



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 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

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 2019-06-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 山本, 優也 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.15118/00009905">https://doi.org/10.15118/00009905</a>

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

室蘭工業大学大学院 工学研究科 博士後期課程

工学専攻 先端生産システム工学コース

学籍番号 16096004

山本 優也(Yamamoto Yuya)

2018 年 12 月 21 日

室蘭工業大学・学位論文

## 論文目次

第1章 緒言	1
§1-1. 目的	1
§1-2. 参考文献	14
第2章 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラスに適用する原子間相互作用の設定	17
§2-1. 緒言	17
§2-2. 原子間相互作用関数	20
§2-3. Coulomb 力項のイオンの電荷の設定	22
§2-4. ポテンシャルカーブの形状の設定	26
§2-5. 古典 MD シミュレーションの計算方法	29
§2-6. 結果	31
§2-7. 考察	38
§2-8. 結言	42
§2-9. 参考文献	43
第3章 $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$ ガラスシミュレーションの 混合アルカリ効果の再現性	46
§3-1. 緒言	46
§3-2. 原子間相互作用	48
§3-3. MD シミュレーションの計算条件	51
§3-4. 結果	52
§3-5. 考察	61
§3-6. 結言	80
§3-7. 参考文献	81
第4章 MD シミュレーションによる $x\text{SiO}_2 - (1-x)\text{NaAlO}_2$ ガラスの構造評価	84
§4-1. 緒言	84
§4-2. 原子間相互作用	87
§4-3. MD シミュレーションの計算条件	92
§4-4. 結果	93
§4-5. 考察	99
§4-6. 結言	105
§4-7. 参考文献	106
第5章 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのホウ酸異常現象の再現性の評価	109
§5-1. 緒言	109
§5-2. 原子間相互作用	112

§ 5-3. MD シミュレーションの計算条件 -----	118
§ 5-4. 結果 -----	119
§ 5-5. 考察 -----	130
§ 5-6. 結言 -----	139
§ 5-7. 参考文献 -----	140
第 6 章 総括 -----	144
謝辞 -----	145

## 第1章 緒言

### §1-1. 目的

これまで、研究者の経験則と多くの物質を合成して特性評価を行う材料探索が行われてきたが、より効率よく材料開発を行うために、これらの実験データを様々な因子で整理し、その相関性を基に機能発現のメカニズムを推定、そして理論モデルを構築するという手法が考えられた。その典型例として、電気陰性度やイオン半径といった単純な説明変数を用いた経験的法則に基づいた原子・電子スケールからの材料探索が挙げられる。この経験則により、現在に至るまで多くの新規材料や機能が発見されてきた。現在では、結晶性材料において、このような経験則に依ることなく材料探索を行う、第一原理計算とデータマイニングを併せた未知材料のデータベース化も行われている [1]。このように材料探索に関する研究は世界的に重要なテーマの一つとして注目されている。一般的に、結晶の材料科学で取り扱う元素の種類は 80~90 程度であるが、その組み合わせは二元系で数千、三元系になると数万以上のバリエーションの材料が生まれる。また、組成比や結晶多形も考慮すると更に数が増える。一方、酸化ガラスは非周期的な原子配列を有し 4 元素以上からなる組成も多く、結晶性材料に比べると組成選択性が非常に高い。また、ガラスは熱履歴によってもネットワーク構造が変化することが知られているため [2, 3]、膨大なバリエーションの新規材料が生まれる可能性を秘めている。そのため、ガラスに対し材料探索の研究を進めることが可能となれば、新たな機能性材料の開発に貢献できると考えている。

無機ガラスの一つである酸化ガラスは工業的に板ガラス、曇りガラス、光学ガラスなどとして製造されており、我々の生活の一部として無くてはならない材料となっている。本論文では、このような酸化ガラスについて触れるにあたり、これらのガラスに特有の性質に基づく定義が必要となるとし、(1) 原子配列が X 線的に不規則な網目構造をもつ、及び (2) ガラス転移現象を示す固体を、扱うガラスとして定義した [4]。

(1) は構造上非晶質であることを示す。Figure 1-1 に結晶とガラスモデルの模式図を示す。結晶は原子が規則的に配列する。一方、Zachariasen [5] により提唱された、全体にわたり原子が不規則に配列するモデルである不規則構造説は、Warren [6]、Sun [7] を始め多くのガラス研究者によって支持されている。Zachariasen はガラスが形成されるためには、不規則構造においても内部エネルギーが結晶とほぼ同一であること、また、構造単位が繋がって三次元の連続網目を構成することが必要であると考えた。これに基づいて、Zachariasen は酸化物  $A_mO_n$  のガラス形成条件として次の四項目を挙げた。

1. 陽イオン  $A$  の配位数は小さくなければならない
2. 1 個の酸化イオンは 3 個以上の陽イオンと結合しない
3. 酸素多面体は隣接多面体と頂点のみを共有し、面や量を共有しない
4. 各酸素多面体は少なくとも、頂点を共有する。

1-3 の条件は不規則網目と規則網目の内部エネルギーの差が小さいための条件であり、4 は三次元の網目構造を作るための条件である。これらの四条件を満足する単一酸化物に  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$  などがあるが、これらの酸化物は実際に急冷しなくてもガラスを形成する。これらの単独でガラスを形成する酸化物を Sun は網目形成酸化物と名付けた。これらの単一酸化物にさらに成分を増やしたガラスに対しては、同一の基準で述べられるとは限らなくなる。あくま

でも、Zachariasen は単一酸化物に対して、このような仮説を立てている。Zachariasen は網目形成酸化物にそれ自体ではガラスを形成しない酸化物(網目修飾酸化物, 例えばアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物など) を連続網目が壊れない程度に加えても、ガラスが形成されると考えた。添加される網目修飾酸化物のガラス形成に対する影響について、Zachariasen はアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンが大きいほど、陽イオン間の静電反発力が小さいために、ガラスと結晶のエネルギー差が小さく、ガラスが形成されやすいと考えている。Figure 1-1 (c) は微結晶構造説に基づく不規則構造モデルである。図中の破線で示した領域が微結晶部分であり、微結晶の大きさは 2 nm 以下で、その割合は図のように少ないものから微結晶どうしが接触する程度に多いものまでであるとされている。このような微結晶を繋ぎ合わせて固体とするためには、非晶質のマトリックス部分が存在する必要がある。微結晶の向きが不規則であるため、微結晶が小さければ、ガラスの X 線非晶質性、等方性、透明性といった物性を不規則網目構造説と同様に説明できる。微結晶説は Randall らによって提唱され [8]、Porai-Koshits はこの説に修正を加えている [9]。また、SiO<sub>2</sub> ガラスなどの X 線的に非晶質の材料に電子顕微鏡暗視野像中に明るいスポットが観察され [10, 11]、これが微結晶存在の証拠であるともされている [11] が、このコントラストは不規則網目構造モデルで説明できるとの意見 [10] もあり、このガラスの構造モデルに関する問題の解決は容易ではない。本論文では、Zachariasen の不規則網目構造説を基に酸化物ガラスの議論を行う。

(2) は非晶質の中で特に、ガラスと言えるものを区別する条件である。Figure 1-2 にガラス形成液体の体積の温度変化を示す。ガラスを加熱すると膨張するが、ガラス転移温度と呼ばれる温度で、ガラスは過冷却液体に変わり、膨張係数が大きくなる。これがガラス転移現象である。過冷却液体を冷却するときには、逆に液体がガラス転移温度で固体のガラスに変わる現象がガラス転移である。ガラス転移温度  $T_g$  は融点  $T_m$  の 2/3 に近く、また  $T_g$  ではガラスの種類に関わらず粘度が  $10^{13}$  P に近い値を取ることが知られている [12]。高温の融液を冷却してガラスを作る場合(A → B → C)、ガラス転移温度付近では粘度が高いため、融液の構造は各温度での平衡構造にまで変化しないまま冷却され、ガラスとなる。この場合、冷却速度が大きいほど高温の平衡構造を取る。ガラスを転移温度領域で再加熱する(C → D) と、ガラスのもつ平衡構造に対応する温度(仮想温度) と異なる温度では、その温度での平衡構造をとろうとする (D → E)。この現象はガラスの緩和あるいは安定化と呼ばれている。

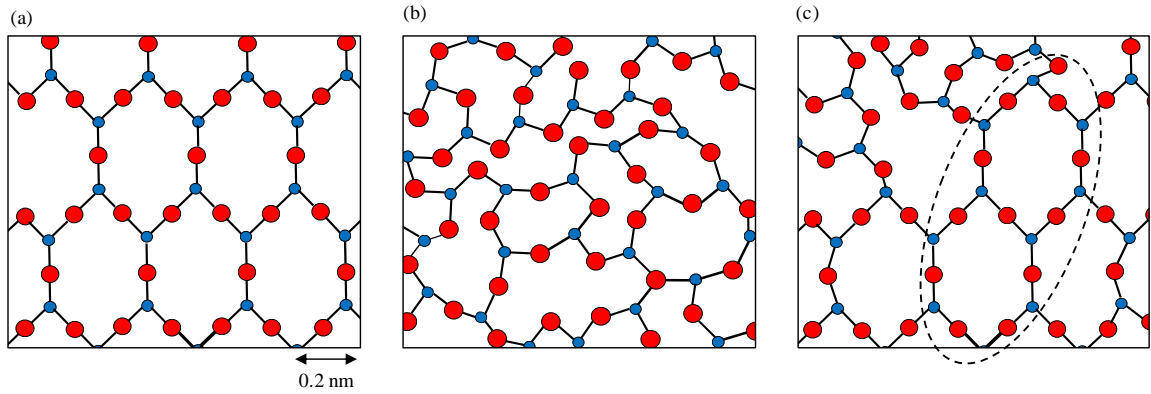


Figure 1 – 1. Structural model of crystal (a), glass (random network structure) (b) and glass (microcrystalline) (c). Dashed line shows crystal region.

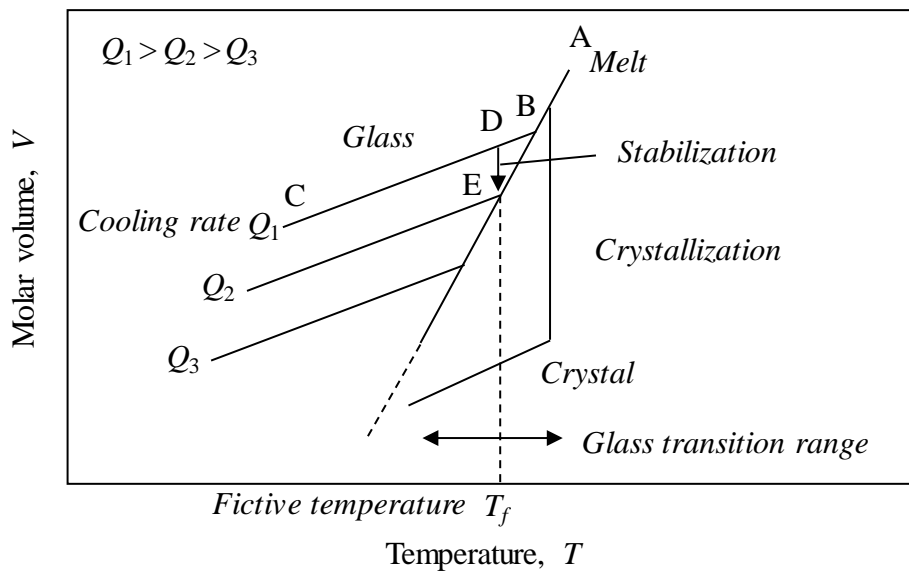


Figure 1 – 2. Schematic diagram of glass transition temperature.



酸化物ガラスは構造緩和に伴い、ガラス転移温度、イオンの自己拡散係数、粘性係数、電気伝導度、熱膨張係数、体積弾性率、比熱などの物性が変化することが知られており、これは原子スケールの構造やイオンのダイナミクスと関係している。したがって、ガラスの製造及び加工上、原子スケールの構造を知ることは重要であると考えている。一般的な酸化物ガラスでは、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  などの網目形成 (Network Former, NWF) イオンは  $\text{NWF}-\text{O}-\text{NWF}$  からなる架橋したネットワーク構造を有するのに対し、 $\text{Na}^+$  イオンや  $\text{K}^+$  イオンなどの網目修飾 (Network Modifier, NWM) イオンを添加すると、酸素架橋構造を切断し、 $\text{NWF}-\text{O}^{1-} \cdots \text{NWM}^{1+}$  構造となる (Figure 1-3)。例えば、 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  系ガラスの熱膨張係数は  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比、 $x$  の増加に伴い増大することが分かっており、原子スケールで見たときの三次元の網目構造から二次元の平面的な構造へ変化することで説明づけられる [13, 14] (Figure 1-4)。

(a) Network forming (NWF) oxide glasses



(b) Add network modified (NWM) oxide to network forming (NWF) oxide glasses

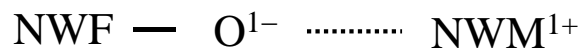


Figure 1-3. Network former, (a) and network former/network modifier, (b).

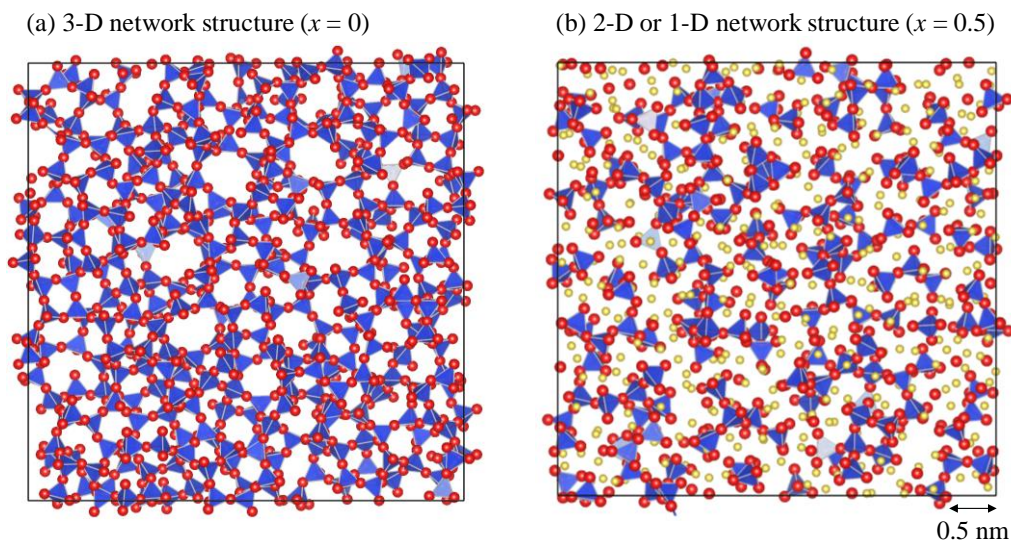


Figure 1 – 4. Conceptual diagram of three-dimensional network structure, (a) and two-dimensional network structure, (b) (drawn by VESTA [15]).

結晶性材料の探索を行う場合、結晶系、空間群、原子座標、格子定数、軸角などの格子空間の情報に基づき、任意の元素の種類を変更しシミュレーションもしくは、実験的研究を逐次的に行うことで、材料の物性を推定する。一方、ガラスは Zachariasen の理論に基づけば、非周期的な原子配列を有するため、格子という概念がない。そのため、ガラス材料の探索を効率良く行うためには、ガラス中の基本構造を知る必要がある。ガラスの構造は実験的手法と計算科学的手法により調査されてきた。主に、実験的手法では X 線散乱測定及び中性子回折測定による原子間距離の情報 [16 – 20]、核磁気共鳴法 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) による配位数解析 [21 – 26]、赤外分光法及びラマン分光法によるガラス内部のリング構造の解析 [27 – 32] などが行われている。

一方、分子シミュレーションを用いた研究も行われてきた。例えば、乱数によるモンテカルロシミュレーション [33 – 36]、物質の電子状態を扱う第一原理計算 [37 – 40] などの手法がある。前者は、基本的に乱数と確率を用いた構造最適化の手続きを行う。X 線散乱測定や中性子回折測定から得られた実験的観測による構造情報と計算結果との二乗残差を最小とするまで乱数により試行させ、構造を予測する手法である。実験データに基づきシミュレーションを行うことから、逆モンテカルロシミュレーションと呼ばれる。この方法は、仮定をほとんど行わずに解析できることが大きな利点であるが、粒子を特徴づけるものが原子散乱因子のみであるため、多成分系への適用が困難な一面がある。後者は基本入力パラメータを原子番号と系の構造のみとし、実験結果を参照せず、系の電子状態を求める計算手法である。そのため、非経験的な結果をシミュレーション方程式に基づいて導くため、一般的に計算結果への信頼性が高いとされているが、原子核と核周辺の電子との相関を計算するため、対応可能な粒子数に限りが出てくる。

ガラスの構造解析を行うシミュレーション手法として、古典的分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法が用いられることが多い。MD 法はガラスの物性や構造のデータを得ることができる。MD シ

シミュレーションは系を構成している粒子の位置と速度などを用いて、与えられた粒子間の相互作用関数と Newton の運動方程式に従い、多数の粒子を同時に運動させ、全体として一つの物質系を構成させる手法である。一般的に、ガラスのシミュレーションは数千個以上の粒子数を必要とし、粘性係数や自己拡散係数などの輸送係数を求める場合は、長時間の解析データが必要となる。計算コストを抑え、ガラスの物性と構造の情報をシミュレーションで得ることは、ガラス材料の開発を効率よく行うために重要だと考えており、古典的な MD シミュレーションは他の計算科学的手法よりも、ガラスのシミュレーションに適していると考えている。MD シミュレーションが大規模な計算を可能とするのは、粒子間に働く引力と斥力の相互作用 (以下、原子間相互作用) を経験的な関数,  $U_{ij}(r_{ij})$  で表現するためである。例えば、従来の MD シミュレーションより用いられる基本的な関数の形として式 (1-1) のようなモデルがある [41]。Figure 1-5 に式 (1-1) を示す。

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

$r_{ij}$  はイオン  $i$  と  $j$  間の距離を示し、右辺第一項目が Coulomb 力項、第二項目が近接反発力項、第三項目が van der Waals 力項からなり、それぞれ、 $z_i, a_i, b_i, c_i$  は変数を示す。 $e$  は素電荷、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率を、 $f_0$  は単位を調整するための定数 ( $4.185 \text{ kJ nm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) である。

本研究では、MD シミュレーションを酸化物ガラスの材料設計ツールとして、材料開発の分野に貢献したいと考えている。具体的には、MD シミュレーションであらかじめ計算を行い組成に対する物性値を算出し、材料研究に優先順位をつけることで、材料開発を効率化できると考えている。また、MD シミュレーションは冷却速度や保持温度を変更させた計算も行うことができるため、ガラス製造のプロセスを効率化させるアイデアを与えるツールになると考えている。他には、この材料設計ツールでシミュレーションしたガラスの構造をデータベースとし構造モデルを提供することが可能となれば、他の高精度及び高コストの計算科学的手法の効率化に繋がると考えている。したがって、古典 MD シミュレーションで多様なガラス構造を網羅的に表現することができれば、ガラスの材料開発に貢献できると考えている。そこで、MD シミュレーションの再現性に大きく関わる要素として、原子間相互作用の設定方法が重要になると考えている。

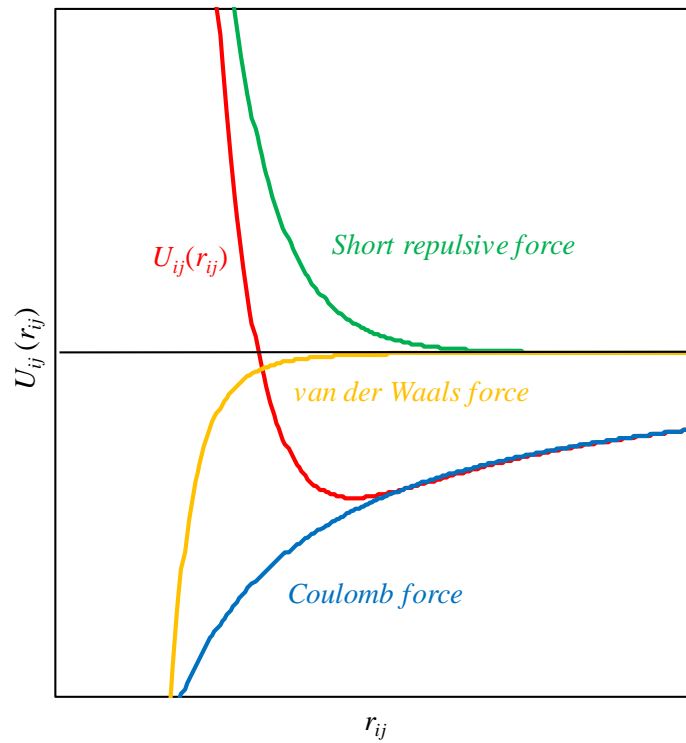


Figure 1 – 5. Interatomic potential by eq. (1 – 1). Total potential, Coulomb force term, short repulsive force term and van der Waals force term show red, blue, green and yellow line, respectively.

一般的に MD 計算では、二体間の相互作用のみを適用し、シミュレーションを行うため、実験系研究で報告されている結果と定量的には必ずしも一致しない。しかし、組成変化に伴う物性値の傾向を相対的にシミュレーション可能であり、原子間相互作用の設定を最適化させることで、実験系研究に歩み寄った議論を行いやすくなると考えている。これまでの古典 MD シミュレーションの原子間相互作用の設定方法は、対象となる物質の実験結果と一致するように、原子間相互作用の変数を試行錯誤的に設定することが一般的であった。そのため、経験論に頼りすぎることから、計算結果の信頼性に対して疑問視されることが少なからず存在し、また効率よく多くのガラス組成への計算を行うための設定方法を検討する必要がある。

そこで、Tsuneyuki ら [42, 43] は、第一原理計算から原子間相互作用を設定する方法を考えた。Figure 1-6 に Tsuneyuki らの原子間相互作用の設定方法を示す。彼らはガラス中に存在するとされる結晶構造の一部をクラスター分子モデルとして抜き取り、第一原子計算を用いて原子間相互作用のカーブ形状、 $U_{ij}(r_{ij})$  を設定することで、計算結果の信頼性を向上させた。この設定方法による原子間相互作用を適用した MD シミュレーションは、ケイ酸塩結晶/ガラス、アルミノケイ酸塩結晶及びアルミノリン酸塩結晶の構造を再現できることが報告されている [42-45]。しかし、この手法はケイ酸塩系やリン酸塩系ガラスといった酸素多面体がネットワーク構造中で 4 もしくは 6 配位構造のみを取る組成には対応できるが、例えば、アルカリホウ酸塩ガラスのように、 $\text{BO}_3$  と  $\text{BO}_4$  ユニットが共存する組成において、数十パターンもの分子モデルを検討する必要がある。したがって、彼らの設定方法は組成への汎用性が低く、4 元素以上を含む系において使用された例が少ない。そのため、複雑なガラス組成のシミュレーションを行う場合は、試行錯誤で原子間相互作用の変数を調整することが現在においても主流となっている。

式 (1-1) の右辺第一項目の Coulomb 力項のイオンの電荷、 $z_i$  はガラスの構造や物性値の再現性に大きく関わる。 $\text{SiO}_2$  ガラスにおいて、NWM 酸化物が増加すると Si-O 結合が弱化的ことが蛍光 X 線を用いた解析により報告されている [46]。このとき、Si イオンと O イオンがもつ電荷が組成比によって変動する。従来の原子間相互作用の設定方法ではこのような実験報告を基に、電荷に対し経験的な値を用いる場合が多い。Noritake ら [47] や Cormack ら [48] は  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系ガラス/融体において、 $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$  比を変数とする関数として Si イオンと O イオンに対し経験的な電荷の式を設定し、用いている。Sawaguchi ら [49] も  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  系ガラス/融体において、 $\text{Li}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$  比に依存する経験的な式を原子間相互作用中のイオンの電荷に適用している。このように、組成に対して連続的にイオンの電荷を与える式を導入してきたが、対象とする系によっては実験的観測が困難な場合もあるため、材料設計の視点では最適な設定手法とは言えない。

これまでの原子間相互作用の設定方法の課題として、対象としたガラス組成の物性値を再現可能なシミュレーションを行える原子間相互作用を試行錯誤的に設定する必要があり、このとき設定を行う使用者により、原子間相互作用の設定基準が何通りも生まれ、決定される原子間相互作用も設定基準と同数存在していた。これは、既知の組成ならば、シミュレーションで検討したい構造を調査する際に有効であるが、未知の組成の場合、設定する基準を設けることができない。そこで、第一原理計算を基準とする設定方法が開発された [42, 43] が、組成への汎用性に課題があることが分かった。

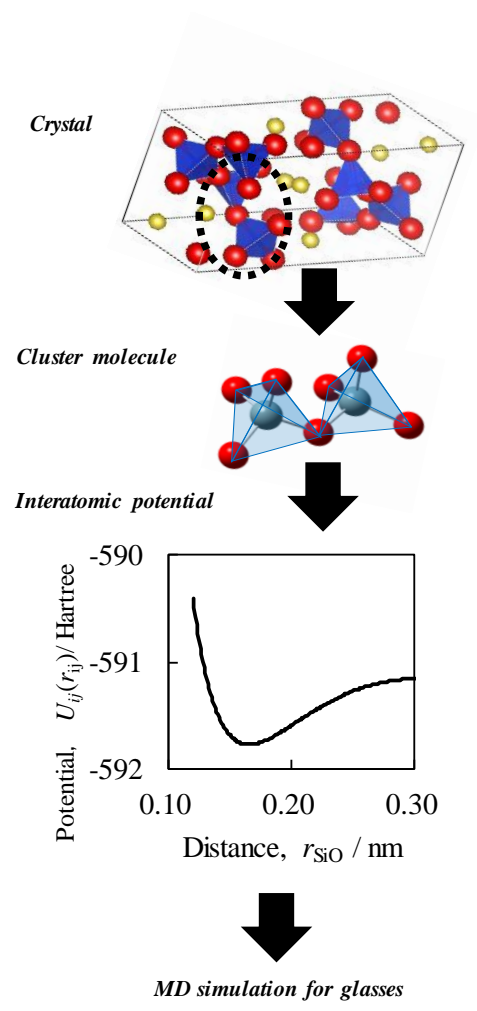


Figure 1 – 6. A determination method of interatomic potential by first-principle calculation [42, 43].

このような、原子間相互作用の設定方法の課題を解決するために、従来とは異なる方法で第一原理計算を利用することで、酸化物ガラスの材料設計ツールとして貢献できる MD シミュレーションを行えるのではないかと考えることにした。そこで本研究では、第一原理計算を利用し、多様なガラス組成へ対応可能な原子間相互作用関数を設定する方法を考えることにした。

本研究で対象としたガラス組成を Figure 1-7 に示した。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスは実用ガラスの基本組成であり、実験及び計算データが豊富に存在するため、原子間相互作用の設定について評価を行いやすいと考えた。Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスは混合アルカリ効果と呼ばれる、アルカリ金属イオンの自己拡散係数が減少する傾向を示すことで知られている。アルカリ金属イオンの低拡散性は実用材料にも利用されている現象の一つであり、MD シミュレーションで再現することができれば、拡散現象を予測する設計ツールとしての活用を見い出せる可能性があると考えている。Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスは実用材料でも扱われており、マグマの主成分でもある。NWF 酸化物である SiO<sub>2</sub> と NWF と NWM の二つの役割を有する中間酸化物の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれる系であり、ガラスを形成する酸化物のバリエーションを増やした際の原子間相互作用の汎用性について、評価できる系と考えている。また、Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの構造は複雑な酸素多面体構造やリング構造からなることが報告されており、MD シミュレーションで再現することができれば、NWF イオンの配位構造からリング構造まで広範囲の構造ユニットのシミュレーションが期待できる。Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスはホウ酸異常と呼ばれる Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比に対し非線形な線熱膨張係数の傾向を示す。このホウ酸異常はこれまでの MD シミュレーションの研究結果でも再現できた報告例がない。また、従来の MD シミュレーションによる報告では、二体間相互作用に加え、角度を補正する三体間相互作用を加えることが多い [50]。本研究では、シンプルな二体間に働く相互作用のみで酸化物ガラスの構造を表現したいと考えている。そのため、二体間相互作用のみを適用した場合、Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスの構造をどこまで再現できるかという視点で記述している。熱膨張係数はガラス製造において、重要な物性値の指標の一つであり、あらかじめ計算科学的手法から熱膨張係数をシミュレーションすることができれば、MD 法の計算精度への信頼性について示すことができると考えている。

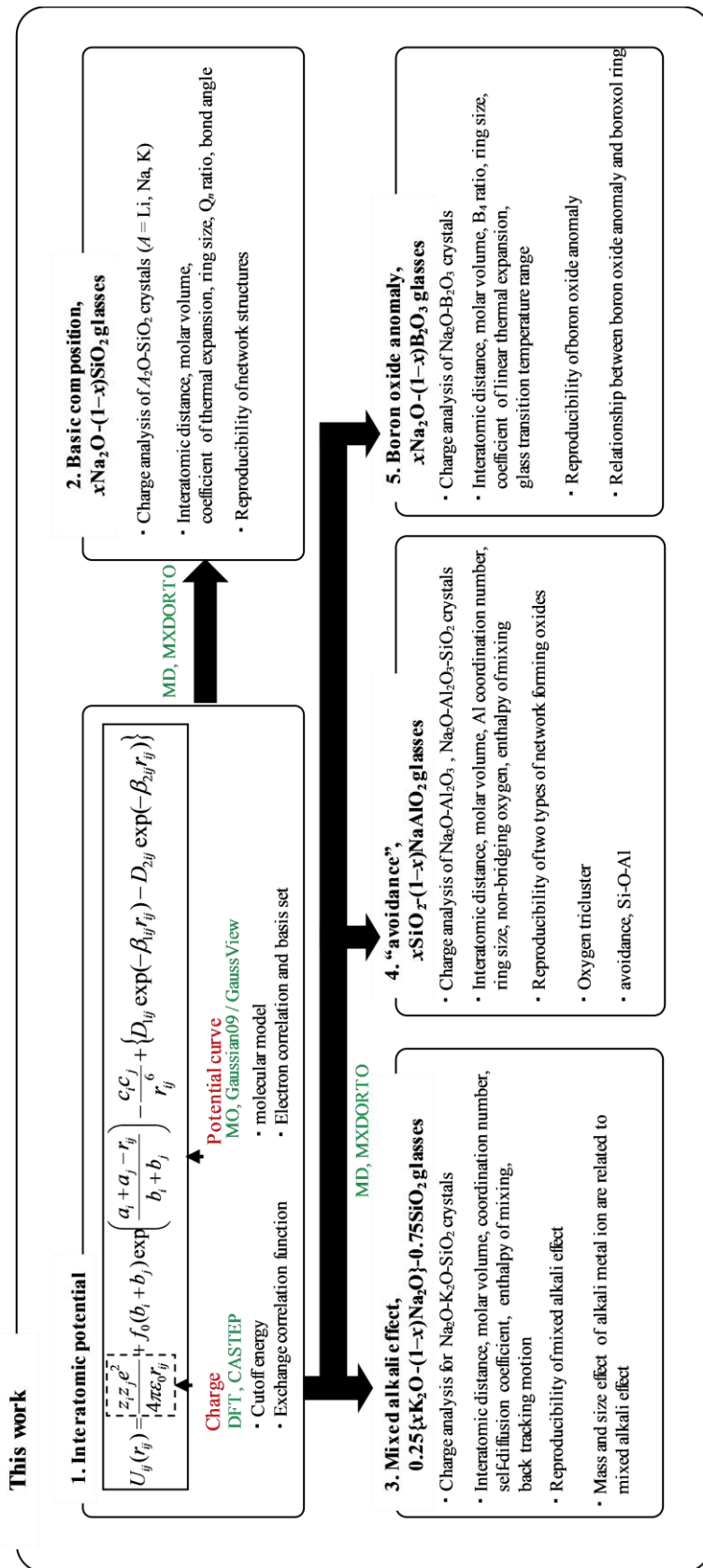


Figure 1 – 7. Schematic drawing of this work.



以上に述べた目的に従って、本論文は次のように 6 章から構成されており、以下に各章の要点を述べる。

第 1 章は、本研究を進める上での予備的考察について述べ、本研究の背景及び目的を示した。

第 2 章は  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系ガラスを対象に、原子間相互作用の設定方法について記述し、ガラスの構造と物性の再現性について示す。

第 3 章は  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系ガラスを対象に、第 2 章で示した原子間相互作用の設定方法を適用したシミュレーションを行った結果を記述する。

第 4 章は  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系ガラスを対象に、第 2 章で示した原子間相互作用の設定方法を適用したシミュレーションを行った結果を記述する。

第 5 章は  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスを対象に、第 2 章で示した原子間相互作用の設定方法を適用したシミュレーションを行った結果を記述する。

第 6 章は本研究で得られた結果を総括する。

§ 1 – 2. 参考文献

- [1] S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevier, K. A. Persson, G. Ceder, Python materials genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis, *Computational Materials Science* **68** (2013) 314 – 319.
- [2] C. J. Brinker, R. J. Kirkpatrick, D. R. Tallant, B. C. Bunker, B. Montez, NMR confirmation of strained “Defects” in amorphous silica, *J. Non-Cryst. Solids* **99** (1988) 418 – 428.
- [3] G. K. White, Thermal expansion of reference materials: copper, silica and silicon, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **6** (1973) 2070 – 2078.
- [4] S. Sakka, *Gaarasu no kagaku to kiso to ouyo*, Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd. (1997).
- [5] W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841 – 3851.
- [6] B. E. Warren, X-Ray diffraction study of the structure of glass, *Chem. Rev.*, **26** (1940) 237 – 255.
- [7] Kuan – Han Sun, Fundamental condition of glass formation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947) 277 – 281.
- [8] J. T. Randall and H. P. Rooksby, The structure of glasses: The Evidence of X-ray diffraction, *J. Soc. Glass Technol., Proc.*, **14** (1930) 219 – 229.
- [9] E. A. Porai-Koshits, The Possibilities and results of X-ray methods for investigation of glassy substances, in *The Structure of Glass*, Lebedev, A.A., Ed., New York: Consultants Bureau, (1958) 25 – 35.
- [10] A. Howie, High resolution electron microscopy of amorphous thin films, *J. Non-Cryst. Solids* **31** (1978) 41 – 55.
- [11] Y. Bando and K. Ishizuka, Study of the structure of silica glass by high-resolution electron microscopy, *J. Non-Cryst. Solids* **33** (1979) 375 – 382.
- [12] S. Sakka and J. D. Mackenzie, Relation between apparent glass transition temperature and liquids temperature for inorganic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **6** (1971) 145 – 162.
- [13] R. Knoche, D.B. Dingwell, F.A. Seifert, S.L. Webb, Non-linear properties of supercooled liquids in the system Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, *Chem. Geol.* **116** (1994) 1 – 16.
- [14] J. E. Shelby, Density of vitreous silica, *J. Non-Cryst. Solids* **349** (2004) 331 – 336.
- [15] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272 – 1276.
- [16] R.L. Mozzi and B.E. Warren, The structure of vitreous silica, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 164 – 172.
- [17] G.S. Henderson, A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 43 – 50.
- [18] N. Zotov, R. G. Delaplane, H. Keppler, Structural changes in sodium tetrasilicate glass around the liquid - glass transition: a neutron diffraction study, *Phys. Chem. Minerals* **26** (1998) 107 – 110.
- [19] A. C. Wright, B. A. Shakmatkin, N. M. Vedishcheva, The chemical structure of oxide glasses: A concept consistent with neutron scattering studies ?, *Glass Phys. Chem.* **27** (2001) 97 – 113.
- [20] M. Taylor and G. E. Brown Jr., Structure of mineral glasses- II . The SiO<sub>2</sub>-NaAlSiO<sub>4</sub> join, *Geochim Cosmochim. Acta* **43** (1979) 1467 – 1473.

- [21] J. F. Stebbins, Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics: Si-29 NMR results, *J. Non-Cryst. Solids* **106** (1988) 359 – 369.
- [22] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from <sup>29</sup>Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 53 – 64.
- [23] H. Maekawa, T. Saito, T. Yokokawa, Water in silicate glass: <sup>17</sup>O NMR of hydrous silica, albite and Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> glasses, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7253 – 7529.
- [24] P. J. Bray and J. G. O’Keefe, Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 36 – 46.
- [25] S. K. Lee and J. F. Stebbins, Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts, *J. Phys. Chem B* **107** (2003) 3141 – 3148.
- [26] S. K. Lee and J. F. Stebbins, The structure of aluminosilicate glasses: High-resolution <sup>17</sup>O and <sup>27</sup>Al MAS and 3QMAS NMR study, *J. Phys. Chem B* **104** (2000) 4091 – 4100.
- [27] E. A. Robinson, Characteristic vibrational frequencies of oxygen compounds of silicon, phosphorus, and chlorine: correlation of stretching frequencies and force constants with bond lengths and bond orders, *Canadian J. Chem.* **41** (1963) 3021 – 3033.
- [28] P. Mcmillan, Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Miner.* **69** (1984) 622 – 644.
- [29] A. E. Geissberger and F. L. Galeener, Raman studies of vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3266 – 3271.
- [30] P. Muralidharan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Sol-gel synthesis, characterization and impedance studies of lithium borosilicate glass, *Mat. Res. Bulletin* **39** (2004) 1753 – 1762.
- [31] B. O. Mysen, D. Virgo, C. M. Scarfe, Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts- a Raman spectroscopic study, *Am. Miner.* **65** (1980) 690 – 710.
- [32] B. N. Meera and J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **159** (1993) 1 – 21.
- [33] L. Cormier, G. Calas, B. Beuneu, Structural changes between soda-lime silicate and melt, *J. Non-Cryst. Solids* **357** (2011) 926 – 931.
- [34] N. Zotoz and H. Keppler, The structure of sodium tetrasilicate glass from neutron diffraction, reverse Monte Carlo simulations and Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Minerals* **25** (1998) 259 – 267.
- [35] J. Swenson, A Matic, C. Karlsson, L. Börjesson, C. Meneghini, W. S. Howells, Random ion distribution model: A structural approach to the mixed-alkali effect in glasses, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 132202.
- [36] S. Kerisit, J. V. Ryan, E. M. Pierce, Monte Carlo simulations of the corrosion of aluminoborosilicate glasses, *J. Non-Cryst Solids* **378** (2013) 273 – 281.
- [37] T. Tamura, S. Ishibashi, S. Tanaka, M. Kohyama, M. H. Lee, First-principles analysis of the optical properties of structural disorder in SiO<sub>2</sub> glass, *Phys Rev. B* **77** (2008) 085207.
- [38] G. Ferlat, T. Charpentier, A. P. Seitsonen, A. Takada, M. Lazzeri, L. Cormier, G. Calas, F. Mauri, Boroxol rings in liquid and vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 065504.

