

ガラスと融体の分子動力学計算—その後

東京工業大学 大学院理工学研究科 地球惑星科学専攻

河村 雄行

Molecular Dynamics Simulation of Glasses and Melts – Since

KAWAMURA, Katsuyuki

Department of Earth and Planetary Sciences Faculty of Science and Engineering Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

本誌 1998 年の特集「ニューガラスの計算科学的アプローチ」では、ほう酸塩ガラス、アルカリ混合効果、アルカリけい酸塩ガラスのけい素化学種、酸化物熔融体への陰イオンの溶解、 SiO_2 - TiO_2 融体、シリカ融体などの計算例を挙げ、その時点での可能性や問題点を論じた(河村, 1998)。この 9 年間の差は、実際的な分子シミュレーション手法にはほとんど無いといえる。しかし、コンピュータの能力の増大と、並列計算により、研究室においても飛躍的に大規模な計算が可能となった。このことは量の拡大だけではなく、より精密な計算の実行が可能としている。すなわち、より有効なアンサンブル平均による構造・物性の取得が可能となった。9 年前の計算例はほとんどが独立に扱う原子数が 1000 個程度の系についての数万ステップの計算であったが、現在では 1 万個程度の系の 100 万ステップの計算を普通に行うことができる。

9 年前と変わらない状況としては次のように言える。すなわち、ガラスは「長距離秩序のない固体」であるので、結晶とは異なり、原子座標を知ることはできない。X 線・中性子線散乱, NMR, 赤外・ラマンなどからの構造に関する情報と、分子シミュレーション(分子動力学法とメトロポリス・モンテ・カルロ法)を併せて、構造と物性を理解する必要とする状況は依然として存在している。それをより精密に行うことにより、ガラスの基礎科学が発展し、さらに材料設計につながるであろう。そのためには「定量的な分子シミュレーション」計算を実施しなければならない。

ここでは、いくつかの新たに行った計算を示し、ガラス/熔融体の MD 計算の現状と発展の方向を述べる。

2. 分子動力学法

分子シミュレーションは、多数の原子・分子を扱う多体問題の解法であり、その集団系の構造を発生し、マクロ物性との関係を明らかにするものである。個々の原子・分子の運動を解くものが分子動力学法(MD)であり、乱数によ

り原子・分子配置を発生させるものがメトロポリス・モンテ・カルロ法 (MC) である。いずれも多体力学問題を 1 体問題に帰着させて解くものであるが、前者は動的な性質、拡散、粘性、分子分光などの計算ができることが特徴であり、後者は気相-液相、気相-固相、固相-液相などの平衡状態を実現し、平衡濃度、平衡吸着などの計算が可能である。

MD では、運動方程式を差分方程式にし、微小な時間間隔で原子・分子の運動の軌跡を計算する。その時間間隔は 1 フェムト (10^{-15}) 秒程度でなければならない。したがって、100 万ステップの計算が全部で 1 ナノ秒程度に相当する。これよりゆっくりした現象を取り扱うことは困難ないし不可能である。MD 手法の詳細は河村 (2005) を参照していただきたい。

MD による計算可能な原子数と時間はコンピュータの能力によるが、前に述べたように、現時点での最も速いパソコンを用いるとかなり大規模な計算が可能である。原子数 1 万個は、シリカ系だとおよそ一辺 5 nm 余りの立方体セル (3 次元周期境界条件) を埋める個数である。7 万個で約 10 nm の立方体セルとなる。表面近傍の物性のような場合には同様な原子数で長辺数 10 nm、短辺 3-5 nm 程度の直方体セルを用いることが適切であろう。マルチコアの CPU が入手しやすくなってきているので、1 台のパソコンで 8 cpu 並列計算もすでに可能である。原子の分解能でメソスケールのシミュレーションがすでに可能である。第一原理的 MD とすみわけつつ、電子状態計算からメソスケールまでがカバーできる。

3. 原子間相互作用モデル

材料科学における MD の利用において、現象の本質を理解するための「定性的 MD 計算」から物性値を予測するための「定量的 MD 計算」への展開が望まれている。そのための最も重要な要件が原子・分子間相互作用モデルの有効性である。

完全イオン結合近似 (静電気力、近接反発相互作用、および分子間力項からなる) から始まって、より実効的な原子・分子間相互作用モデルが開発されてきた。部分電荷と Morse 項や 3 体項のような共有結合項を含むモデルが 1 つの合理的モデルであると考えられる (河村, 2006)。パラメータ数は少なくはなく、それらの値を経験的 (実験データを再現するように試行錯誤的に決める) に決定することは容易ではなくなった。実験による有効な観測データが十分に多くはないことも一因である。

