

分子動力学法によるガラス化傾向予測と 結晶生成過程

京都大学工学部 平尾 一之

Prediction of glass forming tendency and crystallization process

Kazuyuki Hirao

Faculty of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

融液からガラスを作る際のガラス化条件に関する研究はかなり古くから研究されているが、大きく分けて2つに分類されよう。一つは、構成原子の化学結合力や様式にもとづくものであり、ZachariasenやSunの研究がよく知られている。もう一つは、結晶核生成の速度論にもとづくものであり、多くの理論が提案されている。代表的なものをTable 1に挙げる。予測を精度良くしようとすればするほど式や条件がより複雑になるとともに、どの式でも完全にガラス化の条件が記述されているとはいい難く、現在でも数多くのガラス化に関する研究がなされているのは周知のことである。すぐれた機能性を有するガラスを作製するには機能性を付与する元素を多量に、また多種含有させる必要があると考えられ、今後もガラス化傾向の問題はますます重要になっていくであろう。しかし、過去のデータが限られているので、ガラス化領域を大まかに予測することさえも、極めて困難な問題の1つであるといわざるをえない。実際、電子材料用ガラスなど4成分以上を含む多成分系ガラスでは莫大なルーチンワーク実験を必要

としている。また、その構造や機能性を丹念にすべて調べていくとすると、実験量は加速度的に増加していくものと思われる。これを少しでも解決する手法の一つとしてコンピュータを利用して、大まかな予測を行ない実験の効率化をはかろうとする考え方があげられる。つまり、コンピュータを活用して、マイクロながらもガラスをコンピュータ内に作り、そのガラス化領域を予測すると共に、その特性と構造も合わせて調べてみようとする方法である。どのような元素を入れればガラス化領域や性質、構造がどのように変化していくかを実験に先立って予測してみようというシミュレーションの方法については紙面の枚数の都合上、省略するが¹⁾²⁾、Fig. 1に示すように基本的にはニュートンの運動方程式を用いた分子動力学法(MD法)とよばれる手法を用いる。このMD法をガラスに初めて筆者が適用したのはもう10年も前のことになるが、当時のコンピュータの性能は、まだ幼稚な状態にあったので実際の工業用ガラスをコンピュータで作製し、実験値と比較することは、ほとんど不可能に近く、やむをえず、ポテンシャル曲線が単純なレナード・ジョーンズ型で、しかも

Table 1 ガラス化に関する理論式や経験則

| |
|---|
| <p>化学結合にもとづく条件</p> <p>1) Zachariasen 則のガラス化条件</p> <p>a) 陽イオンを中心とする酸素多面体は、互いにその各頂点で連結し、辺または面を共有しない。</p> <p>b) この酸素多面体は、おのおの少なくともその3個の頂点を隣接する多面体と共有し、三次元構造をつくる。</p> <p>c) 酸素イオンは2個よりも多くの陽イオンと連結しない。</p> <p>d) 中心陽イオンの酸素配位数は3または4である。</p> <p>2) Sun の単結合強度によるガラス化条件</p> <p>a) 陽イオン—酸素イオンの単結合強度が 80 kcal/mol 以上の酸化物はガラス化する。</p> <p>3) Rawson のガラス化条件</p> <p>a) $\frac{\text{陽イオン—酸素イオンの単結合強度}}{\text{酸化物の融点 (K)}} = k$ を指標とする。</p> <p>4) Stanworth の陽イオン評価によるガラス化条件</p> <p>a) 陽イオンの価数は3以上である。</p> <p>b) 陽イオンの大きさが小さくなるとガラス化しやすくなる。</p> |
| <p>速度論にもとづく条件</p> <p>1) Turnbull の式</p> <p>均一核生成速度は</p> $I = (k/\eta) \exp(-ba^3\beta/Tr \cdot \Delta Tr^2)$ <p>$I < 10^{-6}$個以下の時ガラス化する</p> <p>2) Vreeswijk らの方式</p> <p>冷却速度を加味した均一核生成速度を提案</p> <p>3) Ruckenstein の式</p> <p>結晶相の分率の(t)が、$\alpha(Tg) < 10^{-4}$の場合ガラスになるとして、その時の冷却速度を各種物質に対し算出し、評価している。</p> <p>4) 大田らの式</p> <p>ガラスになる臨界冷却速度を粘性、エントロピー、液相温度などで関係づけている。</p> |

