

ニューガラスの構造解析 —コンピュータ支援による ガラスの構造モデル—

北海道大学理学部化学科 河村 雄行

Structure Analyses for New Glass —Computer Modeling of Glass Structure—

Katsuyuki Kawamura

Department of Chemistry, Hokkaido University

1. はじめに

3次元かつ長距離では無秩序な原子配列をしているガラス構造の詳細を知るのは容易ではない、と言うよりはむしろ不可能であると言える。もしガラスの中の原子座標が結晶構造と同等なレベルで実験的に観測し解析できれば、物性と構造の関連の全体像を明らかにする事が可能になる。それを基礎として、さらに新たなガラスの設計・開発に大きく寄与するであろう。

ここで言うところの構造とは、近距離構造から長距離構造までの全体構造のことを言い、部分構造の情報はNMR、赤外スペクトル等により部分的に得られる。実験・観測によるそのような全体構造の構造解析が絶望的であれば、原子を単位とするモデル構造からのアプローチが期待される。これには大きく分けて2通りの方法があると考えられる。すなわち、(1)原子間相互作用モデルからの構築モデル(分子シミュレーション)と(2)X線(中性子線)回折実験からのモデル構築(リバース・モンテ・カルロ法)である。

本稿では最初にガラスの全体構造の内容を明らかにし、次にこれを明らかにする手法として今後期待できるこれら2つの方法について概観する。

2. ガラスの構造要素

ガラスなどの非晶質の構造に周期性がないことが詳細な構造解析を困難にしている主たる理由で

あるが、さらに多様な構造要素を含んでいるらしいことも大きな理由である。

1気圧でのケイ酸塩融体/ガラスを例にすると、解析しようとする構造要素は構造の小さなものからTable 1に示すようなものである。最近接構造では微量にあるかもしれない4配位以外のSi配位構造種の形と量が物性に大きく関わるであろう。すなわち、欠陥としての SiO_3 と、融体での拡散において出現すると考えられる SiO_5 配位である。第二近接構造では、 SiO_4 面体同士の結合を表わす、 Q_n 種の分布と組成・温度・圧力との系統的關係など、重要なもので少なくとも定量的にはわかっていないことが多い。またネットワーク形成イオンが複数ある時の取り扱いをどのようにするのか、中距離構造の解明にはどのような実験的アプローチがあるのであろうか。

このような構造要素の分布が定量的に明らかにされると、構造と物性の関連が理解できるばかりではなく、構造の予測を通して物性を制御したガラスの作成にも大きく寄与するであろう。そのような手法について考えたい。

3. ガラスの構造モデル

ガラスの構造研究の実験による方法としては、X線・中性子線構造解析、NMR、赤外吸収・ラマン分光などがあるが、いずれも直接に3次元構造(原子座標)が明らかになるものではない。したが

Table 1 Structural species in silicate glasses in terms of Si-O bonds.

	Nearest neighbours	Second nearest neighbours	Middle range distances
Structural species	Si-O coordinations	SiO ₄ tetrahedral linkage	Silicate anions Membered rings Network linkage
Characteristic atom pairs	Si-O, O-O	Si-Si	Si-Si
Distance range	1.5-1.8 Å	ca. 3 Å	3~10 Å
Characters	Distortion of tetrahedra Abundance of non-tetrahedral coordinations	Number of bridging oxygens per tetrahedron Qn species	Shape of Silicate anion Distribution of n-membered rings

って、これらの情報を矛盾なく説明できる構造モデルの作成が必要となる。従来、X線動径分布関数に対する構造モデルとして、比較的少数の原子からなるクラスター（あるいは微結晶）モデルが用いられていたこともあるが、中距離構造までの有意義でかつ定量的な構造モデルの作成のためには、多数の原子を含む大規模集団原子モデルが不可欠である。このためには原子集団を表現する系として、比較的大きな基本セル（一辺 20 Å以上）とその3次元繰返し構造を用いることが適当である。

このような系について、モデルを作成あるいは最適化できる手法として、分子シミュレーション法（分子動力学法とモンテ・カルロ法）およびバース・モンテ・カルロ法がある。

4. 分子動力学法によるガラス構造モデル

分子シミュレーションによる方法として、分子動力学法（MD）とモンテ・カルロ法（MC）がある（分子力学法（MM）は主として分子1個の挙動を調べるものであり、少なくとも無機ガラスには適用困難である）。ここでは諸物性の情報を容易に得ることのできるMD法のみについて述べる。

