

#### 4. 中性子回折

本研究では、中性子回折を二つの目的のために測定した。一つは MD 計算のポテンシャルパラメータのフィッティングである。これは第 3 章で詳しく述べた。後述するように、中性子回折と X 線回折法は主にその散乱体の違いによって補完的な情報をもたらす。したがって、パラメータフィッティングには、X 線回折のデータも併用した。もう一つの目的は、第 3 章の二体ポテンシャルを用いた MD によって観測された、アルカリ酸素の結合距離変化を確認することである。本章では後者に関して述べることにする。

ガラスの構造情報を実験的に得る手段として最も強力なのが、中性子および X 線による回折である。回折実験によって得られるのは、ガラス中の原子の空間的分布である。測定する試料が結晶である場合、ブラッグ反射による回折パターンが得られるわけであるが、ガラスもしくは液体のように非晶質が対象である場合は回折法によってハローパターンが観測される。これは一般に非晶質がその原子配置においてまったくランダムなわけではなく、短距離秩序を持っていることを反映している。しかしながら、長距離秩序、言い換えれば結晶に見られる周期性を持たないためにブラッグ反射を生じない。しかし、実空間の動径に対する逆空間軸  $Q$  の関数として得られる構造因子  $S(Q)$  をフーリエ変換することにより、動径分布関数 (Radial distribution function, RDF) を得ることができる。これが回折法によって得られる非晶質の構造情報のすべてということになる。なお、中性子回折法に関しては、星埜<sup>(1)</sup>、Waseda<sup>(2)</sup>、Windsor<sup>(3)</sup>の解説書を参考にした。

#### 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

R-O 結合距離変化の観測に X 線ではなく中性子回折を用いた幾つかの理由を述べるために、まず、中性子回折と X 線回折を比較する。これらの二つの方法

には幾つかの相違点がある。まず、散乱体が異なる。X線は電子によって散乱されるのに対して、中性子は原子核によって散乱される。一般にX回折によって得られるRDFが、中性子回折によって得られるものよりもブロードになってしまうが、この事はその理由の一つである。さらに、二つのプローブで散乱体が異なることは、ある元素に関して中性子とX線に対する散乱振幅の比が異なるということである。X線に対する散乱振幅は、その散乱体から明らかなように、電荷 $Z$ である。これに対して中性子に対する散乱振幅は元素によって（詳しくいえば核種によって）固有の値である。したがって、二つの回折法で得られるRDFは、プロファイルのシャープさブロードさを抜きにしても、相似ではないのである。この事がパラメータフィッティングを行うに際して二つの回折法を併用する理由である。更には、中性子の場合、核種によって負の散乱振幅を持つものが存在する。本研究では、後に示すように、Liが中性子に対して負の散乱振幅を持つことを利用して、Li-Oの結合距離を直接観測することを試みた。

次に、X線には散乱の角度依存性があるが、中性子にはそれが無い。X線では散乱角が大きくなるにしたがって、言い換えれば、散乱ベクトル $Q$ が大きくなるにつれて、散乱因子は減衰する。この事は中性子による回折がより大きな $Q$ まで精度良く測定できることを意味する。この事も、中性子回折がよりシャープなRDFをもたらす原因である。

さらに、X線には単色光を用いなければならないのは通常の測定と同様である。これに対して、中性子回折では、回折格子を用いて中性子ビームを単色化して用いる以外に、連続なエネルギーを持つ中性子を用いることができる。これは中性子粒子がある程度の質量を持ち、その飛行速度が遅いために、ディテクターに到着する中性子線を時間分解できることを利用したものである。線源には、時間分解の幅よりも狭い幅のパルス中性子を用いる。単色化した中性子で得られる $Q$ の領域はX線の散乱の角度依存性のみの差で決まるので、X線でも中性子でもそれ程変わらない（ビームの波長にもよる）。X線で $\sim 15\text{\AA}^{-1}$ 、中性子で $\sim 20\text{\AA}^{-1}$ 程度である。連続中性子を用いる場合は、 $50\sim 100\text{\AA}^{-1}$ 程度の測定

が可能である。したがって、パルス中性子を用いた中性子回折では非常にシャープな RDF を得ることができ、より詳細な構造情報を求めることができる。パルス中性子を用いた回折の方法に関しては次項に詳しく述べる。

#### 4.1.2 パルス中性子を用いた中性子回折

本測定は、筑波の高エネルギー物理学研究所の HIT 回折装置を用いて測定を行った。まず、HIT 回折装置のしくみを解説する。HIT 回折装置では上述のように、パルス中性子線を用い、回折線を飛行時間法 (Time Of Flight method, TOF 法) で時間分解することにより、波数軸  $Q$  に対する強度曲線を得る。

図 4.1 にプロトンビームラインを用いた装置群 (KENS と呼ばれている) を示す<sup>(4)</sup>。この装置群は中性子と中間子に共通の設備となっている。中性子の場合のみ述べる。図の下方に Proton Beams と書いてあるラインがあるが、ここからパルス陽子ビームが導入される。中央にあるのがウランターゲットでこのターゲットに陽子が衝突することでエネルギー連続のパルス中性子が得られる。HIT 装置のラインは H3 と書いてあるラインである。H3 のラインの途中には減速剤が置かれている。減速後の中性子線の速度は大体  $10^2 \sim 10^3$  m/s 程度、すなわち音速程度である。サンプルは HIT と書かれた右側のチャンバー (ぎざぎざの箱) の中央に置かれる。ぎざぎざに見えるのは、中性子のディテクター群である。ディテクターは、 $2\theta =$  約  $15 \sim 150$  degree ( $2\theta$  と書くことには意味はない。散乱角という意味である) の範囲に左右 52 本、合計 104 本配置されている。Data Acquisition & Processing Room と書かれている右側の部屋がデータ処理室である。HIT の測定および解析の一部はこのデータ処理室内のワークステーションで行った。

次に角度毎に配置されたディテクターの情報を強度曲線  $I(Q)$  に変換する作業である。ここで通常の X 線回折、すなわち単色ビームを用いた回折法を考えると、強度曲線  $I(Q)$  をえる軸である波数軸  $Q$  は  $2\theta$  に相当する。つまり単色の線源を利用した場合においては、強度曲線は回折角の関数として得られるがそれはそのまま波数軸の関数に対応している (リニアではない)。これに対し

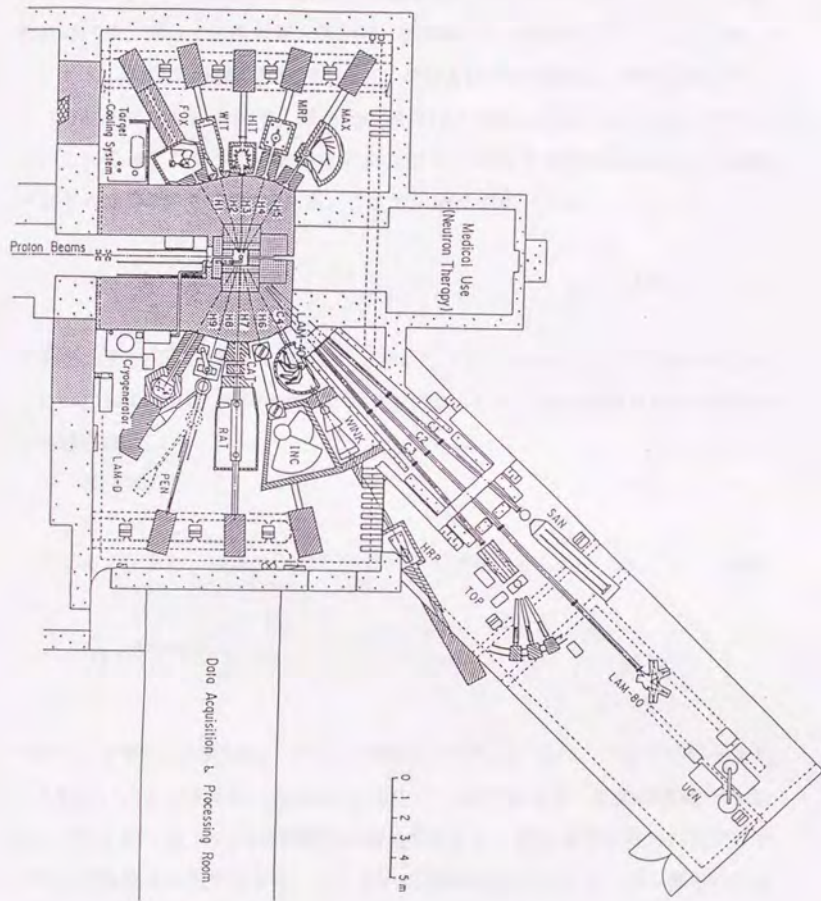


図 4.1 KENS (高エネ研) における装置図

て、パルス中性子を用いる方法では、中性子線のエネルギー—波長は連続に分布しており、一つの回折角に対して、強度関数  $I(Q)$  が得られる。もう少し具体的に述べる。図 4.2 に入射線と回折線、波数軸  $Q$  の関係を示す。ここで  $\mathbf{k}_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) は入射線の波数ベクトル、 $\theta'$  および  $\theta''$  が回折角、 $\mathbf{Q}_n$  が波数ベクトル (散乱ベクトル) を示す。単色光の場合は入射光の波数ベクトルは一定である。それを  $\mathbf{k}_1$  とすると、散乱角  $\theta'$  および  $\theta''$  の散乱された散乱光に対する散乱ベクトルは  $\mathbf{Q}'$  および  $\mathbf{Q}''$  である。ここで、散乱ベクトルは、

$$\mathbf{Q}_n = \mathbf{k}_n' - \mathbf{k}_n \quad (4.1)$$

である。それぞれの角度において (ディテクターをスキャンすることによって)  $I(\mathbf{Q}')$  および  $I(\mathbf{Q}'')$  が得られる。ガラスのように当方性の物体あるいは粉末試料の場合は、

$$Q = |Q| \quad (4.2)$$

としてよく、また、通常の X 線回折において横軸にとられる  $2\theta$  と  $Q$  との関係は、

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.3)$$

であり、通常の X 線回折の  $I(2\theta)$  と関連付けられる。次に、パルス中性子を用いる場合、入射中性子は、その方向において一定であるが、波数は連続である。仮に、 $\mathbf{k}_1$ 、 $\mathbf{k}_2$ 、 $\mathbf{k}_3$  の三つの波数の入射光を考える。散乱角  $\theta'$  に置かれたディテクターで観測される中性子は、それぞれの波数に対して式 4.1 から得られる波数ベクトル  $\mathbf{Q}_n'$  ( $n = 1, 2, 3$ ) の中性子である。またガラスであるから式 4.2 にしたがって波数ベクトルの大きさだけ考えたのでよい。ここで、それぞれの中性子の粒子一個当たりの運動エネルギーを  $E_n$  とおけばそれは波数の二乗に比例し、 $k_1 < k_2 < k_3$  であるから、 $E_1 < E_2 < E_3$  である。すなわち波数の大きい中性子ほど早くディテクターに到着する。ここでは散乱角  $\theta'$  に置かれたディテ

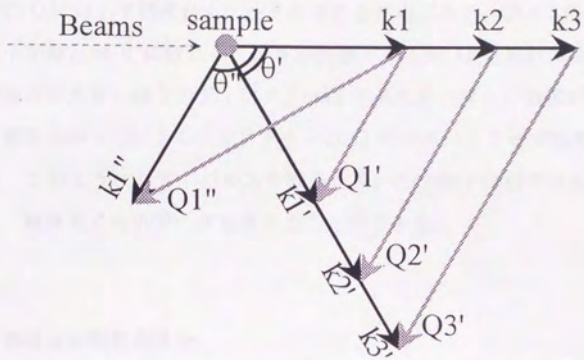


図 4.2 連続中性子線の散乱

波数ベクトル  $\mathbf{k}$  と散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の関係

ターに Q3', Q2', Q1'の順に到達し、これを時間分解すれば、このディテクターに対して、I(Q3'), I(Q2'), I(Q1')が求められる。つまり一つの角度のディテクターにおいて連続の強度曲線 I(Q)が得られるというわけである。HIT 回折装置では  $\theta = 15 \sim 150$  degree の範囲にディテクターが置かれている。これは、より広範囲の Q に対して精度良くデータを求めるためである。図 4.2 の中で波数  $k_1$  の中性子が散乱角  $\theta''$  に散乱したときの波数ベクトル  $Q''$  を見れば明らかなように、散乱角が大きいほうのディテクターは Q が大きいほうの領域が得意である。逆に、散乱角が小さい方のディテクターは Q が小さいところで精度が良いわけである。このようにして、パルス中性子を用いた中性子回折では広範な角度において、精度良く回折データを求めることができる。

#### 4.1.3 動径分布関数の算出

回折によって求められた強度曲線  $I(Q)$  には、干渉性散乱によるもののほかに、比干渉性散乱、多重散乱項を含む。また、核種にもよるが中性子はある程度吸収される。たとえば、 ${}^6\text{Li}$  や  ${}^{31}\text{B}$  非常に吸収断面積の大きい核種である。これらのほかに、バックグラウンド、サンプルセル（普通バナジウムセルが用いられる）による散乱の補正を行って、干渉性散乱強度  $I_{\text{coh}}(Q)$  が求められる。

このようにして求めた干渉性散乱強度から構造因子  $S(Q)$  を求める。単成分（単元素）系における  $I_{\text{coh}}(Q)$  と構造因子  $S(Q)$  の関係は、

$$S(Q) = I_{\text{coh}}(Q) / Nb^2. \quad (4.4)$$

ここで、N はサンプル中の原子数で数密度  $\rho_0$  とサンプルの体積 V を用いれば、

$$N = \rho_0 V, \quad (4.5)$$

である。また、b は干渉性散乱振幅である。X 線の場合は b が Z に置き変わるほかに、角度依存性が加わる。

多元素系の試料に対して、このようにして求められた  $I_{\text{coh}}(Q)$  から構造因子  $S(Q)$  を求めるには、部分構造因子（二体の組みにたいする構造因子）の考え方によって二種類の方法がある（詳しくは文献 2 の pp.8~17）。一つは Bhatia-Thornton の用いた構造因子で、

$$S(Q) = I_{\text{coh}}(Q) / N \langle b^2 \rangle. \quad (4.6)$$

である。ここで  $N$  は元素にかかわらず試料中に存在する原子の数である。また、 $\langle b^2 \rangle$  は散乱振幅の二乗のモル平均であって、

$$\langle b^2 \rangle = \sum_i c_i b_i^2 \quad (4.7)$$

である。ここで  $c_i$  は各元素のモル分率である。もう一つは Faber-Ziman の用いた構造因子で、

$$S(Q) = \frac{I_{\text{coh}}(Q)}{N \langle b^2 \rangle} - \frac{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}{\langle b \rangle^2} \quad (4.8)$$

である。 $\langle b \rangle$  は散乱振幅のモル分率である。本研究では Faber-Ziman の構造因子を用いている。

次に、構造因子から動径分布関数を算出するには以下の式を用いる。

$$g(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ + 1 \quad (4.9)$$

すなわち、逆空間における構造因子  $S(Q)$  と実空間の動径分布関数  $g(r)$  はフーリエ変換の関係にある。 $Q$  の単位は(長さ)<sup>-1</sup> で  $r$  の単位は(長さ)である。したがって、 $g(r)$  は逆フーリエ変換することにより、 $S(Q)$  を得ることができる。

$$S(Q) = 4\pi\rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr + 1 \quad (4.10)$$



上述のように、本研究では構造因子に Faber-Ziman の構造因子を用いている。この方法において  $g(r)$  は部分動径分布関数  $g_{ij}(r)$  と以下のような関係にある。

$$g(r) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \sum_i \sum_j c_i c_j b_i b_j g_{ij}(r) \quad (4.11)$$

最後に、用語の問題であるが、上記の  $g(r)$  を動径分布関数と呼んだ。 $g(r)$  は動径に沿って平均の数密度に対する存在確率（あるいは 1 を越えることがあるという意味では存在割合）を表す。ところで、一般的な述語として以下の量を同じく RDF（動径分布関数）とよぶ。

$$\text{RDF} : 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$$

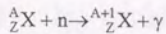
$$\text{PDF} : 2\pi r \rho_0 g(r)$$

第 3 章においてはおもに  $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  を用いた。以降、なるべく断って動径分布関数と呼ぶことにする。

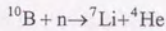
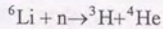
#### 4.1.4 中性子回折の安全性

中性子回折の測定を行うということは、サンプルに中性子線を当てるということである。したがって、サンプルは多かれ少なかれ放射化することになる。この放射化は、分析の分野では放射化分析として利用されているし、また最近ガラスビーズに中性子線を当てて放射化した後、ガン患者の体組織（例えば肝臓）にカテーテルなどをつかって埋めこむ技術が開発されつつある。中性子回折の測定者は、サンプルの交換および保存（中性子回折の測定を行った試料は高エネ研においては、管理区域からの持ち出しが禁止される）に際して放射化した試料に直接接することがあり、被爆する可能性は少なくない。そこで、中性子線によってどの程度放射化の恐れがあるかを見積もってみた。ここで特に問題にしたいのはリチウムである。次節に述べるが、本測定ではナチュラルのリチウムを用いた。7.5%含まれる  ${}^6\text{Li}$  は中性子の吸収が非常に大きい。

まず、試料に中性子線を当てるとどのような反応が起こるのであろうか。熱中性子の場合ほとんどは  $(n, \gamma)$  反応である。



例外は、 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^{10}\text{B}$  である。(n,  $\alpha$ ) 反応を起こす。



上の反応において、できた核種(質量数の一つ大きい同位体、あるいはトリチウム)が放射性的の場合この反応を放射化反応といい、残留放射能が問題となる。放射化によって生成する放射能の量は次式で与えられる。

$$A = \frac{w \cdot \theta \cdot N_A}{100M} \cdot f \cdot \sigma_{\text{act}} \{1 - \exp(-\lambda t)\}$$

$$\exp(-\lambda t) = (1/2)^{\frac{t}{T}}$$

ここで、

w, M,  $\theta$ : 注目元素の質量、原子量、含有率

Na: アボガドロ数

f: 中性子線束 [cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>]

