

分子動力学法による B_2O_3 ガラスの構造シミュレーション

無機材料化学研究室 大 09-137 榮 秀和

1. 緒言

今日まで、望む機能を持つ材料を設計する「材料設計」は、幾度も実験を繰り返し試行錯誤しつつ、機能と組成との関連について相関性を見出すことが一般的であったが、効率よく「材料設計」を行うべく、近年、コンピューターシミュレーションを構造・物性・機能間の相関性の予測手段、もしくはその解析手法として用いる動きが活発となってきた。材料化学の分野で用いられるコンピューターシミュレーションの計算手法としては、多電子系を取り扱う分子軌道法(MO)や、多原子系を取り扱う分子シミュレーション法がある。その中でも多原子系を取り扱う分子動力学法(molecular dynamics method; MD)は、与えられた原子間相互作用を用いてそれぞれの原子に対して働く力を求め、古典的なニュートンの運動方程式を順次解析的に解くことによって全ての原子の位置と速度を時間の関数として得るシミュレーション法であり、広い範囲の温度や圧力における系の構造・物性が予測可能である。さらに、非現実的な環境下における挙動や実験では観察し得ない情報も得られるなど、材料設計を行う上で非常に有用な研究手法であるといえる。

本研究で対象とした B_2O_3 ガラスの構造に関する研究はこれまでも多くの研究者によって行われてきた。当初、Zachariasen のガラス形成則により B_2O_3 ガラスは BO_3 平面三角形が頂点を共有し合ったランダムな網目構造[Fig.1(a)]から形成されているとされていたが、後の回折法^{1),2)}、および分光法³⁾⁻⁶⁾による研究により、3つの BO_3 平面三角形が同一平面内で重合したボロキソール環[Fig.1(b)]と呼ばれる特異な中距離構造グループが存在するとの考え方が主流となっている。しかし、MD 法による B_2O_3 ガラスの構造に関する過去の研究によると、ボロキソール環を再現したという報告は論者の知る限り Inoue ら⁷⁾、Takada ら⁸⁾によるものだけであり、ボロキソール環を再現することは非常に困難であるとされてきた。このような背景からもシミュレーションによるボロキソール環の再現については計算化学に残された大きな課題であると言える。

またホウ酸塩ガラスにはアルカリ金属酸化物等の修飾酸化物の添加に伴いボロキソール環を含む様々な特異構造が存在することが示唆されており、同時に組成に対して密度、熱膨張係数、屈折率等の物性が非直線的に変化する「ホウ酸異常」と呼ばれる現象がよく知られている。この特異構造と物性の組成依存性には密接な相関関係があり、シミュレーションによりこの特異構造の再現に挑戦することは、シミュレーションによるガラスの材料設計の実現においても大きな意義がある。

したがって、本研究では B_2O_3 ガラスの実測データを満足するガラス構造モデルを得るべく、3体ポテンシャルを導入した MD 法を用いてホウ酸塩結晶の構造・物性を維持するポテンシャルを探索し、得られたポテンシャルを用いて B_2O_3 ガラスの再現を試

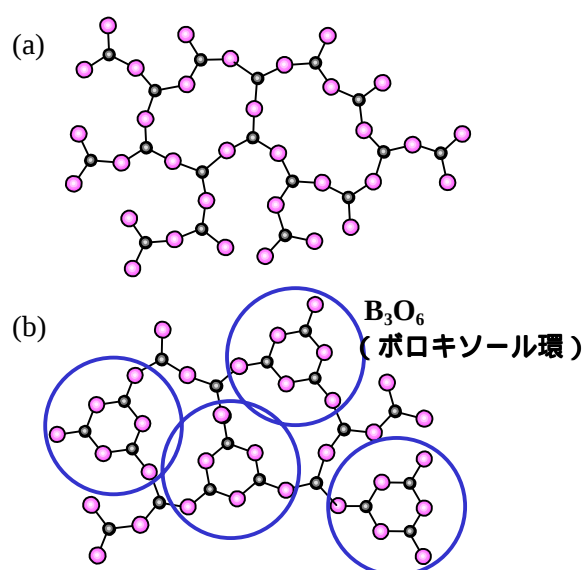
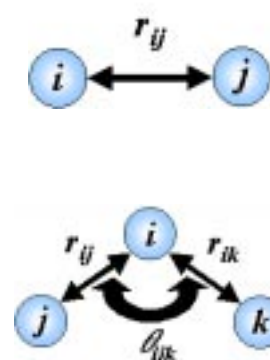


Fig.1 random network model(a) and boroxol ring model(b).

