



分子動力学シミュレーションを用いたナトリウムホウ酸塩ガラスにおけるホウ酸異常現象の考察

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: 2019-06-13 キーワード (Ja): キーワード (En): Molecular dynamics simulatio, Borate glasses, Boron oxide anomaly, Oxide glasses 作成者: 山本, 優也, 澤口, 直哉, 佐々木, 眞 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009892

分子動力学シミュレーションを用いたナトリウムホウ酸塩 ガラスにおけるホウ酸異常現象の考察

山本 優也^{a*}, 澤口 直哉^{a,b}, 佐々木 眞^a

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

^b 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター, 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号

*E-mail: 16096004@mmm.muroran-it.ac.jp

(Received: July 26, 2018; Accepted for publication: August 7, 2018; Online publication: October 6, 2018)

We investigated the structural units of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses using molecular dynamics (MD) simulation with the interatomic potential provided by first-principles calculations. The results are consistent with experimental trends in interatomic distance, linear thermal expansion coefficient and BO_4 units. The amount of 5- to 8-membered rings at $x = 0.2$ is larger than the other composition range. This suggests that the structural unit constructed by a few rings is related to suppression of thermal expansion.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Borate glasses, Boron oxide anomaly, Oxide glasses

1 研究背景

$x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスは $x = 0.2$ 付近で線熱膨張係数が極小値をもち [1,2], これをホウ酸異常と呼ぶ。ホウ酸塩系ガラス中のホウ素イオンは三配位(BO_3), 及び四配位(BO_4) 構造を取ることが知られており, この配位数変化がホウ酸異常と関係があるとされてきた。 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス中に存在する全ホウ素に対する四配位ホウ素の割合(B_4) は $0 < x < 0.4$ において x の増加に伴い増加し, $0.4 \leq x$ になると $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 結合が切断され, BO_4 が BO_3 に戻ることが ^{11}B NMR 測定 [3]により報告された。このとき, $0 < x < 0.4$ において B_4 が増加し続けるのは, アルカリ金属酸化物が $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 結合を切断し, 微弱な負の電荷を帯びている四配位ホウ素にトラップされる形で近接に存在するためと考えられている。 $x = 0.4$ で極大となる B_4 と $x = 0.2$ で極小となる線熱膨張係数の極値傾向が一致しないことから, より大きな構造ユニットとなる $\text{B}-\text{O}-$ リング構造が線熱膨張係数と関係があるとされ, 議論されてきた。その一つとして Krogh-Moe は, $x = 0$ において, ホウ素イオンと酸化物イオンがそれぞれ三つからなる 3 員環 (ボロキソールリング) のみの構造モデルを考え, x が増加するに伴い, ボロキソールリングが 4 員環以上の大きいリングへと変化するモデルを提案した [4]。一方, $x = 0$ において, ボロキソールリン

グのみからなる構造とした場合, ボロキソールリングは平面構造であるため, 実測よりもガラスの密度が小さくなることを指摘し, Krogh-Moe のモデルを否定する説もある [5]。しかし, Youngman が ^{17}O DOR NMR 測定によって, ボロキソールリングが系中に約 70% 存在し, 少し大きい員環から構成されるルーズなボロキソールリングが約 30% 存在することを報告したことで [6], ボロキソールリングが存在しても, 三次元的なネットワーク構造を形成できるとし, Krogh-Moe のモデル [4] を基にホウ酸異常を解釈することが一般的となっている。

分子動力学 (Molecular dynamics, MD) シミュレーションによる研究では, ボロキソールリング量が実験結果よりも少ない, もしくは存在しないことが報告されている [7–9]。また, これらの MD の研究では線熱膨張係数についての言及はない。我々はアルカリケイ酸塩ガラスの MD シミュレーションに第一原理計算の結果を利用して定めた原子間相互作用を適用し, 経験的に定めた原子間相互作用よりも, ガラスの構造や物性の再現性が向上する結果を得た [10,11]。そこで本研究では, 先行研究と同じ方法で原子間相互作用を定め, $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス ($0 \leq x \leq 0.5$) の MD シミュレーションを行い, ホウ酸異常の再現性の評価, 及びリング構造の解析を行った。