$\sigma_{\text{act}}$ : 反応断面積 (= 吸収断面積)

$\lambda$ : 崩壊定数 (= 1/1.44T, T は半減期)

である。A の中で反応断面積までの項を飽和放射能といい、無限時間中性子を当てた時の放射能である。{ } の中は飽和係数といい、同じ時間 t 経過後の値は、半減期が長いほど小さい。また、A の単位は Bq (ベクレル) である。1s あたりの崩壊数 (個数) である。各パラメータに適当な値を入れた時の各元素の放射化による放射能は次のようである<sup>(5)</sup>。単位はベクレル。

Li: 3.9e7 (T=12.33y)

Na: 6.3e8 (15.02h)

K: 7e7

Si: 1.7e7

Zn: 3e5 + 8.3e6 + 9e8 (T=56m)

Rb: 7.2e6

Te: 4e6 + 5e5 + 2e4 + 2e4 + 5e7 + 9e7 + 3e8

Cs: 1e7 + 4.9e6 (T=2.1y)

などである。表には載っていないが V も相応の放射能を持つ。なお本来的には放射線の量はエネルギーを含んだ線量(Gy:グレイ)、および線量当量(Sv:シーベルト)で考えなくてはならない。しかし少なくとも放射能の量は似たり寄ったりであることが判る。ちなみに挙げたものは全て $\beta$ -崩壊である。問題にした Li は放射化後に崩壊によって生じる放射線という観点からはそれ程危険な物質とはいえない。Cs も同様であるが、ただし半減期が非常に大きいことから、一度放射化するとなかなか無害にはならないということである。また、高エネ研では中性子用のフィルムバッジの携行が義務付けられている。

## 4.2 測定方法、解析

### 4.2.1 ガラスの組成と調製

中性子回折の目的は第3章の二体の MD シミュレーションによって示唆されたアルカリの混合による R-O 結合距離の変化の有無を確かめることにある。組成系としては MD シミュレーションと同じダイシリケートとした。次に、本測定で見たいのは、R-O 結合距離である。シリケート系ガラスの RDF を概観すると、1.6Åに Si-O、2.6Åに O-O のピークがあり、その間は何もない。動径に沿ってそれ以降一度もゼロとはならず平均の分布 ( $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  であらわせば  $4\pi r^2 \rho_0$ ) の周りを振動する。言い換えれば  $g(r)$  は Si-O の前後でしかゼロにはならない。また O-O のピーク以降は複雑である。例えば本研究で最も単純な単一アルカリガラスにおいてさえ元素の組み合わせは 6 通りである。その組み合わせが入り交じりピークを分離するのは容易ではない。アルカリの中で Li を除くと R-O は O-O とそれ以降のピーク群の中に埋もれてしまう。これに対して Li はその酸素との結合距離が約 2.0Åである。ちょうど Si-O と O-O の二つのピークの間位置する。さらに都合のよいことに Li の散乱振幅は負である。詳しく言えば、天然の Li は  ${}^7\text{Li}$  92.5%、 ${}^6\text{Li}$  7.5% で構成され、 ${}^7\text{Li}$  が負の散乱振幅を持つ。したがって、リチウムシリケートガラスの RDF では Li-O のピークは Si-O と O-O のピークの間を負のピークとなって現れるはずである。このような予想のもとに

本研究では、ガラスの組成を  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{R}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$  ( $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )とした。

ガラスの調製は熔融法で行った。熔融温度は  $1500^\circ\text{C}$  とした。白金-ロジウムるつぼ (Pt80-Rh20) を用いた。試薬には二酸化けい素  $\text{SiO}_2$  および炭酸アルカリ  $\text{R}_2\text{CO}_3$  を用いた。用いた試薬の一覧を表 4.1 に示す。炭酸アルカリの試薬は吸水性が大きい。このためバッチを組成に対して決めることはできない。そこで、各アルカリ炭酸塩の蒸散率をあらかじめ測定して、30g のバッチを決定した。蒸散率の測定は 1g バッチで測定した。各試薬を秤量後アルミナ乳鉢で 15 分間混合した。これを少量約 5g るつぼに入れ、 $300^\circ\text{C}$  で 15 分間保持後、 $1500^\circ$  まで昇温し残りの量を徐々に混ぜ適当なところで流しだした。昇温速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。炭素モールドに流した。結晶化の恐れがあるためにアニールは行わなかった。アルカリにカリウム以降を選んだ場合、その単身のシリケートガラスは潮解性をもつ。しかしリチウムとの混合アルカリガラスにした結果、少なくとも 1:1 の組成では非常に安定なガラスであった。

#### 4.2.2 測定

筑波高エネルギー物理学研究所の HIT 回折装置を用いて測定を行った。測定は真空排気したチャンパー中、室温で行った。バナジウムセルを用いた。サンプル量は 2.0cc、サンプル形状はフレーク状である。測定には名古屋大学水谷研の方に協力をいただいた。

#### 4.2.3 解析条件

動径分布関数の算出法は 4.1 節で述べた。解析に用いた物性値を表 4.2 にまとめる。構造因子  $S(Q)$  は、各ディテクターごとに合計 104 本求まる。これを大まかに 7 つの角度群 (bunk1~7) に分けた。各 bunk ごとのデータは後のコネクトおよびフーリエ変換のためスムージングおよび補間を行った。補間法にはラグランジェの方法を用い、 $\Delta Q = 0.06\text{\AA}^{-1}$  とした。7 つの  $S(Q)$  をつなぎあわせ一本の

表 4.1 中性子回折測定に用いたガラスの原料

試薬	純度	製造会社
二酸化けい素	特級 (3N)	ナカライテスク
炭酸リチウム	特級 (3N)	純正化学
炭酸ナトリウム	特級 (3N)	純正化学
炭酸カリウム	特級 (3N)	純正化学
炭酸ルビジウム	二級	和光化学
炭酸セシウム	一級	和光化学

表 4.2 各元素の中性子に対する散乱長と吸収断面積

Element	$b_{\text{coh}} / \text{fm}$	$\sigma_{\text{ab}} / \text{barn}^*$
Li	-1.90	70.5
O	5.803	0.00019
Na	3.63	0.503
Si	4.1491	0.171
K	3.67	2.1
Rb	7.09	0.38
Cs	5.42	29.0

\*1barn = 100 fm<sup>2</sup>

$S(Q)$ にまとめた後、フーリエ変換を行った。 $Q_{\max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ とした。「4.1.3 動径分布関数の算出」中の 4.9 および 4.10 式によれば、 $S(Q)$ は 1 の周りを振動する曲線となるはずであるが、実際には補正および数密度測定の誤差などから 1 からずれた曲線となる。この補正のために補正曲線を作成し補正を行った。図 4.3 に LSO の中性子回折データにおける補正前後の  $S(Q)$ を示す。補正前のは  $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ 以降、1.0 から若干上にずれているのが判る。補正後のデータは、1.0 の周りを振動するデータとなっている。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 $S(Q)$

図 4.4 にそれぞれのガラスの構造因子  $S(Q)$ を示す。これらは規格化曲線による補正後のものである。今回の解析では  $Q_{\max}$ を  $30 \text{ \AA}^{-1}$ としたが、5 組成のガラスすべてで、 $S(Q)$ の振動は  $30 \text{ \AA}^{-1}$ においておおむね収束していることが判る。

#### 4.3.2 RDF

図 4.5 にフーリエ変換によって求めた RDF を示す。縦軸には  $2\pi r \rho_0 g(r)$ を用いている。第一、第三ピークはそれぞれ、Si-O (1.6Å) および O-O (2.6Å) の第一配位である。それらのピークの間には Li-O 第一配位に帰属される負のピークが見られる。Li-O のピークは Si-O と O-O のほぼ中間やや Si-O よりであり、Si-O のピークのシャープさを考えれば Li-O と Si-O のピークにはあまり重なりはない。また、フーリエ変換の過程における補正が十分でないために、特に Li-O のピーク付近において振動が見られる。これは左右の Si-O および O-O の大きなピークに影響されてしまうのである程度やむを得ないのであるが、改善が望まれる。しかし、得られた RDF から十分に Li-O の結合距離分布を見ることができると思われる。

図 4.6 に Li-O の第一配位ピークを拡大したものを示す。「第 3 章二体ポテンシャルを用いた MD」の結果では、混合アルカリガラス中で  $R_{\text{small-O}}$  (ここでは

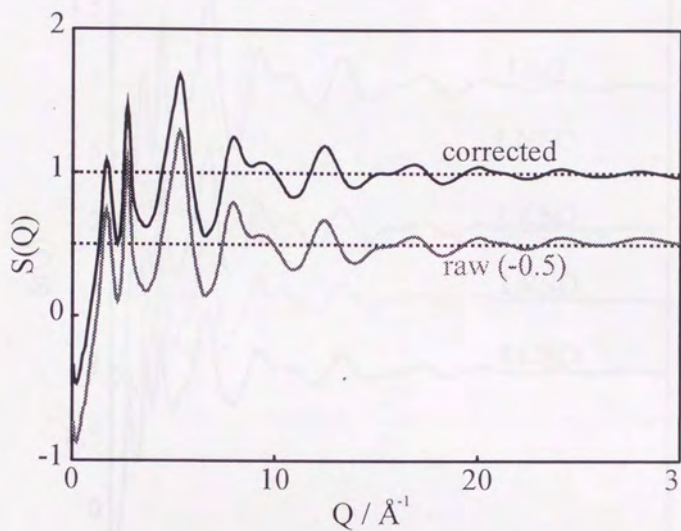


図 4.3 規格化による  $S(Q)$  の補正

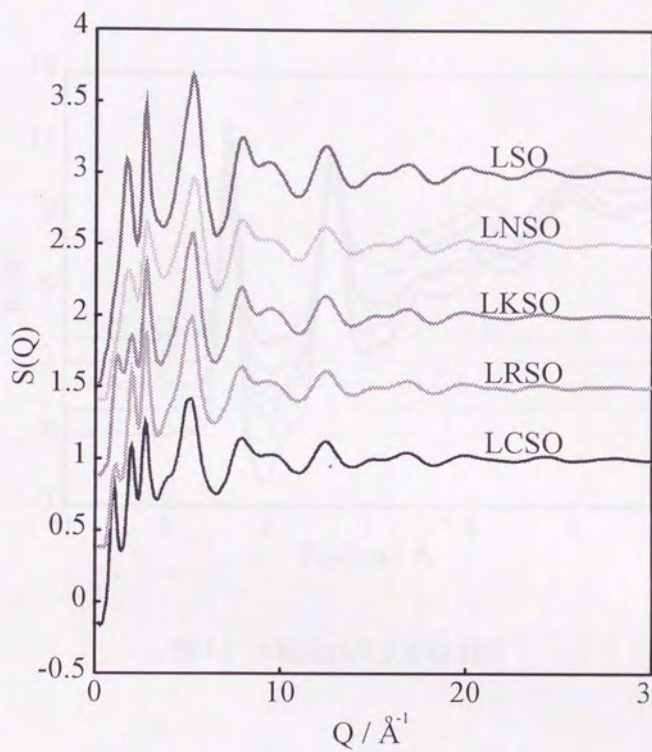


図 4.4 5 組成のガラスの  $S(Q)$



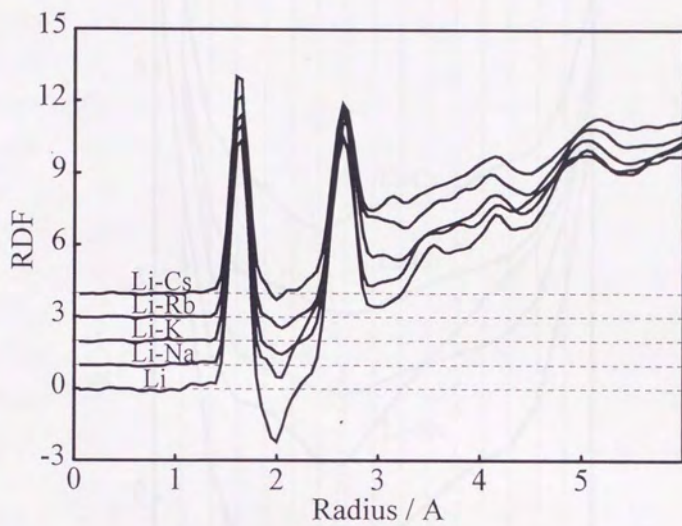


図 4.5 5 組成のガラスの RDF

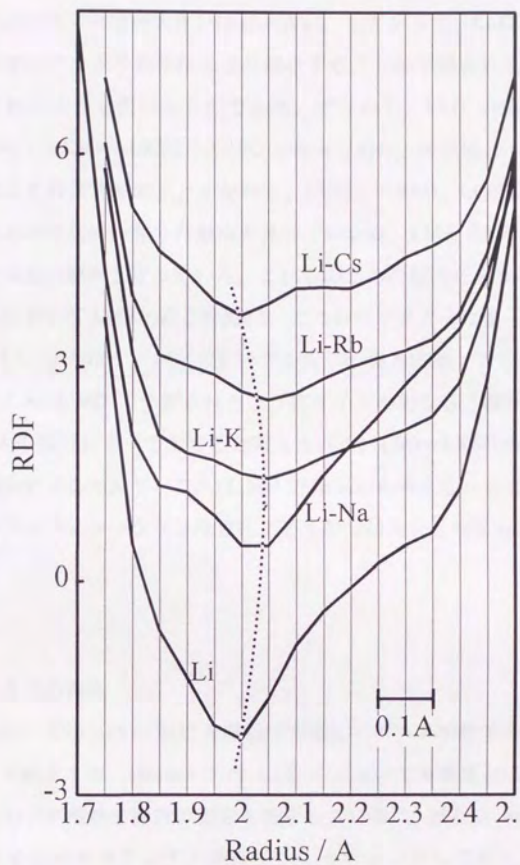


図 4.6 RDF における Li-O のピーク

Li-O) はサイズの大きいアルカリの導入にしたがって縮み、その度合は共存するアルカリとのサイズ差が大きいほど大きい。したがって、Li-O の結合距離は、サイズの大きいアルカリの存在により減少することが予想される。中性子回折の結果はこれとは少し異なるものである。すなわち、Li-O の距離の序列は、 $LSO < LNSO < LKSO \sim LRSO > LCSO$  となっており、K 以降のサイズの大きいアルカリによる混合アルカリ、すなわち、LKSO、LRSO、LCSO のガラスの間では MD からの予想に一致した傾向を見せているが、LSO、LNSO、LKSO の間ではそれとは逆の傾向となっている。これらの二つの傾向をあわせて考えると、本ガラス系において Li-O の結合距離は、二つのファクターによっていると考えるをえない。一つはサイズの大きいアルカリの導入に伴って Li-O を縮ませる項であり、これは MD で予想されたようにサイズの異なる二種類のアルカリの field strength の違いによって生じると考えられる。LSO~LKSO の範囲ではこれと反対の傾向を示しており、これは MD の結果から考えられるように単純なガラスのコンフィギュレーションなどによるものではないと考えられる。

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 これまでの報告

本測定において得られた RDF を議論する前に、パルス中性子を用いた中性子回折の測定を紹介する。Hannon らは Li-K 系において本測定とほぼ同一のガラス組成をもちいて中性子回折の測定を報告している<sup>(6)</sup>。彼らは Si-O、Li-O、O-O のピークを三本のガウシアン曲線でフィッティングしており、それぞれのピーク位置を決定している。彼らの結果を表 4.3 に示す。彼らの結果においても、Li-K の組成における Li-O は Li 単身のガラスのそれよりも長い。すなわち、本研究における中性子回折の結果と合致している。彼らの用いた RDF の形は  $2\pi r \rho_0 g(r)$  である。しかし、この形を用いても二体分布に非対称性がある場合にはそれはキャンセルされない。したがって、本測定の Li-O のピークを見て判るように、特に Li-O の分布は対称とは言いがたい。ガウス型の曲線でフィッティ

表 4.3 Hannon らによる Li-K シリケートガラス中の Li-O 距離<sup>(6)</sup>

	r / Å
$(\text{SiO}_2)_{0.67}(\text{Li}_2\text{O})_{0.330}$	1.963
$(\text{SiO}_2)_{0.68}(\text{Li}_2\text{O})_{0.172}(\text{K}_2\text{O})_{0.147}$	1.972

ングすることが必ずしも最良の方法とはいえないと考えられる。

Bachra らはシリカガラスおよび Na-K のシリーズのガラスについて中性子回折を測定している。前に述べたように、通常の方法でナトリウムあるいはカリウムを含むガラスの中性子回折を測定しても、Na-O や K-O は O-O とそれに続くピーク群に紛れてみるができない。そこで彼らは、各ガラスの  $S(Q)$  から、最適化したファクターをかけたシリカガラスの  $S(Q)$  を差し引くことにより、ネットワークの情報をキャンセルし、アルカリ周りのみの情報としての差動径分布関数 (differential RDFs) を求めている。この方法は、ネットワークの構造が同一であると仮定すること、および、アルカリガラスの  $S(Q)$  からいかにネットワークの因子のみを引くかという二点がポイントとなり、非常に難しいテクニックである。また、一般的に受け入れられた方法ではないので、解釈には注意が必要である。彼らの報告した差動径分布関数を図 4.6 に示す。彼らの結果を信頼すれば、Na-K の混合アルカリガラスにおいて Na-O の結合距離はナトリウム単身のガラスに比較して小さくなっており、逆に K-O はカリウムの単一アルカリガラスに比較して伸びている。すなわち混合アルカリガラス中の  $R_{\text{small-O}}$  は縮み、 $R_{\text{large-O}}$  は伸びており、MD の結果の一致している。

#### 4.4.2 Li-R シリケートガラスにおける Li-O の R 依存性

結果に記したように、中性子回折を測定した 5 組成のガラスにおいて、Li-O 結合距離の序列は、LSO < LNSO < LKSO ~ LRSO > LCSO である。後半の、LKSO、LRSO、LCSO においては MD の結果とその傾向に関して一致している。また、上述の Bachra らの Na-K シリケートの結果も同様であり、これらのことをあわせて考えると、MD で予測したように R-O の結合距離変化が実際のガラス中でも起こっていると考えられる。これに対して、LSO、LNSO、LKSO の三つのガラスにおいては、Li-O の距離の傾向は MD の予測とは反対である。このように中性子回折と MD の結果の不一致に関して現在のところ、十分な実験的確認を行っていないが、アルカリの配位する非架橋酸素の電荷が問題ではない

