すなわち、彼らの実験結果は、混合アルカリガラスが何らかの安定化のメカニズムを持つことを示しているのである。彼らの具体的な実験データに関しては、第三章で議論する。Tomozawa は高橋らの負の混合エンタルピがアルカリのポテンシャルの減少によるものだと解釈した。Tomozawa の説明には幾つ

かの仮定が存在し、そのように単純化してよいものかどうかには議論があるところだと思われる。しかし、一つの指針として高橋らの測定した混合アルカリガラスの負の混合エンタルピーは、混合アルカリ効果の直接の原因と考えられるアルカリの拡散の活性化エネルギーの増大と結び付いているように思われる。したがって、この負の混合アルカリガラスにおける負の混合エンタルピー、いいかえれば、混合アルカリガラスの何らかのエネルギー的な安定化の機構を解明することは、混合アルカリ効果を理解する上で意義深いと考えられる。

1.3 テルライトガラス

酸化テルル TeO_2 を主体とするガラスをテルライトガラスと呼ぶ。テルライトガラスは、低融点である、比重・屈折率が大きい、誘電率が大きいなどの性質を持ち、また、赤外の透過性が大きいことから、種々の光電子デバイスへの応用が期待されているガラス材料である。

テルライトガラスの構造はかなり古くから研究されている。その手法は、中性子及び X 線の回折法と、IR・ラマンの分光である。テルライトガラスの構造に興味が集まるのは一つには、結晶の構造から TeO_4 多面体が歪んだ格好をしていると予想されるからである。酸化テルル結晶には二種類の多形が存在する。パラテルライト ($\alpha\text{-TeO}_2$) とテルライト ($\beta\text{-TeO}_2$) である。これらの二つの結晶は、歪んだ TeO_4 構造ユニットで構成されている。この TeO_4 構造ユニットの形状を図 1.7 に示す。テルルの周りの酸素の配置は基本的には八面体一六配位である。しかし赤道方向の一方を非共有電子対が占めているために、その周りには酸素は存在しない。赤道方向に二個の酸素と赤道面にほぼ垂直な軸方向に二個の酸素がテルル原子に配位している。それぞれの位置を equatorial, axial とよぶ。このように酸化テルル結晶は、 TeO_4 三方両錐からできているわけである。二成分のテルライトには様々な構造ユニットが見られる。図 1.8 は持田らがまとめた、バイナリテルライトの構造ユニットの分類である。基本的には八面体一六配位構造であること、その中に短い Te-O を 3 か 4 と少し長い Te-O 結合を

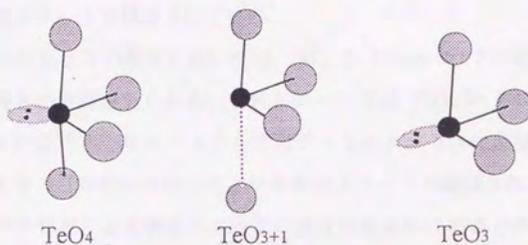


図 1.7 TeO_4 および TeO_{3+1} 、 TeO_3 構造ユニット

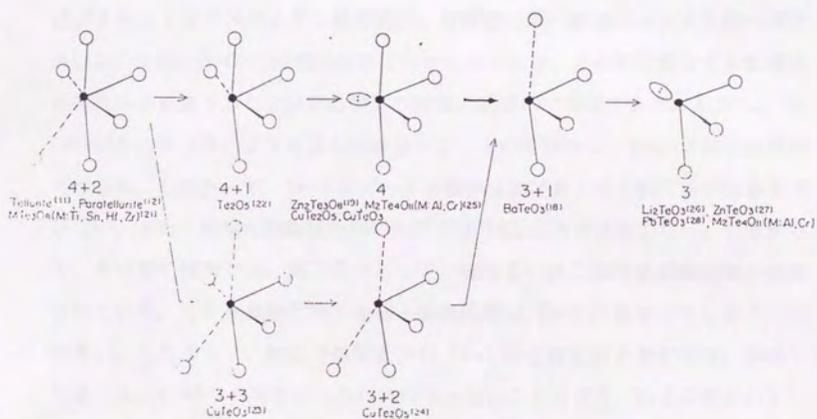


図 1.8 種々の二成分テルライト結晶における TeO_x 多面体
 持田らのまとめによる⁽¹⁵⁾。レファレンスは文献(15)のもの

0-2 本持っていることが共通している。ガラスの中でもこのような構造ユニットがあると考えられており、分光法⁽¹⁵⁻²¹⁾、回折法⁽²¹⁻²³⁾から種々のテルライトガラスの構造ユニットが推定されている。

ラマンスペクトルの測定においては、およそ 800cm^{-1} 以下の範囲にテルライトガラス特有の散乱が見られる。これらのピークは TeO_4 や TeO_{3+1} ユニットの帰属されている⁽¹⁶⁻¹⁹⁾。IR スペクトルではテルライトガラスに典型的な 635cm^{-1} の吸収があり、このピークのシフトから構造ユニットが議論されている^(15,20,21)。しかしながら分光による構造ユニットの推定は基本的に結晶との比較に基づいている。おそらく分光法によって TeO_4 と TeO_{3+1} ユニットの区別することは困難であると考えられる。一方、中性子および X 線回折法の測定によるデータは動径分布関数に直され、Te-O の配位数などが議論されている⁽²¹⁻²³⁾。詳しくは第 6 章で議論するが、Te-O の分布は非常に複雑である。たとえば、シリカあるいはシリケートガラスのような典型的で、対称性の高い構造ユニットを持つガラスにおいては、Si-O の分布は非常にシャープであり、その配位数などを動径分布関数から見積もることはある程度の精度の範囲内で可能である。しかし、Te-O の場合には上記のような歪んだ構造ユニットの形態から、Te-O の結合は等価ではなく、したがって、Te-O のピークを動径分布関数から分離するのは容易ではない。また、通常の溶融法を用いたのでは TeO_2 はガラス化しない。したがって、すべての報告では、第二成分として一価あるいは二価の金属酸化物が添加されている。この金属酸化物の金属-酸素距離は Te-O に重なってしまうことが多い。したがって、動径分布関数から Te-O の分布を抜き出すには、添加した第二成分の M-O 分布を知らなければならないことになる。以上の理由から、回折法における既報では、Te-O の配位数を大まかに見積もることができているにすぎないと考えられる。

1.4 目的

本研究では、前々節の「混合アルカリ効果の考察」および前節の「テルライ

トガラスの構造解析」をとりあげ、分子動力学法を中心に、ガラスの構造、エネルギーなどの静的情報に注目して解析を行った。

混合アルカリガラスのシミュレーションにおいては、混合アルカリ効果の説明を最終的な目的とする。この現象で一番重要なのは、ガラス中に異種アルカリが共存することにより、アルカリイオンの拡散あるいはイオン伝導の活性化エネルギーが増加することである。そして、この事は高橋らが酸への溶解熱の測定において明らかにしたような、混合アルカリガラスにおけるエネルギー的な安定化と深く結び付いていると思われる。この混合アルカリガラスのエネルギー的な安定化のメカニズム、およびアルカリの混合によるガラスの構造の変化を第3~5章で議論した。

テルライトガラスの構造において一番興味を集めているのは、そのガラスネットワークを形成している TeO_4 多面体の形状である。亜鉛テルライトガラスにおいて、ガラスネットワークがどのような構造ユニットからなっているかを、MD法および中性子回折法を用いて第6章で検討した。

参考文献

- (1) O. V. Mazurin et al., *Sov. Phys. - Tech. Phys.*, **2** (1957) 243.
- (2) D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1976) 343.
- (3) J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1969) 235.
- (4) M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses*, **28** (1987) 215.
- (5) G. L. MacVay and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970) 508.
- (6) J. W. Fleming, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972) 186.
- (7) R. Hayami and R. Terai, *Phys. Chem. Glasses*, **13** (1972) 102.
- (8) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13** (1972) 43, 107.
- (9) J. A. Stevels *Hand buk der Physik*, **20** (1957) 350.
- (10) R. Terai, *J. Non-Cryst. Solids*, **6** (1971) 121.
- (11) M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **152** (1993) 59.
- (12) K. Takahashi and T. Yoshio, *Zairyo*, **26** (1977) 72.

- (13) M. Hattori and M. Kondoh, *Yogyo-kyokai-shi*, **85** (1977) 180.
- (14) M. Hattori and M. Kondoh, *Yogyo-kyokai-shi*, **86** (1978) 326.
- (15) N. Mochida et al., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86** (1978) 316.
- (16) T. Sekiya et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **97** (1989) 1435.
- (17) T. Yoko et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **97** (1989) 289.
- (18) T. Sekiya et al., *J. Non-Cryst. Solids* **144** (1992) 128.
- (19) T. Sekiya et al., *J. Non-Cryst. Solids* **168** (1994) 106.
- (20) M. Dimitrova-Pankova, et al., *Phys. Chem. Glasses* **30** (1989) 260.
- (21) H. Bürger et al., *J. Non-Cryst. Solids* **151** (1992) 134.
- (22) S. Neov et al., *J. Phys. C. -Solid State Phys.* **12** (1979) 2475.
- (23) P. A. V. Johnson et al., *J. Non-Cryst. Solids* **81** (1986) 163.

2. 分子動力学法の理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (molecular dynamics method、MD 法) は、分子あるいは原子の動力学をシミュレートする方法である。すなわち、原子や分子のオーダーでのシミュレーションの手法である。MD シミュレーションにおいて各原子・イオンはその元素あるいはイオン種に固有の性質を有した質点として扱われる。質量、電荷、サイズなどである。シミュレーションの過程において、これらの性質の中で質量以外は、粒子間のポテンシャルという形で表現される。例えば、電荷は二体相互作用であるクーロン相互作用における二粒子の電気量 の形で表されるわけである。また原子やイオンのサイズは当局的な球状の粒子を考える場合には二体ポテンシャルとしての近接反発項として表現される。粒子間の相互作用が決まると、その座標に対する勾配から各粒子に働く力が求められる。同時に、各粒子はニュートン力学に従う質点とみなされる。したがって、各粒子に働く力と各粒子の質量とからニュートンの運動方程式によって運動が記述される。実際には、計算によって各粒子の運動を連続して記述できるわけではない。それは上記の運動方程式を解析的に解くという作業に相当するが、多粒子系の運動方程式を解析的に解くことは一般に困難である。したがって、運動方程式の解を求める手段として数値積分を用いることになる。このような差分化の方法には Verlet や Gear のアルゴリズムなどがあるが、いずれの方法でも変わらないことは、数値積分の刻みを持つということである。この刻み幅には粒子の運動が必要とする精度の範囲で求められるように決定する。このような差分化の手順によって、各粒子の時々刻々 ($t = \Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t \dots$) の座標が得られる。座標だけではなく、その時点における熱力学量が瞬間値として求められる。系の温度、圧力、体積などである。これらの変数はモニターするだけでなく制御変数として用いることもできる。詳しく後述する。

分子動力学シミュレーションは、ごく簡単には以上の手順で行われる。原理的に非常に簡単であるが、精度良くあるいは短時間でシミュレーションを行え

るように様々な工夫がなされてきた。また、ガラスあるいは結晶の性質をシミュレートする場合に、小数の粒子数でバルクな性質を取り扱いたいために周期的境界条件が常套的に用いられている。以下に MD シミュレーションにおける様々な手法の取り扱いを各論的に述べる。

2.2 ポテンシャルとフォース

ポテンシャルは粒子間の相互作用をエネルギーで表したものである。すなわち、質点系の運動を考える場合、ポテンシャルは各粒子の位置エネルギーである。力学的エネルギーの保存則によれば、外部とのエネルギーの出入りが無いときには、運動エネルギーと位置エネルギーの和は保存される。ポテンシャルを、運動エネルギーとエネルギーをやり取りする位置エネルギーと考えるのがよい。あるポテンシャルを分子動力学法で採用する場合、少なくともそのポテンシャルは、粒子の座標に対して数学的に定義されていなければならない。言い換えると、ある任意の座標系に、ある一意のポテンシャル値を導かなければならない。

N-粒子系を考える場合、このポテンシャルは明らかに、N 個の粒子のすべての座標の関数となるであろう（それは MD のポテンシャルとして最低限必要な条件である）。

$$\Phi = \Phi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

ここで、 Φ は N-粒子系の系全体のポテンシャルである。N が数十であってもこのような形のポテンシャルを考えることはかなり難しい。それは取り扱いが難しいだけでなく、ポテンシャルの形を決めることが難しいのである。ひどい場合には、 Φ はまったく粒子一つ一つに対して定義されていなくてもよく、ただ、 Φ が N 個の粒子の座標セットに対して定義されるだけでもよいわけである。もっとも、その様な数学的モデルが構築されるとはとても思えない。そこで各

粒子ごとにポテンシャルが定義できる場合を考えてみる。すなわち、

$$\Phi = \sum_i^N \phi_i \quad (2.2)$$

のように表される場合である。この場合でも依然 ϕ_i は N 体のポテンシャルである。第 5 章では電子分極のエネルギーを取り扱ったが、このポテンシャルは式 2.2 に表されるような N 体のポテンシャルである。物理的な背景を考えると別には別に、この系全体のポテンシャル Φ は次のようにも書くことができる。

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi_{ij}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>i,j}^N \phi_{ijk}^3 + \dots \quad (2.3)$$

式 2.3 第一項はポテンシャルのうちで、二粒子の相互作用によって表される部分であり、二体ポテンシャルである。同様に第二項は三体ポテンシャルで、三粒子の組みに対する相互作用を表す。二体ポテンシャルが一番単純であるが、物理的な根拠をはっきりさせられることの多いポテンシャルである。万有引力、クーロン力、磁気力は何れも二体ポテンシャルである。言い換えれば作用・反作用のポテンシャルである。また、各粒子の形状がソフトな球体であると考えるときには、各粒子同士の反発もやはり二体ポテンシャルの形となる。第 3 章二体ポテンシャルを用いた MD では、この二体ポテンシャルとしてクーロン相互作用と Born-Mayer の近接反発項をポテンシャルに用いた。三体ポテンシャルについては、かなり根拠の薄い場合が多いがそれでも導入するべきである場合が少なくない。三体ポテンシャルは三粒子間の相互作用を表し、結合角の制御が可能であるからである。たとえば、水分子を考える場合、H-O-H の角度が 180° でないことは、水分子が二体ポテンシャルのみでは表せないということである。第 6 章ではテルライトガラス中の歪んだ TeO_4 多面体の構造を再現するために、この三体ポテンシャルを用いた。ポテンシャルの詳細は各章に記す。

このようにして数学的に記述できたポテンシャルから次のように各粒子に働く力を求める。

$$\mathbf{f}_i = -\text{grad}_i \Phi = \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}, -\frac{\partial \Phi}{\partial y_i}, -\frac{\partial \Phi}{\partial z_i} \right) \quad (2.4)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ は粒子 i の座標である。また \mathbf{f}_i は粒子 i に働く力である。

2.3 Verlet のアルゴリズム

分子動力学法は系内の粒子を質点として扱い、ニュートンの運動方程式にしたがって粒子の運動を求めていく。運動方程式は、

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \quad (2.5)$$

と表される。式 2.5 中の微分を時間に Δt に対する差分に置き換えてこの運動方程式を数値的に解くわけである。Verlet の方法では、時刻 $t \pm \Delta t$ の粒子 i の座標 $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$ をテーラー展開したものの和を取ることで、三次 (Δt^3) までを考慮した形となっている。時刻 $t + \Delta t$ における粒子の座標は、時刻 t および $t - \Delta t$ の座標を用いて、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 (\mathbf{f}_i/m_i) \quad (2.6)$$

である。この方法は簡便である。精度がかなりよくしかも発散することが極めて少ないとされている。本研究では、運動方程式の差分化にこの Verlet のアルゴリズムを用いた。

2.4 周期的境界条件

液体あるいは固体は凝集力によってその物体としての状態を保っている。すなわち、凝集体の中の各原子・イオンは、周囲との相互作用によってその塊から離れていかないでいられるわけである。MD では高々数百～数千の粒子数のシミュレーションしか行えない。このような粒子数の系を、その粒子数のみからなる物体と捉えた時、その物体のサイズは数十Å程度のクラスタになる。このようなサイズの小さいクラスタが、クラスタのサイズを無限にした時と考えられるバルクな性質を示すとは考えにくいし、また、シミュレーションの結果はクラスタサイズの間数となってしまふであろう。限られた粒子数のシミュレーションにおいてバルクな性質を扱える手法が周期的境界条件である。

