

# 第一原理分子動力学計算によるガラスの研究

千葉大学大学院 工学研究院

大窪 貴洋

## *Ab initio* molecular dynamics study of glasses

Takahiro Ohkubo

Graduate school of Engineering, applied Chemistry and Biotechnology, Graduate school, Chiba university

### 1. はじめに

分子動力学計算 (MD) をガラスに適用する試みは、MD 計算がスタートした初期から行われており、その精度や適用範囲が現在も研究されている。MD 計算は、原子間のポテンシャルから原子に働く力を計算し、有限の温度下で原子の動きをニュートン方程式に従ってシミュレーションする技法である。原子に働く力を計算するためのポテンシャルは、一般に原子間距離の陽な関数として与えられる。このようなポテンシャルは、原子核-電子や電子-電子相互作用を取り込んで、構造等の実験値や第一原理計算で得られる力とエネルギーを再現するよう決められる。しかし、硫黄のように複数の酸化状態をもつ原子を扱う場合、原子間ポテンシ

アルを原子間距離だけの関数で表現することは、物理的に無理がある。また、多数の原子からなるガラス材料の分子動力学計算を行う場合、 $n$  原子種で  $n(n+1)/2$  のポテンシャル関数を開発せねばならず、多成分系ガラスを分子動力学で取り扱うことが難しい。一方、第一原理計算より得られた波動関数から原子間に働く力を計算し、MD 計算を行うことを第一原理分子動力学計算 (AIMD) と呼ぶ。現在、材料に適用されている AIMD 計算の多くは、計算コストの観点から時間に依存しない定常状態で第一原理計算で力を計算し、ニュートン方程式に従って原子の動きをシミュレーションする (ボルン-オッペンハイマー近似)。また価電子だけを陽に扱い、内殻電子は場として与えることで計算コストを減らす (擬ポテンシャル法)。このような近似に関わらず、AIMD で得られた原子構造は実験データを良く再現する。第一原理計算は、構成方程式を最小化問題に置き換えて繰り返し計算で方程式を解くため、古典 MD と比較して高い計算コストを要求する。しかし、原子に働く

〒 263-8522

千葉市稲毛区弥生町 1-33

TEL 043-290-3435

FAX 043-290-3435

E-mail: ohkubo.takahiro@faculty.chiba-u.jp

力を精密に表現することができ、原子間のポテンシャル関数を開発する手間もないため、その応用範囲は広い。本稿では、これまで古典 MD で構造の再現が難しかった多成分系酸化ガラスと硫化物ガラスの AIMD 計算について紹介する。

## 2. アルミノボロシリケートガラスの AIMD 計算例 [1]

放射性廃棄物ガラスのように実用ガラスの多くは多成分系である。多くの古典 MD で用いられるポテンシャル関数は、単純な酸化物やガラスの実験データを再現するよう決定されている。そのため、ポテンシャル関数の精度等を考慮すると、多成分系ガラスの古典 MD は躊躇せざるを得ないが、AIMD では問題なく行える。この研究では、409 原子からなる溶融  $82\text{SiO}_2$ - $18.5\text{B}_2\text{O}_3$ - $5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $27\text{Na}_2\text{O}$  ガラスを古典 MD で作成し、引き続き AIMD 計算を行った。溶融状態から 16.25 K/ps の冷却速度で室温まで冷却しガラス構造を得た。AIMD で得られたガラス構

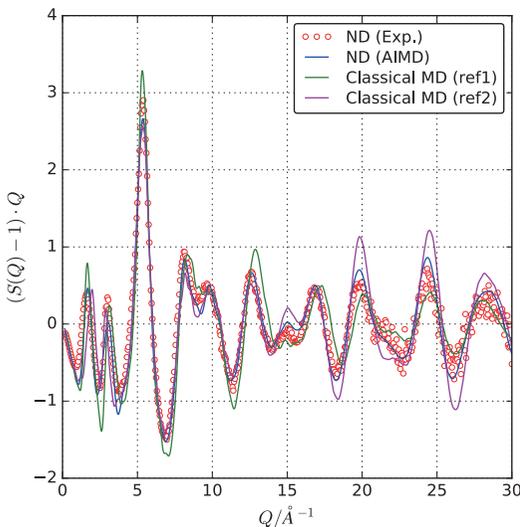


図1 中性子回折実験と古典 MD および AIMD 計算から求めた干渉関数（構造因子  $S(Q)$  から 1 を引いて  $Q$  をかけたもの）。古典 MD は入手できる 2 つのポテンシャル関数を用いて計算した。実験との偏差は 13.2 (AIMD), 40.9 (ref1[2]), 49.2 (ref2[3]) で AIMD の結果がもっともよく干渉関数を再現している。