一方で、電子状態計算が比較的手軽に実施できるようになった。分子・クラスターや結晶の構造を細かく変形させて、エネルギー面を求めてやれば、「観測データ」の量を飛躍的に増大させることができる。構造の変形のモードは数多く考えられる。また以前とは異なり、大きなクラスターも定量的に計算可能となっているので、中距離の相互作用の情報も取り込めるようになった。このような手法を「準経験的」と呼ぶ。すなわち第一原理電子状態計算によるエネルギー面を再現するように原子間相互作用モデル関数のパラメータを最適化し、それを用いて分子シミュレーションを行うことである。クラスター形状とその変形様式、基底関数と電子状態計算手法、パラメータの非線形最適化の問題などに注意する必要があるが、比較的非経験的に有効モデルを求めることが可能である。

このようなモデルは、しかしながら、広い範囲の組成、温度、圧力などに対して有効であるように作成することは困難で、むしろ不可能であると言える。

表面や欠陥近傍を含めてより広範囲の状況に対応できるモデルとして、近接環境 (組成と原子配置) に応じてイオン電荷が変化するモデルが考えられる。各原子における電子、系の化学ポテンシャルが等しくなるように個々のイオン電荷を決めることができる。電荷平衡化法では、そのプロセスは固有値問題となり、原子数の 3 乗に比例する計算が必要である。原子数

の増大とともに計算負荷が増大し、MDの計算負荷より大きくなってしまいます。電荷変動MD法 (Rick et al., 1994) では、拡張系の定温、定圧MD法と同様に、個々の原子の電荷の変動を仮想的な運動方程式を解くことにより決定することができる。

無機化合物はイオン、共有、分子間の結合性の混合物である。これらの化学結合様式の多様性を取り込んだ、より汎用的なモデルの開発はまだこれからであり、急務である。

4. 酸化物ガラスのMD

4-1. ガラスの形成

ガラス構造の作成は、同組成の結晶を融解するか、乱数により発生した原子配置から初期緩和を行うことにより行われる。この構造緩和は十分な高温で行われる。シリカの粒子数の異なる2つの系について、乱数構造から3000 K, 1気圧の(NPT) MD計算で行った初期緩和の様子を図1に示す。初期緩和には1800原子系と15000原子系のそれぞれで100 psあるいは

300 ps (10万, 30万ステップ) 程度のMD計算が必要であることが見れる。大きな系はより長い初期緩和が必要であることもわかる。この後のほぼ定常状態になった後のアンサンブル平均の内部エネルギーと密度をいくつかのサイズの系について示す。

Natom	Int.E/kj/mol	d/g/cm ³
1800	-2837.8746	2.47888
3750	-2839.4679	2.52071
7500	-2841.4127	2.52159
15000	-2839.8935	2.50269
30000	-2838.9430	2.44452
60000	-2838.8173	2.46534

値はばらついており、粒子数による系統性は見られない。強い結合のネットワーク構造であるためにそれぞれローカルミニマムに落ち着いてしまったものと考えられる。グローバルな平衡状態への構造緩和の困難性は冷却過程においてより重大である。MDにおける冷却速度は実験に比べて非常に速い。時間間隔1 fsで、1ステップ当たり-0.001 Kで冷却して1000 K冷却するために100万ステップが必要である。こ

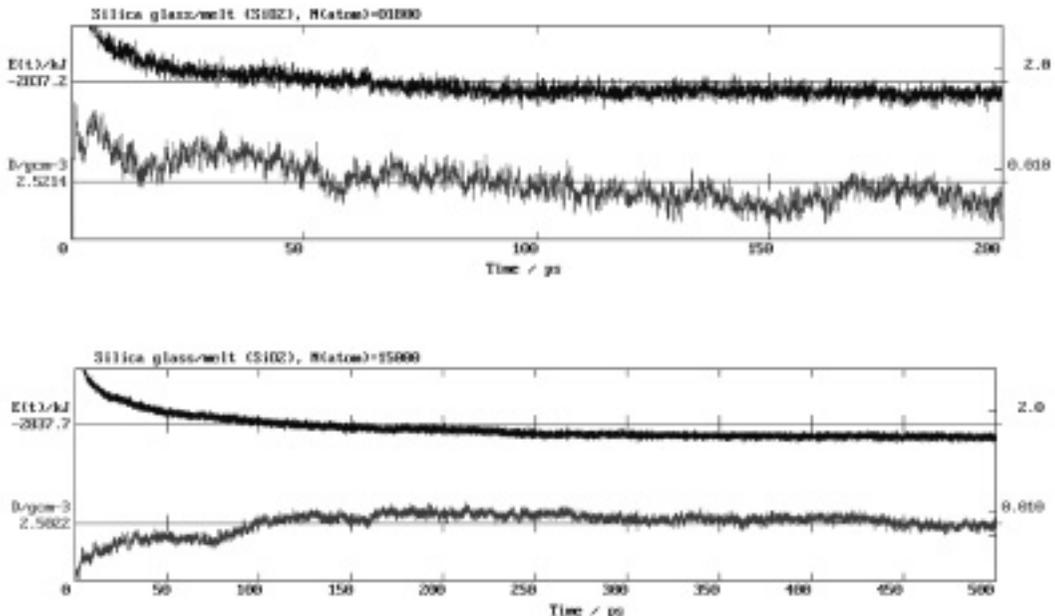


図1 Natom=1800 (上) と Natom=15000 (下) のシリカガラス/溶融体系について、乱数構造からの、3000 K, 1気圧における初期緩和における内部エネルギーと密度の時間変化。

