



分子動力学法を用いた水/ $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x=0\sim 0.5$) ガラス界面の構造解析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本コンピュータ化学会 公開日: 2020-06-22 キーワード (Ja): キーワード (En): Molecular dynamics, Sodium silicate glasses, Water, Glass structure, Interface structure 作成者: 星野, 圭祐, 澤口, 直哉 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010199

分子動力学法を用いた水/ $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x=0\sim0.5$) ガラス界面の構造解析

星野 圭祐^{*a}, 澤口 直哉^{a, b}

^a室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 北海道室蘭市水元町27番1号

^b室蘭工業大学 希土類材料研究センター, 〒050-8585 北海道室蘭市水元町27番1号

*e-mail: 18042073@mmm.muroran-it.ac.jp

(Received: December 17, 2019; Accepted for publication: December 23, 2019; Online publication: March 27, 2020)

Weathering of glass is a problem because it degrades the optical performance of the glass. The weathering occurs when the glass has been contacted with water in the long-term. In this work, a water/glass interface model was prepared and molecular dynamics simulation was performed to investigate the structure and properties near the water/glass interface. The broken surface of the glass network at near the interface was confirmed by the distribution change of the Q^n species, and it suggests that the sodium ions are trapped by the destabilized glass surface structure.

Keywords : Molecular dynamics, Sodium silicate glasses, Water, Glass structure, Interface structure

1 目的

酸化物ガラスの表面に水が長期間接触すると表面が変質し'ヤケ'が生じる [1]. 'ヤケ'はガラスの光学的性能, 表面機能を劣化させガラス製品の寿命を縮めるため問題とされている. 'ヤケ'のメカニズムはガラスの成分のうち修飾陽イオンであるナトリウムイオンやカルシウムイオンが表面へ移動し, それと平行して水の解離により生じたイオンがイオン交換によりガラス内へ侵入することで生じると考えられている [2]. 水/ガラス界面で生成された修飾陽イオンの水酸化物と大気中の二酸化炭素が反応するとガラス表面を白くする'白ヤケ'が生じ, ガラス内のイオンが水中に流れ出た場合はガラス表面と内部での屈折率の違いにより'青ヤケ'が生じると考えられている. 同様のイオンの浸出は高レベル放射性廃棄物を封入した固化体ガラスと水が接触した場合にも懸念されている [3]. 以上より, 水がガラスに及ぼす影響とイオンの浸出のプロセスについて明確な知見を得ることは重要だと考えられる. 本研究では, $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラスを対象とし, 分子動力学(MD)法を用いて水/ガラス界面モデルの作成と界面近傍の構造解析を試みた.

2 方法

本研究では, (1), (2)式に示す Sakuma ら [4]の原子間相互作用を用いた.

2体間相互作用:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp\left(-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2\right) \quad (1)$$

3体間相互作用:

$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ij}, r_{jk}) = -f \left\{ \cos\left[2(\theta_{ijk} - \theta_0)\right] - 1 \right\} (k_1 k_2)^{1/2}, \quad (2)$$

$$k_1 = \frac{1}{\exp\left[g_r(r_{ij} - r_m)\right] + 1},$$

$$k_2 = \frac{1}{\exp\left[g_r(r_{jk} - r_m)\right] + 1}$$

ここで, r_{ij} はイオン*i, j*間の距離, z_i はイオン*i*の点電荷, e は素電荷, f_0 は定数($48.816 \text{ kJ nm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), a_i と b_i はBorn-Mayer型斥力項の変数, c_i はvan der Waals力項の変

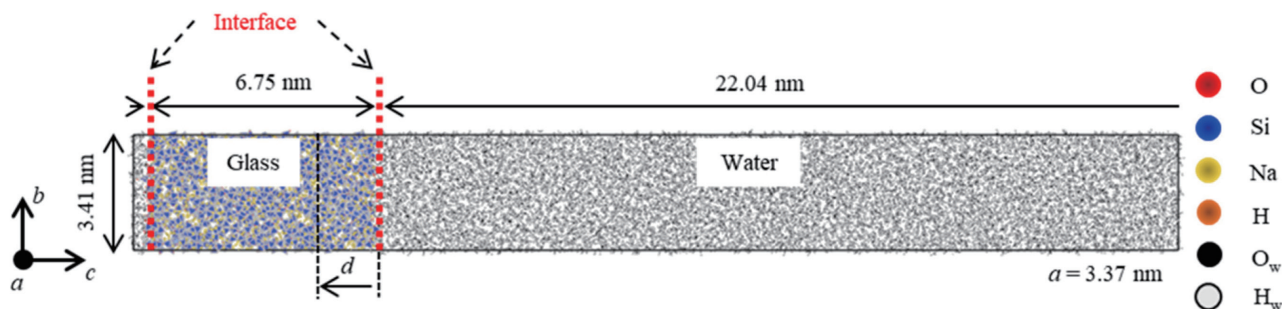


Figure 1 Initial structure of water/glass interface model ($x = 0.4$).