み、 B_2O_3 ガラス構造モデルについて検討を加えた。また、ここでは MD 法の汎用性をより増すために、従来使用していた MD プログラムの改良および機能拡張を行った。

2. 計算方法

MD プログラムは、我々のグループで開発され論者が改良および機能拡張したものを使用した。ポテンシャル関数は以下に示す Born-Mayer-Huggins 型の 2 体ポテンシャルに Anderson¹⁰ により報告されている 3 体ポテンシャルを付加したものをを用いた。

$$\begin{aligned}
 \text{2 体項} \quad & \begin{cases} \phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} + B_{ij}(r_{ij}) \\ B_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \right) \exp \left\{ \left(\sigma_i + \sigma_j - r_{ij} \right) \rho_{ij} \right\} \end{cases} \\
 \text{3 体項} \quad & \begin{cases} \phi_{ijk} = (\varphi_{ij} + \varphi_{ik}) \exp \left\{ -\gamma_{ijk} (\bar{\theta} - \theta_{ijk})^2 \right\} \\ \varphi_{ij} = -C_{ij} B_{ij}(\zeta_{ij}) \exp \left\{ (\zeta_{ij} - r_{ij}) \eta_{ij} \right\} \end{cases}
 \end{aligned}$$


ここで、 Z_i は i 番目の原子の電荷、 $e^2/4\pi\epsilon_0$ は定数 ($230.7 \times 10^{-30} \text{Jm}$)、 r_{ij} は原子 i, j 間の距離、 A_{ij} は反発定数、 n_i は原子 i の最外殻電子数、 σ_i は原子 i に関するサイズパラメーター、 ρ_i は原子 i に関するソフトネスパラメーター、 θ_{ijk} は原子 i, j, k 間の結合角、 C_{ij} , ζ_{ij} , η_{ij} , γ_{ijk} , $\bar{\theta}$ は任意定数である。

3 配位ホウ素[B(3)]、4 配位ホウ素[B(4)]を安定化させるために、3 体項は O-B(3)-O、O-B(4)-O、B(3)-O-B(3)、B(3)-O-B(4)のユニットに対して 4 つ適用した。これにより、2 体間の直線的な相互作用だけでなく共有結合性による結合の方向性も決めることができる。また 3 体項を適用するにあたって、結合判定を行う打切距離 r_{cut} と適用配位数の制限を設けており、これにより系の密度および B と O の配位数を制御することができるようにした。

B_2O_3 ガラス構造モデルを得るまでの本研究のフローを Fig.2 に示す。本研究で取り扱うポテンシャルパラメーターは 30 ~ 40 個と多く、従来の試行錯誤法では最適なパラメーターを得ることは困難である。したがって、結晶構造を維持するポテンシャルはガラスにも適用できると考え、まず結晶にてポテンシャルパラメーターの最適化を行った。ボレート結晶において 300K, 0Pa で 2500step 計算を行い、計算後の結晶構造（原子間距離、密度）が初期結晶構造を維持できるように非線形最小二乗法を用いてポテンシャルパラメーターを更新させ、このループを繰り返すことにより結晶構造を維持するポテンシャルパラメーターを得た。従来は各パラメーターを線形独立にするために電荷など幾つかの重要なパラメーターを固定する必要があったが、このパラメーターの導出法は全てのパラメーターを最適化の対象とすることができるため、非常に汎用性の高い手法であると言える。

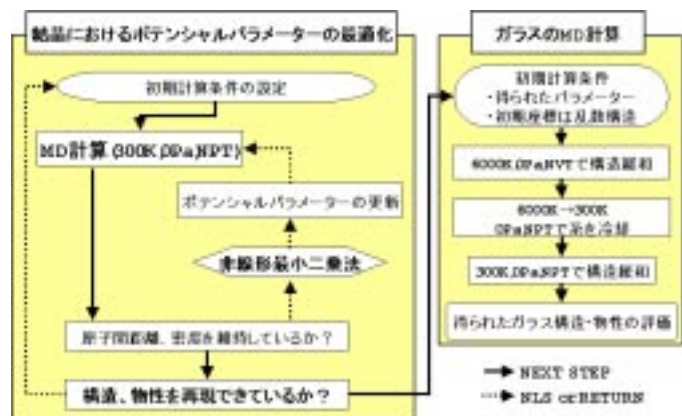


Fig.2 Experimental flow of this study.