のときの冷却速度は 10^{12} K/s である。現時点では 10^{10} K/s 程度の冷却速度が MD における「徐冷」の限界である。結晶→液体→過冷却液体→ガラスの構造変化やガラス転移についての MD

計算による理解には注意が必要である。

4-2. ガラス/融体の構造解析

ガラス/融体の構造の解析, 原子座標を用い

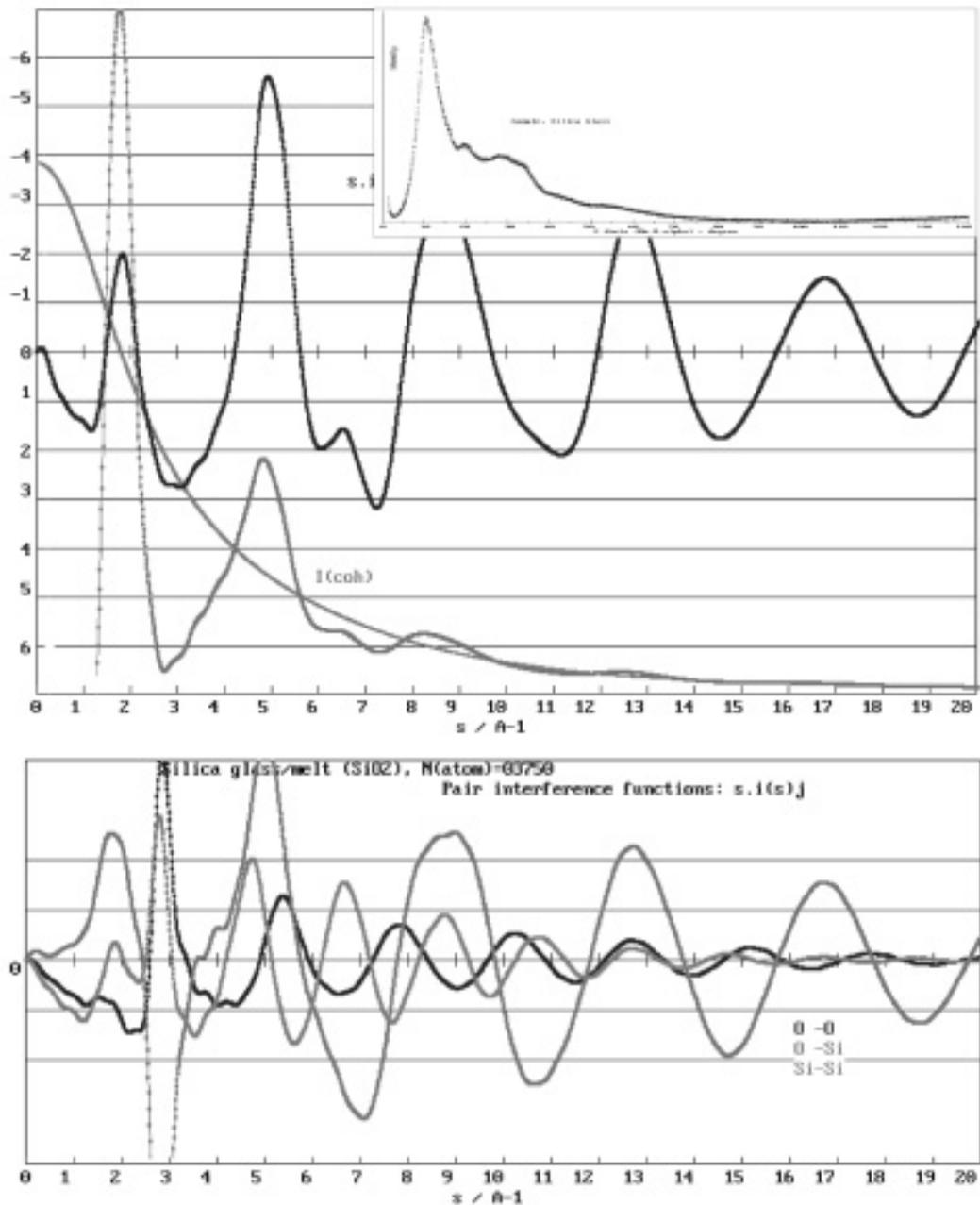


図2 分子動力学法計算による, シリカ溶融体 ($N(\text{atom})=3750$), 2000 K, 1 気圧の X 線散乱パターン。上図は X 線散乱強度と全干渉関数 (挿入図は実測のガラスの散乱強度パターン), 下図は 3 種の部分干渉関数 (O-O, O-Si, および Si-Si)。O-Si 振動が最も大きい。