- [39] P. Umari and A. Pasquarello, Fraction of boroxol rings in vitreous boron oxide from a first-principles analysis of Raman and NMR spectra, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 137401.
- [40] T. Ohkubo, E. Tsuchida, M. Gobet, V. S.-Kanian, C. Bessada, Y. Iwadate, First-principles molecular dynamics simulation and conductivity measurement of a molten  $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  system, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 5668 – 5674.
- [41] F. G. Fumi and M. P. Tosi, Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides. I., The Huggins-Mayer and Pauling forms, *J. Phys. Chem. Solids*, **25** (1964) 31 – 43.
- [42] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, Y. Matsui, First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 869 – 872.
- [43] S. Tsuneyuki, Molecular dynamics simulation of silica with a first-principles interatomic potential, *Mol. Engineer.* **6** (1996) 157 – 182.
- [44] G.J. Kramer, N.P. Farragher, B.W.H. van Besset, R.A. van Santen, Interatomic force fields for silicas, aluminophosphates, and zeolites: derivation based on ab initio calculations, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 5068 – 5080.
- [45] J. Habsaki and I. Okada, Molecular dynamics simulation of alkali silicates based on the quantum mechanical potential surfaces, *Mol. Sim.* **9** (1992) 319 – 326.
- [46] S. Sakka and K. Matsusita, Studies on binary silicate glasses based on the  $\text{SiK}\alpha$  and  $\text{SiK}\beta$  emission X-rays, *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 57 – 66.
- [47] F. Noritake, K. Kawamura, T. Yoshino, E. Takahashi, Molecular dynamics simulation and electrical conductivity measurement of  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  melt under high pressure; relationship between its structure and properties, *J. Non-Cryst. Solids* **358** (2012) 3109 – 3118.
- [48] A.N. Cormack, J. Du, T.R. Zeitler, Sodium ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations, *J. Non-Cryst. Solids* **323** (2003) 147 – 154.
- [49] N. Sawaguchi, K. Yamaguchi, M. Sasaki, K. Kawamura, Interatomic potential model for molecular dynamics simulation of lithium borate melts/glasses, *J. Comput. Chem. Jpn.* **14** (2015) 139 – 146.
- [50] A. Takada, C. R. A. Catlow, G. D. Price, Computer modelling of  $\text{B}_2\text{O}_3$ : part 1. New interatomic potentials, crystalline phases and predicted polymorphs, *J. Phys.:Condens. Matter* **7** (1995) 8659 – 8692.

## 第 2 章 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ ガラスに適用する原子間相互作用の設定

### § 2-1. 緒言

従来の原子間相互作用の設定方法は試行錯誤的に行うことが一般的であった。しかし、このような経験論に基づく方法は未知の組成の場合、指標とする構造や物性値が分からないため、設定に膨大な検討時間を要する。そのため、原子間相互作用の設定には、実験結果を指標としない方法を考えた。非経験的な結果を導く第一原理計算を利用し、原子間相互作用を設定することにした。対象とするガラスは、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 ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) とした。

$x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  ガラスにおける Si-O 間の結合は、 $x$  が増加するに伴い、弱化することが知られている [1]。このとき、Si と O の電荷は  $x$  毎に変化する。従来の MD シミュレーションに適用する原子間相互作用中の Coulomb 力項の電荷は、シミュレーションのステップ数に関係なく固定した値を設定、もしくはシミュレーションのステップごとに各粒子に対し電荷を解析する電荷平衡法 [2, 3] などが考えられてきた。本研究ではシンプルな設定方法を追究していることから、ステップ数に関係なく固定した電荷の値を与える方法を用いることにした。 $x$  により変化する各イオンの電荷は、ガラスと同組成の結晶中のイオンの電荷を解析することにより、見積もった。これにより、 $x$  変化による Si-O 結合の弱化を表現した。ここで、 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  ガラスでは、組成  $x$  の違いにより Si-O 間距離が大きく変化するという報告はない [4-7]。このことから、Si-O 間の結合の深さは  $x$  により変化するが、Si-O 間の平衡原子間距離は変化しないと考えた。そこで、ポテンシャルカーブの形状(曲率)と平衡原子間距離は酸化物ガラス中に多様な構造ユニットが存在する場合でも対応できるように、すべての組成に対しシンプルな二原子分子モデルに働くポテンシャルを第一原理計算で求め、得られたポテンシャル曲線を適用することとした (Figure 2-1)。

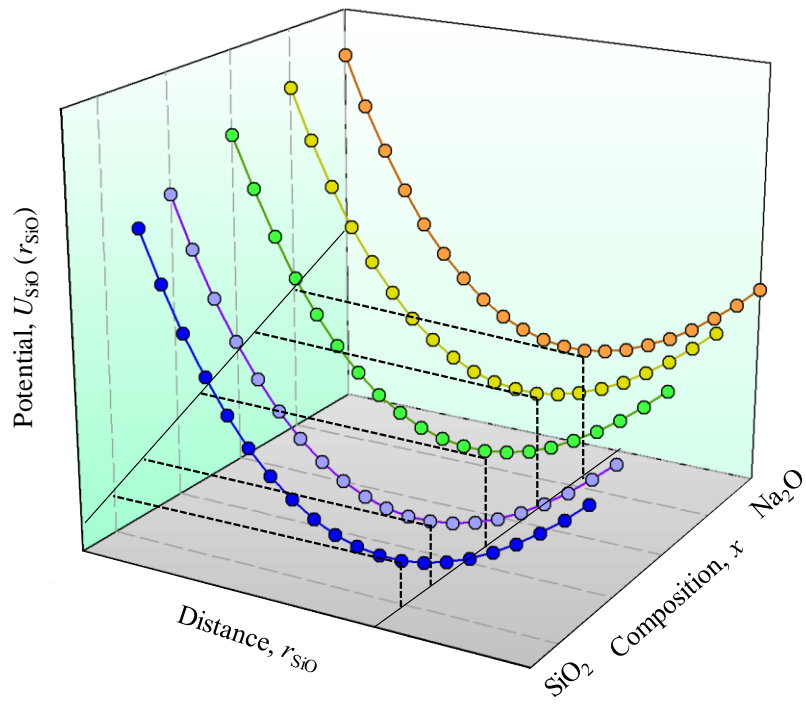


Figure 2 – 1. Schematic daiagram of Si – O potential in  $xNa_2O - (1 - x)SiO_2$  glasses in this work.

§2-2 では MD シミュレーションで使用した原子間相互作用モデルを説明した。§2-3 ではアルカリケイ酸塩結晶の電荷解析を行い、その傾向を基に組成を変数とする電荷の式を連続関数として与え、イオンの電荷に適用した。§2-4 では  $\text{SiO}^{2+}$  モデルの第一原理計算で得た Si-O 間のポテンシャルエネルギー面に原子間相互作用を  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比毎にフィッティングさせ、得られた Si-O 間の原子間相互作用の結果を記述した。§2-5 では MD シミュレーションの計算条件を記した。§2-6 では MD シミュレーションで得られた計算結果を示す。§2-7 では §2-6 で得られた結果を考察した。§2-8 は本章の結言を記した。§2-9 は本章で引用した参考文献を示す。

## § 2-2. 原子間相互作用関数

式 (1-1) は完全イオン型ポテンシャル関数と呼ばれ、NaCl や CsCl といったイオン性が高い結晶に対して主に使用されてきた [8]。しかし、酸化物系では系中のイオンが形式電荷とならない場合が多く、ケイ酸塩結晶・ガラスのように Si-O 間に方向性をもつ共有結合性を考慮することで、実際の系に近い構造を表現できると考えられた。基本的にこのイオン性結合に関する考え方は Pauling が提唱したイオン結合度 [9] に関連して考えられることが多い。Pauling が提案したイオン結合度の式では電気陰性度の差から Si-O 間のイオン結合性が約 60 %を示す。このことを背景に、従来の MD シミュレーションに適用する Coulomb 力項の Si と O の電荷はそれぞれ、+2.4 及び -1.2 と試行錯誤的に設定することが多い [10]。そして、残りの約 40 % の共有結合は無視できないとし、原子間相互作用の改善が行われた。しかしながら、あくまでも、Pauling のイオン結合度の式は大まかな目安にしか過ぎないため、原子間相互作用関数の考察は常に行われている [11]。本研究では、酸化物系結晶及びガラスにおいて、構造や物性の再現性が良いことが報告されている式 (2-1) を用いた [12]。Figure 2-2 に式 (2-1) を示す。

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

右辺第四項目は共有結合力項であり  $D_{1ij}, \beta_{1ij}, D_{2ij}, \beta_{2ij}$  はそれぞれ変数である。



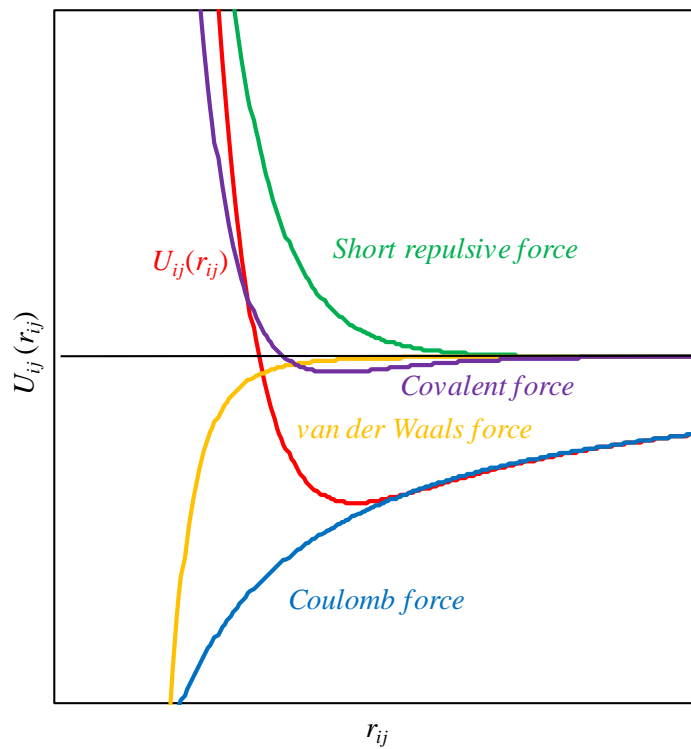


Figure 2 – 2. Interatomic potential by eq. (2 – 1). Total potential, Coulomb force term, short repulsive force term, van der Waals force term and covalent force term show red, blue, green, yellow and purple line, respectively.

### § 2-3. Coulomb 力項のイオンの電荷の設定

式 (2-1) の Coulomb 力項のイオンの電荷を設定するために、ガラスと同組成の結晶のイオンの電荷を解析することにより、見積もった。対象とした結晶は  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系に加え、 $x$  の変化による電荷の傾向を得るために、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系、 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系結晶についても計算を行った。イオンの電荷、 $z_i$  は CASTEP code [13] を用いてアルカリケイ酸塩結晶、 $x\text{A}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  及び  $\text{K}$ ) を密度汎関数理論計算 (Density Functional Theory calculation, DFT) を行うことによって設定した。平面波基底とノルム保存型擬ポテンシャルを用いた。ノルム保存型擬ポテンシャルは、 $\text{Li} : 2s^1$ ,  $\text{Na} : 2s^2 2p^6 3s^1$ ,  $\text{K} : 3s^2 3p^6 4s^1$ ,  $\text{Si} : 3s^2 3p^2$ ,  $\text{O} : 2s^2 2p^4$  を使用した [14]。交換相関汎関数は Generalized Gradient Approximation Perdew – Burke – Ernzerhof (GGA PBE) [15] を適用した。Table 2-1 に計算対象として選んだ結晶 [16-28] と  $k$  点セットを示す。波動関数のカットオフエネルギーを 1500 eV とし、SCF 収束値は  $5.0 \times 10^{-7}$  eV / atom とし構造最適化計算を行った。構造最適化後のすべての結晶の格子定数と軸角は、文献データ [16-28] と比較して 2.88 % 以内の誤差に収まった。平面波基底を用いる Mulliken population analysis [29, 30] により、イオンの電荷を解析した。平面波基底を用いる Mulliken population analysis はカットオフ距離領域内に存在する電子を、対象とするイオンの占有軌道電子としてカウントする。このカットオフ距離はすべての結晶で 0.3 nm とした。

Figure 2-3 に  $x\text{A}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  及び  $\text{K}$ ) 結晶の電荷解析の結果を示す。 $x$  が増加するとともに、Si イオンの電荷の値が減少し、 $A$  イオンの電荷も減少傾向を示した。この Si イオンの電荷が  $x$  が増加するに伴い減少する傾向を示した。これは  $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  ガラスにおける蛍光 X 線の報告 [1] と一致している。 $x=0$  のとき、Si イオンの電荷の値が +2.4 であり、これは Pauling のイオン結合度の式から導かれる Si-O 間のイオン性 60 % と一致した値を示しているが、相関関係はないと考えている。この Mulliken population analysis の結果を使用して導出した  $z_i$  を用いた MD シミュレーションを行うと、ケイ酸塩ガラス・結晶の構造の再現性が良いことが分かっている [31, 32]。一方、別の電荷解析手法の一つである Hirshfeld population analysis [33] の結果を使用して導出した  $z_i$  を用いたアルカリケイ酸塩結晶の MD シミュレーションではその結晶の構造の再現性が悪い [31, 32]。そのため、本研究ではガラスの構造の再現性が良くなると考えられる Mulliken population analysis を使用し、電荷を設定することにした。

Table 2 – 1. The deviation denotes the difference of structural optimization by DFT. Deviation shows in absolute value.

Crystals	ref.	Lattice parameter (deviation, %)						$k$ -points	Number of ions in cell
		$a$ / nm	$b$ / nm	$c$ / nm	$\alpha$ / deg.	$\beta$ / deg.	$\gamma$ / deg.		
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	[16]	0.49134 (2.20)	0.49134 (2.20)	0.54052 (1.95)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	3 × 3 × 4	9
Li <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[17]	1.9648 (1.27)	0.59969 (0.73)	0.48691 (1.37)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	1 × 2 × 3	48
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[18]	0.5807 (1.09)	1.4582 (1.30)	0.4773 (1.51)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 1 × 3	36
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	[19]	0.9392 (0.47)	0.5397 (0.54)	0.466 (1.71)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 3 × 3	24
Li <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[20]	0.7715 (0.67)	0.7715 (0.67)	0.488 (0.79)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 3	30
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	[21]	0.7519 (0.74)	0.5648 (0.56)	0.5031 (0.61)	124.15 (0.05)	97.18 (0.21)	100.26 (0.34)	2 × 3 × 3	18
Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub>	[22]	0.54243 (0.31)	0.54243 (0.31)	1.0626 (0.23)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	3 × 3 × 2	30
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[23]	0.6409 (1.35)	1.5422 (1.44)	0.4896 (1.40)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 1 × 3	36
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	[24]	1.043 (2.11)	0.602 (2.63)	0.481 (1.50)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	1 × 2 × 3	24
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	[25]	0.5576 (1.34)	0.5576 (1.47)	0.8393 (1.78)	80.92 (0.17)	71.84 (0.09)	67.44 (0.19)	3 × 3 × 2	18
K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[18]	1.63224 (2.88)	1.1243 (1.25)	0.9919 (1.90)	90 (0)	115.97 (0.61)	90 (0)	1 × 1 × 2	108
K <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[26]	0.6458 (0.81)	0.8887 (0.75)	1.0879 (1.25)	90 (0)	125 (0.23)	90 (0)	3 × 2 × 2	30
K <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	[27]	1.037 (0.74)	0.6392 (1.51)	1.0366 (0.88)	90 (0)	112.83 (0.63)	90 (0)	1 × 2 × 1	36
Li <sub>2</sub> O	[28]	0.4628 (0.65)	0.4628 (0.65)	0.4628 (0.64)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	4 × 4 × 4	12
Na <sub>2</sub> O	[28]	0.555 (1.24)	0.555 (1.24)	0.555 (1.24)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	4 × 4 × 4	12
K <sub>2</sub> O	[28]	0.6436 (0.74)	0.6436 (0.74)	0.6436 (0.74)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 2	12

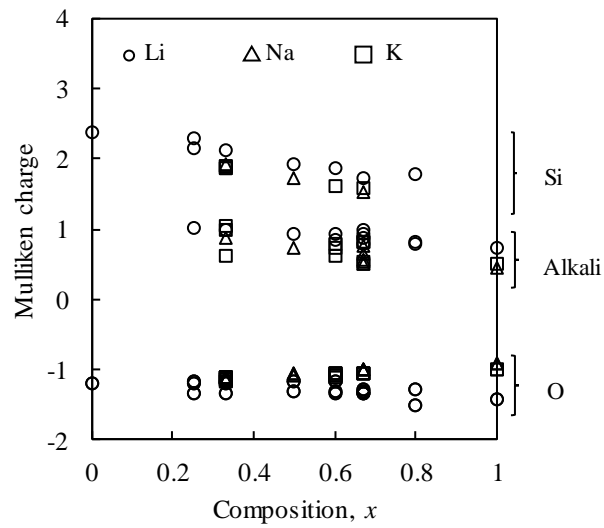


Figure 2 – 3. Mulliken charges of ions in several  $x\text{A}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  crystals (listed in Table 2 – 1 ). Circles, triangles and squares show Li, Na and K ions, respectively.

Mulliken population analysis はオーバーラップポピュレーションを等分に分配するため、結晶の組成変化に対する傾向のみで判断することが多い [29]。そのため、本研究で用いる電荷は従来使用してきた経験的な値 [34–36] を考慮し、また、連続したガラス組成に対応するため、 $x$  を変数とした数式で示すことにした。以下の式 (2–2)–(2–4) に  $z_{Na}$ ,  $z_{Si}$ ,  $z_O$  をそれぞれ示す。

$$z_{Na} = -0.25x + 1.0 \quad (0 < x \leq 1) \quad (2-2)$$

$$z_{Si} = -0.50x + 2.4 \quad (0 \leq x < 1) \quad (2-3)$$

$$z_O = \text{neutrality} \quad (2-4)$$

実際の酸化物系を考えた場合、系中の酸化物イオンが最も電子を引き付けやすく、様々な電荷値のパターンを取ると考えられる。本論文において、ステップ毎に電荷を固定して適用する方法を取り入れているため、酸化物イオンの電荷,  $z_O$  で電気的中性を保つことにした。

#### §2-4. ポテンシャルカーブの形状の設定

式 (2-1) に用いる Si と O の  $a_i, b_i, c_i, D_{1ij}, \beta_{1ij}, D_{2ij}, \beta_{2ij}$  は非経験的分子軌道(Molecular Orbital, MO) 計算より求めた。クラスター分子モデルとして、特定の配位構造を表すものではなく、シンプルな  $\text{SiO}^{2+}$  モデルを選んだ。これは、単純な二原子分子モデルとすることで、NWF と O イオンの多面体構造にバリエーションが表れても対応できるようにするためである。ソフトウェアは Gaussian09 [37]、電子相関手法は Møller – Plesset (MP2) [38] とし、基底関数は 6-311+g(d) [39] を使用した。 $\text{SiO}^{2+}$  モデルのポテンシャルエネルギー面を求め、これに §2-3 で設定した電荷を組み込んだ式 (2-1) をフィッティングさせ、Si-O 間の原子間相互作用を得た。このとき  $z_i$  は  $x$  に依存して設定しているため、 $x$  毎に  $a_i, b_i, c_i, D_{1ij}, \beta_{1ij}, D_{2ij}, \beta_{2ij}$  を求めている。カーブフィッティングは MD シミュレーションの結果がアルカリケイ酸塩結晶の Si-O 間距離を再現できる原子間相互作用となるように行った。Figure 2-4 に例として、 $x=0$  のポテンシャルエネルギー面とそのフィッティング結果を示す。 $\text{SiO}^{2+}$  モデルの平衡 Si-O 間距離は 0.146 nm だった。Table 2-2 に設定した原子間相互作用を示す。ここで、Na-O 間に対して、カーブフィッティングを行っていない。これは、ガラス中の Na-O 間距離は Si-O 間距離に比べ、広範囲の分布を示すことが報告されているため [6, 7]、フレキシブルなポテンシャルとする必要があると考えている。また、Na-O 間にカーブフィッティングを行うと試行変数が少ないことから、最小二乗法が収束しない。原子間相互作用の力の項を追加し、試行する変数を増加させることは、原子間相互作用を設定する上での経験的要素を排除できるかもしれないが、多変数の原子間相互作用はシミュレーションで得られる結果をより複雑化させるとも考えている。そのため、 $a_{\text{Na}}, b_{\text{Na}}, c_{\text{Na}}$  のみは経験的に決めた値を使用した [35]。Figure 2-5 に本研究で考案した原子間相互作用の設定方法を示す。

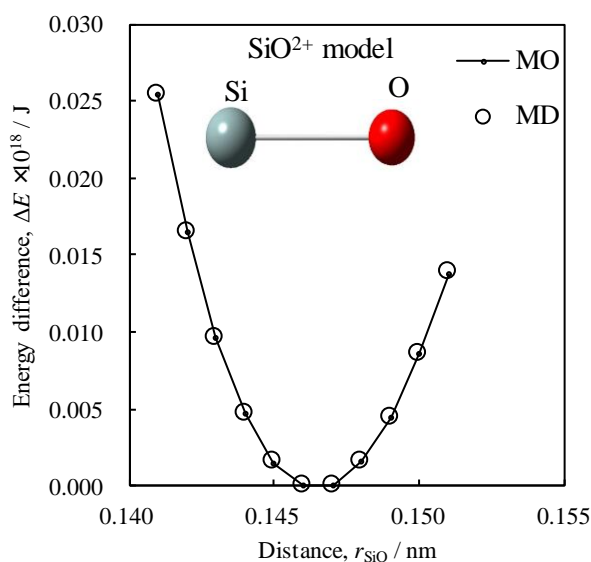


Figure 2-4. Energy surface determined from MO calculation (MP2 / 6-311+g(d)) of an  $\text{SiO}^{2+}$  model and potential energies calculated by eq. (2-1) with fitted parameters for  $x=0$ .

Table 2 – 2. Determined interatomic potential parameters for the simulation of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses.

(a) IP1				
$x = 0$	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18464	0.01411	0.05605
Si	$-0.50x+2.4$	0.10007	0.00799	0.00000
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627600.00	52.05	83680.00	34.21
$x = 0.1$	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18421	0.01401	0.05605
Si	$-0.50x+2.4$	0.09967	0.00798	0.00000
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627600.00	52.06	83680.00	34.20
$x = 0.2$	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18397	0.01396	0.05605
Si	$-0.50x+2.4$	0.09944	0.00797	0.00000
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627600.00	52.06	83680.00	34.19
$x = 0.3$	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18362	0.01391	0.05605
Si	$-0.50x+2.4$	0.09930	0.00797	0.00000
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627650.21	52.01	83680.00	34.17
$x = 0.4$	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18326	0.01386	0.05605
Si	$-0.50x+2.4$	0.09914	0.00796	0.00000
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627696.23	51.96	83680.00	34.15
$x = 0.5$	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18300	0.01383	0.05605
Si	$-0.50x+2.4$	0.09902	0.00796	0.00000
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627725.52	51.92	83680.00	34.14
	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
Na	$-0.25x+1.0$	0.13220	0.01150	0.01227
(b) IP2				
	$z$ [35]	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	neutrality	0.18610	0.01510	0.05605
Si	$2.4+1.6x/(3x-4)$	0.10120	0.00830	0.00000
Na	1.0000	0.13220	0.01150	0.01227
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	222170.40	50.00	13849.04	22.40

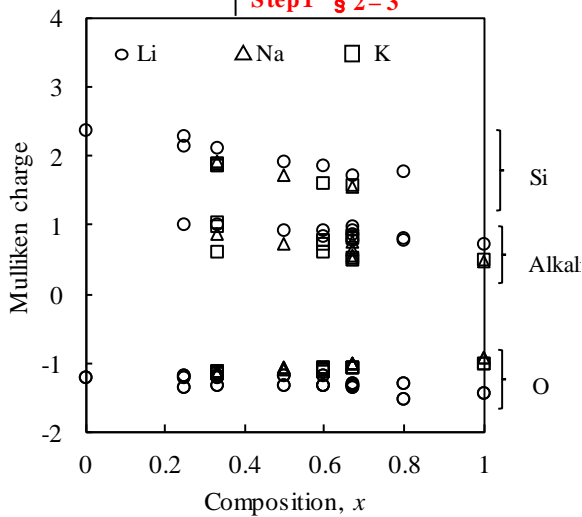
## Determination method of interatomic potential

§ 2-2

### Interatomic potential

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

Step1 § 2-3



Step2 § 2-4

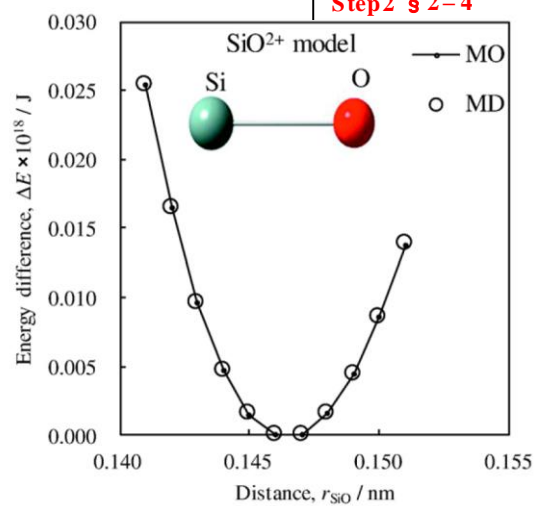


Figure 2 – 5. Determination method of interatomic potential in this work.



## §2-5. 古典 MD シミュレーションの計算方法

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラスの MD シミュレーションは MXDORTO システム [40] を使用した。長距離 Coulomb 力の計算には Ewald 法 [41] を用いた。三次元周期境界条件を用いた。MD シミュレーションでは、熱力学的な状態関数三つを指定したうえで系が取り得るあらゆる状態の集合、すなわちアンサンブルを設定する。従来の研究 [34, 42, 43] は実験によりガラスの密度が既知の場合、粒子 ( $N$ )、体積 ( $V$ ) 及び温度 ( $T$ ) を一定とするシミュレーションを行うことが多い。一方、本研究では未知の組成や高温、高圧下における構造、熱処理過程のシミュレーションを行うことを想定している。そのため、体積が不明の系や一定圧力下で体積が変化する過程の解析に適している、温度 ( $T$ ) と圧力 ( $P$ ) 一定の  $NPT$  アンサンブルを使用した。速度ベルレ法を用い、時間刻みを 2.0 fs とした。

Figure 2-6 にガラス構造を得るまでの冷却過程を示す。それぞれの組成において、一片が約 4.5 nm の立方体の MD セルの中に疑似乱数を用いて 4950 の粒子数 ( $N$ ) を配置した。Table 2-3 に粒子数の詳細を示す。次に、3000 K ( $T$ ) において 0.1 MPa ( $P$ ) 下で 250 000 step かけて構造を緩和した。このとき、緩和が充分であることを内部エネルギーが安定になることで確認した。ガラス構造を得るために冷却速度を 0.01 K/step として、段階的に冷却を行った。3000 K – 2100 K では 250 000 step の緩和を行い、1800 K – 300 K では 500 000 step の緩和計算を行った。1800 K – 300 K では融体からガラスになるとき、イオンの動きが遅くなることを考慮し、構造緩和の時間を増加した。ガラス構造を調査するために、10 000 step の解析計算を 300 K, 600 K で行った。

本研究では二つの異なる原子間相互作用をガラスの MD シミュレーションに適用した。(1) 本研究で第一原理計算に基づき設定した原子間相互作用, IP1 と (2) 従来の研究 [32, 35, 36] で経験論に基づき設定された原子間相互作用, IP2 を適用した。IP1 と IP2 を適用したシミュレーションを行い、ガラス構造や物性の再現性について比較し検討を行った。

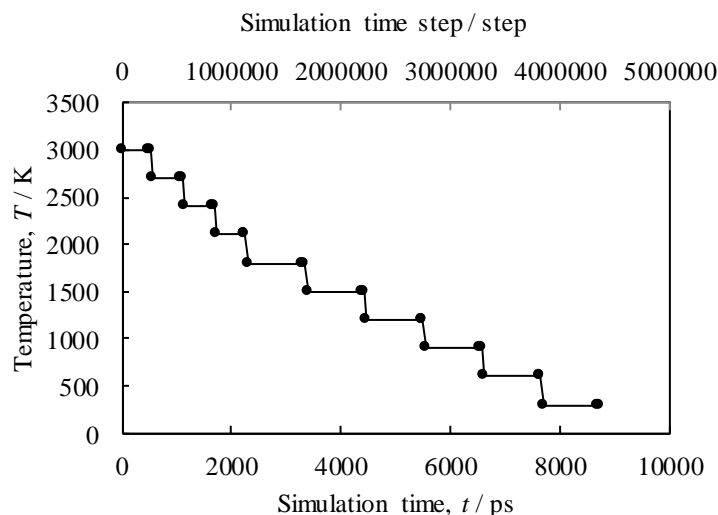


Figure 2-6. Cooling process of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glass simulation in this work.

Table 2 – 3. Number of particles ( $N$ ) in  $x\text{Na}_2\text{O} - (1 - x)\text{SiO}_2$  glass simulations

$x$	O	Si	Na	Total ( $N$ )
0	3300	1650	0	4950
0.1	3135	1485	330	4950
0.2	2970	1320	660	4950
0.3	2805	1155	990	4950
0.4	2640	990	1320	4950
0.5	2475	825	1650	4950

§ 2-6. 結果

Table 2-4 に  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  ガラスの MD シミュレーションから求めた第一近接原子間距離 ( $d_{\text{Si-O}}$ ,  $d_{\text{Na-O}}$ ) の解析結果を示す。このとき、第一近接原子間距離は二体相関関数 (Pair correlation function, PCF) のトップピークの値を使用した。IP1 を適用したシミュレーションの  $d_{\text{Si-O}}$  はいずれも、 $x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  のとき XRD [4], EXAFS [5-7] 測定結果、結晶構造データ [16, 23, 24] の値と一致した。IP1 を適用したシミュレーションにおいて、 $x=0.1\sim 0.5$  の  $d_{\text{Na-O}}$  は EXAFS [5-7] や結晶構造データ [23, 24] で報告されている値と一致した。すべての組成で IP2 を適用したシミュレーションは IP1 よりも  $d_{\text{Si-O}}$ ,  $d_{\text{Na-O}}$  が短くなった。

Table 2-4. Si-O and Na-O bond lengths in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses estimated from the pair correlation function simulated at 300 K.

$x$		Distance / nm		
		IP1	IP2	References
0	$d_{\text{Si-O}}$	0.164	0.157	0.162(g) <sup>a</sup> / 0.1608(g) <sup>b</sup> / 0.159(c) <sup>c</sup>
0.1	$d_{\text{Si-O}}$	0.164	0.157	—
	$d_{\text{Na-O}}$	0.225	0.221	0.232(g) <sup>d</sup>
0.2	$d_{\text{Si-O}}$	0.164	0.157	0.1617(g) <sup>b</sup>
	$d_{\text{Na-O}}$	0.226	0.225	—
0.3	$d_{\text{Si-O}}$	0.164	0.157	0.1668(g) <sup>b</sup> / 0.163(g) <sup>e†</sup> / 0.156-0.163(c) <sup>f†</sup>
	$d_{\text{Na-O}}$	0.230	0.227	0.235(g) <sup>e†</sup> / 0.228-0.237(c) <sup>f†</sup>
0.4	$d_{\text{Si-O}}$	0.164	0.158	0.1586(g) <sup>b</sup>
	$d_{\text{Na-O}}$	0.231	0.225	—
0.5	$d_{\text{Si-O}}$	0.164	0.158	0.155-0.167(c) <sup>g</sup>
	$d_{\text{Na-O}}$	0.232	0.223	0.224-0.244(c) <sup>g</sup>

(g) : glass (c) : crystal †  $x = 0.33$   
<sup>a</sup> ref. [4] <sup>b</sup> ref. [5] <sup>c</sup> ref. [16] <sup>d</sup> ref. [6] <sup>e</sup> ref. [7] <sup>f</sup> ref. [23] <sup>g</sup> ref. [24]

Figure 2-7 に  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  ガラスのモル体積の結果を示す。IP1 を適用したシミュレーションのモル体積は、対象とした組成範囲において実験データ [44, 45] よりも大きい値を取ったが、 $x$  の増加に伴う減少傾向は再現した。IP2 を適用したシミュレーションのモル体積の値はすべての  $x$  において、実験データ [44, 45] の値と一致した。

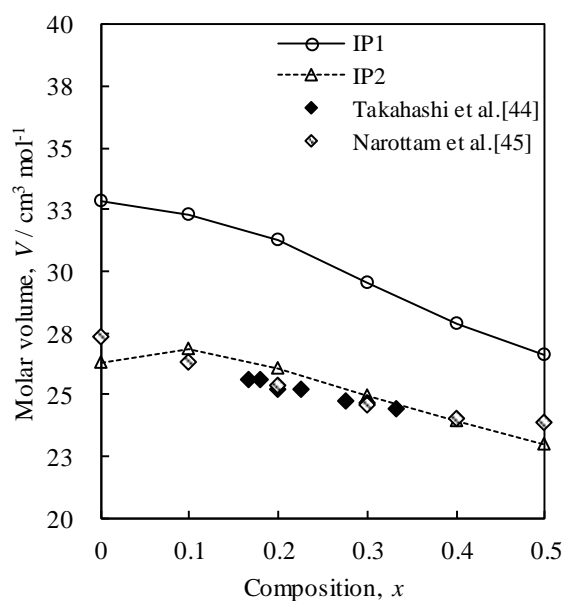


Figure 2-7. Molar volumes of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K.

$x\text{Na}_2\text{O} - (1 - x)\text{SiO}_2$  ガラスの熱膨張係数を 300 K と 600 K のモル体積の値を用いて式 (2-5) から算出した。

$$\beta = \frac{1}{V_{300\text{K}}} \left( \frac{dV}{dT} \right) \quad (2-5)$$

$V$  はモル体積、 $T$  は温度を表しており、 $V_{300\text{K}}$  は 300K のときのモル体積である。Figure 2-8 に  $x\text{Na}_2\text{O} - (1 - x)\text{SiO}_2$  ガラスの熱膨張係数を示す。IP1 と IP2 を適用したシミュレーションの 300 K – 600 K 間の熱膨張係数は、 $x$  が増加するに伴い値が増加する傾向 [46] を再現した。

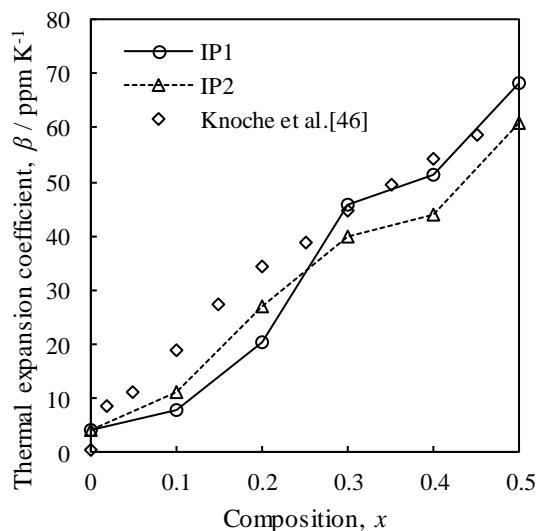


Figure 2-8. Thermal expansion coefficients of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1 - x)\text{SiO}_2$  glasses obtained from simulations at 300 and 600 K.

