ガラスと融体の分子動力学法

東京工業大学理学部地球惑星科学科
河村 雄行

Molecular dynamics calculations of glasses and melts

Katsuyuki Kawamura
Department of Earth and Planetary Science, Tokyo Institute of Technology
Ookayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

工業的に用いられるガラスの多くは多成分系酸化物であり，その融体は種々の溶質を溶かし込む溶媒である。ガラスや融体を溶液としてとらえ，その挙動を定量的に理解することが重要である（河村，1996）。溶液の熱力学的挙動はしばしば組成に対して非直線的な固有の変化を示す。したがって統計力学理論では実際的な議論は困難である。ガラスや結晶材料の開発のため，特に実行の容易さと結果の理解しやすさにおいて，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）による研究が期待されている。

我々はMD計算を用いてミクロ構造とマクロ物性，溶液としての性質などを議論してきた。それらを中心に多成分酸化物融体/ガラスの分子動力学計算例と問題点を議論する。

1. 分子動力学法と原子間相互作用モデル

分子シミュレーション法の基本的要件として次の3点が挙げられる。

1) 多数の原子あるいは分子からなる系を扱う。
2) 原子間あるいは分子間に比較的簡単な原子間相互作用を用いる。
3) 時間あるいは配置に関して積分して，マクロ量を導出する。

分子動力学法（MD）では，この3)において，時間積分を行う。

MD計算のプログラムとして，有償・無償のものがいくつかあり，特に無機化合物固体と液体のためのものもある。その一例としてMXDORTO（河村，1996）の概要を示そう。運動方程式の積分にはVerlet差分方程式を用い，その積分時間間隔は1 fs程度である。広い温度圧力範囲での定温定圧の計算が可能である。静電相互作用の力とエネルギーの計算にはEwald法を用いる。原子間相互作用として2体中心力モデルのいくつかが内蔵されており，さらに3体モデルを組み合わせることができる。初期データの作成や解析などのための多くのプログラムが付属している。

通常，原子間相互作用は2体中心力モデルで近似される。静電，近接反発，ファン＝デル＝ワールス，およびMorse項よりなる次のような関数が一例である。

〒152 目黒区大岡山2-12-1
TEL 03-5734-2617
FAX 03-5734-3538

$$u_{ij}(r_{ij})=\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}+f_o(b_i+b_j)\exp\left[\frac{a_i+a_j-r_{ij}}{b_i+b_j}\right]-\frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}+D_{ij}\{\exp[-2\beta_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^*)]-2\exp[-\beta_{ij}(r_{ij}-r_{ij})]\}$$

ここで，Morse 項は共有結合性が無視できない原子間にのみ適用する。ここでは，各原子のパラメータと，各原子対のパラメータが計算に前もって決められていなければならない。これらは構成成分の結晶構造と物性を再現するように決める（経験的方法)。

2. いくつかの分子動力学法計算

2-1 酸性酸化物と塩基性酸化物の混合系

［Na_2O-B_2O_3 系融体］ 典型的な中和混合ではあるが，「ホウ酸異常」を示す。その構造の変化に即した解釈は，ホウ素の配位数の組成に対する変化による。すなわち，B_2O_3 液体（ガラス）では3配位3角形の隅の酸素原子を架橋酸素として，ネットワーク構造であるが，30%程度までの Na_2O の添加に伴い3配位ホウ素が4配位に変わり架橋酸素が増え，ネットワーク構造をより緊密にする。30%以上の添加により非架橋酸素が出現し，粘性は下がる。MD 計算を用いてこの現象を完全に再現することができた（Xu et al., 1988)。Fig. 1 に4配位ホウ素の全ホウ素に対する比と，非架橋酸素の百分率をアルカリ酸化物成分比（%）でプロットした。NMR 測定はガラスについてなされたもので，計算は融体についてである。