MD で N 粒子のシミュレーションを行う場合を考えてみる。 N 粒子の系の体積 V は与えられているとしよう。この粒子系の形状は何でもよいわけであるが、三次元の周期性を持たせるために、平行六面体にする。平行六面体に N 個の粒子を詰めただけでは六つの面は界面となってしまう。そこでこれを同じ様に N 個の粒子が詰まった平行六面体で囲んでしまうわけである。三次元の周期性に沿って無限の平行六面体で囲ってしまうことによって、もとの六面体はバルクの中の一断片とみなすことができるようになる。これが周期的境界条件である。この六面体を基本セル（又はユニットセル、MD セル）とよぶ。周囲に詰まった平行六面体中の粒子はすべて、基本セル中の粒子と同一の動きをする。これをゴーストセル（あるいはイメージセル）とよぶ。また、ゴーストセル中の各粒子をゴーストと呼ぶ。シミュレーションにおいて実際に座標を計算するのは中央に置かれたもとの平行六面体に詰まった N 個の粒子系についてのみである。ユニットセル中の各粒子について、ゴーストを含む周囲のすべての粒子との相互作用を計算することにより、セルの境界はなくなるわけである。

ガラスの MD シミュレーションを行う時には、通常平行六面体を立方体と仮定する。これはガラスが当方的であるということ根拠としている。以下では、基本セルを一辺の長さが L の立方体として話しを進めるが、平行六面体への拡張は難しくはない。

基本セルを三次元直行座標系 (x, y, z) の中央に配置する。この時基本セル中の任意の粒子 i の座標 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ に関して、

$$-\frac{L}{2} < x_i, y_i, z_i \leq \frac{L}{2} \quad (2.7)$$

がなりたつ。ゴーストセルの並進性を整数を要素とする無次元のベクトル $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ で定義しよう。ユニットセルは $\mathbf{v} = (0, 0, 0)$ で表されるし、 x 方向に一つ目のゴーストセルは、 $\mathbf{v} = (1, 0, 0)$ で表される。このとき、粒子 i のゴーストの座標は、

$$\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i + L\mathbf{v} \quad (2.8)$$

で表される。以上のようにして扱われる周期的境界条件は、最初に述べたような効用のほかにもシミュレーションを行う上で、幾つかのメリットをもたらす。簡単にまとめると、

- N 粒子系をその粒子数のクラスタとしてではなく、バルク中の一断片と扱うことができる
- ポテンシャル・フォースの計算を行う際、考慮する動径の範囲 (r_{cut}) 内にある粒子を効率良く見つけることができる。特に r_{cut} を $L/2$ にとった時にはループを単純にすることができ、計算速度が著しく向上する。
- 長距離相互作用であるクーロン項の計算に Ewald の方法を用いることができ、少ない計算で、精度良く収束させることができる。

2.5 Ewald の方法

ポテンシャルとその勾配としてのフォースの導出は先に触れた。ここでは、クーロン相互作用によるポテンシャルとフォースの計算法を紹介する。二粒子 i, j 間のクーロン項は、

$$\phi_{cij} = k \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

と表すことができる。N粒子系のクーロンポテンシャルの和は、

$$\Phi_c = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j=1}^N \phi_{cij} \quad (2.9)$$

ここで、k はクーロン定数、Z は電荷、e は電気素量、 r_{ij} は二粒子間の距離である。また、式 2.9 においては周期的境界条件を取り入れていない。ある粒子のクーロンポテンシャルを計算しようとする時、それは実際にはある有限の値を持つはずである。式 2.8 に示すようにクーロン相互作用は距離の逆数に比例して動径とともに小さくなるが、周りの電荷の個数は三次元的に距離の三乗に比例して増加する。したがって、クーロンポテンシャルを単純に足していくことで求めようとしても、動径ごとに大きく振動し、うまく求めることはできない。したがって、ある粒子系のポテンシャルを式 2.9 のように直接計算することはできない。このようなクーロン相互作用の和を計算する方法が Ewald の方法である。周期的境界条件を仮定することによってこの方法が可能になる。Ewald の方法は、元々結晶の格子和を計算するために考案された方法である。MD において周期境界条件を課したことは、N 個の粒子とそのゴーストからなる大きな系をユニットセルを単位胞とする結晶とみなしたことになる。したがって、Ewald の方法により、ポテンシャル和を計算することが可能となる。前節で示した周期的境界条件の下で、N 粒子系のクーロンポテンシャルの和は、以下のように表される。

$$\Phi_c = \frac{1}{2} k e^2 \sum_i^N \sum_j^N \sum_v \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{v}|} \quad (2.10)$$

この式は 2.9 式と等価である。二番目の Σ は、 $j = i$ のときに $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ を含めないこ

とを指定する。式 2.10 を以下の三項に分けることにより、収束良くクーロン相互作用を計算できる。

$$\Phi_{e1} = \frac{ke^2}{2} \sum_i^N \sum_j^N \sum_v Z_i Z_j \frac{\operatorname{erfc}\{\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{v}\}\}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{v}|}$$

$$\Phi_{e2} = \frac{ke^2}{2} \frac{1}{\pi L} \sum_i^N \sum_j^N \sum_h \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{h}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{h}|^2}{L^2 \alpha^2}\right) \cos\left\{\frac{2\pi}{L} \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right\}$$

$$\Phi_{e3} = -\frac{ke^2}{2} \sum_i^N \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} Z_i^2$$

$$\Phi_e = \Phi_{e1} + \Phi_{e2} + \Phi_{e3}$$

(2.11-14)

ここで、式中の $\operatorname{erfc}(\)$ は補誤差関数である。これらの三つの式の中で、 Φ_{e1} は実空間項、 Φ_{e2} は逆空間項と呼ばれることがある。この呼びかたは、2.11-14 式の導出の過程に基づいている。2.11 式は 2.10 式にファクターとして $\operatorname{erfc}\{\dots\}$ の項をかけているだけである。これが実空間項とよばれる理由である。このファクターは、動径の増加とともに和の計算を急速に収束させる働きを持つ。2.11 式と 2.10 式の差を考えると、ファクターとして $1 - \operatorname{erfc}\{\dots\}$ が残ることが判る。この残りが第二、三式にあたるわけである。この残りは動径に対してまったく収束しない部分である。そこで、これをフーリエ級数に展開するのである。この操作の中で、動径に対する和は無を言わず ∞ まで計算される。その代わりにフーリエ級数としての和が残る。これが、第二式中の \mathbf{h} である。この \mathbf{h} は実空間の \mathbf{v} に対する、逆空間での格子の並びに相当するので、第二式が逆空間項と呼ばれる。

Ewald の方法を用いることにより、MD プログラムにおいて少ないループでフォースとポテンシャルを求めることができるわけであるが、さらに計算を軽くするために、フォースとポテンシャルを一次元や三次元の配列として組み込

むことが常套的に行われる。この時、各ステップごとのセル長を可変とするためには式 2.11 ~ 14 中の L が邪魔になる。この問題を解消するために、長さの無次元化が行われる。これは距離をセル長 L で規格化してしまう作業であり、式 2.11 ~ 14 中に、

$$r^* = r/L$$

を代入することで達成される。このようにして得た公式は、セル長に依存しないので、セル長を変えても同じ配列の値を用いることができる。

2.6 温度と内部エネルギー、圧力

MD では Δt ごとに各時刻の様々な物理量が瞬間値として求められる。これに対して、実験的に求められるすべての熱力学変数は、このような値の長時間平均である。ある物理量 Q が時刻の関数 $Q(t)$ として与えられたとする。この長時間平均は、

$$\langle Q \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q(t) dt \quad (2.15)$$

で表される。系の温度は、運動エネルギーの長時間平均として以下のように表される。

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} m v^2$$

$$T = \frac{2}{3k_B} \langle \varepsilon_k \rangle$$

(2.16, 17)

ここで、 ε_k は一粒子の運動エネルギーである。 k_B はボルツマン定数である。2.17 式において、 $\langle \varepsilon_k \rangle$ は時間平均であるとともに粒子数平均も含めている。

内部エネルギーは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である。
これも長時間の平均として、

$$U = \langle \varepsilon_k \rangle + \langle \Phi \rangle \quad (2.18)$$

として求めた。

圧力はビリアル定理から得られる。相互作用を持つ体積 V の N 個の粒子系には以下のような状態方程式が成り立つ。

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (2.19)$$

ここで、 \mathbf{F}_i は粒子 i に働くフォースである。この式は、瞬間値として非常に大きな振幅を持つ。絶対座標を用いていることによる。 \mathbf{F}_i が以下の式 2.20 のように表せれば、絶対座標 \mathbf{r}_i の代わりに相対座標を用いることができる。

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{f}_{ij}, \quad \mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji} \quad (2.20)$$

$$\sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i = -\frac{1}{2} \left(\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \right) \quad (2.21)$$

ここで、

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad (2.22)$$

である。式 2.21 を式 2.19 に代入することにより、相対座標を用いた状態方程式ができ、絶対座標を用いたものに比べて振幅は少ない。

3. 二体ポテンシャルを用いた MD シミュレーション

3.1 はじめに

本章では、「混合アルカリ効果」の考察を念頭におき、分子動力学法によって混合アルカリガラスの構造及びエネルギー的性質を取り扱う。緒言に記したとおり、混合アルカリ効果とは、混合アルカリガラス中でアルカリイオンの移動度が極端に減少する現象である。この混合アルカリ効果の本質は、アルカリイオンの自己拡散、あるいはイオン伝導度における活性化エネルギーの増大にあると考えられる。そして、これらの活性化エネルギーの増加は、実験的に負の混合エンタルピーとして報告されている、混合アルカリガラスの持つエネルギー的な安定化のメカニズムと深く関わっていると考えられる。

ガラス中のアルカリイオンの拡散の機構はホッピング機構であると考えられる。ガラス中でアルカリイオンは多くの時間エネルギー的にかなり安定なサイトに局在化しているはずである。実際に MD でシミュレーションを行なっても、室温程度(300K)においてガラスネットワークを構成する Si や O だけでなく、アルカリイオンにもほとんど継続的な変位はなく、ある安定なサイトの周りを振動しているのが観測される。アルカリイオンは普段そのサイトで振動している。言い換えればある運動エネルギーを持って運動している。この運動エネルギーはある分布を持つ。おそらくは Maxwell-Boltzmann 分布であると考えられるし、実際に MD でその運動エネルギー分布を求めると統計的な精度の範囲内で Maxwell-Boltzmann 分布が得られる。このように運動エネルギーの分布を持つアルカリイオンのうちでサイトとサイトの間には存在するエネルギーの高い空間を飛び越えるのに十分なエネルギーをもったアルカリイオンはある確率でサイト間を飛び越えることができる。これがホッピング機構によるアルカリイオンの拡散である。

ここで、アルカリイオンのサイトのエネルギーを「かなり」安定と書いたのは、ガラス中でアルカリイオンのサイトがエネルギー的に極小であっても、最安定(=最小)であるとは言えないということである。結晶中での各構成元素のサイ

トのエネルギーを考えると、それは粒界や欠陥、あるいは熱振動による平衡位置からのずれの影響を受けるであろうけれども、周期性という強力な制約からその分布は非常に狭いものになる。ところが、ガラスは粒界や明示的な欠陥を作らない代わりに、各原子のサイトのポテンシャルエネルギーは分布を持っている。それは、ガラスが融液の状態から固まって行く過程で、ある室温よりも高い温度における状態を保っていること(過冷却液体)による。このような不均一な幅を持ったアルカリイオンのエネルギーを議論するためには、ある程度の統計的な集団を考える必要がある。今回、MD シミュレーションで扱ったのは 288 粒子系であり、それが十分であるという保証はない。粒子数がシミュレーションに与える影響について今回十分な考察は行なわなかった。しかしながら少なくとも、ガラス中のアルカリイオンのエネルギー状態を議論する際、粒子数の少ないモデルで議論することには疑問が感じられる。この事が、シミュレーションの方法として MD を選んだ理由の一つである。

アルカリイオンの拡散における活性化エネルギーの増大を原子論的に考えれば、それは拡散の過程における位置エネルギー(ポテンシャル)の最大変化である。上述のホッピングのメカニズムで言えば、アルカリイオンの局在化しているサイトのポテンシャルとホッピングの過程に存在する最大エネルギーの差である。上述のように混合アルカリ効果は、活性化エネルギーの増大によって起こると考えられる。すなわち、混合アルカリガラスを単一アルカリガラスと比較した場合、

1. アルカリイオンが局在化しているサイトのエネルギーが減少している
2. ホッピングの過程に存在するエネルギーの障壁が増大している

という二つの可能性が考えられる。この内で、2 のエネルギーの障壁、すなわちアルカリイオンがホッピングする過程における遷移状態のエネルギーを MD で取り扱うためには、シミュレーションの中でアルカリイオンを実際に拡散させなければならない。これは少なくとも室温付近の温度を考える場合非常に困難であることが予想される。MD で 300K のシミュレーションを行なってみても、アルカリイオンがホッピングを起こすことはまれなのである。これに対し

て、1 のアルカリイオンが普段存在している基底状態のエネルギーを見ることはかなり易しい。

緒言にも記したが、高橋と吉尾は Li-Na-K 系のシリケートガラスの酸への溶解熱を測定し、この系において混合アルカリガラスのエンタルピーが加成性から負のずれを持つことを報告している⁽¹⁾。服部と近藤はリン酸系ガラス、ホウ酸系ガラスについても酸への溶解熱が加成性に対して負のずれを示すことを報告している^(2,3)。従って、このような混合アルカリガラスの負の混合エンタルピーはあるガラス系に特有のものではなく、アルカリの混合によって一般的に起きる現象であると考えられる。

これらの結果は、混合アルカリガラスが単一アルカリガラスに比べて何らかの要因でエネルギー的に安定化しているということを示している。また、このような混合アルカリガラスの負の混合エンタルピーがアルカリイオンのポテンシャルの変化によるものであれば、上記の活性化エネルギーの増大についての可能性の 1、すなわちアルカリイオンの基底状態でのエネルギーの差によって活性化エネルギーが増大することを説明できる。

本研究では、混合アルカリ効果の考察への第一として、MD シミュレーションによって混合アルカリガラスのエネルギー的性質を調べ、そのエネルギー的な安定化の機構を明らかにすることを目的としている。本章では一番単純なシミュレーションの方法として、二体ポテンシャルを採用した。当初ガラスの溶解熱の測定で得られたのは、混合エンタルピーであった。しかしながら、MD シミュレーションにおいてエンタルピーよりも内部エネルギーの方が精度のよい議論が可能である。エンタルピー H は、内部エネルギー U 、体積 V 、および圧力 P の三つの熱力学変数によって、

$$H=U+PV \quad (3.1)$$

と記述される。この中で圧力は、第 2 章分子動力学法の理論で記したように、ビリアルの定理から求められるのであるが、この量は各時刻においては非常に揺らぎの大きい量であり、その長時間平均として、ある系での圧力が求められる。一般に MD 法において、シミュレーションの規模によるが、圧力は誤差の

大きい変数である。したがって、ここではエンタルピーの代わりに内部エネルギーで議論することにした。一般に凝集体のエンタルピーのほとんどが内部エネルギー、あるいは格子のエネルギーの寄与によることを考えれば、エンタルピーと内部エネルギーを同様に扱うのは受け入れられると思われる。また、MD シミュレーションによってガラスの構造モデルが得られる。このようにして得られるガラス構造について、アルカリガラスの局所構造、単一・混合アルカリガラスの構造的な差異、ガラス中のアルカリイオンのエネルギーに寄与する機構について考察を行なった。

3.2 シミュレーション

分子動力学法の概要については、「第 2 章 分子動力学法の理論」で述べた。ここでは具体的にパラメータの決定方法、動径分布関数と内部エネルギーを算出した方法などについて述べる。

3.2.1 ガラス組成

ガラスを形成するにはガラスネットワークフォーマーが相当量含まれることが必要である。代表的なネットワークフォーマーとしてはケイ素、ホウ素、リンなどが挙げられる。本研究ではフォーマーにケイ素を選択した。これは、実験事実としてホウ酸ガラスやリン酸ガラス中ではネットワークを構成する BO_x あるいは PO_x のユニットにおける酸素配位数 x が第二成分の種類と量によって変化してしまうからである。また、ケイ酸ガラスはガラスの分子動力学シミュレーションの分野で最も古くから扱われており、二体ポテンシャルを用いても SiO_4 四面体を形成することが可能であることが判っている⁽⁴⁾。アルカリにはリチウム、ナトリウム、カリウムを選択し、ガラスはダイシリケートの組成とした。すなわち、 $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{R}'_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) である。この組成は、シミュレーションの結果を実験の実験データと比較することを考え、ガラス化範囲を考慮