Figure 2-9 に  $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$  ガラスシミュレーションから得られた O-Si-O 角 ( $\theta_{\text{O-Si-O}}$ ) と Si-O-Si 角 ( $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ ) の分布を示す。解析に用いたカットオフ距離は 0.2 nm とした。IP1, IP2 を適用したすべての  $x$  のシミュレーションにおいて、 $\theta_{\text{O-Si-O}}$  は約  $109^\circ$  を中心とする分布を示した。また  $\theta_{\text{O-Si-O}}$  分布の範囲は  $x$  増加に伴い小さくなり、これはガラス中の  $\text{SiO}_4$  四面体の歪みが減少していることを示唆している。IP1 を適用したシミュレーションの  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  分布はすべての組成範囲で  $120^\circ \sim 180^\circ$  であった。一方で、IP2 を適用したシミュレーションの  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  分布はすべての組成で約  $110^\circ \sim 180^\circ$  の範囲となり、IP1 より分布範囲が広がった。また、 $x=0$  のとき、IP1 を適用したシミュレーションの  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  分布は、約  $140^\circ$  と  $160^\circ$  に二つのピーク分布を示し、 $x$  が増加するに伴い  $140^\circ$  のピークは増加し  $160^\circ$  のピークが減少した。

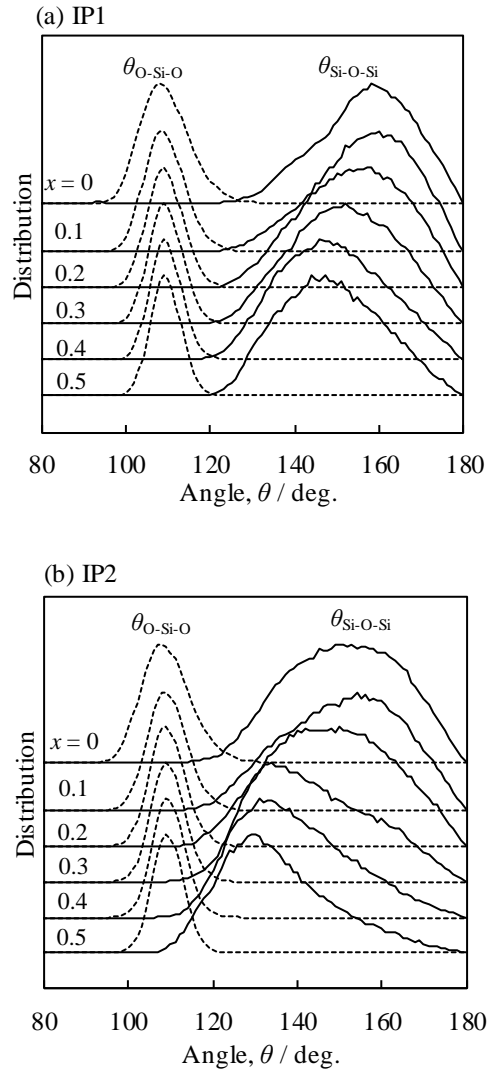


Figure 2 – 9. Distribution of O – Si – O ( $\theta_{\text{O-Si-O}}$ ) and Si – O – Si ( $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ ) bond angles in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K using IP1 (a) and IP2 (b). Dashed and solid lines show  $\theta_{\text{O-Si-O}}$  and  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$ , respectively.

一般に、 $\text{SiO}_4$  四面体をユニット中の架橋酸素数の数で分類し全  $\text{SiO}_4$  四面体に占める割合を  $Q_n$  比という [47]。  $Q_n$  比の概念図を Figure 2-10 に示す。 Figure 2-11 に MD シミュレーションで得た  $Q_n$  比を示す。このとき、解析に用いたカットオフ距離は 0.2 nm とした。 IP1, IP2 はともに  $x = 0, 0.1$  において Si が O と 3 配位する構造が 1, 2 個出現したが、これはシミュレーションの時間・空間的制約により生じるガラス構造の歪みもしくは、シンプルな二体間の相互作用のみを適用していることによる構造の歪みと考え、それらを除外して  $Q_n$  比を求めた。 Mackawa ら [48] による  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系ガラスの  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR による報告では  $0.2 \leq x \leq 0.4$  において  $Q_3$  と  $Q_2$  が増加し、  $Q_4$  が減少することが報告されており、 IP1 と IP2 によるシミュレーションはこの結果と一致した。  $0.4 \leq x \leq 0.5$  において IP1 は  $Q_1, Q_2$  が増加し  $Q_3$  と  $Q_4$  が減少する実験結果の傾向を再現し、 IP2 よりも  $Q_n$  比の値に改善が見られた。

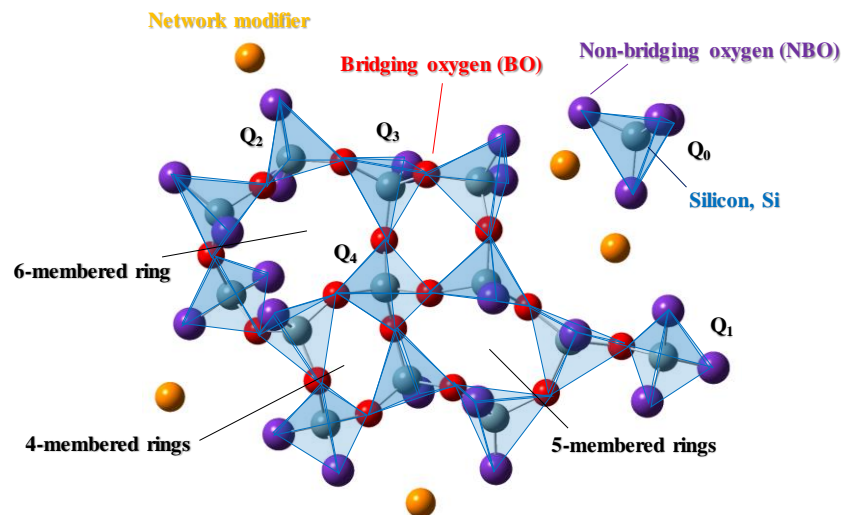


Figure 2-10.  $Q_n$  ratio of  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  system glasses.



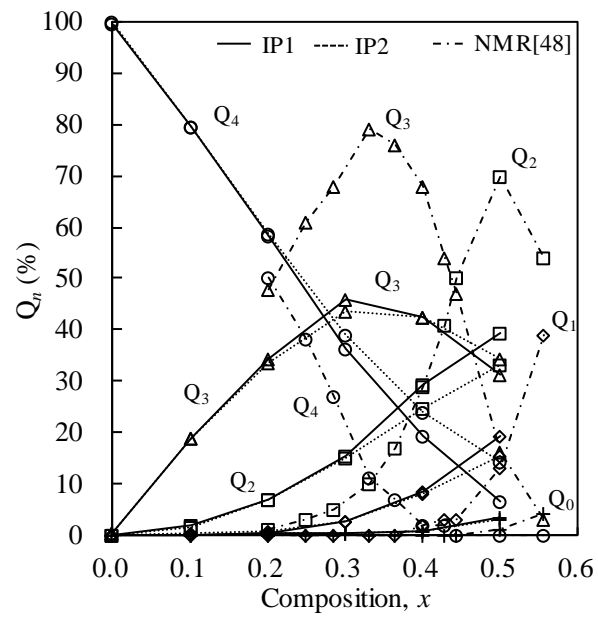


Figure 2 – 11.  $Q_n$  ratios in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K (circles =  $Q_4$ , triangles =  $Q_3$ , squares =  $Q_2$ , diamonds =  $Q_1$ , and plus signs =  $Q_0$ ).

§ 2-7. 考察

Figure 2-12 に IP1 と IP2 の Si-O と Na-O の Coulomb 力項の  $z_i z_j$  成分を示す。Figure 2-3 に示したように  $x$  の増加に伴いアルカリ金属イオンとケイ素イオンの電荷は減少する。Figure 2-12 より、いずれの  $x$  についても IP1 の Si-O 間の Coulomb 力が IP2 よりも弱く働くため、 $d_{\text{Si-O}}$  が長くなったと考えられる。また、Si-O 間と同様に IP1 の Na-O 間の Coulomb 力も IP2 より弱く働くため、 $d_{\text{Na-O}}$  が長くなったと考えられる。

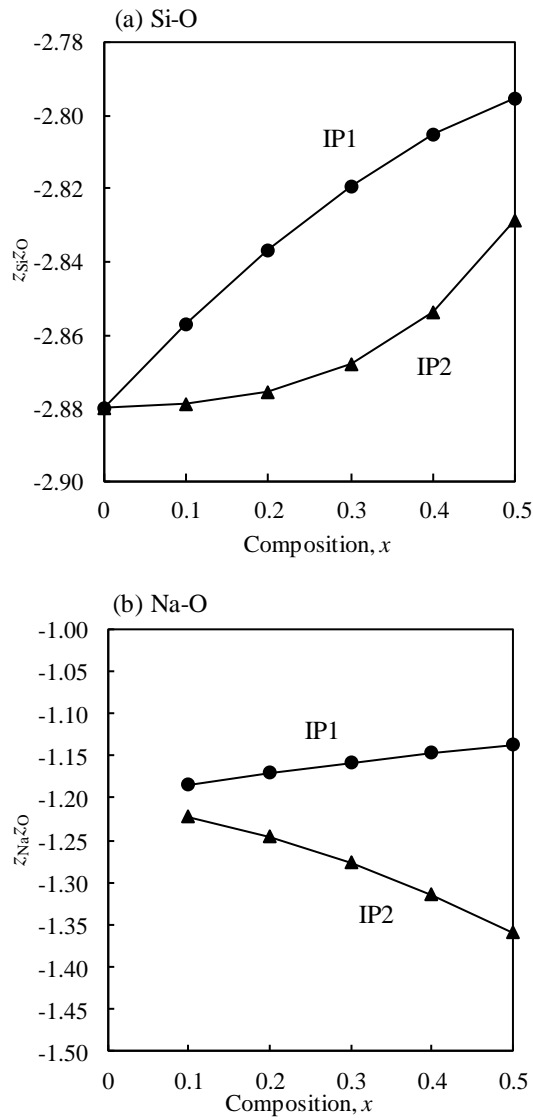


Figure 2-12. Si-O, (a) and Na-O, (b) of  $z_i z_j$  in Coulomb force (circles = IP1 and triangles = IP2).

Figure 2-4 より、電子相関手法を MP2 としているのは、他の手法を用いると MD シミュレーションの結果が収束しなかったためである。現時点で MP2 が MD シミュレーションと相性が良いのかはわからない。MD の原子間相互作用の Coulomb 力候は原子間距離の逆数に対応して作用するため、他の力の項に比べ原子間の相互作用に影響する度合いが大きい。有機分子による MP2 法を用いた解析では Coulomb 相互作用を他の電子相関手法に比べ強く表すことが知られていることから [49]、MP2 法を用いることでガラス構造の再現性が良いと考えている。

Figure 2-7 より、IP2 は実験データのモル体積の値 [44, 45] と一致するように経験的に設定した原子間相互作用を適用している。しかし、Table 2-4 に示したように IP2 の Si-O 間距離は実際よりも短いため、NPT アンサンブル下でのネットワーク構造 ( $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  分布,  $Q_n$  比) に歪みが生じている恐れがある。本論文では二体間に働く相互作用のみで、ガラスのシミュレーションを行っている。そのため、シミュレーションで得られた物性値と実験値との間には少なからず差が生じると考えており、絶対量ではなく相対的な  $x$  の変化に意味があると解釈している。IP2 によるシミュレーションでは、実験報告の室温のモル体積の値となるように原子間相互作用を設定していたため、ネットワーク構造に歪みが生じる結果を示したと考えている。一方、IP1 はモル体積の値が一致するように原子間相互作用を設定しているのではなく、第一原理計算の結果に基づいて設定していることを考えると、 $x$  毎のモル体積を良く再現していると考えている。

Figure 2-8 より、 $0 < x < 0.3$  において、IP1 及び IP2 によるシミュレーションでは実験報告 [46] に比べ、熱膨張係数が小さい値となった。これは、実際のガラスよりも硬いガラスとしてシミュレーションされていると考えられる。実際の  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  ガラスにおいて、 $\text{SiO}_2$  rich な組成では体積弾性率が大きく、硬い構造であることが知られている [44]。IP1 及び IP2 によるシミュレーションでは、シンプルな原子間相互作用モデルのみで取り扱っていることから、構造の硬さを過剰に表現した形で熱膨張係数に現れたものと解釈している。 $0.3 \leq x$  では、IP1 は IP2 よりも実験報告の熱膨張係数の値と一致していた。これは、IP1 の方が IP2 によるシミュレーションに比べ、ガラス中のネットワーク構造に歪みを生じる割合が少ないことと関係していると考えており、熱膨張係数の傾向にネットワーク構造の影響が現れたと考えている。

Mozzi ら [4] は X 線構造解析の結果から  $x = 0$  における  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  が  $120^\circ \sim 180^\circ$  に分布することを報告している。Farnan ら [50] は  $0.2\text{K}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$  ガラス中の  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  は  $120^\circ - 130^\circ \sim 180^\circ$  に分布すると  $^{17}\text{O}$  DAS - NMR 測定結果から報告している。Figure 2-9 より IP1 は  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  が  $120^\circ \sim 180^\circ$  の分布を示しており、IP2 よりも実験報告と近い結果となった。

Figure 2-13 に MD シミュレーションで得た  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ガラスの Si と O から構成されるリングサイズの分布を示す。リングサイズはリング中の Si の数で定義している。IP1 を適用したシミュレーションでは、 $x=0$  のとき 7,8 員環が多く、 $x$  が増加するに伴い 4,5 員環が増加した。これはアルカリ酸化物量の増加によってネットワーク構造が切断されていることを反映していると考えられる。Figure 2-9 に示した  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  の分布にもネットワーク構造の変化の影響が反映されていると考えられる。 $140^\circ$  のピークは 3~5 員環の小さいリング構造を、 $160^\circ$  のピークは 6~8 員環の大きいリング構造を構成している角度を示すと考えられる。

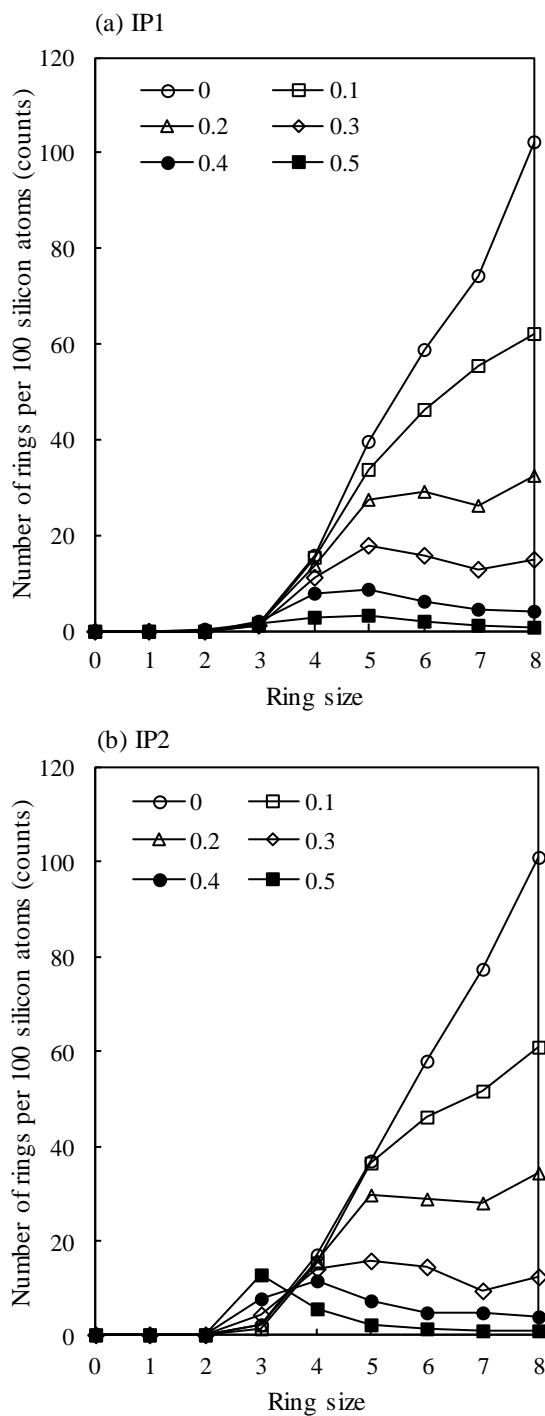


Figure 2 – 13. Ring size distributions in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K using IP1 (a) and IP2 (b).

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの XANES の SiK-edge から得られたエネルギーシフトの傾向 [5] より、 $x$  増加に伴い最近接の Si-Si 距離が短くなることが報告されており、 $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  の分布が高角度側から低角度側へシフトすることが予想される。Figure 2-9 からも  $x$  の増加に伴い  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  のピーク分布が低角度側へのシフトがみられる。一方で、IP2 による MD シミュレーションでは  $x=0.4, 0.5$  のとき 3 員環が IP1 に比べて多くなっており、これはモル体積を実験データに合わせたことによるネットワーク構造の歪みの表れと考えている。

Figure 2-11 に示す IP1, IP2 による  $Q_n$  比の値は実験値と一致しなかったが、IP1 は IP2 よりも  $0 \leq x \leq 0.5$  の範囲で  $Q_n$  比の増減傾向の再現性が改善していることが分かった。これは、IP1 が従来の IP2 のようにすべての  $x$  に対し同一の原子間相互作用を適用する方法ではなく、 $x$  毎に原子間相互作用を設定していることで、ネットワーク構造の歪みを解消できたことに繋がっていると考えている。

## § 2-8. 結言

第一原理計算の結果により定めた原子間相互作用を適用した MD シミュレーションを  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  系ガラスを対象に行った。原子間相互作用に用いる電荷は組成毎にアルカリケイ酸塩結晶の Mulliken population analysis の結果を用いて設定した。Si-O 間の原子間相互作用は  $\text{SiO}^{2+}$  モデルの分子軌道計算から求めた。この原子間相互作用を適用することにより、原子間距離、熱膨張係数、モル体積、Si-O-Si 結合角、 $Q_n$  比の組成変化の実験値の傾向を従来の経験論に基づく設定方法による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。

§ 2 – 9. 参考文献

- [1] S. Sakka, K. Matsusita, Studies on binary silicate glasses based on the SiK $\alpha$  and SiK $\beta$  emission X-rays, *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 57 – 66.
- [2] J. Gasteiger and M. Marsili, Iterative partial equalization of orbital electronegativity- a rapid access to atomic charges, *Tetrahedron* **36** (1980) 3219 – 3288.
- [3] A. K. Rappe and W. A. Goddard III, Charge equilibration for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3358 – 3363.
- [4] R.L. Mozzi and B.E. Warren, The structure of vitreous silica, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 164 – 172.
- [5] G.S. Henderson, A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 43 – 50.
- [6] C. Mazzara, J. Jupille, A.-M. Flank, P. Lagarde, Stereochemical order around sodium in amorphous silica, *J. Appl. Cryst. B* **104** (2000) 3438 – 3445.
- [7] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S.J. Gurman, Local structure, of silicate glasses, *Nature* **293** (1981) 611 – 616.
- [8] F. G. Fumi and M. P. Tosi, Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides. I., The Huggins-Mayer and Pauling forms, *J. Phys. Chem. Solids*, **25** (1964) 31 – 43.
- [9] L. Pauling, M. Koizumi (Eds.), *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, (1960).
- [10] K. Kawamura and N. Sawaguchi, Molecular dynamics calculations of mixing of silicate melts, *Bull. Volcanol. Soc. Jpn.* **42** (1997) S1 – S11.
- [11] Y. Xiang, J. Du, M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 044507.
- [12] H. Sakuma, K. Kawamura, Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 4100 – 4110.
- [13] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie*, **220** (2005) 567 – 570.
- [14] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494 – 1497.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865 – 3868.
- [16] A.F. Wright and M.S. Lehmann, The structure of quartz at 25 and 590 °C determined by neutron diffraction, *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 371 – 380.
- [17] H. Krüger, V. Kahlenberg, R. Kaindl, Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Crystal structure and Raman spectroscopy, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 922 – 928.
- [18] B.H. de Jong, H.T. Supèr, A.L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal, J.C. Fischer, Mixed alkali systems: Structure and <sup>29</sup>Si MASNMR of Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Acta Cryst.* **B54** (1998) 568 – 577.
- [19] K.F. Hesse, Refinement of the crystal structure of lithium polysilicate, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 901 – 902.
- [20] H. Voellenkle, A. Wittmann, H.N. Nowotny, Die kristallstruktur der verbindung Li<sub>6</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), *Monatsh.*

- Chem. **100** (1969) 295 – 303.
- [21] R. Hoppe, K. Bernet, A. Moeller, Einkristall-Synthese hochschmelzender Oxyde bei niedriger Temperatur: Gamma-(Li<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>))-ohne Fehlordnung, isotyp mit Na<sub>4</sub>(SnO<sub>4</sub>). (Was heisst 'Isotypie'?) Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, **629** (2003) 1285 – 1293.
- [22] R. Hofmann and R. Hoppe, Ein neues Oxogermanat: Li<sub>8</sub>GeO<sub>6</sub> = Li<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(GeO<sub>4</sub>) (Mit einer Bemerkung ueber Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> und Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>), Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, **555** (1987) 118 – 128.
- [23] A.K. Pant and D.W.J. Cruickshank, The crystal structure of alpha-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Acta Cryst. **B24** (1968) 13 – 19.
- [24] A. Grund and M.M. Pizy, Structure crystalline du metasilicate de sodium anhydre, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Acta Cryst. **5** (1952) 837 – 840.
- [25] W.H. Baur, E. Halwax, H. Voellenkle, Comparison of the crystal structures of sodium orthosilicate, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, and sodium orthogermanate Na<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>, Monatsh. Chem. **117** (1986) 793 – 797.
- [26] M. Jansen, Zur kristallstruktur von kaliumdisilicat, Zeitschrift fuer Kristallographie, **160** (1982) 127 – 133.
- [27] K. Bernet and R. Hoppe, Zur Kristallstruktur von K<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>), Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie **589** (1990) 129 – 138.
- [28] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Gitterstruktur der oxide, sulfide, selenide und telluride des lithiums, natriums und kaliums, Zeitschrift fuer Elektrochemie **40** (1934) 588 – 593.
- [29] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I, J. Chem. Phys. **23** (1955) 1833 – 1840.
- [30] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, Phys. Rev. B **54** (1996) 16317 – 16320.
- [31] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, Interatomic potential for xNa<sub>2</sub>O-(1-x)SiO<sub>2</sub> glasses, J. Comput. Chem., Jpn. **14** (2015) 63 – 66.
- [32] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, A new determination method of interatomic potential for sodium silicate glass simulations, J. Non-Cryst. Solids **466 – 467** (2017) 29 – 36.
- [33] F. L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, Theoret. Chim. Acta **44** (1977) 129 – 138.
- [34] A.N. Cormack, J. Du, T.R. Zeitler, Sodium ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations, J. Non-Cryst. Solids **323** (2003) 147 – 154.
- [35] F. Noritake, K. Kawamura, T. Yoshino, E. Takahashi, Molecular dynamics simulation and electrical conductivity measurement of Na<sub>2</sub>O • 3SiO<sub>2</sub> melt under high pressure; relationship between its structure and properties, J. Non-Cryst. Solids **358** (2012) 3109 – 3118.
- [36] N. Sawaguchi, K. Yamaguchi, M. Sasaki, K. Kawamura, Interatomic potential model for molecular dynamics simulation of lithium borate melts/glasses, J. Comput. Chem. Jpn. **14** (2015) 139 – 146.
- [37] Gaussian 09, Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li,



- H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [38] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, MP2 energy evaluation by direct methods, *Chem. Phys. Lett.* **153** (1988) 503 – 506.
- [39] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 2193 – 2218.
- [40] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange P029, (1996).
- [41] P. P. Ewald, Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials, *Ann. Phys. (Leipzig)* **64** (1921) 253 – 287.
- [42] J. Du and A.N. Cormack, The medium range structure of sodium silicate glasses: A molecular dynamics simulation, *J. Non-Cryst. Solids* **349** (2004) 66 – 79.
- [43] R.N. Mead and G. Mountjoy, A molecular dynamics study of the atomic structure of  $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  glasses, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 14273 – 14278.
- [44] K. Takahashi and A. Osaka, Elastic properties of alkali silicate glasses, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91** (1983) 22 – 26.
- [45] P.B. Narottam, R.H. Doremus, *Handbook of glass properties*, Academic Orlando, (1986).
- [46] R. Knoche, D.B. Dingwell, F.A. Seifert, S.L. Webb, Non-linear properties of supercooled liquids in the system  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ , *Chem. Geol.* **116** (1994) 1 – 16.
- [47] J.F. Stebbins, Identification of multiple structural species in silicate glasses by  $^{29}\text{Si}$  NMR, *Nature* **330** (1987) 465 – 467.
- [48] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 53 – 64.
- [49] S. Tsuzuki, *Yuukibunshi no bunshikanryoku: Ab initio bunshikidouhou ni yoru bunshikansougosayou enerugi no kaiseki*, University of Tokyo Press, (2015).
- [50] I. Farnan, P.J. Grandinetti, J.H. Baltisberger, J.F. Stebbins, U. Werner, M.A. Eastman, A. Pines, Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses, *Nature* **358** (1992) 31 – 35.

### 第3章 $0.25\{x\text{K}_2\text{O} - (1-x)\text{Na}_2\text{O}\} - 0.75\text{SiO}_2$ ガラスシミュレーションの混合アルカリ効果の再現性

#### §3-1. 緒言

実用ガラスの主成分は  $\text{SiO}_2$  が多く、その中でも混合アルカリケイ酸塩ガラスは実用的な組成としてよく使用される。混合アルカリガラスは、二種類以上のアルカリ金属酸化物を導入することで、アルカリ金属酸化物イオンの移動度を減少させる現象、いわゆる混合アルカリ効果が起きる。混合アルカリ効果によって、ガラスの粘性や電気抵抗を増加させることが報告されて以来、混合アルカリ効果のメカニズムを理解することは新たなガラス材料の開発に役立つとして、多くの研究が行われてきた [1-4]。

放射性同位体を用いた実験やガラス中の内部摩擦を求める実験では、異なるアルカリ金属イオンが協調運動を行うことで混合アルカリ効果を引き起こしていると解釈されている [5-11]。X線吸収 [12, 13]、NMR [14, 15]、赤外分光測定 [16, 17] などからも、混合アルカリ効果に関する研究が行われている。一方、逆モンテカルロシミュレーション [18] や MD シミュレーションを用いた研究も行われてきた。MD シミュレーションでは、diffusion controlled relaxation モデル [19] や jump diffusion モデル [20]、動的構造モデル [21-23] が提案されるなど、数多くの研究がなされてきた。また、混合アルカリ効果の起源についての研究も行われており、Balasubramanian と Rao [24]、Habasaki ら [25] は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラスにおいて、混合アルカリ効果はガラス中の異種アルカリ金属イオンのサイズ差のみによってアルカリ金属イオン同士の拡散が阻害される効果として報告している。このように MD シミュレーションはケイ酸塩系の混合アルカリ効果のメカニズムの解釈に活用されてきたが、ガラス中の局所的な構造のシミュレーションの解析によって、これらのことを結論づけている点がある。混合アルカリ効果のメカニズムを解釈するためには、系全体におけるアルカリ金属イオンの拡散挙動から考察していく必要があると考えている。また、従来の MD シミュレーションで用いられている原子間相互作用は、実験結果に一致するように試行錯誤的にポテンシャルパラメータを設定することが多いが [26-28]、経験的な要素を多く含むため、計算結果の信頼性の面で疑問視されることが少なからず存在する。Habasaki らは Figure 1-6 に示した方法によって第一原理計算から原子間相互作用を決定しているが [29]、Coulomb 力項の各イオンの電荷もフィッティングの考慮としているため、アルカリ金属イオン種の組成変化による電荷の傾向を、原子間相互作用に反映していない背景をもつ。そのため、混合アルカリケイ酸塩ガラスに対し、原子間相互作用の設定方法を見直し、再度 MD シミュレーションを行う必要があると考えている。

第3章では、 $0.25\{x\text{K}_2\text{O} - (1-x)\text{Na}_2\text{O}\} - 0.75\text{SiO}_2$  ガラス ( $0 \leq x \leq 1$ ) を対象に、第2章で考案した第一原理計算の結果から設定した原子間相互作用を適用したシミュレーションを行い、混合アルカリ効果を再現できるか、また混合アルカリ効果のメカニズムについて新たな知見が得られるかを調査した。混合アルカリ効果はアルカリ金属イオンのサイズ差が開くほど、その効果が大きく働くとされている一方で、サイズ差が小さいとその効果も小さいという報告がある [3, 4]。MD シミュレーションでは、混合アルカリ効果の影響が明確に表れやすい  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラスのシミュレーションの適用例が多いが [25, 26]、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系のシミュレーションの事例は少ない。そのため、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系の計算を行うことで、本研究の MD シミュレーションでも僅かな影響しか示さないイオンのダイナミクスの再現性を調査するために適した組成であると考えている。

§3-2 では、適用した原子間相互作用の設定方法について記した。§3-3 では、MD シミュレー

シヨンの計算条件について示した。§3-4 では MD シミュレーションを行った結果について示した。§3-5 では §3-4 で得られた結果について考察した。§3-6 では本章の結言を示した。§3-7 に本章で引用した参考文献を示す。

### § 3-2. 原子間相互作用

原子間相互作用は第 2 章で示した方法により決定した。原子間相互作用は式 (2-1) を使用し、電荷は第 2 章 § 2-3 の計算条件を用いて、 $K_xNa_{2-x}Si_2O_5$  結晶 [30-35] に対し電荷解析を行った。対象とした結晶を Table 3-1 に示し、Figure 3-1 に  $K_xNa_{2-x}Si_2O_5$  結晶の電荷解析結果を示す。アルカリ金属イオンの交換により、すべてのイオンの電荷が一定の値を示した。この電荷解析の傾向を基に  $y\{xK_2O-(1-x)Na_2O\}-(1-y)SiO_2$  系中のイオンの電荷,  $z_{Na}$ ,  $z_K$ ,  $z_{Si}$ ,  $z_O$  を以下の式 (3-1) - (3-4) に示すように定式化させた。

$$z_{Na} = -0.25y + 1.0 \quad (0 \leq x < 1, \quad 0 < y \leq 1) \quad (3-1)$$

$$z_K = -0.25y + 1.0 \quad (0 < x \leq 1, \quad 0 < y \leq 1) \quad (3-2)$$

$$z_{Si} = -0.50y + 2.4 \quad (0 \leq x \leq 1, \quad 0 \leq y < 1) \quad (3-3)$$

$$z_O = \text{neutrality} \quad (3-4)$$

$z_O$  に系の電気的中性を保たせた。式(3-1)-(3-4) は Figure 2-3 の結果も取り入れ、 $z_{Na}$ ,  $z_K$ ,  $z_{Si}$  は  $y$  に対してのみ変化し、アルカリ金属酸化物の混合量,  $x$  に依らない式とした。Si-O 間のポテンシャルカーブ形状は第 2 章 § 2-4 と同様のものを使用した。 $a_{Na}$ ,  $b_{Na}$ ,  $c_{Na}$ ,  $a_K$ ,  $b_K$  及び  $c_K$  は経験的に決めた値を使用した。設定した原子間相互作用を Table 3-2 に示す。

Table 3 – 1. Percent deviation, which gives the difference in structural optimization by DFT. Deviation shows in absolute value.

Crystals	ref.	Lattice parameter (deviation, %)						$k$ -points	Number of ions in cell
		$a$ / nm	$b$ / nm	$c$ / nm	$\alpha$ / deg.	$\beta$ / deg.	$\gamma$ / deg.		
$a$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[30]	0.6409 (1.35)	1.5422 (1.44)	0.4896 (1.40)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 1 × 3	36
K <sub>0.16</sub> Na <sub>1.84</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[31]	0.8172 (1.27)	0.48493 (1.64)	1.2078 (2.24)	90 (0.04)	90 (2.69)	90 (0.02)	2 × 1 × 1	72
K <sub>0.45</sub> Na <sub>1.55</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[32]	0.4845 (1.43)	0.8647(0.83)	1.1992 (1.75)	90 (0)	90.31 (0.38)	90(0.03)	1 × 2 × 1	72
K <sub>1.00</sub> Na <sub>1.00</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[33]	0.73005 (1.47)	1.73894 (2.14)	1.23531 (2.07)	90 (0)	91.139 (0.61)	90 (0)	2 × 1 × 1	108
K <sub>1.33</sub> Na <sub>0.67</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[34]	1.96816 (1.98)	0.72656 (1.95)	1.2571 (2.18)	90 (0)	117.82 (0.15)	90 (0)	1 × 2 × 1	108
K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[35]	1.63224 (2.88)	1.1243 (1.25)	0.9919 (1.90)	90 (0)	115.97 (0.61)	90 (0)	1 × 1 × 2	108

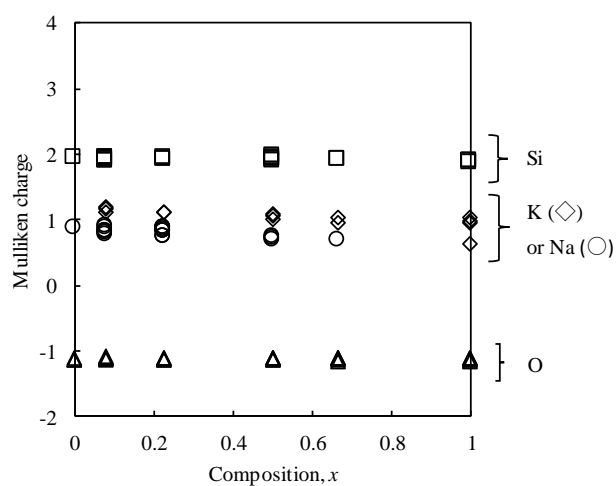


Figure 3 – 1. Mulliken charges of ions in several  $0.33\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.67\text{SiO}_2$  crystals (listed in Table 3 – 1). Squares, diamonds, circles and triangles show Si, K, Na and O ions.

Table 3 – 2. Interatomic potential parameters for  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses

	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ} / \text{mol})^{1/2}$
O	-1.2420	0.18384	0.01393	0.05605
Si	2.2750	0.99322	0.00797	0.00000
Na	0.9375	0.13220	0.01150	0.01227
$^{39}\text{K}, ^{133}\text{K}$	0.9375	0.17500	0.01450	0.02864
	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	627600	52.06	83680	34.18

### §3-3. MD シミュレーションの計算条件

MD シミュレーションは MXDORTO システム [36] を使用し、時間刻みは 2.0 fs とした。周期境界条件は三次元周期境界を用いた。NPT アンサンブル下でシミュレーションを行い、一辺が約 5.0 nm の立方体 MD セル中に疑似乱数を用いて粒子( $N=5400$ ) をランダムに配置させ、圧力( $P=0.1$  MPa) および温度( $T=3000$  K) の融体のシミュレーションを行い、250 000 step にかけて全エネルギーが一定になるまで構造緩和を行った。Table 3-3 に本シミュレーションで扱った粒子数を示す。ガラス状態は冷却速度を 0.01 K/step とし、段階的に冷却することで得た。3000-2100 K では 250 000 steps、ガラス状態に近づくほどイオンの拡散が遅くなることを考慮し、1800-300 K では 500 000 steps の構造緩和を行った。300 K から 1200 K にかけて 300 000 step の 50 step 間隔でデータを記録し解析計算を行った。アルカリ金属イオンの自己拡散係数は以下の式 (3-5) を用いた [37]。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [r(t+t_0) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (3-5)$$

$r(t)$  は時間  $t$  におけるイオンの位置、 $t_0$  は基準時間、 $\langle [r(t+t_0) - r(t_0)]^2 \rangle$  は平均二乗変位を示す。従来の MD シミュレーションの報告では、アルカリ金属イオン間の質量差は混合アルカリ効果に関係はないという報告がある [25]。しかし、本研究では、従来の研究とは異なる原子間相互作用の設定方法を用いていることを考慮し、質量効果についても改めて調査することにした。そこで、Na-<sup>39</sup>K 系に加え、仮想的な系として Na-<sup>133</sup>K 系と <sup>39</sup>K<sup>133</sup>KS<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 系のシミュレーションも行った。<sup>133</sup>K に関連する原子間相互作用のポテンシャルパラメータは <sup>39</sup>K と同様のものを適用した。

Table 3-3. Number of particles ( $N$ ) in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glass simulations.

$x$	O	Si	K	Na	Total ( $N$ )
0	3150	1350	0	900	5400
0.2	3150	1350	180	720	5400
0.4	3150	1350	360	540	5400
0.5	3150	1350	450	450	5400
0.6	3150	1350	540	360	5400
0.8	3150	1350	720	180	5400
1	3150	1350	900	0	5400

§ 3-4. 結果

Figure 3-2 に 300 K と 900 K の  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  ガラスのモル体積を示す。300 K のモル体積の値は実験値 [38] と異なるが、 $x$  の増加に伴ってモル体積が増加する傾向は一致した。

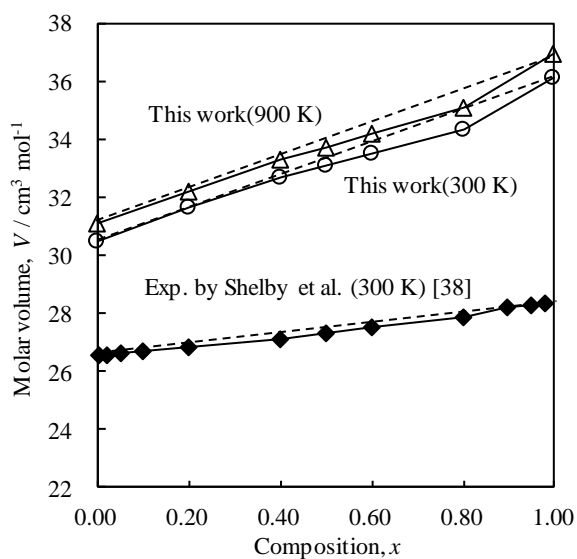


Figure 3-2. Molar volumes of  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K and 900 K. Dashed line shows ideal mixing. Open circles, open triangles and solid diamonds show this work at 300 K, this work at 900 K and experimental values [38] at 300 K.