数, D_{1ij} , D_{2ij} , D_{3ij} , β_{1ij} , β_{2ij} , β_{3ij} , r_{3ij} は共有結合力項の変数である. θ_{ijk} は原子 i - j - k 間の角度, θ_0 , g_r , r_m は3体間力項の変数である. $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラスには, Yamamoto ら [5] の設定した値を用い, 水には, Kawamura [6] の設定した値を用いた. ソフトウェアはMXDORTO [7]を用いた.

ガラス層は次のように作成した. 3000 Kにおいて初期密度 $1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ となるように組成 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0\sim 0.5$) を各イオン (2475 粒子) をランダムに配置した. 3次元周期境界条件を適用し, 冷却速度 5.0 K / ps で 300 K まで降温, 緩和するプロセスを設定温度を 300 K ずつ下げて繰り返した. 得られた構造を c 軸方向に2倍しバルクガラスモデルとした. ガラス表面モデルは, バルクガラスモデルを切断し c 軸方向に 0.5 nm の真空領域を追加して得た. その際, 切断に伴い生じた1~2配位のケイ素と単体の酸素を除去した後に, 3配位ケイ素に対して四面体構造を形成する位置に酸素を付加した. その後, c 軸方向から表面深さ 0.7 nm までに存在する非架橋酸素に水素を付加した. 水モデルはガラス表面モデルの a , b 軸方向のセル長さに合わせ, 密度 $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ となるように水 9000 分子に相当する酸素と水素をランダムに配置し 300 K で緩和計算を行った. 水層内の化学種は $\text{O}^{2-}:\text{OH}^-:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3^+\text{O} = 0.50:20.7:65.0:13.8$ の比率となった. ガラス表面モデルの c 軸方向からこの水モデルを接合し, ガラス中のナトリウムイオンの位置を固定した状態で NPT アンサンブル下で圧力は 0.1 MPa, 温度は 300 K で一定とし刻み時間は 0.4 fs で緩和計算を行い, 水/ガラス界面モデルの初期構造を得た. 水/ガラス界面モデルの総粒子数は 31834 ~ 32122 となった. ナトリウムイオンの固定を解除しもう一度, 緩和計算を 80 ps まで行った. その後, 解析用の MD 計算を 84 ps まで行った. Figure 1 に水/ガラス界面モデルの構造を示す.

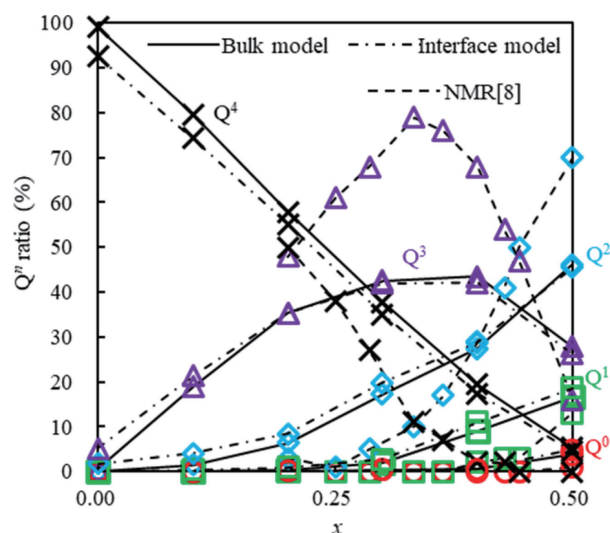


Figure 2 Q^n ratio in bulk glass model (solid lines), interface model (dashed-dotted lines) and NMR experimental data (broken lines) at 300 K.