MD法の実行のためには、構成原子間の全てについて定量的に正確な原子間相互作用モデルが必要である。組成や温度・圧力などの広い範囲で適用可能な相互作用モデルを導くことは容易ではない。取り扱いの容易さからほとんどの場合2体中

心力モデル（原子間距離のみの関数）が用いられる。そのパラメータは結晶構造等を再現するように経験的に決める（経験的MD法）か、仮想クラスターの分子軌道法計算によるポテンシャルエネルギー面を再現するように決められる（半経験的MD法）。両者において差はないか、あるいは経験的なものがむしろ再現性に優れている場合が多い¹⁾。なお、非経験的に原子間相互作用を量子力学計算しながらMD計算を行なう方法がある（カーとバリネロの方法）が、ガラスのような、大規模な原子集団系への適用にはさらに理論、計算手法および計算機技術の進歩を待たなければならないので、ここでは触れない。

実験によるガラス合成と同様に、結晶構造を生成しそれを融解するか、乱数構造からMD計算を始めて、高温融体を作りそれを冷却して目的のガラスを“合成”することになる。しかしながら、強い結合のネットワークからなる構造の場合（例えばシリカ）、ガラス転移点や融点程度の温度での平衡構造への緩和は一般に困難である。これは3次元境界条件や完全結晶であることなどいくつかの問題点のためであるが、MD法で用いられる時間スケールの問題も大きい。すなわち、原子の運動を適度に精密に表現するためには、 10^{-15} 秒程度の時間間隔で運動方程式を解くことが必要である。一方、各瞬間における力の計算を行なうためには系の大きさ（粒子数）、計算機の能力や計算手法によるが、0.1秒から1分程度のCPU時間が必

2SiO₂.B₂O₃ melt/glass, N=550

T/K :
1200

D*1000/g/cm³
1200

10:47:46

1992-04-12

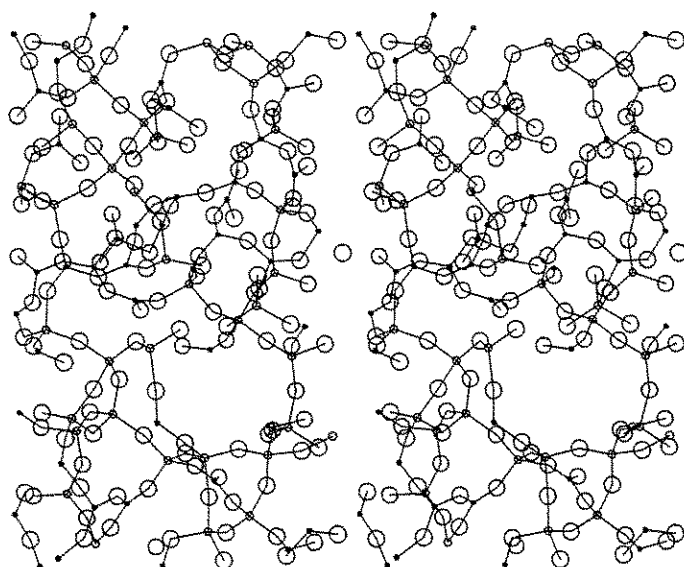


Fig. 1 Stereoscopic snapshot of 2SiO₂·B₂O₃ melt/glass by means of MD calculations ($N_{\text{atom}} = 1100$, $T = 1200$ K). The large open, small open and small solid circles represent oxygen, silicon and boron atoms respectively. Lines represent Si-O and B-O bonds.

要である。全体として数ピコ秒から1ナノ秒程度の時間に相当する計算が現実的な限界である。したがって、MDにおける熔融状態からガラスへの急冷は実験では不可能なほどの超急冷になり、現実的な急冷や徐冷は実際にはほとんど不可能であろう。ゆえに、過冷却液体からガラスへの構造緩和が十分に起こることは多くの場合あまり期待できない、このような系(現実ガラスの多くに相当)で、液体からガラスへの構造緩和をMD法で十分に実現させることは困難であろう。

それにもかかわらず、熔融状態と過冷却状態などについて、MD法は多くの有益な情報をもたらしてくれる可能性がある。Fig. 1はB₂O₃-SiO₂系融体/ガラスのMD法で得られた構造のステレオ図であるが、実験的には合成することの困難なこの系のガラス構造と物性について予測をすることが可能である。MD法の大きな利点は構造と様々な物性を直接に対比させることができることである。拡散や粘性などの動的性質の解析にも威力を