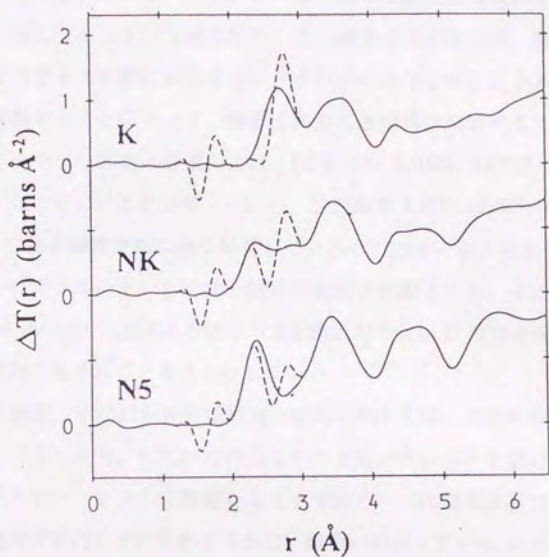


図 4.7 Bachra らによる R-O の差動径分布関数

ガラスの組成はそれぞれ、K:  $0.514\text{K}_2\text{O}$ 、NK:  $0.299\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.235\text{K}_2\text{O}$ 、N5:  $0.446\text{Na}_2\text{O}$ 。各ガラスの構造因子  $S(Q)$  からシリカガラスの  $S(Q)$  を差し引いて求めたもの。

かと考えている。この場合、問題となるのは非架橋酸素に配位するアルカリのサイズである。Li はそのサイズが小さい。当然、酸素との距離はアルカリの中では一番短いわけである。このようにアルカリイオンが酸素に近いほど酸素の付近に生じる電場が大きくなる。この事によって酸素は負電荷を誘起され、よりイオンのようになることが予想される。この酸素上の負電荷は、酸素に配位するアルカリのサイズと数に依存する。リチウムの半分をナトリウムあるいはカリウムで置換することによって、酸素上に生じる電場は減少するであろう。すなわち、アルカリ-酸素の静電引力は、LSO から LNSO、LKSO、... の順序で小さくなっていくことが考えられる。この事が LSO~LKSO のガラスにおける Li-O の結合距離変化に強く影響しているのではないかと考えられる。LKSO~LCSO のガラスのあいだでは、酸素の電荷の影響よりも、イオン半径の差による field strength の差による効果が支配的となり、Li-O の結合距離に関して、上述の序列が生まれると考えられる。

後者の効果、すなわち非架橋酸素の電荷に関しては、ESCA の測定で確かめられると考えられる。ESCA は内殻電子の束縛エネルギーを測定するものであるが、そのピークシフトに影響を与える要因の一つは電荷密度である。非架橋酸素の電荷が変化しているかどうかは、酸素が結合している Si のピークを見ればよい。酸素のピークのシフトを見るのが一番直接的な方法であるが、この酸素のバインディングエネルギーは酸素の電荷以外にも、静電場に影響を受けてしまう。上記の議論からサイズの小さいアルカリの存在によって酸素の電荷が増加するときには、酸素上の静電場の増加を伴ってしまい、ピークのシフトが起こっても、電荷密度と電場のどちらの影響によるものか判断できないと考えられる。これに対して、酸素の電荷が増加するとすれば、その電荷の供給先が酸素が結合する Si である。したがって Si 上の電荷密度が減少する。この場合、けい素上の電場は、配位している酸素に遮蔽されていてあまりカチオンの影響を受けないことが予想される。したがって、Si のバインディングエネルギーのピークシフトは Si の電荷密度およびそれを引き起こす非架橋酸素の電荷を反映すると予想される。

以上の議論から、混合アルカリガラス中の R-O の結合距離の変化には酸素の電荷を考えなくてはならないことが予想される。しかし、LKSO、LRSO、LCSO における Li-O 長さの序列および Bachra らの Na-K 系ガラスの Na-O および K-O の結果から、混合アルカリガラスにおいて、 $R_{\text{small-O}}$  が減少し、 $R_{\text{large-O}}$  が増加するという傾向は裏付けられたと考えられる。恐らくは、LNSO や LKSO のガラスにおいてもアルカリイオンのサイズの効果は、Li-O を Li 単身のガラスに比べて小さくしようとしているであろうが、それ以上に酸素の電荷の影響があるため、結果として Li-O は伸びてしまうと考えられる。

#### 4.5 まとめ

MD で予想された、混合アルカリガラスにおける R-O の変化を確かめるために、リチウムシリケート、および、リチウムを含む混合アルカリガラスの中性子回折を測定し、Li-O の結合距離変化を観測した結果、5 組成のガラスにおける Li-O の結合距離の序列は、 $\text{LSO} < \text{LNSO} < \text{LKSO} \sim \text{LRSO} > \text{LCSO}$  であった。LSO、LNSO、LKSO のあいだで Li-O がその順に大きくなるのは、現在のところ酸素の電荷の変化によると考えられる。LKSO、LRSO、LCSO の間では、MD の予測と一致した傾向を示し、これは酸素の電荷の影響が小さくなり、代わってアルカリのサイズの差による効果が支配的になった結果と考えられる。また、Bachra らによる Na-K 系のシリケートガラスの中性子回折の結果も同様である。したがって、MD で予想されたようなアルカリイオンのサイズの差による構造変化が実際にも生じていると考えられる。

#### 参考文献

- (1) 星野 編, 中性子回折, (共立出版, 1976)
- (2) Y. Waseda, "The structure of non-crystalline materials", (Mcgraw-Hill, 1980)
- (3) C. G. Windsor, "Pulsed neutron Scattering", (Taylor & Francis Ltd, London, 1981)



(4) Technical Information & Library, National Laboratory for High Energy Physics,  
"KENS Progress Report 92-2 M", (1993)

(5) アイソトープ便覧

(6) A. C. Hannon et al, *J. Non-Cryst. Solids*, **150** (1992) 97

(7) B. Bachra et al, *Trans. ACA*, **27** (1991) 239

## 5. 電子分極を考慮した MD

### 5.1 緒言

第3章において、混合アルカリ効果に深く関わっていると考えられる、混合アルカリガラスの負の混合エネルギー（エンタルピー、あるいは内部エネルギー）の要因の一つが、R-R'の距離のリニアリティーにあることを示した。また、アルカリイオンのサイズに基づく二種類のアルカリイオンの field strength の差はさらに混合アルカリガラスをエネルギー的に安定化することが判明した。

溶解熱法によって混合アルカリガラスの負の混合エンタルピーを報告した高橋らは、その混合エンタルピーを酸素の電子分極エネルギーから説明している<sup>(1)</sup>。この考え方はもともとアルカリの混合塩のエンタルピーの計算に基づいている<sup>(2)</sup>。混合アルカリガラス中では、酸素に異種アルカリイオンが配位することが予想される。その場合には、異種アルカリイオンによって酸素上に生じる電場はゼロではなく、これによって酸素は電子分極を生じる。このようにして生じる電子分極エネルギーは負である。また、アルカリと酸素だけを考える場合には、単一アルカリガラス中では酸素は一種類のアルカリイオンに囲まれるわけであるから電子分極を生じない。すなわち、ここで考える酸素の電子分極は混合アルカリガラスにおいてのみ生じるものであり、これが負の混合エンタルピーの起源であるというのが彼らの説明である。残念ながら、彼らは混合エンタルピーの計算に NaCl 型の結晶座標を用いた。彼らは以下のようにして電子分極のエネルギーを求めている。

$$F = e \left( 1 - \frac{1}{4} + \dots \right) \left( \frac{1}{r_{R-O}^2} - \frac{1}{r_{R'-O}^2} \right) = \left( \frac{4}{5} e \right) \left( \frac{1}{r_{R-O}^2} - \frac{1}{r_{R'-O}^2} \right)$$
$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \alpha F^2$$

ここで、F は酸素に働く電場、 $r_{R-O}$  はアルカリ-酸素間の結合距離、e は電気素量、 $\alpha$  は電子分極率である。さらに三次元の構造では上式を三倍すればよく、これによってガラス中の電子分極のエネルギーを見積もった。このような酸素の電子分極自体は、おそらく混合アルカリガラス中に生じているであろう。ま

た、この種のエネルギーは後に示すように異種アルカリイオンのペア-R-O-R'によって生じる。言い換えれば、混合アルカリガラス中の二種類のアルカリイオンの双方を安定化するわけであり、混合アルカリ効果の説明としては適当であると考えられる。高橋らが NaCl 型の構造を用いざるをえなかったのは、ひとつには電子分極のエネルギーを級数の和として求められるからである。また、当時ガラスの構造に関してそのモデルとなる原子座標はあまり存在していなかったと思われる。しかし、実際のガラスと NaCl 型の構造に大きな隔たりがあるのは否めない。そこで、本研究では、MD に電子分極をポテンシャルとして加え、この電子分極エネルギーを求めてみた。この電子分極エネルギーは、ポテンシャルとして扱う場合多体ポテンシャルになる。実際の導入法は後述する。

## 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

電気双極子は距離の近い正負の二つの電荷の集まりとして定義される。絶対値の等しい正負の点電荷  $\pm q$  [C] が  $-q$  から  $+q$  に向かうベクトル  $\mathbf{r}$  のような位置関係にあるとする。 $|\mathbf{r}|$  が十分小さいとき、この配置を電気双極子という。双極子モーメント  $\mathbf{p}$  は以下のように定義される。

$$\mathbf{p} = q \mathbf{r} \text{ [C m]} \quad (5.1)$$

実際には、このような理想的な配置はまれである。しかしこれと同じ効果を持つ電荷の集まりを電気双極子と考えることができる。電子分極率  $\alpha$  は、以下のように定義される。

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (5.2)$$

一様な電場中で、電気双極子は電子分極エネルギー  $\varepsilon_{\text{pol}}$  を生じる。右図に一樣

な電場  $E$  中に置かれた双極子を示す。この配置において、二つの点電荷のもつ静電エネルギーの和は、

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\text{tot}} &= \varepsilon_+ + \varepsilon_- \\
 &= (+q)V_+ + (-q)V_- \\
 &= q(V_+ + V_-) \\
 &= q(-|\mathbf{E}|r|\cos\theta) \\
 &= -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}
 \end{aligned}$$

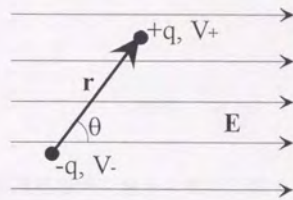


図 5.1 双極子モーメント

(5.3)

ここで、 $\mathbf{p}$  は双極子モーメントである。 $\varepsilon_{\text{tot}}$  が  $\varepsilon_{\text{pol}}$  である。

上記の、双極子モーメントは、局所電場中の原子やイオンの分極にも適用できる。この場合、原子やイオンの双極子モーメントの方向は、局所電場の向きに等しいはずであるから双極子モーメントや電場はスカラーで扱ってよい。

$$p = \alpha E_{\text{local}} \quad (5.4)$$

ここで、 $E_{\text{local}}$  は原子上の局所電場である。以降簡単のため、単に  $E$  と書く。双極子モーメントの定義から 5.4 式の  $p$  は仮想的に次のように置くことができる。

$$p = q r \quad (5.5)$$

$$e_{\text{pol}} = -p E = -q r E \quad (5.6)$$

ここで、 $r$  原子核と電子雲の重心の差と考えてよい。原子核と電子雲がフックのばねで結ばれていると仮定すれば、重心のずれ  $r$  を生じるのに必要なエネルギーはばね定数  $k$  として、

$$e_{\text{spr}} = k r^2 \quad (5.7)$$

であり、5.6 式と 5.7 式の和から、原子の分極によるエネルギーは  $r$  の関数として次のように表される。

$$e_{\text{tot}}(r) = k r^2 - q r E \quad (5.8)$$

5.8 式は  $r = qE / 2k$  で最小となる。したがって、局所電場中で原子に生じる電子分極のエネルギーは、

$$e_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (5.9)$$

と表される。

### 5.2.2 電子分極のポテンシャル化とフォースの導出

電子分極のエネルギーを 5.9 式のように表せるとする。これを MD の  $N$ -粒子系のポテンシャルとして扱うことができる。

$$\Phi_{\text{ind}} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \alpha_i E_i^2 \quad (5.10)$$

ここで  $i$  のサフィックスは  $N$ -粒子系の中の粒子  $i$  を表す。この 5.10 式の座標に対する勾配を求めることで粒子に働くフォースを得る。粒子  $i$  に働くフォースは、以下のように求められる。

$$\mathbf{f}_i = -\text{grad}_i \Phi_{\text{IND}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{\alpha_i}{2} E_i^2 + \frac{\partial}{\partial t} \sum_{j \neq i}^n \frac{\alpha_j}{2} E_j^2 \\
 &= \alpha_i \left( E_{ix} \frac{\partial E_{ix}}{\partial x_i} + E_{iy} \frac{\partial E_{iy}}{\partial x_i} + E_{iz} \frac{\partial E_{iz}}{\partial x_i} \right) + \sum_{j \neq i}^n \alpha_j \left( E_{jx} \frac{\partial E_{jix}}{\partial x_i} + E_{jy} \frac{\partial E_{jiy}}{\partial x_i} + E_{jz} \frac{\partial E_{jiz}}{\partial x_i} \right) \\
 &\quad + \alpha_i \left( E_{ix} \frac{\partial E_{ix}}{\partial y_i} + E_{iy} \frac{\partial E_{iy}}{\partial y_i} + E_{iz} \frac{\partial E_{iz}}{\partial y_i} \right) + \sum_{j \neq i}^n \alpha_j \left( E_{jx} \frac{\partial E_{jix}}{\partial y_i} + E_{jy} \frac{\partial E_{jiy}}{\partial y_i} + E_{jz} \frac{\partial E_{jiz}}{\partial y_i} \right) \\
 &\quad + \alpha_i \left( E_{ix} \frac{\partial E_{ix}}{\partial z_i} + E_{iy} \frac{\partial E_{iy}}{\partial z_i} + E_{iz} \frac{\partial E_{iz}}{\partial z_i} \right) + \sum_{j \neq i}^n \alpha_j \left( E_{jx} \frac{\partial E_{jix}}{\partial z_i} + E_{jy} \frac{\partial E_{jiy}}{\partial z_i} + E_{jz} \frac{\partial E_{jiz}}{\partial z_i} \right)
 \end{aligned} \tag{5.11-13}$$

一つ目のベクトル中、

$$\begin{aligned}
 \alpha_i E_{ix} \frac{\partial E_{ix}}{\partial x_i} &= -k \alpha_i E_{ix} \sum_{j \neq i}^n q_j \left\{ -\frac{1}{r_{ij}^3} + \frac{3x_{ij}^2}{r_{ij}^5} \right\} \\
 \alpha_i E_{iy} \frac{\partial E_{iy}}{\partial x_i} &= -k \alpha_i E_{iy} \sum_{j \neq i}^n q_j \frac{3y_{ij} x_{ij}}{r_{ij}^5}
 \end{aligned} \tag{5.14,15}$$

など、二つ目のベクトル中、

$$\begin{aligned}
 \sum_{j \neq i}^n \alpha_j E_{jx} \frac{\partial E_{jix}}{\partial x_i} &= \sum_{j \neq i}^n k \alpha_j E_{jx} q_j \left\{ -\frac{1}{r_{ij}^3} + \frac{3x_{ij}^2}{r_{ij}^5} \right\} \\
 \sum_{j \neq i}^n \alpha_j E_{jy} \frac{\partial E_{jiy}}{\partial x_i} &= \sum_{j \neq i}^n k \alpha_j E_{jy} q_j \frac{3y_{ij} x_{ij}}{r_{ij}^5}
 \end{aligned} \tag{5.16,17}$$

である。ここで、5.14-17式において  $k$  はクーロン定数である（先程ばね定数に用いたものとは別物）。また、 $q_i$  は粒子  $i$  の電荷で、電気素量を用いれば  $Ze$  である。上記のフォースの導出において  $E_i$  (あるいは  $\mathbf{E}_i$ ) は粒子  $i$  に働く局所電場であり、これは言うまでもなく、粒子  $i$  に働くクーロンフォース  $\mathbf{f}_i$  を用いて、以下のように表される。

$$\mathbf{E}_i = \frac{\mathbf{f}_{cl}}{q_i} = - \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (5.18)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{ij}$ は粒子  $i$  から粒子  $j$  に向かう位置ベクトル、 $r_{ij}$ はその大きさである。5.13 式における電場の微分には 5.18 式の最後の形を用いた。しかし 5.14~17 式に示すように、分極のフォースの最終計において局所電場は  $\mathbf{E}_i$  の形で残した。これは  $\mathbf{E}_i$  が 5.18 式の真ん中の形によって、MD シミュレーションにおいて計算されるクーロンフォースから計算されるからである。したがって、MD の計算において、式 5.13 にしめす分極力の計算は二体のポテンシャルおよびフォースの計算とは分けて、そのループのあとに計算した。

### 5.2.3 既報の MD における電子分極の取り扱い

本研究において、電子分極をポテンシャルとして扱うことはいわゆるニーズから取り組んだことである。MD における粒子の電子分極は、実は水のシミュレーションの分野で既に扱われていた<sup>(3, 4)</sup>。これらの水のシミュレーションは、Vesely<sup>(5)</sup>、Ahlstrom<sup>(6)</sup>らのポテンシャルを用いている。Ahlstrom や Vesely は本研究で用いた分極のポテンシャル（前項の式 5.13）と同じ形のポテンシャルを使用しているが、その外に、dipole-dipole の相互作用を考慮している。式 5.13 は、局所電場に対する原子の電子分極によるエネルギーを表しており、言い換えれば、分極における charge-dipole の相互作用である。Ahlstrom らがもちいたポテンシャルをそのまま引用すると、

$$U_{cl} = U_{qq} + U_{stat} + U_{pp} + U_{self} \quad (5.19)$$

ここで、 $U_{cl}$  はトータルの静電相互作用であり、 $U_{qq}$  が二体のクーロン相互作用である。 $U_{stat}$  は charge-dipole の相互作用、 $U_{pp}$  は dipole-dipole 相互作用、 $U_{self}$  は電子分極に必要なエネルギーである。これを本研究に用いたポテンシャルと比