Figure 3-3 に 900 K における二体相関関数 (Pair Correlation Function, PCF) を示す。第一近接 Si-O、O-O、及び Si-Si 間の PCF はすべての  $x$  において、それぞれ 0.145–0.205 nm、0.230–0.300 nm 及び 0.270–0.360 nm であり、 $x$  による変化は見られなかった。第二近接以遠の Si-O、O-O、及び Si-Si 間の PCF に  $x$  に対してわずかな構造変化が見られた。300 K における結晶の第一近接 Si-O、O-O、及び Si-Si 間の PCF はそれぞれ、0.154–0.165 nm、0.257–0.273 nm 及び 0.301–0.320 nm であり、XRD による 300 K におけるガラスの Si-O 間距離は 0.162 nm (SiO<sub>2</sub> glass) [39]、0.163 nm (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass) [40]、0.161 nm (0.125Li<sub>2</sub>O–0.125K<sub>2</sub>O–0.75SiO<sub>2</sub> glass) [41] であり、これらは本研究結果と一致する。一方、第一近接 Na-O、K-O、Na-Na、K-K 及び Na-K 間の PCF は  $x$  が増加するに伴い分布に変化が見られた。300 K における結晶の第一近接 Na-O、K-O、Na-Na、K-K 及び Na-K 間の PCF はそれぞれ、0.228–0.297 nm、0.256–0.334 nm、0.308–0.328 nm、0.315–0.395 nm 及び 0.357–0.425 nm であり、XRD による 300 K におけるガラスの Na-O 間距離は 0.235 nm (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass) [40]、K-O 間距離は 0.279 nm (0.125Li<sub>2</sub>O–0.125K<sub>2</sub>O–0.75SiO<sub>2</sub> glass) [41] と報告されており、これらは本研究結果と一致する。1200 K 以下のすべての PCF は 900 K と同様の結果となった。

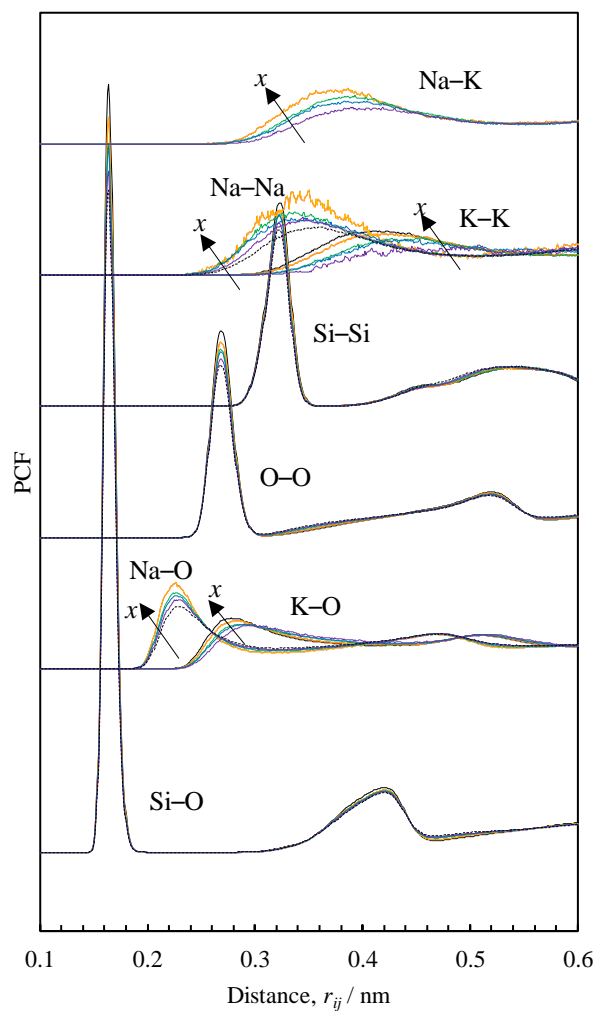


Figure 3 – 3. Pair correlation function for  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 900 K.  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  and  $1$  shows black dashed, red, yellow, green, blue, purple and black solid line, respectively.

積算配位数(Running Coordination Number, RCN) を式 (3-6) より求めた。

$$RCN_{ij}(r) = \frac{1}{N_i} \int_0^r n_{ij}(r') dr' \quad (3-6)$$

$n_{ij}(r')$  は距離,  $r'$  におけるイオン,  $i$  の周囲に存在するイオン,  $j$  の数を示す。Figure 3-4 に 900 K の RCN を示す。Si-O 間の RCN は 4 配位を、O-O 間の RCN は約 5 配位を示した。Si-Si の RCN は約 3 配位、Na-O と K-O の RCN は 4~6 配位であった。これは、 $^{17}\text{O}$  DAS NMR 測定 [42] や従来の MD 計算の報告 [43] と一致していた。第一近接の Si-O、O-O、Si-Si、Na-O 及び K-O の RCN は  $x$  によって大きな変化は見られない。0.5 nm 以降において Si-O、Si-Si の RCN に混合アルカリに対するわずかな配位数変化が見られた。一方、Na-Na の RCN は  $x$  が増加するに伴い減少し、K-K の RCN は  $x$  が増加するに伴い増加した。 $x$  が増加するにつれ Na-K の RCN は増加し、K-Na の RCN は減少し、これは Na-Cs 系の  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR による実験報告と同様の傾向を示した [14]。

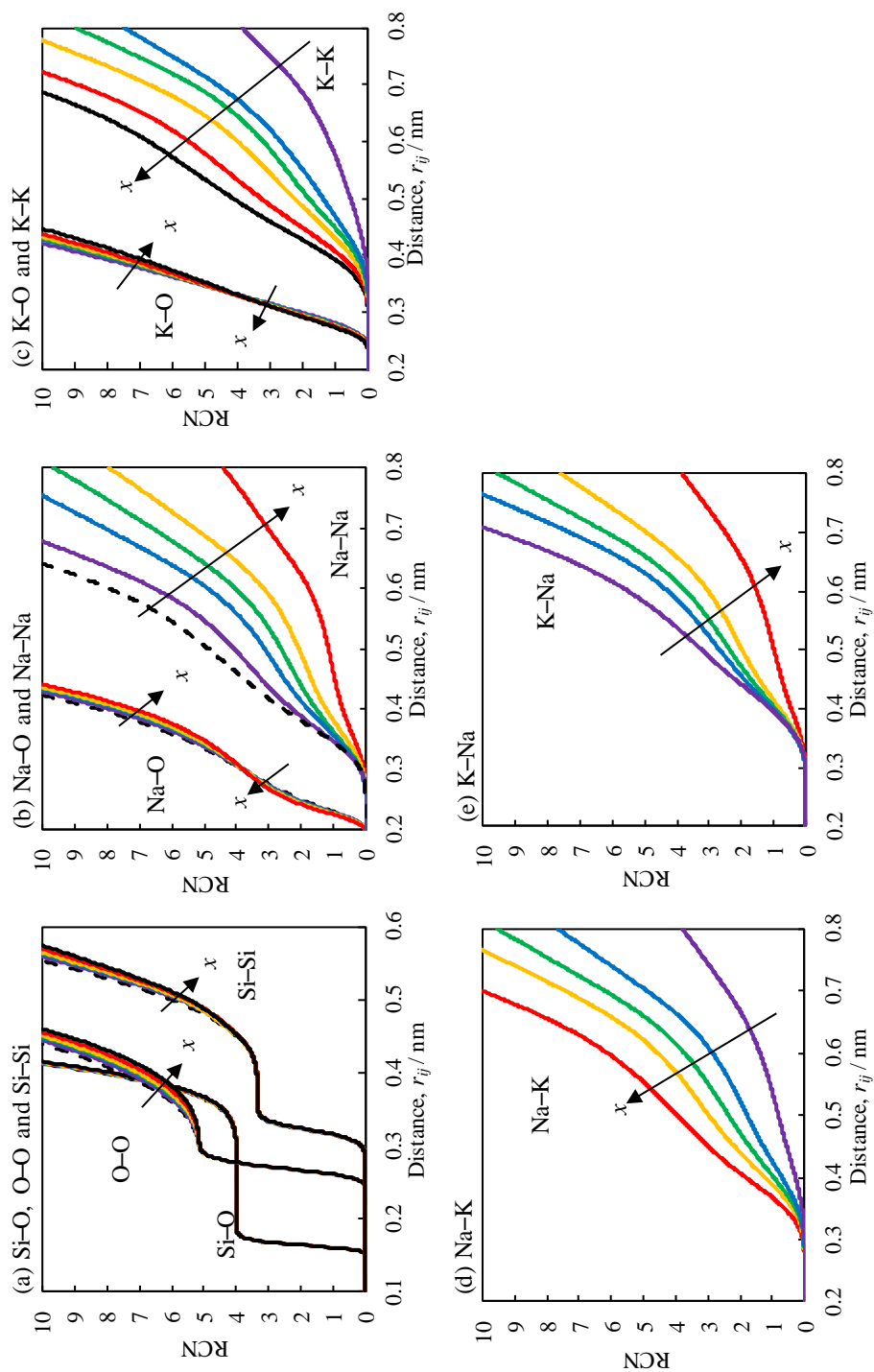


Figure 3 – 4. Running coordination number for  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 900 K.  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  and 1 shows black dashed, red, yellow, green, blue, purple and black solid line, respectively.

一般的に温度が低いほど、平均二乗変位の直線性が不安定になることが経験的に知られている。 $0.25\{x\text{K}_2\text{O} - (1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  ガラスの 700 K におけるアルカリの平均二乗変位 (mean squared displacement, msd.) を Figure 3-5-1, -2 に示す。700 K における msd. は 200 ps - 500 ps 間で直線性を示したことから、この領域から自己拡散係数を見積もった。700 K 以上の温度に対しても同様の操作を行った。700 K より低い温度に対しては、msd. が直線性を示さなかったため、自己拡散係数は見積もれなかった。Figure 3-6 に  $\text{Na-}^{39}\text{K}$  と  $\text{Na-}^{133}\text{K}$  系における  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{K}^+$  イオンの自己拡散係数、 $D_{\text{Na}}$  及び  $D_{\text{K}}$  を示す。 $\text{Na-}^{39}\text{K}$  と  $\text{Na-}^{133}\text{K}$  系は、いずれの温度においても異種アルカリ金属イオンを混合することで  $D_{\text{Na}}$  及び  $D_{\text{K}}$  が減少した。また、K の質量が増加すると、 $\text{K}^+$  イオンの自己拡散係数は減少し、対となる  $\text{Na}^+$  イオンの自己拡散係数も減少した。

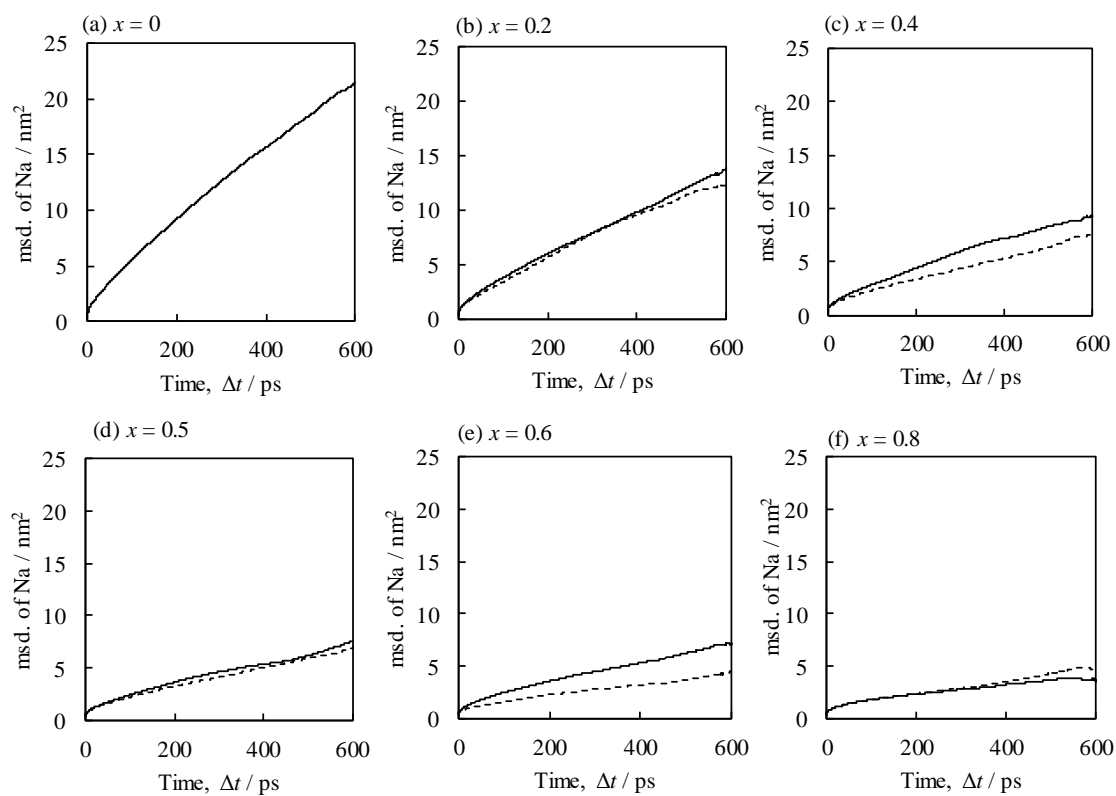


Figure 3 – 5 – 1. Mean squared displacement of Na<sup>+</sup> ion in 0.25{xK<sub>2</sub>O-(1-x)Na<sub>2</sub>O}-0.75SiO<sub>2</sub> glasses simulated at 700 K. Solid and dashed line show Na<sup>+</sup> ion in Na-<sup>39</sup>K and Na-<sup>133</sup>K system, respectively.

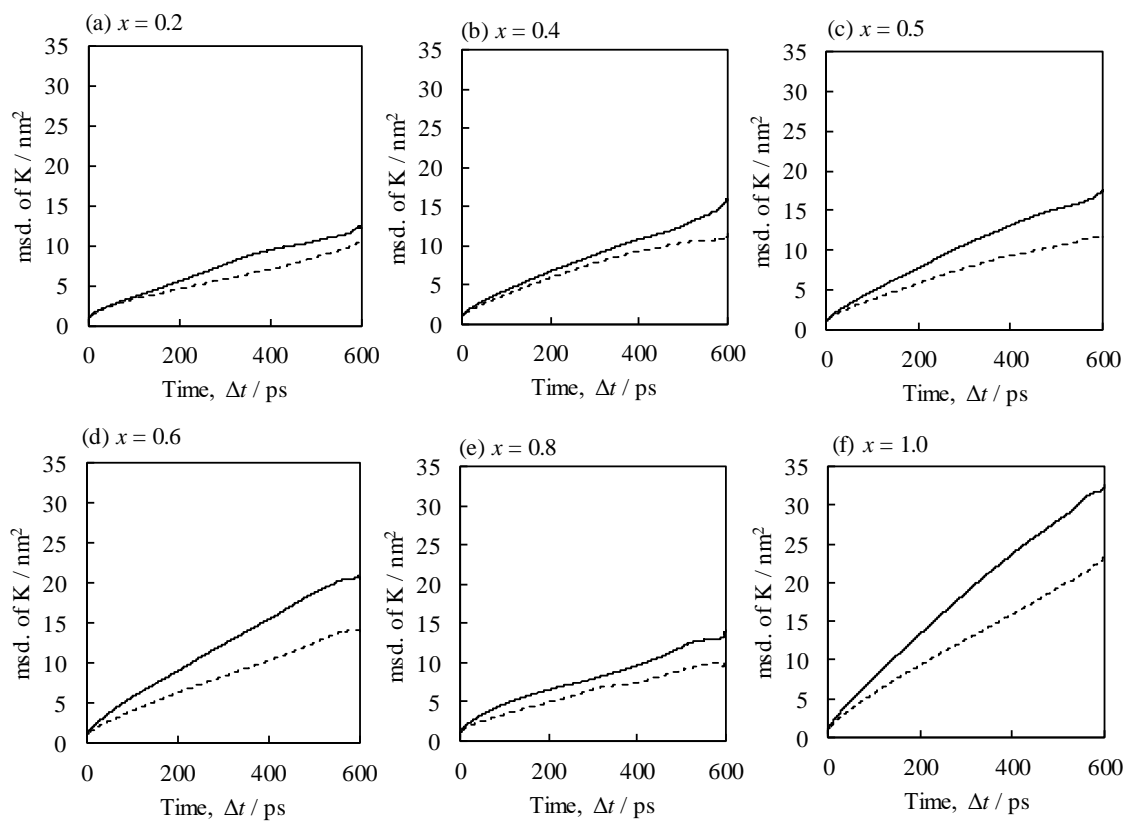


Figure 3 – 5 – 2. Mean squared displacement of K<sup>+</sup> ion in 0.25{xK<sub>2</sub>O-(1-x)Na<sub>2</sub>O}-0.75SiO<sub>2</sub> glasses simulated at 700 K. Solid and dashed line show K<sup>+</sup> ion in Na-<sup>39</sup>K and Na-<sup>133</sup>K system, respectively.

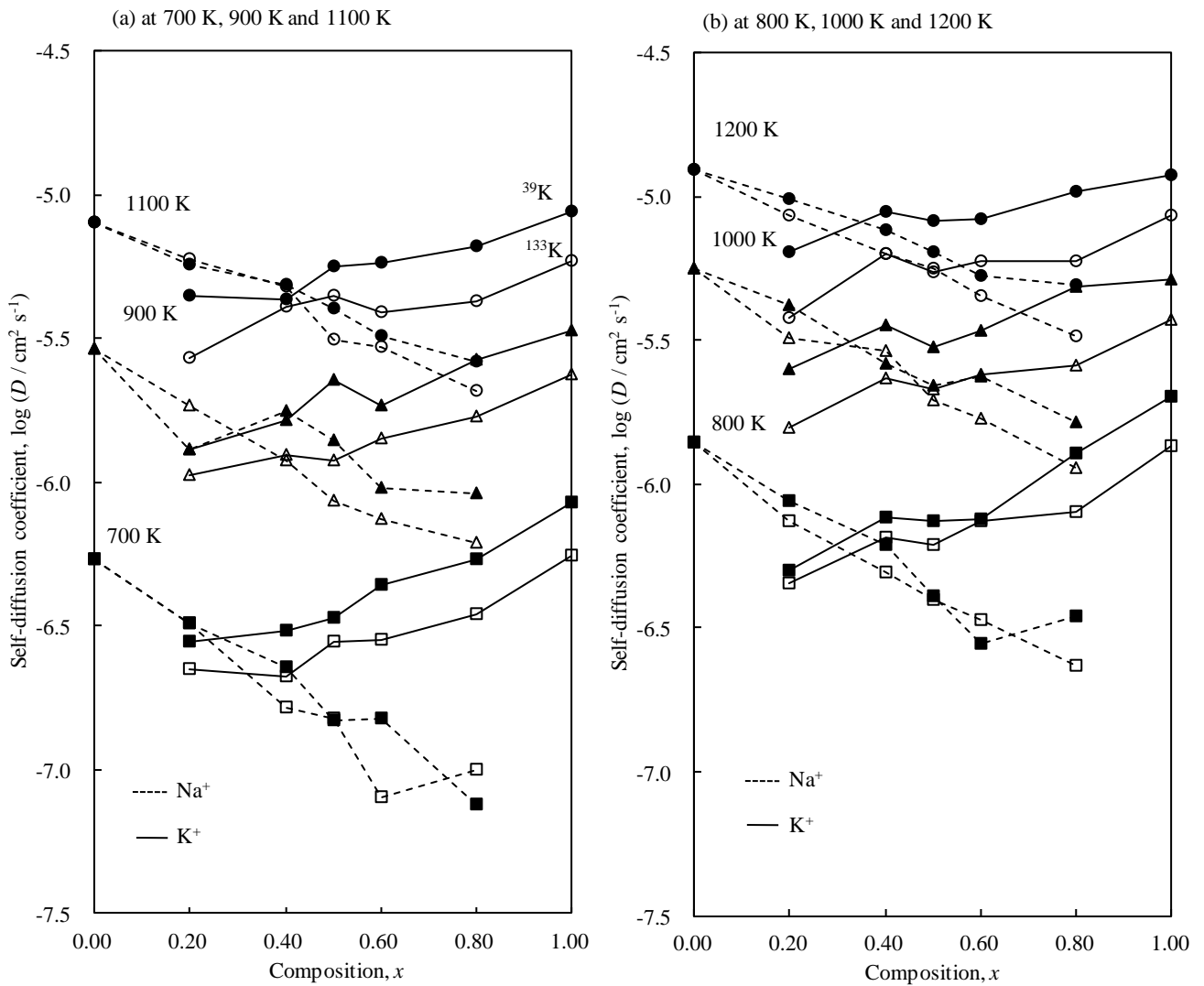


Figure 3 – 6. Self-diffusion coefficients of  $^{39}\text{K}^+$ ,  $^{133}\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses at 700, 900, and 1100 K (a), and at 800, 1000, and 1200 K (b). Dashed lines and solid lines show the diffusion coefficient for  $\text{Na}^+$  ions and  $\text{K}^+$  ions, respectively. Solid and open symbols show the results for  $\text{Na}^{39}\text{K}$  and  $\text{Na}^{133}\text{K}$  system, respectively.



### §3-5. 考察

Figure 3-2 に示した 300 K におけるモル体積は文献値 [38] よりも大きい値となったが、 $x$  が増加するにつれ、モル体積が増加する傾向 [38] を再現できていることから、相対的な  $x$  の変化のシミュレーションは行えていると考えている。シミュレーションによる系のモル体積は異種アルカリ金属イオンを混合することで、破線で示した理想混合線よりも値を下回った。この傾向は文献値の傾向 [38] を再現しており、 $\text{Na}^+$ イオンと  $\text{K}^+$  イオンの混合によって、パッキング性が良くなっていることを反映していると考えられる。Na-K 系ガラスの電子照射実験からも Figure 3-2 に示したような体積変化が起きることが報告されており、アルカリ金属イオンのサイズが混合アルカリ効果との関連性が指摘されている [41]。

ここで、Figure 3-7-1 及び -2 に  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  ガラスのシミュレーションで得られたエンタルピーと混合エンタルピーを示す。Figure 3-7-1 より、 $x$  が増加するに伴い系のエンタルピーは正の方向に増加する傾向を示した。900 K のエンタルピーが 300 K のエンタルピーよりも正に増加したのは、温度が増加すると粒子の運動が激しくなるためである。Figure 3-7-2 より、300 K 及び 900 K の混合エンタルピーはすべての  $x$  において負の値を示しており、エンタルピー的に混合することを示す。Takahashi ら [44] による同ガラス組成の実験報告においても混和傾向を示すことが確認されている。この実験系研究による混合アルカリ効果の熱力学的解釈として、異種アルカリ金属イオン間の相互作用が同種のアルカリ金属イオン間よりも増大することから、混合エンタルピーが負の傾向を示していると考えられている [7, 44]。実験的にも  $\text{Na}^+$ イオンと  $\text{K}^+$  イオンの混合系は負に混合エンタルピーを示すことが報告 [45, 46] されていることから、本研究は熱力学的な物性に関してもシミュレーションが行えることを示した。

まず、 $\text{SiO}_2$  ネットワーク構造が混合アルカリ効果と関連性があるかを調査し、その後アルカリ金属イオン間のダイナミクスと混合アルカリ効果との関係性について調査を行うことにした。

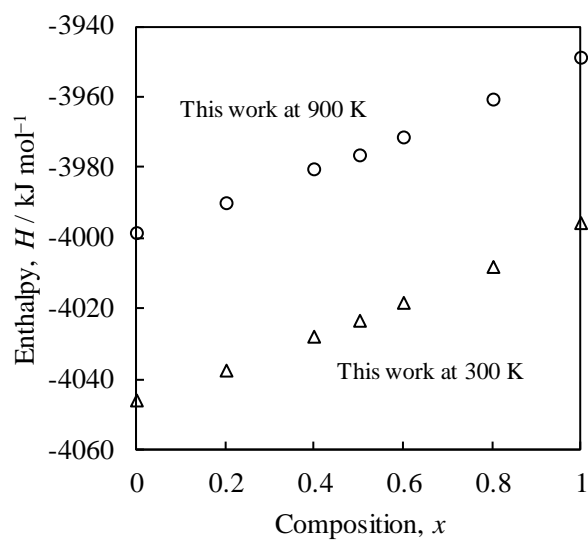


Figure 3 – 7 – 1. Enthalpy of  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K and 900 K. Triangles and circles show this work at 300 K and 900 K, respectively.

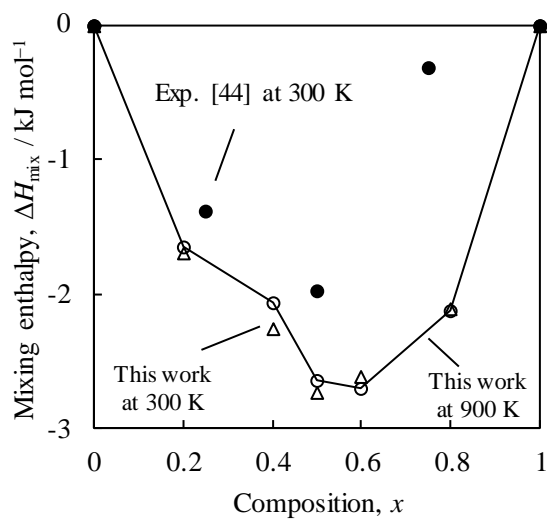


Figure 3 – 7 – 2. Enthalpy of mixing in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 300 K and 900 K. Triangles, circles and solid circles show this work at 300 K, this work at 900 K and experimental data at 300 K [44], respectively.

Figure 3-3 に示した、Si-O と O-O の PCF は  $x$  に対して、短距離構造である  $\text{SiO}_4$  四面体ユニット構造に変化がないことを示す。ここで、 $Q_n$  を Figure 3-8 に示す。このとき、解析に用いたカットオフ距離は  $0.2 \text{ nm}$  とした。 $x$  が増加するに伴い、わずかに  $Q_3$  が増加し、 $Q_2$  と  $Q_4$  が減少した。 $Q_0$  と  $Q_1$  の存在量は約 3% 以下であった。これらは Maekawa ら [47] が NMR で測定した傾向と一致している。アルカリ金属イオンの交換により、Si-O ネットワーク構造にわずかな変化が見られた。アルカリ種の違いによるネットワーク修飾能が中距離的な構造に影響を与えるかを調べるために、Figure 3-9 にリング構造を示した。

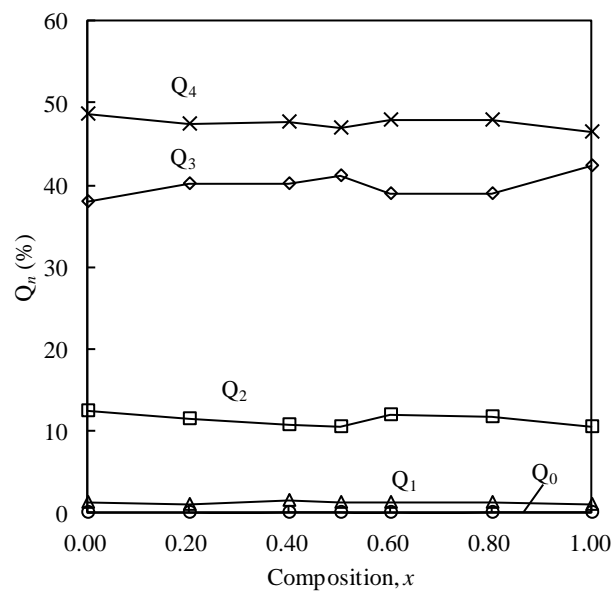


Figure 3-8.  $Q_n$  ratios in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 900 K (crosses =  $Q_4$ , diamonds =  $Q_3$ , squares =  $Q_2$ , triangles =  $Q_1$ , and circles =  $Q_0$ ).

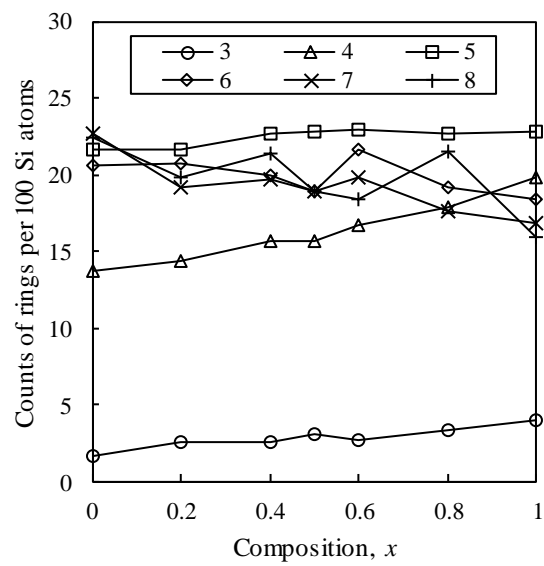


Figure 3 – 9. Ring size distributions in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 900 K. Circles, triangles, squares, diamonds, crosses and plus signs show 3-, 4-, 5-, 6-, 7- and 8-membered rings, respectively.

$x$  が増加するに伴い 3~5 員環が増加し、6~8 員環が減少した。これは  $x$  が増加するほど、 $\text{Na}^+$  イオンよりも修飾能力が高い  $\text{K}^+$  イオンが増えるため、大きいリング構造が切断され、小さいリングが多くなったためと考えられる。これは PCF (Figure 3-3) と RCN (Figure 3-4) で示した 0.3 nm 以遠の Si-O, O-O 及び Si-Si 間距離がわずかに変化することに対応した結果を示している。リング構造とモル体積の結果から考えると、Na rich 組成では K rich 組成よりも密なネットワークが形成されている。Na-Na の RCN は  $x$  が増加するに伴い、0.4-0.5nm の領域では、RCN が 3 から 1 へ減少し、K-K では 0.5 から 2.8 へ増加した。 $\text{Na}^+$  イオンの方が  $\text{K}^+$  イオンに比べ、わずかに自身の周囲に同種のアルカリを配置する傾向が強いことが分かった。原子間相互作用の設定の際、近接に働く斥力項の変数,  $a_i$  はイオン半径に関するパラメータとして取り扱っており、 $a_{\text{Na}} < a_{\text{K}}$  としてシミュレーションを行っている。このため、 $\text{K}^+$  イオンは  $\text{Na}^+$  イオンよりも近接に働く斥力が強く、すなわちイオン半径の大きさがリング構造などの Si-O ネットワーク構造に影響を与えていると考えている。これらの結果より、アルカリ金属イオンを交換した場合の Si-O ネットワーク構造の変化に関して、混合アルカリ効果の傾向が見られないことから、アルカリ金属イオンの位置情報が混合アルカリ効果と関係していることが考えられる。

Si-O ネットワーク構造中の BO 及び NBO とアルカリ金属イオン間の配位構造を解析した。このとき解析に使用するカットオフ距離は Na-O と K-O 間の PCF よりそれぞれ 0.30 nm 及び 0.40 nm とした。解析した結果を Figure 3-10 及び 3-11 に示す。Figure 3-10 より K-NBO 間距離の方が Na-NBO 間距離も長距離側へ現れるのは、 $\text{K}^+$  イオンのイオン半径、すなわちシミュレーションでは近接反発力が  $\text{Na}^+$  イオンよりも大きいためと考えられる。また、両アルカリ金属イオンにおいて、-NBO 間距離の方が -BO 間距離に比べ短くなった。この結果は形式的に、O イオンの電荷を -2 とした場合、BO は  $-2/2 = -1$  を、NBO では  $-2/1 = -2$  と考えることができ、より Coulomb 相互作用が強く働く NBO - アルカリ金属イオン間距離が BO - アルカリ金属イオン間距離よりも短距離の距離分布を示すことが予測できる。

Figure 3-11 に O イオン周辺に配位する  $\text{Na}^+$  イオン及び  $\text{K}^+$  イオンを解析した。両アルカリ金属イオンにおいて、NBO の周辺にアルカリ金属イオンが存在しやすいことが分かった。これは、Figure 3-10 より、両アルカリ金属イオンが NBO との距離が近いこと、配位数が多くなったと考えられる。NBO 周辺の両アルカリ金属イオンでは、異種アルカリが混合されることにより、配位数が減少しており、これは、対象としている系中のアルカリ金属イオンの存在量が減少していることと対応している。BO-K においても同様の理由で、アルカリの交換による配位数の傾向を反映していると考えている。BO-Na の配位数は BO-K と比べると、異種アルカリ金属イオンの混合によって配位数の変化がほぼ一定の値を示した。これは  $\text{Na}^+$  イオンの方が  $\text{K}^+$  イオンよりも近接反発力が弱く働くため、周囲のイオンとの相互作用によって遠くへジャンプしづらくなり、同一の O イオンの近くに存在する確率が多くなるためではないかと考えられる。Figure 3-3 の Na-O と K-O の PCF において、 $x$  が増加するに伴い短距離側へシフトしたのは、Figure 3-10 のように、アルカリ金属イオンが負に大きなポテンシャルを持つ NBO との結合を好むようになったためと考えられる。

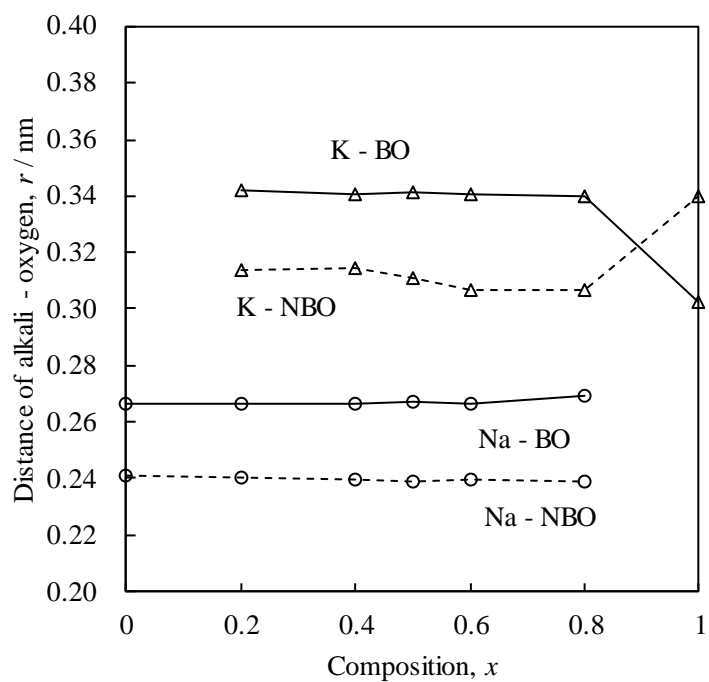


Figure 3 – 10. Distance of alkali metal ions – BO and NBO in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 900 K. Circles and triangles show distance of Na – oxygen and K – oxygen, respectively. Solid and broken line show BO and NBO, respectively.

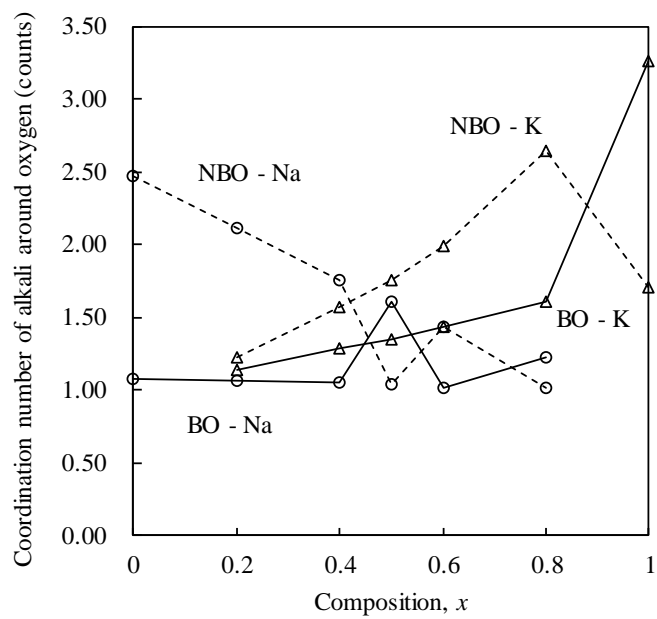


Figure 3 – 11. Coordination number of BO and NBO – alkali metal ions in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses simulated at 900 K. Circles and triangles show coordination number of oxygen – Na and oxygen – K, respectively. Solid and broken line show BO and NBO, respectively.