結晶において最適化を行い得られたポテンシャルパラメーターを用いて B_2O_3 ガラスの構造シミュレーションを行った。粒子数は合計 500 個であるとし、初期座標は乱数で与えた。まず、温度 6000K にて NVT アンサンブルを用いて乱数構造の初期緩和を 6000step 行った。その後 6000K から実際の融体状態である 1300K まで 100K ずつ系の温度を降下させ、1300K から 300K までは 50K ずつ降下させた。各温度ステップで 5000step、NPT アンサンブル ($P=0Pa$) で計算を行った。300K にて NPT アンサンブルで 20000step 構造緩和を行い、 B_2O_3 ガラス構造モデルを得た。

動径分布関数(radial distribution function : RDF)は pair-function 法¹¹⁾により導出した。

$$P_{ij}(l) = \frac{1}{2} \int_0^{Q_{\max}} \frac{a_i a_j}{g^2} \exp(-\beta Q^2) \cos Ql dQ$$

ここで、 l はピーク位置 r_{ij} からの距離 ($l=r-r_{ij}$)、 a は原子の散乱能、 g は sharpening factor、 $\exp(-\beta Q^2)$ は減衰因子、 Q は波数ベクトルである。 a の原子散乱能には X 線回折では原子散乱因子 f 、中性子線回折では散乱長 b が用いられる。 g は中性子線回折の場合 $g=1$ 、X 線回折では一電子あたりの平均散乱因子 $f_e = \sum f_i / \sum Z_i$ を用いる。RDF の縦軸に $2\pi^2 r \rho(r)$ を与えた場合、距離 r_{ij} に位置する N_{ij} 個の i - j 原子対は $N_{ij} P_{ij}(l)/r_{ij}$ のピークとして表せる。

振動スペクトルは Brawer¹²⁾の示した自己相関関数をフーリエ変換することによって得た。

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle C(t) \cdot C(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt$$

$$Raman : C(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) \sum_j \frac{\mathbf{r}_{ij}(t)}{|\mathbf{r}_{ij}(t)|}$$

$$Infrared : C(t) = \mu(t) = q_i \mathbf{r}_i(t)$$

ここで、 ω は角振動数、 t は時間、 $\mathbf{r}$ は位置ベクトル ($\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$)、 μ は双極子モーメントである。Raman スペクトルについては、本研究では B を中心とした BO_n ($n=1 \sim 4$) ユニットにおける振動モードと、O を中心とした OB_m ($m=1 \sim 2$) の振動モードの両者を導出し評価を行った。

これらの評価は 2000step、NVT アンサンブルで統計計算を行い導出した。

3. 計算結果

3-1. ポテンシャルパラメーターの最適化結果

本研究では幾つかのボレート結晶を用いてポテンシャルパラメーターの最適化を行っているが、発表では $Li_2B_4O_7$ 結晶、 B_2O_3 -I 結晶を用いた結果を示す。 $Li_2B_4O_7$ 結晶は BO_3 三角形と BO_4 四面体ユニットが 1:1 で存在するダイボレート構造から構成される結晶であり、 B_2O_3 -I 結晶は BO_3 ユニットが鎖状構造を形成している結晶でボロキソール環は存在しない。

