

酸化物ガラスを対象とした分子動力学計算に用いる 原子間相互作用の設定方法の最適化に関する研究

その他（別言語等） のタイトル	A new optimization method of interatomic potential applied to molecular dynamics simulation for oxide glasses
著者	山本 優也
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第432号
研究科・専攻	工学専攻・先端生産システム工学コース
学位授与年月日	2019-03-25
URL	http://doi.org/10.15118/00009905

氏 名 山 本 優 也

学 位 論 文 題 目 酸化物ガラスを対象とした分子動力学計算に用いる原子間相互作用の設定方法の最適化に関する研究

論 文 審 査 委 員 主査 准教授 澤口 直哉
教授 佐々木 眞
教授 岸本 弘立

論文内容の要旨

酸化物ガラスは原子構造の配列が非周期的であり、熱履歴によっても構造が変化する。このため、結晶性材料に比べると組成選択性が非常に高く、多くの機能を発現しやすい材料と考えられる。多様な構造を示す酸化物ガラスが効率よく探索可能になれば、新たな機能性材料の開発に貢献できると考えられる。定式化された原子間相互作用を適用する古典的分子動力学(Molecular Dynamics, MD) 計算は、大規模な計算を必要とするガラスのシミュレーションに適していると考えられる。本論文は、MD 計算に適用する原子間相互作用の新たな設定方法を開発し、様々な酸化物ガラスのシミュレーションを可能にすることを示した。

MD 計算に用いる原子間相互作用は、シミュレーション結果が実験結果に一致するように試行錯誤的に設定する方法が一般的である。しかし、未知の組成も含めた広範なガラスの MD 計算を行うためには原子間相互作用の調整に際し、経験的な要素を減らす必要がある。そこで、第一原理計算の結果を利用する設定方法を開発した。まず、酸化物ガラスの組成変化に対応させたシミュレーションを行えるように、Coulomb 力項の電荷を密度汎関数理論計算より定めた。次に、二原子分子モデルのポテンシャルエネルギーを分子軌道計算から求め、これに合うように原子間相互作用を調整した。

実用ガラスの基本組成である $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラス($0 \leq x \leq 0.5$) へ開発した原子間相互作用を適用したところ、従来の方法で設定した原子間相互作用を適用したシミュレーションと、同等のシミュレーション結果を示すことが分かった (第 2 章)。

次に、混合アルカリ効果を示す、 $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$ ガラス($0 \leq x \leq 1$) に対し、開発した原子間相互作用を適用したシミュレーションを行った。アルカリ金属イオンの自己拡散係数や、モル体積の組成変化に対する傾向を再現し、実験で報告されているガラスの構造をシミュレーションで表現可能であることを示した (第 3 章)。

実用酸化物ガラスにおいて、 Al_2O_3 は SiO_2 と共に網目形成酸化物となる。この $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$ ガラス($0 \leq x \leq 1$) を対象に、開発した方法を適用した MD 計算を実施した。実験で報告されている原子間距離、リング構造、モル体積の組成変化の傾向に対応した結果が得られ、網目形成酸化物が二種類混合しているアルミノケイ酸塩ガラスについても適用可能であることを示した (第 4 章)。

$x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス($0 \leq x \leq 0.7$) は、 x の変化によりホウ素イオンが酸化物イオンと 3 配位もしくは 4 配位構造(BO_4) を取る。このガラスのシミュレーションは、組成変化に対する原子間距離、モル体積、 BO_4 ユニット比の変化に対応した結果を示した。また、本シミュレーションでは x に対し線熱膨張係数が非線形的な傾向を示すホウ酸異常を示すこ

とができた (第 5 章)。

以上の結果より、本研究で開発した原子間相互作用の設定方法は、多種の酸化物ガラスに対して有効であると考えられる。

ABSTRACT

This thesis explores a new optimization method of interatomic potential applied to classical molecular dynamics (MD) simulation for various oxide glasses. Oxide glass has higher probability to provide a new functional material than crystals because it has a non-periodic atomic structure arrangement. If a reasonable simulation method is developed for oxide glasses, it should contribute to the research of new functional oxide glass materials. MD is a suitable simulation method for oxide glasses that required high cost calculations. It is common that interatomic potential applied to MD has been optimized by trial and error. Reducing of the empirical parameters used for the interatomic potentials should lead MD to an effective tool for the material search.