較すると、 $U_{qq}$  は二体のポテンシャルとして別項で扱っている。また、 $U_{stat}$  と  $U_{self}$  に関しては、

$$U_{stat} + U_{self} = \frac{1}{2} U_{stat} \quad (5.20)$$

を用いているので、これは5.2.1項の取り扱いと同一である。残りの  $U_{pp}$ 、すなわち双極子-双極子相互作用を取り扱っていることが異なるわけである。本系においてこの双極子-双極子相互作用を取り扱うべきかどうかについてであるが、水のシミュレーションで双極子が誘起される対象となるのは水分子である。したがって双極子モーメントを5.1式にしたがって、電荷と距離の積  $qr$  と考えるとき、 $r$  はかなり大きい。したがって二つの dipole の関係を考えて場合 dipole を形成する仮想的な二つの点電荷に関してあわせて4つに対して二つの分子にまたがった電荷間の相互作用が生じてくるわけである。しかし、本研究では電子分極を原子に対して考えている。生じる双極子のなかで  $r$  は小さく（原子間の距離に比べて小さい）、原子間の相互作用を考えたときそれは無視できると考えられる。以上の理由より、双極子-双極子相互作用は無視し、電荷-双極子の相互作用のみを取り扱った。

なお、双極子-双極子相互作用を取り扱う場合は、フォースの計算に先立ち、その座標における粒子の双極子モーメントを計算するために、くり返し計算を行うことが必要である。先に述べたように、charge-dipole 相互作用のみを扱う場合、双極子モーメントの向きはクーロン相互作用の和として求められる局所電場に平行である。しかし、双極子-双極子の相互作用が存在すると、双極子モーメントの向きは電場に平行にはならない。各粒子上の双極子モーメントを、charge-dipole および dipole-dipole の相互作用の両方が最小となるように決める必要があり、そのためくり返し計算が行われる必要がある。本シミュレーションでは、後者の相互作用を取り扱わなかった。したがって、くり返しによる双極子モーメントの最適化の必要はない。



### 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

本シミュレーションで用いたポテンシャルは、

$$\Phi_{\text{PARK}} = \Phi_c + \Phi_k = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \quad (5.21)$$

$$\Phi_{\text{IND}} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \alpha_i E_i^2 \quad (5.10)$$

すなわち、ポテンシャルパラメータは、各元素の電荷  $Z$ 、近接反発項のパラメータ  $B$  および  $\rho$ 、電子分極率  $\alpha$  の 4 種類である。

このなかで、電子分極率は物性値としてデータが存在する<sup>7)</sup>。用いた電子分極率を、表 5.1 に示す。なお通常、電子分極率は  $\text{cm}^3$  (cgs) の単位で表される。SI 単位系でのものとは以下のような関係がある。

$$\alpha_{\text{SI}} = 4\pi\epsilon_0 \alpha_{\text{CGS}} \quad (5.22)$$

本シミュレーションでは、SI 単位系から長さには  $\text{\AA}$  を用いるようにしている。しかし、電子分極率には長さの次元が含まれないので SI の値と同一である。表 5.1 の中で酸素の電子分極率は  $0.5 \times 10^{-24} \text{cm}^3$  となっている。酸素の電子分極率には通常  $1.0\text{--}3.0 \times 10^{-24} \text{cm}^3$  程度の値が用いられるのが一般的である。しかし、式 5.1 に示す電子分極のポテンシャルは非常に強い吸引ポテンシャルである。別の言い方をすれば非常にディスオーダーを好む。シミュレーションをランダム座標からはじめると、普通ポテンシャルというのは徐々に安定化の向きにそのエネルギーの値を下げていくものであるが、この電子分極のポテンシャルはランダムの座標で一番低い値をとるのである。それは、他のポテンシャルによってガラスの構造が安定化に向かって秩序だっていく中で次第にエネルギーを失っていくわけである。したがって、この電子分極のポテンシャルの寄与が大きすぎて、他のポテンシャル（ここでは二体ポテンシャル）に勝ってしまう場合には、構造の秩序は得られない。後述するように、秩序だったガラスの構造

表 5.1 各元素の電子分極率

	$\alpha / 10^{-24} \text{cm}^3$	
Si	0.0165	
O	3.88	0.5
Li	0.179	
K	0.83	

表 5.2 二体ポテンシャルのパラメータ

(a)  $\rho / \text{\AA}^{-1}$

	Si	O	Li	K
Si	0.29	0.10	0.29	0.29
O		0.27	0.23	0.23
Li			0.30	0.30
K				0.30

(b)  $B / 10^{-20} \text{J}$

	Si	O	Li	K
Si	372302.71	153537691.59	9450.06	57035.30
O		25044.17	22659.01	194928.06
Li			8056.46	41203.41
K				210727.77

において電子分極のエネルギーのほとんどは酸素の分極によるものである。そこで、本シミュレーションでは酸素の電子分極率の値に文献値よりも低い値を用いた。

次に電荷には「第 3 章二体ポテンシャルを用いた MD」で用いたのと同じ値を用いた。Si = +2.60、alkali = +1.0、O = -1.44 である。

最後に、近接反発力のパラメータである B と  $\rho$  であるが、これは特にガラスネットワークおよびカチオン-酸素の組みに関して、第 3 章で用いたパラメータから大きな変更を余儀なくされた。電子分極のシミュレーションに用いた B および  $\rho$  を表 5.2 に示す。先に述べたように、電子分極のポテンシャルは非常に大きな引力を及ぼす。したがって、二体の MD に用いたパラメータを用いると O-O や Si-Si などがシミュレーションの途中でくっついてしまいシミュレーションが発散することが見られた。また、Si-O や R-O に関して部分動径分布関数を求めた結果、二体ポテンシャルを用いたときよりも非常にブロードな分布となった。以上の理由から、粒子のサイズを決める B は特に O-O、Si-O、R-O で大きくとった。また、結合の硬さを決める  $\rho$  は Si-O、O-O、R-O で二体の MD の時よりも小さくした。

### 5.3.2 ガラス組成

ガラス組成は  $R_2O \cdot R'_2O \cdot 4SiO_2$  とした。アルカリには Li および K を選択した。したがって、本シミュレーションで取り扱ったのは、LSO、LKSO、KSO の三種類である。

### 5.3.3 アンサンブル、条件

条件に関しては基本的に「第 3 章二体ポテンシャルを用いた MD」と同一である。アンサンブルは、NVT とした。粒子数は 288 である。Si : 64、O : 160、R : 64 である。セルの形状は立方体とした。初期座標にはランダム座標を用い

た。温度スケジュールも図 3.2 に従い、12000K で 0.5fs x 20000steps、12000K→3000K で 0.5fs x 20000steps、3000K→700K で 1.0fs x 10000steps、700K→300K で 1.0fs x 10000steps、300K で 1.0fs x 10000steps をもって 300K で安定な座標を得た。各組成 5 つの独立な run を行って統計的な精度を高めた。各温度におけるセルサイズも第 3 章で述べたのと同様であり、表 3.3 に同じである。

## 5.4 結果

### 5.4.1 エネルギーの保存

第 3 章の二体ポテンシャルに関しては、エネルギーの保存性には触れなかった。これは Born-Mayer 型の二体ポテンシャルにおいて、Ewald の方法によるエネルギーの保存が十分に確かめられているからである。しかし、今回新規なポテンシャルとして電子分極のエネルギーを取り入れた。ここでエネルギーの保存性を確かめておく。本シミュレーションは NVT のアンサンブルで行っているが、ここで、温度の制御を止めることはアンサンブルとして NVE を選択したことになる。しかし、ポテンシャルがフォースとしてうまく落とされていない場合には、エネルギーが保てない現象が起こることが予想される。そこで、LSO のシミュレーションにおいて、12000K、10ps の緩和を行ったのち、温度の制御をはずした時の、エネルギー変化を時間変化として追ったのが図 5.2 である。(a)が  $\Phi_{\text{IND}}$ 、(b)が  $\Phi_{\text{PAIR}}$  と運動エネルギーの和、実線が(a)+(b)である。(a)と(b)が振動しているのに対して、(a)+(b)は時間に対してほとんど変化していない。すなわち、電子分極のエネルギーと二体ポテンシャルおよび運動エネルギーの間でエネルギーの交換が行われているが、トータルエネルギーは保たれていることを示している。このことから、電子分極をポテンシャルに取り入れ、これをフォースとして落とすプロセスは、エネルギーの保存性に関しては適当であるということが判った。

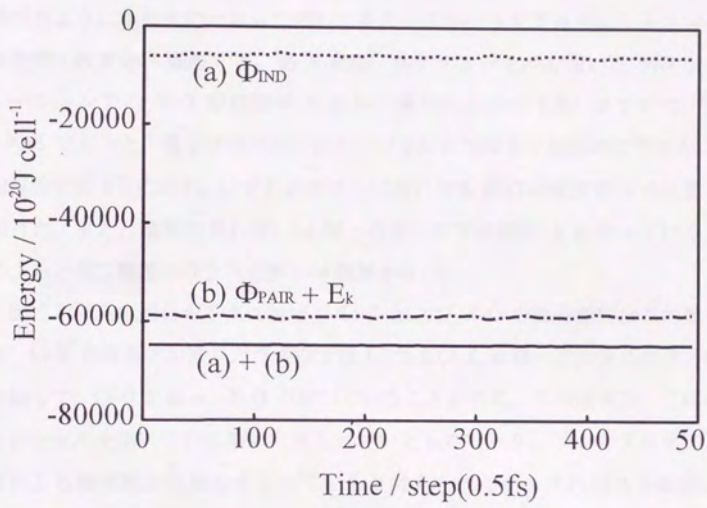


図 5.2 電子分極を考慮した MD におけるエネルギーの保存性

#### 5.4.2 ガラス構造

はじめに述べたように、本章で導入した電子分極のポテンシャルは、ディスオーダーを好む。ガラスの構造の秩序を壊す恐れがある。第3章および4章で述べたように本研究に一貫して用いてきたシリケートガラスではシリコンはほぼ完璧に酸素を4配位する。第3章の二体ポテンシャルを用いたMDシミュレーションではSi-O配位数が4から一番外れたのがLSOガラスで、値は4.0083であった。電子分極のシミュレーションにおける三組成のガラスのSi-O配位数を表5.3に示す。いずれのガラスにおいてもSi-Oの配位数は4を若干下回った。また、個別に見れば、Li単一のガラスではほぼ4になっているものの、あとの二種類のガラスで約0.04程度小さい。

図5.3に三組成のガラスにおけるLi-OおよびK-Oの部分動径分布関数を示す。Li-Kの混合アルカリガラス中ではLiおよびKの単一アルカリガラス中に比較して、Li-Oが縮み、K-Oが伸びていることが判る。この傾向は、二体のポテンシャルを用いていた時にも見られていたものであり、アルカリのサイズの差による幾何的な効果も含まれていると考えられるが、それ以外の要因として、電子分極のポテンシャルによることが考えられる。次節の考察で詳しく議論する。

#### 5.4.3 各エネルギーの組成依存性

各組成のガラスの288-粒子系のポテンシャルエネルギーを表5.4示す。二体のポテンシャルがおおよそ $-80000 \sim -70000 \times 10^{-20} \text{J/cell}$ 程度であるのに対して、電子分極のエネルギーは約 $-4000 \sim -3000 \times 10^{-20} \text{J/cell}$ 程度であり電子分極のエネルギーは一桁以上小さい。これは一つには酸素の電子分極率に $0.5 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ という小さい値を用いたからであろうと思われる。したがってここでは、電子分極エネルギーの絶対値あるいは二体ポテンシャルのエネルギーとの比較はできないと考えられる。

表5.5に各元素の電子分極エネルギーを示す。酸素の電子分極エネルギーが

表 5.3 分極を考慮した MD で得られたガラスにおける Si-O 配位数

	Li-single	Li-K mixed	K-single
n(Si-O)	3.999	3.963	3.958

表 5.4 各ガラスの 288 粒子系のポテンシャルエネルギー

	Li single	Li-K mixed	K single
$\Phi_{\text{PAIR}}$	-79107.7	-78001.5	-77000.2
$\Phi_{\text{IND}}$	-3369.6	-3506.0	-3336.1
total	-82477.3	-81507.5	-80336.3

単位は  $10^{20}\text{J/cell}$ 。

$\Phi_{\text{PAIR}}$  および  $\Phi_{\text{IND}}$  はそれぞれ、二体ポテンシャルおよび電子分極ポテンシャルのエネルギー。

表 5.5 各元素一原子当たりの電子分極エネルギー

	Li single	Li-K mixed	K single
Si	-0.054	-0.055	-0.051
O	-20.98	-21.65	-20.29
Li	-0.135	-0.172	-
K	-	-1.247	-1.341

単位は  $10^{20}\text{J/atom}$ 。

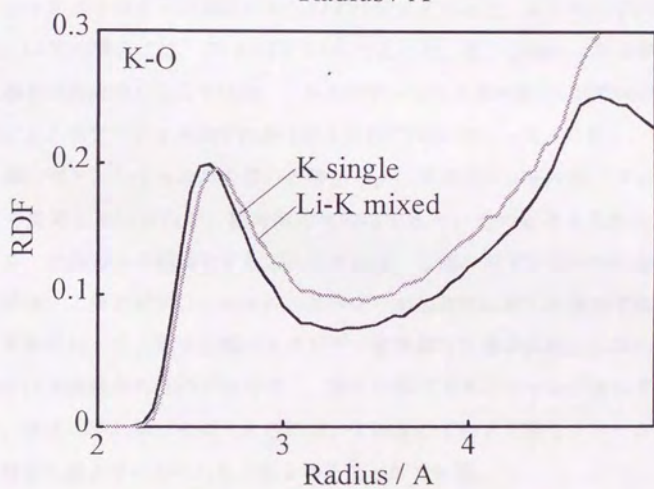
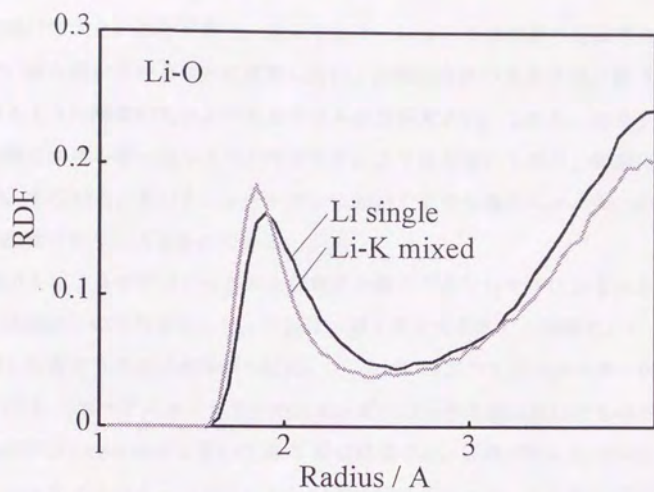


図 5.3 Li-O および K-O の部分動径分布関数



飛びぬけて大きいことが判る。本シミュレーションでは酸素の分極率にかなり小さい値を用いていることに注意したい。分極率自体の大きさは、表 5.1 を見て判るように酸素のものよりもカリウムの方が大きい。しかし、カリウムの電子分極のエネルギーはシリコンやリチウムよりは大きいものの、酸素には及ばない。すなわち、本シミュレーションにおいて電子分極のエネルギーのほとんどは酸素の寄与によるものである。

表 5.6 に二体ポテンシャルおよび電子分極のポテンシャルによるエネルギーの加成性からのずれを示した。これは、第 3 章で求めたのと同様であり、表 5.4 に示した各ガラスのエネルギーにおいて、Li-K のガラスのエネルギーから、Li および K の単一アルカリガラスのエネルギーの平均を差し引いたものである。二体ポテンシャルのみを用いた第 3 章の結果では、二体ポテンシャルによるポテンシャルエネルギーの加成性からのずれが負となった。その負のずれの大きさは、Li-K の場合には、 $-96.6 \times 10^{20} \text{J/cell}$  であった。電子分極のエネルギーを加えた場合の加成性からのずれは、二体のポテンシャルが  $+52.5 \times 10^{20} \text{J/cell}$ 、電子分極によるポテンシャルのずれが  $-153.2 \times 10^{20} \text{J/cell}$  であった。ただし、第 3 章の二体のポテンシャルのみを用いた時から、二体ポテンシャルのパラメータを大きく変更しているため、絶対値の比較はできないものと考えられる。したがって、正負のみの議論をすることにすれば、二体のポテンシャルのみを用いた時には、二体のポテンシャルのエネルギーが加成性に対して負のずれを示した。それに対して、電子分極のエネルギーを考慮した場合には、二体のポテンシャルは加成性から性のずれを示し、電子分極のポテンシャルが負のずれを示した。後者のずれが、その大きさにおいて前者のずれを上回り、トータルでは加成性から負のずれを示したとまとめることができる。

## 5.5 考察

### 5.5.1 各元素の電子分極

表 5.5 によればこの電子分極のエネルギーはおもに酸素の分極によって生じ

表 5.6 二体および電子分極のポテンシャルエネルギーの  
加成性からのずれ

	$10^{-20}\text{J/cell}$	$\text{kJ} / \text{SiO}_2 \text{ mol}$
$\Delta\Phi_{\text{PAIR}}$	+52.5	+4.94
$\Delta\Phi_{\text{IND}}$	-153.2	-14.41
total	-100.7	-9.47

