

ガラスの分子動力学法

東京大学生産技術研究所

井上 博之

Molecular Dynamics Calculation for glasses

Hiroyuki Inoue

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

1. はじめに

分子動力学法は、1950年代の後半に生み出され、1970年代にガラス状態に初めて適用された¹⁾。既にそこでは、シリカガラス構造の基本とも言える SiO_4 四面体が計算機上で再現されている。計算機的能力や手法の発展と共に、様々なガラス組成における原子配列の再現やその物性への検討を中心課題として、ガラス材料の分野においても分子動力学法は用いられてきた。すでに、本誌の Vol. 13 No. 1 の「ニューガラスの計算科学的アプローチ」の特集の中に融体のシミュレーションが中心ではあるが、そのガラス状態との対比が紹介されている。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系における酸素 4 配位の BO_4 単位の組成に対する変化・非架橋酸素の生成、 $\text{N}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系における Qn の分布、 $\text{Na}-\text{B}-\text{O}-\text{Cl}$ 系や $\text{Na}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系における分相や構造単位、混合アルカリ効果など、主に 2 成分混合系における原子構造や混合相の安定性について、実際に非常によく再現できることが示されている。さらに、詳細な手法は、参考書籍など²⁾を参照いただくとして、簡単に基本的な手法を説明した後、我

私の研究の一部を紹介したい。

2. 分子動力学法

分子動力学法は、多体系の運動方程式を数値解析的に解き、粒子の軌跡や配置を統計的に処理することにより、その粒子配列による物性値や構造情報を与える計算機シミュレーション手法である。粒子間の相互作用と系の状態（温度や圧力）を設定し、粒子配置を基に運動方程式を逐次解くことにより、粒子の配列や粒子の振動や運動を数値解として得ることができる。扱える粒子の数は、最大で 10^6 個程度で、その時間も 10^{-9} s 程度と限られている。図 1 に示したように、ある時刻 t で粒子 i に働く力 F_i を計算し、その力 F_i と粒子の持つ速度から、 Δt

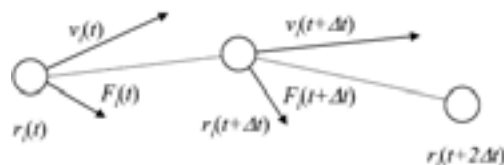


Fig. 1 The trajectories of particle i in the molecular dynamics calculation. r , v and F are the coordinate, velocity and force of particle i , respectively.

秒後の粒子 i の位置座標と運動エネルギーを求める。これを、対象とする全ての粒子に対して行い、座標を更新し、再び新しい配置を用いて、力を計算する。この計算の繰り返しを行うことにより、設定条件下での安定な粒子の配置や、その状態における粒子の移動や振動を知ることができる。用いられる位置座標の更新の方法には、ベルレ法・ギア法がある。融体やガラスなどの場合、扱える粒子数が実在のスケールと比較して、極めて少ないために、結晶のような基本セルと呼ばれる箱の中に原子やイオンを想定した粒子を配置し、基本セルと同じ粒子配置のレプリカを周囲に配置すること（周期的境界条件）により、少ない基本セル内の粒子数でも表面の影響のない状態を作り出すことができる。配列の周期性の影響を小さく押さえるために、基本セルは可能な範囲で大きくし、多くの粒子を配置することが望まれる。薄膜やクラスターなどを対象とする場合には、この周期性を2次元に変更、あるいは、用いないことにより適用することができる。また、ある原子配列を一定に保つような拘束条件を設けることも可能である。

3. ポテンシャル

種々の設定条件の中で、実際の物質の原子配列や物性の再現性を目的とすると、用いるポテンシャルは、最も重要な要素である。代表的な2体ポテンシャルの Born-Mayer-Huggins ポテンシャルは、静電力、電子雲の反発、双極子-双極子相互作用、双極子-四重極子相互作用の項からなる以下の式(1)で表される。

$$\phi(r) = \frac{Z_i Z_j}{r} + A_{ij} b \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (1)$$

ここで、 r は粒子 i と j の間の距離で、 Z は粒子の電荷、 A_{ij} はポーリング因子、 b は斥力の大きさを表すパラメータ、 σ はイオンの大きさ