て実空間での解析がさまざまに可能である。ケイ酸塩やホウ酸塩などの小さな多価の陽イオン（ネットワーク構成陽イオン）を含む場合は、組成により 3 ないし 4 配位構造の 3 次元ネットワークから独立配位多面体構造まで構成される。この配位多面体が隣と酸素原子を共有する数で Q_n 種 ($n = 0 \sim 4$; Si の場合) を定義し、解析する。アルミノケイ酸塩のように 2 種のネットワーク構成陽イオンがある場合にはさらに複雑な化学種の解析ができる。このような化学種の統計は NMR 測定結果と比較することができる。アルカリ金属イオンやアルカリ土類イオンは、ネットワーク修飾陽イオンであり、その近接環境を調べることも有効である。系全体の平均構造を記載するためには、2 体相関関数や動径分布関数を計算する。

実験と比較するためには、X 線（と中性子線）

散乱強度パターンを計算することができる。実験では、強度データを補正した後、フーリエ変換して実空間の情報（原子間距離と配位数）を得るが、用いている特性 X 線の種類などにより、積分の打ち切り誤差が生ずる（後述）。MD 計算では、実空間の大きさ、すなわち実空間の打ち切り距離を適切に選ぶことができ、それから逆空間情報の変換できる。図 2 にシリカ融体（2000 K, 1 気圧）の解析結果を示す。2 体相関関数をフーリエ変換して得られた 2 体干渉関数 ($s_i(s)$) と散乱強度パターン ($I(\text{coh})$) を図上側に示す。実験では観測不可能ないし困難である部分 2 体干渉関数を図下に示す。強度パターンの $s = 3$ 付近がくぼんでいるのは、O-Si 部分干渉関数に鋭く大きな負のピークがあるためだということがわかる。

実験における逆（波数）空間の打ち切りの影

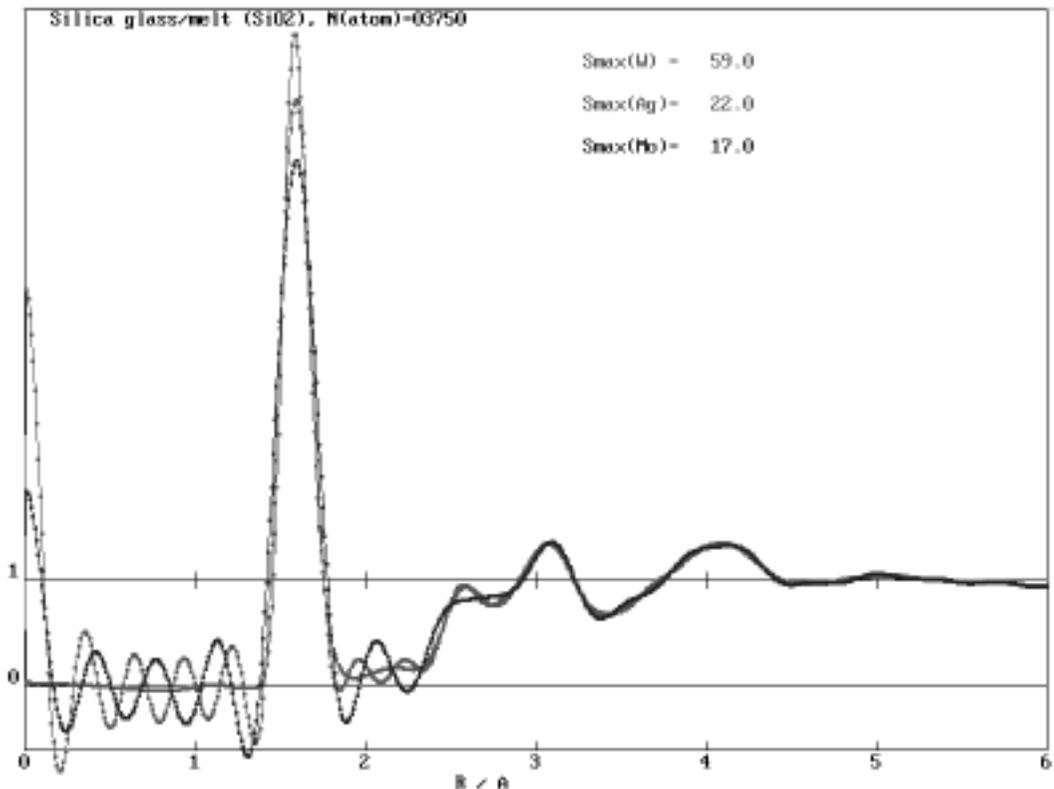


図 3 干渉関数をフーリエ変換した電子相関関数。逆（波数）空間での打ち切り距離を 59 \AA^{-1} (W の特性 X 線に相当), 22 \AA^{-1} (同 Ag), および 17 \AA^{-1} (同 Mo) としたものの。