発するであろう。

5. リバース・モンテ・カルロ (RMC) 法によるガラス構造モデル

リバース・モンテ・カルロ法の概要をFig. 2に示す。基本的には乱数と確率を用いた構造最適化の手続きである。観測関数として、回折強度($I(s)$)、干渉関数($s \cdot i(s)$)あるいは動径分布関数($D(r)$)の何れかあるいは同時にこれら複数のものを用い、計算と実験のこれらの関数の2乗残差(X^2)を最小化する：

$$X^2 = \sum_s (I(s)_{\text{calc}} - I(s)_{\text{obs}})^2$$

$$X^2 = \sum_s (s \cdot i(s)_{\text{calc}} - s \cdot i(s)_{\text{obs}})^2$$

$$X^2 = \sum_r (D(r)_{\text{calc}} - D(r)_{\text{obs}})^2$$

ただし、 $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ である。図では干渉関数： $s \cdot i(s)$ を用いているが、これは観測された回折強度パターン($I(s)_{\text{obs}}$)から簡単な計算で求めることができる：

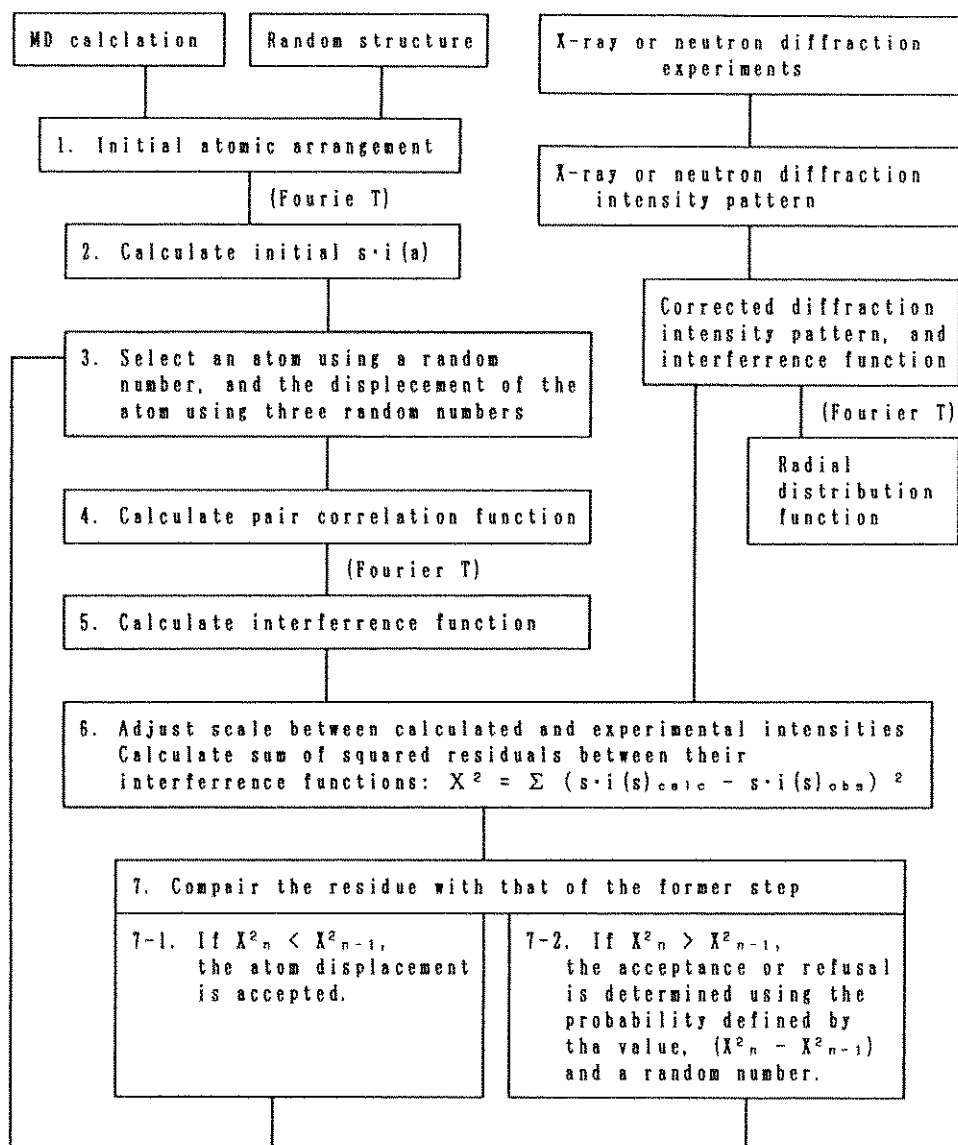


Fig. 2 The general flowchart of the Reverse Monte Carlo method. “(Fourier T)” means the Fourier transformations. Diffraction intensities or radial distribution functions (r.d.f) also can be used instead of interference functions.