して決定した。上記のアルカリシリケートガラスの中で、一番ガラス化領域の狭いのがリチウムシリケートである。今岡等のガラス化範囲の報告によれば、リチウムはわずかに 1:2 組成のところにガラス化範囲を持つ⁽⁵⁾。残りのナトリウム、カリウムはこの組成で安定にガラスを形成する。混合アルカリガラスに関しては、一般にガラス化領域が広がる傾向をもち、実際のガラス作成も単一アルカリガラスに比較して容易であった。

なお、ガラスの組成を構成元素の頭文字で省略した。省略形を表 3.1 に示す。

3.2.2 ポテンシャル、パラメータの決定

本章では、二体ポテンシャルを用いた MD シミュレーションを扱う。二体ポテンシャルには Born-Mayer 型のポテンシャルを用いた⁽⁶⁾。N-粒子系に対するポテンシャルは以下のように表せる。

$$\Phi_{\text{PAR}} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right). \quad (3.2)$$

第一項がクーロン相互作用、第二項が近接反発項である。Z_i は原子 i の有効電荷、r_{ij} は原子間距離、B_{ij} および ρ_{ij} は原子のサイズ及び硬さに関する経験的パラメータである。電荷に関しては既報にしたがった⁽⁴⁾。各元素の有効電荷の値は、Si : +2.6, O : -1.44, R : +1.0 (R はアルカリ) とした。B_{ij} および ρ_{ij} は Born-Mayer の近接反発項においてそれぞれ、原子の大きさ、硬さを二体の組み合わせに関して決定するパラメータである。これらのパラメータは、中性子および X 線回折により得られる動径分布関数のフィッティングにより決定した。用いたパラメータセットを表 3.2 に示す。「3.2.1 ガラス組成」で述べたように本章では単一アルカリと混合アルカリのガラス各 3 組成、合計 6 組成のシミュレーションを行なったわけであるが、これらのガラス組成全部に動径分布関数を用意することは困難である。パラメータフィッティングには NSO ガラスの中性子および X 線回折による動径分布関数を用いた。これは、パラメータの決定を行う段階で、

表 3.1 ガラス組成の省略形

Composition of glass	Denotation
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	LSO
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	NSO
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	KSO
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	LNSO
$0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	LKSO
$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	NKSO

表 3.2 二体ポテンシャルに用いたパラメータセット

$B / 10^{-20}\text{J}, \rho / \text{\AA}^{-1}$					
	Si	O	Li	Na	K
Si	9945.923	93270.75	8767.988	15502.06	35412.81
	0.29	0.20	0.29	0.29	0.29
O		14694.39	17503.04	54918.88	137141.9
		0.33	0.25	0.25	0.25
Li			7888.954	14932.27	35819.31
			0.30	0.30	0.30
Na				29359.72	73048.55
				0.30	0.30
K					188489.6
					0.30

NSO ガラスの動径分布関数のみしか用意できなかったことによる。NSO ガラスにおけるフィッティングによってネットワークに関するパラメータ、すなわち Si-Si、Si-O、O-O の組み合わせにおける B と ρ を決定した。またアルカリに関するパラメータ、すなわち R-Si、R-O、R-R、R-R' に関しては本来各々のガラスの動径分布関数を比較すべきであるが、イオン半径の文献値を基に評価した。NSO ガラスに関して、中性子回折は、筑波高エネ研の HIT 回折装置により測定した。詳しい測定方法は「4. 中性子回折」の章で述べる。また、X 線回折に関しては、長谷川らが報告しているものを用いた⁷⁾。

NSO ガラスについて行なったパラメータフィッティングの方法を簡単に述べる。パラメータフィッティングは試行錯誤的に、

1. 実測の動径分布関数(RDF)を用意する、
2. 適当と思われるパラメータを用いて MD を行う、
3. MD により得られたガラスの原子座標をもとに計算 RDF を算出し、実測のものと比較する、
4. 原子間距離およびピークの広がりを考慮してパラメータを再設定する、
5. 2に戻る、

の手順で計算 RDF が実測のものをほぼ再現するまで行なった。

このようにして得られた最終のパラメータセットによる NSO ガラスの、中性子および X 線の RDF の比較を図 3.1 に示す。Si-O、O-O のピークは実測・計算ともに 1.6Å および 2.6Å でありその高さ分布ともによい一致を示している。後に行なったリチウム含有ガラスの動径分布関数においてもこれらの二つのピークに変化は見られなかった。すなわち、ダイシリケートのガラスにおいてはアルカリの種類を変えても Si-O および O-O の分布に明瞭な変化は現れない。したがって、ネットワークに関するパラメータは NSO ガラスのものを他の組成のガラスにも用いることは妥当と考えられる。つぎに R-O は上述のようにイオン半径⁸⁾をもとに評価した。イオン半径の和として求められる R-O の結合距離は、

$$\text{Li-O}_{\text{theo.}} = 2.08\text{\AA}$$

$$\text{Na-O}_{\text{theo.}} = 2.37\text{\AA}$$

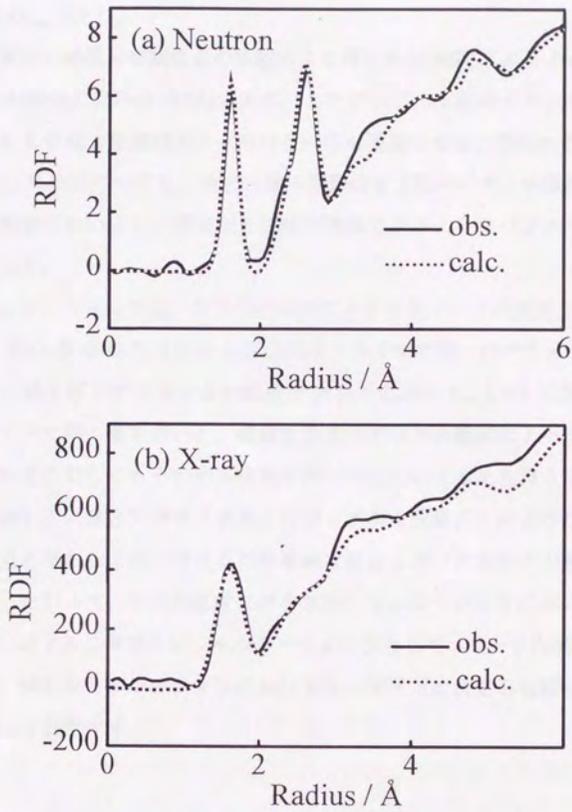


図 3.1 中性子・X線回折から得た実験動径分布関数と MDによるガラス構造モデルから得た計算 RDF との比較

$$K-O_{\text{theo.}} = 2.73\text{\AA}$$

である。実測の動径分布関数との比較により得られた MD による Na-O のピークは 2.40\AA (動径の刻みは 0.5\AA) である。したがって、上記のイオン半径の和から評価した R-O 結合距離はガラス中のそれにも適用できると思われる。そこで、Li-O および K-O についても、結合距離の理想値を上記のイオン半径和の値とし、動径分布関数においてこの理想結合距離が再現されるようにパラメータの設定をおこなった。

本シミュレーションでは、ガラスの組成によるパラメータの変更を排除した。すなわち Si-O や O-O などには 6 組成のガラスで全て同一のパラメータを用いた。また、例えばリチウムを含む組成のガラスにおいて、Li-O に関するパラメータにすべて同じ値を用いた。厳密に言えばガラスの組成によって同一の元素の組合せに対してもその相互作用が同一ではないと考えたほうがよいであろう。しかし、「混合アルカリ効果」に限らずある現象がどのような要因で起こるかを突き止めるには、できるだけ単純な仮定を用いた方がその解釈が容易になる。したがって、6 つの組成のガラスのシミュレーションにおいて、各元素の組みに対する二体ポテンシャルのパラメータとしてユニークな値を用いた。この事は、MD シミュレーションにおけるセルサイズの決定とも関って来る。3.2.4 で詳しく説明する。

3.2.3 アンサンブル、粒子数、初期条件

本シミュレーションでは NVT のアンサンブルを用いた。すなわち、粒子数のほかに体積と温度を制御した。粒子数は 288 とした。Si : 64, O : 160, R : 64 (R = アルカリ) である。セルの形状は立方体とした。これはガラスが当方性であるためである。初期座標はランダムとした。これはガラスがアモルファスであるためであり、通常用いられる手段である。初期座標にランダム座標を用いた場合でも、MD における緩和時間は非常に短いため、最終的に得られるガラスのコンフィギュレーションが初期座標を反映してしまう可能性が十分に考え

られる。これを避けるために、あらかじめ高い温度 12000K で 10ps の緩和をおこなった。その後、ガラスの温度を徐々に下げ、最終的に 300K で安定なガラス座標を得た。本シミュレーションに用いた温度スケジュールを図 3.2 に示す。図に示すように、時間の刻み Δt には、12000K \rightarrow 3000K には 0.5fs を、3000K 以下には 1fs を用いた。本シミュレーションに用いた MD のプログラムは、「第 2 章分子動力学法の理論」で述べたように、フォースとポテンシャルを無次元化したため、シミュレーションの各ステップにおいてセルサイズを変えることができる。セルのサイズは温度の関数とし、温度の変化に対して連続的に変化させ安定なガラス構造の緩和を図った。

3.2.4 ガラスのモル体積 - セルサイズの決定

本シミュレーションは、NVT のアンサンブルの下で行なった。したがって、セルのサイズはあらかじめ判っていなければならない。単一アルカリガラスのユニットセルのサイズは、室温におけるガラスの実密度と熱膨張率の実験値から評価した。混合アルカリガラスでは、実験値からではなく両端組成の単一アルカリガラスに対して、ガラスのモル体積がリニアになるように決定した。

シリケートガラスは非常に古くから研究の対象となってきたガラスである。したがって、室温における実密度や熱膨張のデータは非常に多く報告されている。そこで、実際の測定は行わず、既報のデータ集の回帰計算によりこれらの値を評価した。データ集には、Hand Book of Glass Data⁽⁹⁾を用いた。計算によって求められた、3 種類(Li, Na, K)の単一アルカリガラスの実密度および熱膨張を表 3.3.a に示す。室温における実密度については、密度の測定値をアルカリのモル濃度に対してプロットして二次回帰を行い、求める 1:2 組成における値を求めた。ガラスの熱膨張率はガラス転移点以前とそれ以降に分けられる。これらのガラスのガラス転移点は約 700K である。一般にガラス転移点を境にして熱膨張率は二倍以上に増加する。ガラス転移点よりも低い温度のこれらのガラスの熱膨張率は、実密度と同様にガラス組成に対する回帰計算によって算出

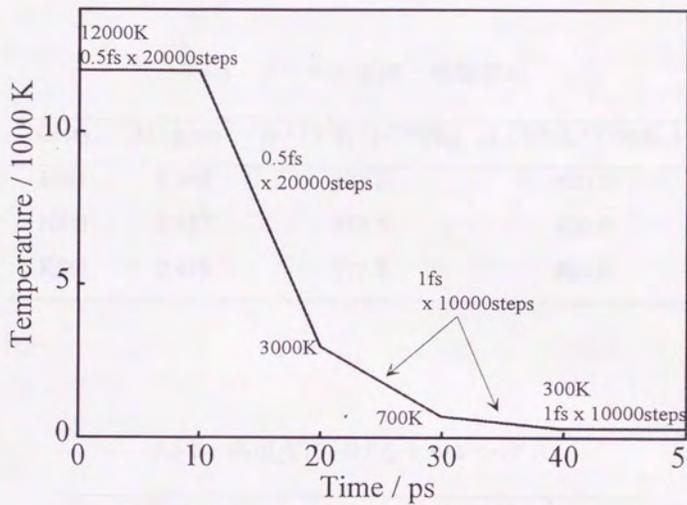


図 3.2 MD シミュレーションで用いた温度スケジュール

表 3.3 ガラスの密度・熱膨張率と MD セルのセルレングス

3.3.a ガラスの密度と熱膨張率

Glass	D / g cm ⁻³	$\alpha / 10^{-7}K^{-1}$ (~700K)	$\alpha / 10^{-7}K^{-1}$ (700K~)
LSO	2.344	101.6	400.0
NSO	2.487	159.5	400.0
KSO	2.478	177.8	400.0

3.3.b 各温度におけるセルレングス

Glass	Cell length / Å		
	300K	700K	above 3000K
LSO	15.038	15.100	16.489
NSO	15.730	15.830	17.286
KSO	16.627	16.745	18.286
LNSO	15.392	15.473	16.897
LKSO	15.873	15.965	17.434
NKSO	16.191	16.300	17.800

した。ガラス転移点以上の熱膨張は非常にばらつきが多い。これはガラス転移点付近のガラスの体積変化が、ガラスの熱履歴に大きく影響されるためである。そこで、700K以上の熱膨張率はすべてのガラスで $400 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ とした。これらの値からユニットセルのサイズを決定した。

次に混合アルカリガラスのセルサイズは、両端組成の単一アルカリガラスの密度から求めた。上記の実密度と熱膨張率の評価により、単一アルカリガラスにおいて各温度でのモル体積が求められる。これに対して混合アルカリガラスのモル体積をそれらの値にリニアになるように求めた。例えば、室温(300K)において、LSO ガラス、NSO ガラスはそれぞれ、 6.4404×10^{-5} 、 $7.3240 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ のモル体積を持つ。これらの値から LNSO ガラスのモル体積はそれらの平均として求められ、その結果、288 粒子形におけるユニットセルのサイズは 15.392 \AA となる。表 3.3.b に 6 組成のガラスの各温度におけるユニットセルのサイズをまとめる。

このように、混合アルカリガラスのモル体積を組成に対してリニアにとることができるのは、ガラスのモル体積が実験的に組成に対する加成性を示すからである^(10,11)。混合アルカリ効果によって動的な性質が大きな非線形的変化を示すのと対照的に、ガラスのモル体積はほぼ加成性にしがった変化を示す。

3.2.5 部分動径分布関数

部分動径分布関数は 300K において得られたガラス座標を用いてさらに、 $1\text{fs} \times 10000\text{steps}$ のシミュレーションを行い、この内で 10steps ごとの座標をセーブして解析をおこなった。各原子の周りに存在する他の原子の個数を動径の刻み毎にヒストグラムの形式で計算し、このようにして得た原子の個数を刻みで割って部分動径分布関数とした。したがって、 $4\pi r^2 \rho(r)$ となる。 $\rho(r)$ は動径の関数として得られる数密度であり、ガラスのバルクな数密度を ρ_0 として、 $\rho_0 g(r)$ と表せる。ここで $g(r)$ は二体分布関数（あるいは動径分布関数）である。結果に示すように、R-O の結合距離変化を見るためには、動径の刻みとして 0.1 \AA の

精度が必要である。しかし、算出した分布関数の滑らかさを見る限り、Si-O では 0.1\AA でもよいものの、R-O あるいは R-R などの組み合わせにおいては、 0.5\AA が限度である。そこで、動径の刻みは 0.5\AA とした。動径分布関数におけるピーク位置は、分布関数の動径に対する微分（差分）を動径に対してプロットしその切片から求めた。このような方法により、 0.5\AA 刻みの部分動径分布関数におけるピーク位置を 0.1\AA 程度の精度で求めることが可能であった。