造と中性子回折実験で得られた干渉関数 ( $(S(Q)-1)Q$ ) を図 1 に示す。参考として、報告されているポテンシャル [2-3] を使って古典 MD より作成したガラス構造で計算した干渉関数も図 1 に示す。図 1 からわかるように AIMD で得られた干渉関数の再現性は、古典 MD より向上している。

さらに AIMD で得られた構造で GIPAW [4] 計算を行い  $^{17}\text{O}$  の等方ケミカルシフトと四極子結合係数を計算し、実験データと比較した (図 2)。実験データは、 $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 実験から求めた結果で、等方ケミカルシフトと四極子結合係数の相関を等高線で示している。得られた等方ケミカルシフトと四極子結合係数は、結合カチオン種毎にマーカーを変えて示している。多成分系の NMR スペクトルは、ユニークな原子構造が増えてピークが多く出現し、帰属が難しくなるが、AIMD 計算に基づいた NMR 計算を行うことで詳細な帰属が可能になる。 $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR の実験データより、この組成では非架橋酸素が存在していないが、AIMD 計算

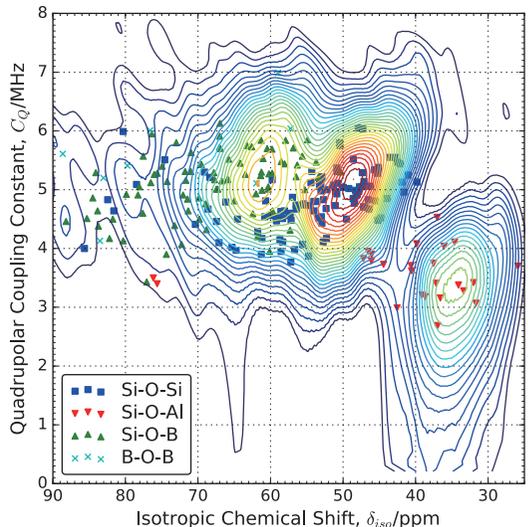


図2  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR スペクトルから求めた等方ケミカルシフトと四極子結合定数の相関マップ (コンター)。AIMD で得た構造から GIPAW 計算で求めた結果は、酸素種毎にユニークなマーカーで示している。

でも同様に酸素は全て架橋酸素であった。

原子間距離に基づいてガラス中の単位構造の割合を求めたところ、 $^{29}\text{Si}$  NMR や  $^{11}\text{B}$  NMR の結果をよく再現した。その一方、実材料では 0.1% 程度しか存在しない 5 配位した Si のような欠陥構造が AIMD では 1% 程度存在する。この理由は、AIMD 計算で熔融状態からガラス構造を得る時、極めて速い冷却速度を用いるためである。このように AIMD では、計算コストとの兼ね合いにより実ガラスよりも、欠陥構造を多数含むガラスを生じてしまうが、実験的に解析しにくい、欠陥構造について知見を得ることができる。例えば、O が 5 配位した Si の O-Si-O 結合角分布は、90、120 および 175° にピークを示しており、三方両錐形な配位構造を予想させる。このような欠陥構造を古典 MD で正しく計算することは難しく、また実験的にも解析する手段がないため、AIMD 計算のみで得られる貴重な構造データと考えられる。

### 3. 硫化物ガラスの AIMD の計算例 [6]

硫化物ガラスも古典 MD 計算で再現することが難しい材料である。その理由は、様々な酸化状態をとる P と S からなる構造ユニットが存在するためである。硫化物ガラスの古典 MD

計算のためにポテンシャル関数が開発されている [5] が、筆者が確認した限り、結合角等で構造が再現できず、汎用的に使えるものではなかった。硫化物ガラスの AIMD 計算は、208 原子からなる  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスを対象とした。この組成で、ガラスの構造ユニットは、 $10\text{PS}_4^{3-}$ 、 $8\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  および  $2\text{P}_2\text{S}_6^{3-}$  になることが  $^{31}\text{P}$  NMR やラマンスペクトルから報告されている [7]。一般的なガラスのシミュレーションで行うように、組成原子をランダムに配置して高温でアニーリングした場合、S-S や P-P 等の結合が生成され、実験的に報告されている構造を再現できなかった。そこで、適当な分子ポテンシャルを用いて  $\text{PS}_4^{3-}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  および  $\text{P}_2\text{S}_6^{3-}$  をランダムに配置し、古典 MD でアニーリングすることで初期構造を作成し AIMD 計算にスイッチした。AIMD の平衡計算後に得られた構造から計算した構造因子を実測データ [6] と合わせて図 3 に示す。2  $\text{\AA}^{-1}$  以下のプレピークも含めて、実測データを良く再現しており、高い精度で構造をシミュレーションできた。硫化物ガラスの AIMD から得られた興味深い現象として、同組成の  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶で観測されない  $\text{PS}_4^{3-}$  ユニットの回転運動がある。硫化物ガラス中では室温にも関わらず 100 ns 程度の周期で  $\text{PS}_4^{3-}$  ユニッ