響を見るために、図 2 の 2 体干渉関数を用いて、いくつかの打ち切り距離でフーリエ変換して、2 体分布関数を求めた (図 3)。よく用い

られる Mo の特性 X 線では $r = 2 \text{ \AA}$ あまりのところに偽のピークが現れ、 $r = 2.6 \text{ \AA}$ のピークも変形している。

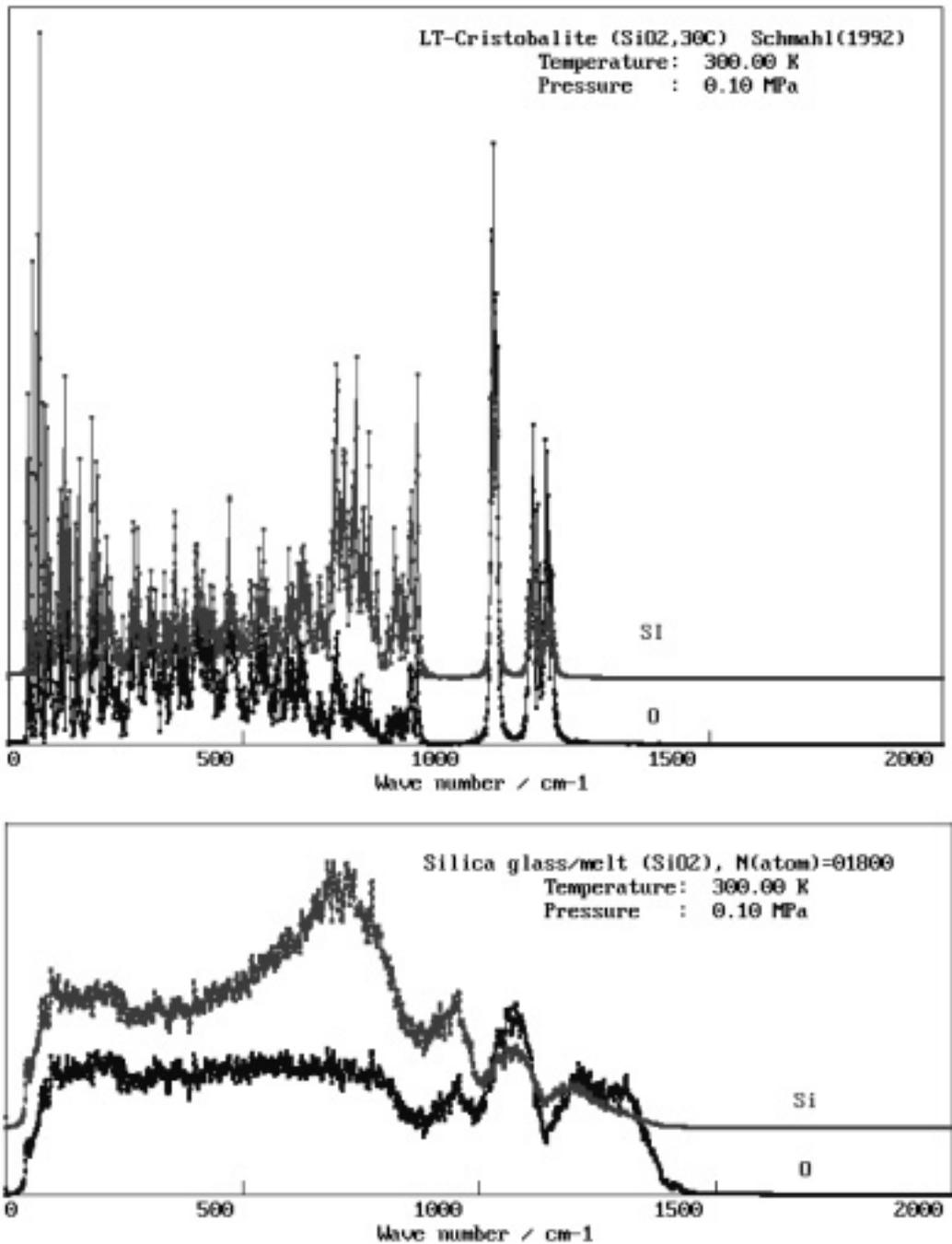


図 4 原子速度自己相関関数のフーリエ変換による、クリストバライト (300 K, 上) とシリカガラス (300 K, 下) の原子振動スペクトル。

赤外吸収分光・ラマン散乱分光，中性子非弾性散乱なども構造の情報を与える。MD 計算では，原子の速度自己相関関数から振動スペクトルが計算でき，中性子非弾性散乱実験と直接に比較できる。MD の振動スペクトルには倍音や結合音が含まれないため，赤外吸収スペクトルとラマン散乱スペクトルのバンド帰属のためにも MD 計算の振動スペクトルと比較することが効果的にできる。図 4 に低温クリスタライトとシリカガラスの振動スペクトルを示す。