［Na_2O–SiO_2 系融体］ Fig. 2 に示すように，−90 kJ/mol 程度の大きな負の混合エンタルピーが得られ（河村と澤口，1997)，実測値をよく再現している。実験，計算のいずれも ΔH_{mix} の極小は1：1混合の組成付近にある。これは現実融体において Si と結合していない O^{2-} が理論的中和組成（2：1混合）より SiO_2 に富んだ組成で相当量存在していることを示唆している。

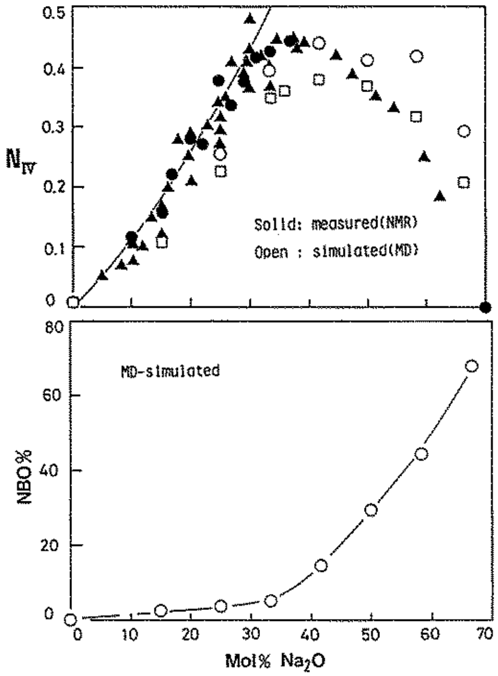

Fig. 1 Compositional dependencies of the ratio of four-coordinated borons to total borons compared with the NMR-determined ones (upper), and the ratio of non-bridging oxygens to total oxygens (lower) in MD-calculated $Na_2O\cdot B_2O_3$ melts. (From Xu et al., 1988).

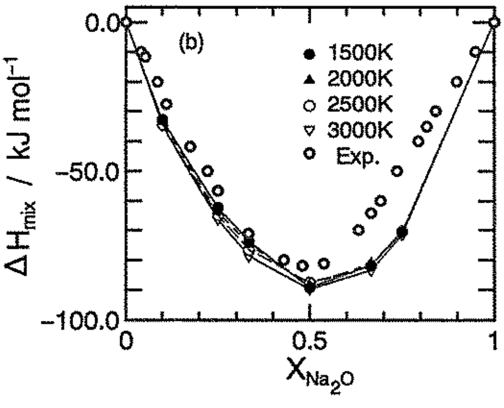

Fig. 2 MD-derived enthalpy of mixing (ΔH_{mix}) of xNa_2O-$(1-x)SiO_2$ melt, compared with the experimental one (Navrotsky, 1986).

ガラスにおいて Si の化学種の存在比が組成に対して系統的に変化する（Maekawa et al., 1991)。すなわち，SiO_2 端では，SiO_4 4面体の

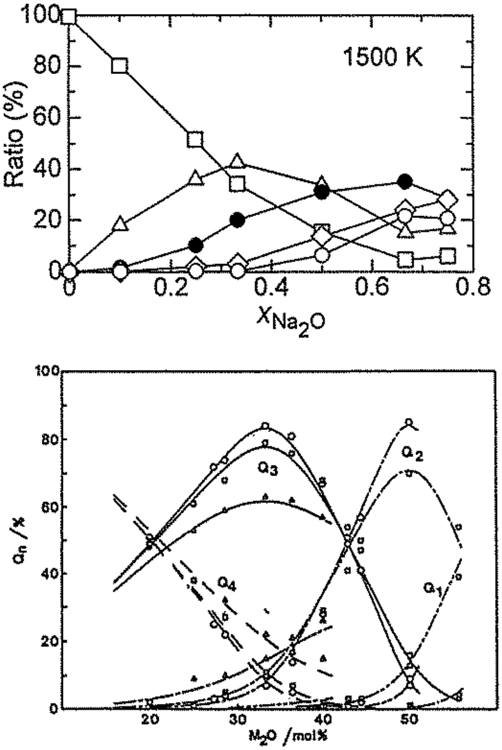

Fig. 3 Q_n statistics (□:Q_4, △ : Q_3, ● : Q_2, ◇ : Q_1, ○ : Q_0) with xNa_2O in MD-derived xNa_2O-$(1-x)SiO_2$ melts (upper), compared with the NMR-measured ratio of Q_n abundance in lithium (△), sodium (□), and potassium (○) silicate glasses (lower; Maekawa et al., 1991).