3 結果と考察

Figure 2 にバルクガラスモデルと水/ガラス界面モデルについて架橋酸素の数 n ($n = 0 \sim 4$) で分類した SiO_4 四面体ユニットの存在比 Q^n を示す. バルクガラスモデルについては, NMR の Q^n の増減傾向 [8] を再現した. 界面モデルではバルクモデルに比べて, $x = 0.0 \sim 0.2$ では Q^4 は減少し, $Q^3 \sim Q^2$ が増加, $x = 0.3 \sim 0.4$ では, $Q^4 \sim Q^3$ は減少し, $Q^2 \sim Q^1$ が増加, $x = 0.5$ では, $Q^4 \sim Q^2$ は減少し, $Q^1 \sim Q^0$ が増加した.

Figure 3 に水/ガラス界面モデルの界面に平行して c 軸方向に 0.25 nm 幅の層に区切り求めたガラス内の $Q^n(d)$ の空間分布を示した. ここで $Q^n(d)$ は各層に存在する SiO_4 四面体ユニットの分率で, d はガラス層界面からの距離であり,

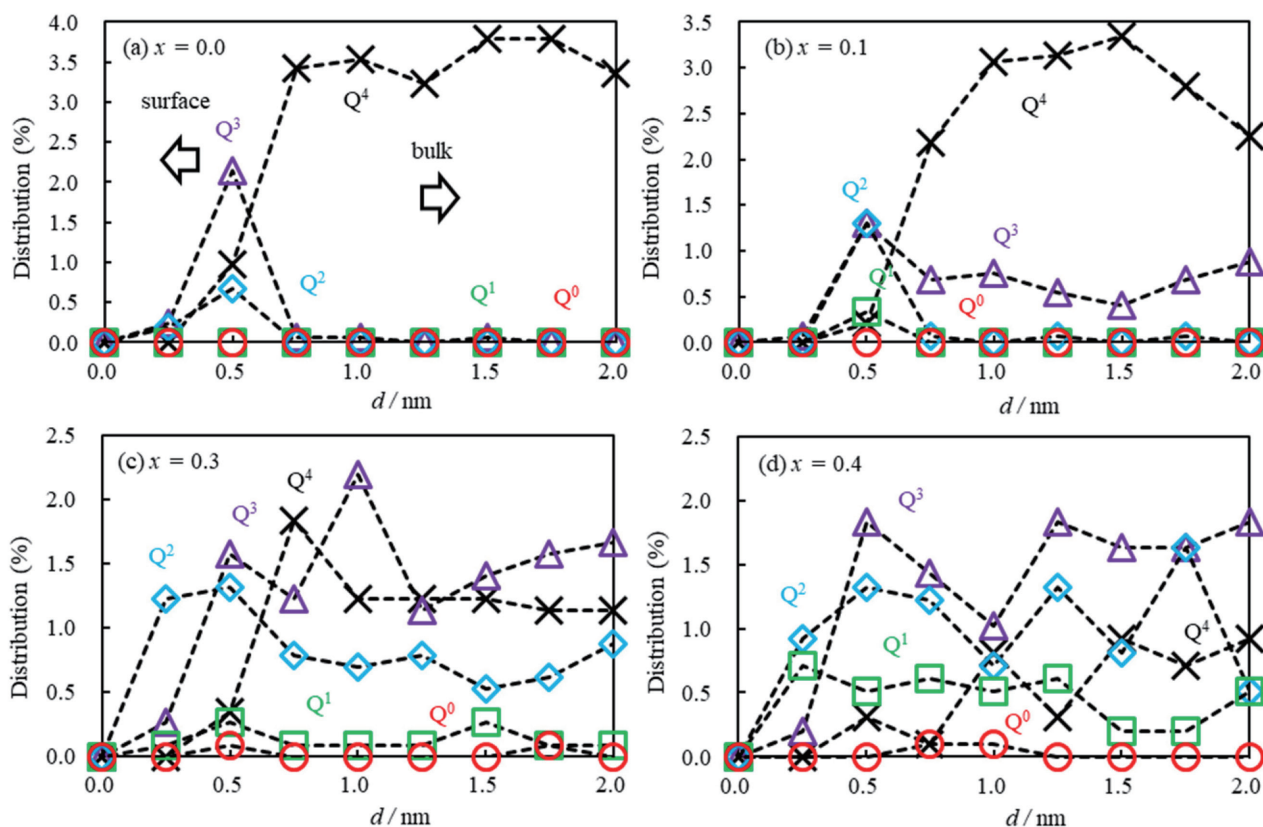


Figure 3 Spatial distribution of $Q^n(d)$ species at 300 K, at 84 ps : $x = 0.0$ (a), $x = 0.1$ (b), $x = 0.3$ (c), $x = 0.4$ (d).