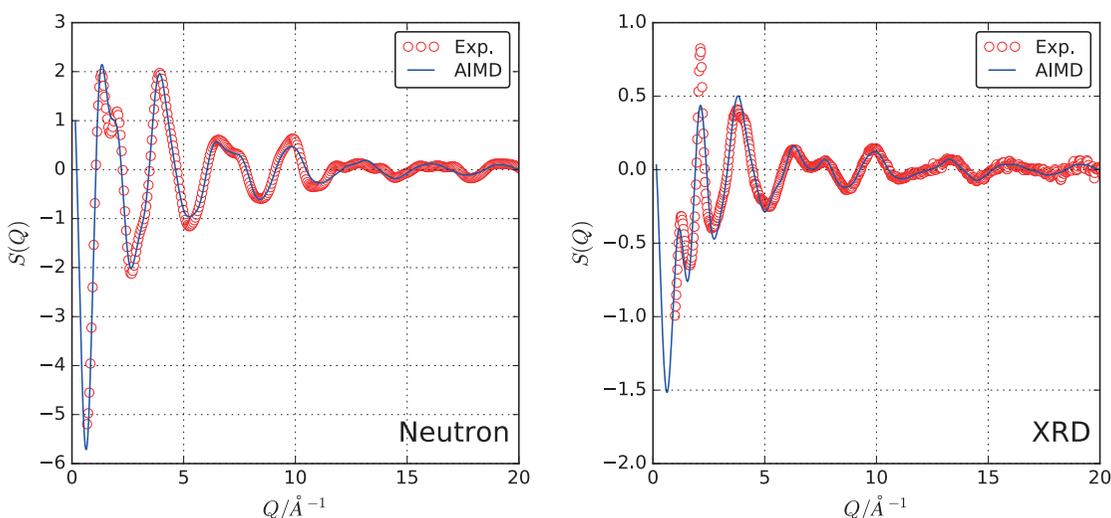


図3 高輝度 X 線と中性子回折実験 [7] および AIMD 計算で得た構造から求めた構造因子

トが回転運動しており、ガラス構造の自由度から生じる特異な運動と考えられる。

#### 4. おわりに

本稿では紙面の都合上、AIMD 計算から得られる構造に着目して解説した。高輝度 X 線や中性子回折実験、NMR 実験から得られる構造データを AIMD 計算はよく再現するが、計算コストから生じる原子数（数百原子程度）と計算ステップ（100,000 ステップ程度）の制限を受ける。しかし、他のシミュレーション技法と比較して、比較的高い精度でガラス構造を再現できることから、計算理論やハードウェアの進展に伴って、ガラス構造の解析手法として確立していくと考えられる。本稿では割愛した AIMD で得られる電子構造やダイナミクスも AIMD ならではの解析である。今後、イオンや電子の特性を巧みに利用する機能性ガラスに AIMD がますます適用されていくと考えられる。

#### 参考文献

- [1] T. Ohkubo, T. Tsuchida, K. Deguchi, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 101, 1-13 (2018)
- [2] J.-M. Delaye, D. Ghaleb, *Phys. Rev. B*, 71, 224204-224213 (2005)
- [3] L. Deng, J. Du, *J. Non-Cryst. Solids*, 453, 177-194 (2016)
- [4] M. Profeta, F. Mauri, C.J. Pickard., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 541-548 (2003)
- [5] R.K. Sista, K. Ramesh, M. Seshasayee, *J. Non-crystalline Solids*, 349, 54-59 (2004)
- [6] T. Ohkubo, K. Ohara, E. Tsuchida, *J. Phys. Chem. C*, submitted
- [7] K. Ohara, A. Mitsui, M. Mori et al., *Sci. Rep.*, 6, 21302-21311 (2016)