を表し、 ρ は結合の硬さを表すパラメータである。 C および D はそれぞれ双極子-双極子、双極子-四重極子のパラメータである。各イオンに対して、パラメータセットを決めて、様々な物質に適用できればよいが、実際には、個々の系によって、パラメータを調整する作業や新たなポテンシャル関数の付加が必要である。用いられるパラメータは、動径分布関数のピーク位置を再現するように試行錯誤によって求める方法、結晶構造の原子位置でポテンシャルが極小となるように定める方法、分子軌道法によって得られるクラスターのポテンシャルからパラメータを設定する方法へと進んできた。また、有効電荷、Morse ポテンシャル、3体ポテンシャルなどの導入も行われてきた。さらに、第一原理分子動力学法も用いた計算も報告されているが、現在のところ計算負荷が高いため、2体ポテンシャル、あるいは、2体+3体ポテンシャルを用いて作成した原子配置の緩和等に用いる例が多い。分子軌道法が現在の *ab initio* 法へ進展してきたように、分子動力学法も経験的な手法から、非経験的な手法へと進展し、その精度の向上と対象の拡大を目指して発展してきている。

式(1)に示した2体ポテンシャルはイオンを想定しているために、これらのポテンシャルを用いた計算の対象としてのガラスには、ある程度のイオン結合性が期待できる組成系が適している。その例として、最も多くの報告例のあるケイ酸塩系を考えると、Si-O 結合は共有結合・イオン結合がともに50%程度と見積もられている。1980年代の後半以降に現在でも用いられている SiO_2 を対象としたポテンシャルが報告されている。

1) TTAM³⁾

SiO_4^{4-} イオンの周囲に電荷を中和するために仮想点電荷 e^+ を配置し、*ab initio* Hartree-Fock SCF MO 計算を用いて、3種の変形モードにおけるポテンシャルエネルギーを求めている。このポテンシャルエネルギーから、以下の

式(2)の各パラメータを最小自乗法により最適化し、さらに、得られたパラメータセットに対して、SiO₂ 結晶の再現能力から最終的なパラメータの値を決定している。SiO₂ 結晶構造の他に相転移温度・圧力による格子定数の変化を再現している。

$$\phi(r) = \frac{Z_i Z_j}{r} + A_{ij} b \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (2)$$

2) BKS⁴⁾

先の TTAM と同様に分子軌道計算を基にして、ポテンシャルパラメータを設定している。分子軌道法の計算には、H₄SiO₄ などのクラスターを用いている。最終的には、分子軌道法から求めたパラメータを用いて石英結晶の格子定数と体積弾性率を求めて、パラメータの値を決定している。パラメータの値は先の TTAM に近い値を報告している。また、Si-O 結合だけでなく、Na-O 結合、Al-O 結合、P-O 結合に関しても記載されている。

これらは、イオン結合近似から、Si や O の電荷の値を小さくし、 ρ の値を小さくすることで、共有結合性を取り入れることができることを示している。双方とも結晶を基にしているが、SiO₂ のガラス状態や他の成分を添加したガラス組成に広く用いられている。さらに、Morse 項を加えることで共有結合性を取り入れることも行われている。

3) 3 体ポテンシャル⁵⁾

2 体ポテンシャルに Si-O-Si や O-Si-O の結合角に依存した以下の式(3)のポテンシャルを付加している。Si に用いられていた以下の式(3)で表されるポテンシャル関数を SiO₂ に適用している。

$$V_3 = B_{jik} f(r_{ij}, r_{ik}) p(\theta_{jik}, \bar{\theta}_{jik})$$

$$f(r_{ij}, r_{ik}) = \exp\left(\frac{l}{r_{ij} - r_0} + \frac{l}{r_{ik} - r_0}\right)$$

$$\text{for } r_{ij}, r_{ik} < r_0, 0 \text{ for } r_{ij}, r_{ik} > r_0$$

$$p(\theta_{jik}, \bar{\theta}_{jik}) = (\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2 \quad (3)$$

これは、粒子 j, i, k の作る角度 θ_{jik} に依存した

ポテンシャル関数で、 r_{ij} は粒子 i と j の間の距離、 $\bar{\theta}_{jik}$ は角度の設定値で、ポテンシャルの値は、設定した角度で 0 となり、角度がずれるほど値が大きくなる。 $f(r_{ij}, r_{ik})$ は、結合の打ち切り距離 r_0 に近づくとこのポテンシャルの値を 0 に収束するためのものである。