$$\sum_{d=0}^{\text{Glass thickness}} \sum_{n=0}^4 Q^n(d) = 100 \quad (3)$$

で定義した。

Figure 3(a)では、ガラス内部から界面に近づくにつれ、 Q^4 が Q^3 、 Q^2 に変化している。 $d = 0.50$ nmで急激な変化がみられる。これらは、ガラスの表面を作成することにより生じた構造であり、Fig.3(b~d)にも同様の構造変化が確認できる。 Q^3 、 Q^2 が多いことは、界面に近づくほどガラスの網目構造が切断され不安定化していることを示唆している。一方、バルクガラスにおいては Q^3 、 Q^2 は周辺のナトリウムイオンによって安定化していると考えられる。従って水/ガラス界面近傍で網目構造が途切れた不安定な構造も陽イオンにより安定化するとガラス内部から浸出しようとするナトリウムイオンを拘束されることが考えられる。

Figure 4に各組成のモデルで、ガラス内部に侵入した水分子の数を界面の面積当たりの値で示した。 $x = 0.0$ では、非架橋酸素の数が少ないため極性分子である水分子は浸入しにくいことが考えられる。 $x = 0.0$ を基準として考えると、水分子の浸入量は $x = 0.1 \sim 0.2$ で増加し、 $x = 0.3 \sim 0.4$ では水分子の浸入を阻害するナトリウムイオン

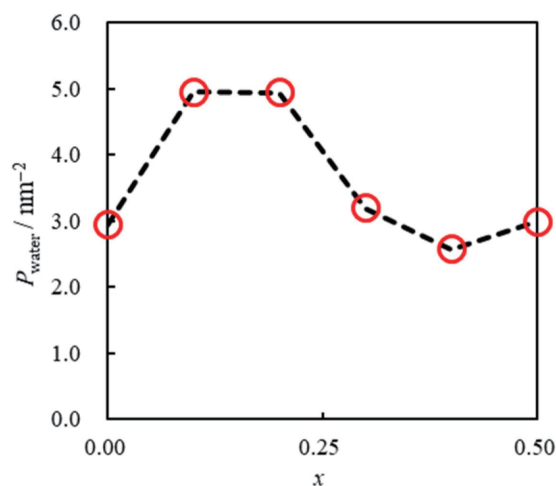


Figure 4 Amount of water molecules permeated in glass, P_{water} at 300 K, between 80 to 84 ps.

が多いため $x = 0.0$ と同程度の値であると考えられる。

本研究では、水層へ1~3個のナトリウムイオンが浸出したことを確認した。ナトリウムイオンの総量に対して浸出量が微量であったのは、ガラス内部から浸出しよう

とするナトリウムイオンがガラス表面の構造で拘束されている可能性と, 84 ps 程度のシミュレーションでは傾向が顕著に現れなかった可能性がある. そのため, 長時間のシミュレーションを行い構造を解析する必要があると考えられる.

4 結論

MD計算を用いて水/ x Na₂O-(1- x)SiO₂ ガラス界面モデルの構築と界面近傍におけるガラスの構造解析を行った. 界面近傍の不安定化したガラス構造がナトリウムイオンを拘束する可能性が示唆された. また, $x=0.1 \sim 0.2$ で水分子のガラスへの浸入が見られた. 今後は, 長時間のシミュレーションを行い構造を解析を行う予定である. また, 水モデルにH₂O以外の化学種が混在していたため純水のモデルを用いてシミュレーションを行う予定である.

参考文献

- [1] K. Kinoshita, et al., *Ouyou buturi*, **28**, 1, (1959).
- [2] Y. Hayashi, et al., *Hyomen Kagaku*, **22**, 55 (2001). DOI:10.1380/jsssj.22.55
- [3] Nuclear Waste Management Organization of Japan Ed, "Chisoushobun sonoannzennsei", Nuclear Waste Management Organization of Japan (2009).
- [4] H. Sakuma, K. Kawamura, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4100 (2009). DOI:10.1016/j.gca.2009.05.029
- [5] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 63 (2015). DOI:10.2477/jccj.2015-0036
- [6] K. Kawamura, *Ensemble (Bunshi-Simulation Kenkyukai Kaishi)*, **15**, 162 (2013). DOI:10.11436/mssj.15.162
- [7] K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29 (1996).
- [8] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **127**, 53 (1991). DOI:10.1016/0022-3093(91)90400-Z