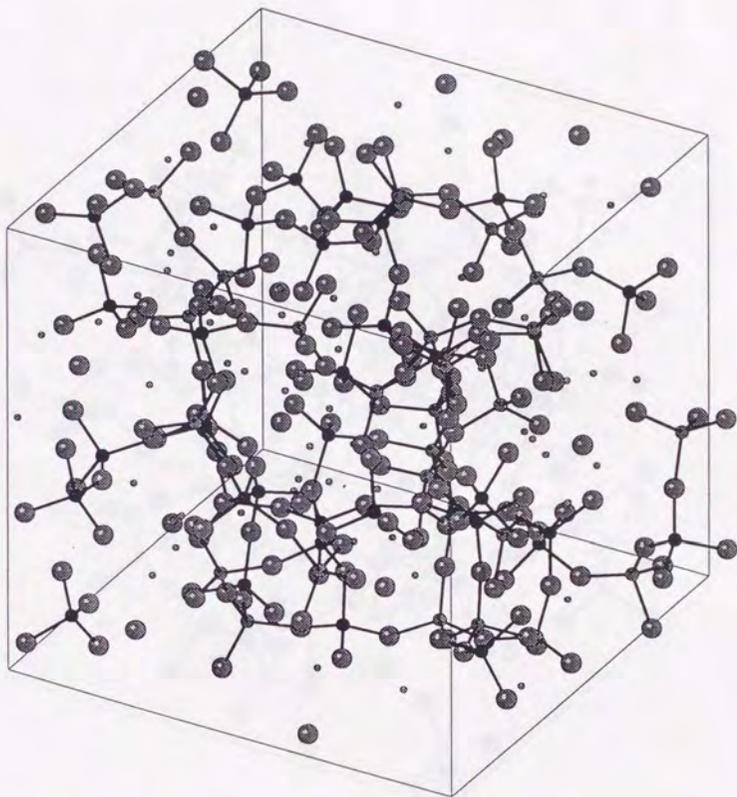
3.2.6 ガラスの内部エネルギー

ガラスのエネルギー的な性質の解析にも部分動径分布関数の算出と同じく、 300K における最終 10000steps のデータを解析した。内部エネルギーに関しては、各ステップごとの、エネルギーを平均して求めた。MD シミュレーションはすべて倍精度でおこなっており、計算自体の精度は 10 桁程度である。また、計算中に用いた補誤差関数の精度が約 6 桁、Ewald の方法による静電相互作用の計算精度が同じく 6 桁である。これに対して、ガラスの内部エネルギーは約 $70000 \times 10^{-20}\text{J}$ 程度であった。したがって、内部エネルギーでは少なくとも 1 の位程度は信頼できると考えられる。

3.3 結果

3.3.1 ガラス構造

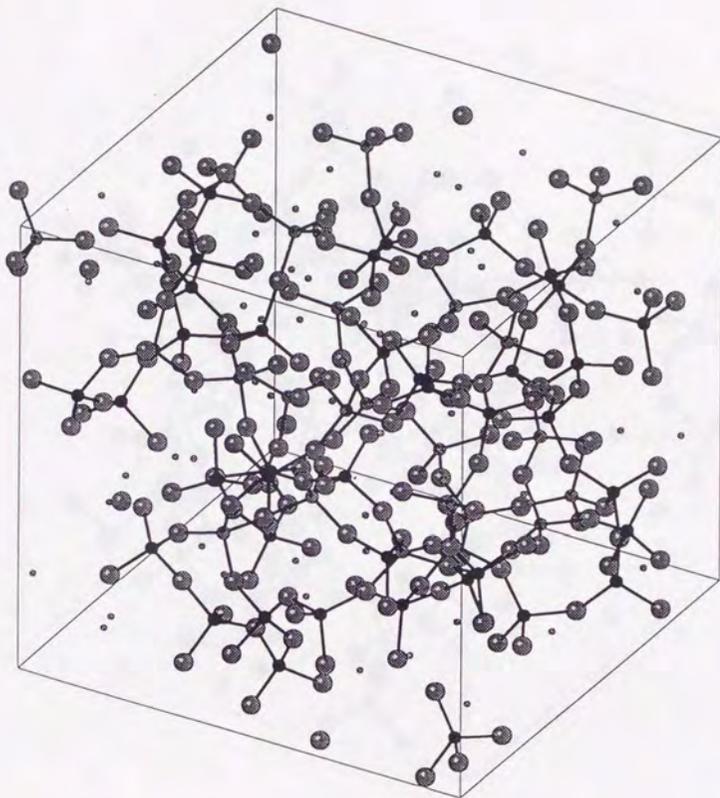
MD シミュレーションで得られた、 6 組成のガラスの構造モデルを、図 3.3.a ~f に示す。本シミュレーションでは、各組成につき 5 つのランダム初期座標を用いて 5 つのランを行った。図に示したのはそのうちの一つである。 6 枚の絵は、それぞれ同一の初期座標を用いたものである。 2.0\AA 以内にある Si と O の組みを Si-O のボンドとして描き入れた。各ガラス構造モデルともに、構成元素である Si、O、アルカリがかなりよく分散しているのが判る。Si-O のボンドを描き入れたことによって、 SiO_4 四面体が明瞭に観察された。O-Si-O の角度の検



●:Si ●:O ○:Li

図 3.3.a LSO ガラスの構造モデル

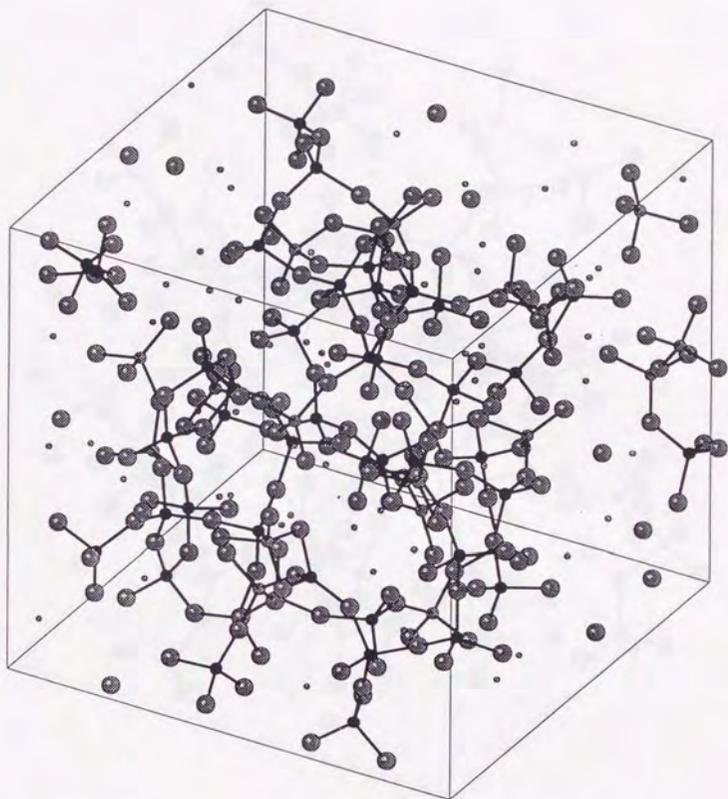
300K で構造緩和後の座標。2.0Å以内の Si-O をボンドとして描いた。本シミュレーションでは 5 つのランダム座標を用いているが、そのうちの一つ。3.3.a-f は同一の初期座標を用いたもの。



●:Si ●:O ●:Na

図 3.3.b NSO ガラスの構造モデル

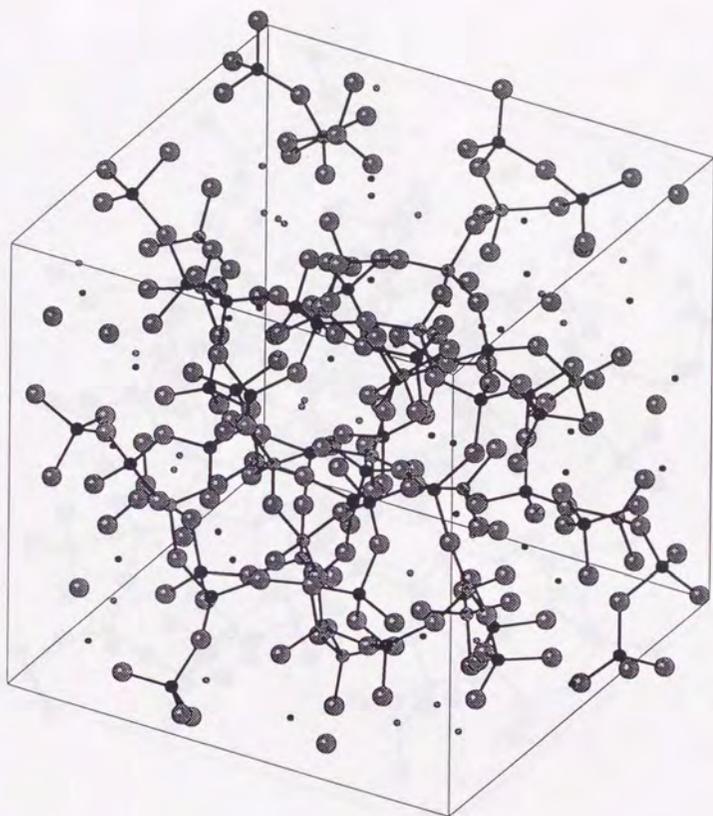
300K で構造緩和後の座標。2.0Å以内の Si-O をボンドとして描いた。本シミュレーションでは 5 つのランダム座標を用いているが、そのうちの 1 つ、3.3.a-f は同一の初期座標を用いたもの。



●:Si ●:O ●:K

図 3.3.c KSO ガラスの構造モデル

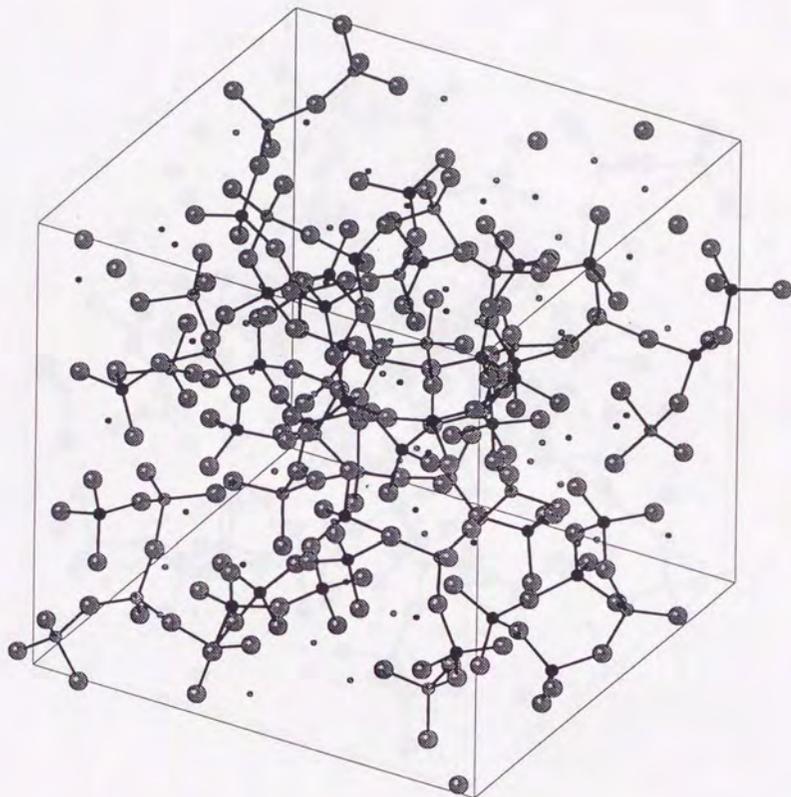
300K で構造緩和後の座標。2.0Å以内の Si-O をボンドとして描いた。本シミュレーションでは 5 つのランダム座標を用いているが、そのうちの一つ。3.3.a-f は同一の初期座標を用いたもの。



●:Si ●:O ●:Na ●:Li

図 3.3.d LNSO ガラスの構造モデル

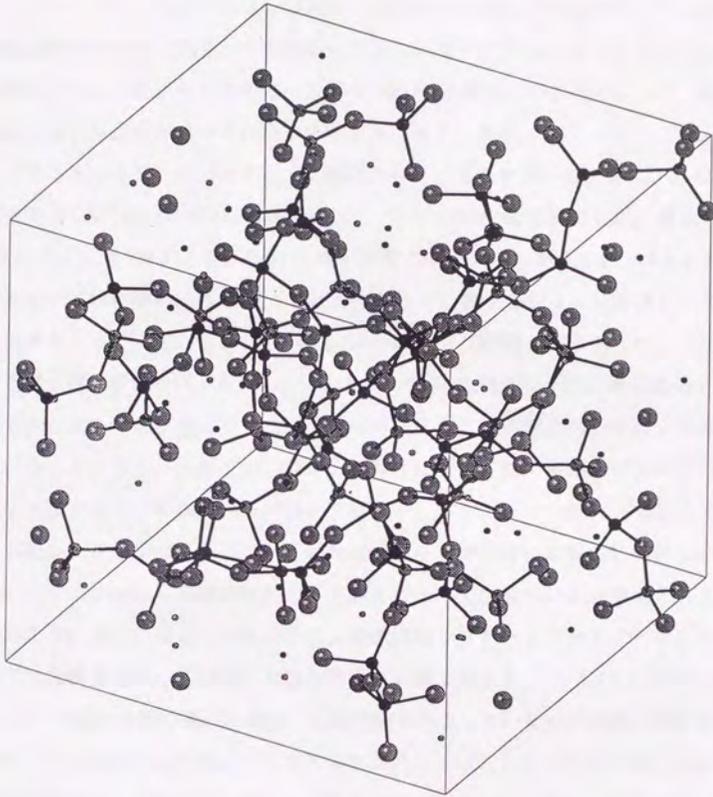
300K で構造緩和後の座標。2.0Å以内の Si-O をボンドとして描いた。本シミュレーションでは 5 つのランダム座標を用いているが、そのうちの 1 つ、3.3.a-f は同一の初期座標を用いたもの。



●:Si ●:O ●:Li ●:K

図 3.3.e LKSO ガラスの構造モデル

300K で構造緩和後の座標。2.0Å以内の Si-O をボンドとして描いた。本シミュレーションでは 5 つのランダム座標を用いているが、そのうちの一つ。3.3.a-f は同一の初期座標を用いたもの。



●:Si ●:O ●:Na ●:K

図 3.3.f NKS0 ガラスの構造モデル

300K で構造緩和後の座標。2.0Å以内の Si-O をボンドとして描いた。本シミュレーションでは 5 つのランダム座標を用いているが、そのうちの 1 つ、3.3.a-f は同一の初期座標を用いたもの。

討は行っていないが、かなり対称性の良い SiO_4 四面体ができている。6 つのガラスのコンフィギュレーションは同一の初期座標を用いたものであるが、その座標は図から判るとおりかなり異なったものになっている。図 3.2 に示した、温度スケジュールに示した中で、12000K で 10ps 保持したことによって、粒子の組み合わせがシャフルされたことによると考えられる。

ガラスネットワークがどのように構成されているかを調べるために、Si-O の結合を 2.0\AA で切った時の、Si-O および、O-Si の配位数を検討した。結果を表 3.4 に示す。表 3.4.a に示した Si-O の配位数ではすべてのガラスで、ほとんど 4 である。これは平均的に 4 であるばかりでなく、各々のシリコンがほとんど配位数 4 をとっていた。しかしながら、LSO および NKSO のガラスでは、かなり注意深く構造緩和を行ったにもかかわらず、Si-O の積算配位数が理想値の 4 よりも少し大きい値になっている。これは一部にまれに五配位のシリコンが生じていることによる。五配位のシリコンの存在に関しては、実際のガラス中にも多少存在するといわれているが確かではない。本シミュレーションで生じている五配位シリコンは、シリカあるいはシリケートガラスに本質的に存在している種というよりはむしろ構造緩和の不十分さによって生じていると考えられる。このように本シミュレーションでは、理想的なシリケートネットワークから少しずれた構造になっていることはありうると考えられる。表 3.4.b に示すように O-Si の配位状態を調べた場合、無配位酸素が生じているのが判る。無配位酸素は、アルカリのみに囲まれて安定して存在しうることにより生じる。この無配位酸素の生じる傾向はリチウムを含むガラスで多いのが判る。リチウムはアルカリの中では一番サイズが小さいため、イオンのには酸素と一番強い結合を形成しう。これに対応して、後に図 3.5 に示した R-O の積算配位数曲線の中では、Li-O のそれは第一配位と第二配位の間が一番はっきりとした変曲点を持っている。すなわち、アルカリの中ではガラスネットワークに一番近い働きをすることが予想され、この事によりリチウムを含むガラスでより多くの無配位酸素が生じていると考えられる。このように、ガラスネットワークに関して、MD シミュレーションによって完全に理想的なガラス構造が得られるとは必ず

表 3.4 Si-O および O-Si の配位数

3.4.a 2.0Åにおける Si-O の配位数

glass	n(Si-O)
LSO	4.0083
NSO	4.0008
KSO	4.0000
LNSO	4.0001
LKSO	4.0000
NKSO	4.0009

各組成、最終 10000steps(300K)の座標を 10steps おきに解析したもの

3.4.b 配位している Si の個数による酸素の分類

glass	n(O-Si)				Si-O	n(Si-O)
	0	1	2	3		
(ideal)	0	320	480	0	1280	4.0000
LSO	10	297	493	0	1283	4.0094
NSO	3	315	481	1	1280	4.0000
KSO	0	320	480	0	1280	4.0000
LNSO	4	312	484	0	1280	4.0000
LKSO	4	313	482	1	1280	4.0000
NKSO	2	316	482	0	1280	4.0000