全酸素が架橋酸素であるQ_4種ばかりであるが，Na_2O成分の増大とともに，架橋酸素数が減少して，Q_0，すなわち独立$(SiO_4)^{4-}$まで逐次変化してゆく。MDと急冷ガラスのNMR測定によるQ_n種の測定結果を比較してFig. 3に示す。ガラスの実測値にくらべて，融体のMD計算によるものの変化が緩やかなのは，温度によるQ_n種の分布の広がりによるものであろう。一方，酸素種の量比において$x(Na_2O)=0.5$において7%のO^{2-}が存在している．またMD計算での混合による過剰体積は正の値を示しており，高圧下では2液相分離の方向に構造が変化してゆくことが期待される。

2-2　陰イオン混合

［Na_2O-B_2O_3-NaCl/NaF］　Na_2O-B_2O_3-NaCl融体は，2液相分離する。その分離域を貫く組成，$(1-x)(0.2Na_2O$-$0.8B_2O_3)$-$xNaCl$ $(x=0\sim1)$ のMD計算を行った (Sawaguchi et al., 1992)。Fig. 4は$x=0.66$, 1500 Kでの構造である。このように，MD計算でも組成に大きな空間的揺らぎのある構造が再現された。端成分同士の混合過剰エンタルピーは正となり，この混合が熱力学的に不安定であることを示して，実際の相分離の存在と調和的である。OとClは，ともにBと結合を形成しうるが，MD計算では，B-Cl結合は殆どない。O^{2-}とCl^-では，O^{2-}の塩基性（陽イオンの受容性）が強いため，選択的にB-O結合が形成されていることを示す。F^-の場合も同様であるが，ホウ酸塩融体への溶解度はより大きい。

［Na-Si-O-N］　酸化物ガラスに窒素を加えると，高密度で硬いオキシナイトライドガラスが得られる。N^{3-}イオンはO^{2-}イオンと競合してSi-N結合を形成する。O^{2-}は最大2個，N^{3-}は最大3個のSiと結合するので，窒素を

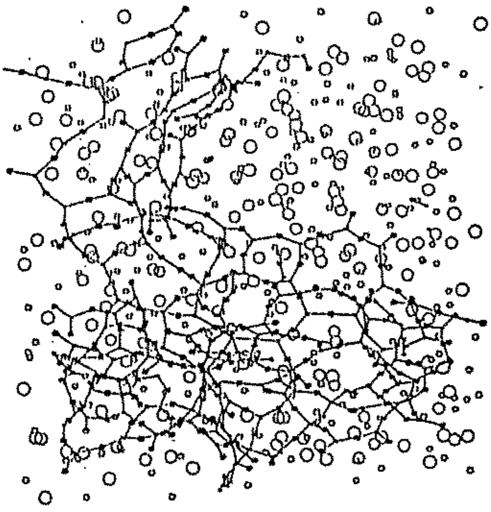

Fig. 4 Instantaneous structure of Na_2O-B_2O_3-NaCl melt at 1500 K, 0.1 MPa with the compositions of $2/3(0.2Na_2O\cdot0.8B_2O_3)$-$1/3NaCl$ and $1/3(0.2Na_2O\cdot0.8B_2O_3)$-$2/3NaCl$. (From Sawaguchi et al., 1992).