上記以外にも SiO₂ のガラス状態や結晶質のシミュレーションは、事例が多く、多成分系や計算によって得られる物性や物性発現機構の解析や分光学的スペクトルへと進んできている。

4) 電荷平衡化法⁶⁾

上記の 3 つのポテンシャルのパラメータは周囲の粒子の配置によって変化しない。これに対して、電荷平衡化法では、周囲の原子との間での電子の移動を考えることにより、周囲の環境に応答するポテンシャルとして期待される。また、SiO₂ ガラスへの適用も報告されている⁷⁾。

分子動力学法を用いて、様々な構造解析手法で得られる情報を総合して、3 次元のモデルを得ることができ、それが種々の物性と容易に繋がるようになれば、材料開発・設計の支援ツールのひとつになるであろう。

4. イオン近似ポテンシャルによるガラス形成

分子動力学法による計算は、実在の物質を模倣する (simulate) ことだけが目的であろうか。単純化したポテンシャルを用いた計算の中に、ガラス状態を考える糸口はないのであろうか。単純なイオン近似のポテンシャルを用いても、融体から急冷して、ガラス・非晶質状態が得られる。冷却速度が 10¹⁴ K/s などと極めて速いことと、基本セルが極めて小さいために、臨界核が生成するような大きな揺らぎの起こる確率が極めて小さいために、結晶化が起こらない。実在のガラスとは、大きな隔たりがあるが、ガラス状態における様々な特徴を有しているのではない。極めて初歩的・古典的な内容であるが、ここでは、単一成分の非晶質状態のイオン

の配列を作ってみよう。

具体的には、基本セルの中に陽イオンを 200 個とその陽イオンの電荷に見合うだけの陰イオンを配置する。初期配置には、乱数を用い、初期配置の影響を押さえるために、1 つの条件に対して 10 個の異なる初期配置からの計算を行った。一連の計算の中では、基本セルの体積は一定として、温度だけを制御し、3000 K で 10 ps 保持した後に、293 K まで 10 ps で冷却し、293 K で 5 ps 保持し、最後の座標から、圧力やイオンの配置のデータを得た。基本セルの大きさを変えて、計算することにより、293 K において、0 GPa の圧力を与えるセルサイズとそのときの配置から構造情報を得た。ポテンシャルは先の式(1)の右辺の始めの 2 項のみを用いた。

まず、+4 価の陽イオン C^{4+} と -2 価の陰イオン A^{2-} とする CA_2 の単成分を見てみよう。 $A-A$ のポテンシャルの反発係数などは固定して、 $C-A$ のポテンシャルの反発係数だけ変えることで、陽イオンの大きさを変えた場合のイオン配列とモル体積の変化を求めた。図 2 に CA_2 組成における $C-A$ 結合距離とモル体積の関係と C^{4+} イオンの配位数の関係を示した。陽イオン C^{4+} のイオン半径が小さいときは、ほぼ 4 面体構造をとり、イオン半径が大きくなるにしたがって、モル体積が増加するが、配位数の変化はほとんどない。これが、 $C-A$ の結合距離が 1.85 Å を超えると、モル体積が急激に減少し、配位数が増加する。これより大きい陽イオン C^{4+} では、モル体積と配位数の双方が増加する。これは、 C^{4+} イオンが小さいときに CA_4 の四面体構造が安定であり、 C^{4+} イオンが大きくなると、 CA_4 の四面体構造を保持できなくなり、イオンの配列が大きく変化する。イオン性結晶の場合は、 CA_4 の四面体の次に CA_6 の八面体が安定になるが、この計算では、配位数が 6 配位で一定となる領域はない。次にこれを +3 価、あるいは、+5 価の陽イオンとした場合を図 3 と 4 に示した。+4 価

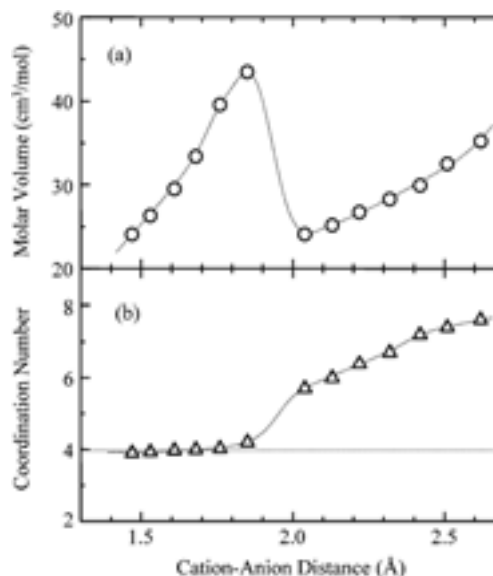


Fig. 2 The molar volume (a) and coordination number around cations (b) of the structural models for $C^{4+}A^{2-}_2$