最終座標のみによる解析の結果。各ガラス組成について、5つのシミュレーションを行ったものの合計であり、288 粒子系 5 つ分のデータ。Si-O は、表 3.4(a)と同様に、 $r=2.0\text{\AA}$ で切った。

しもいえないが、上記のようなずれはその程度から考えて、後述の議論の有効性を否定するものではないと考えられる。

本シミュレーションではシリケートガラスを対象とした。シリケートガラスでは、Si-O の結合は非常に固く、約 1.6Å 付近にシャープに分布する。この事は中性子回折の Si-O のピークのシャープさからも明らかである。また、Si-O の配位数はほとんど 4 であることは実験的に疑いない。図 3.4 に本ガラスモデルにおける Si-O の積算配位数を示す。いずれのガラスでも積算配位数の曲線は 1.5-1.7Å で立ち上がった後、多面体間の Si-O 第二配位の距離を迎えるまで、平坦な部分が続いている。この積算配位数の形状は、ガラスネットワークフォーマーであるシリコンの性質を良く再現しているといえる。図 3.5 にはアルカリ酸素の積算配位数を示した。シリコンのようなガラスネットワークフォーマーと酸素の積算配位数がプラトーを示すのに対して、修飾酸化物として加えられるアルカリなどとアニオンの積算配位数を見た場合、一般的に平坦な部分は見られない。すなわち、 RO_x という多面体をうまく定義することが難しく、また、たとえその様な多面体を無理に決めたとしても（例えば、ボロノイ多面体のようなものを考え、R-O のボンドを決定できるとしても）多面体内 R-O と多面体間 R-O の分布には重なりができてしまって結局 R-O は明瞭ではないということである。図 3.5 に示した R-O の積算配位数はこのようなアルカリの性質を良く再現している。Li-O、Na-O、K-O とともに第一配位のピークに相当する立ち上がりののちに平坦部分が現れることなく、積算配位数が単調に増加している。

3.3.2 非架橋酸素とアルカリイオンの配置

ガラスのネットワークの構造は、先に示した Si-O の積算配位数や後に示す部分動径分布関数からある程度素性の知れた構造をとっている。これに対して、アルカリイオンがガラス中で成す構造は、非常に理解が難しい。一般にガラスの古典論的には、アルカリイオンは非架橋酸素に配位していることになってい

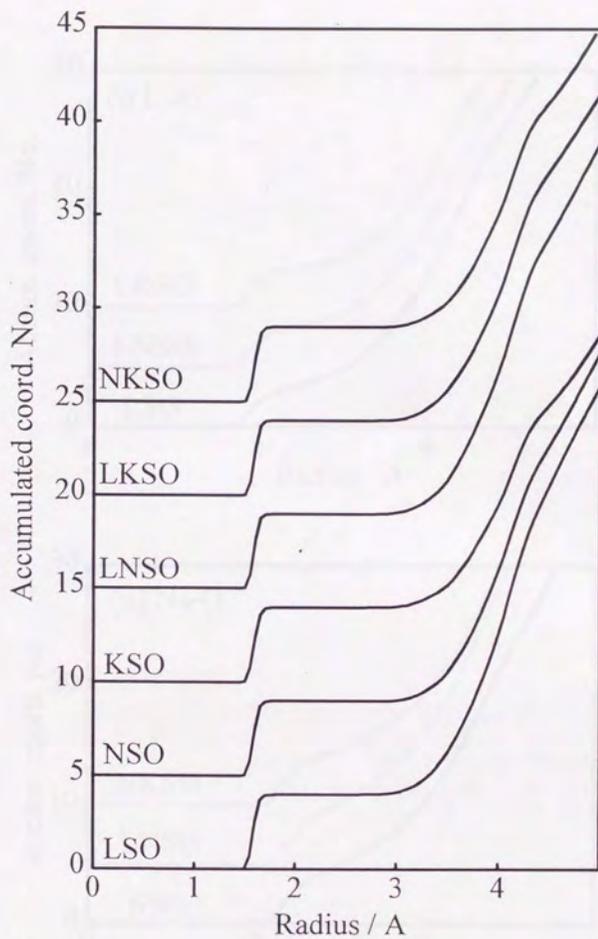


図 3.4 各ガラスモデルにおける Si-O の積算配位数

それぞれ、300K、10000steps のシミュレーションにおいて、10steps おきに解析したものを5つのランに渡って平均した。

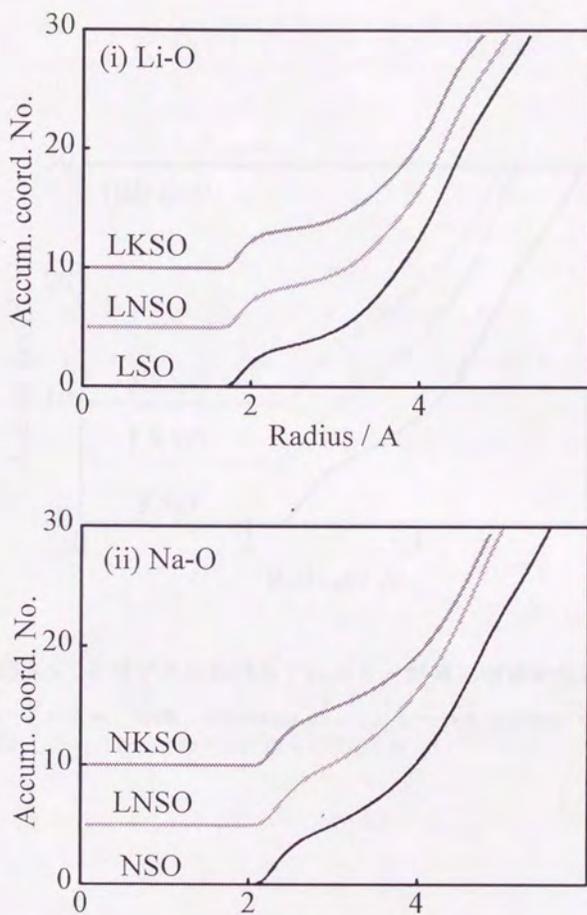


図 3.5 各ガラスにおけるアルカリ酸素の積算配位数

(i) Li-O および、(ii) Na-O。それぞれ、300K、10000steps のシミュレーションにおいて、10steps おきに解析したものを 5つのランに渡って平均した。

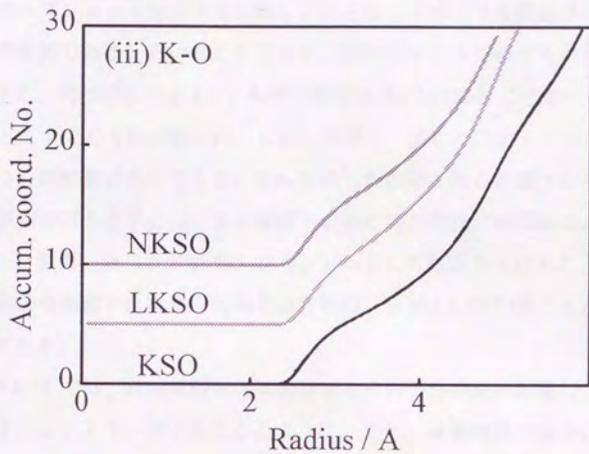


図 3.5 各ガラスにおけるアルカリ酸素の積算配位数

(iii) K-O. それぞれ、300K、10000steps のシミュレーションにおいて、10steps おきに解析したものを 5つのランに渡って平均した。

る。しかし、実際のガラスの三次元的な構造の中で、アルカリイオンが非架橋酸素のみに配位しているかは疑問である。そこで、図 3.2 に示すような MD シミュレーションから得られたガラスのコンフィギュレーションの中から、非架橋酸素の周囲の構造を切り出してみたのが図 3.6.a~f である。まず、このような、スナップショットを示す時に難しいことは、どのような構造が平均的、あるいは代表的であるかということであり、どのショットを載せるかが非常に難しい。また、先に示したように、R-O の結合は Si-O の場合ほどはっきりせず、R-O をどこまでとるかが難しい。しかしながら、多くのスナップショットをみると幾つかの特徴が見えてくる。それを表したのがこれらの図である。また、R-O の距離の打ちきりには、後の解析で求めた部分動径分布関数における第一配位ピーク位置 (表 3.5 を参照) から、10% ましに取ることにした。これは、R-O の熱的な振動のために平均的な結合距離から揺らいでいることが予想されるからである。

図 3.6.a~f では、非架橋酸素と架橋酸素をそれぞれ中央に配置し、非架橋酸素の場合にはシリコンが下方にくるように、また、架橋酸素の場合には、二つのシリコンが酸素の両側にくるように描いたものである。図 3.6.a は LSO ガラスのものであるが、上の二つの絵は非架橋酸素の場合であり、Li イオンが二個ないしは三個、非架橋酸素に配位しているのが判る。また、前項に述べたように、LSO ガラス中には、ある程度の量の無架橋酸素が存在する。図の左下はその例であり、無架橋酸素はほとんどすべてにおいて、Li イオンを 4 配位していた。このように、Li イオンはサイズの的に酸素の周りを 4 配位して安定に存在できることが考えられる。また、ガラスの常識と信じられている架橋酸素にアルカリが配位していないということは、本シミュレーションにおいてもある程度正しい。架橋酸素は、まったくアルカリを配位しないというわけではなく、図 3.6.a の右下のものはアルカリイオンが架橋酸素に配位している例であるが、その割合は少ない。また配位してる場合にも、アルカリイオンが二個配位していることは非常にまれであった。図 3.6.b および c は NSO ガラスおよび KSO ガラスのものである。非架橋酸素の構造として最も多いのはアルカリを三つ配位し

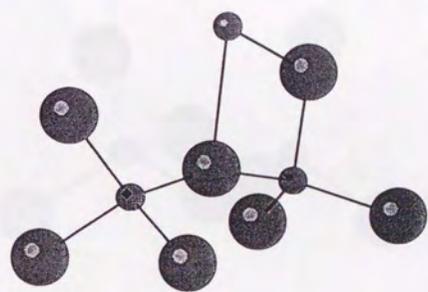
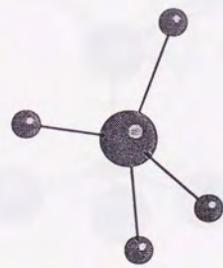
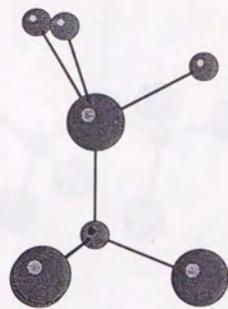
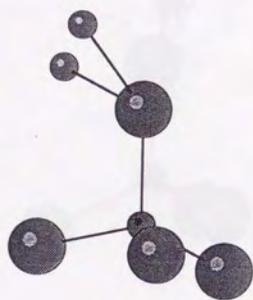