Figure 3-6 に示した  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{K}^+$  イオンの自己拡散係数は混合アルカリ効果を示した。 $^{133}\text{K}^+$  イオンの自己拡散係数は  $^{39}\text{K}^+$  イオンよりも小さい値を示すのは、自身の質量が重くなったことで、拡散しづらくなっていることを示している。一方、 $\text{Na}-^{133}\text{K}$  系の  $\text{Na}^+$  イオンは、 $\text{Na}-^{39}\text{K}$  系の  $\text{Na}^+$  イオンに比べ、わずかに自己拡散係数が減少する傾向を示しており、対となる  $\text{K}^+$  イオンの質量によって影響が現れた可能性がある。この傾向は、温度が増加するほど明確になった。

Figure 3-12 に、700 - 1200 K におけるアルカリ金属イオンの自己拡散係数のアレニウスプロットを示す。また、Figure 3-13 に Figure 3-12 のアレニウスプロットの傾きから求めたアルカリ金属イオンの拡散の活性化エネルギーを示す。Table 3-3 にアルカリ金属イオンの自己拡散係数と拡散の活性化エネルギーをまとめた。 $\text{Na}-^{39}\text{K}$  系において、 $\text{Na}^+$  イオンの活性化エネルギーは 43.8 ~ 56.3 kJ/mol であり、 $\text{K}^+$  イオンは 36.2 ~ 45.9 kJ/mol である。実験報告にある活性化エネルギーの値 [5] は、 $\text{Na}^+$  イオンでは 115.5 ~ 65.7 kJ/mol であり、 $\text{K}^+$  イオンでは 64.4 ~ 106.7 kJ/mol であった。Figure 3-13 に示した  $\text{Na}-^{133}\text{K}$  系の  $\text{Na}^+$  イオンの活性化エネルギーは  $\text{Na}-^{39}\text{K}$  系の  $\text{Na}^+$  イオンの活性化エネルギーと近い値を示している。 $\text{Na}-^{133}\text{K}$  系において、 $^{39}\text{K}$  から  $^{133}\text{K}$  イオンへと拡散しづらくなることは、 $^{133}\text{K}$  イオン自身が重くて動きづらく、 $^{133}\text{K}$  イオンが  $\text{Na}^+$  イオンの拡散を妨げる、二つの役割を持っているためと考えられる。そのため、 $\text{Na}-^{39}\text{K}$  系と  $\text{Na}-^{133}\text{K}$  系のアルカリ金属イオンの活性化エネルギーが類似していると考えられる。すべての  $x$  において、 $\text{K}^+$  イオンの方が  $\text{Na}^+$  イオンよりも活性化エネルギーが小さく、これは、 $\text{K}^+$  イオンの方が  $\text{Na}^+$  イオンよりも拡散しやすいことを示していると考えている。

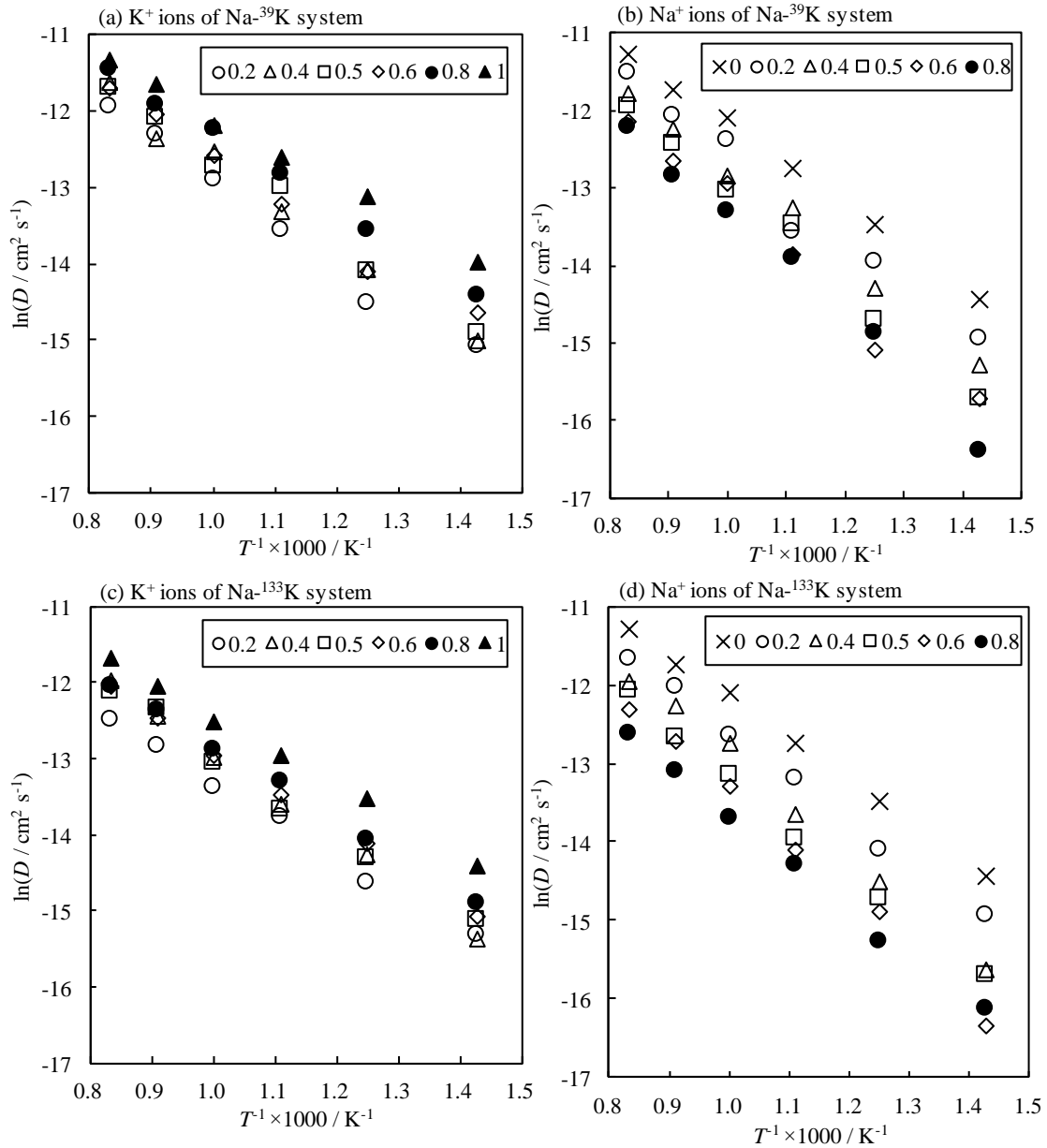


Figure 3 – 12. Arrhenius plot of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions for 0.25{xK<sub>2</sub>O-(1-x)Na<sub>2</sub>O}-0.75SiO<sub>2</sub> glasses.

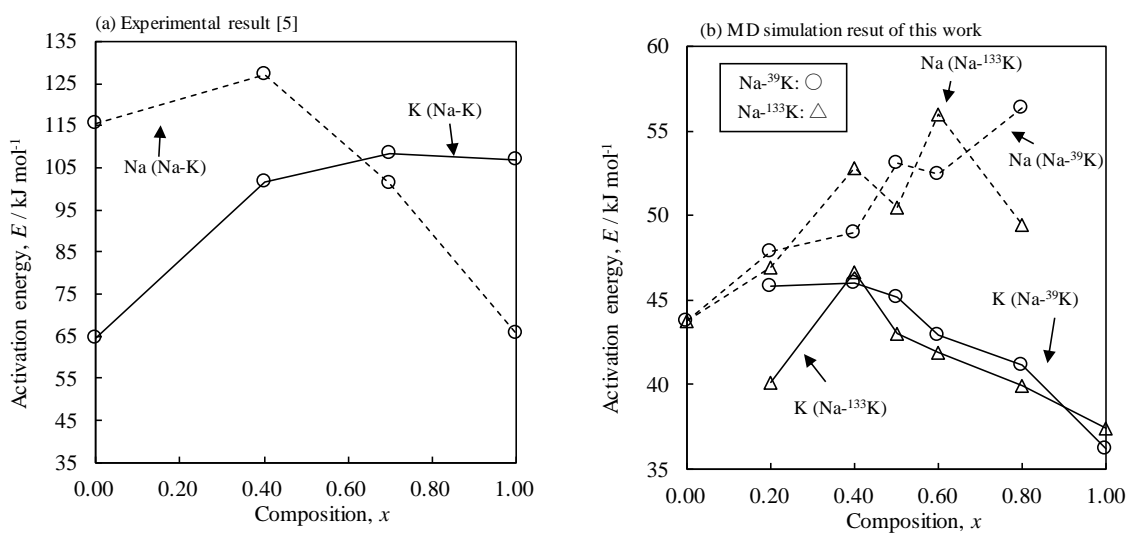


Figure 3 – 13. Activation energy of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses.

Table 3 – 3. Self-diffusion coefficients  $\log_{10}(D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1})$  and activation energies  $E$  for  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$ , and  $^{133}\text{K}$  diffusion in  $0.25 \{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses.

$x$	Temperature, $T / \text{K}$										$E / \text{kJ mol}^{-1}$
	523	623	673	700	723	800	900	1000	1100	1200	
Na- $^{39}\text{K}$ systems											
$^{23}\text{Na}$											
0.00				-6.27		-5.86	-5.54	-5.25	-5.10	-4.90	43.8
0.20				-6.49		-6.06	-5.89	-5.38	-5.24	-5.01	47.9
0.40				-6.64		-6.21	-5.75	-5.58	-5.31	-5.12	49.0
0.50				-6.83		-6.39	-5.85	-5.66	-5.40	-5.19	53.1
0.60				-6.82		-6.55	-6.02	-5.63	-5.49	-5.28	52.5
0.80				-7.12		-6.46	-6.04	-5.78	-5.58	-5.31	56.3
1.00											
$^{39}\text{K}$											
0.00											
0.20				-6.55		-6.30	-5.89	-5.60	-5.35	-5.19	45.9
0.40				-6.52		-6.12	-5.79	-5.44	-5.37	-5.05	46.0
0.50				-6.47		-6.13	-5.64	-5.53	-5.25	-5.08	45.2
0.60				-6.36		-6.12	-5.74	-5.46	-5.24	-5.08	43.0
0.80				-6.27		-5.89	-5.57	-5.31	-5.18	-4.98	41.2
1.00				-6.07		-5.70	-5.48	-5.29	-5.06	-4.93	36.2
Na- $^{133}\text{K}$ systems											
$^{23}\text{Na}$											
0.00				-6.27		-5.86	-5.54	-5.25	-5.10	-4.90	40.1
0.20				-6.49		-6.13	-5.73	-5.49	-5.22	-5.06	46.7
0.40				-6.79		-6.31	-5.93	-5.53	-5.32	-5.20	43.0
0.50				-6.82		-6.40	-6.06	-5.71	-5.51	-5.25	41.9
0.60				-7.10		-6.47	-6.13	-5.77	-5.53	-5.35	39.9
0.80				-7.00		-6.63	-6.21	-5.94	-5.69	-5.49	37.5
1.00											
$^{133}\text{K}$											
0.00											
0.20				-6.65		-6.34	-5.98	-5.80	-5.57	-5.42	43.8
0.40				-6.67		-6.18	-5.90	-5.63	-5.39	-5.20	46.9
0.50				-6.56		-6.21	-5.93	-5.67	-5.35	-5.26	52.9
0.60				-6.55		-6.12	-5.85	-5.62	-5.41	-5.22	50.5
0.80				-6.46		-6.10	-5.77	-5.59	-5.37	-5.22	56.0
1.00				-6.25		-5.87	-5.62	-5.43	-5.23	-5.07	49.5
references [5]											
$^{22}\text{Na}$											
0.00	-9.57	-8.53	-8.12		-7.77						115.5
0.40	-11.08	-9.44	-8.81		-8.26						127.2
0.70	-11.56	-9.81	-9.13		-8.54						101.3
1.00	-11.64	-9.92	-9.26		-8.68						65.69
$^{42}\text{K}$											
0.00	-12.39	-10.53	-9.80		-9.18						64.4
0.40	-12.39	-10.34	-9.55		-8.86						101.7
0.70	-11.49	-9.86	-9.22		-8.68						108.4
1.00	-10.01	-8.97	-8.55		-8.20						106.7

アルカリ金属イオンの **back tracking** とは異種のアルカリによって、拡散しようとするサイトへのジャンプが邪魔され拡散が起きにくくなる運動を指す [23]。Figure 3-14 にアルカリ金属イオンの **back tracking** の概念図を示す。過去の MD シミュレーションによる報告 [23,25] において、混合アルカリ系は互いのアルカリ金属イオンによって、拡散を阻害していることを示した。これらの研究報告は、アルカリ金属イオンの **back tracking** が増加し、アルカリ金属イオンの拡散能を大きく減少させることを指摘した [23, 25]。しかしながら、このときの解析は一部のピックアップしたアルカリ粒子の解析にとどまっておき、系全体の粒子平均のデータとして得る必要があると考えている。本研究では、カットオフ距離,  $r_c$  を超えないアルカリ金属イオンの運動を **back tracking** と定義し、 $r_c$  を超えるジャンプ運動を **continuous jump** として定義した。系中のそれぞれのアルカリ金属イオンに対して、**back tracking** と **continuous jump** は 600 ps 間でカウントした。**back tracking** と **continuous jump** は以下の式を用いた。

$$B_{\text{ave.}}^A = \left( \frac{\sum_{i=1}^{N^A} (b_i^A)}{N^A} \right) / 600 \text{ ps} \quad (3-7)$$

$$C_{\text{ave.}}^A = \left( \frac{\sum_{i=1}^{N^A} (c_i^A)}{N^A} \right) / 600 \text{ ps} \quad (3-8)$$

$B_{\text{ave.}}^A$  と  $C_{\text{ave.}}^A$  は系中のアルカリ金属イオン種  $A$  の **back tracking** と **continuous jump** の平均のカウント数であり、 $b_i^A$  と  $c_i^A$  はそれぞれアルカリ金属イオンの **back tracking** と **continuous jump** のカウント数を示し、 $N^A$  はアルカリ金属イオン種  $A$  の粒子数を表す。 $B_{\text{ave.}}^A$  と  $C_{\text{ave.}}^A$  を解析時間 600ps 当たりの単位として規格化している。

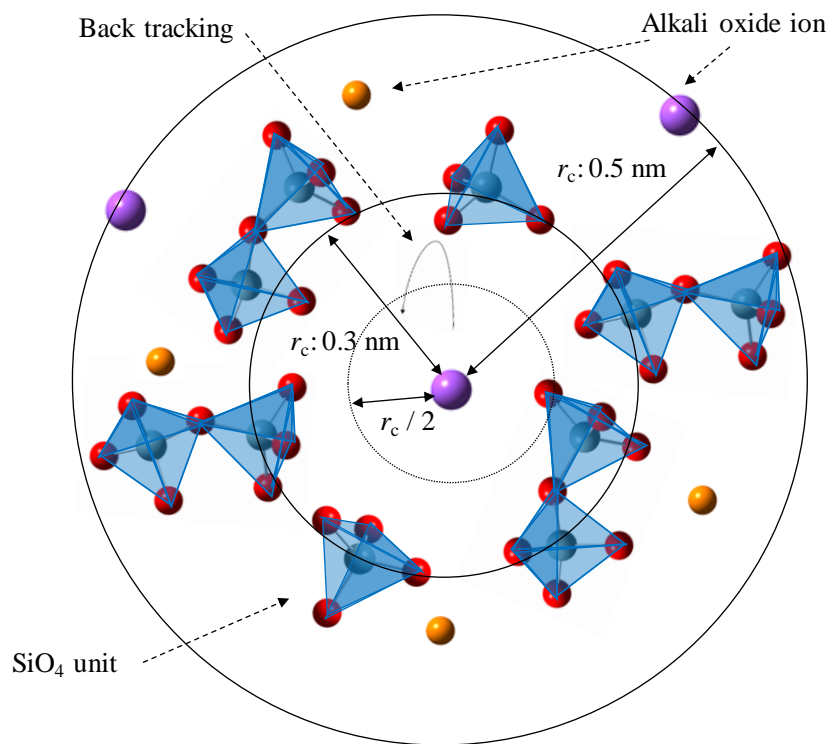


Figure 3 – 14. Schematic diagram of back tracking motion.

Figure 3-15 と Figure 3-16 に 900 K における  $\text{Na}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ 、及び  $^{133}\text{K}^+$  イオンの  $B_{\text{ave}}^A$  と  $C_{\text{ave}}^A$  を示す。このとき、 $r_c=0.3$  nm、 $0.5$  nm とした。 $r_c=0.3$  nm は Na-O と K-O の PCF の分布領域 (Figure 3-3) であるため、アルカリが近接の  $\text{SiO}_4$  四面体から拡散を阻害されるかを調べるために設定した。 $r_c=0.5$  nm は Na-Na, K-K 及び Na-K 間の PCF の分布 (Figure 3-3) を目安としており、アルカリ金属イオンと  $\text{SiO}_4$  四面体によるジャンプの阻害への影響について調査するために設定した。Figure 3-15 (a) の  $r_c=0.3$  nm の場合、Na- $^{39}\text{K}$  と Na- $^{133}\text{K}$  における  $B_{\text{ave}}^{\text{Na}^+}$  は  $x$  が増加するに伴い、徐々に増加した。Na- $^{39}\text{K}$  系の  $B_{\text{ave}}^{39\text{K}^+}$  と Na- $^{133}\text{K}$  系の  $B_{\text{ave}}^{133\text{K}^+}$  は  $x$  が減少するに伴い、増加した。これは Figure 3-15 (b) の  $r_c=0.5$  nm の場合も同様の結果となった。この結果より、異種アルカリが混合されると遠くへジャンプする頻度が減少することが分かった。本シミュレーションは Bunde と Ingram ら [23] の経験的に設定した原子間相互作用を適用した MD 計算の報告と同様に、back tracking motion の存在を示した。また、Figure 3-7-2 で示した負の混合エンタルピーでは、二種類のアルカリ金属イオンを混合することで、相互作用が増大すると実験系研究において解釈されており [7, 44]、このとき本研究では back tracking motion が増加した。これは、back tracking motion による異種アルカリ金属イオン間の相互作用の増大が、混合アルカリ効果を引き起こす因子の一つであることを示していると考えている。

Figure 3-16 (a)  $r_c=0.3$  nm の場合、Na- $^{39}\text{K}$  及び Na- $^{133}\text{K}$  における  $C_{\text{ave}}^{\text{Na}^+}$  は  $x$  が増加するに伴い、徐々に増加した。Na- $^{39}\text{K}$  系における  $C_{\text{ave}}^{39\text{K}^+}$  と Na- $^{133}\text{K}$  系における  $C_{\text{ave}}^{133\text{K}^+}$  は  $x$  が減少するに伴い増加した。これは Figure 3-16 (b)  $r_c=0.5$  nm のときも同様の結果となった。カットオフ距離が異なっても、back tracking の傾向が同じであり、自己拡散係数の傾向 (Figure 3-6) とも類似していた。 $\text{Na}^+$  イオンの back tracking はいずれの  $x$  においても  $^{39}\text{K}^+$  と  $^{133}\text{K}^+$  イオンよりも頻度が増えた。 $^{39}\text{K}^+$  と  $^{133}\text{K}^+$  イオンの continuous jump はいずれの  $x$  においても  $\text{Na}^+$  イオンに比べ頻度が増加した。これは Figure 3-16 の  $\text{K}^+$  イオンの方が  $\text{Na}^+$  イオンよりも自己拡散係数が大きい傾向に対応しており、 $\text{K}^+$  イオンの方が  $\text{Na}^+$  イオンよりも遠くへジャンプする頻度が多いことを示す。また、Figure 3-11 に示した、BO-アルカリ金属イオンの配位数の傾向にも対応しており、 $\text{K}^+$  イオンの方が  $\text{Na}^+$  イオンよりも近接に働く斥力が大きいいため、遠くへジャンプする頻度が多いことを示していると考えている。Na- $^{39}\text{K}$  系の  $C_{\text{ave}}^{\text{Na}^+}$  は Na- $^{133}\text{K}$  系よりも、わずかに増加した。 $r_c=0.3$  nm が  $r_c=0.5$  nm よりも continuous jump の頻度が多いのは、アルカリ金属イオンの近接に存在する、 $\text{SiO}_4$  四面体ネットワーク構造による拡散の阻害が小さいことを示し、 $\text{SiO}_4$  四面体ネットワーク構造を飛び越えて、遠くへジャンプする確率が多くなると考えられる。

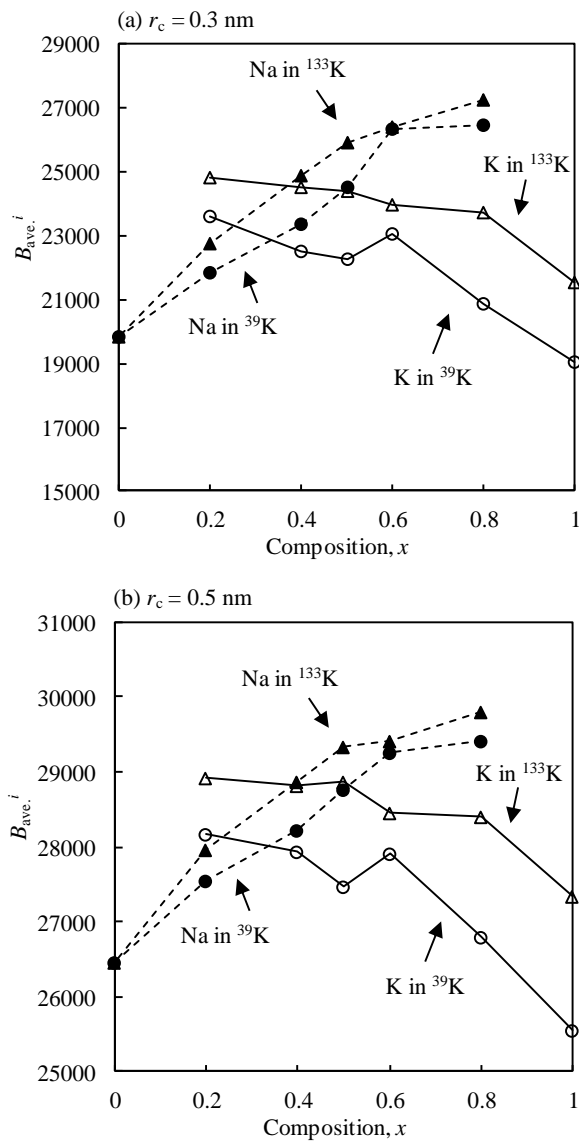


Figure 3 – 15. Back tracking motion of Na- $^{39}\text{K}$  (circles) and Na- $^{133}\text{K}$  (triangles) systems in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses by  $r_c = 0.3$  nm (a) and  $r_c = 0.5$  nm (b) at 900 K (open and solid symbols show  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions, respectively).



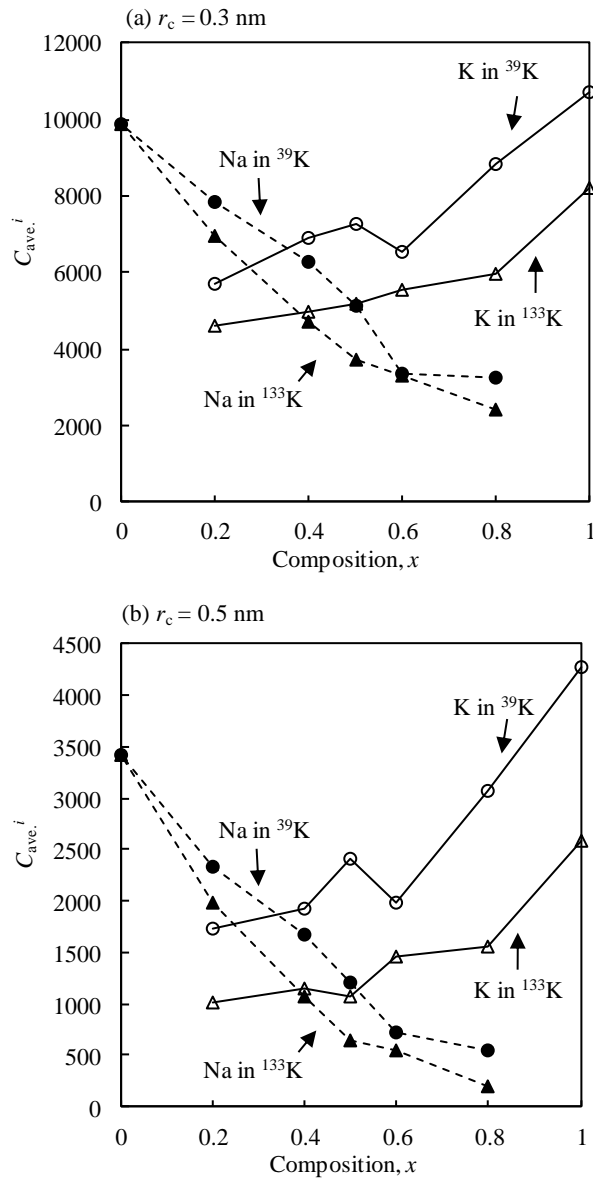


Figure 3 – 16. Continuous jump motion of Na- $^{39}\text{K}$  (circles) and Na- $^{133}\text{K}$  (triangles) systems in  $0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  glasses by  $r_c = 0.3 \text{ nm}$  (a) and  $r_c = 0.5 \text{ nm}$  (b) at 900 K (open and solid symbols show  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions, respectively).

アルカリ金属イオンの質量による影響を調査するために、 $^{39}\text{K}^{133}\text{KSi}_3\text{O}_7$  系の  $\text{K}^+$  イオンの back tracking についても調べた。Figure 3-17(a), (b) に  $r_c = 0.5 \text{ nm}$  の 700 K から 1200 K における、 $^{39}\text{K}^{133}\text{KSi}_3\text{O}_7$ 、 $^{39}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、及び  $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ガラスの  $B_{\text{ave}}^A$  と  $C_{\text{ave}}^A$  を示す。 $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $B_{\text{ave}}^{133\text{K}^+}$  はすべての系と比較し、最も大きくなった。 $^{39}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $B_{\text{ave}}^{39\text{K}^+}$  は  $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $B_{\text{ave}}^{133\text{K}^+}$  よりも小さくなった。 $^{133}\text{K}^+$  自身は重いことから、 $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $C_{\text{ave}}^{133\text{K}^+}$  はすべての系で最も小さい値を示した。 $^{39}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $C_{\text{ave}}^{39\text{K}^+}$  は  $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $C_{\text{ave}}^{133\text{K}^+}$  よりも頻度が多くなった。温度が増加するに伴い遠くへジャンプする頻度が増えると考えられるため、back tracking が減少し continuous jump が増加したと考えられる。 $^{39}\text{K}^{133}\text{KSi}_3\text{O}_7$  系において、もし、アルカリ金属イオンのサイズのみが拡散に影響を与えるならば、 $^{39}\text{K}^{133}\text{KSi}_3\text{O}_7$  系の  $^{39}\text{K}$  と  $^{133}\text{K}$  の back tracking と continuous jump は、 $^{39}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $^{39}\text{K}$  と  $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $^{133}\text{K}$  がそれぞれ同じ頻度を示すべきであるが、本研究の結果は互いの系で異なる結果となった。このことから、混合アルカリ効果は、アルカリ金属イオンのサイズ差だけではなく、質量差も関連している現象であることを本研究で示した。

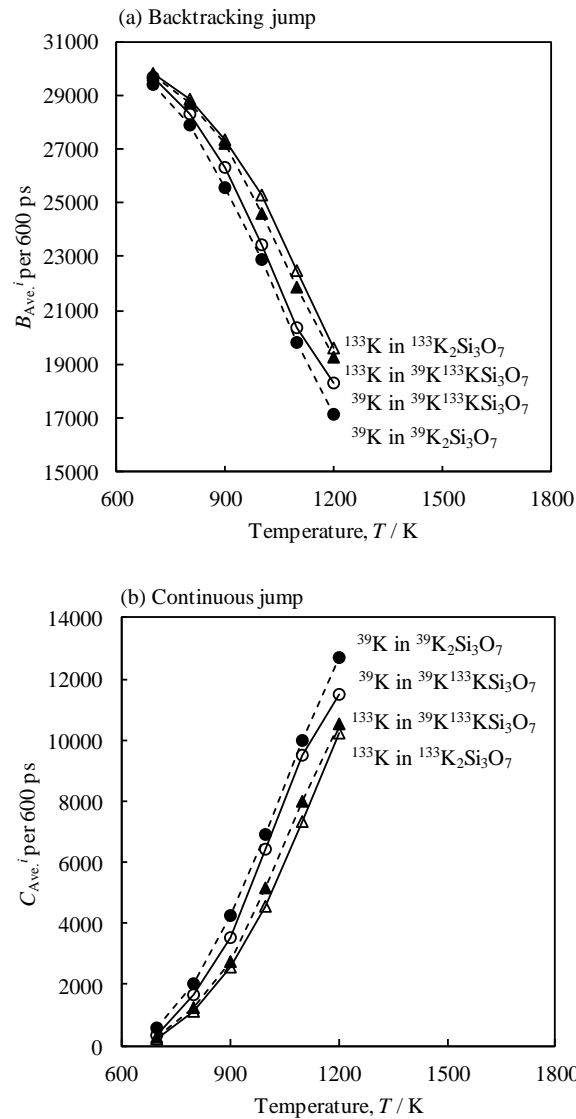


Figure 3 – 17. Back tracking, (a) and continuous jump, (b) motion of  $K^+$  ions in  $^{39}K$ ,  $^{133}K$  and  $^{39}K - ^{133}K$  systems at 900 K. Solid circles, open circles, solid triangles and open triangles show  $^{39}K^+$  ions in  $^{39}K$ ,  $^{39}K^+$  ions in  $^{39}K - ^{133}K$ ,  $^{133}K^+$  ions in  $^{39}K - ^{133}K$  and  $^{133}K^+$  ions in  $^{133}K$  systems, respectively.

### § 3-6. 結言

$0.25\{x\text{K}_2\text{O}-(1-x)\text{Na}_2\text{O}\}-0.75\text{SiO}_2$  ガラスに適用する原子間相互作用を第 2 章の方法により設定した。この原子間相互作用を適用することにより、MD シミュレーションによるモル体積、原子間距離、 $Q_n$  比、アルカリ金属イオンの自己拡散係数及び活性化エネルギーは実験報告の傾向を再現した。

モル体積の結果より、異種アルカリが混合されると系中のパッキング性が増したことから、アルカリ金属イオンのサイズ効果が混合アルカリ効果に影響していることを示した。 $x$  が増加すると 3~5 員環構造が増加し、6 員環以上の構造は減少したことから、Na rich 組成の方が密なネットワーク構造を作っていることが分かった。

アルカリ金属イオンのダイナミクスを調べたところ、異種アルカリが混合されると遠くへジャンプする頻度が減少する back tracking motion が起きた。異種アルカリ金属イオンによる back tracking motion が起きることで、混合アルカリ効果が起きる可能性を示した。また、 $\text{SiO}_4$  四面体ネットワーク構造が混合アルカリ効果に与える影響は小さいことが示唆された。 $^{39}\text{K}^{133}\text{KSi}_3\text{O}_7$  系の  $^{39}\text{K}$  と  $^{133}\text{K}$  の back tracking と continuous jump は、 $^{39}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $^{39}\text{K}$  と  $^{133}\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  系の  $^{133}\text{K}$  がそれぞれ同じ頻度を示さなかった。そのため、混合アルカリ効果は、アルカリ金属イオンのサイズ差だけではなく、質量差も関連している現象ということを明らかにした。

§ 3 – 7. 参考文献

- [1] K. L. Nagi, The dynamics of ions in glasses: importance of ion-ion interactions, *J. Non-Cryst. Solids* **323** (2003) 120 – 126.
- [2] A. Bunde, K. Funke, M. D. Ingram, Ionic glasses: History and challenges, *Solid State Ionics* **105** (1998) 1 – 13.
- [3] J. O. Isard, The mixed alkali effect in glass, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 235 – 261.
- [4] D. E. Day, Mixed alkali glasses – their properties and uses, *J. Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 343 – 372.
- [5] J. W. Fleming Jr. and D. E. Day, Relation of alkali mobility and mechanical relaxation in mixed-alkali silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 186 – 192.
- [6] B. Vessal, G. N. Greaves, P. T. Marten, A. V. Chadwick, R. Mole, S. Houde-Walter, Cation microsegregation and ionic mobility in mixed alkali glasses, *Nature* **356** (1992) 504 – 506.
- [7] R. Terai, The mixed alkali effect in the Na<sub>2</sub>O-Cs<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **6** (1971) 121 – 135.
- [8] A. Rivière and L. C.-Arnault, Mechanical relaxations in single and mixed alkali silicate glasses, *Mate. Sci. Engineer. A* **521 – 522** (2009) 272 – 275.
- [9] C. T. Moynihan, N. S. Saad, D. C. Train, A. V. Lesikar, Mixed-alkali effect in the dilute foreign-alkali region. Failure of the strong electrolyte/cationic interaction mode I , *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 458 – 464.
- [10] J. E. Shelby Jr. and D. E. Day, Mechanical relaxations in mixed alkali silicate glasses: II , discussion, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 182 – 187.
- [11] G. L. Mcvay and D. E. Day, Diffusion and internal friction in Na-Rb silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 508 – 513..
- [12] S. N. H.-Walter, J. M. Inman, A. J. Dent, G. N. Greaves, Sodium and silver environments and ion-exchange processes in silicate and aluminosilicate glasses, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9330 – 9336.
- [13] G. N. Greaves and K. L. Nagi, Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 6358 – 6380.
- [14] T. Minami, Y. Tokuda, H. Masai, Y. Ueda, Y. Ono, S. Fujimura, T. Yoko, Structural analysis of alkali cations in mixed alkali silicate glasses by <sup>23</sup>Na and <sup>133</sup>Cs MAS NMR, *J. As. Ceram. Soc.* **2** (2014) 333 – 338.
- [15] S. Kaneko, Y. Tokuda, Y. Takahashi, H. Masai, Y. Ueda, *J. As. Ceram. Soc.* **5** (2017) 7 – 12.
- [16] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. D. Chryssikos, Infrared reflectance investigation of alkali diborate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **152** (1993) 246 – 257.
- [17] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, H. Jain, W. C. Huang, Far-infrared spectra of alkali germanate glasses and correlation with electrical conductivity, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 9775 – 9783.
- [18] J. Swenson, A Matic, C. Karlsson, L. Börjesson, C. Meneghini, W. S. Howells, Random ion distribution model: A structural approach to the mixed-alkali effect in glasses, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 132202.
- [19] C. Karlsson, E. Zanghellini, J. Swenson, B. Roling, D. T. Boeron L. Borjesson, Structure of mixed

- alkali/alkali-earth silicate glasses from neutron diffraction and vibrational spectroscopy, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 064206.
- [20] S. R. Elliott, Frequency-dependent conductivity in ionic glasses: A possible model, *Solid State Ionics* **27** (1988) 131 – 149.
- [21] M. D. Ingram, Towards a theory of ion transport in glass, *Physica A* **266** (1999) 390 – 399.
- [22] P. Maass, A. Bunde, M. D. Ingram, Ion transport anomalies in glasses, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3064 – 3067 .
- [23] A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass, K. L. Nagi, Diffusion with memory: a model for mixed alkali effects in vitreous ionic conductors, *J. Phys. A: Math. Gen.* **24** (1991) L881.
- [24] S. Balasubramanian and K. J. Rao, A molecular dynamics study of the mixed alkali effect in silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **181** (1995) 157 – 174.
- [25] J. Habasaki, I. Okada, Y. Hiwatari, MD study of mixed alkali effect in a lithium-potassium metasilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 12 – 21.
- [26] A.N. Cormack, J. Du, T.R. Zeitler, Sodium ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations, *J. Non-Cryst. Solids* **323** (2003) 147 – 154.
- [27] N. Sawaguchi, K. Yamaguchi, M. Sasaki, K. Kawamura, Interatomic potential model for molecular dynamics simulation of lithium borate melts/glasses, *J. Comput. Chem. Jpn.* **14** (2015) 139 – 146.
- [28] K. Kawamura and N. Sawaguchi, Molecular dynamics calculations of mixing of silicate melts, *Bull. Volcanol. Soc. Jpn.* **42** (1997) S1 – S11.
- [29] J. Habasaki and I. Okada, Molecular dynamics simulation of alkali silicate based on the quantum mechanical potential surfaces, *Mol. Sim.* **9** (1992) 319 – 326.
- [30] A.K. Pant and D.W.J. Cruickshank, The crystal structure of alpha-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Acta Cryst.* **B24** (1968) 13 – 19.
- [31] S. Rakic and V. Kahlenberg, B. C. Schmidt, Hydrothermal synthesis and structural characterization of kappa-(Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) and Na<sub>1.84</sub>K<sub>0.16</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Solid State Sciences* **5** (2003) 473 – 480.
- [32] S. Rakic and V. Kahlenberg, The crystal structure of a mixed alkali phyllosilicate with composition Na<sub>1.55</sub>K<sub>0.45</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *European Journal of Mineralogy* **13** (2001) 1215 – 1221.
- [33] S. Rakic, V. Kahlenberg, Single crystal structure investigation of twinned NaKSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-a novel single layer silicate **3** (2001) 659 – 667.
- [34] A. L. Spek and B. H. de Jong, *Acta Cryst. Section E. Structure Reports Online* **61** (2005) i188 – i190.
- [35] B.H. de Jong, H.T. Supèr, A.L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal, J.C. Fischer, Mixed alkali systems: Structure and <sup>29</sup>Si MASNMR of Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Acta Cryst.* **B54** (1998) 568 – 577.
- [36] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange P029, (1996).
- [37] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, (1986).
- [38] J.E. Shelby, Jr. and D. E. Day, Mechanical relaxations in mixed-alkali silicate glasses: 1, results, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52** (1969) 169 – 174.
- [39] R.L. Mozzi and B.E. Warren, The structure of vitreous silica, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 164 – 172.
- [40] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S.J. Gurman, Local structure, of silicate glasses,

- Nature **293** (1981) 611 – 616.
- [41] O. Gedeon, K. Jurek, I. Drbohlav, Mixed-alkali effect in sodium potassium glasses irradiated with electrons, *J. Non-Cryst Solids*. **356** (2010) 456 – 560.
- [42] P. Florian, K. E. Vermillion, P. J. Grandietti, I. Farnan, J. F. Stebbins, Cation distribution in mixed alkali disilicate glasses, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3493 – 3497.
- [43] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S. J. Gurman, Structural studies of the mixed alkali effect in disilicate glasses, *Solid State Ionics* **105** (1998). 243 – 248.
- [44] K. Takahashi and T. Yoshio, Heats of mixing in mixed alkali silicate glasses, *Zairyou* **26** (1976) 785 – 790.
- [45] M. Tomozawa, The mixed alkali effect and thermodynamic state of glasses, *Solid State Ionics* **105** (1998) 249 – 255.
- [46] J. Lumsden, Thermodynamics of molten mixtures of alkali-metal halides, *J. Discussions Faraday Soc.* **32** (1961) 138 – 146.
- [47] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from <sup>29</sup>Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 53 – 64.