4-3. ガラスの物性解析

ガラス物性解析としては，密度，状態方程式，比熱，弾性，粘性などがある。ここでは， $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のガラス／融体 ($N_{\text{atom}}=3600$) について，エンタルピーと密度の温度に対する変化を見てみよう (図 5)。 Na_2O 成分の増加

にしたがって，エンタルピーと密度の両方に温度に対する変化の折れ曲がりが見られる。自己拡散係数 (図 6) は，Na については高温での直線性と低温での折れ曲がりがよく現れている。ネットワーク形成元素である Si と O については，拡散係数が小さいことと，アンサンブル平均が十分でないことにより，とくに低温において乱れている。より大きな系での長時間の計算が必要であろう。ここでは時間刻み 2 fs で 50 万ステップ程度までの計算により算出した。

シリカガラスの熱挙動の詳細な解析は Yamahara 他 (2001) によるものがある。負の熱膨張，密度極大 (融体) が再現されており，構造に基づいた解析が行われている。ただし，これらの温度が実際よりかなり高く現れており，原子間相互作用モデルを含めて，今後の検

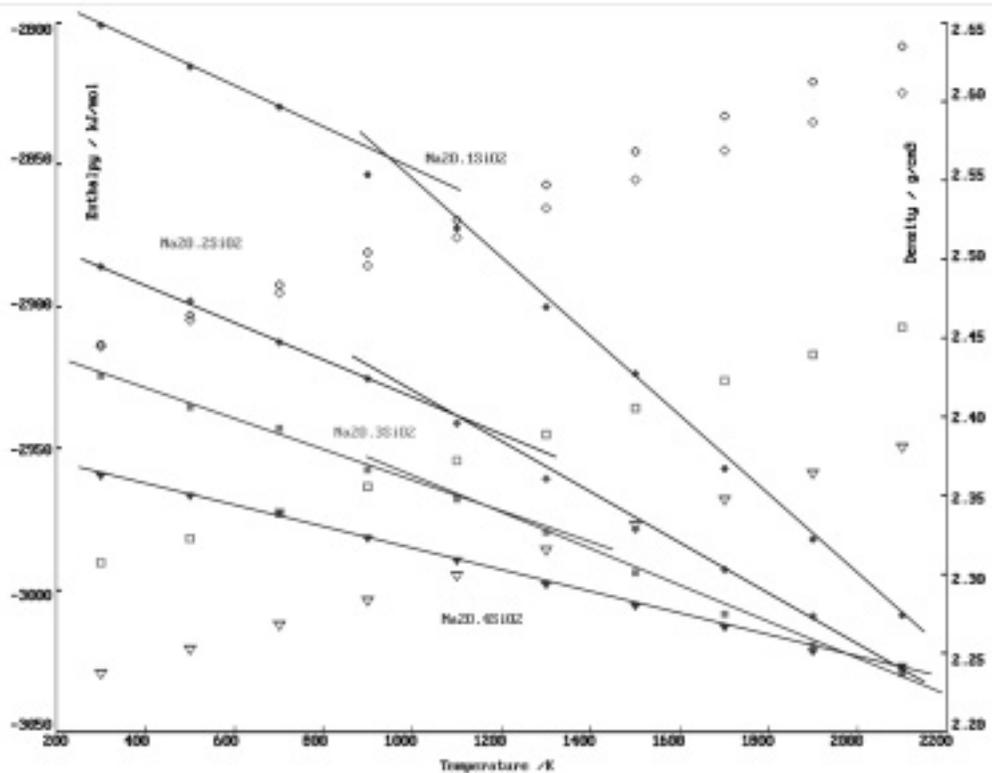


図5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系溶融体／ガラスのエンタルピーと密度の温度変化。密度の温度に対する変化の折れ曲がりを示すために線を引いてある。

