



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



β -LiAlSiO₄結晶の温度変化シミュレーション

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: 2022-03-29 キーワード (Ja): キーワード (En): Molecular dynamics, Beta-eucryptite, Thermal expansion, Bonding angle distribution 作成者: 藤田, 和希, 澤口, 直哉 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010514

β -LiAlSiO₄ 結晶の温度変化シミュレーション

藤田 和希^a, 澤口 直哉^{* a,b}

^a室蘭工業大学, 〒050-8585 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 室蘭市水元町27番1号

*nasawa@mmm.muroran-it.ac.jp

(Received: January 11, 2021; Accepted for publication: February 25, 2021; Online publication: April 6, 2021)

Anisotropic low-thermal expansion of β -LiAlSiO₄ crystal was reproduced by MD calculation applying a potential model of a spherically symmetric two-body interatomic interaction. From the correlation between the Si-O-Al angle and the Si-Al distance in the c-axis direction, the expansion of a-axis and the contract of c-axis brings the split of Si-O-Al angle distribution. At the same time, the stable position of Li⁺ ion sites also changed. This suggests the cation position also important in the mechanism of low-thermal expansion observed in silicate materials.

Keywords: Molecular dynamics, Beta-eucryptite, Thermal expansion, Bonding angle distribution

1 目的

調理器具や集積回路の基板のように作動時に高温に達する製品や部品には、熱膨張・収縮の繰り返しによる破損や劣化を防ぐ工夫が必要である。方策の一つとして基板に用いることができる熱膨張の低い材料が求められている。 β -LiAlSiO₄は実用されている低熱膨張材料である。 β -LiAlSiO₄の低熱膨張は、昇温に伴い六方晶のa軸が伸張しc軸が収縮する異方性の熱膨張特性に依拠することが分かっているが、新しい低熱膨張材料を見出すためには機構をより詳細に知る必要があると考え、分子動力学(MD)法による検討を進めてきた。これまでにMD法で β -LiAlSiO₄の低熱膨張の特性を再現可能であることを確認し、機構の検討について報告を行った [1]。本稿では β -LiAlSiO₄結晶単位格子の温度変化がLi⁺イオンの配置へ及ぼす影響を報告する。

2 方法

本研究のMD計算には、(1)式に示す2体間原子間相互作用ポテンシャル関数を用いた [2]。 β -LiAlSiO₄結晶

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

の格子定数の温度変化の傾向を再現するように変数を調

整した。原子数2268, 圧力0.1 MPa一定のMD計算を行った。温度は300 K, 600 K, 900 K, 1200 Kそれぞれで一定とし、温度変化を調べた。刻み時間は1 fsである。ソフトウェアはMXDTRICL [3]を用いた。結晶構造中のSi-O-Al結合角やLi⁺の存在位置を解析した。

3 結果と考察

β -LiAlSiO₄はSiO₄⁻, AlO₄⁻四面体ユニットが酸化物イオンを介して交互に結合して形成する二重らせんがc軸方向へ連なる構造を有している (Figure 1)。Figure 2に昇温に伴う格子定数a, cの変化を示す。原子間相互作用の調整により、MD計算の結果(○)は実測値(×)と±0.6%以内で一致し、昇温に従いa軸が伸び、c軸が縮む傾向を再現している。昇温に伴うa軸の伸張はらせんの半径が広がることを意味する。同時にc軸が縮むため、体積膨張は抑制される。MD計算から得られた線熱膨張係数をTable 1に示す。

MD計算より得られたSi-OとAl-Oの2体相関関数から、SiO₄とAlO₄ユニットを構成するSi-O結合とAl-O結合の距離は温度で変化せずほぼ一定であった。一方、SiO₄とAlO₄を繋ぐSi-O-Al結合角 θ と、隣接四面体間の距離のc軸に平行な成分 r_{Si-Al}^{c-acis} の関係はFigure 3のようになった。300 Kでは152度近傍にあった θ の分布が(a), 1200 Kでは分布を広げ、 r_{Si-Al}^{c-acis} とも相関し、少なくとも

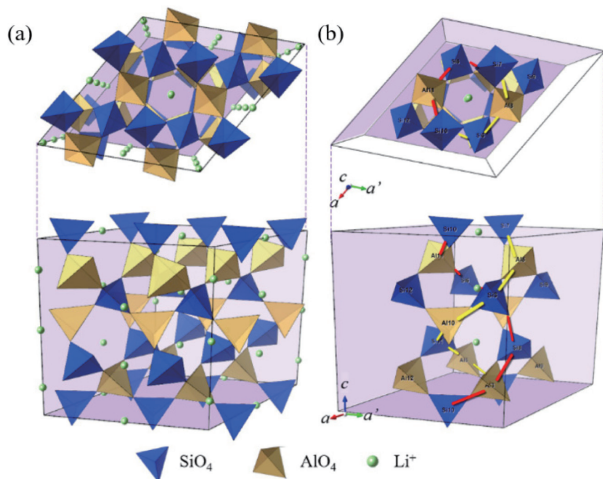


Figure 1. Unit cell of β -LiAlSiO₄ (a) and the intrinsic double spiral structure of this crystal (b).