添加すると，融体は高密度になり，粘性も高くなると考えられる。Na_2O-SiO_2-Si_3N_4 系融体・ガラスのMD計算（Unuma et al., 1993）では，従来予想されていたN(-Si)$_3$の他に，N^-(-Si)$_2$ やSi-N^{2-} の存在が示唆され，窒化物イオンは2.1～2.4のSiと結合している。これは，^{29}Si MAS NMR測定と一致する．また，Na_2O や Si_3N_4 の組成分率を変化させた場合には，複数の陰イオンの存在のために，複雑な融体・ガラスの組成―構造―物性変化が見られた。

2-3 陽イオン混合

［$Na_2O \cdot 2SiO_2$-$K_2O \cdot 2SiO_2$］ MD計算による混合過剰エンタルピー（Kawamura, 1991）は，実測のものとほぼ同じ負の値が得られた（Fig. 5)。元素毎のエネルギーを調べると，顕著な負の混合エネルギーを示すのは酸素であることが明らかとなった。さらに架橋酸素（Si-O-Si）と非架橋酸素（Si-O^-）に分類すると，架橋酸素が負の混合エネルギーを示すことがわかった。直接ネットワーク修飾陽イオン（Na^+ と K^+）に結合していない架橋酸素がマクロな混合挙動をもっとも強く反映しているのである。これは Na^+ と K^+ の混合により幾何学的に架橋酸素に都合の良い（安定化できる）配置が作られているためと考えている。

2-4 酸性酸化物どうしの混合

［SiO_2-TiO_2 系融体］ ガラスでは，SiO_2 に富んだ組成中のTiは4配位であり，TiO_2 成分の増大により6配位になることが実験的に知られている。また2液相分離の系である。高圧実験により，常圧に比べ，TiO_2 融体への SiO_2 の溶解度の増大が示され，Siが高圧で6配位になり易くなるためと解釈されている。しかし，温度上昇による溶解度の増大にも見える。高圧でTiはより塩基性酸化物であり，溶解度が大きくなるとも考えられる。常圧における TiO_2 融体ではTiが6配位と見なされがちである。しかし，SiO_2 と TiO_2 の融解の潜熱とエントロピーに比較は，TiO_2 が融解で大きな

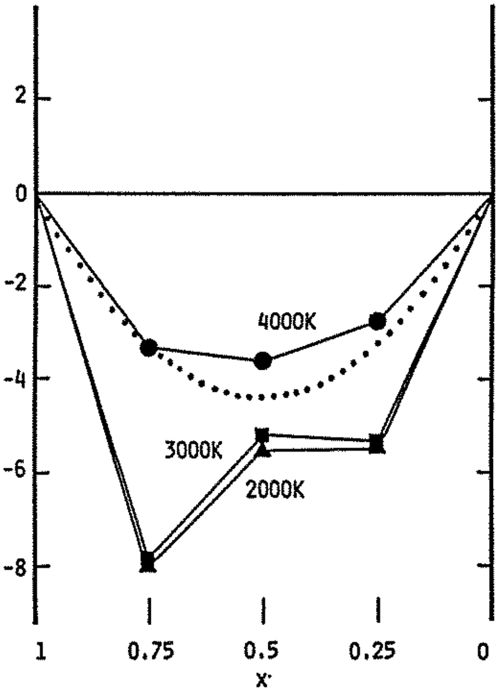

Fig. 5 MD-derived (solid circles and lines) and the experimental at 1373 K (dotted line) enthalpy of mixing of $Na_2O \cdot 2SiO_2$-$K_2O \cdot 2SiO_2$ melt at 0.1 MPa. (From Kawamura, 1991).

構造変化をすることを示している。液体では，5配位の存在も考慮しなければならない。さまざまなデータと観点があり決定的ではない。

MD計算（河村と澤口，1997）では，ΔH_{mix} は x=0.5 において 6 kJ/mol 程度の正の値を示した．また ΔH_{mix} に温度依存性がある。x=0.5 の融体をさらに 2000 K に冷却し，同温度で，乱数を用いてSiとTiを交換して ΔH_{mix} を求めたものが Fig. 6 の 2000 K のデータである。すなわちこのシリーズではネットワークトポロジーはほぼ同一のものに保たれている。この系で過剰モル体積を計算すると負の混合過剰体積となる。4面体連結のSi-O-Si角に比べてTi-O-Ti角は比較的大きく変化している。すなわち中間組成では，Ti-O-Ti角は全体構造に合わせるため無理をさせられていると考えられる。これが正の過剰エンタルピーと負の過剰体