一成分系のアルゴン液体を 10 個ぐらいの原子を用いてガラス化し、その不規則構造を調べていたにすぎなかった。しかし、ここ数年でコンピュータの性能が飛躍的に上がり、現在ではワークステーションやパソコンを用いても数百原子からなる“シミュレートガラス”が作製可能となり、その結果、実際の工業用ガラスに対応させることも可能となってきた。現在、分子動力学法ソフトウェアを備えた汎用性ガラス材料設計支援システムは物性と構造予測という観点から使われ始めている。一方、ガラス研究者以外からも特に要望の強

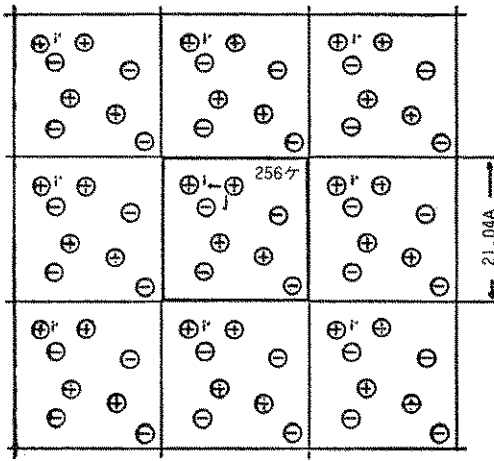
いものとして先に述べたガラス化領域の予測の問題があるが、これはまだ研究段階にあり、すべての酸化物系に今すぐ適用できるとはいえない。しかし、現時点の状況を紹介させて頂き、今後のシステム開発のたたき台となれば幸いである。

2. ガラス化領域予測システムの開発状況

シミュレートガラスは実験室で実現できそうにもない超急冷状態をとれるので、絶対に非晶質状態にならないといわれている fcc 構造の KCl できさえもガラス化が可能である。しかし、この KCl

ガラスは不安定である。たとえば、室温より少し高い 400 K でしばらくおいておくと、Fig. 2 で示されるように 12 000 ステップ後 (10^{-10} 秒間に相当) にいくつかの結晶核が生成し、16 000 ステップ後では、それらが成長し、大きな結晶になっていく様子が観察される。一方、KCl に $ZnCl_2$ を加えるとガラス化しやすくなっていくが、それがシ

ミュレーションでどのように再現できるか、また他のハライド化合物はどうかについて調べた例をあげる。MD 法で最も重要なのは、どのような原子間ポテンシャルを用いるかであるが、それについては文献に記したので省略する。ここでガラス化の操作は溶融状態での系の運動エネルギーを減少させて、室温の運動エネルギーになるように、超急冷を行っていることになり、多くの原子は高温での不安定な位置で凍結されている。そこで徐々に原子は急冷された室温での安定な位置に動こうとするが、この際、安定化することによる余分の位置エネルギーを運動エネルギーに変換して移動するので、温度が再び上昇することになる。もし、原子の拡散係数が大きいか、或いは、移動後の構造における位置エネルギーがより低ければ、この変換は容易となり、系の温度は再び上がることになる。したがって、Fig. 3 に記したように運動エネルギーをくり返し、減少させることによりガラスを作製することになる。この操作での位置エネルギーと運動エネルギーの変化の様子は Fig. 3 に示す。この操作は、坩堝内でとかれた融液を鉄板上に流し出し、上から鉄板で一定の時間押えつけた後、鉄板をはずし、融体の温度が自然に上がったところで再び鉄板で急冷するという方法をくり返すというのと基本的には同じである。この際、急冷後の温度上昇が大きい組成は、急冷状態を保つことができず、Fig. 2 に示すように大きな構造変化、すなわち結晶核を生成しやすいこと



Basic cell and replicas.