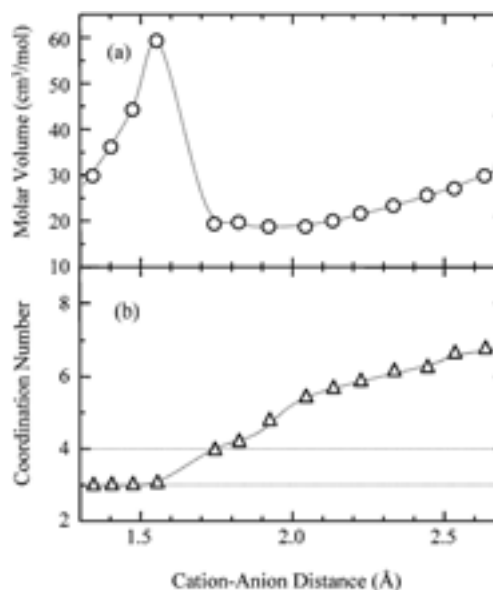


Fig. 3 The molar volume (a) and coordination number around cations (b) of the structural models for $C^{3+}A^{2-}_{3/2}$

の陽イオンの場合と同じように陽イオンの半径が小さい場合には、陽イオンの半径が増加して

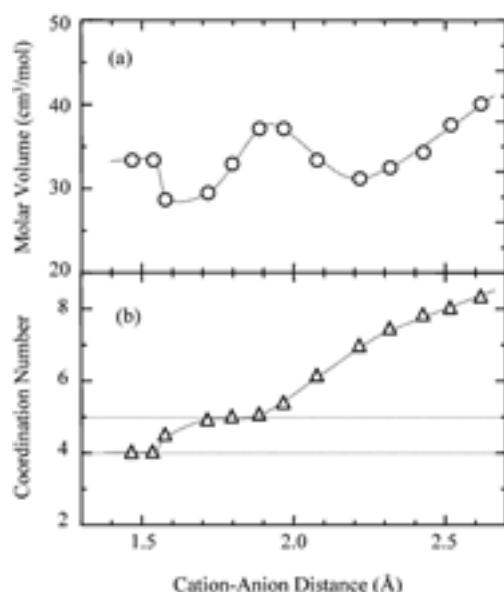


Fig. 4 The molar volume (a) and coordination number around cations (b) of the structural models for $C^{5+}A^{2-}_{5/2}$.

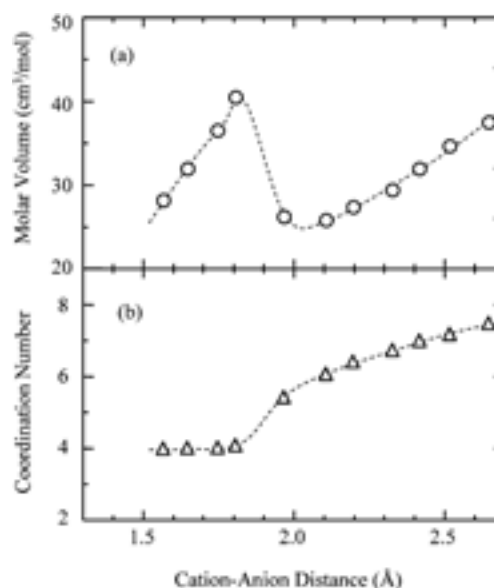


Fig. 5 The molar volume (a) and coordination number around cations (b) of the structural models for $C^{2+}A^{1-}_2$.