## 第4章 MD シミュレーションによる $x\text{SiO}_2 - (1-x)\text{NaAlO}_2$ ガラスの構造評価

### §4-1. 緒言

アルミノケイ酸塩系ガラスは機械的特性や化学的耐久性に優れていることから、スマートフォンなどのカバーガラスに使われている [1, 2]。これらの物性は原子スケールのガラス中の構造によって決定されると考えられている。

一般的に、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいて、 $\text{Al}/\text{Si}$  及び  $\text{Al}/\text{Na}$  比 = 1 のとき、 $\text{Si}$  イオンは  $\text{O}$  イオンと  $\text{SiO}_4$  ユニットを作る。 $\text{Al}$  イオンも  $\text{O}$  イオンと  $\text{AlO}_4$  ユニットを作る。このとき、 $[\text{AlO}_4]^{1-}$  の近接に  $\text{Na}^+$  イオンが存在することで電気的中性を保つと考えられている (Figure 4-1)。 $\text{Al}/\text{Si}$  及び  $\text{Al}/\text{Na}$  比が 1 ではないとき、 $\text{O}$  イオンの結合について、いくつかの異なる説や実験報告が存在する。その一つとして、Lacy [3] は、 $\text{O}$  イオンが 3 つの  $\text{AlO}_4$  ユニットと結合する酸素トリクラスター構造を形成する説を唱えた (Figure 4-1)。Schmucker ら [4] の NMR による研究は、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスにおいて酸素トリクラスター構造が存在することを報告した。一方、ラマンスペクトル解析では、 $\text{Al}/\text{Na}$  比が 0.03~1.61 において、アルミニウムイオンの量比が増加すると、酸素トリクラスター構造は存在せず  $\text{AlO}_4$  ユニットが  $\text{AlO}_6$  ユニットの形で存在することを報告している [5]。また、ラマンスペクトル解析では酸素トリクラスター構造のラマンスペクトルバンド ( $418\text{ cm}^{-1}$  及び  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) が  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスにおいて、確認されないことが報告されており、たとえすべて  $\text{AlO}_4$  ユニットとなったとしても酸素トリクラスター構造の存在を否定する指摘もある [5]。系中の  $\text{O}$  イオンが多くなる時、 $\text{Al}$  イオンが 6 配位構造を取る報告も存在する。Okuno ら [6] は X 線散乱、IR 及びラマン分光測定により、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいて、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比が増加するに伴い、 $\text{AlO}_5$  もしくは  $\text{AlO}_6$  ユニットが存在することを報告した。Morikawa ら [7] は X 線散乱測定により、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいて  $\text{AlO}_5$  ユニットの存在を報告した。ガラス内の bond order についても議論されており、Lowenstein [8] は  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  構造は熱力学的理由から、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  と  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  構造に比べて存在確率が低いという説を唱えているが、Stebbins と Xu [9] が 3Q MAS NMR によって、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  と  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ガラスには  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  構造が存在することを報告したことで、bond order も配位数と同様に複雑な構造を取っていることが予想されている。このように、アルミノケイ酸塩系ガラスは実験的観測によっても、構造に様々な解釈が存在する。



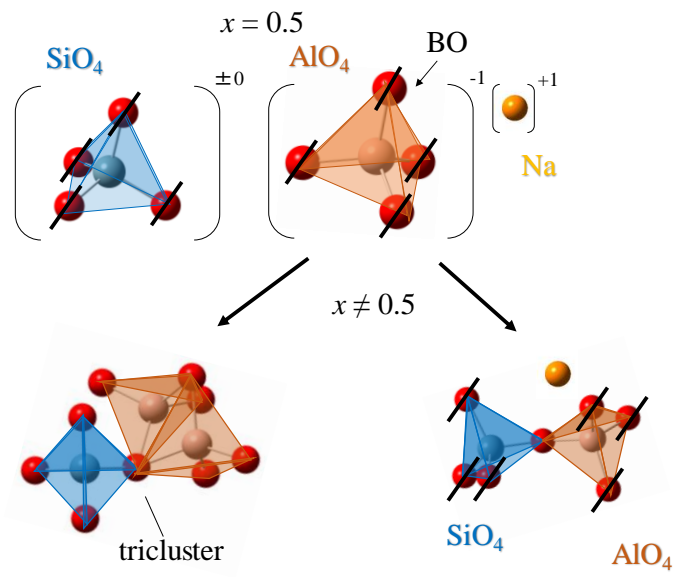


Figure 4 – 1. Charge neutralization of  $\text{AlO}_4$  units in  $x\text{SiO}_2 - (1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses.

原子サイズのオーダーで構造解析可能な手段の一つとして、MD シミュレーションを用いた研究も行われてきた [10–17]。Montorsi ら [10] は  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ガラスの  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比を変化させたときの MD シミュレーションを行い、酸素トリクラスター構造と  $\text{AlO}_4$  ユニットが存在することを報告した。Xiang ら [17] も  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスにおいて、酸素トリクラスター構造と  $\text{AlO}_4$  ユニットが存在することを報告した。これらの研究では、粒子数  $N$ 、体積  $V$  及び温度  $T$  を一定とする、 $NVT$  アンサンブル下の MD シミュレーションが行われてきたが、 $NVT$  アンサンブル下で適用した原子間相互作用を用いて、圧力  $P$  を一定とする  $NPT$  アンサンブル下のシミュレーションを行ったところ、歪んだ構造とされている  $\text{AlO}_3$  ユニットが現れ、実験結果に比べ密度が極端に大きくなることが報告されている [17]。 $NPT$  アンサンブル下のシミュレーションも可能とすることは、融体からガラスへ冷却される際の構造についても調査可能となるため、実際の材料開発ツールとして役立つと考えている。

これまで、本研究では  $NPT$  アンサンブル下でのシミュレーションを行ってきており、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラス (第 2 章) [18] や  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラス (第 3 章) [19] の構造と物性の再現性が良いことを報告した。また、第 2, 3 章ではネットワーク形成酸化物を  $\text{SiO}_2$  のみであるとし原子間相互作用の設定を試みてきたが、アルミノケイ酸塩系では中間酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  においてもネットワーク構造を形成するため、 $\text{Si}-\text{O}$  と  $\text{Al}-\text{O}$  を同時に考慮する必要があると考えている。

本章では、 $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  ガラス ( $0 \leq x \leq 1$ ) に注目した。この組成は、酸化物イオンの数が系中では変化しないと考えられるため、 $\text{Al}$  イオンの配位数は四配位構造のみの多面体構造を取ることが考えられる。そのため、トリクラスター構造を形成するかどうか、また  $\text{Al}$  イオンと  $\text{Si}$  イオンの bond order に焦点を当てた調査ができると考えた。 $NPT$  アンサンブル下での MD シミュレーションを  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  系ガラスで行い、これまでに報告してきた原子間相互作用が二種類のペアポテンシャルを必要とする場合についても対応可能であるかを検討し、アルミノケイ酸塩ガラスの構造について調査した。

§4-2 は原子間相互作用について記述した。§4-3 は MD シミュレーションの計算条件を示した。§4-4 は MD シミュレーションで得た計算結果を示す。§4-5 は §4-4 で得られた結果を基に、配位構造と bond order について考察した。§4-6 及び §4-7 はそれぞれ、本章の結言と参考文献を記した。

## §4-2. 原子間相互作用

原子間相互作用は第2章の方法で決定した。原子間相互作用は式(2-1)を使用し、イオンの電荷は第2章§2-3の計算条件を用いて  $y\text{Al}_2\text{O}-(1-y)\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $x\text{SiO}_2-(1-x)4\text{AlO}_2$  系 [20-38] ( $A = \text{Li}, \text{Na}$  及び  $\text{K}$ ) 結晶に対し電荷解析を行った。LiAlSiO<sub>4</sub> と KAlSiO<sub>4</sub> 結晶に関しては、化学量論比を考慮してそれぞれ  $2 \times 1 \times 1$  のスーパーセルを作成し、計算した。使用したノルム保存型擬ポテンシャルは Li,  $2s^1$ ; Na,  $2s^2 2p^6 3s^1$ ; K,  $3s^2 3p^6 4s^1$ ; Al,  $3s^2 3p^1$ ; Si,  $3s^2 3p^2$ ; 及び O,  $2s^2 2p^4$  である。Table 4-1 に結晶構造データ [20-38] と計算結果を示す。Figure 4-2 に  $y\text{Al}_2\text{O}-(1-y)\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $x\text{SiO}_2-(1-x)4\text{AlO}_2$  系結晶の電荷解析結果を示す。Figure 4-2 (a) より、Figure 2-3 の結果と同様に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対しアルカリ金属酸化物を加えると、アルミニウムイオンとアルカリ金属酸化物イオンの電荷が減少した。Figure 4-2 (b) より、 $y$  が増加するほど、すべての陽イオンの電荷が増加する傾向を示した。この電荷解析の傾向を基に、 $x\text{SiO}_2-(1-x)\{y\text{Na}_2\text{O}-(1-y)\text{Al}_2\text{O}_3\}$  系中のイオンの電荷を、以下の式(4-1)-(4-4)で示した。

$$z_{\text{Na}} = +0.1x + (-0.25y + 1.0) \quad (0 \leq x < 1) \quad (0 < y \leq 1) \quad (4-1)$$

$$z_{\text{Al}} = +0.15x + (-0.30y + 2.1) \quad (0 \leq x < 1) \quad (0 \leq y < 1) \quad (4-2)$$

$$z_{\text{Si}} = +0.25x + (-0.50y + 2.4) \quad (0 < x \leq 1) \quad (0 \leq y \leq 1) \quad (4-3)$$

$$z_{\text{O}} = \text{neutrality} \quad (4-4)$$

$z_{\text{O}}$  に系の電気的中性を保たせた。SiO<sup>2+</sup> 及び AlO<sup>+</sup> クラスタモデルを作成し、第2章§2-4で示した計算条件により MO 計算を行った。Figure 4-3 に  $x=0.5$  における Si-O 及び Al-O のカーブフィッティングの結果を示す。このとき、Si-O 及び Al-O のカーブフィッティングを同時に行い、原子間相互作用を決定した。 $a_{\text{Na}}, b_{\text{Na}}, c_{\text{Na}}$  は経験的に決めた値を使用した。Table 4-2 に各組成におけるポテンシャルパラメータを示す。

Table 4 – 1. The deviation denotes the difference of structural optimization by DFT. Deviation shows in absolute value.

Crystals	ref.	Lattice parameter (deviation, %)						$\gamma$ / deg.	$k$ -points	Number of ions in cell
		$a$ / nm	$b$ / nm	$c$ / nm	$\alpha$ / deg.	$\beta$ / deg.	$\gamma$ / deg.			
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[20]	0.4759 (3.00)	0.4759 (3.00)	1.2997 (2.71)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	4 × 4 × 2	30	
LiAlO <sub>2</sub>	[21]	0.2800 (2.26)	0.2800 (2.26)	1.4216 (2.85)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	6 × 6 × 2	12	
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	[22]	0.9087 (0.55)	0.8947 (0.61)	0.912 (0.45)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 2	80	
NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	[23]	0.5602 (2.90)	0.5602 (2.90)	2.2626 (2.33)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	3 × 3 × 2	58	
NaAlO <sub>2</sub>	[24]	0.5387 (1.32)	0.7032 (0.75)	0.5218 (0.50)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	3 × 2 × 3	16	
Na <sub>7</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	[25]	0.7972 (1.02)	0.5851 (0.34)	1.1272 (0.01)	89.71 (0.74)	110.57 (0.27)	108.99 (0.57)	2 × 3 × 1	36	
Na <sub>17</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	[26]	0.5961 (0.86)	3.2769 (0.88)	0.5989 (0.55)	90 (0)	120.07 (0.20)	90 (0)	3 × 1 × 3	62	
Na <sub>14</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	[27]	0.5997 (0.54)	2.704 (0.97)	0.5969 (0.55)	90 (0)	120.1 (0.25)	90 (0)	2 × 1 × 3	36	
Na <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	[25]	0.5894 (0.80)	1.787 (0.65)	1.0095 (1.19)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 1	80	
KAlO <sub>2</sub>	[28]	0.5439 (0.97)	1.0924 (1.03)	1.5456 (1.08)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	3 × 1 × 1	64	
K <sub>3</sub> AlO <sub>3</sub>	[29]	0.697 (0.75)	1.101 (1.00)	0.645 (0.71)	90 (0)	102.5 (0.28)	90 (0)	2 × 1 × 2	28	
LiAlSiO <sub>4</sub>	[30]	1.3471 (0.05)	1.3471 (0.06)	0.8969 (0.32)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	1 × 1 × 2	252	
LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[31]	0.9474 (0.62)	0.8390 (0.85)	0.5219 (0.13)	90 (0)	110.07 (0.59)	90 (0)	2 × 2 × 3	40	
LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	[32]	0.1176 (0.91)	0.5140 (1.07)	0.7620 (0.80)	90 (0)	112.4 (0.79)	90 (0)	1 × 3 × 2	32	
NaAlSiO <sub>4</sub>	[33]	0.9978 (0.09)	0.9978 (0.09)	0.7330 (14.11)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	2 × 2 × 2	56	
NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[34]	0.9259 (2.27)	0.8427 (1.42)	0.5135 (2.12)	90 (0)	106.98 (1.01)	90 (0)	2 × 2 × 3	40	
KAlSiO <sub>4</sub>	[35]	1.5669 (0)	0.9057 (0.04)	0.8621 (0.12)	90 (0)	90 (0.13)	90 (0)	1 × 2 × 2	84	
KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[36]	1.3084 (1.02)	1.3084 (1.09)	1.3784 (0.05)	90 (0.11)	90 (0.34)	90 (0.24)	1 × 1 × 1	320	
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	[37]	0.49134 (2.20)	0.49134 (2.20)	0.54052 (1.95)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	3 × 3 × 4	9	
Li <sub>2</sub> O	[38]	0.4628 (0.65)	0.4628 (0.65)	0.4628 (0.64)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	4 × 4 × 4	12	
Na <sub>2</sub> O	[38]	0.555 (1.24)	0.555 (1.24)	0.555 (1.24)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	4 × 4 × 4	12	
K <sub>2</sub> O	[38]	0.6436 (0.74)	0.6436 (0.74)	0.6436 (0.74)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 2	12	

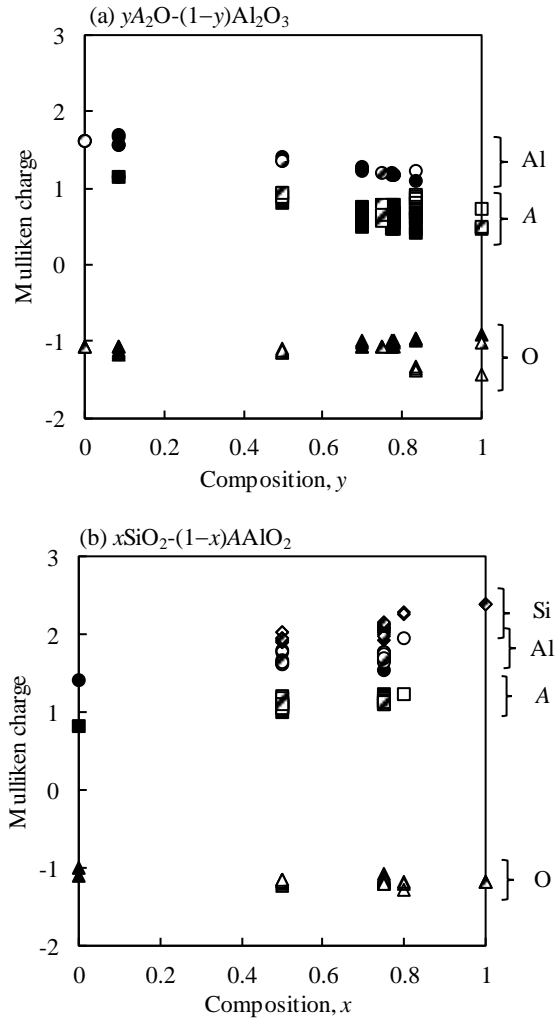


Figure 4 – 2. Mulliken charges of ions in  $yA_2O-(1-y)Al_2O_3$ , (a) and  $xSiO_2-(1-x)AAIO_2$ , (b) crystals ( $A = Li, Na, \text{ and } K$ ) (listed in Table 4 – 1). Circles, squares, diamonds and triangles are Al, A, Si and O ions, respectively. White, black and dotted are Li, Na and K, respectively.

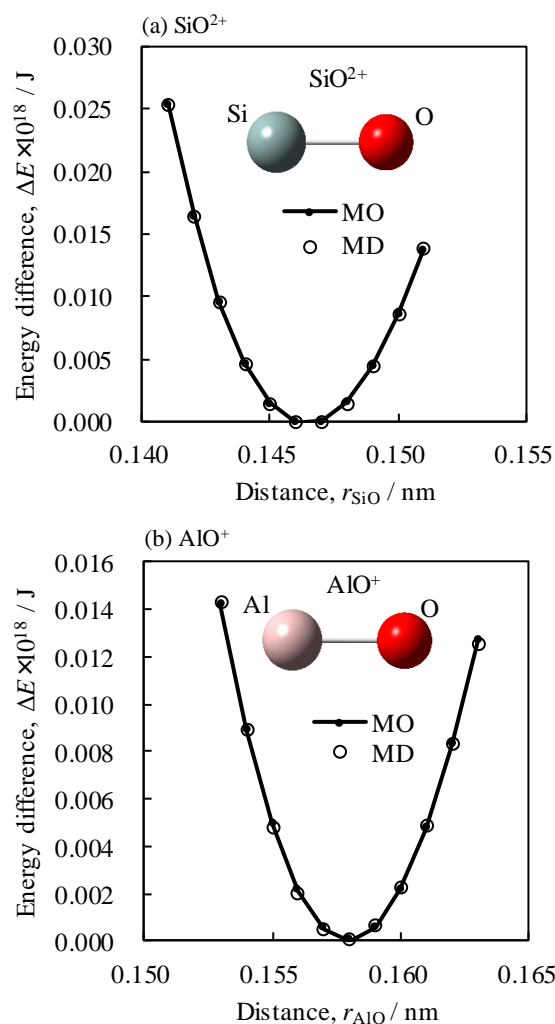


Figure 4 – 3. Energy surface determined from MO calculation (MP2/6-311+g(d)) of  $\text{SiO}^{2+}$  model, (a) and  $\text{AlO}^+$  model, (b). Potential energies calculated by eq. (2 – 1) with fitted parameters for  $x = 0.5$ .

Table 4 – 2. Determined interatomic potential parameters for the simulation of  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses.

(a) $x = 0$					(b) $x = 0.33$					(c) $x = 0.41$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.4125	0.18157	0.01266	0.05605	O	-1.3417	0.18130	0.01178	0.05605	O	-1.3250	0.18093	0.01178	0.05605
Al	1.9500	0.10176	0.00830	0.00000	Si	2.2333	0.09216	0.00842	0.00000	Si	2.2530	0.09218	0.00842	0.00000
Na	0.8750	0.13220	0.11500	0.01227	Al	2.0000	0.09701	0.00841	0.00000	Al	2.0120	0.09700	0.00841	0.00000
Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Na	0.9080	0.13220	0.11500	0.01227	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Al-O	146974.40	49.15	8124.69	24.07	Si-O	149484.18	48.37	14685.08	25.29	Si-O	149490.38	48.37	149490.38	25.29
					Al-O	141231.44	50.47	8316.16	25.44	Al-O	141233.30	50.47	141233.30	25.44
(d) $x = 0.47$					(e) $x = 0.50$					(f) $x = 0.60$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.3118	0.18035	0.01168	0.05605	O	-1.3063	0.18013	0.01166	0.05605	O	-1.2850	0.17957	0.01166	0.05605
Si	2.2680	0.09220	0.00840	0.00000	Si	2.2750	0.09221	0.00839	0.00000	Si	2.3000	0.09191	0.00839	0.00000
Al	2.0210	0.09705	0.00838	0.00000	Al	2.0250	0.09708	0.00838	0.00000	Al	2.0400	0.09686	0.00838	0.00000
Na	0.9220	0.13220	0.11500	0.01227	Na	0.9250	0.13220	0.11500	0.01227	Na	0.9350	0.13220	0.11500	0.01227
Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	149507.50	48.32	14683.67	25.28	Si-O	149514.86	48.29	14681.31	25.30	Si-O	149514.86	48.30	149514.86	25.30
Al-O	141240.38	50.48	8318.97	25.40	Al-O	141243.26	50.47	8319.26	25.39	Al-O	141243.26	50.47	141243.26	25.39
(g) $x = 0.67$					(h) $x = 0.75$					(i) $x = 0.80$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.2708	0.17802	0.01142	0.05605	O	-1.2531	0.17769	0.01139	0.05605	O	-1.2425	0.17717	0.01139	0.05605
Si	2.3170	0.09198	0.00835	0.00000	Si	2.3380	0.09198	0.00834	0.00000	Si	2.3500	0.09200	0.00834	0.00000
Al	2.0500	0.09713	0.00832	0.00000	Al	2.0630	0.09710	0.00831	0.00000	Al	2.0700	0.09716	0.00831	0.00000
Na	0.9420	0.13220	0.11500	0.01227	Na	0.9500	0.13220	0.11500	0.01227	Na	0.9550	0.13220	0.11500	0.01227
Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	149585.09	48.01	14648.80	25.49	Si-O	149587.57	48.02	14652.75	25.46	Si-O	149605.41	47.97	149605.41	25.46
Al-O	141270.25	50.44	8322.99	25.33	Al-O	141270.48	50.45	8324.33	25.32	Al-O	141277.27	50.44	141277.27	25.32
(j) $x = 0.83$					(k) $x = 0.86$					(l) $x = 1$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$	Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.2354	0.17683	0.01131	0.05605	O	-1.2304	0.17451	0.01107	0.05605	O	1.2000	0.18464	0.01107	0.05605
Si	2.3580	0.09201	0.00832	0.00000	Si	2.3640	0.09199	0.00827	0.00000	Si	2.4000	0.10007	0.00827	0.00000
Al	2.0750	0.09721	0.00829	0.00000	Al	2.0790	0.09810	0.00834	0.00000	Al	2.0790	0.09810	0.00834	0.00000
Na	0.9580	0.13220	0.11500	0.01227	Na	0.9610	0.13220	0.11500	0.01227	Na	0.9610	0.13220	0.11500	0.01227
Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$	Pair parameters	$D_{ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
Si-O	149617.74	47.93	14646.40	25.49	Si-O	149613.12	47.61	14587.00	25.85	Si-O	149613.12	47.61	14587.00	25.85
Al-O	141281.77	50.43	8325.33	25.30	Al-O	141430.71	50.00	8306.27	25.48	Al-O	141430.71	50.00	8306.27	25.48

#### § 4-3. MD シミュレーションの計算条件

MD シミュレーションは MXDORTO システム [39] を使用し、時間刻みは 2.0 fs とした。三次元周期境界下で計算を行った。NPT アンサンブルのシミュレーションを行い、一辺が約 5.0 nm の立方体 MD セル中に疑似乱数を用いて粒子( $N=4950 \sim 5280$ ) をランダムに配置させ、圧力 ( $P=0.1$  MPa) および温度 ( $T=3000$  K) の融体のシミュレーションを行い、250 000 step にかけて全エネルギーが一定になるまで構造緩和を行った。Table 4-3 に本章のシミュレーションで扱った粒子数を示す。ガラス状態は冷却速度を 0.01 K/step とし、段階的に冷却することで得た。3000-2100 K では 250 000 steps、ガラス状態に近づくほど、イオンの拡散が遅くなることを考慮し、1800-300 K では 500 000 steps の構造緩和を行った。300 K における構造をガラス状態として、10 000 steps の解析計算を行った。

Table 4-3. Number of particles ( $N$ ) in  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glass simulations.

$x$	O	Si	Al	Na	Total ( $N$ )
0	2600	0	1300	1300	5200
0.33	2880	480	960	960	5280
0.41	2924	602	860	860	5246
0.47	2964	702	780	780	5226
0.50	3000	750	750	750	5250
0.60	3100	930	620	620	5270
0.67	3120	1040	520	520	5200
0.75	3200	1200	400	400	5200
0.80	3300	1320	330	330	5280
0.83	3312	1380	276	276	5244
0.86	3360	1440	240	240	5280
1	3300	1650	0	0	4950



§ 4-4. 結果

Table 4-4 に Al-O と Si-O の第一近接配位数を示す。すべての組成において AlO<sub>4</sub> 及び SiO<sub>4</sub> ユニットであった。

Table 4-4. The nearest coordination number of Al-O and Si-O in  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses.

$x$	Al-O (%)				Si-O (%)			
	3	4	5	6	3	4	5	6
0.00	0.00	99.92	0.08	0.00	—	—	—	—
0.33	0.10	99.90	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
0.41	0.47	99.53	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
0.47	0.38	99.62	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
0.50	0.27	99.73	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
0.60	1.61	98.39	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
0.67	1.35	98.65	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
0.75	2.50	97.50	0.00	0.00	0.08	99.92	0.00	0.00
0.80	2.42	97.58	0.00	0.00	0.23	99.77	0.00	0.00
0.83	3.26	96.74	0.00	0.00	0.07	99.93	0.00	0.00
0.86	2.92	96.67	0.42	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
1.00	—	—	—	—	0.42	99.58	0.00	0.00

Figure 4-4 に PCF を示す。第一近接 Si-O 及び Al-O の PCF は  $x$  が増加するに伴い、短距離側へシフトし、実験結果の傾向と一致した [40]。  $x$  における Si-O 及び Al-O のトップピークはそれぞれ、0.164 nm-0.167 nm 及び 0.174 nm-0.177 nm であり、実験報告による Si-O 及び Al-O 間距離である 0.160-0.161 nm [41] 及び 0.177 nm [42] と一致している。Na-O の PCF は約 0.20 nm-0.30 nm であり、実験報告の 0.26 nm-0.28 nm [43] と一致している。O-O の PCF は約 0.25-0.35 nm であり、トップピークは  $x$  が増加するに伴い短距離側へシフトした。

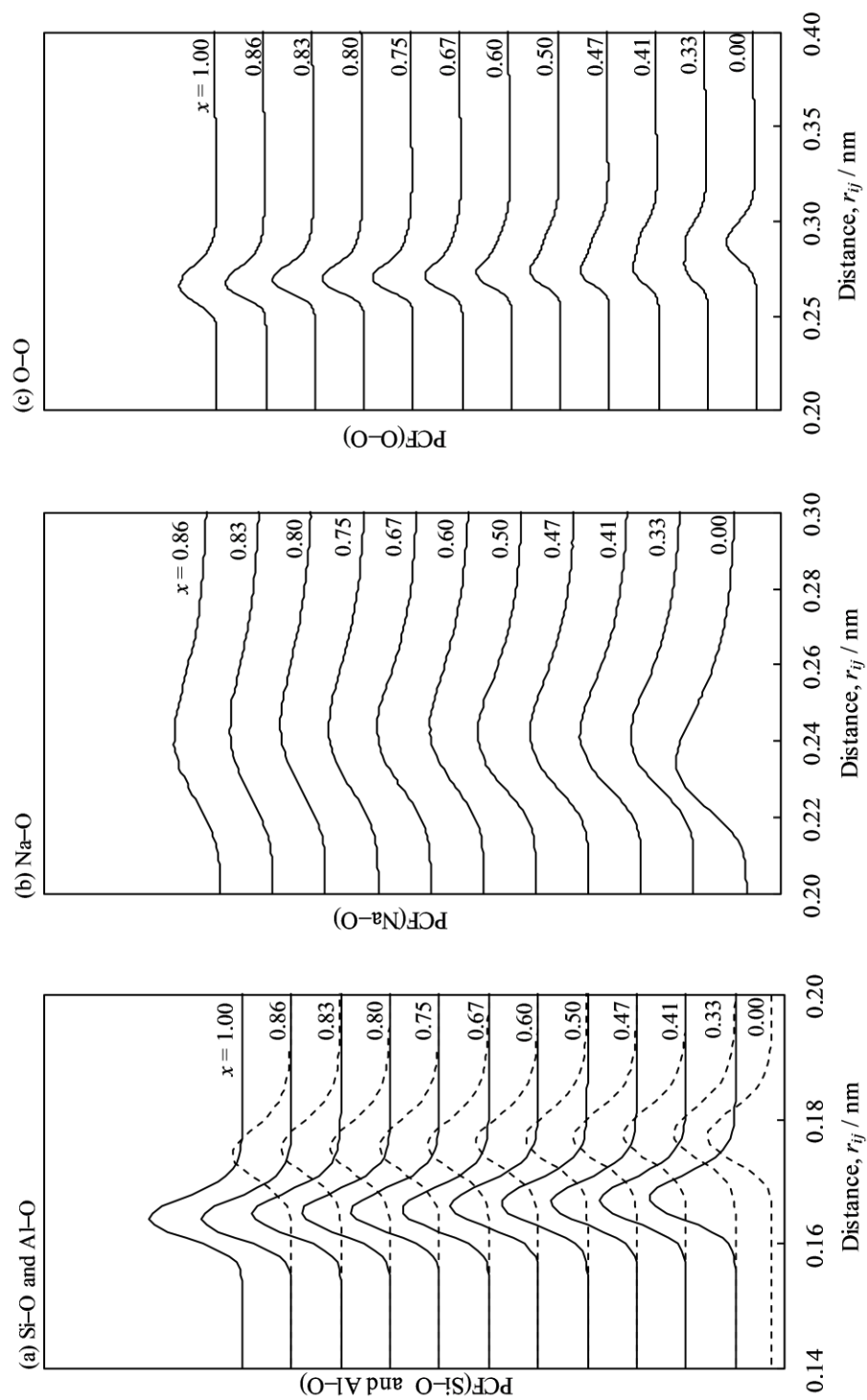


Figure 4 – 4. Pair correlation function, Si – O / Al – O (a) , Na – O (b) and O – O (c) of  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses at 300 K.

Figure 4-5 にモル体積を示す。300 K におけるモル体積は実験値の値 [40, 44-46] に比べ大きい。0.5 ≤ x ≤ 1.0 において、x が増加するに伴いモル体積の値がわずかに減少する傾向は実験値と一致していると考えている。

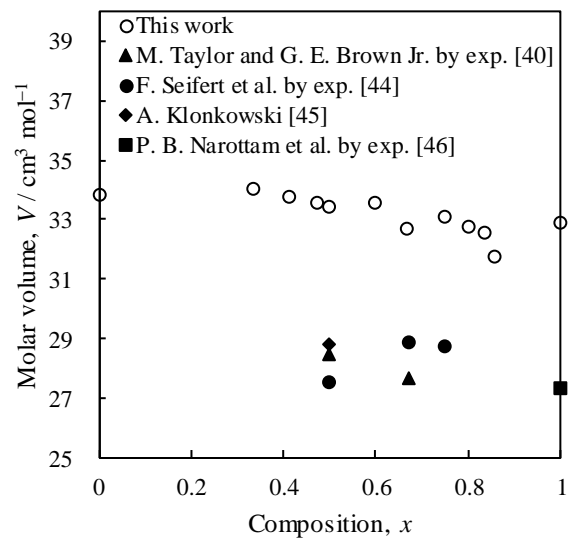


Figure 4-5. Molar volumes of  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses at 300 K.

Figure 4-6 にガラスと結晶の NBO 比を示す。結晶はすべての  $x$  において、BO 比が 100 % を示した[24, 33, 34, 37]。ガラスの BO 比は  $x$  が減少するに伴い 100 % から減少した。NBO 比と酸素トリクラスター構造比は  $x$  が減少するに伴い 0 % から増加した。

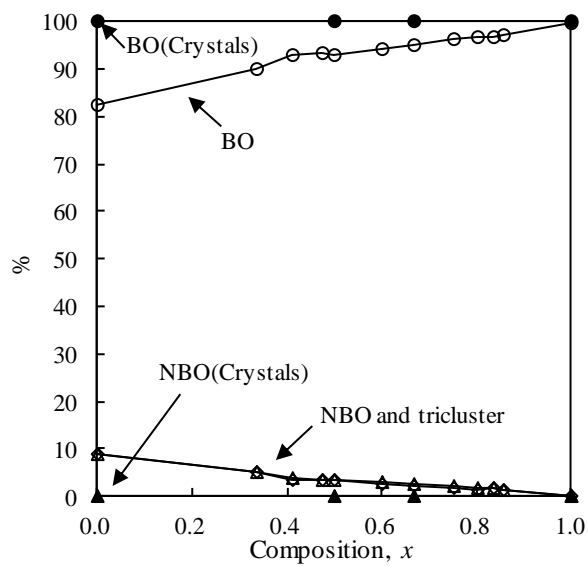


Figure 4-6. NBO, BO and tricluster ratio in all oxygen of  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses at 300 K. Open and closed symbols are bridging oxygen of this work and crystals, respectively. Triangles and diamonds show non-bridging oxygen and tricluster, respectively.

Figure 4-7 にリング構造を示す。リングサイズはリング中の Si 及び Al の数で定義した。Al のみからなる 6 員環は  $x$  が増加するに伴い減少した。Si のみからなる 6 員環は  $x$  が増加するに伴い増加した。Si と Al からなる 4 員環と 6 員環は Si もしくは Al のみのリングよりも、多く存在しており、 $\text{SiO}_2-\text{CaAl}_2\text{O}_4$  系のラマン分光測定より算出したリング構造の傾向と一致している [44].

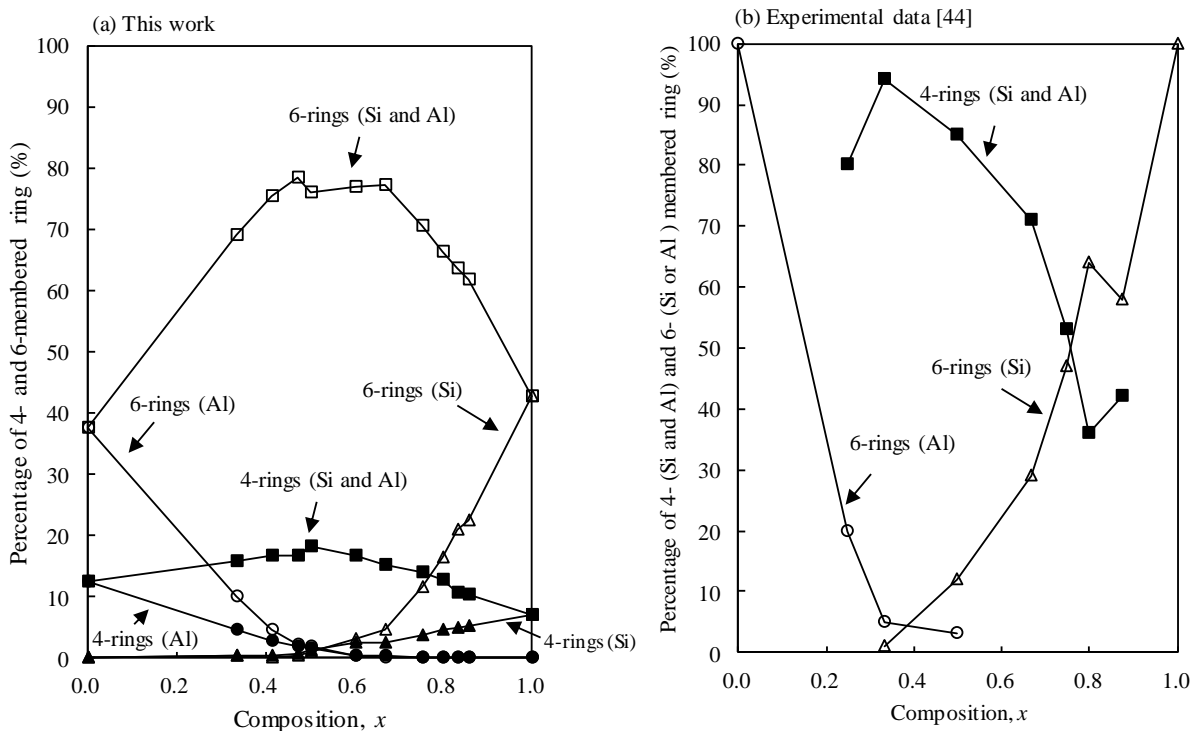


Figure 4-7. Ring size distribution in  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses simulated at 300 K, (a) and in  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4$  systems for experimental data, (b). Triangles, circles and squares show 6-membered rings of Al, 6-membered rings of Si and 4-membered rings of Si/Al, respectively.