MD法手順

- (1)各イオンに適当な初速度を与えてから動かす。
- (2)イオン*i*に周囲のイオン*j*から働く力を計算する。
- (3)イオン*i*の($t-\Delta t$)の位置と(t)の位置から、($t+\Delta t$)の位置を計算する。

$$r_i(t+\Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \cdot F_i(t) / m_i$$
- (4)イオンの位置など、物性の計算に必要な量は記憶させて(2)に戻る。これが1ステップ

Fig. 1 Basic principle of MD simulation

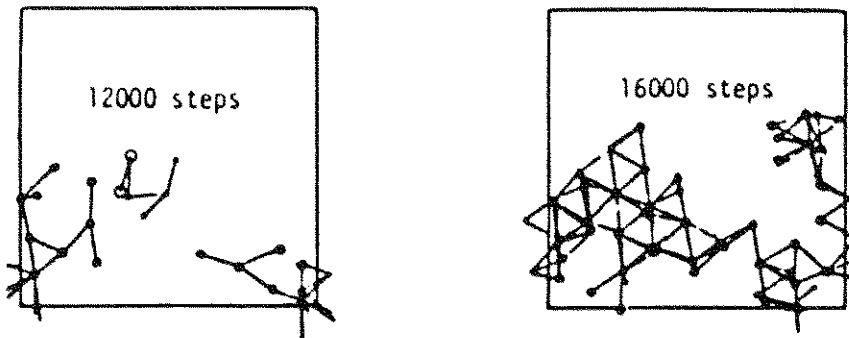


Fig. 2 X-Y plotter output of the run. An occurrence of the nucleation of KCl crystal was observed. The line was drawn between K and Cl ions in crystal.

がシミュレーションでは見られた。急冷後の温度変化を種々のアルカリハライドで求めたものを Fig. 4 に示すが、急冷後の温度上昇は非常に大きく、中でも NaCl が最も大きかった。Na と Cl の質量やイオン半径が互いに最も近いことが影響していると思われる。ちなみに NaCl と KCl を混合した系では、温度上昇が抑えられ、結晶核が他の系に比べて生成しにくかった。このような混合アルカリ効果は酸化物の系でみられていることと符

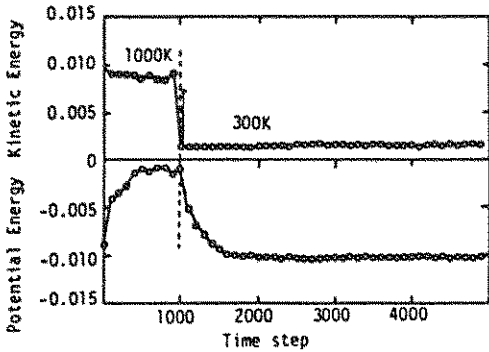


Fig. 3 Kinetic energy and potential energy against time steps for simulated $ZnCl_2$ glass

号するのは興味深い (最近、角野らにより、 $0.5 LiCl \cdot 0.4 KCl \cdot 0.1 CsCl$ ガラスが作製された)。もう一つの例として、 $KCl-ZnCl_2$ 系をあげる。この系では、Fig. 5 の丸印の白い面積で表わしたように実験的には、 $0.25 KCl-0.75 ZnCl_2$ 系が最もガラス化しやすかった。先に述べた急冷後の温度上

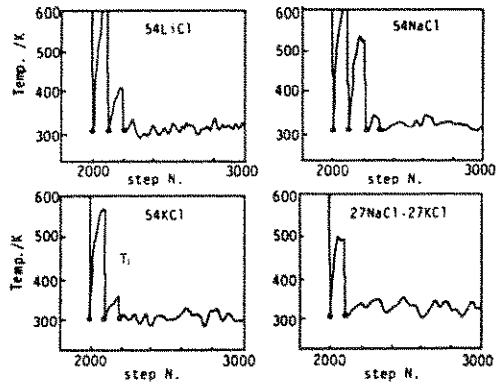


Fig. 4 Change in kinetic energy or temperature with steps after quenching to 300K. Quenching is made successively whenever the temperature of the system exceeds after 100 steps.