表 5.3 の値から算出した。算出方法は、  

$$\Delta\Phi = \Phi(\text{Li-K}) - [\Phi(\text{Li}) + \Phi(\text{K})]/2.$$

ている。酸素に限らず電子分極のエネルギーは、前節で議論したようにその原子あるいはイオン上の局所電場によって誘起される。式 5.9 に示したように、電子分極のエネルギーは電子分極率の二分の一に局所電場の大きさの二乗をかけたものである。したがって、酸素の電子分極のエネルギーが大きいことは、酸素上にはかなり大きな局所電場が働いていることによると考えられる。酸素の上に大きな局所電場が残る原因は酸素が、複数のカチオン種に取り囲まれていることによる。特に非架橋酸素は、第一配位のみを考えた場合においては、一つのシリコンと数個のアルカリイオンに取り囲まれている。この中で酸素に最も大きな電場を及ぼすのはシリコンである。本シミュレーションではシリコンの電荷に+2.6を用いている。また、Si-Oの結合距離は約1.6Åである。これに対して、アルカリイオンの場合LiもK電荷は+1であり、Li-OおよびK-Oの結合距離はそれぞれやく2.0Åおよび2.7Åである。酸素への電場はカチオンの電荷Z、酸素との距離rとして、 $Z/r^2$ で表され、シリコン、リチウム、カリウムの中では、カチオンの酸素におよぼす電場は  $Si \gg Li > K$  という序列になる。したがって、非架橋酸素が一つのシリコンと複数個のアルカリに囲まれたような配置では、シリコンから酸素向きの電場が非常に大きな要素として残ることになる。このほかにも、非架橋酸素は二個のシリコンを配位しているが、その配置は直線配置になっていないので、この場合電場のベクトル和はゼロとはならず、酸素の分極を生じると考えられる。表 5.5 に示した各元素の電子分極エネルギーのなかで、酸素以外のカチオンには酸素と比べて非常に小さい分極しか生じていない。言い換えれば、カチオン上の電場は非常に小さいということになる。これはカチオンが一種類のアニオン、すなわち酸素に取り囲まれているからであると考えられる。たとえば、シリコンは四つの酸素を配位して正四面体構造を作っており、その対称性は非常に高い。この場合、4つの酸素からの電場ベクトルの和は相殺されて局所電場の大きさが小さくなっている。アルカリの場合、配位する酸素によって作られる多面体はシリコンの場合ほど対称性がよくないと考えられるし、またR-Oの結合距離の分布もシリコンの場合に比べてブロードである。これを反映して、アルカリの電子分極のエネルギーは、

シリコンのものよりも大きい。しかしながら、酸素と比べればその大きさは格段に小さいものとなっていることが理解される。

### 5.5.2 単一・混合アルカリガラスの電子分極エネルギー

表 5.4 に示したように、本シミュレーションに用いた 3 組成のガラスでは何れも  $-4000 \sim -3000 \times 10^{-20} \text{J/cell}$  程度の電子分極によるエネルギーを生じている。すなわち、単一アルカリガラスにおいても相当量の電子分極エネルギーが生じているということになる。単一アルカリガラスにおいて電子分極エネルギーを生じている原因は、上の議論で明らかのように Si-O-R あるいは直線に並んでいない Si-O-Si である。高橋らは混合アルカリガラスにおける電子分極のエネルギーを見積もる手段として、アルカリと酸素のみの配列を用い、さらにその並びとして NaCl タイプの座標を用いた。したがって、そのようなシリコンの寄与は無視しており、単一アルカリガラスの分極はゼロであった。本シミュレーションでは電子分極を考慮した MD を用いており、その場合、単一アルカリガラスにおいても上記の要因において電子分極のエネルギーが生じることが明らかとなった。

単一アルカリガラスにおいて上に記した要因以外に、混合アルカリガラス中では R-O-R' の並びによっても酸素上に電子分極が生じると考えられる。上に示したように、Li イオンと K イオンとでは酸素に及ぼす電場の大きさが異なる。この場合、二種類のアルカリイオンの電荷の大きさは同じ +1 であるが、酸素との距離において Li のほうが小さいために、Li のほうが酸素により大きな電場をもたらす。したがって、Li-O-K のような並びがガラス中に生じた場合に酸素にはやはりゼロでない電場ベクトルが生じることになると考えられる。

### 5.5.3 加酸性からのずれの起源

以上のように、アルカリガラス中の酸素に電子分極を引き起こす要因は Si-

O-RやSi-O-Siのような配列によることが判った。また、混合アルカリガラス中では、R-O-R'、本ガラス系ではLi-O-Kの配置によっても酸素上に局所電場を生じる。表5.6に示した電子分極のエネルギーの加成性からのこのLi-O-Kのコンフィギュレーションから生じていると考えられる。それは、これらの電子分極を生じるコンフィギュレーションのうちで、Li-O-Kの配置は混合アルカリガラスに固有なものであるからである。このLi-O-KはLi-OあるいはK-Oの結合距離を変えることによりさらに分極のエネルギーを増加させる可能性が考えられる。図5.3に示したように、Li-Kの混合アルカリガラス中ではLiおよびKの単一アルカリガラス中に比較して、Li-Oが縮み、K-Oが伸びていることが判る。この傾向は、二体のポテンシャルを用いていた時にも見られていたものであり、したがって、第3章で述べたアルカリのサイズの差による幾何的な効果も含まれていると考えられる。しかしながら、このように、Li-Oの距離をより減少させ、K-Oの距離を増加させることで、Li-O-Kの配置によって生じる電子分極のエネルギーは増加する。本シミュレーションでは電子分極のエネルギーをポテンシャルとして組み込んでいる。したがって、Li-O-Kのような配置がガラス中に存在すれば、そこに生じる電子分極のエネルギーを大きくする方向に構造の緩和が進む。したがって、このようなR-Oの結合距離の変化は、電子分極エネルギーポテンシャルによってさらに促進されると考えられる。本シミュレーションでは、電子分極エネルギーの考慮によりR-Oの分布がブロードになることを解消するために、R-Oのソフトネスパラメータ $\rho$ を第3章の二体のシミュレーションに用いた0.25から0.23に変更した。これはR-Oの結合を固くしたことに相当する。したがって、第三章の二体ポテンシャルのみによった時よりもR-Oの変化は小さくなるはずである。図5.3に示したR-Oの変化は二体だけのシミュレーションで見られたのとほぼ同等の変化である。したがって、残りは電子分極のポテンシャルによって引き起こされたのではないかと考えている。しかし、R-Oのソフトネスパラメータをそろえたシミュレーションは行っていない。したがって、両者の寄与の割合については明らかにできなかった。表5.6に示したエネルギーの加成性からのずれのうちで、二体のポテン

シャルによるものが正のずれを示したのは、一つにはこのような電子分極のエネルギーによる R-O の変化によるのではないかと考えられる。Li-O-K の配置に限らず、電子分極のエネルギーが生じる局所的な配置では、電子分極エネルギーを増加させるために構造の緩和がおこる。この緩和は二体のポテンシャルエネルギーを上昇させる。すなわち、二体のポテンシャルと電子分極のポテンシャルの競合の中で、トータルで最低のエネルギーの構造が実現されるわけである。このような過程が Li-O-K の配置に対して構造緩和が起これば、二体のポテンシャルに対して最適な構造は実現されない。これが二体のポテンシャルのエネルギーを加成性から正にずれさせた原因であると考えられる。しかしながら、電子分極のポテンシャルを考慮した計算によって得られるガラス構造モデルは、二体ポテンシャルの場合ほど素性がよくない。表 5.3 に示したように、Si-O 配位数に関しても 4 より下回っているなど、ガラスのネットワーク構造も若干歪んでいることが観察された。したがって、本計算で得られた三組成のガラス構造モデルが等価でない可能性もあり、この事によって偶然あるいは系統誤差として二体のポテンシャルが正にずれた可能性もあると考えられる。

#### 5.5.4 R-O-R 直線コンフィギュレーションの最適化

上記の電子分極のポテンシャルによる R-O 距離の変化、および電子分極、二体ポテンシャルに加成性からのずれについてその要因をはっきりさせるために、三章で行った R-O-R 直線コンフィギュレーションに対するエネルギー最適化の計算を行った。アルカリにリチウムとカリウムを選択し、それらが配位する酸素の合計三粒子に対してエネルギー最小の座標を得るのは三章と同じであるが(図 3.11 参照)、ポテンシャルとして二体ポテンシャルのほかに中央の酸素の分極を考慮した。パラメータにはシミュレーションに用いたのと同じの値を用いた。この試行は非常に近似的なものであり、まず量論を無視している。また、電子分極のポテンシャルは上記の議論から、粒子の三次元的な配置に大きく依存すると思われる。したがって、この計算の結果は定性的な解釈にのみ

使えらる。と考えられる。

結果を表 5.7 に示す。酸素の電子分極率として 0 および  $0.5\text{\AA}^3$  の二種類を検討した。電子分極がゼロの場合に、Li-O および K-O が変化しているのは三章の計算と同様である。電子分極を考慮した場合、この R-O の変化はより促進されるのが判る。Li-O は寄り一層縮んでいる。このように、R-O-R' の配列において電子分極のポテンシャルは、アルカリイオンの半径差による場の強さの違いから生じる R-O 変化と同様に、 $R_{\text{small}}\text{-O}$  を短く、 $R_{\text{large}}\text{-O}$  を長く変化させると考えられる。ポテンシャルエネルギーでは、電子分極のエネルギー導入前後で、二体のポテンシャルの加成性からのずれが  $-2.08$  から  $-1.58$  へと変化している。すなわち、先の議論で述べたように電子分極のポテンシャルに対する構造の緩和は二体ポテンシャルにとって必ずしも最適なものではなく、電子分極のポテンシャルに対する構造の緩和は二体のポテンシャルを増加させたと考えられる。二体と電子分極のエネルギーの競合はトータルでエネルギーが最小というところに落ち着き、電子分極で二体が失った以上のエネルギーを稼いでいる。この試行から MD シミュレーションにおいて二体ポテンシャルの加成性からのずれが正になった原因の一つは混合アルカリガラスの電子分極のポテンシャルに対する緩和であると説明することができる。

## 5.6 まとめ

本章では、Li-K 系のガラスを取り上げ、電子分極のエネルギーを考慮したシミュレーションによるエネルギー的な性質の考察を行った。ガラスの構造の保持のために、酸素の電子分極に実験値よりも小さい値を使わざるをえなかったが、ガラスのエネルギー状態の定性的な議論は可能であると考えられる。Si-O の配位数はほぼ 4 であり、用いたパラメータによってガラスの構造は安定に保持されたが、二体のポテンシャルを用いた時に比べて構造のオーダーは若干低い。アルカリシリケートガラスにおいて、電子分極のエネルギーが生じており、そのほとんどが酸素の電子分極によるものであることを示した。これはカ

表 5.7 R-O-R'直線コンフィギュレーションにおける結果

5.7.a R-O 距離の変化

	Li-O	K-O
Li-Li	1.559	
K-K		2.215
Li-K		
$\alpha_0 = 0$	1.535	2.242
$\alpha_0 = 0.5$	1.490	2.279
	$\Delta$ Li-O	$\Delta$ K-O
Li-Li		
K-K		
Li-K		
$\alpha_0 = 0$	-0.024	+0.027
$\alpha_0 = 0.5$	-0.069	+0.064



## 5.7.b ポテンシャルエネルギー

	O	Li	K
Li-Li	-187.31	-56.54	
K-K	-137.19		-42.52
Li-K			
$\alpha_0 = 0$	-162.30	-63.30	-37.79
$\alpha_0 = 0.5$	-162.12	-63.40	-37.36

	$\Phi_{\text{PAIR}}$	$\Delta\Phi_{\text{PAIR}}$	$\Delta\Phi_{\text{IND}}$
Li-Li	-300.39		
K-K	-222.22		
Li-K			
$\alpha_0 = 0$	-263.38	-2.08	0.00
$\alpha_0 = 0.5$	-262.89	-1.58	-3.91

チオンが一種類のアニオンに囲まれているのに対して、酸素が複数種のカチオンに囲まれており、局所電場が生じているためと考えられる。このような酸素の電子分極を生じる局所構造として Si-O-R あるいは Si-O-Si が考えられるが、混合アルカリガラス中では、このほかに R-O-R' の異種アルカリの配置が考えられる。二体ポテンシャルおよび電子分極エネルギーの組成に対する加成性からのずれを計算した結果、電子分極によるものが負、二体ポテンシャルによるものが正、トータルで負のずれを示した。したがって、混合アルカリガラスにおいて実験的に求められた負の混合エンタルピーは酸素の電子分極のエネルギーの加成性からのずれがその一因となっていることが示唆された。この電子分極のエネルギーの加成性からのずれは、R-O-R' の混合アルカリガラスに特有の配置の寄与が大きいと考えられる。また、この R-O-R' の配置は二体ポテンシャルによって、 $R_{\text{small}}\text{-O}$  が縮み、 $R_{\text{large}}\text{-O}$  が伸びる変化を示すが、電子分極のエネルギーを稼ぐためにさらにこの変化が促進されると考えられる。ガラスの局所構造は、二体のポテンシャルと電子分極のトータルで最低のエネルギーを生じるように緩和されると考えられ、このことが二体のポテンシャルの加成性から正のずれを生じさせる原因のひとつであると考えられるが、同時にシミュレーションを行った三組成のガラスの構造が等価でない事も一因であると考えられる。

### 5.7 混合アルカリ効果に対する考察

以上のように、混合アルカリガラスにおいて生じるエネルギー的な安定化のメカニズムとして、第 3 章において、異種アルカリイオンの距離がリニアであることによる効果、R-O の変化による R-O-R' のコンフィギュレーションの安定化、第 5 章において、電子分極エネルギーによる R-O-R' のコンフィギュレーションにおける酸素の分極エネルギーの増加を示した。混合アルカリ効果の本質は、アルカリの混合によるアルカリの移動に対する活性化エネルギーの増加である。本研究では、実験事実として混合アルカリガラスが加成性に対して熱的に安定化していることを踏まえ、混合アルカリガラスの内部エネルギーある

いはアルカリイオンのエネルギー的な安定化の機構を探ることを目的とした。この目的に対して、前記の三つのファクターによる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を示した。しかしながら、活性化エネルギーとはアルカリイオンがサイトに局在化している状態とアルカリイオンの拡散の過程でのエネルギー最大値との差である。したがって、混合アルカリ効果における活性化エネルギーの増加が、混合アルカリガラスのエネルギー的な安定化によると考えるならば、アルカリイオンの拡散過程での遷移状態のエネルギーに関しては、混合アルカリガラスと単一アルカリガラスを同様に扱えることを仮定しなければならない。直感的にはアルカリイオンがエネルギー的に安定化すればそのモビリティは減少するであろうと考えられる。また、アルカリイオンの拡散パスがガラスのネットワーク中を通っていかなければならず、ガラスのネットワーク構造には単一アルカリガラスと混合アルカリガラスとで RDF 的に顕著な差がないことを考えれば、上記の仮定はある程度自然であるように思われる。このような仮定の下で、上記の混合アルカリガラスの安定化のメカニズムのうちで、R-R'の静電的な反発力による項、酸素の電子分極による項は異種アルカリイオンの存在によってアルカリイオンのエネルギーを下げる働きがあるものである。前者は、第1章に示した Tomozawa のアイデアに合致するものであり、例えば Li-K の系では、エネルギー的なリアリティーを実現するためには Li イオンに対して K は Li-Li と Li-K の平均よりも遠くに居なければならない。それは、クーロンポテンシャルが二体間の距離に対して下に凸のカーブとなることによる。しかし、このような R-R の距離はそのポテンシャルよりはむしろ R-O-R における R-O 結合によって拘束されており、その結果、Li-K の距離はほぼ Li-Li と K-K の平均となってしまう。したがって、Li-K における Li イオンにはエネルギー的な利得が生じるということである。これは、K イオンから見ても同様である。また、後者の電子分極のエネルギーは R-O-R' のコンフィギュレーションを作ることによって、酸素上に過剰の電場を生じる。したがって、この場合も二種類のアルカリイオンの双方の安定化につながる。このような原因によって、混合アルカリ効果における活性化エネルギーの増加は一

応解釈できると考えられる。すなわち、これらのメカニズムによって混合アルカリガラス中のアルカリイオンは加成性から安定化のエネルギーを稼いでいる。アルカリイオンの拡散の過程において、ポテンシャルエネルギー極大の状態（遷移状態）に比べてサイトのポテンシャルがより大きくこの加成性からのずれを反映すると仮定したときに、単一アルカリガラス中においてよりも混合アルカリガラス中でアルカリイオンの活性化エネルギーは増加することになると考えられる。

#### 参考文献

- (1) 高橋・吉尾, 材料, **26** (1977) 785
- (2) J. Lumsden, Discussion Faraday Soc., **32** (1961) 138
- (3) J. Caldwell et al., J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 9144
- (4) J. Caldwell et al., J. Phys. Chem., **99** (1995) 6208
- (5) F. J. Vesely et al., J. Comput. Phys., **24** (1977) 361
- (6) P. Ahlstrom et al., Mol. Phys., **68** (1989) 563
- (7) キッテル, 固体物理学入門第二版, 下巻, p. 87

## 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

テルライトガラスの構造は数十年来研究されてきたが、未解明の部分が多い。テルライトガラスは酸化テルルを含むガラスの総称であるが、 $\text{TeO}_2$  だけではガラスは形成されない。第二成分としてモディファイアの添加が必要である。非常に冷却速度の大きいディッピング法などによってアモルファスの  $\text{TeO}_2$  を作る事ができるという報告があるが<sup>(1)</sup>、このようにして得たテルライトガラスが通常の熔融法によって作成されるテルライトガラスと同様に扱うことができるのかどうかは判らないと考えられる。テルライトガラスに添加するモディファイアとしては様々な酸化物の適用が可能であり、ガラス化範囲などが報告されている<sup>(2)</sup>。これまでのテルライトガラスの構造解析にはもっぱら、IR や Raman などの分光法と X 線や中性子などの回折法が用いられてきたが、テルライトガラスのネットワークを形成していると考えられる  $\text{TeO}_4$  多面体ユニットについては、その形状、モディファイア成分とその濃度への依存性などに関してかなり異なった報告があり議論が多い。したがって、テルライトガラスの構造を理解する上でまずガラスネットワークを形成する構造ユニットの解明が重要である。