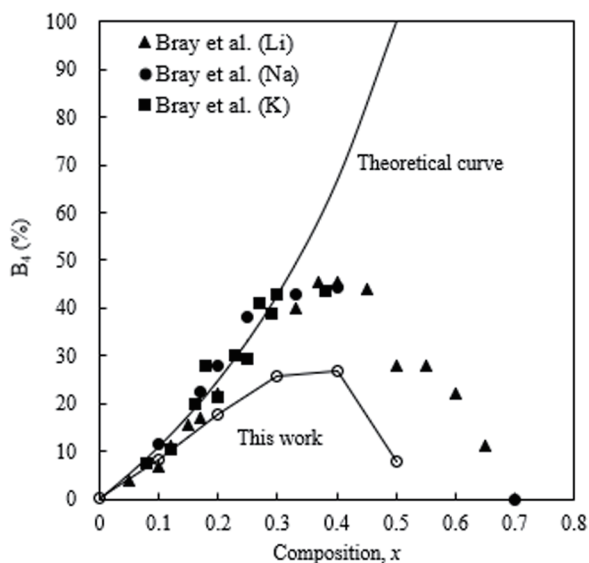


Figure 1. B_4 of $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses at 300 K. Open circles and solid symbols show the MD results and experimental values (solid circles for $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, solid triangles for $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, and solid squares for $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses), respectively. Theoretical curve represents the relation $B_4 = 100x(1-x)$ [3].

2 手法・計算条件

本研究に用いた原子間相互作用の関数とそのポテンシャルパラメータは先行研究と同じ設定方法 [10] で決定した。従来の MD シミュレーション [9] で、二体間相互作用だけでは共有結合性の表現が不十分であるという指摘もあることから、 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 角が 120° で極小エネルギーとなる三体間相互作用 [12] も適用した。ソフトウェアに MXDORTO [13] を用いて刻み時間を 0.4 fs とし、MD 計算を行った。はじめに全辺約 4.5 nm の立方体 MD セル中に約 5000 粒子 (N) を疑似乱数により配置し、 NPT アンサンブルを適用して温度 (T) 1800 K 、圧力 (P) 0.1 MPa 下で融体の状態のシミュレーションを行った。300 万ステップ間で 300 K まで冷却速度 0.01 K/step により段階的に冷却しガラス状態を得た。300 K と 600 K で得た構造に対し、1 万ステップの解析を行った。

3 結果と考察

Figure 1 に、300 K における B_4 を示す。 B_4 は $x=0.4$ で最大値を取り、 $x>0.4$ で減少する傾向 [3] を再現した。

線熱膨張係数、 α は (1) 式から算出した。

$$\alpha = \frac{1}{l_{300\text{ K}}} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (1)$$

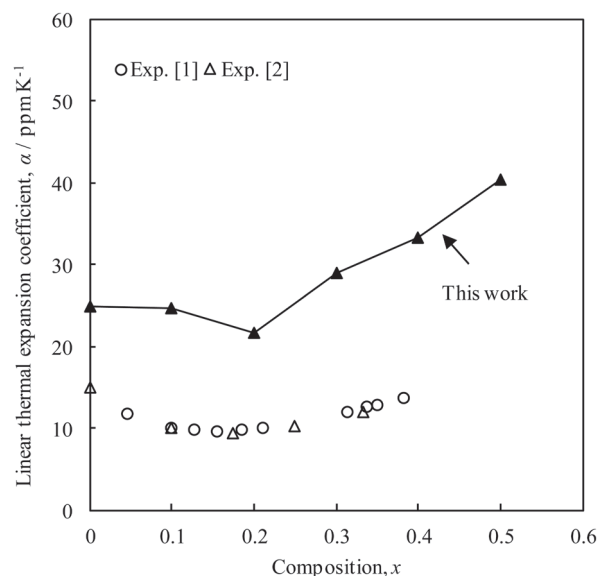


Figure 2. Linear thermal expansion coefficient (300 – 600 K) of $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

l は立方体 MD セルの一辺の長さであり、 $l_{300\text{ K}}$ は 300 K における MD セルの長さを示す。(1) 式より、300 K と 600 K の MD セル長から見積もった線熱膨張係数の結果を Figure 2 に示す。MD 計算の結果は $x=0.2$ を最小値とする α の傾向 [1,2] を再現した。