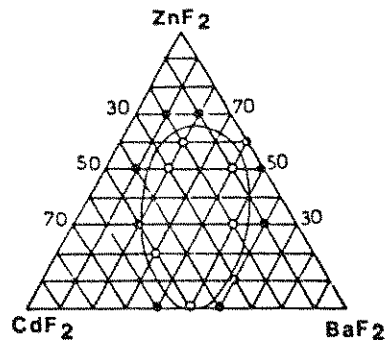
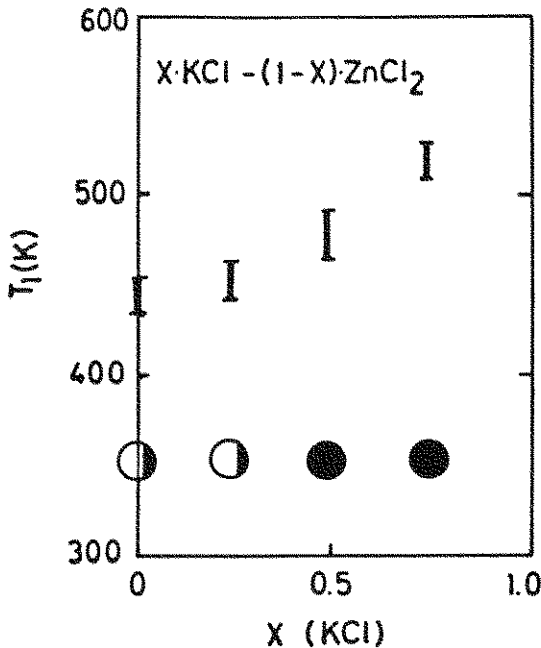


Fig. 5 Prediction of glass forming region

昇値 T_g を Fig. 5 に示したが、この値は $ZnCl_2$ の方が小さく、必ずしも厳密にガラス化のしやすさに対応はしていないものの、KCl の含有量とともにガラス化しにくくなること、また $X=0.5$ を越えると特にガラス化しにくくなるといった点で、大まかな対応はみられた。また、3成分系でも Fig. 5 に示すように、予測は可能である。つまり、ハライド系はクーロン力主体のポテンシャルを使うので各種物性値との対応が良く、ガラス化傾向に関しても、組成を与えてやるだけで、多くの計算時間も要せず、大まかなガラス化領域を実験に先立ち予測することができる。すでに数多くの多成分ハライド系で対応が良く、共晶点付近でガラス化しやすいという事実も十分、再現できる。3.5 インチのフロッピーディスクに内蔵されたパソコン用ソフトウェアでも稼働でき、実験の効率化をはかる上で役に立っているようである。一方、酸化物系に関しては、結合にかなりの共有性が入るため、ハライド系のような単純なポテンシャル

を用いることができない。Soules は⁹⁾、ハライド系と同様のポテンシャルを用いて MD シミュレーションを行ったが、ケイ酸塩系を除いて、必ずしも対応が良くない。河村は⁹⁾、もう少し現実的なポテンシャルである部分イオン性ポテンシャルを用いた。それは特定のイオンを含んだ結晶の MD シミュレーションを行ない、その結晶構造が安定化するように部分イオン性ポテンシャルのパラメータを試行錯誤的に決定するというものである。このようなポテンシャル曲線は、かなり妥当なものと思われ、物性値などの対応は良いが、ガラス化傾向の予測にとって重要な共晶点の融点が必ずしも低下しないことから、かえってイオンポテンシャルの方が良いという考え方もあり、酸化物のガラス化領域の予測は何らかのブレイクスルーが今後必要と思われる。(最近、電子密度汎関数より原子間ポテンシャルを非経験的に決める密度汎関数法が考案され、酸化物の原子間ポテンシャルも決めることが可能であるということで大きな反響を