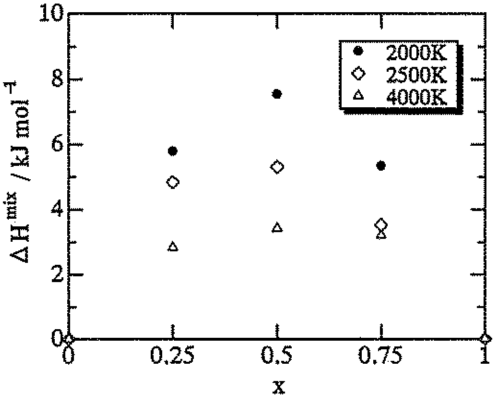

Fig. 6 Enthalpy of mixing of MD-derived (1−x) SiO_2-xTiO_2 melt at 0.1 MPa.

積となっているのであろう。負の混合過剰体積のため，高圧下においてSiO_2-TiO_2融体は混合しやすくなることが期待される。

3. 酸化物融体混合の概観

酸，塩基，両性などの種々の酸化物の組み合わせの混合の系統的理解をするには，ここに示した研究だけでは十分ではないが，現時点でのまとめをおこなうと次のようになる。

		ΔH_{mix}	ΔV_{mix}
酸性—塩基性（中和）	Na_2O-B_2O_3, Na_2O-SiO_2	大きな負	正
陽イオン混合	$Na_2O\cdot 2SiO_2$-$K_2O\cdot 2SiO_2$	小さな負	—
陰イオン混合	Na-B-O-Cl, Na-Si-O-N	大きな正	—
酸性—酸性	SiO_2-TiO_2	正	負

酸性—塩基性混合は中和混合であり常に大きな負のΔH_{mix}を示すであろう。陰イオン混合については，ここでは扱っていない硫酸イオン，リン酸イオンなどとの混合もある。これらはケイ酸塩に比べて重合し難い陰イオンで，異なった挙動を示すことが予想される。

ΔV_{mix}に関しては，系統的な理解は尚早ではある。しかし，ここで扱った系では，混合し易い系（中和混合）ではΔV_{mix}が正で高圧下で混ざり難くなり，混合し難い系（酸性—酸性）では，ΔV_{mix}が負で高圧下で混ざり易くなることが期待される。すなわち高圧下で種々の混合の組み合わせの個性がなくなってゆく方向にあることは興味深い結果である。

4. 融体混合の分子シミュレーション計算の問題点

4-1 原子間相互作用

分子シミュレーションの実行のためのもっとも重要な要件は，原子間相互作用であり，その決定法（経験的，準経験的，半経験的，非経験的），様式（2体中心力，多体力）により取り扱いが異なる。原子間相互作用を第一原理的に導く方法もあるが，ここでは大規模計算の可能な経験ないし準経験的方法についてのみ考える。

電荷移動が明確な場合，固定したパラメータの2体中心力では相互作用の精密な取り扱いは困難あるいは不可能である。また，ケイ素種，酸素種により有効電荷や近接反発半径が異なるであろう。さらに，融体では，化学交換が起こっているので，固定した電荷やその他の定数パラメータではしばしば非常に荒い近似となってしまう。したがって個々の原子（イオン）の局所環境に対応した時間依存の多体相互作用モデルが必要である。これには，たとえば電荷平衡化法（Rappe and Goddard III, 1991），Tersoffポテンシャル（Tersoff, 1989）などの援用が考えられ，今後の進展に期待したい。

4-2 緩和と，ゆらぎと平均値

SiO_2融体のような強い結合のネットワークからなる構造では初期緩和に非常に大きなステップ数の計算を必要とする。また結合の組み替えが起こる時には大きなエネルギーの変動があるので，アンサンブル平均をとるときに注意が必要である。このことを示したものがFig. 7である。この図から，この系では3000 Kで