I propose a new optimization method using the results of first-principles calculations. Firstly, the charges of Coulomb force term were optimized by using the results of the density functional theory calculation for related crystals that were correspond to variation of the oxide glass composition. Next, the other parameters in the interatomic potential function were optimized by fitting the function to the potential energies calculated by the molecular orbital calculations for a simple diatomic molecule such as SiO^{2+} model. From the results of MD simulation applying the interatomic potential optimized by this method for $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ glasses ($0 \leq x \leq 0.5$), the improved reproducibility of network structure of the glass was confirmed.

The interatomic potential optimized by the above method was applied to simulations of $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$ glasses ($0 \leq x \leq 1$). The results of the simulations indicated a tendency of mixed alkali effect known as phenomenon observed in this glass composition.

In practical oxide glasses, more than one network former oxides are used. As an example of these glasses, $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$ glasses ($0 \leq x \leq 1$) were chosen and the interatomic potential for these glasses was optimized. From the results of the performed MD simulation, interatomic distance, ring structure and molar volume of the glasses corresponded to the reported compositional tendencies were obtained. These results indicated the optimization method of interatomic potential can apply more complex composition glasses.

It is known coordination number of boron ions in borate glasses are three or four, and the ratio of the four-coordinated boron per total boron ions depends on x of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses ($0 \leq x \leq 0.7$). The variation of BO_4 ratio for x calculated from the MD simulation was reproduced the reported measurements. The first time as MD simulation, the variation of linear thermal expansion coefficient by x of the glasses was reproduced tendency.

Based on these results, it is considered that the optimization method of interatomic potentials developed in this thesis is effective for various oxide glasses.

論文審査結果の要旨

酸化物ガラスは広く利用されている一方で、携帯電子機器のカバーガラスに耐衝撃性が継続的に求められているように、ガラスの材料特性の改良への要求は留まることがない。酸化物ガラスは多様な元素を取り込めるため様々な材料特性を発現可能である一方で、多成分の組み合わせの中から目的に適う組成を探し出すことは困難でコスト高である。本論文は分子構造と物性の関係を系統的に検討可能である古典的分子動力学 (MD) 法を用いた酸化物ガラスの設計手法の確立を目指し、古典的 MD 法の実施に欠かせない原子間相互作用を、従来の経験に基づいた試行錯誤による方法ではなく、任意性を軽減した方法で設定することを試みている。これは、酸化物ガラスの新材料探索を支援可能な計算機シミュレーションの開発の基礎研究に位置付けられる。本論文は酸化物ガラスを構成する元素に対応して原子間相互作用を表す関数中の複数の変数を設定する新たな方法を提案している。まず静電力相互作用項のイオンの電荷は、シミュレーション対象の酸化物ガラスと成分元素を一にする複数の結晶の電子状態を第一原理計算によって調べ、その結果を反映して導出した定義式で決めている。次に、Si と O 間の相互作用であれば、2 原子からなるモデル分子 Si-O のポテンシャル曲線を第一原理計算から得、その結果に原子間相互作用関数の形状を合わせるようにして、原子間相互作用関数の残りの未知変数を定めている。これらの手法で得られた原子間相互作用の有効性は、複数の酸化物ガラス組成に対して実施した古典的 MD 計算の結果を、従来の手法で定めた原子間相互作用ポテンシャルによるシミュレーションの結果あるいは物性などの実測値と比較することで検証されている。Na₂O-SiO₂ 系ガラス、K₂O-Na₂O-SiO₂ 系ガラス、SiO₂-NaAlO₂ 系ガラス、Na₂O-B₂O₃ 系ガラスの結果が報告された。

質疑では、原子間相互作用関数の定義方法の妥当性、温度と原子間相互作用の関係、シミュレーション結果と実測値が一部一致しないこと等に関して意見交換が行われた。また、本研究が実際のガラス材料の開発にどの程度役立つと考えるかについても質疑が行われた。発表と質疑を通じて、本研究には独自の発想が見受けられ、それを具体化していること、さらに混合アルカリ効果に独自の解釈を試みた点などが高く評価された。

以上より、本論文は学位の授与に値すると判断された。