テルライトガラスの構造ユニットを知る上で重要な情報を与えてくれるのがテルライト結晶である。まず、 $\text{TeO}_2$  結晶は二種類の多形を有する。 $\alpha\text{-TeO}_2$  と  $\beta\text{-TeO}_2$  がそれである。これらの二つの結晶は何れも、歪んだ独特の形状を持つ  $\text{TeO}_4$  ユニットよりなる。これは三方錐（三角錐）を二つくっつけたような形をしているので、三方両錐（a trigonal bipyramid, tbp）と呼ばれている。その形状に関しては第1章に載せた。この三方両錐において配位酸素が偏っているのは、非共有電子対が存在するためである。 $\text{TeO}_4$  三方両錐では縦に二つの酸素が配位しておりこの位置を axial（軸方向）という。アキシヤルと直交する方向に残りの二つの酸素が位置しこれを equatorial（赤道方向）とよぶ。非共有電子対は三番目の equatorial に位置する。その他の二成分テルライトガラスでは、様々な  $\text{TeO}_4$  多面体の形が存在する。

テルライトガラスにおいてもその構造ユニットは結晶中に見られるものと類似の形状を取っていると考えられる。それは分光のデータの比較などからもある程度予想されることである。しかしながら、おそらく分光法によって  $\text{TeO}_4$  と  $\text{TeO}_{3+1}$  のユニットを区別することは不可能である。また中性子回折からテルルの酸素配位数の決定が試みられているが、Te-O の結合分布は本研究で後に示すようになりかなり複雑である。また通常テルライトガラスは第二成分としてほかの酸化物を含むから、元素の数としては三以上となり、Te-O のピークを分離するのは容易ではない。したがって、何等かのシミュレーションのテクニックによってテルライトガラスの構造モデルを構築することが必要となってくる。しかしながら、これまでテルライトガラスの構造モデリングはほとんど例がない。その理由は、 $\text{TeO}_x$  多面体の歪みにある。MD でテルライトガラスの構造モデルを作ろうとしたときに、通常の二体ポテンシャルのみでこれを作ることは不可能である。

そこで本研究では、分子動力学シミュレーションに、通常の二体ポテンシャルに加えて、O-Te-O および Te-O-Te の結合角を制御する三体ポテンシャルの導入を試みた。さらに、非共有電子対の表現として、Te 原子の周りに点電荷を導入した。計算によって得たガラス構造モデルと実際のガラス構造との比較には中性子回折を用いた。すなわち、計算によって得た構造モデルから算出した RDF を実測の物と比較することによりその構造モデルの妥当性を判断した。ガラスとして亜鉛テルライトを選択し、三組成について解析を行ったがかなり満足できる構造モデルを得たと考えており、以下に議論する。なお、本章の研究は、真淵俊朗君と共同で行ったものである。彼の修士論文も参考にされたい。

## 6.2 計算・実験

### 6.2.1 ガラス組成

ガラス組成は、 $x\text{ZnO}\cdot(1-x)\text{TeO}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) とした。第二成分として亜鉛を選んだ理由は、亜鉛テルライトがその熱物性に関して奇妙な挙動を示すから

である。持田等は様々な二成分テルライトガラスの熱物性の測定を報告している<sup>(9)</sup>。亜鉛テルライトガラスに関しては、亜鉛の添加量の増加とともにその熱膨張率が減少すると報告している。また、ガラス転移点は亜鉛の添加量とともに上昇する。これら二点はどちらも通常のネットワークフォーマーモディファイアの関係としては逆である。本研究ではこのテルライトガラス中でのテルルと亜鉛の関係についても MD の構造モデルによって考察を試みた。

### 6.2.2 中性子回折

中性子回折の測定方法に関しては、第 4 章で詳しく記したのでここでは省略する。ガラスサンプルは溶融法により作成した。Pt りつぽを用いて、TeO<sub>2</sub>および ZnO 粉末を溶融後、銅板に挟んでクエンチした。アニールは行わなかった。これらのガラスサンプルの真密度は、 $x = 0.1, 0.2, 0.3$  に対してそれぞれ、5.542、5.516、5.480 g/cm<sup>3</sup>であった。中性子回折時のサンプルはフレイク状である。解析には、 $Q_{\max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ を用いた。

### 6.2.3 MD シミュレーション

MD シミュレーションにおけるポテンシャルとして、上記の通り、二体ポテンシャルと三体ポテンシャルを組み合わせて用いた。二体ポテンシャルは、第 3 章と同じく Born-Mayer 型のポテンシャルである。粒子の組み  $(i, j)$  に対する、ポテンシャルは、

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \quad (6.1)$$

である。ここで  $r$  は二原子間の距離、 $Z$  は電荷、 $B$  と  $\rho$  は経験的なパラメータである。

三体ポテンシャルは Te-O 結合の異方性を表すために導入した。用いた三体

ポテンシャルは、Keating により提案された三体ポテンシャル<sup>(3)</sup>を修正した物である。以下のように表される。

$$\Phi_{ijk} = C(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0)^2 g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda / (r_{ij} - a) + \lambda / (r_{jk} - a)] \quad (\text{for } r_{ij}, r_{jk} < a) \quad (6.2)$$

ここで、

$$g(\theta_{ijk}) = 1 - q \left( \frac{\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0}{1 + |\cos\theta_0|} \right)^2 \quad (6.3)$$

C は定数であり、 $\lambda$  は  $r_{ij}$  および  $r_{jk}$  のカットオフ距離である。 $\theta_{ijk}$  は粒子 i-j-k 間の角度であり、 $\theta_0$  はその理想角である。式 6.3 の  $g(\theta_{ijk}) = 1$  のとき、式 6.2 の三体ポテンシャルはオリジナルの Keating ポテンシャルに等しくなる。この Keating ポテンシャルは、理想角をどのように選んでも、 $\theta = 180^\circ$  において不安定な極大となる。 $\text{TeO}_x$  は一般的に約  $90^\circ$  および  $180^\circ$  に O-Te-O 角が存在する。したがって、Keating ポテンシャルによって  $\text{TeO}_x$  多面体を再現することは不可能である。ファクターとしての  $g(\theta_{ijk})$  は 0 ~ 1 の値をとるがこの値を 1 より小さくすることによって、 $180^\circ$  におけるポテンシャルの山を減少させ、この角度にポテンシャルの谷を作ることができた。二体および三体ポテンシャルに用いたパラメータセットを表 6.1 に示す。これらのパラメータは中性子回折により得た動径分布関数との比較から試行錯誤的に決定した。

このような三体ポテンシャルを用いることで、テルル原子に対して  $180^\circ$  の角度に酸素が配位することが可能となるが、これだけでは  $\text{TeO}_x$  多面体の歪んだ形状を再現することはできない。すなわち、上記の二体、三体ポテンシャルを用いても、 $\text{TeO}_x$  多面体は対称性の良い形状となることが予想され、その場合  $\text{TeO}_x$  多面体は八面体を形成する、言い換えれば酸素配位数は 6 に近くなると考えられる。後に示すように、テルルの酸素配位数は中性子回折の結果から大まかに 3 ~ 4 の値をとることが判っている。したがって、これらのポテンシャル



表 6.1 二体ポテンシャルおよび三体ポテンシャルに  
用いたパラメータセット

(a) Two-body potential

	$\rho_{ij} / \text{\AA}$			$B_{ij} / 10^{-20} \text{J}$		
	Te	Zn	O	Te	Zn	O
				31042.2	17902.0	( $x=0.1$ )
Te (+5-1)	0.30	0.30	0.23	23305.7	17902.0	191131.1 ( $x=0.2$ )
				24902.5	13730.0	( $x=0.3$ )
Zn (+2)		0.30	0.25		10496.9	62292.9
O (-2)			0.30			111783.9

(b) Three-body potential

	$C / 10^{-20} \text{J}$	$\theta_0 / \text{deg}$	$a / \text{\AA}$	$\lambda / \oplus$	$q$
O-Te-O	$2.0 \times 10^4$	78.5	3.0	3.0	0.7
Te-O-Te	$1.0 \times 10^4$	104.5	3.0	3.0	0.7

では最初から  $\text{TeO}_4$  多面体を再現できないことは明らかである。この時重要となるのはテルルの非共有電子対である。 $\text{TeO}_4$  多面体の場合、エカトリアル位置に非共有電子対が存在するために、酸素配位数は 6 よりも小さい値になっていると考えられる。この非共有電子対の影響を加味するために、テルル原子の周りに点電荷をおいた。点電荷は -1 とし、テルルを +5 にした。点電荷とテルル原子との距離は 0.5 Å に固定した。点電荷の位置は周囲の配位酸素との位置関係から決定した。この点電荷の導入は、三体ポテンシャルにおけるファクター  $g(\theta_{ijk})$  の調節とともに Te-O 配位数を下げる働きを示した。結果に示すように、Te-O の配位数は、シミュレーションにおいては約 3.1 ~ 3.2 程度の値となった。なお、点電荷に働く静電気力は、テルルに戻して計算を行った。

以上のような原子間相互作用の取り扱いにおいて、二体ポテンシャルおよび式 6.2 と 6.3 に示す三体ポテンシャルはエネルギーを保存する。これに対して、点電荷の導入は、エネルギーの保存を壊してしまうことが考えられる。これは、おもに点電荷に働くクーロンフォースの取り扱いと、点電荷の位置の決め方にあると考えられる。先に述べたように、点電荷に働く静電気力はテルル原子に戻して計算した。また、点電荷の運動は運動方程式によらず、各時刻において新たに決定することにした。これらの操作によって系のエネルギー（ポテンシャル + 運動エネルギー）は保てなくなると考えられる。しかし、今回のシミュレーションの目的は、テルライトガラスの構造モデルの作成である。また、シミュレーションにおいて系の温度は制御されている。したがって、このエネルギーの保存性に関しては今後検討の余地があるとは考えられるが、少なくとも構造モデリングにおいてはそれ程問題とはならない。

以上のようにして得た各ガラスの構造モデルから動径分布関数、積算配位数、を計算した。動径分布関数はペアファンクション法により計算した。したがって、縦軸は  $2\pi r\rho(r)$  で表現してある。積算配位数は、動径分布関数のもう一つの表現  $4\pi r^2\rho(r)$  の動径  $r$  に対する積分値である。

### 6.3 結果

#### 6.3.1 中性子回折、RDF の比較

三種類の亜鉛テルライトガラス  $x\text{ZnO}\cdot(1-x)\text{TeO}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) の中性子回折によって得た RDF を図 6.1 に示す。三組成のガラスの RDF すべてにおいて、 $2.0\text{\AA}$  および  $2.8\text{\AA}$  に明瞭なピークが観察された。 $3.3\text{\AA}$  付近には小さくまたブロードなピークが現れ、この三番目のピークは、 $\text{ZnO}$  の量とともに  $r$  の小さい方へとシフトするのが観測された。またこのピークは、 $\text{ZnO}$  量とともに増加している。

図 6.2 に MD によって求められた各ガラスの構造モデルより算出された RDF (····) と、中性子回折の結果 (—) の比較を示す。計算によって求めた RDF は実測の RDF を良く再現していることが判る。特に、先の二本のピーク ( $2.0\text{\AA}$  および  $2.8\text{\AA}$ ) はその位置、面積ともに、良く一致している。このことから、本計算によって得られた亜鉛テルライトガラスの構造モデルは実際のガラスの構造を良く再現しており、特に短距離秩序は非常に信頼性が高いと考えられる。

計算によって得た RDF を各元素の組みに分けた時の部分動径分布関数を、図 6.3 に示す。 $\text{Te-O}$  が黒点線、 $\text{O-O}$  が黒実線で表されている。 $\text{Te-O}$  の部分動径分布関数は、 $\text{Te-O}$  第一配位と呼べる動径の範囲内に二つのピークを有することが判る。すなわち、 $2.0\text{\AA}$  の大きなピークのショルダーとして、 $2.5\text{\AA}$  付近にピークが見られる。この  $2.5\text{\AA}$  の第二ピークは長い  $\text{Te-O}$  結合と考えられる。計算によって得たこの部分動径分布関数と実測の RDF との比較から、実測の RDF における各ピークは以下のように同定されると考えられる。すなわち、 $2.0\text{\AA}$  に見られる第一ピークは、 $\text{Te-O}$  および  $\text{Zn-O}$  の第一配位による。 $2.8\text{\AA}$  の第二ピークは  $\text{TeO}_4$  中の多面体内  $\text{O-O}$  と、 $2.5\text{\AA}$  にピークを持つ長い  $\text{Te-O}$  結合による。 $3.3\text{\AA}$  付近の小さなピークは、 $\text{ZnO}_x$  多面体内の  $\text{O-O}$  および、 $\text{Te-Zn}$  によるもので、この第三ピークの帰属は、このピークが  $\text{ZnO}$  量とともに増加することに一致している。

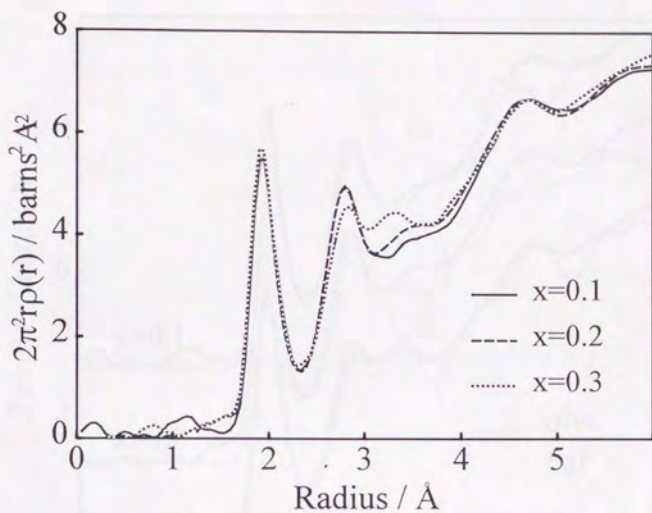


図 6.1 中性子回折により得た  
 $x \text{ ZnO} - (1-x) \text{ TeO}_2$  ガラス ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) の動径分布関数

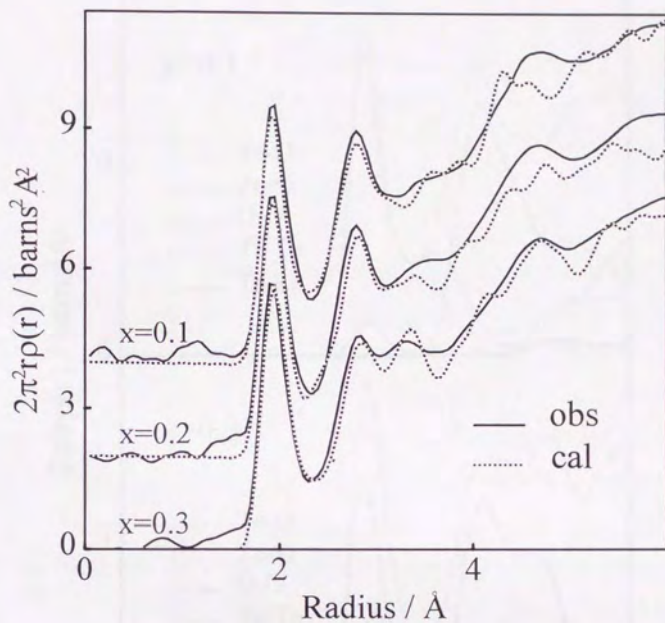


図 6.2 中性子回折および MD シミュレーションにより得られた  
 ガラスの構造モデルから算出した動径分布関数の比較；  
 $x \text{ ZnO} - (1-x) \text{ TeO}_2$  ガラス ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

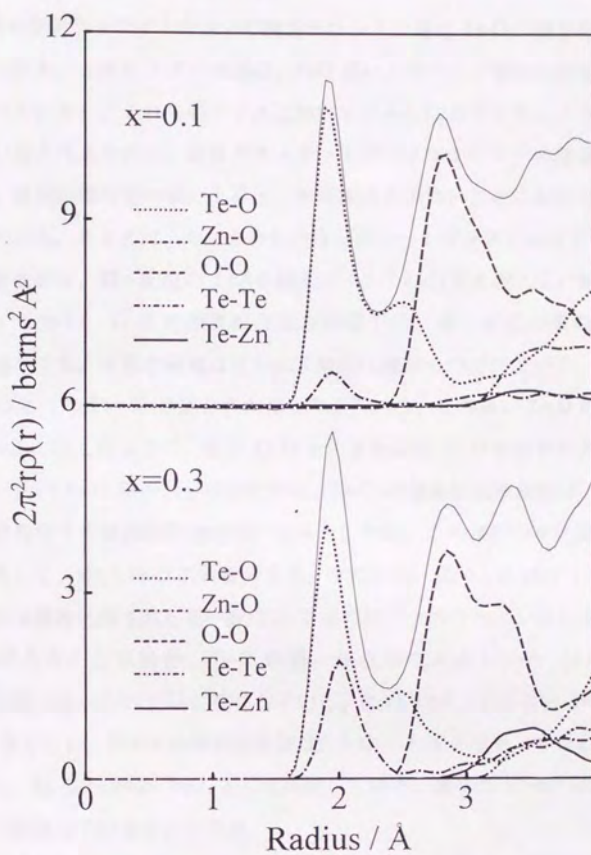


図 6.3 ガラス構造モデルにおける、Te-O (···)、O-O (---) およ  
 びその他の元素の組み合わせによる部分動径分布関数；  
 $x \text{ ZnO} - (1-x) \text{ TeO}_2$  ガラス ( $x = 0.1, 0.3$ )