図 3.6.a 非架橋酸素周りの局所構造；LSO ガラス
 結合距離は Si-O < 2.0Å、Li-O < 2.10Å とした。

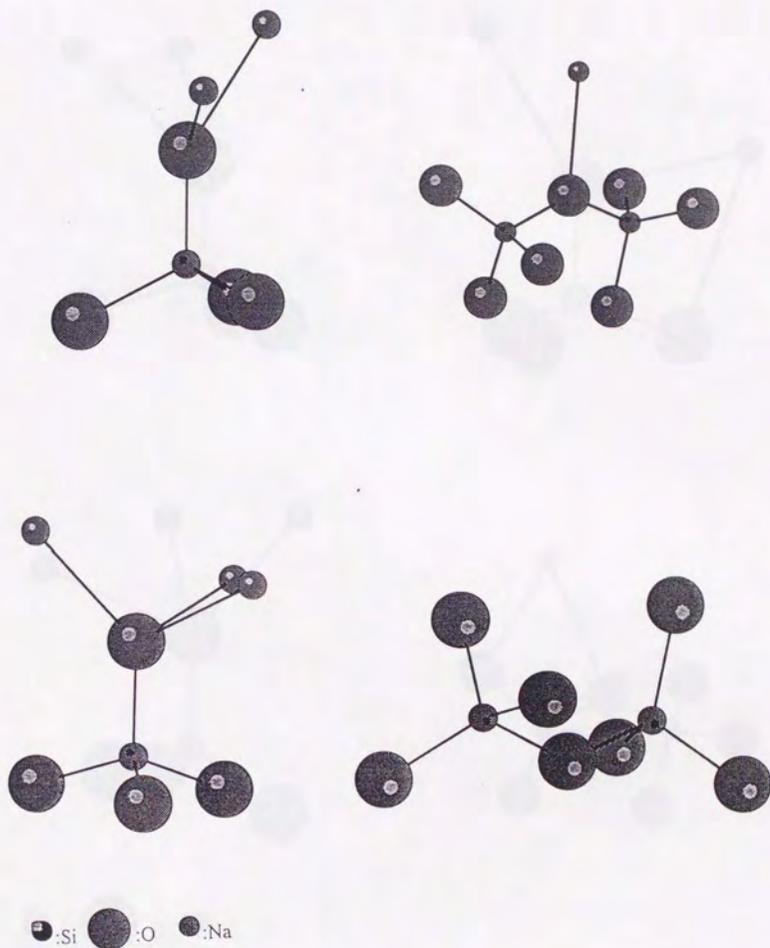


図 3.6.b 非架橋酸素周りの局所構造；NSO ガラス
 結合距離は Si-O < 2.0Å、Na-O < 2.56Å とした。

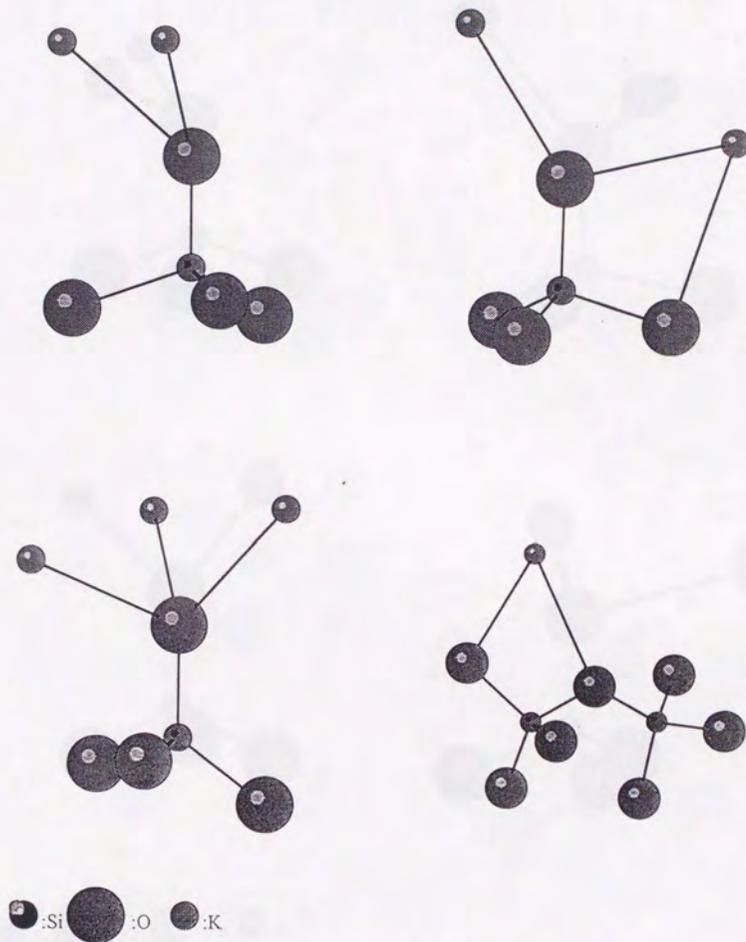


図 3.6.c 非架橋酸素周りの局所構造；KSO ガラス

結合距離は Si-O < 2.0Å、K-O < 2.90Å とした。

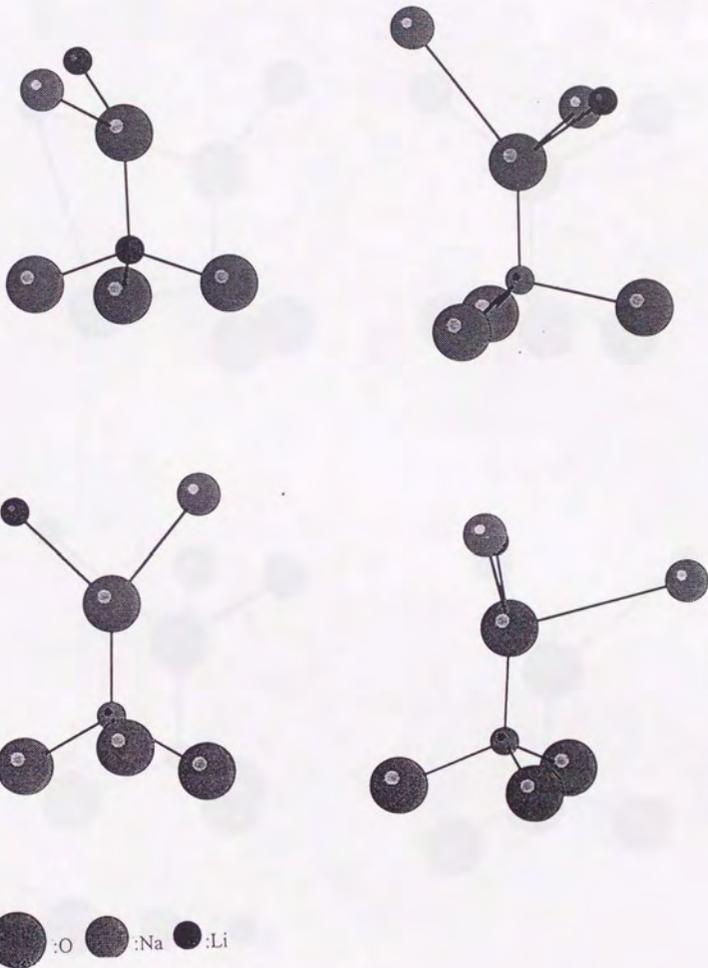


図 3.6.d 非架橋酸素周りの局所構造；LNSO ガラス
 結合距離は Si-O < 2.0Å、Li-O < 2.07Å、Li-O < 2.60Å とした。

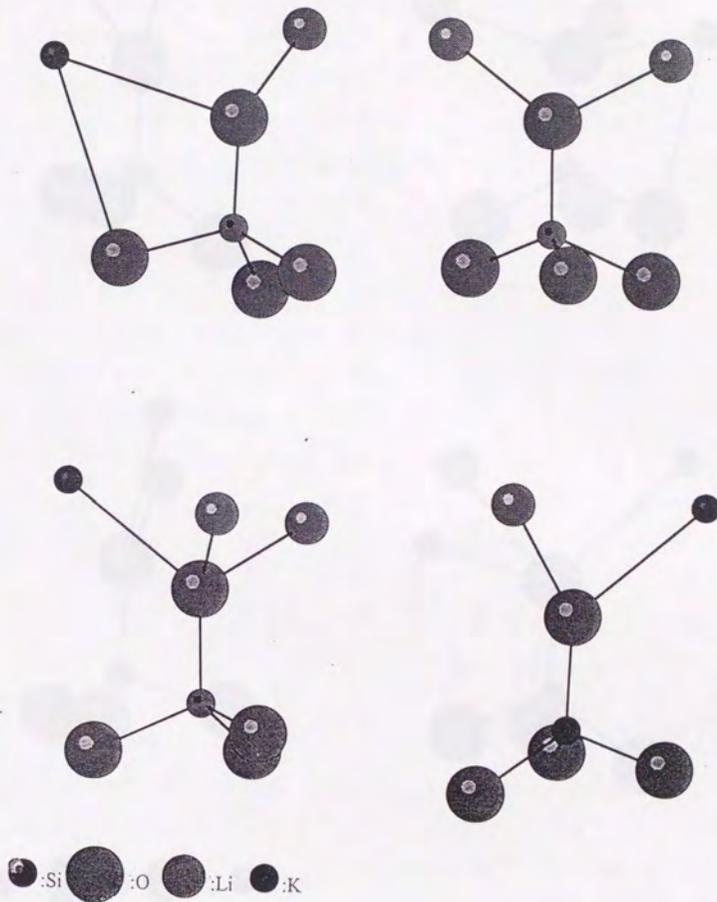


図 3.6.e 非架橋酸素周りの局所構造；LKSO ガラス
 結合距離は Si-O < 2.0Å、Li-O < 2.06Å、K-O < 2.97Åとした。

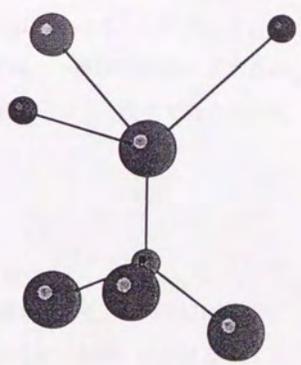
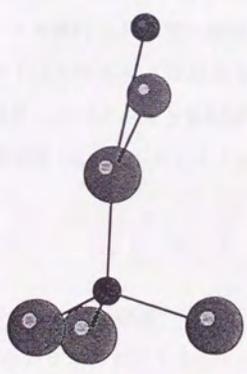
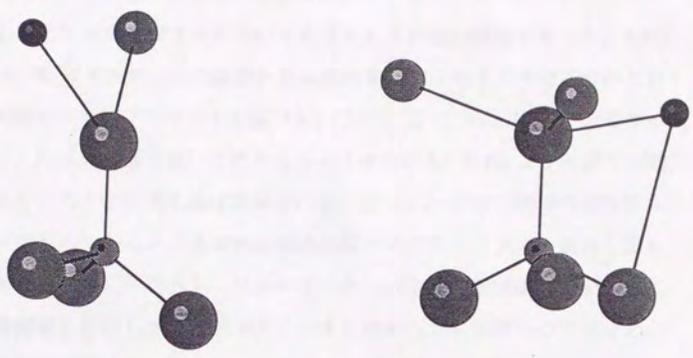


図 3.6.f 非架橋酸素周りの局所構造；NKSO ガラス
 結合距離は Si-O < 2.0Å、Na-O < 2.54Å、K-O < 2.93Å とした。

た構造であった。これはアルカリの種類を問わず、また、単一アルカリガラスにおいても混合アルカリガラスにおいても見られる共通の構造であった。KSO ガラスでは、K イオンが二つの酸素から比較的等距離にあるような場合が見られた。その様なスナップショットを図 3.6.c に示した。これは K イオンのサイズが大きく、K-O の距離が長いのでカリウムイオンが Li や Na よりも多くの酸素に囲まれていることを考えれば理解される。図 3.6.d~f は三種類の混合アルカリガラスのものであるが、基本的な構成は単一アルカリガラスの場合と変わらないと考えられる。すなわち、アルカリイオンは主に非架橋酸素に配位しており、架橋酸素に配位しているアルカリイオンはあってもほぼ一つであった。また、非架橋酸素に配位しているアルカリの数は 3 の場合が一番多い。このように非架橋酸素に配位した三つのアルカリイオンが二種類のアルカリイオンによってどのように占められるかは興味をもたれたが、ほぼ統計的な分布のようである。この事は R-R の部分動径分布関数からも明らかで、たとえば、Li-K のガラスで Li-Li や K-K の配位数が極端に減ることはなかった。したがって、非架橋酸素が三つのアルカリを配位している場合には、一種類のアルカリで占められる割合は 1/4、アルカリイオンの数が二つの場合には 1/2 程度であると考えられる。

3.3.3 ガラスの局所構造

6 組成のガラスのガラスネットワークに関する情報として、図 3.7 に (a)Si-Si、(b)Si-O、(c)O-O の部分動径分布関数を示す。データは、300K におけるシミュレーション (1fs x 10000steps) における座標を 10steps おきに解析して求めたものである。動径 r の刻みは 0.5Å である。また、各組成について独立な初期座標 (ランダム) を用いて行った 5 回のシミュレーションの結果の平均として示してある。Si-O、O-O の第一ピークはそれぞれ、1.60Å および 2.60Å である。Si-O、O-O とともに第一配位のピークは位置に関してほとんど一致している。また、先に示したように Si-O の配位数はすべてのガラスでほとんど 4 である。したがっ

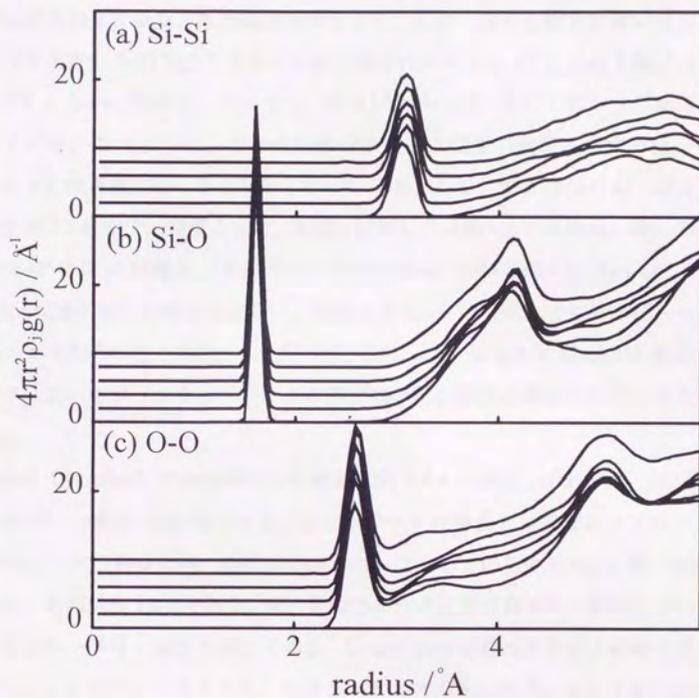


図 3.7 MD によって得られた 6 組成のガラスの 300K における
 (a)Si-Si、(b)Si-O、(c)O-O の部分動径分布関数
 各図において下から LSO、NSO、KSO、LNSO、LKSO および NKSO を表す

て、ピークの面積も非常に似通っている。Si-Si に関しては、カチオン-カチオンの組み合わせであり直接結合を持たないために、第一配位ピークは Si-O あるいは O-O の分布に比較してかなりブロードである (O-O はアニオン-アニオンの組み合わせであり、直接結合を持たない。しかしながら結合距離が非常に鋭い分布を持つ Si-O 結合の作る正四面体構造の拘束によって、O-O も鋭い分布をもつ)。しかしながら、Si-Si でも、約 3.1Å にある第一配位のピークはほぼ一致している。このようにして求めた部分動径分布関数の動径に対する微分のプロットの動径軸に対する切片から求めた Si-Si、Si-O、および O-O の (結合) 距離を表 3.5 に示す。精度として、動径 r に対して 0.01Å まで求めた。特に Si-O、および O-O の距離は、それぞれ、1.60-1.61Å、2.60-2.61Å と 0.01Å ないしは 0.02Å 程度の差しか認められない。分布のブロードな Si-Si でもそのばらつきは最大で 0.05Å 程度である。したがって、シミュレーションに用いた 6 組成のガラスにおいてガラスネットワークの構造は非常に類似の構造であると考えられる。

R-O (R=Alkali) の部分動径分布関数を図 3.8.a に示す。それぞれ、(a)Li-O、(b)Na-O、(c)K-O の分布である。ネットワークの場合とは異なり、アルカリの組成によって R-O の第一配位はわずかにシフトしているのが判る。第一配位を拡大したのが図 3.8.b である。第一配位のピーク位置は体系的に変化している。すなわち、Li-O の場合を例にとると、Li-O の結合距離はリチウム単味のガラスでもっとも長い。ナトリウム、カリウムサイズの大きいアルカリイオンの共存によって、Li-O の距離は縮んでいく。反対に、K-O の場合はカリウムの単一アルカリガラスで最も短く、ナトリウム、リチウムの導入とともに単調に伸びる。言い換えると、混合アルカリガラス中の二種類のアルカリイオンをサイズによって R_{large} および R_{small} と表すことにすると、 R_{small} -O は単一アルカリガラス中に比して伸び、逆に R_{large} -O は伸びる。また、伸縮の程度は、二種類にアルカリイオンのサイズの差が大きいほど大きい。表 3.5 に示したように、本シミュレーションで対象とした、リチウム、ナトリウム、カリウムのダイシリケートガラスにおいて、共存するアルカリ種の違いによる、R-O の結合距離変化は最

表 3.5 第一配位の原子間距離

glass	Bond length / Å					
	Si-O	O-O	Si-Si	Li-O	Na-O	K-O
LSO	1.60	2.60	3.06	1.91	-	-
NSO	1.61	2.60	3.10	-	2.33	-
KSO	1.61	2.62	3.11	-	-	2.64
LNSO	1.61	2.61	3.10	1.88	2.36	-
LKSO	1.61	2.61	3.09	1.87	-	2.70
NKSO	1.61	2.61	3.10	-	2.31	2.66

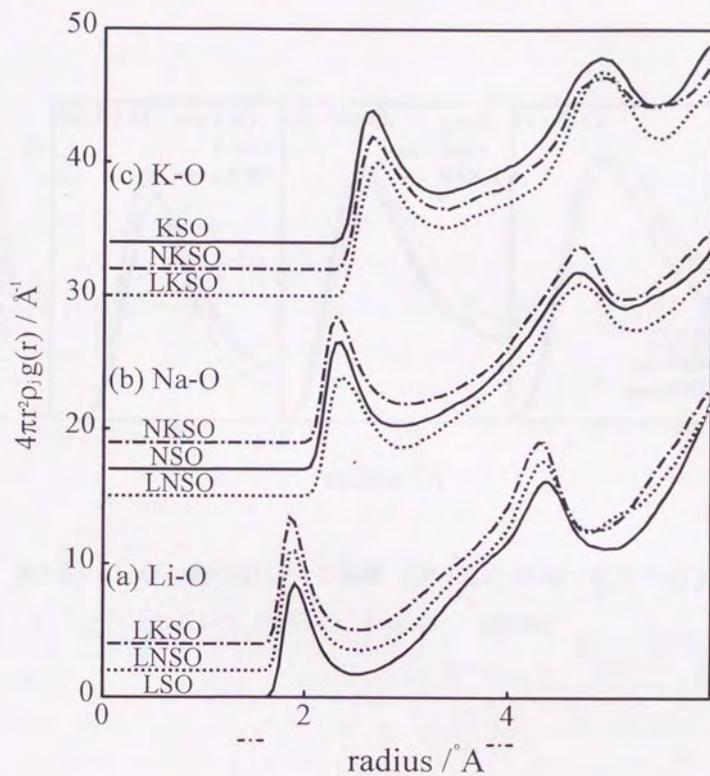


図 3.8.a MDによって得られた6組成のガラスの300Kにおける
(a)Li-O、(b)Na-O、(c)K-Oの部分動径分布関数

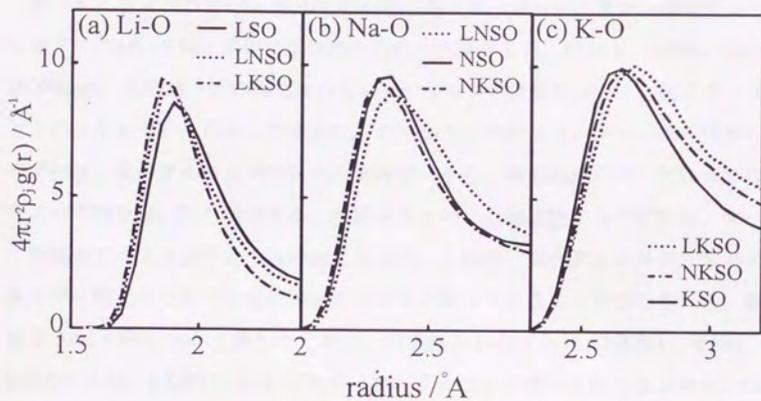


図 3.8.b R-O の部分動径分布関数 (図 3.8.a) の第一配位の拡大
 (a)Li-O、(b)Na-O、(c)K-O (300K)

大で約 0.05~0.1Å 程度であった。

3.3.4 ガラスの内部エネルギー

表 3.6 に各ガラスの 288 粒子系の内部エネルギーを示す。また、混合アルカリガラスにおいては、同表に加成性からのずれを示した。何れも、300K、1fs x 10000steps、各組成 5 回の独立なシミュレーションの結果について、毎ステップごとのエネルギーを平均して求めたものである。内部エネルギーの加成性からのずれは、混合アルカリガラスのエネルギーから、両端組成の単一アルカリガラスの平均を引いたものである。内部エネルギーの加成性からのずれは、すべての混合アルカリガラスで負の値となった。これは、混合アルカリガラスがエネルギー的な何らかの安定化のメカニズムを持っていることを示している。単位を kcal / SiO₂-mol で表したときの、加成性からのずれは、NKSO : -0.690、LNSO : -1.13、LKSO : -2.13 であり、おおざっぱにイオン半径の差が大きいほど大きいという結果になった。表 3.7 は高橋・吉尾らの溶解熱法により求めた、混合アルカリガラスのエンタルピの加成性からのずれの報告値である⁽¹⁾。彼らはリチウム、ナトリウム、カリウムのアルカリシリケートについて、3 種類の組成系のガラスを検討している。表に示すとおり、混合エンタルピの値はおおむね数 kcal / SiO₂-mol 程度で、またずれの大きさの序列は、NKSO < LNSO ~ LKSO であり、本シミュレーションの結果とよい一致を示している。本シミュレーションは二体ポテンシャルを用いており、またその中身は単純な静電相互作用 + Born-Mayer 型近接反発の二項である。またそのエネルギーの絶対値に関して詳しく検討を行っていない。したがって、シミュレーションの内部エネルギーやポテンシャルの値がオーダーで違っていることは考えにくい。高橋らの混合エンタルピの結果と絶対値で比較することにはそれ程意味が無い。それでもなお、本シミュレーションの結果が彼らの報告と大きさ、および序列で一致しているのは興味深い。したがって、本シミュレーションで得られた内部エネルギーの負のずれは、実際のガラス中で起こっていると考えられる混合アル