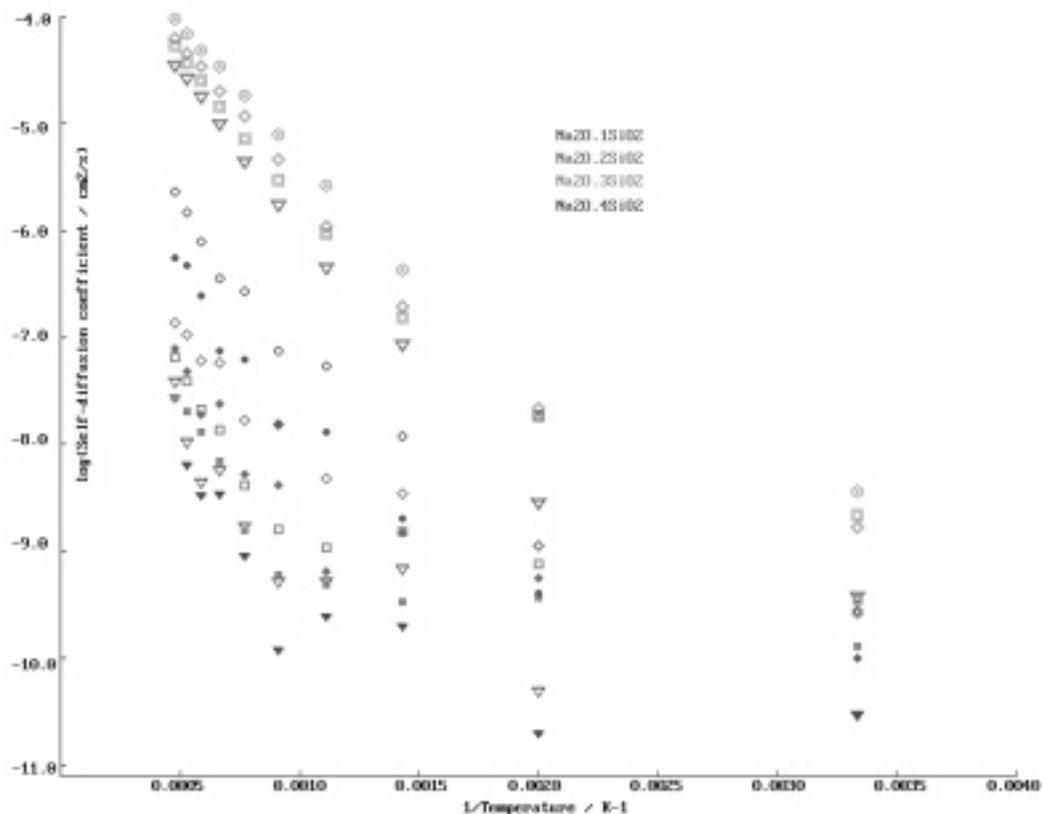


図6 Na₂O-SiO₂系の各元素の自己拡散係数の温度変化。○ Na₂O.SiO₂, ◇ Na₂O. 2 SiO₂, □ Na₂O. 3 SiO₂, および▽ Na₂O. 4 SiO₂。2 重記号は Na, 白抜き記号は O, 塗りつぶし記号は Si を表す。

討が必要である。

5. より複雑な問題へ

これまで挙げた計算例はガラス科学における古典, 単純理想系に類するものであろう。ガラスとその熔融体に関しては,

- ・ ガラス化領域, 結晶化と結晶化ガラス
- ・ 表面・界面と濡れ性
- ・ 多成分系ガラス
- ・ 泡の生成と抑制
- ・ 分相ガラス

など, それぞれに原子・分子レベルでの解明が待たれる問題があるものと考えられる。表面に関しての試みの例を示そう。ガラスではないが, メソポーラスシリカはアモルファス物質である。Si と O のみで構成したものと, 非架橋

酸素の全てを OH 基に変えたものを作成して, 水による濡れ性を調べた (図 7)。小さな水滴 (それぞれ 80 H₂O 分子) であるが, 濡れ性は OH 基の表面において良好であることがわかる。これは OH 基の双極子と H₂O のそれとの相互作用によるものと考えられる。

材料のガラスとは少し異なるが, 高レベル放射性廃棄物の固化体ガラスの原子・分子レベルでの安定性の検討は重要な課題である。多成分のホウケイ酸塩ガラスが考えられており, キヤニスター (金属) との濡れ性, 冷却時の亀裂発生, 経年変化と結晶化, アルカリ環境と地下水による溶出・分解など, 多くの検討課題があるものと思われ, 分子シミュレーションや第一原理電子状態計算などを駆使して取りかかる必要がある。