300 K における二体相関関数 (Pair correlation function, PCF) を Figure 3 に示す。 $\text{B}-\text{O}$ の PCF は $0.143 - 0.190\text{ nm}$ に第一近接ピークを示し、 BO_4 の増加に伴い長距離側にピークが広がっていると考えられる。 $\text{Na}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{B}-\text{B}$ の PCF はそれぞれ、 $0.200 - 0.300\text{ nm}$ 、 $0.220 - 0.300\text{ nm}$ 、及び $0.200 - 0.320\text{ nm}$ に第一近接ピークを示した。ナトリウムホウ酸塩結晶の第一近接原子間距離は $\text{B}-\text{O}$: $0.126 - 0.158\text{ nm}$ 、 $\text{Na}-\text{O}$: $0.221 - 0.314\text{ nm}$ 、 $\text{O}-\text{O}$: $0.226 - 0.245\text{ nm}$ 、 $\text{B}-\text{B}$: $0.227 - 0.266\text{ nm}$ であり、 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの XRD による $\text{B}-\text{O}$ 間距離は 0.137 nm ($x=0$) [14]、 0.140 nm ($x=0.25$) [15]、 0.145 nm ($x=0.33$) [15]、 $\text{Na}-\text{O}$ 間距離は 0.240 nm ($x=0.33$) [15] であった。Figure 3 に示した MD 計算の結果はこれらと一致している。

Figure 4 にホウ素イオンの数で区別した $\text{B}-\text{O}$ リングの存在量を示す。 $x=0$ のとき、ボロキソールリング及び 4 員環は存在せず、5–8 員環が存在した。 $0 < x < 0.2$ では、3–8 員環が増加した。 $0.2 \leq x \leq 0.3$ では 5–8 員環の存在量が最も多くなり、 $0.3 < x \leq 0.4$ で 5–8 員環は x の増加に伴い減少し、ボロキソールリング及び 4 員環は増加する傾向を示した。 $x=0.4$ のときボロキソールリン

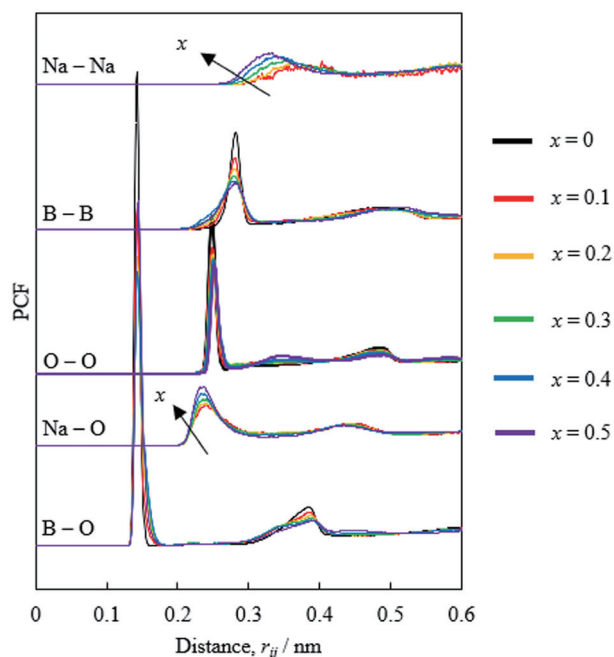


Figure 3. Pair correlation function of $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses at 300 K.

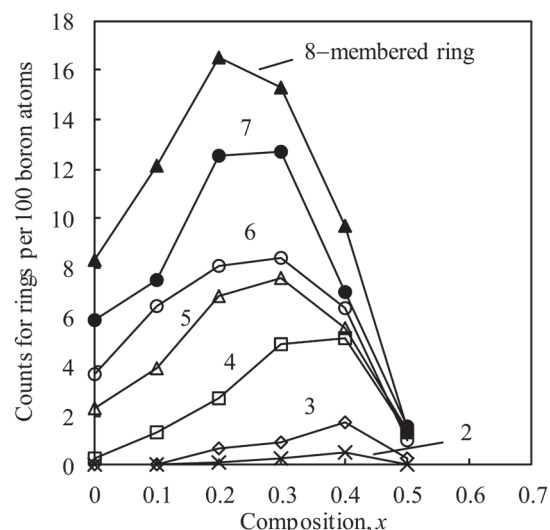


Figure 4. Distribution of ring structure in $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses at 300 K.