表 3.6 各ガラスの系全体の内部エネルギーとその加成性からのずれ

glass	Internal energy / $10^{-20}\text{J cell}^{-1}$	Deviation	
		in $10^{-20}\text{J cell}^{-1}$ in kcal / $\text{SiO}_2\text{-mol}$	
LSO	-75494.1	-	-
NSO	-74160.7	-	-
KSO	-73310.9	-	-
LNSO	-74878.6	-51.3	-1.13
LKSO	-74499.1	-96.6	-2.13
NKSO	-73767.1	-31.3	-0.690

表 3.7 溶解熱法による混合エンタルピーの文献値⁽¹⁾

glass composition	LNSO	LKSO	NKSO
	$\Delta H_m / \text{kcal SiO}_2\text{mol}^{-1}$		
$0.175\text{R}_2\text{O} \cdot 0.175\text{R}'_2\text{O} \cdot 0.65\text{SiO}_2$	-1.38	-1.49	-0.02
$0.5\text{R}_2\text{O} \cdot 0.5\text{R}'_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	-1.76	-1.27	-0.42
$0.5\text{R}_2\text{O} \cdot 0.5\text{R}'_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	-1.13	-0.54	-0.63

カリガラスのエネルギー的な安定化の何らかの機構を反映したものであると考えられる。

内部エネルギーの加成性からのずれは、各構成原子のポテンシャルエネルギーの変化による。内部エネルギーはポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和であるが、本シミュレーションでは、温度を制御しており 1 原子当たりの平均の運動エネルギーは、誤差の範囲で一致しているからである。そこで、各元素の平均のポテンシャルエネルギーを求めたのが表 3.8 である。Si および O のポテンシャルは、それぞれ、 $-613 \sim -624$ および $-192 \sim -183 \times 10^{20} \text{J} / \text{atom}$ であり、アルカリイオンのポテンシャルに比較して非常に大きい。これは Si-O の結合が非常に強いため、Si-O に深いポテンシャルを与えたことに相当する。アルカリイオンのポテンシャルは、おおむね $10 \times 10^{20} \text{J} / \text{atom}$ 程度であり、その値は、 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ の序列になっている。すなわち、アルカリイオンのサイズが小さいほうがエネルギーは小さい。これは、陽イオンであるアルカリのポテンシャルについて、その周りを取り囲む酸素との相互作用の寄与が大きいことを示していると考えられる。

上記の各元素のポテンシャルをガラスのモル体積に対してプロットしたのが図 3.9 である。カチオンすなわちケイ素およびアルカリのポテンシャルはガラスのモル体積とともに減少した。これに対して、アニオンである酸素のポテンシャルはガラスのモル体積とともに増加した。アルカリのポテンシャルの変化は次のように見ることができる。すなわち、アルカリイオンのポテンシャルは、それよりもサイズの大きいアルカリの導入とともに増加する。逆に、大アルカリイオンとの共存によっては、そのポテンシャルは増加する。たとえば、Li のポテンシャルは、単一アルカリガラスである LSO ガラス中では、 $-87.96 \times 10^{20} \text{J} / \text{atom}$ であるが、ナトリウムあるいはカリウムの共存によって、 -90.26 および $-91.84 \times 10^{20} \text{J} / \text{atom}$ になる。この傾向は、上述の R-O の結合距離変化と深く関わっていると考えられる。

表 3.8 各元素のポテンシャルエネルギー

glass	Potential energy / 10^{-20} J atom ⁻¹				
	Si	O	Li	Na	K
LSO	-613.21	-191.37	-87.96	-	-
NSO	-619.84	-186.26	-	-73.28	-
KSO	-623.85	-183.08	-	-	-63.92
LNSO	-616.91	-188.83	-90.26	-71.74	-
LKSO	-620.03	-186.84	-91.84	-	-61.99
NKSO	-622.11	-184.58	-	-74.64	-63.47

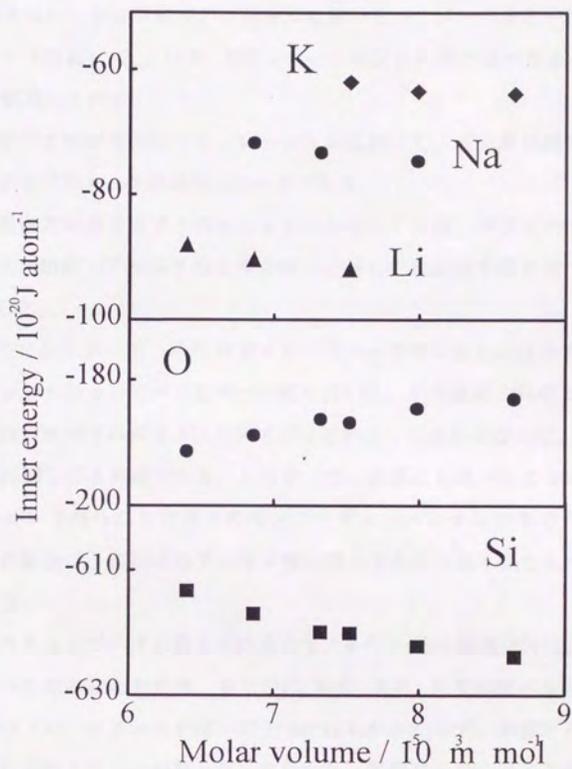


図 3.9 300K における各元素のポテンシャルエネルギーの
ガラスのモル体積にたいするプロット

3.4 考察

3.4.1 アルカリ-酸素距離の変化

本シミュレーションはポテンシャルに用いるパラメータあるいはユニットセルのサイズにおいて、「3.2 シミュレーション」の節で述べたように、以下の二つを仮定している。

1. すべてのガラスのシミュレーションにおいて、各元素の組み合わせに対するパラメータの値はユニークである。
2. 混合アルカリガラスのユニットセルのサイズは、ガラスのモル体積がガラス組成（アルカリのモル分率）に対して加成性が成り立つように決定した。

1 の仮定にしたがって、Si-O に対するパラメータのセットには 6 組成のガラスのシミュレーションすべてに同一の値を用いた。その結果、Si-O の部分動径分布関数は、すべてのガラスにおいて非常に類似した分布となった。O-O や Si-O の分布に関しても同様である。したがって、結果にも述べたように、本シミュレーションで得られたガラスのコンフィギュレーションの中でガラスネットワークの構造は、存在するアルカリ種に関らず非常に良く似たものであると考えられる。

ガラスネットワークの場合とは異なり、R-O の結合距離分布は、1 の仮定にしたがってその組み合わせ、あるいは R-Si、R-R、R-R' の組み合わせにおいても、すべてのパラメータを同一にとったにもかかわらず、存在するアルカリ種によって変化することが判った。すなわち、混合アルカリガラス中に存在する二種類のアルカリイオンをそのサイズによって R_{large} および R_{small} と表せば、単一アルカリガラスに比較して、

- ・ $R_{\text{small}}\text{-O}$ は縮む
- ・ $R_{\text{large}}\text{-O}$ は伸びる

という結果になった。このような変化の程度は、二種類のアルカリイオンのサイズの差が大きいほど大きかった。結合距離変化の程度は、最大で $0.05 \sim 0.1\text{\AA}$ 程度であった。一般にガラスの構造を議論する場合、Si-O などと同様に、アル

カリ酸素間の距離はガラスの組成に関らず等しいと考えることが多い。また、これまでに単一アルカリと混合アルカリの組成により、あるいは存在するアルカリ種の違いによって R-O の結合距離とその分布が変化するかをともに議論した報文は極めて少ない。これは、一つにはガラスがアモルファスでありその構造を回折法によって精度良く求めることができないことによると考えられる。したがって、MD シミュレーションによって、R-O の結合距離に変化が見られたことは非常に興味深い。R-O、あるいはその他の元素の組み合わせに対するパラメータを各ガラスで同一にとったにもかかわらず、R-O の距離になぜ違いがあらわれるのかが問題である。

このアルカリの共存による R-O 結合距離の変化は、アルカリ-アルカリのクーロン（静電）相互作用によると考えられる。各ガラスの非架橋酸素周りのスナップショットで明らかになったように、アルカリイオンの多くはガラス中で非架橋酸素（一つの Si にしか結合していない酸素）に配位している。非架橋酸素の側から見ると、周囲に二つか三つのアルカリイオンを配位していることになる。ここで、アルカリイオンを配位している非架橋酸素周りの局所構造を考えてみる。非架橋酸素とそれに配位する二つのアルカリイオンのコンフィギュレーションを切り出してみると、二種類のアルカリを R および R' と表した時、混合アルカリガラス中では単一アルカリガラス中に存在する R-O-R および R'-O-R' の組み合わせのほか、R-O-R' が存在する。ここで重要なことは、二種類のアルカリイオン R および R' は、電荷がほぼ等しく（シミュレーション中ではまったく同一の +1）しかしながらイオン半径が異なるということである。カチオンの場の強さとして field strength という考え方がある⁽¹²⁾。カチオンがもつ静電場の強さを表す尺度として一般的に用いられる量で、

$$F = Z / a^2 \quad (3.3)$$

で表される。ここで、Z はカチオンの電荷、a はカチオン-カチオン間の距離である。先の R_{large} 、 R_{small} という表記を用いれば、R-O-R あるいは R-O-R' のコンフィギュレーションにおいて、

$$a(R_{\text{large}}-R) > a(R_{\text{small}}-R)$$

であることは明らかである。ここで、結合の右側の R は同種のアリカリ (R_{large} or R_{small}) である。アリカリの電荷は+1であるから、式 3.3 を考えれば、イオン半径の小さいアリカリイオンほど field strength は大きいということになる。LSO および LKSO ガラス中での Li に対する、Li イオンおよび K イオンの場の強さをを例にとり、これを模式的に表したのが、図 3.10 である。図 3.10 では非架橋酸素の左右にアリカリイオンが配位する直線的なコンフィギュレーションを考えている。スナップショットの観察では R-O-R の配置は直線構造ではなかった。しかし、R-O-R の角度はかなり鈍角であり、その単純なモデルとして、この直線配置での考察はかなり有効であると考えられる。図 3.10 において、右側の Li イオンに対する場の強さを考える。まず、反対側にも Li イオンが存在する場合、酸素からのポテンシャルが(c)の曲線、左側の Li によるポテンシャルが(a)の曲線トータルで右 Li に対するポテンシャルは黒点線 \cdots の曲線になる。これに対して、左側に K イオンが存在する場合、K によるポテンシャルは(b)の曲線となり、Li に対するポテンシャルは黒実線 — となる。黒破線と黒実線を比べると、実線の方がポテンシャルの谷が左にシフトしているのが判る。すなわち、左側の Li を K で置換することにより、Li に比較して K の方が field strength が小さいために、Li に対するポテンシャルが酸素寄りに移動するということである。このようなコンフィギュレーションを考えると Li よりサイズの大きい (=field strength の小さい) K イオンが存在することによって Li-O の距離が縮まることが判る。逆の場合、すなわち、非架橋酸素の右側に K イオンをおいた場合、反対側にも K が存在するとき比べて、K より小さいアリカリイオンが配位することにより、K-O の距離が伸びることも容易に理解されるであろう。このように、上記の R-O 結合距離およびその分布の変化は、酸素を挟んだ二種類のアリカリイオンの関係 R-O-R' における $R\cdots R'$ の静電相互作用によって説明されることが明らかである。もちろん、MD シミュレーションで得られたガラスの座標中で、アリカリと酸素が直線上に並ぶことはまれである。しかしこの議論は、直線上に並んでいないアリカリの配置に対しても同様に有効である。このように MD シミュレーションでは混合アリカリガラス中で R-O の

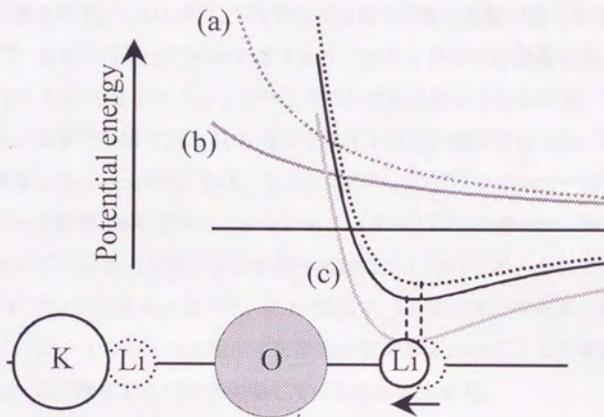


図 3.10 酸素とアルカリイオンの模式図 (例として $R = \text{Li}, \text{K}$) .
 曲線は酸素の右側に位置する Li イオンに対するポテンシャルカーブを表す.
 (a)K から、(b)Li から、(c)中央の酸素から. 黒点線=(a)+(c)、黒実線=(b)+(c).

結合距離が変化することが判った。このような現象が、実際にガラス中でも生じているかどうかを調べる実験的な手段は非常に限られている。一番有効であるのは回折法であるが、R-O の分布は O-O の分布に重なってしまっていて見えないことが予想される。これに対しては中性子に対する散乱振幅が負である Li を使う方法⁽¹³⁾、あるいは単一アルカリガラスや、シリカガラスの情報を差し引くことによって R-O を見るテクニック⁽¹⁴⁾などがわずかに試みられている。また、本研究でも、前者の方法である Li を用いて中性子回折の測定を行った。簡単に述べると測定した Li、Li-Na、Li-K、Li-Rb、Li-Cs、のガラスの中で一番 Li-O 距離が長かったのが Li-K である。すなわち、Li-K ~ Li-Cs の間では、MD の結果と同様サイズの小さいリチウムと酸素の距離は縮んでいくが、それより以前の Li、Li-Na では逆の傾向となった。この原因は、Li はイオン半径が非常に小さいために、アルカリイオンの配位する酸素の電荷が変わってしまう可能性が考えられる。この測定および結果に関しては次章に詳述する。

3.4.2 負の混合内部エネルギー

ここで、「混合アルカリ効果」を説明する幾つかの理論について考えてみたい。混合アルカリ効果を説明するモデルの多くは、何らかの負のエネルギーもしくは二種類のアルカリイオンの存在によるアルカリイオンの安定化を考えている。Hendrikson らは調和振動子モデルを用いて、隣接するアルカリイオンが同種である場合と異種である場合における、アルカリイオンに誘起される電気双極子のエネルギーを議論している⁽¹⁵⁾。混合アルカリガラス中における異種アルカリイオン間の誘起双極子（イオン分極）は同種のそれに比して大きくなり、結果として異種アルカリイオン間に安定化が生じるとする説である。また、Ingram は異種アルカリイオンのペアリングによってエネルギー的な安定化が生じることが原因でアルカリイオンの移動度が減少するとしている。これらの理論では、何れも異種アルカリイオン間に何らかの特別な相互作用を考えそれによってアルカリイオンがエネルギー的に安定化することが混合アルカリ効果の

原因としているわけである。

これに対して、混合アルカリガラスにおいて本シミュレーションで得られた負の混合内部エネルギーは、上記の理論で仮定されている「異種アルカリイオン間の特定の相互作用」という項を何も含んでいない。本節最初に述べたように、すべてのガラスのシミュレーションにおいて、各元素の組み合わせに対するパラメータの値はユニークにとられたわけである。また、内部エネルギーに影響があると予想されるガラスのモル体積もアルカリのモル分率に対してニアにとった。さらに、ポテンシャルに関しては、非常にシンプルな Born-Mayer 型の二体ポテンシャルを用いており、例えば Hendrickson らの考えたイオン分極など、何らほかの相互作用を考慮していない。それにもかかわらず、本シミュレーションにおいては、混合アルカリガラスの内部エネルギーは加成性から負のずれを示した。このことは、動径のみの関数である二体ポテンシャルを用いても、負の混合エネルギーが生じることを示している。