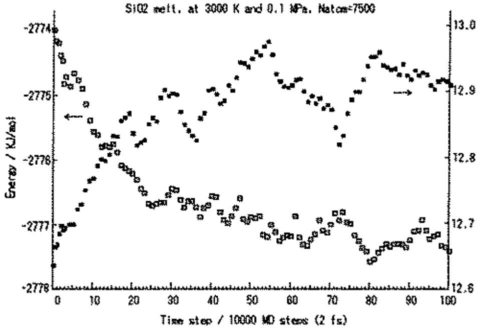

Fig. 7 Initial relaxation and the subsequent behaviours of enthalpy and molar volume of MD-simulated SiO_2 melt (Natom＝7500) at 3000 K.

100万ステップ（2 ns）程度の初期緩和が必要であり，その後のアンサンブル平均のためにやはり同程度のステップ数のMD計算よる平均が必要であることを示している。ただしこの例は特に緩和の遅い系（強い結合の3次元ネットワークのため）であるので，この種の計算（平衡計算）の極限に近いものと考えてよいであろう。またこのような大規模計算は現時点のパーソナルコンピュータでも可能であることを付け加えておく。

5. おわりに

多成分の高温無機融体の分子シミュレーション法による研究の一端を示し，ガラスと融液，金属精錬スラグ，あるいはマグマの研究に極めて密接に関連する問題を論じた。

液体やガラスなどの非晶質物質の精密な理解のために，実験と理論に併せて，分子シミュレーション法を用いることが非常に有効である。種々のアンサンブルを実現する計算アルゴリズム，および種々の物性量の計算手法はほぼ確立されている。単一相だけでなく，液体，固体，気体の共存する系の化学的，動力学的問題へも着実に進展している。

一方，分子シミュレーション法の有効性が原子間相互作用モデルに決定的に依存しており，精密なモデルの構築は容易ではない。酸化物の化学結合様式は複雑で，単純な2体中心力モデルでは限界がある。このことは広く無機凝集体関連化学の基本問題であるが，正面からの総合的・基盤的取り組みはほとんどなされていない。

引用文献

Kawamura, K. (1991) A molecular dynamics simulation of $Na_2O \cdot 2SiO_2$-$K_2O \cdot 2SiO_2$ melts—Effect of a basic cell size—. Molecular Simulation, Vol. 6, 245–255.

河村雄行 (1996) メルトの化学と物性．岩波講座「地球惑星科学5」第3章，91–122.

河村雄行（1996）MXDORTO. JCPE Program #029.

河村雄行，澤口直哉（1997）ケイ酸塩融体混合の分子動力学計算．火山，42巻特別号，S1–S11.

Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K. and Yokokawa, T. (1991) The structural groupe of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. Journal of Non-Crystalline Solids, 127, 53–64.

Navrotsky, A (1986) Thermodynamics of silicate glasses and melts. In "Silicate melts", Short Course Handbook, ed. C. Scarfe, Mineralogical Association of Canada, vol. 12, 130–153.

Rappe, A. K. and Goddard III, W. A (1991) Charge equillibration for molecular dynamics simulations. J. Phys. Chem., 95, 3358–3363.

Sawaguchi, N., Kawamura, K., and Yokokawa, K. (1992) Molecular dynamics simulation of Na_2O-B_2O_3-NaCl melts. Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry, Vol. 18, No. 2, 115–121.

Tersoff, J. (1989) Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. Phys. Rev. B, 39 (8), 5566–5568.

Unuma, H., Kawamura, K., Sawaguchi, N., Maekawa, H. and Yokokawa, T. (1993) A molecular dynamics study on Na-Si-O-N oxynitride glasses. Journal of American Ceramic Society, 76 (5), 1308–1312.

Xu, Q., Kawamura, K. and Yokokawa, T. (1988) Molecular dynamics calculations for boron oxide and sodium borate glasses. Journal of Non-Crystalline Solid, 104, 261–272.