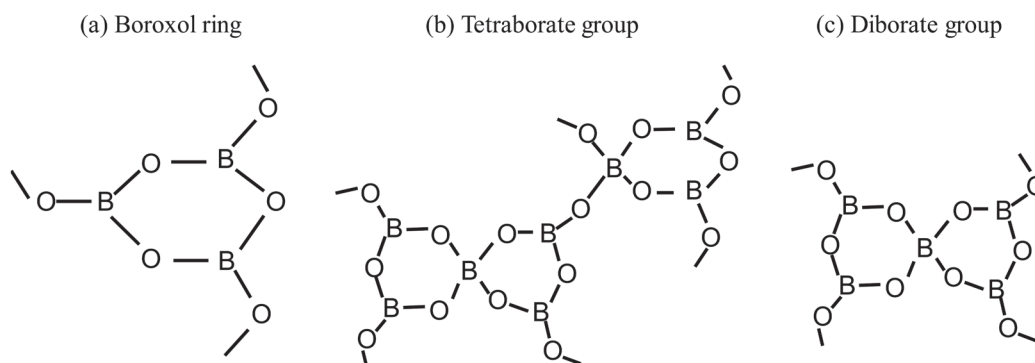


Figure 5. Schematic diagram of (a) boroxol ring, (b) tetraborate group and (c) diborate group, respectively [4].

グ及び4員環の存在量が最も多くなった．これはKrogh-Moeのモデルで示されているボロキソールリングの組成変化の傾向に反する．一方で，本研究では組成変化における線熱膨張係数の非線形な傾向を再現できており，ホウ酸異常は単純なリング構造だけでは解釈できないことが考えられる．線熱膨張係数が極小となる $x = 0.2$ では，Figure 5 に示すようなテトラボレート群とダイボレート群 [4] の存在がラマン分光測定により確認されており，これらの構造ユニットの存在により熱膨張係数が低下するという考えがある [16,17]．本研究の $x = 0.2$ では，他の組成域に比べ5～8員環の存在量が多いことから，様々

なバリエーションの構造ユニットが形成されていると考えられる．そのため，これらの構造ユニットの存在が熱膨張係数の低下と関連している可能性がある．今後，リング単位での構造ユニットの解析も行い，総合的に判断する必要がある． $0.4 < x$ ではすべてのリングの存在量が減少しており，B-O-ネットワーク構造が切断されていることが考えられる．

4 まとめ

$x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス ($0 \leq x \leq 0.5$) のMDシミュレーションを行った．第一原理計算を利用して設定した

原子間相互作用を適用したシミュレーションは、 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス中の第一近接原子間距離、 B_4 及び線熱膨張係数の組成変化の傾向を再現した。線熱膨張係数が極小となる $x = 0.2$ ではリング単位での構造ユニットが熱膨張係数の低下と関連する可能性がある。

References

- [1] N. M. Bobkova, *Glass Phys. Chem.*, **29**, 501 (2003). DOI:10.1023/A:1026351416382
- [2] V. P. Klyuev, B. Z. Pevzner, *Glass Phys. Chem.*, **24**, 372 (1998).
- [3] P. J. Bray, J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37 (1963).
- [4] J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 269 (1969). DOI:10.1016/0022-3093(69)90025-8
- [5] S. R. Elliott, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter Electron. Opt. Magn. Prop.*, **37**, 435 (1978).
- [6] R. E. Youngman, S. T. Haubrich, J. W. Zwanziger, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **269**, 1416 (1995). PMID:17731152, DOI:10.1126/science.269.5229.1416
- [7] Q. Xu, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 261 (1988). DOI:10.1016/0022-3093(88)90397-3
- [8] N. Sawaguchi, K. Yamaguchi, M. Sasaki, K. Kawamura, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 139 (2015). DOI:10.2477/jccj.2015-0017
- [9] A. Takada, C. R. A. Catlow, G. D. Price, *J. Phys. Condens. Matter*, **7**, 8659 (1995). DOI:10.1088/0953-8984/7/46/003
- [10] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **466-467**, 29 (2017). DOI:10.1016/j.jnoncrsol.2017.03.041
- [11] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **16**, 98 (2017). DOI:10.2477/jccj.2017-0032
- [12] H. Sakuma, K. Kawamura, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4100 (2009). DOI:10.1016/j.gca.2009.05.029
- [13] K. Kawamura, MXDORTO, *JCPE* P029, (1996).
- [14] R. L. Mozzi, B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 251 (1970). DOI:10.1107/S0021889870006143
- [15] K.-D. Oh, H. Morikawa, F. Marumo, A. Nukui, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 270 (1982). DOI:10.2109/jcersj1950.90.1041_270
- [16] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids*, **321**, 137 (2003). DOI:10.1016/S0022-3093(03)00158-3
- [17] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids*, **321**, 157 (2003). DOI:10.1016/S0022-3093(03)00160-1