3.4.3 負の混合エネルギーの起源

この負の混合エネルギーの生じる起源を知ることが重要である。これは各元素のポテンシャルエネルギーに深く関わっていると思われる。表 3.6 に示したのは、内部エネルギーの加成性からのずれであるが、これはそのまま系のポテンシャルの加成性からのずれである。本シミュレーションでは温度の制御として、系内の運動エネルギーを制御している。したがって、運動エネルギーはどのガラスでも誤差の範囲内で一致しているからである。図 3.9 に示したのが各元素のポテンシャルのガラスのモル体積に対する依存性である。この依存性は二つの要因によると考えられる。まず一つは、ガラス中のアルカリイオンのサイズである。ガラスのモル体積は、アルカリイオンのサイズとともに増加する。それと同時に、アルカリイオンのサイズの増加に伴って、R-O、R-Si、および R-R (または R-R') も増加する。このなかで、R-O の増加はアルカリと酸素間の引力を減少させる。すなわち、R-O の増加はアルカリおよび酸素のポテンシヤ

ルを増加させる。したがって、酸素のポテンシャルはガラスのモル体積とともに増加するわけである。R-Si および R-R は反発の相互作用をもち、これらの距離が増加することはケイ素およびアルカリのポテンシャルを減少させる。以上が各元素をガラスのモル体積とともに変化させる一つ目の要因であり、図 3.9 をおおむね説明することができる。二つ目の要因として考えなければならないのは、先に述べた R-O の結合距離の変化である。このファクターはアルカリイオンのポテンシャルの変化に寄与すると考えられる。図 3.10 に示したように混合アルカリガラス中の小アルカリイオンは、大アルカリの存在によって酸素に近づく。これは、小アルカリのポテンシャルの減少に寄与する。また、大アルカリイオンの場合には逆に、小アルカリイオンの存在によってそのポテンシャルを増加させるわけである。アルカリイオンの上記の二つの要因によるポテンシャルの変化を図 3.10 の模式図で説明することができる。K-Li における黒点線の曲線と Li-Li の組み合わせにおける黒実線の曲線を比較すると、黒実線すなわち、異種アルカリのペアーになったほうがポテンシャルのカーブ自体が下にシフトしている。これは R-R の増加に伴うポテンシャルの変化であり、前者の要因によるものである。さらに混合アルカリガラス中で Li は酸素に近づくに伴い黒実線のポテンシャルのカーブを下ることになる。これが二つ目の R-O の変化による要因である。

ここで、表 3.9 に各元素別のポテンシャルの加成性からのずれを示す。酸素のポテンシャルの加成性からのずれはわずかであり、ポテンシャルのずれはアルカリとシリコンによっていることが判る。すなわち、これまでに得られた負の混合エネルギーはガラス中のアルカリおよびケイ素のポテンシャルの変化によるということである。上の議論から、アルカリイオンのポテンシャルを変化させる要因は、ガラス中に存在するアルカリイオンの平均のサイズと R-O の距離変化によることが考えられる。これらのどの項がどの程度、アルカリのポテンシャル変化やその加成性からの負のずれに効くということは、シミュレーションのみから判断できない問題と考えられる。というのは、R-O の変化が起らないようなシミュレーションを行うことができ、そこでのポテンシャルの

表 3.9 各元素のポテンシャルの加成性からのずれ

	Deviation / $10^{-20} \text{J atom}^{-1}$		
	Si	O	alkali
LNSO	-0.38	-0.01	-0.38
LKSO	-1.50	0.38	-0.98
NKSO	-0.26	-0.09	-0.45

加成性からのずれを観測することができれば、アルカリのサイズによる項と、R-O の変化による項を区別することができるであろう。しかし、シミュレーションを行えば、ポテンシャルに手を加えない限り、R-O の距離は必然的に変化する。したがって、その様なシミュレーションを少なくとも分子力学的に行うことは不可能である。

3.4.4 R-O-R'直線コンフィギュレーションの計算

前に戻って、R-O-R' の直線配置を考えたい。アルカリのポテンシャルをこのような単純なモデルにまで還元すると、R-O 距離を変化させずに、ポテンシャルを求めるといったことが可能になる。あわせて、前に述べた R-O の変化が R-O-R' のコンフィギュレーションの中で二種類のアルカリの field strength の差によって起こるかどうかも確認することが可能である。そこで、Li-K 系を例にとり、アルカリと酸素を直線にならべた時の緩和を行ってみた。この場合、動力学を無視し、エネルギー的最安定な構造を求めることにした。計算の概略を図 3.11 に示す。

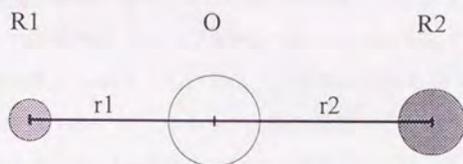


図 3.11 R-O-R'直線配置におけるエネルギー最適化の計算

酸素を中央に配置し、その左右に Li あるいは K イオンを配置する。これら 3 粒子に関して Born-Mayer ポテンシャルを仮定し、そのトータルが最低となるように粒子の座標の緩和を行った。三粒子のエネルギー最小の問題はやはり、解析的に解くことは困難である。そこで、繰返し法によるエネルギー最安定構造を導いた。ポテンシャルパラメータには、MD シミュレーションに用いたのと同

一の値を用いた。結果を表 3.10 に示す。まず、R-O 結合距離に関してであるが、MD シミュレーションで用いているの同一のポテンシャルを用いたため、R-O の値がかなり小さくなった。これは、アルカリ、酸素の反発が一つのアルカリイオンと酸素のみから生じるためである。実際にはアルカリイオンは幾つかの酸素を配位しており、その複数の酸素からの反発および、酸素同士の反発によって、二体のポテンシャルの谷よりも酸素からかなり遠い位置にアルカリイオンが存在する。しかし、上記の R-O の変化およびエネルギー変化の考察には十分であると考えられる。R-O 結合距離はシミュレーションと同様な変化を示した。すなわち、Li-O の距離は Li-O-Li の配置では 1.61\AA である。この距離は Li-O-K の配置では 1.605\AA に縮む。約 0.026\AA の変化である。また K-O は K-O-K の配置では 2.32\AA であったが、Li-O-K の配置では 2.35\AA に伸びた。約 0.030\AA の変化である。この結合距離の変化はシミュレーションで得られた約 0.05\AA より小さい。しかし、R-O の距離が実際よりもかなり短くなっており、結合の距離が変化しにくいことなどから考えると妥当であると考えられる。したがって、R-O の結合距離の変化が、R-R の静電的反発力の違いのあることが裏付けられたと考えられる。

それぞれの配置の実際のエネルギーの最小化に関しては表 3.10.b に示す。まず、Li-O-Li および K-O-K のコンフィギュレーションに対して、エネルギー最安定の構造を求めた。Li-O-K については、Li-O および K-O に Li-Li および K-K の計算結果を用いたもの、そこからさらに緩和を行ったものの二種類を検討した。表を見て判るように、Li-O-K のコンフィギュレーションにおいて、Li-O と K-O の距離に単一アルカリのモデルで得られた値を用いてもそのポテンシャルの和は、加成性には乗らない事が判る。この場合、アルカリと酸素の量論を無視しているのでこのままでは、直接 MD シミュレーションの結果と比べられないが、いわゆる、単一アルカリガラスの混合された平均的な構造からでもポテンシャルの加成性からの負のずれは生じる。Li-O-K の場合、 $-1.857 \times 10^{-20}\text{J}$ である。この負のずれは Li-O および K-O の変化によって更に大きくなる。ポテンシャルの最小化を目指して R-O を変化させるわけであるからこのような変化は

図 3.10 R-O-R'の直線配置から計算される

R-O 距離およびポテンシャルエネルギー

(a) R-O distance

	Li-O	K-O
Li-Li	1.631184	
K-K		2.321768
Li-K	1.605144	2.351532
Δ R-O	-0.02604	0.029764

(b) Potential energy

	O	Li	K
Li-Li	-178.004	-53.567	
K-K	-130.393		-80.672
Li-K			
(i) no relaxation	-154.199	-59.783	-95.76
(ii) optimized	-154.249	-60.053	-95.866

	Total	Δ
Li-Li	-285.138	
K-K	-211.065	
Li-K		
(i) no relaxation	-249.958	-1.857
(ii) optimized	-250.115	-2.013

(a) 単位はÅ、(b) 単位は 10^{20} J

自然である。しかし R-O の変化によるポテンシャルの変化は前の値から $-0.156 \times 10^{-20} \text{J}$ (-1.857 に対して、 8.4%) と小さい。このように、Li-O-K のコンフィギュレーションを緩和する以前から生じている大きなポテンシャルの負のずれは、Li-K の静電ポテンシャルによって生じている。それは、緩和前の配置では酸素のエネルギーがずれを示さない事からも明らかである。緩和前の構造では、Li-K の距離は、Li-Li と K-K の距離の算術平均になっている。静電ポテンシャルは距離の逆数に比例する。すなわち、

$$\Phi_{R,R} \propto 1/r(R-R)$$

と表される。この関数は R-R の距離に対して下に凸の関数である。したがって、リニアに変化する R-R 距離に対して、負のずれを生むわけである。この場合、近接反発項はほとんど効かない。

第一近似的な議論として、この考えは MD シミュレーションの結果の考察にも有効であると考えられる。MD シミュレーションによって得たガラスの構造モデル中でも、Li-K の距離が Li-Li と K-K の平均になっていれば、Li-K という異種アルカリイオンの配位は負のエネルギーのずれを生じるであろう。図 3.12 に LKSO ガラス中の Li-Li、Li-K および K-K の部分動径分布関数を示す。アルカリイオンの場合粒子数が少なく、また、カチオン-カチオンの配位は直接の結合にはよらないために、その分布がブロードであることからあまりきれいな分布は得られていない。しかし、図 3.12 を見ると Li-K のピークは、Li-Li と K-K のピークのほぼ中央にあることが判る。詳しく見ると若干 Li-Li の側によって見えるようにも見えるが、この程度のデータではそこまでは明らかでなかった。Li-K のピーク位置が中央にあると仮定しながらこれらのピークの位置を求めると Li-Li を 3.0\AA 、K-K を 3.4\AA 、Li-K をその中間の 3.8\AA と見積もる事ができる。この距離において Li-K ポテンシャルの加成性からのずれを計算すると $-0.952 \times 10^{-20} \text{J}$ となる。すなわち、Li-K の配位一本当たりにこれだけのエネルギーを稼ぐ。また、積算配位数の曲線では、上記の R-R 距離において単一アルカリガラス中で Li-Li 配位数が約 6、K-K 配位数が約 8 である。LKSO ガラス中で、Li と K が統計的にばらまかれていると仮定すると、LKSO ガラス中では Li は Li を

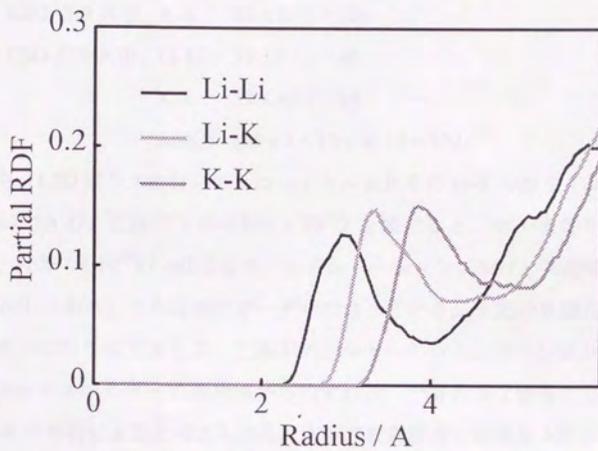


図 3.12 LKSO ガラスにおける R-R の部分動径分布関数

6/2 配位、K を(8+6)/4 配位、などのように考える事ができる。MD セル当たりのアルカリイオンの総数は 64 である。R-R の本数を見積もると、

$$\text{LSO ガラス中、Li-Li: } 64 \times 6 / 2 = 192$$

$$\text{KSO ガラス中、K-K: } 64 \times 8 / 2 = 256$$

$$\text{LSO ガラス中、Li-Li: } 32 \times 3 / 2 = 48$$

$$\text{K-K: } 32 \times 4 / 2 = 64$$

$$\text{Li-K: } (32 \times 3 + 32 \times 4) / 2 = 112$$

すなわち、LSO ガラスにおいてユニットセル当たりの Li-K の数を 112 本と見積もる事ができる。これに上の $-0.952 \times 10^{-20} \text{J}$ を掛けると、セル当たりのエネルギーは、 $-106.7 \times 10^{-20} \text{J} / \text{cell}$ となる。シミュレーションにおける実測値は $-96.6 \times 10^{-20} \text{J} / \text{cell}$ である。この説明はオーダーで合っている。上記の見積もりはかなりおおざっぱなものであるが、二体ポテンシャルのシミュレーションにおけるポテンシャルエネルギーの加成性からのずれは、一番大きな寄与としてこのような Li-K の存在によると考えられる。上記の直線配置の計算を MD シミュレーションにあてはめれば、このシミュレーションにおいて生じた負のポテンシャルのずれは、長距離相互作用であるクーロンポテンシャルが距離に対して下に凸のカーブを持つものに対して、Li-K が Li-Li と K-K に対してほぼニアな距離を取る事による。また、R-O の変化は寄り一層のエネルギー的な安定化を生じるが、その割合は前者に比べて小さい。直線配置の計算では 10% 未満である。

以上の議論から、本シミュレーションにおいて混合アルカリガラスに見られた内部エネルギーの加成性からのずれは、第一に、異種アルカリイオン間の距離が同種のアルカリ間の距離に対してほぼニアであり、クーロン相互作用が距離の逆数に比例する下に凸の曲線であることによって、異種アルカリイオン間の静電相互作用が加成性からの負のずれを生じることによると考えられる。このエネルギーの加成性からの負のずれは、異種アルカリイオンの両方に対してポテンシャルを負にずらせる効果を持つ。また、混合アルカリガラスにおいて、R-O の結合距離が変化するが、この事はさらにエネルギー的な安定化をもたらす。この時の異種アルカリイオンへの寄与は、小アルカリイオンを安定化

させ、大アルカリイオンを不安定化させる。しかし、R-O-R'直線コンフィギュレーションの計算からはこの効果はそれ程大きくないと考えられる。

3.5 まとめ

リチウム、ナトリウム、カリウムをアルカリとして含むダイシリケートガラスを対象に二体ポテンシャルのみを用いた MD シミュレーションを行った。得られたガラスの構造を検討した結果、

- ガラスのネットワーク構造は存在するアルカリイオンの種類にかかわらず、類似の構造と見なせる。
- 混合アルカリガラス中に存在する二種類のアルカリに関して、単一アルカリガラスの場合と比較すると、小アルカリ-酸素の距離は縮み、大アルカリ-酸素の距離は伸びる。
- その距離変化はアルカリイオンのサイズの差に対応しており、二種類のアルカリの field strength の違いによると考えられる。
- 混合アルカリガラスの内部エネルギーは、加成性から負のずれを示す。
- このずれの大きさはやはりアルカリのイオン半径の差に対応しており、R-O の変化がその起源の一つと考えられるが、その寄与はそれ程大きくなく、多くは、距離の逆数に比例する静電ポテンシャルに対して R-R' の配位が R-R および R'-R' のほぼ平均の距離を取る事による。

参考文献

- (1) K. Takahashi and T. Yoshio, *Zairyo*, **26** (1977) 72.
- (2) M. Hattori and M. Kondoh, *Yogyo-kyokai-shi*, **85** (1977) 180.
- (3) M. Hattori and M. Kondoh, *Yogyo-kyokai-shi*, **86** (1978) 326.
- (4) Y. Akasaka, H. Inoue and I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids*, **150** (1992) 92.
- (5) 今岡、山崎、*生産報告*, **18** (1968) 247.
- (6) M. Born and J. E. Mayer, *Z. Phys.*, **75** (1932) 1.

- (7) M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui, *Phys. Chem. Glasses*, **24** (1983) 72.
- (8) 化学便覧, 改訂第二版, p.1407.
- (9) Hand book of glass data
- (10) D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1976) 343.
- (11) J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1969) 235.
- (12) A. H. Dietzel, *Phys. Chem. Glasses*, **24** (1983) 172
- (13) A. C. Hannon et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **150** (1992) 97
- (14) B. Bachra et al., *Trans. ACA*, **27** (1991) 239
- (15) J. R. Hendrickson and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13** (1972) 43 & 107
- (16) M. D. Ingram, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1980) 248