も、配位数が一定で、モル体積が増加する領域があること、この配位数を超えるとモル体積と配位数の双方が増加することがわかる。また、+5 価の陽イオンの場合は、4 配位においても安定な領域がある。陽イオン半径が大きい領域では、3 つの系でほぼ同じ陰イオンの密度と増加傾向を示していることがわかる。したがって、モル体積が収縮した後の構造は、充填された陰イオンの間に陽イオンが位置するような、陰イオンの充填による構造と考えられる。

ここまでの結果は、

- (1) 陽イオン半径が小さい場合、陽イオンの陰イオン配位数は小さく、陰イオンの作る配位多面体を構造単位とした構造となる。
- (2) この配位数は、1 つの陰イオンの周りに 2 つの陽イオンが結合していることに相当する。
- (3) 陽イオンの半径が増加すると、あるイオン半径のところで大きくモル体積が収縮し、陰イオンの充填による構造となる。

と考えられる。配位多面体が構造単位となった非晶質の原子配列の(1)や(2)は、まさしく Zachariasen のガラス形成則を示している。さらに、(3)は陰イオン半径を $1.30 \text{ \AA}$ としたとき、イオン結晶の、3・4 配位の臨界半径比（陽イオンと陰イオンの半径の比）を超えると、モル体積の収縮が起きるというように C-A 結合距離で整理できる。

次に、陰イオンの電荷が -1 価の場合をみてよう。陽イオンが +2 価の場合（図 5）は、先の $C^{4+}A^{2-}_2$ の場合のモル体積や配位数とほとんど同じ変化を示している。さらに図 6 と 7 に示すように、陽イオンの電荷を +3 価、+4 価と増やすと、配位数が 6 や 8 で一定となる領域があることがわかる。したがって、陰イオンの価数の違いを超えて、配位多面体を構造単位とする構造と陰イオンの充填による構造とが存在し、先の(2)の陰イオンの周りに 2 つ陽イオンが結合している状態が安定な配位数を示すための重要な要件で、配位数が小さいことは

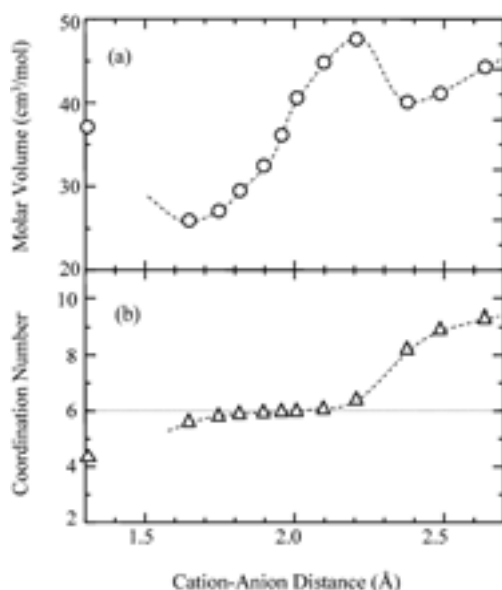


Fig. 6 The molar volume (a) and coordination number around cations (b) of the structural models for $C^{3+}A^{1-}_3$.

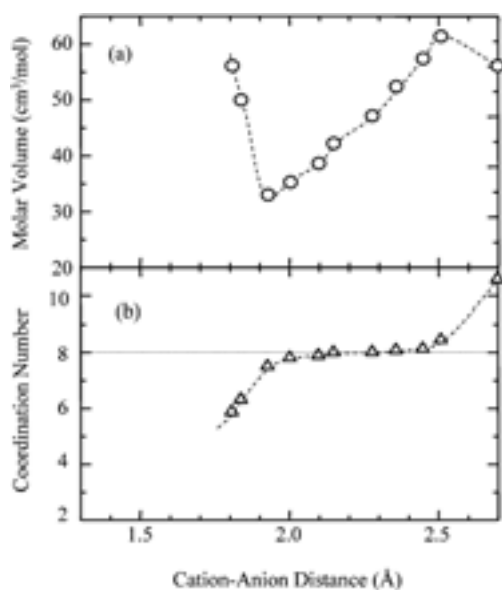


Fig. 7 The molar volume (a) and coordination number around cations (b) of the structural models for $C^{4+}A^{1-}_4$.

+4 価と-2 価, +3 価と-2 価などの組み合わせによるところが大きいことがわかる。ポテ

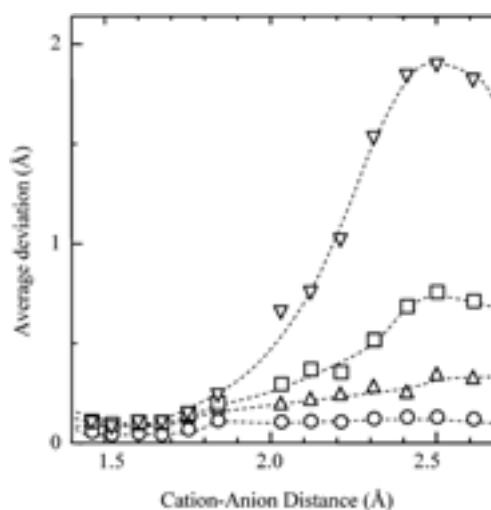


Fig. 8 Average deviation from the coordinates of ions in the structural model for $C^{4+}A^{2-}_2$ after 4000 time steps. The magnitude of the applied electric field were $\bigcirc$: 1, $\triangle$: 3, $\square$: 4 and ∇ : 5 GV/m.