$$I'(s)_{\text{obs}} = I(s)_{\text{obs}} - I_{\text{comp}} \\ i(s) = \frac{I'(s)_{\text{obs}} - \sum_i f_i^2(s)}{(\sum_i f_i(s))^2}$$

ここで f_i は i 種原子の原子散乱因子である。一方、RMC 法では、MD 法などと同様に、組成、全

原子の座標 (r_i) あるいは 2 体相関関数 ($g_{ij}(r)$) と原子散乱因子を用いて次の式により容易に計算できる：

$$s \cdot i(s) = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s)}{[\sum_i x_i f_i(s)]^2} \int_0^\infty 4\pi \frac{N}{V} [g_{ij}(r) - 1] \cdot \sin(s \cdot r) dr$$

ここで、 x_i は原子種 i の分率、 V と N は体積とそ
の中に入っている原子数である。

この方法の適用において原子間相互作用ポテン
シャルモデルのような仮定はない。原子と原子間
の特性を規定するものは原子散乱因子のみであ
る。ただし、ガラスの内部（バルク）の状態を実
現するために、分子動力学法で用いたと同様な3
次元周期的境界条件を用いる。この周期は前式の
積分が十分精度良く行えるように比較的大きく
（たとえば 40 Å 程度）する必要がある。またそれ
ぞれの原子間に結晶構造で見いだされる最近接原
子間距離より十分小さい距離での接近禁止領域を
設けることが必要である。すなわち、後で示す
SiO₂ ガラスの場合には次のような条件を用い
た：

$$r(\text{O}-\text{O}) > 2.0 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Si}-\text{O}) > 1.2$$

$$r(\text{Si}-\text{Si}) > 2.4$$

この方法により X 線や中性子線の回折強度パ
ターン、干渉関数あるいは動径分布関数などを再
現する構造モデルを得ることができるが、それが

ユニークなものであることは保証されない（この
点に関しては、単結晶を用いた結晶構造解析も実
は同様である）。また、回折強度パターン等と矛盾
のない範囲で最も無秩序な構造を導きだす傾向が
あるとされている^{2,3)}。

SiO₂ 融体/ガラスの MD 計算により導かれたガ
ラス構造を出発として、SiO₂ ガラスの RMC 解析
を行なった例を示す（SiO₂ ガラスについては X
線と中性子線の両方の回折強度データを用いたも
のがある³⁾ が詳細が示されていないので、ここ
では我々の行なったものを示す）。3000 原子を含
む一辺 34.5 Å の基本セル（密度 2.246 g/cm³）を
用いて、14 万ステップ（1 ステップは原子 1 個を動
かす過程）の RMC 計算を行なった。前に述べたよ
うに X 線干渉関数（MC での全系のエネルギーに
相当するもの）に関して原子の変位という事象の
成否を判定した。RMC ステップに対する 2 乗残
差の和 (X^2) をプロットしたものを Fig. 3 に示
す。10 万ステップ程度の RMC 計算が必要である
ことがわかる。