$Li_2B_4O_7$ 結晶にてポテンシャルパラメーターの最適化を行ったが、当初 BO_3 ユニットと BO_4 ユニットにおける B-O 結合距離の違いを再現することができなかった。そこで、配位数と結合距離に応じて形式電荷を変化させるという考え方を新たに導入し、 BO_3 と BO_4 ユニットにおける B-O 間の電荷移動量に差を与えた。電荷移動量は、以下に示す式で与えた。

$$\text{電荷移動量} = \frac{D_{el}}{\exp\{b(r-X)\} + 1}$$

r : 結合距離, b, D_{el}, X : 任意のパラメーター

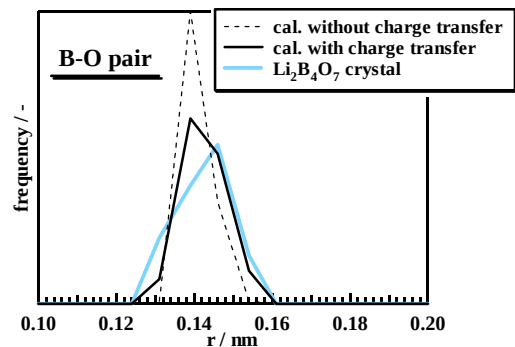


Fig.3 Pair correlation function of B-O pair.

その結果、B(3):+1.171, B(4):+1.069, O:-0.927 のように電荷を与えることができ、Fig.3 のように B-O 結合距離の分布をよく維持することができた。この電荷移動も考慮して最適化を行った結果、Fig.4 の中性子線 RDF に示すように 2500step 計算後もよく構造を維持するポテンシャルが得られた。また振動スペクトルの導出も行い、振動特性も良く再現できたためこの得られたポテンシャルを B₂O₃ ガラスの構造シミュレーションに適用した。しかし、Fig.4 中の $r=0.42\text{nm}$ 付近の再現性については良好とはいえない。これは Li₂B₄O₇ 結晶は正方晶($c/a=1.08$)であるのに対し、この計算で用いた MD プログラムの仕様上、立方体セルで計算を行ったためである。そこで直方体セルも取り扱える MXDORTO⁹ プログラムに 2 体および 3 体ポテンシャルを導入し、さらに非線形最小二乗プログラムを導入することにより、直方体セルも扱え、従来のプログラムと同様に計算を行えるプログラム(MXD)を作成した。残念ながら、Li₂B₄O₇ 結晶については MXD プログラムを用いてポテンシャルパラメーターを最適化させることはできなかったが、B₂O₃-I 結晶では Fig.5 に示すように良く構造を維持できるポテンシャルパラメーターを得ることができた。この B₂O₃-I 結晶から得られたポテンシャルも B₂O₃ ガラスの構造シミュレーションに適用した。

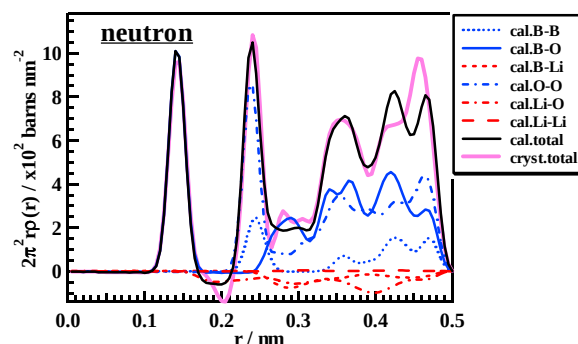


Fig.4 Neutron RDFs of Li₂B₄O₇ calculated from the initial and resultant structure.

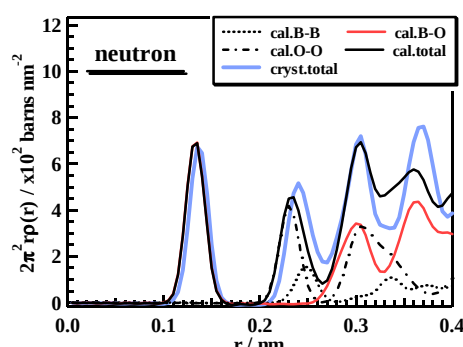


Fig.5 Neutron RDFs of B₂O₃-I calculated from the initial and resultant structure.