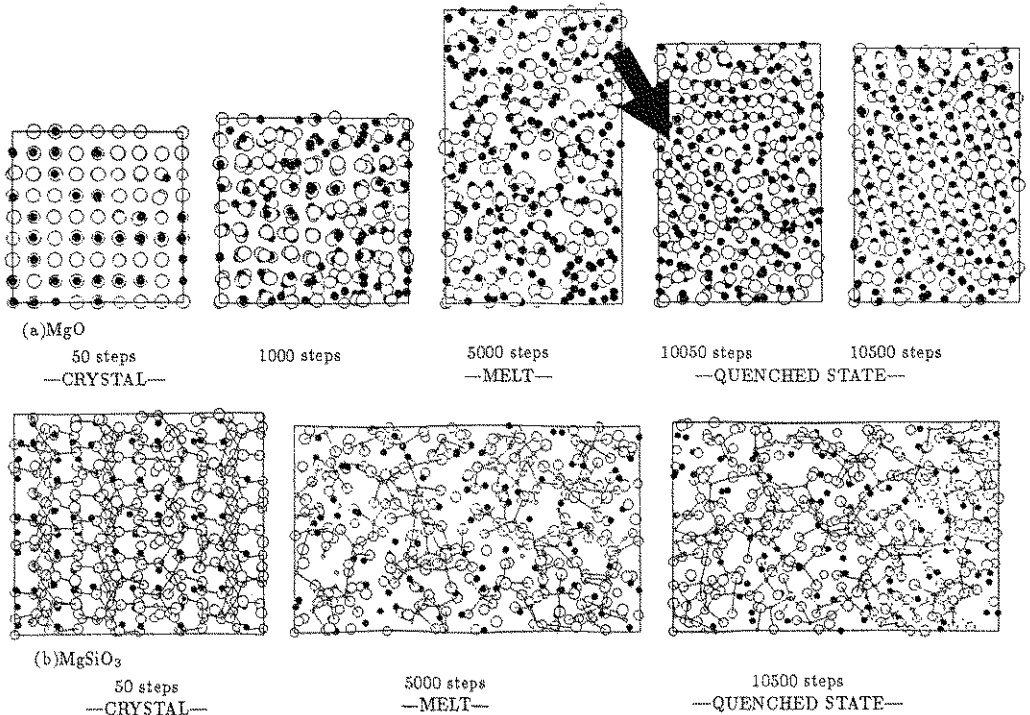


Fig. 6 The snapshots of MgO and MgSiO₃ given by the MD simulation of crystal, melt and quenched state.

[○ : oxygen ● : Mg ○ : Si]