Fig. 4 に示すように、MD 法の結果に比べて回

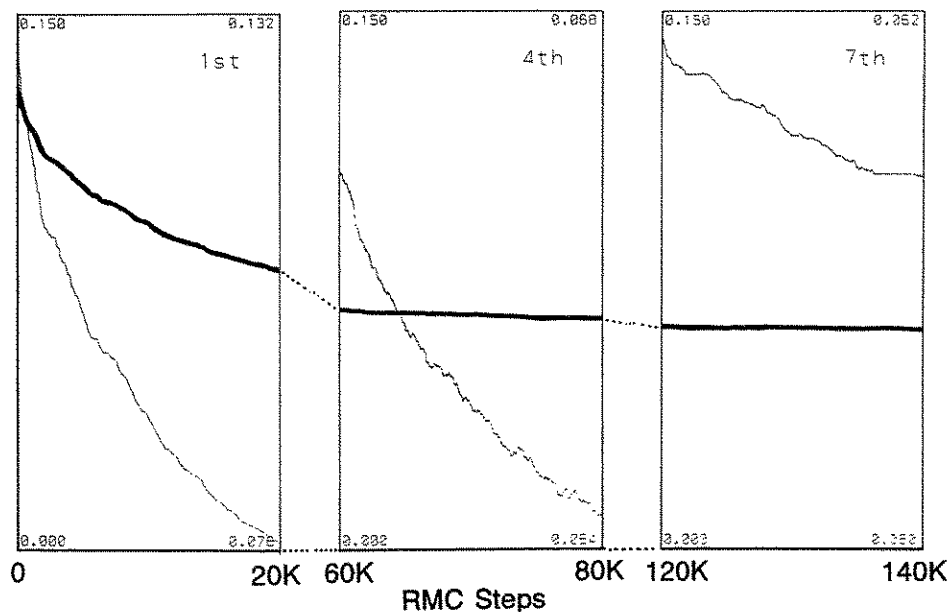


Fig. 3 Variation of sum of squared residuals (X^2) with Reverse Monte Carlo time step. The bold line is drawn with the same vertical scale.

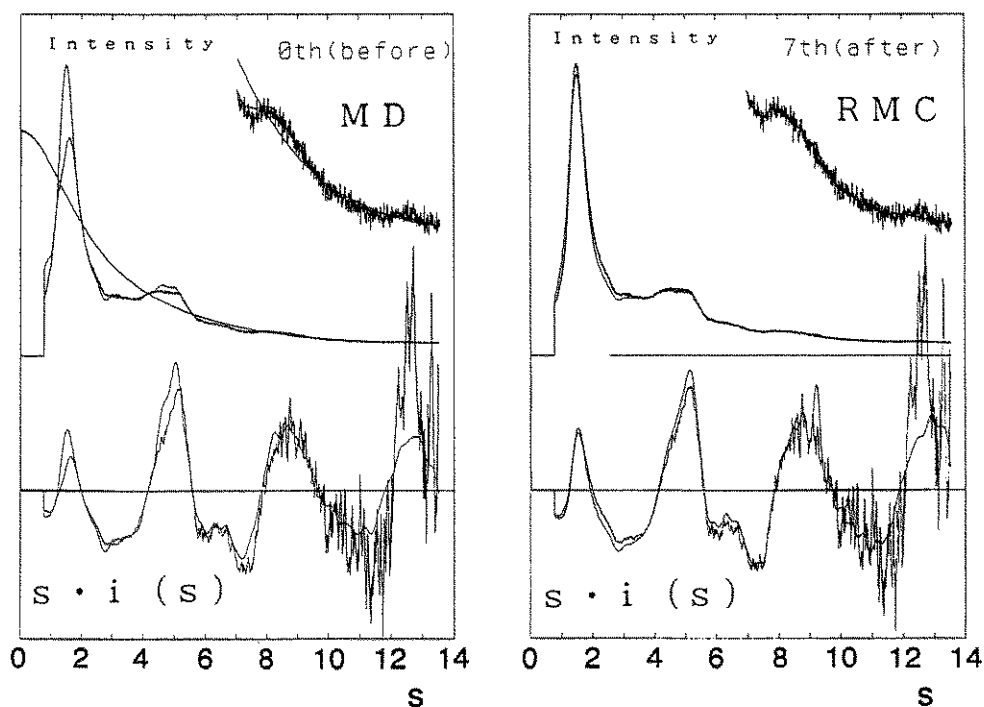


Fig. 4 X-ray diffraction intensity patterns (upper) and interference (lower) functions of MD-(2500 K, left) and RMC-derived (left) SiO_2 melt/glass comparing with experimental data (curves with noise).