3-2. B₂O₃ ガラスの構造シミュレーション

Li₂B₄O₇ 結晶から得られたポテンシャルを用いたシミュレーションによるガラス構造モデルを MD1 モデルと呼ぶ。モデル中の B の O 配位数はこれまで知られてきたようにほぼ全て 3 配位であった。また密度は実測値が $1.82 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ であるのに対し、 $1.78 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ と非常に良く再現していた。本研究にて問題の一つとするボロキソール環の有無について調べるために MD1 モデル中のリングサイズの分布について調べたところ[Fig.6]、ボロキソール環の存在が認められた。ボロキソール環中に存在するホウ素原子は全てのホウ素原子の 19.5%であった。Fig.7 に MD1 モデルの中性子線 RDF を示す。0.25 ~ 0.34nm の距離域が B-Opair により明確に再現されているが、0.36nm 付近の特徴的なピークを再現することができなかった。また、振動スペクトルを導出したところ IR スペクトルは実測スペクトルと非常に良い対応を示したが、Raman スペクトルについては実測スペクトルの特徴的な 800cm^{-1} 付近に現れるスペクトルを再現できなかった。しかし、Fig.8 に示すようにボロキ

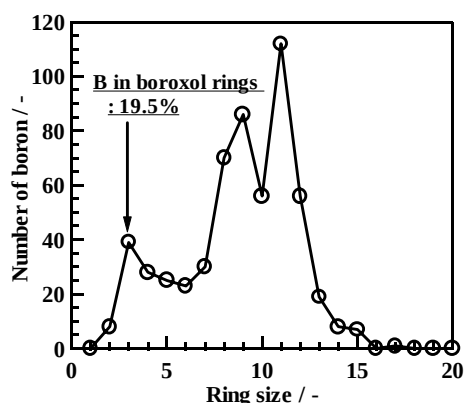


Fig.6 Ring size distribution in MD1 model.

ソール環を構成している BO_3 ユニットのみに抽出すると、 800cm^{-1} 付近のスペクトルを再現することができた。

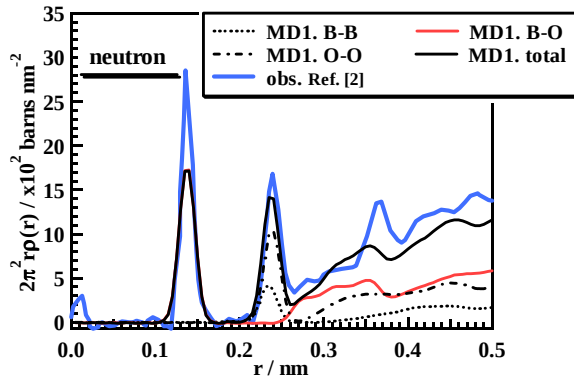


Fig.7 Observed and calculated(MD1) neutron RDFs of B_2O_3 glass.

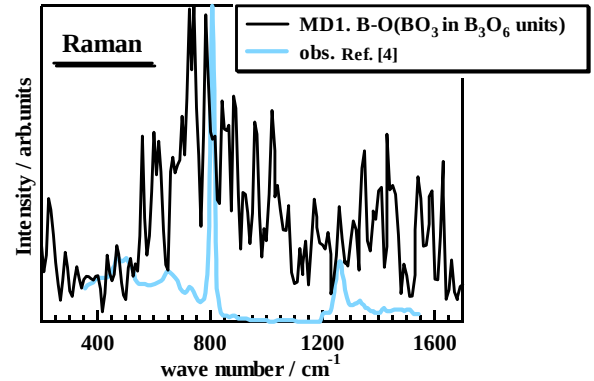


Fig.8 Observed and calculated(MD1) Raman spectra of B_2O_3 glass.

B_2O_3 -I 結晶から得られたポテンシャルを用いたシミュレーションにはプログラム MXD を用い、得られたガラス構造モデルを MD2 モデルと呼ぶ。MD2 モデルは前述の結果と異なり、ボロキソール環の局所的な生成は認められなかった。Fig.9 に示すように $0.25 \sim 0.34\text{nm}$ の距離域を B-Opair は再現できなかった。Johnson ら²⁾は中性子線回折から、Fig.10 に示すように $0.25 \sim 0.36\text{nm}$ 付近のピークはボロキソール環の生成を示すものであると提案しており、本研究にてボロキソール環の得られた MD1 モデルはその提案に対して非常によく対応しているのに対し、MD2 モデルはボロキソール環が存在しないため Johnson らのモデルとは一致しなかった。