### 6.3.2 Te-OおよびZn-Oの積算配位数

3組成の亜鉛テルライトガラスの構造モデルより得たTe-Oの積算配位数を、図6.4に示す。これら3本の曲線は、ZnO量にかかわらず非常に類似している(重なっている)。これらのガラスにおいてテルルはガラスネットワークを形成していると考えられる。通常ガラスネットワークフォーマーの積算配位数曲線には、結合距離付近の鋭い上昇と、その後結合が無いことに対応して平坦な領域が現れる。たとえば、シリカあるいはシリケートガラスにおけるSi-Oの積算配位数曲線は、第一配位の1.6Åを越えて1.7-1.8Å付近を境に広い範囲で平坦である。しかし、Te-Oの積算配位数の曲線では、第一配位の最初のピーク2.0Åを越えても、平坦な領域は見られず単調に増加しつづけている。これは、 $\text{TeO}_x$ 多面体内の長いTe-O結合のためと考えられる。この長いTe-O結合の分布は、図6.3に示したように、短いTe-Oと、多面体間Te-Oの分布の間に存在する。この長いTe-O結合の分布のために、Te-Oの積算配位数曲線は、典型的なものとは異なり平坦領域を持たないと考えられる。この長いTe-O結合をいったん除外して、短いTe-Oのみを考える。すなわち、図6.3におけるTe-Oの部分動径分布関数に示された第一配位の2本のピークのうち、ショルダーを切り離して考える。この場合、Te-Oの第一配位の二本のピーク(2.0Åおよび2.5Å)の間の極小点が2.2Åに存在している。この2.2Åより小さいTe-Oを短いTe-Oと考えると、テルルの酸素配位数は、3.12~3.14となる。すなわち、 $\text{TeO}_x$ のうちで、約10-15%が $\text{TeO}_4$ として存在しており、残りの85-90%のテルルは酸素を三配位していることになる。

図6.5にZn-Oの積算配位数をしめす。上記したように、ガラス中のガラスネットワークフォーマーの積算配位数は第一配位の後にプラトーをしめす。これに対してネットワークモディファイアーの積算配位数は一般に、平坦な領域を示さず、単調に増加する。このような視点で図のZn-Oの積算配位数を見た場合、この曲線はネットワークフォーマーとモディファイアーの中間の分布であるように思われる。モディファイアーにしては平坦な領域がはっきりしていると考えられる。このことから、本ガラス系では亜鉛はネットワークフォーマー

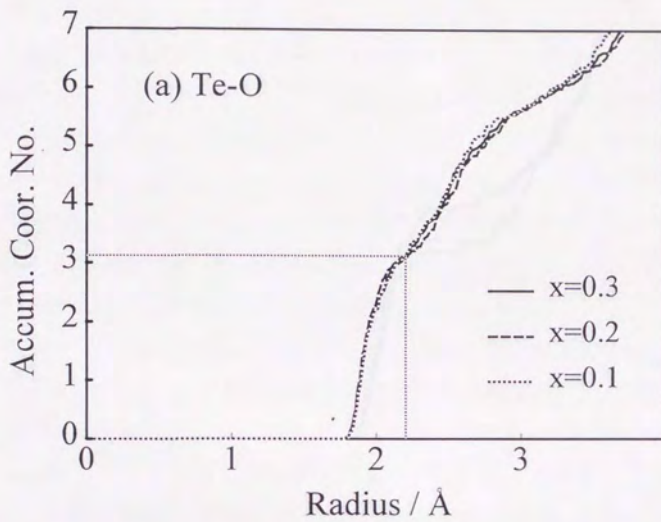


図 6.4 ガラス構造モデルにおける Te-O の積算配位数 ;  
 $x \text{ ZnO} - (1-x) \text{ TeO}_2$  ガラス ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )



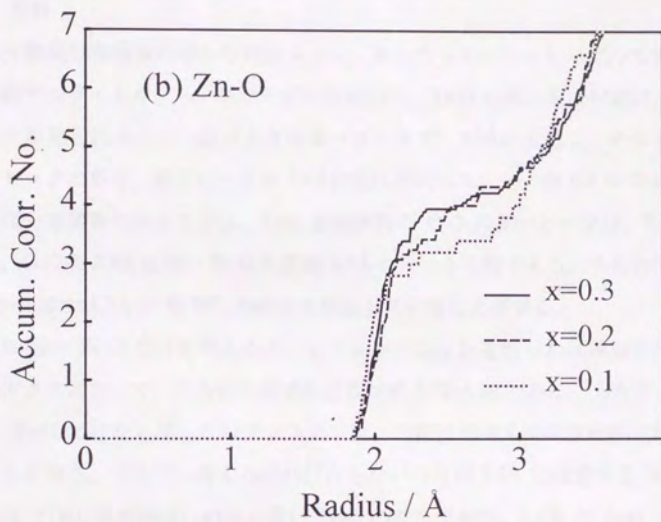


図 6.5 ガラス構造モデルにおける Zn-O の積算配位数 ;  
 $x \text{ ZnO} - (1-x) \text{ TeO}_2$  ガラス ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

として働いている可能性が示唆される。

#### 6.4 考察

部分動径分布関数の図から判るように、本シミュレーションによって得られた亜鉛テルライトガラスの構造モデルにおいて、Te-Oの第一配位付近に二つのピークが見られる。一つ目が大きな第一ピークで、 $2.0\text{\AA}$ に位置し、そのショルダーピークの形で、第二ピークが $2.5\text{\AA}$ 付近に存在している。図6.3のO-Oの部分動径分布関数に示すように、 $\text{TeO}_x$ 多面体内のO-Oの第一ピークは、 $2.8\text{\AA}$ である。O-Oの $2.8\text{\AA}$ は短いTe-Oの距離 $2.0\text{\AA}$ のルート2倍である。すなわち、短いTe-O結合は互いに約 $90^\circ$ の結合を形成していることが判る。

この短いTe-Oだけを考えると、シミュレーションを行った種類のテルライトガラスにおいて、テルルの酸素配位数は約 $3.12\sim 3.14$ である。したがって、短いTe-Oだけならば、このガラス系では、三配位のテルルが支配的な種であることが判る。ここで、考えなければならないのは約 $2.5\text{\AA}$ に位置するTe-O第一配位( $\text{TeO}_x$ 多面体内)の少し長いTe-Oの存在である。 $2.5\text{\AA}$ のTe-Oを多面体外と考えるには距離が短すぎる。 $2.0\text{\AA}$ にピークを持つ短いTe-Oよりは弱く結合しているTe-Oと考えるのが妥当と考えられる。上記のテルルの配位数とあわせて考えると、シミュレーションを行ったすべてのガラスにおいて、 $\text{TeO}_4$ が $10\sim 15\%$ の割合で存在しており、残りのテルルは短い3つのTe-Oと若干長いTe-O結合距離を持つ $\text{TeO}_{3+n}$ の形のユニットを形成していると考えられる。もともと、この後者の構造ユニットにおいて4番目の少し長いTe-Oの数を1と見ることができているかどうかに関しては意見の別れる所と考えられる。

Bugerらは $80\text{TeO}_2\cdot 20\text{ZnO}_2$ のガラスの中性子回折の測定を報告している<sup>(4)</sup>。彼らは、Te-Oの第一配位ピークの面積からTe-Oの配位数を $3.35$ と決定している。この値は本研究の結果よりも若干大きい。彼らの中性子回折によって得た動径分布関数のフィッティングを見ると、本研究における長いTe-Oの一部が考慮されているようにみえる。Johnsonらは、 $\text{TeO}_2$ にガラス化に必要な最少量の

$V_2O_5$ を加えたガラスの中性子回折を報告している<sup>(5)</sup>。Te:V = 1.298 : 0.295 である。彼らは動径分布関数の Te-O 第一配位のピークの面積から、テルルの酸素配位数は 3.56 であり、また、さらに条件を変えてフィッティングを行うと、Te-O 配位数は 4 になると述べている。どのような手続きで Te-O の配位数が変わるかは定かでない。少なくとも彼らのピークフィッティングでは、本研究における  $TeO_4$  と  $TeO_{3+n}$  まで数えている。したがって、彼らの研究と我々の研究の結果をあわせて考えれば、本ガラス系では 10~15% の  $TeO_4$  と 85~90% の  $TeO_{3+n}$  ということになる。

図 6.4 に示す Te-O の積算配位数曲線を見て興味深いことは、Te-O の曲線が ZnO 量に関係なく非常に良く似ている（重なっている）ということである。すなわち、テルルの酸素配位状態は ZnO の量にはあまり関係が無く、本ガラス系の三つのガラス中のテルルの配位状態は似ているということである。Sekiya らは Pure- $TeO_2$  ガラスのラマンスペクトルを報告している<sup>(2)</sup>。ガラスの作成には超急冷法を用いている。彼らは、テルライトガラスに特徴的な  $420\text{--}880\text{cm}^{-1}$  の範囲のラマンスペクトルを 5 つのピークに分離しており、そのピークの振動数は、 $TeO_2$  の二種類の結晶多系の中でパラテルライト ( $\alpha\text{-}TeO_2$ ) のものに一致することから、 $TeO_2$  ガラスにおける構造ユニットは  $TeO_4$  tbp (三方両錐) であると報告している。Sekiya らはまた、一連の二価氧化物系テルライトガラス MO- $TeO_2$  (M = Mg, Sr, Ba, Zn) のラマンスペクトルを測定している<sup>(6)</sup>。亜鉛テルライトに関しては、ZnO 量が少ないときにはテルライトのネットワークは  $TeO_4$  および  $TeO_{3+n}$  の構造ユニットからなり、 $TeO_4$  の割合は ZnO の量とともに減少すると述べている。これに対して本研究の結果では、テルル-酸素の構造ユニットの割合は ZnO の量には依存しない。ZnO の量が少ない組成領域でも支配的な構造ユニットは  $TeO_{3+n}$  (あるいは  $TeO_{3+n}$ ) であった。

図 6.5 に示した Zn-O の積算配位数の曲線には前述のようにかなり平坦な領域が含まれている。このことから、通常ガラス中でモディファイアーとして働くことが多い亜鉛は、亜鉛テルライトガラス中ではネットワークの形成に参加していることが考えられる。図 6.6 は Te 原子一個当たり配位する非架橋酸素

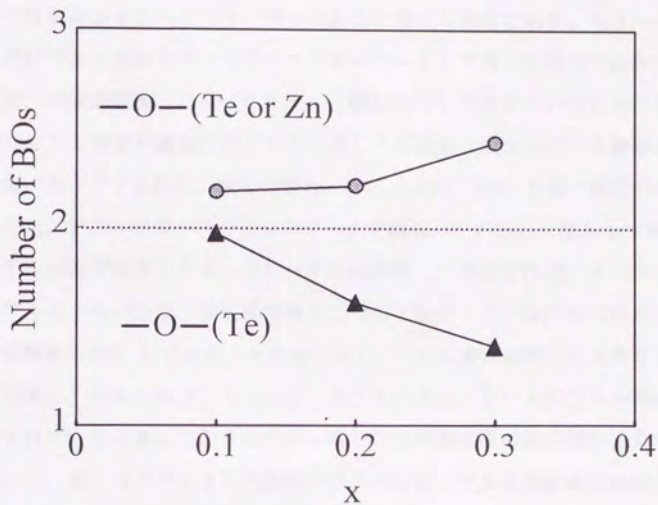


図 6.6 ガラスの構造モデルにおける、  
 テルル一原子当たりの非架橋酸素の数；  
 $x\ ZnO - (1-x)\ TeO_2$  ガラス ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )

三角：テルルのみがガラスネットワークフォーマーと仮定した場合、丸：テルルと亜鉛がネットワークフォーマーと仮定した場合。

(ネットワーク形成金属イオンを橋渡ししてつなぐ酸素)の数を ZnO 量に対してプロットしたものである。この図は二つのケースを想定している。一つは亜鉛テルライトガラスを構成する二種類のカチオンであるテルルと亜鉛の中でテルルだけがネットワークフォーマーであると考えた場合であり、もう一つはテルルだけでなく亜鉛もネットワークフォーマーとして考えた場合である。前者の場合、非架橋酸素とは二つのテルルに配位している酸素ということになる。これに対して後者の場合には、テルル若しくは亜鉛に配位している酸素が非架橋酸素にカウントされる。後者の場合、 $2.3\text{\AA}$  以内の Zn-O を第一配位の結合とみなした。テルルがガラスのネットワークを構成しているのは明らかであるが、あるテルル原子がガラスネットワーク中に存在するとすれば、そのテルル終端のテルルでない限り、非架橋酸素を二つ以上配位していなければならない。非架橋酸素の数が 2 であるときはちょうど、一次元鎖が形成されるぎりぎりの条件である。前者の場合、すなわち、ガラスのネットワークがテルルのみから構成されていると考えたときのテルル周りの非架橋酸素の数が図中三角で表されている。特に  $x = 0.2, 0.3$  の組成のガラスにおいて非架橋酸素の数がネットワークを構成するのに必要な 2 を下回っているのが判る。次に、亜鉛がガラスネットワークに参加している場合であるが、図中には丸印で表した。試みた三組成のガラスにおいて少なくとも非架橋酸素の数は一次元鎖を作るに足る 2 を越えている。このことから、亜鉛テルライトガラスにおいては、亜鉛はモディファイアーとしてはなくネットワークフォーマーとしての働きを持つことが示唆された。このような亜鉛の働きを支持するのが持田らの報告である。彼らは一価および二価金属を含むバイナリのテルライトガラスの熱物性を測定している。それによれば、ZnO-TeO<sub>2</sub>系のテルライトガラスでは、ZnO 量とともに熱膨張率が下がる。これは通常のモディファイアーには見られない変化である。すなわち、ZnO の増加とともに熱膨張率が下がるということは、Te-O 結合に比して、Zn-O 結合が、同程度以上であることを示している。彼らの報告の中で ZnO-TeO<sub>2</sub> ガラスでガラス転移点が ZnO の添加とともに上昇しており、これも同様である。以上のことから、Zn-O 結合はネットワークを形成している Te-O

結合に比べて十分に強く、ガラスネットワーク形成に寄与している可能性が十分に考えられる。

#### 6.4 まとめ

本研究では、亜鉛テルライトガラスの構造を調べることを目的として、中性子回折の測定を行うと共に三体ポテンシャルを用いた MD 計算を行い、これらのガラスの構造モデルの構築を試みた。シミュレーションによって得たガラス構造モデルから算出した動径分布関数は (RDF) 中性子回折の測定から算出したものを良く再現しており、MD で構築したガラスの構造モデルは実際のガラスの構造を良く再現していると考えられる。このガラスの構造モデルでは  $\text{TeO}_x$  多面体内に短い Te-O ( $\sim 2.5\text{\AA}$ ) と長い Te-O ( $2.5\text{\AA}\sim$ ) の二種類が存在することが判った。このような二種類の Te-O 結合に分類して考えると、短い Te-O によるテルルの酸素配位数は 3.12~3.14 である。 $\text{TeO}_2$  結晶などに見られ、また、 $\text{TeO}_2$  ガラスで支配的な種とされている  $\text{TeO}_4$  の形の構造ユニットは 10~15% にすぎず、85~90% のテルルは  $\text{TeO}_{3.1}$  の形で存在していることが判った。また、これらの  $\text{TeO}_4$  ユニットと  $\text{TeO}_{3.1}$  ユニットの比は第二成分の亜鉛の量にはほとんど依存しなかった。本モデルにおいて Zn-O の積算配位数曲線は、ガラスネットワークフォーマーに見られるような、かなり平坦な領域を持った曲線となり、亜鉛がガラスのネットワークの形成に参加していることが示唆された。テルル周りの非架橋酸素の数を考えると、テルルのみではガラスネットワークを維持できない。したがって、亜鉛はテルライトガラス中ではガラスネットワークの形成に寄与していると考えられる。

#### 参考文献

- (1) Sekiya et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 97 (1989) 1435.
- (2) N. Mochida et al., Yogyo-Kyokai-Shi 86 (1978) 316.

- (3) P. N. Keating, Phys. Rev. **145** (1966) 637.
- (4) H. Bürger et al., J. Non-Cryst. Solids **151** (1992) 134.
- (5) P. A. V. Johnson et al., J. Non-Cryst. Solids **81** (1986) 163.
- (6) T. Sekiya et al., J. Non-Cryst. Solids **144** (1992) 128.
- (7) T. Sekiya et al., J. Non-Cryst. Solids **168** (1994) 106.