ンシャル関数の性質から、ポテンシャルの極小となる距離を長くすると、深さが浅くなるために、陽イオンと陰イオンの結合が弱くなり配位多面体の安定性が下がることが考えられる。さらに、配位数が増加することにより、陰イオンの周りに3つの陽イオンが配置され、電荷の大きな陽イオン間の反発のために、新たな陽イオンと陰イオンの結合ができることによるポテンシャルの低下が小さくなるために、配位多面体の安定性が低下し、陰イオン間の反発により構造が形成されることが考えられる。

ここまでの結果では、配位多面体を構造単位とする構造が、陰イオンが-2 価としたときに Zachariasen のガラス形成則に対応し、陰イオンを-1 価とすると、配位数が増加する方向に拡張されることを示している。さらに、このイオンの配置に対して、電場を印加して、結合が壊れ、イオンが動き出す電場の値を調べた。図8に+4 価と-2 価の組み合わせにおいて1~5 GV/mの電場を印加して4000 step経過した前後での各イオンの移動距離の平均を示した。結

合距離が 1.85 Å までの配位多面体を構造単位とする構造の方が、陰イオンの充填による構造に比べ、電場に対する耐性が高いことがわかった。

5. おわりに

分子動力学法について、その手法の概要を説明した。詳細は参考書籍を参照されたい。原子間ポテンシャルの精密さが計算の有効性を決定しているとするならば、可能な範囲で精度の高いことが望ましいが、現状では容易なことではない。目的や利用の設定により、様々なレベルの計算の中に見出すものがあるのだと思う。例えば、熔融急冷法では作製困難な組成においても、液相や気相を介して、ガラス・非晶質が作製されている。その原子配列と安定性の関係などの知見は少ない。後半で紹介した内容は、あまりに単純化し過ぎているかもしれないが、これを 2 成分系などに拡張したとき、さらに広いガラス形成や安定化の糸口があるかもしれない。単純化したからこそ見えてくることがないだろうか。そこから、極めて複雑な実在の物質や材料への理解を深めることも視野にいれば、分子動力学法を用いた計算機実験の可能性はさらに広がると思う。

参考文献

- 1) A. Rahman, R. H. Fowler, A. H. Narten, J. Chem. Phys., **57** 3010 (1972); L. V. Woodcock, C. A. Angell, P. Cheeseman, J. Chem. Phys., **65**, 1565 (1976).
- 2) 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, “コンピュータ・シミュレーションにおける物質科学 分子動力学法とモンテカルロ法” 共立出版 (1996); 上田 顯, “分子シミュレーション” 裳華房 (2003); 上田 顯, “コンピュータシミュレーション” 朝倉書店 (1990); 河村雄行, “パソコン分子シミュレーション 分子動力学実験入門” 海文堂 (1990); 岡田 勲, 大澤映二, “分子シミュレーション入門” 海文堂 (1989).
- 3) S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, Y. Matsui, Phys. Rev. Lett., **61**, 869 (1988).
- 4) B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, Phys. Rev. Lett., **64**, 1955 (1990).
- 5) F. H. Stllinger, T. A. Weber, Phys. Rev. B **31** 5262 (1985); B. Feuston, S. H. Garofalini, J. Chem. Phys., **89** 5818 (1988); P. Vashista, R. K. Kalia, J. P. Rino, I. Ebbsjö, Phys. Rev. B **41**, 12197 (1990).
- 6) A. K. Rappe, W. A. Goddard III, J. Chem. Phys., **95**, 3358 (1991).
- 7) E. Demiralp, T. Çağın, W. A. Goddard, Phys. Rev. Lett., **82**, 1708 (1999); C. Wang, N. Kuzuu, Y. Tamai, J. Appl. Phys. **92**, 4408 (2002).