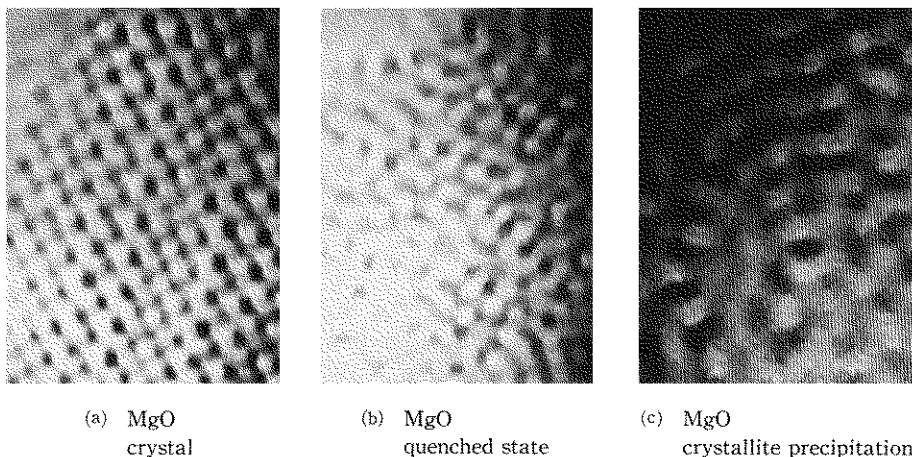


Fig. 7 Observation of crystallization process by TEM

よんでいる.)

一方、ガラス組成を決めた際の結晶核生成の動的挙動の研究はMD法の得意とするところである。一例として、MgOとMgSiO₃の例をあげる。MgO結晶、融液、起急冷状態のMDシミュレーションのスナップショットをFig. 6(a)に示す。融液状態では起急冷状態に比べて大きなcavityができていのがわかる。起急冷状態を室温で7800ステップrunさせると基本セルの中からfccの不完全な格子が認められた。10500ステップ後には、結晶核が広がっていく様子がわかり、MgOはガラス化しにくいといえる。一方、MgSiO₃は10500ステップ後も結晶核は認められず、この化合物がガラス化しやすいことと対応している。この結果はSi-Oのような原子間ポテンシャルの深い結合が導入されると結晶構造をとるための原子の移動が抑えられるために、不規則なまま凍結されたといえよう。この結晶が認められるまでのステップ数をパラメータとしてもガラス化領域を描くことができる。

Fig. 7は、MgOの結晶(a)に電子線を照射することにより、融液状態を作り、その後、急冷させてガラス(b)を作製し、それを放置し、その結晶析出過程を透過型電子顕微鏡で追跡した結果のビデオの一部を示したが、原子レベルで実験とシミュレーションを対比できる上で興味深い。

現在、非線形光学ガラスの超微粒子析出の研究を行っているが⁷⁾、粒径サイズのそろった超微粒子を均質に析出させる上でも、MDシミュレーションは有効であろう。

3. おわりに

MD法によるガラス化領域予測システムを作製し、ハライド系で有効であることがわかった。現在、酸化物系でその有効性を調べており、さらに改良することにより、今後実験現場で広く使用されることを期待したい。

参考文献

- 1) 平尾一之, セラミックス, **23**(1988)553
- 2) 平尾一之, 曾我直弘, 日本の科学と技術(特集:スーパーコンピュータによる材料創成), **3-4**, (1987)49
- 3) K. Hirao and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, **95-96**(1987)577
- 4) K. Hirao, S. Todoroki and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, in press
- 5) T. F. Soules, and A. K. Varshneya, J. Am. Ceram. Soc., **64**(1981)145
- 6) Q. Xu, K. Kawamura and T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids, **104**(1988)261
- 7) 平尾一之, 曾我直弘, セラミックス協会年会

[筆者紹介]



平尾 一之 (ひらお かずゆき)
昭和 49 年 3 月 京都大学工学部工業化学科卒業。
昭和 54 年 3 月 同博士課程修了, 同年京都大学工学部助手。
昭和 62 年 同助教授。この間昭和 60~61 年レンセラー工科大学博士研究員, 工学博士。

[連絡先]

〒 606 京都市左京区吉田本町
京都大学工学部工業化学教室
TEL 075-753-5531

Abstract

The molecular dynamics simulations were carried out to evaluate the devitrification tendency of the quenched state of melts in the MgO-SiO₂ and KCl-ZnCl₂ systems by assuming the potential functions of Busing form and Born-Mayer-Huggins form, respectively. The devitrification was analyzed by the development of nuclei after relaxing the simulated quenched state under both constant pressure and temperature. It was possible to show that MgO and KCl cannot be made into glass but their devitrification tendency was greatly retarded by the presence of SiO₂ and ZnCl₂, respectively.