これらの結果から、従来示唆されてきたように B_2O_3 ガラス中にはボロキソール環が存在し、Raman スペクトルにおける 800cm^{-1} 付近の特徴的なピークはボロキソール環の存在によるものであることを支持する結果が得られた。過去の研究¹⁾⁻³⁾によると B_2O_3 ガラス中には $40 \sim 90\%$ のボロキソール環中のホウ素原子が存在し、3つの BO_3 ユニットが同一平面内に存在することによって RDF における 0.36nm 付近のピークが現れるとされている。本研究によって得られた B_2O_3 ガラス構造モデルはボロキソール環が少なく、それらにおける BO_3 ユニットが同一平面内にないため Raman スペクトルおよび動径分布関数をうまく再現することができなかったものと思われ、実際の B_2O_3 ガラスではより高分率の平面ボロキソール環の存在が予想される。

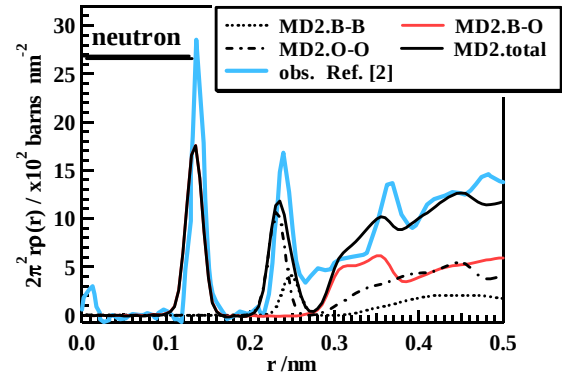


Fig.9 Observed and calculated(MD2) neutron RDFs of B_2O_3 glass.

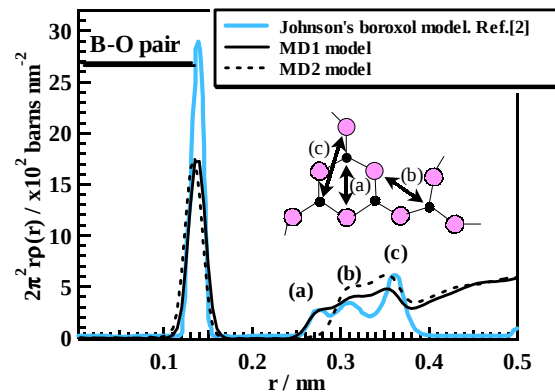


Fig.10 Neutron RDFs of B-O pair.

4. 総括

- 結晶を用いてポテンシャルパラメーターの最適化を行い、 B_2O_3 ガラスの構造シミュレーションを行った結果、従来困難であったボロキソール環の再現に成功した。しかしながら実測データを十分満足するまでには至っておらず、実際の B_2O_3 ガラス中にはより高分率な平面ボロキソール環が存在することが示唆された。
- 本研究で開発した分子動力学計算プログラムは、既知の結晶構造から非線形最小二乗法によりポテンシャルパラメーターの自動最適化を行うことが可能であり、結晶およびガラス材料へのアプローチにおいて非常に有効な手法であると言える。

【参考文献】

- 1) R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970) 251.
- 2) P. A. V. Johnson and A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, **50** (1982) 281.
- 3) R. E. Youngman, S. T. Haubrich, J. W. Zwanziger, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, *SCIENCE*, **269** (1995) 1416.
- 4) C. F. Windisch, Jr. and W. M. Risen, Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 307.
- 5) B. N. Meera and J. Ramakrishna, *J. Non-Cryst. Solids*, **159** (1993) 1.
- 6) E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karakassides and G. D. Chryssikos, *J. Non-Cryst. Solids*, **126** (1990) 52.
- 7) H. Inoue, N. Aoki and I. Yasui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1987) 622.
- 8) A. Takada, C. R. A. Catlow and G. D. Price, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **7** (1995) 8693.
- 9) 平尾一之、河村雄行、「パソコンによる材料設計」、裳華房 (1994).
- 10) D. C. Anderson and J. Kieffer, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 8978.
- 11) B. E. Warren, *X-RAY DIFFRACTION*, Dover Publications, Inc., (1990)
- 12) S. Brawer, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 4539.