## 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

本研究では、「混合アルカリ効果」、すなわち、ガラス中に二種類のアルカリイオンが存在することにより、アルカリイオンのモビリティが著しく減少するという事実に対して、混合アルカリガラスが加成性から負の混合エンタルピーを持つということに着目し、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の解明を目的として分子動力学シミュレーションを中心に検討を行った。リチウム、ナトリウム、カリウム、を含むダイシリケートガラスを対象として、静電相互作用と近接反発項からなる二体ポテンシャルを用いたシミュレーションを行った結果、ガラス構造モデルにおける混合アルカリガラスの構造的な特性として、アルカリと酸素の結合距離がシステムティックに変化することを示した。すなわち、混合アルカリガラス中にはサイズの異なる二種類のアルカリイオンが存在するが、そのうちでサイズの小さいアルカリイオンと酸素の距離は、単一アルカリガラス中のそれに比べて縮み、逆にサイズの大きい方のアルカリイオンと酸素との距離は伸びることが判明した。また、内部エネルギーの加成性からのずれを検討したところ、混合アルカリガラスの内部エネルギーは負のずれを示した。これらの混合アルカリガラスにおける構造並びにエネルギー的な変化は、二種類のアルカリイオンのサイズの差、あるいは比が大きいかほど大きかった。以上の計算機実験事実に対して、アルカリと非架橋酸素の作る直線的な配置をモデルとして考察を行い、アルカリ-酸素間の距離の変化は、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のサイズの違いに基づく静電場の大きさの違いによることを示した。このようなアルカリ-酸素距離の変化はエネルギー的な安定化の方向に向かって生じていると考えられ、このような変化は混合アルカリガラスの負の混合エンタルピーに寄与していると考えられる。しかし、R-O-Rの直線は位置に関して詳しくエネルギー的な考察を行った結果、混合アルカリガラスの内部エネルギーの加成性からのずれへの第一の寄与は、正電荷間のクーロンポテンシャルが距離の逆数に比例する下に凸のカーブを描くものに対して、混合アルカリガラス中の異種アル



カリイオン間の距離が、同種のアルカリイオン間の距離に対してほぼニアになることによるということが示唆された。したがって、二体ポテンシャルを用いた系において内部エネルギーが負のずれを示したことは、第一に異種アルカリイオンの配位により、また、アルカリ酸素間の体系的な変化は程度は小さいもの混合アルカリガラスのエネルギー的な安定化に寄与していると考えられる。

アルカリ酸素間の距離の変化を確認するために、リチウムシリケートおよびリチウムと他のアルカリとの混合アルカリシリケートガラスの中性子回折の測定を行った。Li の中性子に対する散乱振幅が負であることを利用して Li-O ピークを直接観察した。Li-O の結合距離の序列は、 $Li < Li-Na < Li-K \sim Li-Rb > Li-Cs$  の様であった。サイズの大きいアルカリイオン、すなわち、カリウム、ルビジウム、セシウムを対カチオンとした混合アルカリガラスにおける Li-O 距離の序列は、MD シミュレーションの結果と合致した。しかし、それらよりもサイズの小さいアルカリイオンとの混合アルカリガラスにおいては、逆にサイズの大きいアルカリとの共存により、リチウムと酸素の距離が縮む傾向が見られた。これは、MD シミュレーションの結果とは反対のものであり詳しく考察できてはいないが、リチウムのような小さいアルカリイオンが存在しさらにそこにサイズの小さいアルカリイオンが共存した場合には、アルカリイオンが配位している酸素に電荷が局在化することが予想される。その場合には、共存するアルカリイオンのサイズが小さいほど酸素とアルカリイオンとの静電引力が増し、結果としてアルカリ酸素間の距離が縮むと考えられる。Bachra らが報告した差動径分布関数の手法による、Na-K 混合アルカリガラス中の Na-O および K-O の距離は、本シミュレーションの結果と合致する変化を示している。これらのことから、計算実験で得られたアルカリ酸素間の距離変化は実際のガラス中でも生じていると考えられる。

上記の二体ポテンシャルを用いたシミュレーションにおいて得られた負の内部エネルギーのうちで、R-R' の静電反発エネルギーの減少による項は混合アルカリガラス中の異種アルカリイオンの双方を安定化するものである。これに対

して R-O の変化によるエネルギーのずれは、混合アルカリガラス中の小アルカリイオンが安定化するが、大アルカリイオンはそのポテンシャルエネルギーを失い、トータルで安定化エネルギーを得るという機構によって生じていた。

混合アルカリガラス中で負のエネルギーを生じうるもう一つの機構として、酸素の電子分極エネルギーを考え、これをポテンシャルとして考慮した MD シミュレーションを試みた。このポテンシャルは、粒子が接近すると急速に引力をもたらす吸引ポテンシャルであり、酸素の電子分極率に実験値よりも小さい値を使わざるをえず、また、得られたガラス構造モデルも若干崩れた形となっていることは否めない。しかしながら、アルカリ-酸素間の距離に関しては前述の二体ポテンシャルの場合と同様の変化を示した。これは、R-O-R' の結合を考えた場合小アルカリが酸素に近づき、大アルカリが遠ざかることによって、より大きな電場が酸素上に生じ、分極が誘起されることから理解される。したがって、ここでのアルカリ-酸素間の距離変化は、異種アルカリの静電場の大きさの違いと酸素の電子分極のポテンシャルによると考えられる。この電子分極のエネルギーは、ほとんどが酸素の分極によるものであった。これは、シリコンでもアルカリでもカチオンは一種類のアニオンである酸素に取り囲まれているのに対して、酸素は複数の異なったカチオンに取り囲まれており、大きな永久電場が生じることによると考えられる。この電子分極のエネルギーは、加成性に対して負のずれを生じた。この負のずれの起源は、分極が酸素上の電場によることを思い起こせば、酸素に配位する異種アルカリイオンの静電場の大きさの違いによって生じると考えられる。この場合、二体ポテンシャル、すなわち静電項+近接反発項は加成性から正のずれを生じた。この原因は一つには電子分極のエネルギーによる局所構造の緩和が混合アルカリガラスにおいてより大きく、その際競合する二体のポテンシャルに対しての歪みが大きくなったのではないかと考えられる。しかし、上記したように、ガラス構造がある程度しか満足に再現できていないことを考えると、計算誤差、あるいはガラス構造が非等価になっている可能性もあると考えられる。以上のようにして生じた電子分極エネルギー、そして二体ポテンシャルのシミュレーションにおいて明ら

かとなった R-R'の配位距離のリニアリティーによるクーロン反発エネルギーの減少は、混合アルカリガラス中の異種アルカリイオンの両方のエネルギー的な安定化をもたらす。したがって、混合アルカリガラス中の二種類のアルカリガラスの、局在化した状態でのエネルギーの安定化を示すとともに、混合アルカリ効果を説明しうると考えられる。

## 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

亜鉛テルライトガラスを対象として、分子動力学法および中性子回折法によるガラス構造のモデリングを行った。テルライトガラスのガラスネットワークを形成する構造ユニットの解明を目的とした。シミュレーションでは、対称性の低い  $\text{TeO}_x$  多面体の再現のために、Born-Mayer 型の二体ポテンシャルのほか、三体ポテンシャルを用い、また、テルル原子の周りに点電荷を導入した。

得られたガラスの構造モデルから算出した動径分布関数を中性子回折の測定から得たものと比較した結果、良好な一致を示した。特に動径で約  $3\text{\AA}$  程度の、いわゆる短距離秩序と呼ばれる領域を良く再現しており、少なくとも構造ユニットの議論には十分と考えられる。得られたガラス構造モデル中の Te-O 結合は等価ではなく、短い Te-O 結合とそれよりもやや長い  $\text{Te}\cdots\text{O}$  からなっていた。これは、ガラス構造モデルから算出した Te-O 部分動径分布関数で見た場合、Te-O 第一配位は約  $2.0\text{\AA}$  の鋭く大きなピークとそのショルダーの形で約  $2.5\text{\AA}$  をピークとしてややブロードなピークを持ったふたこぶの形となった。この事を反映して Te-O の積算配位数曲線は、通常のガラスネットワークフォーマーに見られるようなプラトーを持たず、単調増加の形となった。先の、第一配位の二つのピークのうちで長い方の  $\text{Te}\cdots\text{O}$  を無視すれば、そのピーク間の極小の動径で切った時の、Te-O 積算配位数は、三組成のガラスで  $3.12\sim 3.14$  であった。すなわち、短い Te-O だけを考えると、テルル-酸素の多面体は、約  $10\sim 15\%$  の  $\text{TeO}_4$  と  $85\sim 90\%$  の  $\text{TeO}_3$  のユニットで構成されている。この二つのユニットのうちで、 $\text{TeO}_3$  のユニットには、 $\text{Te}\cdots\text{O}$  のやや長い酸素が  $1\sim 3$  個配

位していることが判った。したがって、後者のユニットは  $\text{TeO}_{3.1}$  (あるいは  $\text{TeO}_{3.0}$ ) であると考えられる。

この二種類の構造ユニットの割合は、亜鉛とテルルの比を振った三組成のガラスでほとんど変化しなかった。これまで、おもに分光の報告からは、亜鉛テルライト中のユニットの構成比は亜鉛含量に依存すると言われてきたが、そうではない可能性が示唆された。

また、Zn-O の積算配位数の曲線を見ると、修飾酸化物には見られないプラトーに近い領域が観察された。このことから、亜鉛はガラスのネットワークに酸化している可能性が考えられる。テルル周りの架橋酸素の数を数えたところ、亜鉛をモディファイアーに勘定したのではガラスネットワークが形成され得ないことが判った。以上のことから、亜鉛テルライトガラス中の亜鉛はガラスネットワークの形成に寄与していることを示した。

## 8. 謝辞

思い返すと小学校からこの大学院に至るまでの長い間、いわゆる学校というところへ通ってきた。安井至教授は私のこれまでの学校生活の中で、一番長くご指導いただいた先生である。私の修士の二年間、そしてドクターの三年間、合わせて五年間お世話になった。安井先生にはいろいろな意味で本当に感謝の念に絶えない。私が子供のころから出会った様々な先生、そして工学部の五号館の先生を見て、先生にもその教育方針において何といろいろなタイプの先生がいらっしゃるのだらうと思う。学生（あるいは児童、生徒）を手取り足取り一から十まで教える先生もいれば、学生が間違うまで（間違っても）放っておく先生もいる。学生のやる事が100%自分の思った通りでない気が済まない先生もいれば、七割か八割できていれば良いという先生もいる。安井先生は先生の中ではかなり個性的な方であると思われる。一言でいえば、放任主義者なのであろう。先の二つの例では後ろに書いた方の先生である。話しを卒論とか修論に限ったとして、安井先生は普通、年度のはじめに各学生にテーマを与えるし、そこまではどの教官でも同じである。安井先生はその後学生のフォローをあまりしない。卒論といえども、学生が立ち向かうのは、演習問題とは違って、答えの用意されていない問題である。先生によっては、その問題を解く方法に関して十分の方針とやり方を与えてくれるかも知れないし、知識と経験に満ちた先生の考える方法がどんなにか洗練されたものであることは言うまでもない。しかし、安井先生は多くの場合その様な問題の解き方を教えたりはしない。どのように問題を解決するかは学生が考えるのである。その方法は迷える子羊とも形容できるような一人一人の学生の考えることだから、ぜんぜん冴えないことがほとんどであるし、まったくの見当違いであることも少なくない。しかし安井先生はこのように実験しなさいとは言わないのである。もちろん、これは一般論というか安井先生のやり方として一番典型的なものである。また、学生がディスカッションをお願いするときに安井先生はスケジュールの許す限りそれを拒まないと思われる。巷で言われているほどそうでないと思うのだけど、教授室というのは普通学生が入るには少し勇気のいる部屋のようによく言

われる。もしそうであるならば、安井先生の部屋は教授室のなかで一番入りやすい部屋に違いない。というのは、安井先生の部屋には隣の部屋とのドアがない。私の机はそのまた隣の部屋にあるが、私の机からホワイトボードの隙間に、安井先生がパソコンに向かっているときにマウスを握る手を覗くことができる。私は修士課程の時に、たぶん三日か一週間に一回は先生のところに話しに行っていたし、その時には非常に良きディスカッション相手になってくれると同時に、色々な何かを示唆していただいたように思う。したがって、安井先生が決して教育とか研究に無関心なのではない。私にとって、安井先生の放任主義は非常に勉強になった。私は研究の思い付きをいつでも実行に移すことができた。今考えると、全然見当違いのやり方で何ヶ月も頑張っていたこともあったように思う。研究のやり方などというものは正しいやり方ばかりやっても身に付かないのではないかなと思う。もしそうであれば、失敗もよい勉強になったはずで、その様な失敗を私に沢山させてくれた先生に感謝するわけである。安井先生が私の結婚式の仲人であることも記しておかなければならない。私が結婚したいということを安井先生に申し上げたのは、たぶん DI の夏であったように記憶している。その時に安井先生は、ちょっと笑われてからいいんじゃないのというようなことをおっしゃったと思う。その辺何も言わないのも安井先生らしい。もともと、私が結婚したことが研究生生活のプラスであったかどうかは定かではない。このように安井先生は私にとってもはや一教官を越えた存在である。仲人をやっていただいた時点で親同然と言えるのかも知れないが、私の心情として安井先生は親のような存在に近いのかもしれない。安井先生には再度感謝したい。

重里有三先生が生研に来られたのは一昨年の夏休み明けだった。それから約一年半、非常に親切にご指導頂いた。ここにお礼を申し上げたい。とにかくパワフルである。研究というものへの食欲さ、真剣さは安井研の人間にひしひしと伝わったに違いない。それとは対照的に非常に人柄のよい方である。笑顔が非常に素敵である。重里先生が安井研に来た当時、重里先生がものすごく忙しく働く姿を見て、真似できないなと思った。今でも重里先生のパワフルさは真

似できないと思っている。重里先生と一緒に一年半過ごせたことは私にとって大変にプラスであったと思う。重里先生が居ていただけた事が本当にありがたい。また、投稿論文の書き方を丁寧に教えてくださった。

坂村博康助手は、私が学部4年の夏に安井研に見学に来たとき以来、目的はどうであれパソコンの前に座りつづけている。その姿は安井研の部屋の空気に少し滲んでいるようである。安井研にいて、存在のほっとする方である。研究とはストレスの溜まるものであるし、学生とはよく悩む人々である。坂村さんの存在はその様な事をつまらない事のように思えさせてくれる。公私ともにお世話になった。

宇都野太助手には何から何までお世話になったように思う。というのは宇都野さんは安井研の一番若いスタッフであり、学生に一番近い存在だからである。私が研究室の中で何か困ったときに相談に行くのは宇都野さんであった。また、一番多くテニスを教わったのは宇都野さんである。本当につまらない用事でいちいち相談に乗って頂いたことを申し訳なく思う。

赤坂洋一さんは、私が安井研に来た年にD2だった人である。私が修士の二年間お話をいただいた。また、分子動力学法について一から教えてくださった方である。多分私がドクター像として一番強く影響を受けているのが赤坂さんである。非常に明るい方であった。が、何をやるにも方針のはっきりした人であった。なにより、遊ぶのがうまい。これは大事なことである。うまく遊べる人がうまく仕事ができるというのは多分本当であろう。人生の手本としたい方の一人である。

真淵俊朗君は第6章の共同研究者である。三体ポテンシャルの開発、テルライトガラスの構造モデリングなどにおいて真淵君の類希なる才能が発揮されたと思われる。ここに賞賛とともに感謝したい。

筑波技術短大の長谷川洋先生、工学部牧島研講師の井上博之先生、岡山大学助教授の難波徳郎先生は安井研の大先輩で、私にとっては雲の上のような存在でいらっしやる。それにもかかわらず、大変多くのご助言を頂いただけでなく、非常に気安くお付き合いいただいた。私の僭越な態度・発言についてここで

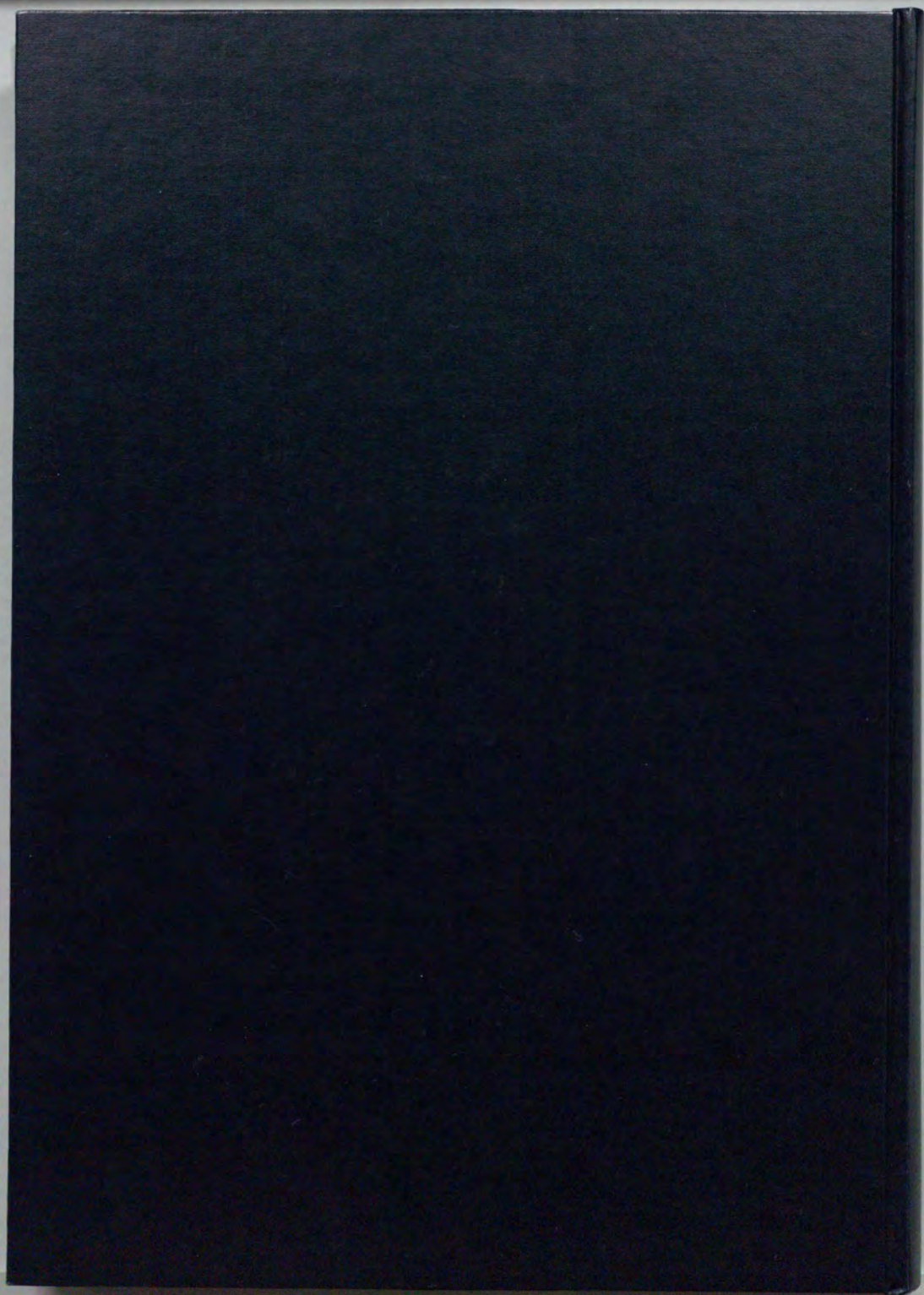
わび申し上げるとともに感謝したい。

名古屋大学の福永先生、新潟大学の三沢先生には中性子回折の測定および解析に関して非常に多くの助言とご協力をいただいた。ここに厚くお礼を申し上げます。

本研究の分子動力学シミュレーションの多くは岡崎分子研の NEC SX-3R を用いて行われた。コンピュータセンターに厚くお礼を申し上げます。

最後に、これまで私とお付き合いいただいた安井研の皆さんに感謝する。私はこの研究室に五年間在籍し、その間に多くの人々と肩を並べて学ぶことができた。思い返して多くの方々といっしょに研究生活を遅れたことを本当に有り難く思う。井上みゆき秘書はいつも頼りになる存在であった。学生の方の一人一人との付き合いは私にとって確実に糧となっていると今になって思う。時に私の偉そうな態度を反省するとともに、ここに再度深く感謝したい。





inches  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

### Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



### Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