6. おわりに

より実効的な分子シミュレーションの実施のために、依然として、実効的な原子・分子間相互作用モデルの開発が不可欠である。結合様式

の多様性とそれらの混合、および多体的な相互作用は、無機化合物について本質的であり、それらを合理的に取り入れたモデルの開発を行わなければならない。

そのうえで、構造と物性等のマクロ挙動との

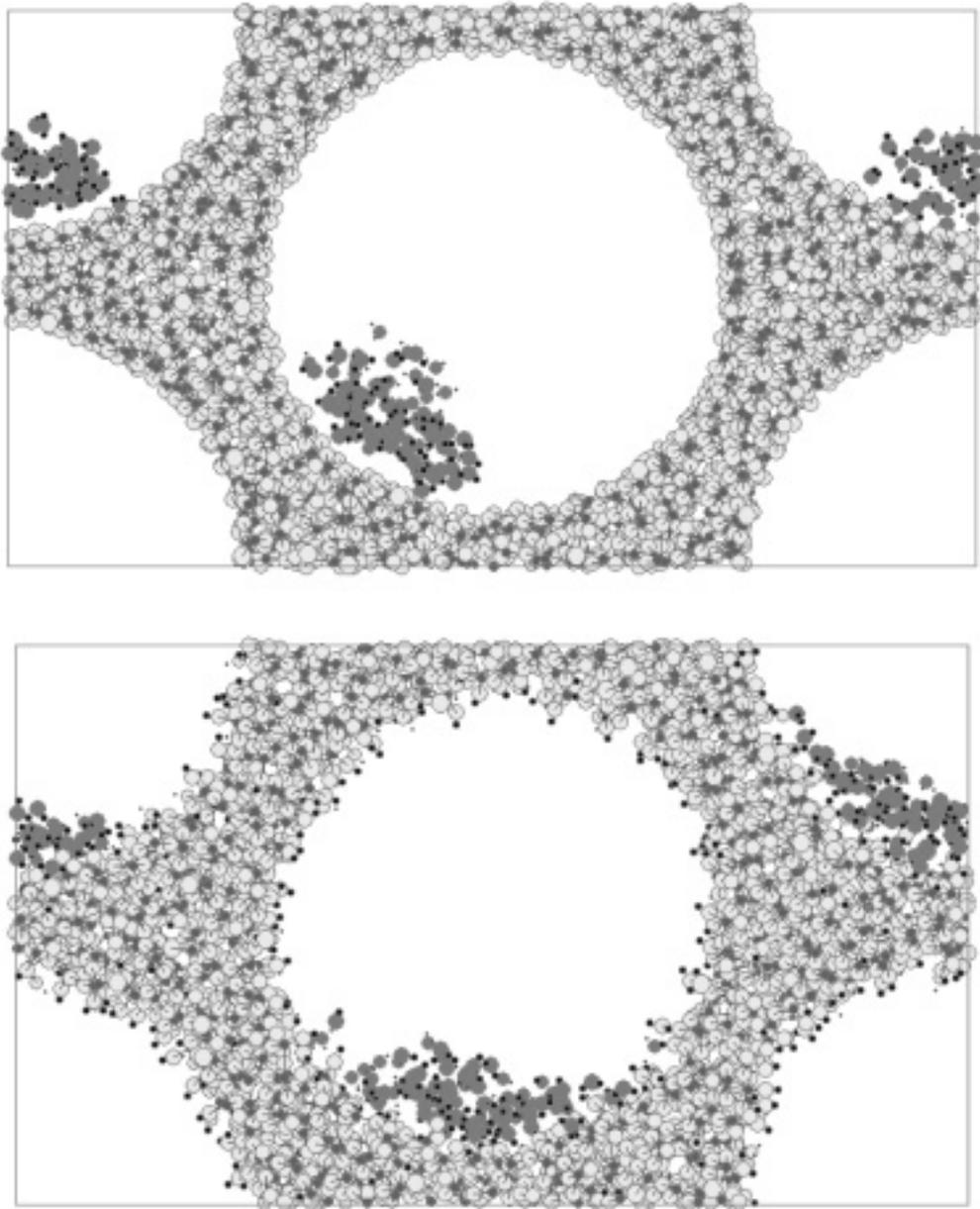


図7 メソポーラスシリカにおける、表面修飾 OH 基の有無による水の濡れ性の比較。小さな黒丸は水素原子である。

関係を精密に理解するために、より大規模な計算を行ってゆく必要がある。計算道具としてはマルチコア CPU が普及し始めているので、並列計算により比較的少ないコストで一層の大規模計算が可能となり、メソスケール領域に入っていくことは容易に展望できる。問題としては、5. で示したような複雑な課題に対して、分子シミュレーション法としてのアプローチ手法を開拓してゆくことである。

一方で、分子シミュレーションには限界があることも十分に理解しなければならない。問題に応じて、第一原理電子状態計算やマクロ力学解析（市川と河村，2006）などと連携する必要がある。

参考文献

- 河村雄行 (1998)
ガラスと融体の分子動力学法
NEW GLASS Vol.13, 8-13
- ナノマテリアル工学大系第 1 巻ニューセラミックス・ガラス (平尾一之監修)
第 5 章ナノ構造デザイン 第 2 節理論, 計算の原理
[2] 分子動力学計算 (河村雄行) 625-633, (2005)
フジ・テクノシステム
- 河村雄行 (2006)
H₂O の全自由度分子モデルと、水・氷等の分子シミュレーション
低温科学, 北海道大学低温科学研究所, 64, 3-11
- Rick, S. W., Stuart, S. J., and Berne, B. J. (1994)
Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water.
J. Chem. Phys., 101(7), 6141-6156
- YAMAHARA, K., OKAZAKI, K., and KAWAMURA, K (2001)
Molecular dynamics study of the thermal behavior of silica glass/melt and cristobalite
J. Non-Cryst. Solid, 291, 32-42.
- 市川康明, 河村雄行 (2006)
ナノ・マイクロ・マクロを結ぶシミュレーション: 分子動力学法と均質化解析
アンサンブル, 分子シミュレーション研究会, 8(4), 26-34.