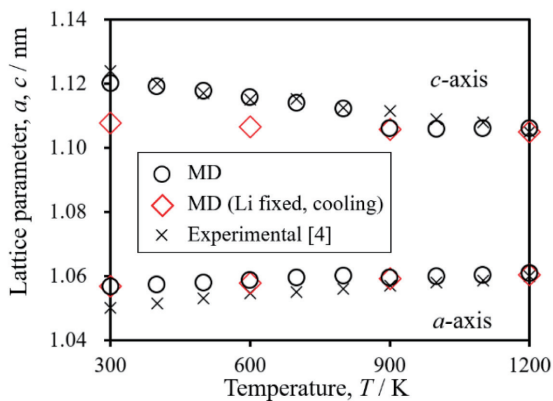


Figure 2. Lattice parameter, a and c of β -LiAlSiO₄.

Table 1 Thermal linear expansion of β -LiAlSiO₄

	Δa_L ppm / K ⁻¹	Δc_L ppm / K ⁻¹
MD (This work)	4.35	-14.2
Experimental [4]	8.6	-18.4

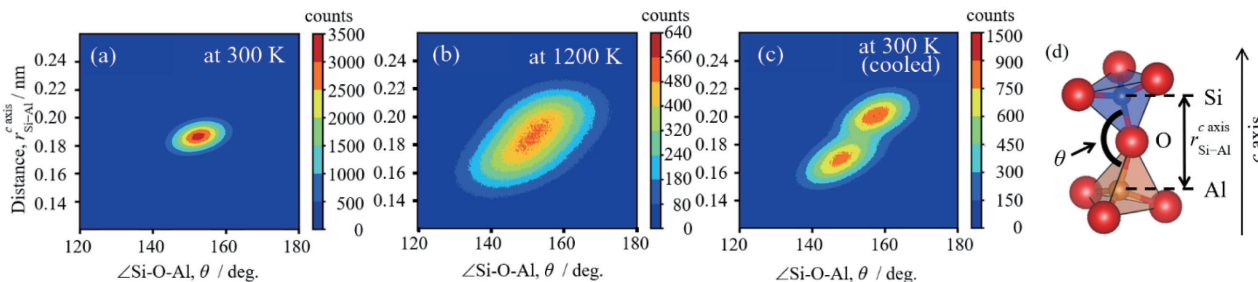


Figure 3. Relation between \angle Si-O-Al angle and Si-Al distance (see (d)) at 300 K (a) and at 1200 K (b). (c) is a result of cooling MD simulation from 1200 K to 300 K under condition that Li⁺ relative positions were fixed artificially.

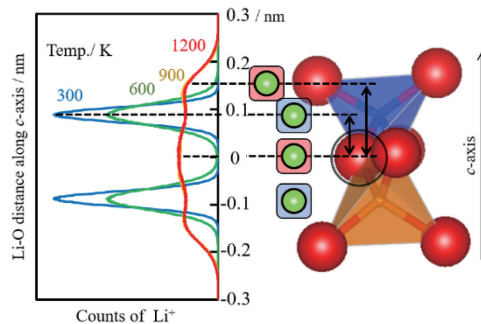


Figure 4. Distribution of Li⁺ ion position.

も2つの中心角度をもつ分布へ変わることが示唆された (b). 1200 K におけるLi⁺イオンの相対座標を固定して1200 Kから300 Kへ降温するMD計算を行った結果, (c)の分布が得られた. これより900 K以上では, Li⁺イオンの安定サイトが2箇所あることが判った. またこの計算において, c 軸長は300 Kの値へ戻らない(Figure 2 (◇))ことから, Li⁺イオンの安定サイトの位置が結晶構造の温度変化に因与することが示唆された.

Li⁺サイトは二重らせんの中心にある(Figure 1). また, c 軸方向へ電場を印加したMD計算でLi⁺が c 軸方向へ移動することがわかっている [1]. Li⁺イオンの分布位置の温度依存性を調べた結果をFigure 4に示す. Li⁺イオンは300 Kでは隣接する四面体のSiあるいはAl原子の横にあり, 600 Kまでほぼそのままであった. しかし, 900 K以上ではLi⁺イオンはSiとAlの横から移動した. すなわち, Figure 4中に示したLi-O間距離の c 軸方向成分を座標とすると, Oの横(座標ゼロ)に, Li⁺イオンの新たな安定サイトが生じることが示された.

4 結言

球対称の2体間原子間相互作用系のポテンシャルモデルを β -LiAlSiO₄結晶へ適用したMD計算により、異方性の低熱膨張が再現された。シリケート系の低熱膨張材料に対して提案されている機構モデル [5, 6]では陽イオンの安定サイトの変化までは考慮されておらず、今後同様の検討が必要であると考えられる。

参考文献 & ノート

- [1] T. Shima, N. Sawaguchi, M. Sasaki, SCCJ 2017 Spring Meeting, 54 (2017).
 - [2] H. Sakuma, K. Kawamura, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4100 (2009). DOI:10.1016/j.gca.2009.05.029
 - [3] K. Kawamura, MXDTRICL, *Japan Chemistry Program Exchange*, **7**, (1996), #77.
 - [4] W. W. Pillars, D. R. Peacor, *Am. Mineral.*, **58**, 681 (1973).
 - [5] J. S. O. Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3317 (1999). DOI:10.1039/a904297k
 - [6] P. R. L. Welche, V. Heine, M. T. Dove, *Phys. Chem. Miner.*, **26**, 63 (1998). DOI:10.1007/s002690050161
- [note] Crystal structures are drawing by VESTA: K. Momma, F. Izumi, *Comm. on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett.*, **7**, 106 (2006).