#### §4-5. 考察

Table 4-4 において、 $\text{AlO}_3$  及び  $\text{AlO}_5$  ユニットがわずかに形成されたが、Xiang ら [17] の NPT アンサンブル下の MD シミュレーションによる報告では、 $x=0.5$  において全 Al イオンのうちの約 20 % 程が  $\text{AlO}_3$  ユニット、約 13 % 程が  $\text{AlO}_5$  ユニットとして形成されており、これらの結果と比較すると、本研究では Al の多面体構造の歪みは少なく、ほぼすべて  $\text{AlO}_4$  ユニットで形成されていることが考えられる。

Figure 4-4 (a) 及び (c) より、Si-O 及び、Al-O 間距離はそれぞれ四面体ユニットを構成する際の値を示した。Si-O、Al-O 及び O-O の PCF は  $x$  が増加するに伴い、 $\text{AlO}_4$  から  $\text{SiO}_4$  ユニットへ類似した変化を行うことで構造が安定化すると考えられる。Figure 4-4 (b) の Na-O の PCF では 0.2 nm - 0.3 nm の分布を取り、実験報告 [43] で報告されている分布と一致していた。これらのことから、本シミュレーションは四面体ユニット内の短距離的な構造を再現できていると考えられる。

Figure 4-5 より、シミュレーションで得られたモル体積は文献値 [40, 44-46] よりも大きい値を示したが、 $x$  が増加するにつれ、モル体積が減少する傾向を再現できていることから、相対的な  $x$  の変化のシミュレーションは行えていると考えている。

Figure 4-6 より、結晶 [20-38] とガラスの BO 比が異なった。Stebbins と Xu [9,47] は NMR により、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ガラスと  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ガラスに NBO が存在することを報告した。彼らは、また、ガラス中に NBO と酸素トリクラスターの存在することを指摘している。Maekawa ら [48] も、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR を用いることで、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいて、Al/Si 比を増加させることで、NBO がわずかに存在することを報告している。Lacourse [49] は  $\text{Na}^+$  イオンが電荷補償により  $\text{AlO}_4$  ユニットの形成させ、かつネットワークを修飾する二つの役割があることを指摘している。ここで、Figure 4-8 に酸素トリクラスター構造に配位しているカチオンの種類を示す。酸素トリクラスターは 3 つの Al、1 つの Si 及び 2 つの Al の場合に形成されることが多いことが分かった。Stebbins と Xu [9,47] は、3 つの Al、または、1 つの Si 及び 2 つの Al のとき、酸素トリクラスターが表れることを指摘し、本研究結果と一致している。

本研究の結果より、NBO とトリクラスター構造が存在した。 $\text{AlO}_4$  ユニットがトリクラスター構造をもつ場合のユニット単位で取り得る電荷を BO と NBO のパターン別に考えると、トリクラスター構造をもち、他の三つの O イオンが BO であるとする、 $[\text{AlO}_4]^{-0.67}$  となる。一方、トリクラスター構造をもち、他の O イオンすべてが NBO であるとした場合、 $[\text{AlO}_4]^{-3.67}$  となるが、トリクラスター構造を取り得る場合は、四面体同士が稜共有する構造をとるため、すべて NBO になる場合はほぼ存在しないと考えられる。NBO とトリクラスター構造の存在割合はほぼ同一という本研究の結果から、 $\text{AlO}_4$  ユニット内で NBO とトリクラスターが 1:1 の割合で共存するとしたとき、ユニット全体の電荷が -1.67 前後となるように帯電し、その  $\text{AlO}_4$  ユニットの近接に  $\text{Na}^+$  イオンが 1~2 個存在することが考えられる。もしくは、 $\text{SiO}_4$  ユニット中に NBO ができることで、系の電気的中性を保つ。この二つの構造パターンによって系の電気的中性が保たれ、構造が形成されていると考えられる。

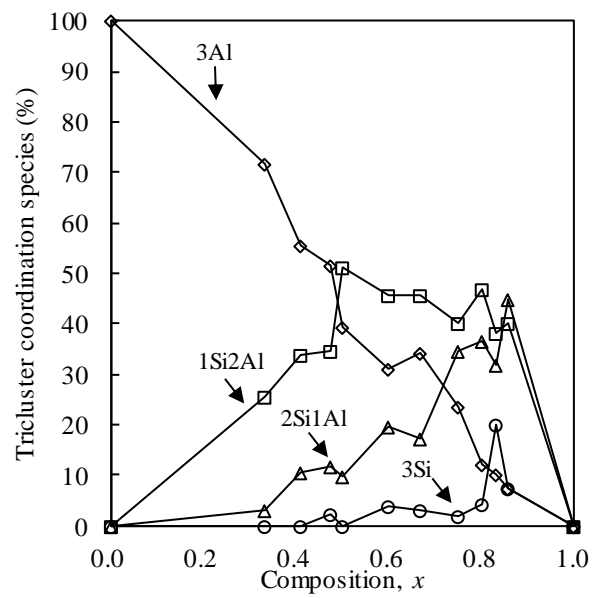


Figure 4 – 8. Coordination species of oxygen tricluster in  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses simulated at 300 K. Diamonds, squares, triangles and circles show 3Al, 1Si2Al, 2Si1Al and 3Si, respectively.



Figure 4-7 において、Si と Al からなるリングが多く存在しており、bond order が Si-O-Al もしくは Si-O-Si 構造となりやすいことと関連していると考えられている [8]。ここで、Figure 4-9 に Si-O-Si、Al-O-Al 及び Si-O-Al 結合の割合を示す。点線は  $x=0.5$  のとき、Si-O-Al 結合が理想的に 100% を取る場合の Si-O-Si 及び Al-O-Al 結合の分布を示す。ネットワーク構造において、Si-O-Al の bond order を avoidance [8] と呼ぶ。Al-O-Al 結合は  $0 \leq x \leq 0.8$  において、理想的な avoidance よりも存在割合が多くなった。Si-O-Si 結合も  $0.5 \leq x < 0.8$  において、理想的な avoidance よりも存在量が多くなる結果を示した。Lee と Stebbins [50, 51] は Si-O-Si、Al-O-Al 及び Si-O-Al 結合の分布について  $^{17}\text{O}$  3Q MAS NMR を用いて Figure 4-9 (b)の結果を導いた。彼らは、NMR の解析結果より、すべての  $x$  で BO のみを取る四面体ユニットを形成すると仮定したモデルを構築した。彼らのモデルは、 $x=0.5$  において、わずかに Al-O-Al 結合の分布が NMR によって観測されることから、 $x=0.5$  における Si-O-Al 結合の分布量が約 80% を示すことを報告している [50, 51]。しかし、本研究の Si-O-Al 結合の分布量は彼らのモデルより少なく、また  $x=0.67$  において Si-O-Al 結合が最大量を示した。理想的には、 $x=0.5$  において、Si-O-Al 結合が 100% の分布を取ることが考えられるが、Figure 4-9 (a) の Si-O-Al 結合の割合が、それよりも小さく、 $x=0.67$  で最大を示した。

ここで Figure 4-10-1 及び -2 にシミュレーションで得たエンタルピーと混合エンタルピーを示す。Figure 4-10-1 より、 $x$  が増加するにつれエンタルピーが減少した。Figure 4-10-2 より、 $0 < x \leq 0.5$  では混合エンタルピーが正の値を取ることから、エンタルピー的には不混和であることを示した。一方、 $0.5 < x$  では混合エンタルピーは負の値を示したことから、混合しやすい結果を示した。Lee と Stebbins [51] は、 $^{17}\text{O}$  NMR 測定結果から仮説モデルより導いた bond order (混合)のエンタルピーは、すべての  $x$  で負の傾向を示しているに対し、Navrotsky ら [52] は  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$  ガラス(本ガラス組成における、 $0.75 \leq x \leq 1$ ) において、ほぼゼロに近い値の混合エンタルピーを示すことをカロリメトリー測定より報告しており、混和もしくは不混和の両方を取り得ることを示唆している。本研究では混合エンタルピーが負を示す組成領域において、 $\text{SiO}_2$  rich 組成である  $x=0.67$  で Si-O-Al 結合が最も多くなった。本研究において、Lowenstein [8] の avoidance の説のように Si-O-Al 結合と Si-O-Si 結合が存在することは、エンタルピー的に混合しやすいことを表していると考えている。Lee と Stebbins のモデルは NBO と酸素トリククラスターの影響を考慮しておらず、これが本研究との差異になったことが原因として挙げられる。対象としている実際のガラスにおいて、中間酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみではガラス化しづらいことから、本シミュレーションの混合エンタルピーはネットワーク構造の安定性を反映した結果を示している可能性がある。

$x$  が増加すると、Figure 4-6 より BO が多くなり、エネルギー的に安定化する (Figure 4-10-1)。このとき、一つの  $\text{Na}^+$  が  $[\text{AlO}_4]^{1-}$  と互いに電気的中を保つようにバランスを取りやすくなり、構造を形づくるか、 $\text{SiO}_4$  ユニット中の NBO が一つできる。一方、 $x$  が減少するとき、系の電気的中性を保つ手段として、(1) すべて BO で  $\text{AlO}_4$  ユニットとなるか、(2) NBO ができトリククラスターができない、(3) NBO とトリククラスターができる、パターンが考えられる。 $x=0$  である  $\text{NaAlO}_2$  結晶は (1) にあたるが、本研究では  $x$  が減少するほど、NBO とトリククラスターができる。ここで、 $\text{NaAlO}_2$  結晶の MD シミュレーションを行うと、NBO とトリククラスター構造

ができないことは確認している。本研究結果より、ガラスでは、(1) すべて BO で 4 配位構造を形成する、もしくは (3) NBO のときトリクラスターができない場合よりも、(2) NBO と酸素トリクラスター構造を形成する方が存在する確率が高いことが示された。

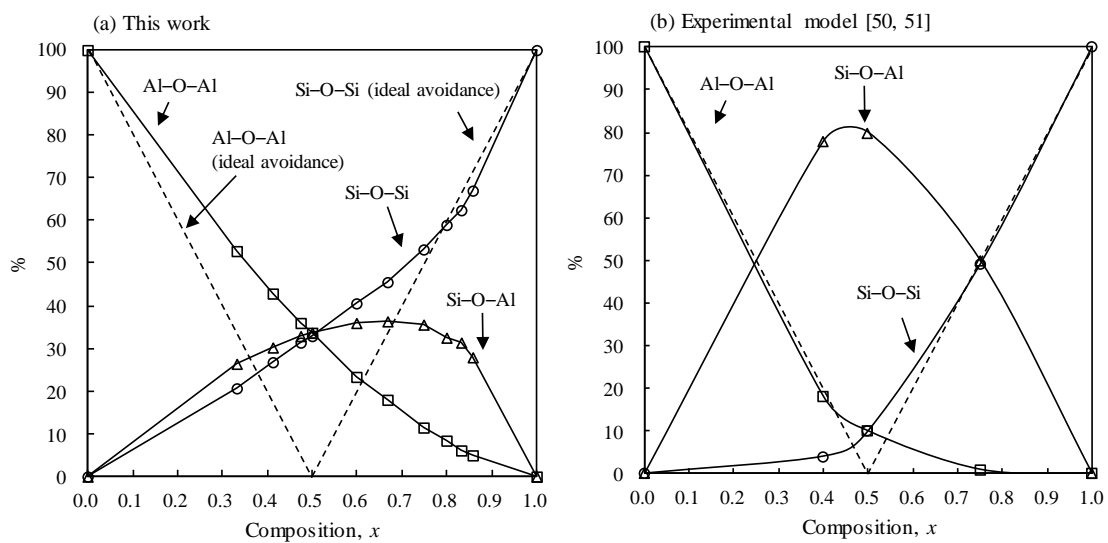


Figure 4 – 9. Network linkage distribution of  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses, (a) simulated at 300 K, and (b) experimental model [50, 51]. Circles, squares and triangles show Si-O-Si, Al-O-Al and Si-O-Al, respectively. Dashed line shows the ideal avoidance.

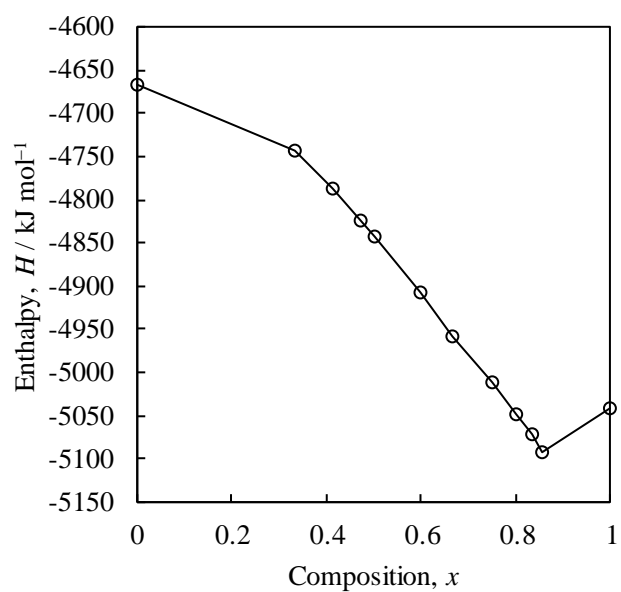


Figure 4 – 10 – 1. Enthalpy of  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses simulated at 300 K. Circles show this work at 300 K.

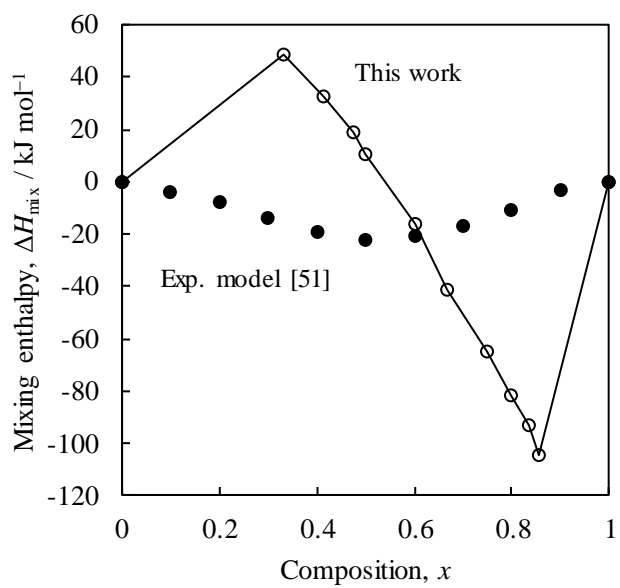


Figure 4 – 10 – 2. Enthalpy of mixing in  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  glasses simulated at 300 K. Open circles and solid circles show this work at 300 K and experimental model at 300 K [51].

#### §4-6. 結言

第一原理計算により定めた原子間相互作用を適用し、 $x\text{SiO}_2 - (1-x)\text{NaAlO}_2$  ガラスのシミュレーションを行った。この原子間相互作用を適用することにより、MD シミュレーションによる原子間距離、モル体積、リング構造は実験報告の組成変化に伴う傾向と一致した。本研究では、NPT アンサンブル下でのガラスの構造をシミュレーションで表現できた。

本研究はすべての  $x$  で  $\text{SiO}_4$  及び  $\text{AlO}_4$  ユニットが形成され、酸素トリクラスター構造と NBO が現れた。酸素トリクラスター構造が現れる場合、3つの Al、または、1つの Si 及び2つの Al のときに形成されることが多いことが分かった。これは NMR による報告と一致した傾向を示した。このとき、 $\text{AlO}_4$  ユニット内にトリクラスターが1つ、BO が2つ、NBO が一つとなる  $[\text{AlO}_4]^{-1.67}$  に  $\text{Na}^+$  イオンが1~2つ近接する場合か、 $\text{AlO}_4$  ユニット内にトリクラスターが一つ、BO が3つの  $[\text{AlO}_4]^{-0.67}$  で  $\text{SiO}_4$  ユニット内に NBO ができる場合が、電気的中性を保つ構造として考えられる。 $x$  が減少するとき、系の電気的中性を保つ手段として、NBO と酸素トリクラスター構造を形成することが本研究により示された。

§ 4 – 7. 参考文献

- [1] A. Ellison and A. Cornejo, Glass substrates for liquid crystal displays, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **1** (2010) 87 – 103.
- [2] J. C. Mauro, D. C. Allan, M. Potuzak, Nonequilibrium viscosity of glass, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 094204.
- [3] E. D. Lacy, Aluminum in glasses and in melts, *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 234 – 238.
- [4] M. Schmücker, K. J. D. MacKenzie, H. Schneider, R. Meinhold, NMR studies on rapidly solidified SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **217** (1997) 99 – 105.
- [5] D. A. McKeown, F. L. Galeener, G. E. Brown, Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals, *J. Non-Cryst. Solids* **68** (1984) 361 – 378.
- [6] M. Okuno, N. Zotov, M. Schmücker, H. Schneider, Structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 1032 – 1038
- [7] H. Morikawa, S. Miwa, M. Miyake, F. Marumo, T. Sata, Structural analysis of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 78 – 81.
- [8] W. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Min.* **39** (1954) 92 – 96.
- [9] J. F. Stebbins and Z. Xu, NMR evidence for excess non bridging oxygen in aluminosilicate glass, *Nature* **390** (1997) 60 – 62.
- [10] M. Montorsi, M. C. Menziani, C. Leonelli, G. C. Pellacani, A. N. Cormack, Molecular dynamics simulations of alumina addition in sodium silicate glasses, *Mol. Simul.* **24** (2000) 157 – 165.
- [11] C. Leonelli, G. Lusvardi, M. Montorsi, M. C. Menziani, L. Menabue, P. Mustarelli, Influence of Small Additions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Properties of the Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub>Glass, *J. Phys. Chem., B* **105** (2001) 919 – 927.
- [12] C. A. Angell, P. A. Cheeseman, R. R. Kadiyala, Diffusivity and thermodynamic properties of diopside and jadeite melts by computer simulation studies, *Chem. Geology* **62** (1987) 83 – 92.
- [13] D. J. Stein and F. J. Spera, Molecular dynamics simulations of liquids and glasses in the system NaAlSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>: Methodology and melt structures, *Am. Mine.* **80** (1995) 417 – 431.
- [14] F. Noritake, K. Kawamura, K. N. Matsukage, Elastic anomalies of anorthite: Molecular dynamics simulations, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **244** (2015) 32 – 41.
- [15] A. Winkler, J. Horbach, W. Kob, K. Binder, Structure and diffusion in amorphous aluminum silicate: a molecular dynamics computer simulation, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 384 – 393.
- [16] Xin Dai, Jian He, Jin Bai, Qing Huang, Xiaodong Wen, Lu Xie, Kan Kuo, Jian Zhang, Wen Li, Shiyu Du, Ash fusion properties from molecular dynamics simulation: roles of the ratio of silicon and aluminum, *Energy & Fuels* **30** (2016) 2407 – 2413.
- [17] Y. Xiang, J. Du, M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 044507.
- [18] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, A new determination method of interatomic potential for sodium silicate glass simulations, *J. Non-Cryst. Solids* **466 – 467** (2017) 29 – 36.
- [19] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, A study of mixed alkali effect of Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses

- by molecular dynamics simulation, *J. Comput. Chem. Jpn.* **16** (2017) 98 – 101.
- [20] V. L. Cherginets, V. N. Baumer, S. S. Galkin, L. V. Glushkova, T. P. Rebrova, Z. V. Shtitelman, Solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Some Chloride-Fluoride Melts, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 7367 – 7371.
- [21] M. Marezio and J. P. Remeika, High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3143 – 3145.
- [22] F. Stewner, R. Hoppe, Zur Kristallstruktur von  $\alpha$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **380** (1971) 241 – 243.
- [23] N. J. Zhu, F. Guo, Y. Li, S. X. Shen, L. R. Chen, A. C. Li, Study on crystal structure of diaoyudaoite, *Hua Hsueh Hsueh Pao* **50** (1992) 527 – 532.
- [24] J. A. Kaduk and S. Y. Pei, The crystal structure of hydrated sodium aluminate, NaAlO<sub>2</sub> · 5/4(H<sub>2</sub>O), and its dehydration product, *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 126 – 139.
- [25] M. G. Barker, P. G. Gadd, M. J. Begley, Preparation and crystal structures of the first alkali-rich sodium aluminates Na<sub>7</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and Na<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **0** (1981) 379 – 381.
- [26] M. G. Barker P. G. Gadd, S. C. Wallwork, A new sodium aluminate Na<sub>17</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>16</sub>, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982** (1982) 516 – 517.
- [27] F. Griesfeller, J. Koehler, R. Hoppe, Das erste Oligo-Oxo-Aluminat: Na<sub>14</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **507** (1983) 155 – 162.
- [28] V. I. Voronin, M. G. Surkova, Sh. G. Shekhtman, N. A. Anurova, V. A. Blatov, Conduction mechanism in the low-temperature phase of KAlO<sub>2</sub>, *Inorg. Mat.* **46** (2010) 1234 – 1241.
- [29] A. Bon, C. Gleitzer, A. Courtois, Synthèse et structure cristalline d'un nouvel aluminate de potassium, J. Protas, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques* **278** (1974) 785 – 788.
- [30] K. F. Hesse, Crystal structures of natural and synthetic alpha eucryptite, LiAlSiO<sub>4</sub>, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **172** (1985) 147 – 151.
- [31] G. J. Redhammer and G. Roth, Structural variation and crystal chemistry of Li Me(3+) Si<sub>2</sub> O<sub>6</sub> clinopyroxenes Me(3+) = Al, Ga, Cr, V, Fe, Sc and In. *Zeitschrift fuer Kristallographie* **219** (2004) 278 – 294.
- [32] A. Zemmann-Hedlik and J. Zemmann, Die Kristallstruktur von Petalit, LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, *Acta Crystallographica* **8** (1955) 781 – 787.
- [33] A. Kumar, S. J. Dhoble, D. R. Peshwe, J. Bhatt, Structural and Photoluminescence properties of nepheline-structure NaAlSiO<sub>4</sub> : Dy(3+) nanophosphors, *J. Alloy Compd.* **609** (2014) 100 – 106.
- [34] A. C. McCarthy, R. T. Downs, R. M. Thompson, Compressibility trends of the clinopyroxenes and in-situ high-pressure single-crystal X-ray diffraction study of jadeite, *Am. Min.* **93** (2008) 198 – 209.
- [35] M. Gregorkiewitz, Y. Li, T. J. White, R. L. Withers, I. Sobrados, The structure of "orthorhombic" KAlSiO<sub>4</sub> - O1: evidence for Al-Si order from MAS NMR data combined with Rietveld refinement and electron microscopy, *Canadian Mineralogist* **46** (2008) 1511 – 1526.
- [36] G. D. Getta, N. Rotiroti, T. B. Boffa, A. Pavese, Leucite at high pressure: Elastic behavior, phase stability, and petrological implications, *Am. Min.* **93** (2008) 1588 – 1596.

- [37] A.F. Wright and M.S. Lehmann, The structure of quartz at 25 and 590 °C determined by neutron diffraction, *J. Solid State Chem.* **36** (1981) 371 – 380.
- [38] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Gitterstruktur der oxide, sulfide, selenide und telluride des lithiums, natriums und kaliums, *Zeitschrift fuer Elektrochemie* **40** (1934) 588 – 593.
- [39] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange P029, (1996).
- [40] M. Taylor and G. E. Brown Jr., Structure of mineral glasses-II. The SiO<sub>2</sub>-NaAlSiO<sub>4</sub> join, *Geochim. Cosmochim. Acta* **43** (1979) 1467 – 1473.
- [41] G. N. Greaves, A. Fontanie, P. Lagarde, D. Raoux, S. J. Gurman, Local structure of silicate glasses *Nature* **293** (1981) 611 – 616.
- [42] D. A. McKeown, G. A. Waychunas, G. E. Brown, Jr., EXAFS study of the coordination environment of aluminum in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *J. Non-Cryst. Solids* **74** (1985) 349 – 371.
- [43] S. K. Lee and J. F. Stebbins, The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (2003) 1699 – 1709.
- [44] F. Seifert, B. O. Mysen, D. Virgo, Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO<sub>2</sub>-NaAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Am. Min.* **67** (1982) 696 – 717.
- [45] A. Klonkowski, Band character and properties of the mixed alkali system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids* **57** (1983) 339 – 353.
- [46] P.B. Narottam, R.H. Doremus, *Handbook of glass properties*, Academic Orlando, (1986).
- [47] S. K. Lee and J. F. Stebbins, The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (2003) 1699 – 1709.
- [48] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, <sup>29</sup>Si MAS NMR investigation of the Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6822 – 6827.
- [49] W. C. Lacourse, Structural influences on diffusion in glass – The mixed site effect, *J. Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 431 – 434.
- [50] S. K. Lee and J. F. Stebbins, Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder, *J. Non-Cryst. Solids* **270** (2000) 260 – 264.
- [51] S. K. Lee and J. F. Stebbins, Extent of intermixing among framework units in silicate glasses and melt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (2002) 303 – 309.
- [52] A. Navrotsky, R. Hon, D. F. Weill, D. J. Henry, Thermochemistry of glasses and liquids in the systems CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, SiO<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (1980) 1409 – 1423.



第 5 章  $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスのホウ酸異常現象の再現性の評価

§ 5-1. 緒言

アルカリホウ酸塩系ガラスは化学的耐久性や熱衝撃性に優れているため、実用ガラスの基本組成として用いられることが多い。 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  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( $\text{B}_4$ ) はアルカリ金属酸化物量,  $x$  の導入により増加する。これは四配位ホウ素が微弱的な負の電荷を帯びているため、 $\text{Na}^+$  イオンがこの四配位ホウ素にトラップされる形で近くに存在すると考えられている。 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの場合、 $x = 0$  において  $\text{BO}_3$  ユニット( $\text{B}_3$ ) 構造のみを取り、NWM 量,  $x$  を増加させると Figure 1-3 に示したような  $\text{B}_3 - \text{O}^{1-} \cdots \text{Na}^{1+}$  構造とはならず、 $\text{B}_3$  が  $\text{BO}_4$  ユニット( $\text{B}_4$ ) へと変化し、 $x \leq 0.40$  まで  $\text{B}_4 - \text{O} - \text{B}_3$  (or  $\text{B}_4$ ) 構造を取り、 $x > 0.40$  になると  $\text{B}_4 - \text{O}^{\pm 0} - \text{B}_3$  (or  $\text{B}_4$ ) 構造が減少し、 $\text{B}_3 - \text{O}^{1-} \cdots \text{Na}^{1+}$  構造が増加することが  $^{11}\text{B}$  NMR 測定により分かっている (Figure 5-1) [1]。

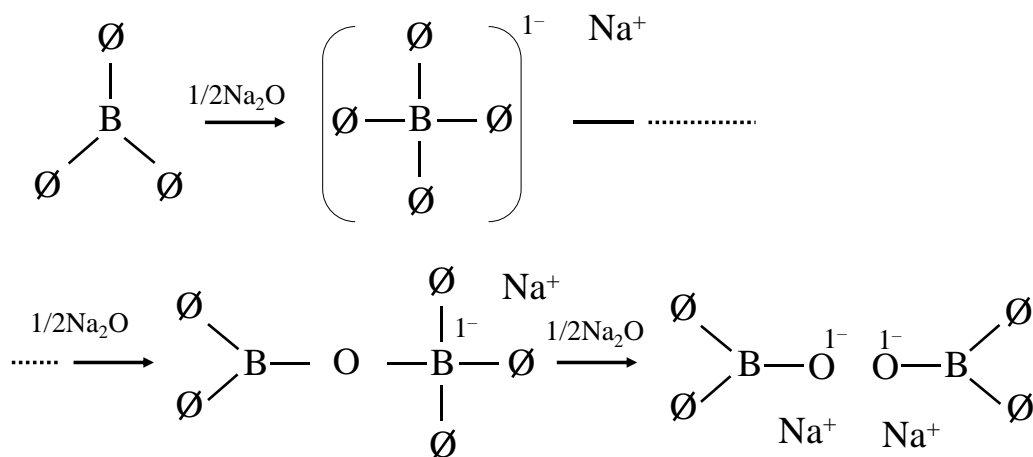


Figure 5-1. Coordination number change of boron unit with  $\text{Na}_2\text{O}$  addition.

一方、 $x\text{Na}_2\text{O} - (1 - x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスは約  $x = 0.20$  で線熱膨張係数が極小値を持つことが報告されており [2, 3]、これをホウ酸異常と呼ぶが、 $x = 0.4$  で極大となる  $\text{B}_4$  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 [4] は、 $x = 0$  のとき、 $\text{B}$  イオンと  $\text{O}$  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) のみからなり、 $x$  が増加するにつれ員環数が大きくなるモデルを提案した。Figure 5-2 に Krogh-Moe が提案したモデルを示す。

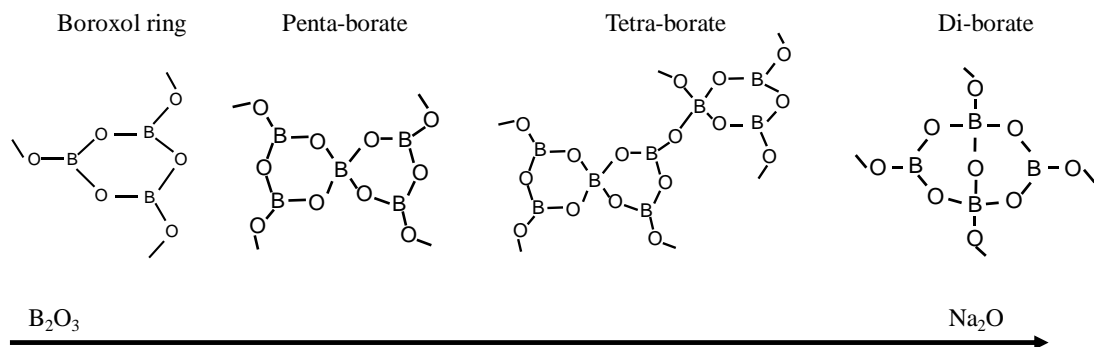


Figure 5-2 . Krogh-Moe's ring and ring group model [4].

Krogh-Moe は  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  比が増加するに伴い、ボロキソールリング、ペンタボレート、テトラボレート及びダイボレートグループに分けてモデルを示した。これらはすべてボロキソールリングを基本構造としたリング構造となっている。ラマン分光測定 [5–9]、XRD 及び中性子回折 [10–15]、NMR [16–18] などの測定により Krogh-Moe の仮説モデルは支持されている。一方で、 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにおいてボロキソールリングは  $\text{BO}_3$  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 [19]。しかし、 $^{17}\text{O}$  DOR NMR 測定により、ボロキソールリングが系中に約 70 % あり、少し大きい員環で構成されるルーズなボロキソールリングが約 30 % 存在するという報告 [20] から、ボロキソールリングを基本構造としたリング構造によってホウ酸異常を解釈することが一般的となっている。このとき、 $\text{BO}_3$  平面構造との間に van der Waals 力が働くことによりガラス構造が形成されているとして解釈することが一般的となっている [3]。

このリング構造について、MD シミュレーションからの研究も行われており、Xu ら [21] は二体間相互作用のみを用いてアルカリホウ酸塩ガラスの第一近接範囲の構造を良く再現したがボロキソールリングは現れなかった。ボロキソールリングが MD シミュレーションで現れなかったのは、B イオンと O イオンの間に働く共有結合が弱かったからであるとして、Takada ら [22] は二体間相互作用に加え、角度と二面角を補強する三体間相互作用と四体間相互作用を適用した MD シミュレーションを行ったが、ボロキソールリングは実験結果よりも少ないことが報告されている。他にも様々な原子間相互作用を適用する試みがあったが、ボロキソールリングは形成されない、もしくは少量しか現れないことが報告されている [21–26]。一方で、これらの MD の研究では線熱膨張係数については言及されていない。従来の MD シミュレーションで適用している原子間相互作用では、線熱膨張係数が再現できなかったことが考えられる。第 2 章において、第一原理計算の結果を利用し原子間相互作用を設定する方法を考案した。そして、第 3, 4 章においてこの設定方法による原子間相互作用を定め、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラス [27, 28]、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラス [29] 及び  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスの MD シミュレーションを行い、ガラスの構造や物性の再現性が良いことを報告した。第 2–4 章では、Si–O ネットワーク構造を主とするケイ酸塩系に対し、原子間相互作用の設定方法について考察してきた。本論文では、様々な酸化物ガラス組成へ対応可能な原子間相互作用の設定方法を開発することを目的としている。そのため、NWF が複数存在する酸化物ガラスについても原子間相互作用が適応できているかを検証する必要がある。

そこで、本章では B–O ネットワーク構造を形成する  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) を対象とし、第 2 章で考案した設定方法による原子間相互作用を適用した MD シミュレーションを行い、ガラスの構造、及びホウ酸異常の再現性の評価を行った。

§5–2 では、適用した原子間相互作用の設定方法について記した。§5–3 では、MD シミュレーションの計算条件について示した。§5–4 では MD シミュレーションを行った結果について示した。§5–5 では §5–4 で得られた結果について考察した。§5–6 では本章の結言を示した。§5–7 に本章で引用した参考文献を示す。

## §5-2. 原子間相互作用

本研究は、シンプルに二体間相互作用のみで、ガラスの構造をどこまで再現できるかを調べることを目的としている。二体間相互作用は式 (2-1) を使用した。また、従来の  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  系ガラスの MD シミュレーションの大半は二体間相互作用に加え、角度を補正する三体間相互作用を適用することが多い [22]。これは二体間相互作用のみでは共有結合力による方向性をもつ力を表現できないとするという考えから、適用される。本研究では、第 2 章で考案した設定方法により定めた二体間相互作用に、三体間相互作用を加えた際のガラス構造の影響についても調査することにした。本研究で適用した三体間相互作用は Takada ら [22] を参考に、 $\text{O-B-O}$  角が  $120^\circ$  となるように、式(5-1) [30] を使用した。Figure 5-3 に三体間相互作用を示す。

$$U_{ijk} = -f[\cos\{2(\theta_{kij} - \theta_0)\} - 1]\sqrt{k_{ij}k_{ik}} \quad (5-1)$$

$$k_{ij} = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij}-r_m)]+1}$$

$$k_{ik} = \frac{1}{\exp[g_r(r_{ik}-r_m)]+1}$$

$f$  は定数、 $\theta_{kij}$  は原子  $k-i-j$  間に相互作用を働かせる角度、 $\theta_0$ 、 $g_r$  及び  $r_m$  は共有結合の角度項に関するパラメータである。

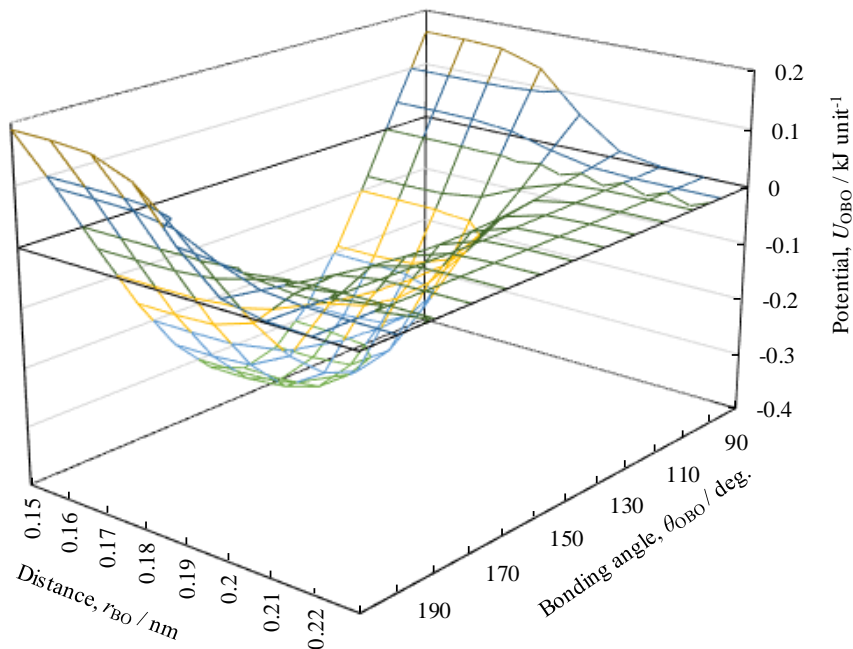


Figure 5-3. Three-body,  $\text{O-B-O}$  interatomic potential by eq. (5-1) in this work.

電荷は第 2 章の計算条件を用いて  $x\text{A}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  結晶 ( $A = \text{Li, Na}$  及び  $\text{K}$ ) に対し電荷解析を行った。ノルム保存型擬ポテンシャルは、 $\text{Li}, 2s^1$ ;  $\text{Na}, 2s^2 2p^6 3s^1$ ;  $\text{K}, 3s^2 3p^6 4s^1$ ;  $\text{B}, 2s^2 2p^1$ ; 及び  $\text{O}, 2s^2 2p^4$  を使用した。Table 5-1 に計算対象として選んだ結晶 [31-46] と  $k$  点セットを示す。Figure 5-4 に  $x\text{A}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  結晶 ( $A = \text{Li, Na}$  及び  $\text{K}$ ) の電荷解析結果を示す。 $x$  が増加するに伴い  $\text{B}$  イオンと  $\text{O}$  イオンの電荷が減少する傾向を示した。この電荷解析の傾向を基に、 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  系中のイオンの電荷を、以下の式 (5-2) - (5-4) で示した。

$$z_{\text{Na}} = -0.25x + 1.0 \quad (0 < x \leq 1) \quad (5-2)$$

$$z_{\text{B}} = -0.25x + 1.5 \quad (0 \leq x < 1) \quad (5-3)$$

$$z_{\text{O}} = \text{neutrality} \quad (5-4)$$

$z_{\text{O}}$  で系の電気的中性を保たせている。 $\text{BO}^+$  クラスタモデルを作成し、第 2 章で示した計算条件により  $\text{MO}$  計算を行った。Figure 5-5 に  $x=0$  における  $\text{B}-\text{O}$  のカーブフィッティングの結果を示す。 $a_{\text{Na}}, b_{\text{Na}}, c_{\text{Na}}$  及び三体間相互作用のポテンシャルパラメータは経験的に決めた値を使用した。Table 5-2 に各組成におけるポテンシャルパラメータを示す。

Table 5 – 1 . Percent deviation, which gives the difference in structural optimization by DFT. Deviation shows in absolute value.