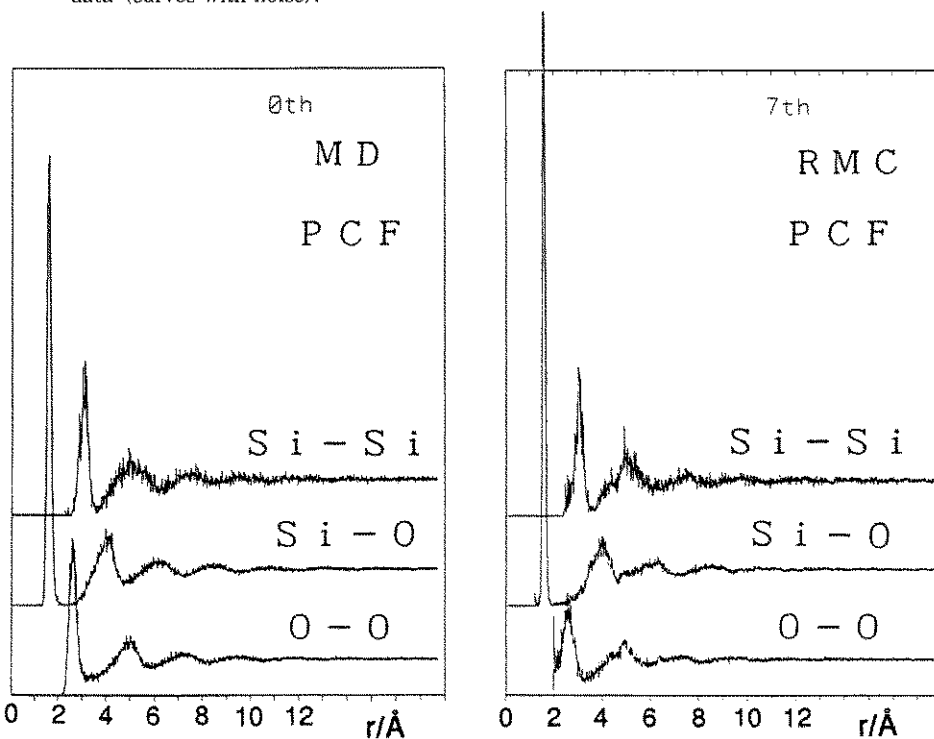


Fig. 5 The pair correlator functions (pcf) of the SiO_2 melt/glass derived by the MD (left) and RMC (upper) calculations. The Si-Si, Si-O and O-O pcf's are displayed in each figure.

折強度パターンと干渉関数の実験値との一致が RMC 計算によりかなり改善された。2 体相関関数 (Fig. 5) から読み取ることのできる主たる構造の違いは、4 面体の Si-O 距離 (1.6 Å 付近) の分布 (2 体相関関数のピークの巾) が狭くなったことと四面体稜の O-O 距離 (2.6 Å 付近) の分布が広がったことである。すなわち、SiO₄ 4 面体の歪み方の様式が全く異なることになる。

また、この方法自体の利点および問題点などが明らかとなった。すなわち仮定をほとんど行わずに解析できることは大きな利点である。一方、粒子 (原子) を特徴づけるものが原子散乱因子のみであることに起因して、原子間相互作用で粒子が特徴づけられる MD 法に比べ、多成分系への適用が困難であり、単純な RMC 法では有効な解析が困難か不可能である場合があるであろう。

6. おわりに

ガラス構造の全体像を得るための方法として、分子動力学法とリバース・モンテ・カルロ法について述べた。原子間相互作用を用いるか、実験データを再現するかの違いは、これら両者の相補的な役割を意味していると考え、いずれの方法もこれからのさらなる発展が必要であるが、ガラスの全体構造を研究するための数少ない方法として重要であろう。

参考文献

- 1) K. Kawamura (1992) Interatomic potential model for molecular dynamics simulations of multi-component oxides, in "Molecular Dynamics Simulations" (ed. F. Yonezawa), Springer Series in Solid State Science **103**, Springer-Verlag, 88-97.
- 2) R. L. McGreevy and L. Pusztai (1988) Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures, Mol. Simul. **1**, 359-367.
- 3) D. A. Keen & R. L. McGreevy (1990) Structural modelling of glasses using Reverse Monte Carlo simulation. Nature, Vol. 344, 423-425.

〔筆者紹介〕



河村 雄行 (かわむら かつゆき)
 昭和50年 岡山大学理学部地学科卒業
 昭和52年 同大学理学研究科修士課程修了
 昭和54年 東京大学理学系研究科博士課程中退
 同 年 東京大学理学部地質学教室助手
 この間、フランス結晶成長機構研究所、英国マンチェスター大学地質学教室にて研究に従事
 昭和58年 岡山大学温泉研究所助手・研究生 (地殻熱学)
 昭和60年 北海道大学理学部化学科助手 (無機化学)
 平成3年 北海道大学理学部助教授
 理学博士

〔連絡先〕

〒060 札幌市北区北10条西8丁目
 北海道大学理学部化学科
 TEL 011-716-2111

Abstract

Detailed and precise structure analyses of glasses have been desired to understand relations between structural and physical properties. The possibility of two methods for such structural study, molecular simulations (molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) methods) and Reverse Monte Carlo (RMC) methods were discussed in terms of modeling of glass structures.

Both these methods has advantages and disadvantages respectively. We should use these methods complementary, and develop for further efficient applications.