Crystals	ref.	Lattice parameter (deviation, %)						$k$ -points	Number of ions in cell
		$a$ / nm	$b$ / nm	$c$ / nm	$\alpha$ / deg.	$\beta$ / deg.	$\gamma$ / deg.		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[31]	0.433 (1.30)	0.433 (1.30)	0.839 (5.49)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	4 × 4 × 2	15
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[32]	0.8444 (0.54)	0.7378 (0.10)	0.5146 (1.72)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 3	36
Li <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	[33]	0.6487 (0.79)	0.784 (1.54)	0.851 (0.96)	92.11 (1.20)	104.85 (0.01)	99.47 (0.45)	2 × 2 × 2	44
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	[34]	0.9475 (0.76)	0.9475 (0.76)	1.0283 (5.82)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	1 × 1 × 1	104
LiBO <sub>2</sub>	[35]	0.5838 (2.76)	0.4348 (0.81)	0.6449 (3.88)	90 (0)	115.12 (0.50)	90 (0)	3 × 3 × 2	16
Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	[36]	0.3265 (0.54)	0.9180 (0.09)	0.8316 (1.24)	90 (0)	101.05 (0.55)	90 (0)	4 × 2 × 2	28
Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	[37]	0.6507 (1.77)	1.7796 (1.33)	0.8377 (2.81)	90 (0)	96.6 (2.85)	90 (0)	2 × 1 × 2	92
Na <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	[38]	0.6638 (1.16)	0.8249 (1.59)	0.8836 (1.60)	95.88 (2.28)	100.68 (0.02)	99.69 (0.45)	2 × 2 × 2	44
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	[39]	0.6545 (0.95)	0.8621 (1.45)	1.0486 (1.74)	93.28 (0.25)	94.87 (0.68)	90.84 (0.21)	2 × 2 × 1	52
NaBO <sub>2</sub>	[40]	1.1925 (0.47)	1.1925 (0.47)	0.6439 (2.46)	90 (0)	90 (0)	120 (0)	1 × 1 × 2	72
Na <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[41]	1.0618 (0.71)	0.8015 (0.74)	0.6287 (2.16)	90 (0)	110.10 (0.16)	90 (0)	1 × 2 × 2	44
Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	[42]	0.5687 (0.83)	0.7530 (0.44)	0.9993 (1.70)	90 (0)	127.15 (0.09)	90 (0)	3 × 2 × 2	28
KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	[43]	0.8383 (2.57)	0.8418 (2.71)	2.1540 (0.39)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 1	112
KB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[44]	0.9319 (1.75)	0.6648 (5.21)	2.1094 (0.82)	90 (0)	94.38 (0.37)	90 (0)	2 × 2 × 1	108
K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	[45]	0.6484 (0.74)	0.9604 (1.80)	1.0413 (0.79)	89.28 (0.11)	102.75 (0.18)	101.25 (0.24)	2 × 1 × 1	52
Li <sub>2</sub> O	[46]	0.4628 (0.65)	0.4628 (0.65)	0.4628 (0.64)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	4 × 4 × 4	12
Na <sub>2</sub> O	[46]	0.555 (1.24)	0.555 (1.24)	0.555 (1.24)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	4 × 4 × 4	12
K <sub>2</sub> O	[46]	0.6436 (0.74)	0.6436 (0.74)	0.6436 (0.74)	90 (0)	90 (0)	90 (0)	2 × 2 × 2	12

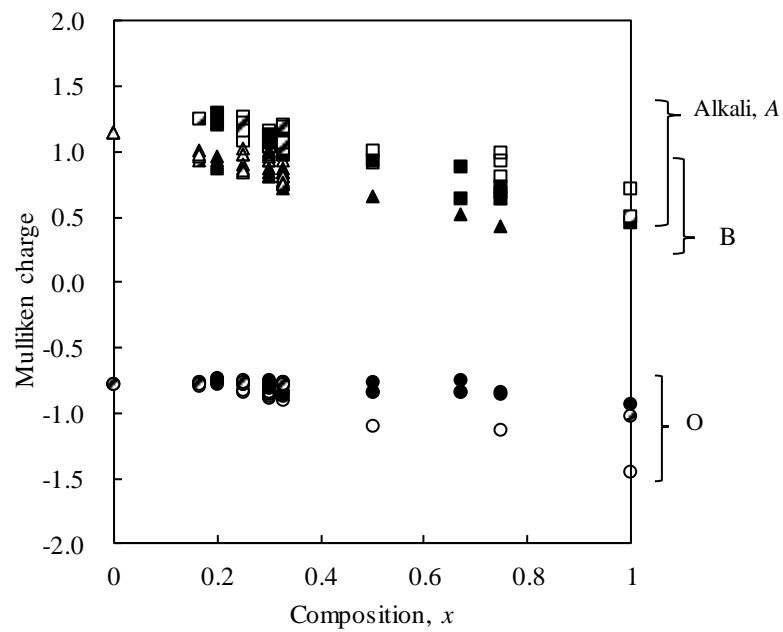


Figure 5 – 4. Mulliken charges of ions in  $x\text{A}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  crystals;  $A = \text{Li}$  (open symbols),  $\text{Na}$  (solid symbols) and  $\text{K}$  (dotted symbols). Boron, alkali and oxygen ions show the triangles, squares and circles, respectively.

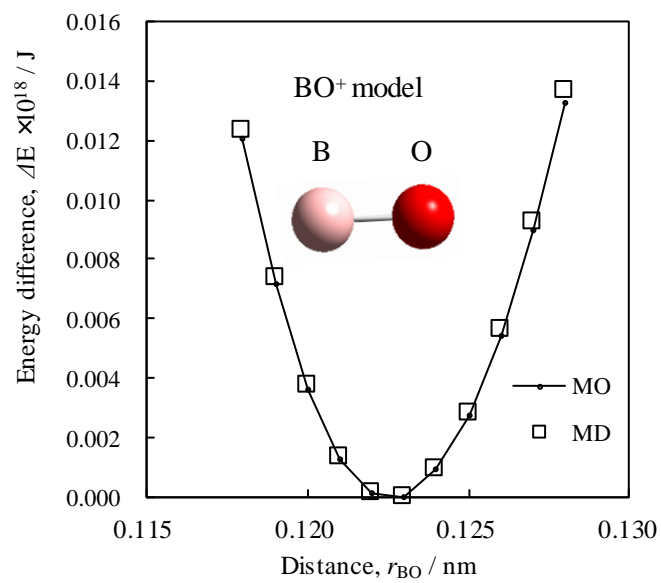


Figure 5 – 5. Energy surface determined from MO calculation (MP2/6-311+g(d)) of an  $BO^+$  model and potential energies calculated by eq. (2 – 1) with fitted parameters for  $x = 0$ .



Table 5 – 2. Interatomic potential parameters for the simulation of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses.

(a) $x = 0$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.0000	0.17920	0.01368	0.05605
B	1.5000	0.11749	0.01198	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.29	33472.00	29.48

(b) $x = 0.1$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.0179	0.17920	0.01368	0.05605
B	1.4750	0.11749	0.11978	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.29	33472.00	29.48

(c) $x = 0.2$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.0385	0.17920	0.01368	0.05605
B	1.4500	0.11749	0.01198	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.29	33472.00	29.48

(d) $x = 0.3$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.0625	0.17920	0.01367	0.05605
B	1.4250	0.11749	0.01197	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.29	33472.00	29.48

(e) $x = 0.4$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.0909	0.17920	0.01367	0.05605
B	1.4000	0.11749	0.01197	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.29	33472.00	29.48

(f) $x = 0.5$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.1250	0.17876	0.01337	0.05605
B	1.3750	0.11755	0.01231	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.33	33472.00	30.00

(g) $x = 0.6$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.1667	0.17875	0.01335	0.05605
B	1.3500	0.11755	0.01230	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.33	33472.00	30.00

(h) $x = 0.7$				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
O	-1.2188	0.17876	0.01333	0.05605
B	1.32500	0.11755	0.01228	0.00000
Pair parameters	$D_{1ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{1ij} / \text{nm}^{-1}$	$D_{2ij} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta_{2ij} / \text{nm}^{-1}$
B–O	83680.00	59.33	33472.00	30.00

(i) Na and O–B–O				
Atomic parameters	$z$	$a / \text{nm}$	$b / \text{nm}$	$c / (\text{kJ/mol})^{1/2} \text{nm}^3$
Na	$-0.25x+1.0$	0.13220	0.01150	0.01227
3-body parameters	$f / 10^{-22} \text{kJ}$	$\theta_0 / \text{deg.}$	$r_m / \text{nm}$	$g_\tau / \text{nm}^{-1}$
O–B–O	0.35	120.0	0.1880	198.0

### § 5-3. MD シミュレーションの計算条件

MD シミュレーションは MXDORTO システム [47] を使用した。B イオンは非常に軽く小刻みな振動を行うことが予想される。そのため時間刻みは 0.4 fs とした。NPT アンサンブルのシミュレーションを行い、一辺が約 5.0 nm の立方体 MD セル中に疑似乱数を用いて粒子 ( $N = 5400 \sim 5700$ ) をランダムに配置させ、圧力 ( $P = 0.1$  MPa) および温度 ( $T = 1800$  K) の融体のシミュレーションを行い、500 000 step にかけて全エネルギーが一定になるまで構造緩和を行った。本章で扱う  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス中の各イオンの粒子数を Table 5-3 に示す。ガラス状態は冷却速度を 0.01 K/step とし、段階的に冷却することで得た。1800-300 K では 500 000 steps の構造緩和を行った。解析時間はすべての温度で、10 000 steps とした。本章では、二体間相互作用のみ (2bp) と三体間相互作用も適用した場合 (2+3bp) のシミュレーションを行った。

Table 5-3. Number of particles ( $N$ ) in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glass simulations.

$x$	O	B	Na	Total ( $N$ )
0	3240	2160	0	5400
0.1	3150	2025	225	5400
0.2	3120	1920	480	5520
0.3	3000	1750	750	5500
0.4	2915	1590	1060	5565
0.5	2700	1350	1350	5400
0.6	2700	1200	1800	5700
0.7	2400	900	2100	5400

#### § 5-4. 結果

Figure 5-6 に 300 K における PCF を示す。2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションにおいて、第一近接 B-O 間の PCF は 0.143 – 0.190 nm の分布を示している。Na-O、O-O、B-B 間の PCF は 0.20 – 0.30 nm、0.22 – 0.30 nm、及び 0.20 – 0.32 nm の分布を示した。ナトリウムホウ酸塩結晶 [31, 37 – 42] の第一近接 B-O、Na-O、O-O 及び B-B 間の PCF はそれぞれ、0.126 – 0.158 nm、0.221 – 0.314 nm、0.226 – 0.245 nm 及び 0.227 – 0.266 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 B-O 間距離は 0.137 nm ( $x = 0$ ) [10]、0.140 nm ( $x = 0.25$ ) [11]、0.145 nm ( $x = 0.33$ ) [12]、Na-O 間距離は 0.240 nm ( $x = 0.33$ ) [12] である。2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションはこれらと一致している。

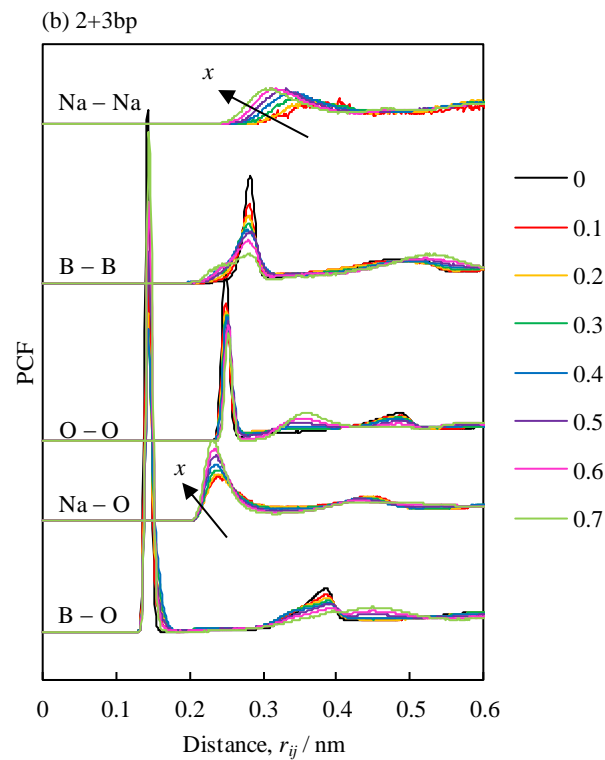
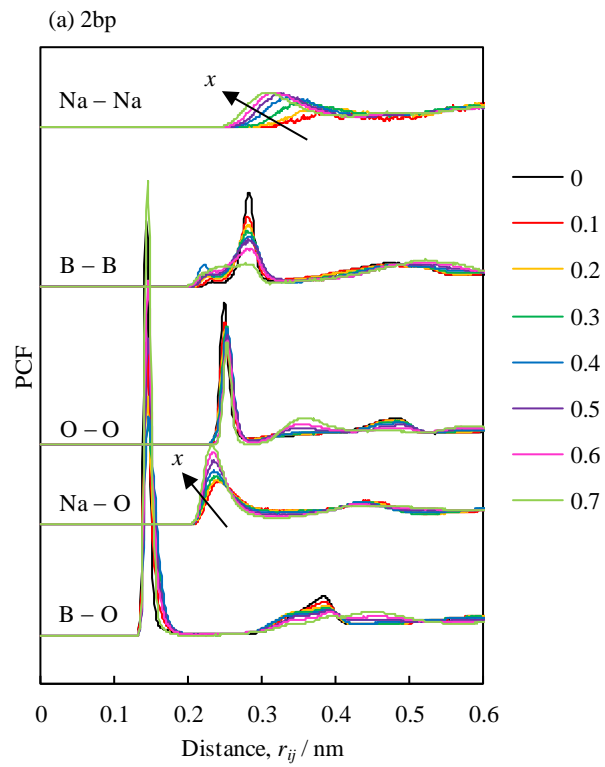


Figure 5 – 6. Pair correlation function for  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated by 2bp, (a) and 2+3bp, (b) at 300 K.  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  and  $0.7$  show black, red, yellow, green, blue, purple, pink and yellow green, respectively.

Figure 5-7 に 300 K におけるモル体積の結果を示す。2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションは  $x$  が増加するに伴い、モル体積が減少する実験の傾向 [12, 48-52] と一致した。2bp 及び 2+3bp のモル体積の値は実験値よりも大きい値を示した。また、2bp 及び 2+3bp のモル体積は  $x = 0.5$  において極大値を示した。

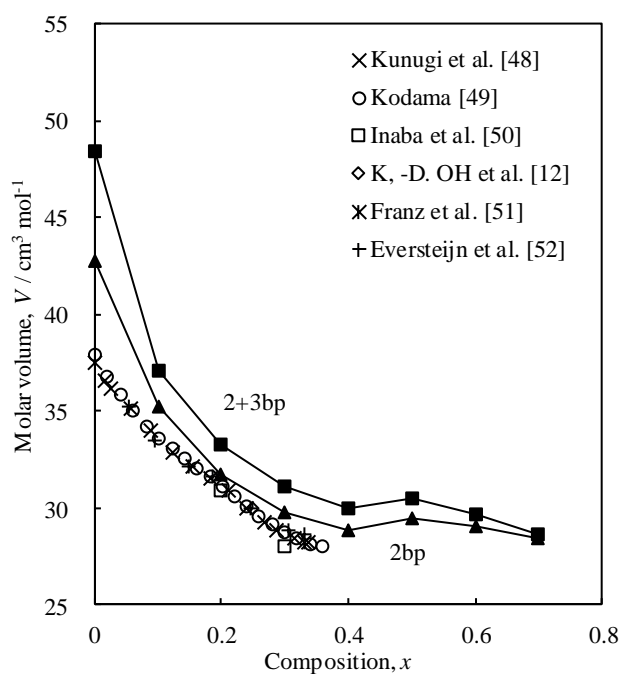


Figure 5-7. Molar volumes of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated by 2bp and 2+3bp at 300 K.

Figure 5-8 に温度変化に伴うモル体積の傾向を示す。2bp 及び 2+3bp のモル体積は温度が増加するに伴いモル体積が増加する実験結果の傾向 [12, 48-52] と一致した。ガラス転移温度をモル体積の温度変化に伴う傾向から見積もった。2bp シミュレーションによるガラス転移温度は  $x = 0 \sim 0.7$  でそれぞれ、およそ 700, 800, 800, 700, 700, 600, 600 及び 600 K であった。2+3bp シミュレーションによるガラス転移温度は  $x = 0 \sim 0.7$  でそれぞれ、およそ 600, 800, 800, 700, 700, 600, 600 及び 600 K であった。Shelby [2] は  $x = 0.27$  でガラス転移温度が最大値を取るホウ酸異常現象を示すことが報告しており、本研究の 2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションはこの実験報告の傾向と一致した。

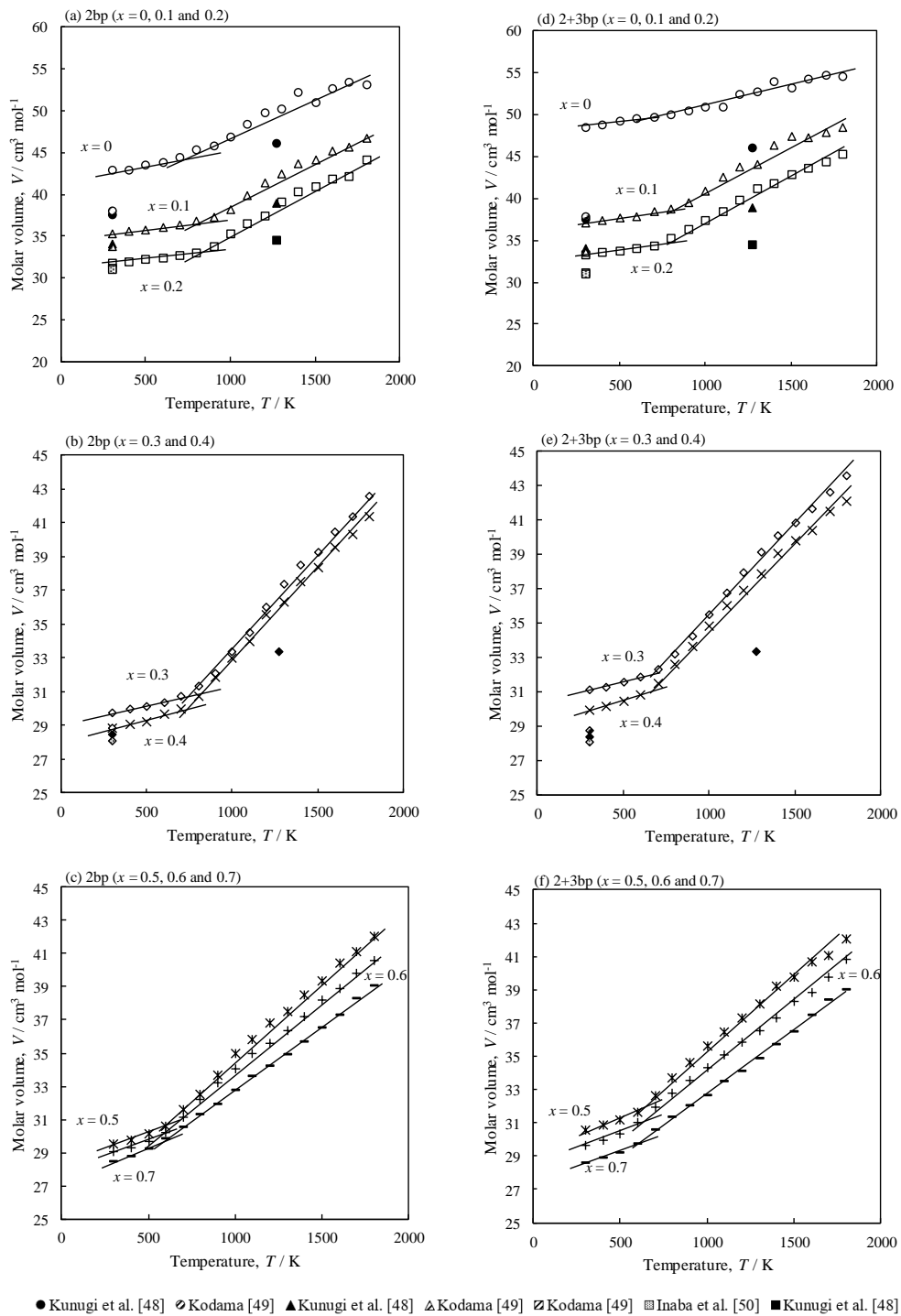


Figure 5 – 8. Molar volumes of  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses/melts simulated by (a) – (c) 2bp and (d) – (f) 2+3bp. Circles, triangles, squares, diamonds, crosses, asterisks, pluses and minuse signs show  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  and  $0.7$ , respectively.

Figure 5-9 に、300 K における  $B_4$  比を示す。  $0 \leq x < 0.4$  において、2bp 及び 2+3bp シミュレーションでは、 $B_4$  が増加する傾向 [1] を再現し、 $x \leq 0.4$  において両シミュレーションは  $B_4$  が減少する傾向 [1] を再現した。NMR による実験値 [1] と比較して、2bp によるシミュレーションは  $B_4$  の値が大きくなり、2+3bp によるシミュレーションは  $B_4$  が小さくなった。

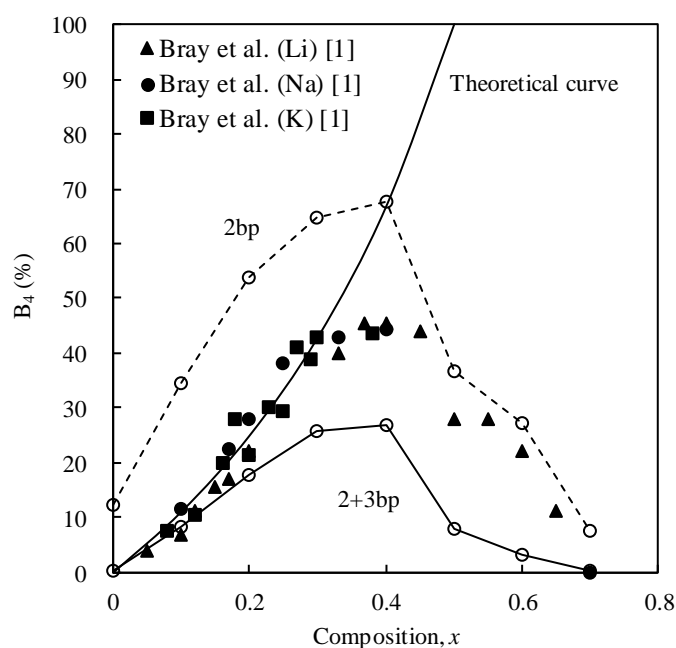


Figure 5-9.  $B_4$  of  $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses at 300 K. Open and solid symbols show the MD results and experimental values (solid circles for  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, solid triangles for  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, and solid squares for  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses), respectively. Theoretical curve represents the relation  $B_4 = 100x/(1-x)$  [1].



Figure 5-10 (a)~(d) に O-B-O 及び B-O-B 角度の分布を示す。2bp 及び 2+3bp シミュレーションによる O-B-O 角は約  $120^\circ$  を中心とした分布を示し、 $x=0.1\sim 0.5$  における  $\text{BO}_4$  ユニットが形成するときに示される約  $110^\circ$  の分布も見られた。2bp による B-O-B 角の分布は各組成で  $80 \leq \theta \leq 180^\circ$  分布を示し、 $90^\circ$  付近にホウ素多面体同士が稜共有構造を取ることで現れるピークが現れた。一方で、2+3bp では O-B-O 角を  $120^\circ$  として補正した力を加えているため、稜共有構造が現れなかったと考えられる。2bp 及び 2+3bp による B-O-B 角は  $x$  が増加するに伴い、 $120^\circ$  から  $160^\circ$  を示す分布が多くなった。

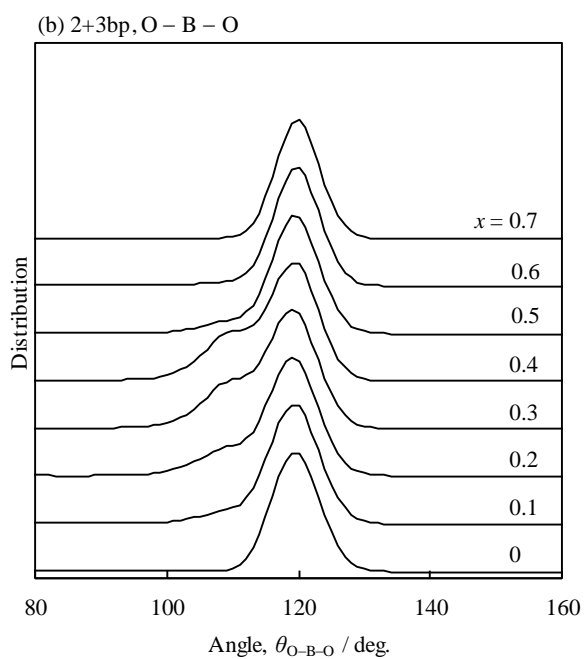
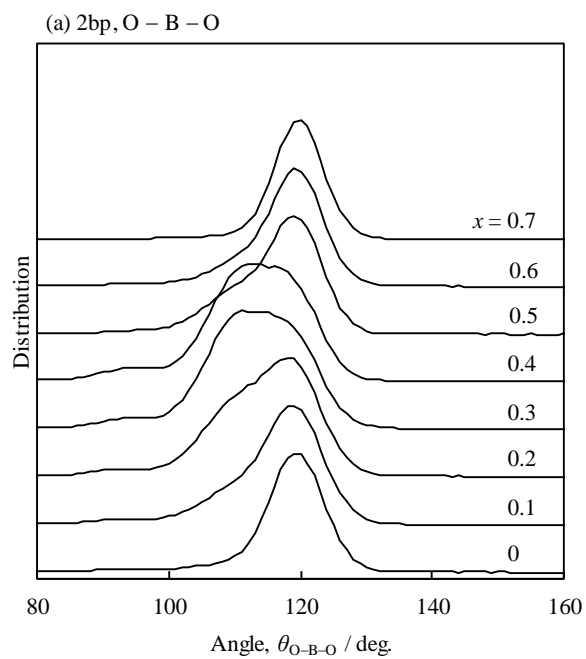


Figure 5 – 10. Distribution of O–B–O ( $\theta_{\text{O-B-O}}$ ) and B–O–B ( $\theta_{\text{B-O-B}}$ ) bond angles in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K.

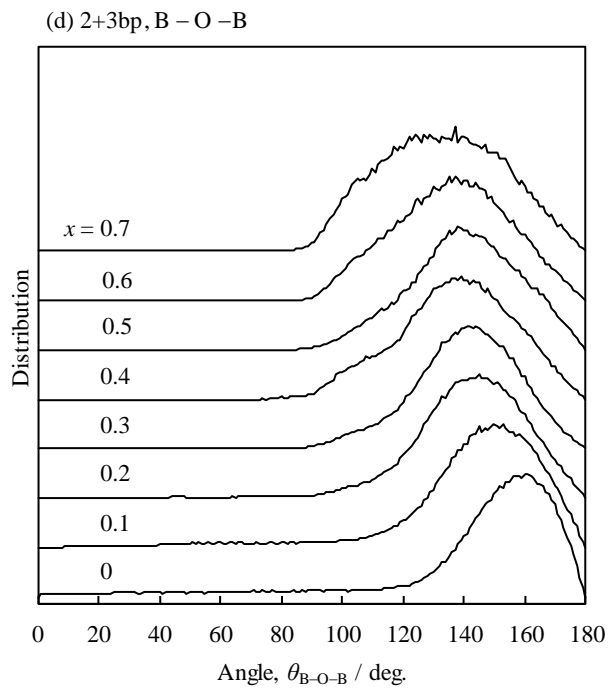
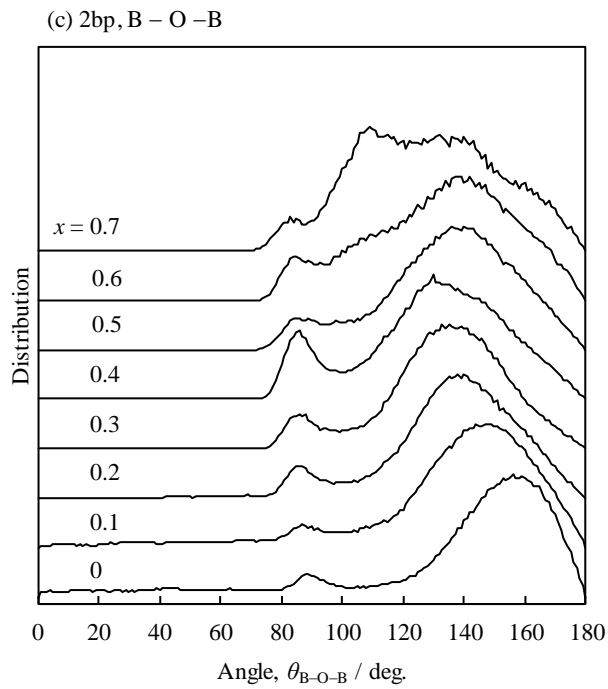


Figure 5 – 10 (continued). Distribution of O–B–O ( $\theta_{O-B-O}$ ) and B–O–B ( $\theta_{B-O-B}$ ) bond angles in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K.

線熱膨張係数,  $\alpha$ は

$$\alpha = \frac{1}{l_{300\text{K}}} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (5-5)$$

から算出した。 $l$ 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。式 (5-5) より、温度、 $T=300\text{ K}$  と  $600\text{ K}$  の MD セル長から見積もった線熱膨張係数の結果を Figure 5-11 に示す。2bp 及び 2+3bp を適用したシミュレーションは  $x=0.2$  で最小値を示す実験結果の傾向 [2,3] を再現した。実験で報告されている 293 K から 573 K の線熱膨張係数の値よりも本研究の値は大きくなった。

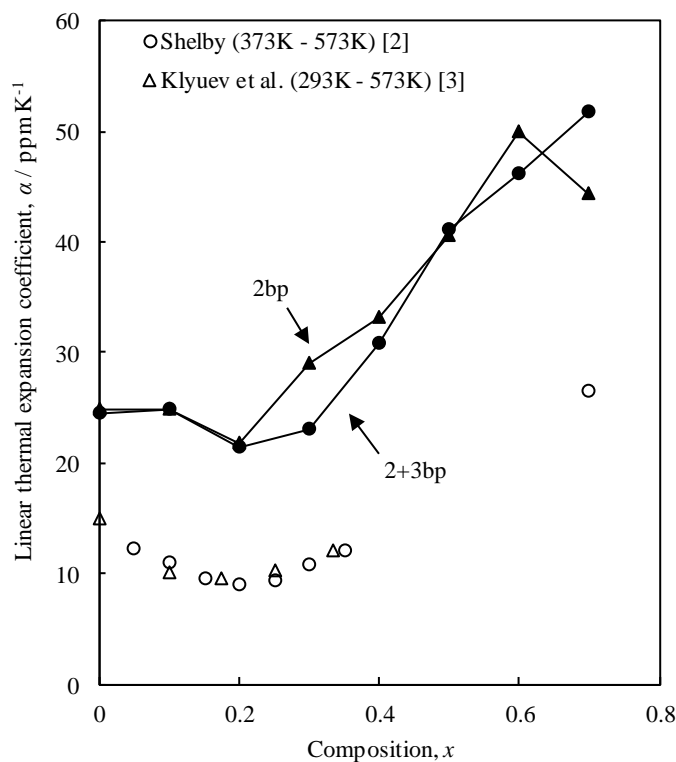


Figure 5-11. Coefficients of linear thermal expansion in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K and 600 K.

Figure 5-12 に B-O リング中のホウ素イオンの数で区別したリング構造の存在量を示す。2bp 及び 2+3bp シミュレーションは共に、 $x < 0.4$  では 5~8 員環が多く、3 員環 (ボロキソールリング) 及び 4 員環は  $x$  が増加するに伴い  $x=0.4$  で最大値を取り、 $0.4 < x$  で減少した。 $x=0.2$  では、中距離構造は 5~8 員環により構成され、ボロキソールリングはほぼ形成されていない。2bp シミュレーションは 2+3bp に比べ、 $x=0.4$  において 2 及び 3 員環の数が多かった。

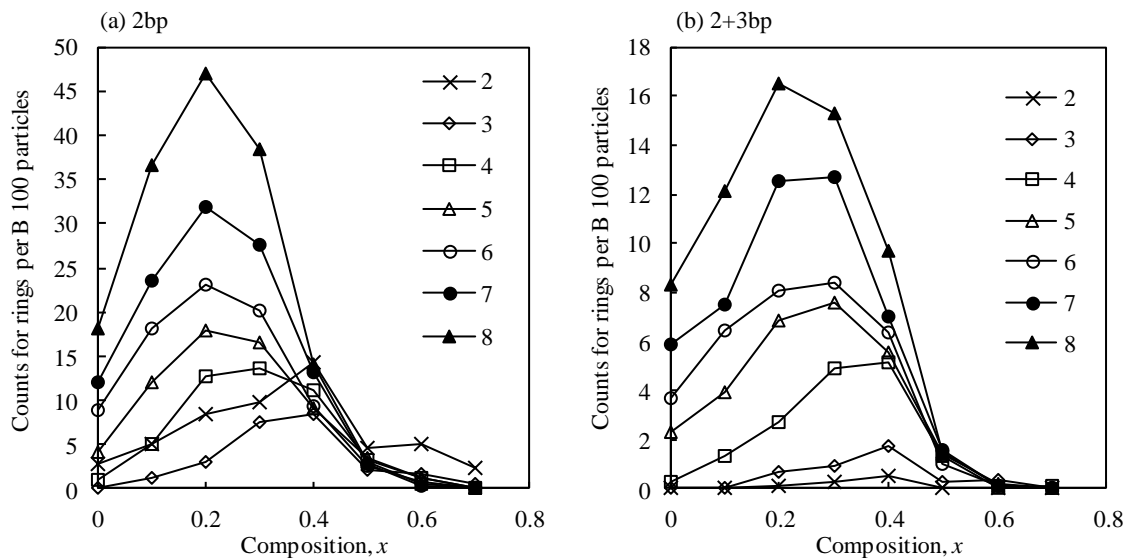


Figure 5-12. Ring size distributions in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K using (a) 2bp and (b) 2+3bp.

## § 5-5. 考察

Figure 5-13 に BO、NBO 及び三配位酸素 ( $O^3$ ) 比を示す。、 $x=0$  において、2bp シミュレーションでは NBO と  $O^3$  が現れ、2+3bp シミュレーションでは BO のみ形成された。 $0 \leq x \leq 0.5$  において、2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションは、BO が減少し、NBO が増加する傾向を示した。 $0 \leq x \leq 0.33$  において結晶では、BO のみしか現れず、ガラスの NMR の報告 [1] においても、 $BO_4$  ユニットが形成されることで NBO は出現しないとされている。2bp 及び 2+3bp シミュレーションでは NBO も出現した。2+3bp によるシミュレーションにおいて、角度に対して力を加えても 2bp と同様に NBO が現れた。これは、2bp では二体間相互作用のみを与え、各元素に対し固定した電荷を与えていることから、局所的な電荷移動の表現ができないため出現したと解釈している。 $0 \leq x \leq 0.5$  において、2bp シミュレーションでは  $O^3$  が最大 20.0% 現れ、2+3bp シミュレーションでは、最大 1.86% 現れた。Zachariasen の理論に基づいて考えるならば、 $O^3$  は多面体が稜共有することで現れるため、本来出現しないと考えられている。本シミュレーションで  $O^3$  が現れるのは、 $0 \leq x \leq 0.33$  に NBO の出現と同様の理由と解釈している。角度に対する力を加えることで 2+3bp シミュレーションの方が、2bp シミュレーションよりも三配位酸素( $O^3$ )を抑制できているが、本研究では、構造が分からない未知の組成への MD シミュレーションを行うことを目的に原子間相互作用の設定方法を考えてきた。そのため、三体間相互作用を適用する場合、既に結合角度が明らかになっている必要があり、未知の組成への援用がしにくい点がある。このことを踏まえると、2bp は二体間の相互作用のみでも  $x > 0.33$  におけるナトリウムホウ酸塩結晶 [31, 37 - 42, 46] の BO、NBO 比の傾向を再現できていることから、定性的な議論を行えるレベルではシミュレーションができていると考えている。

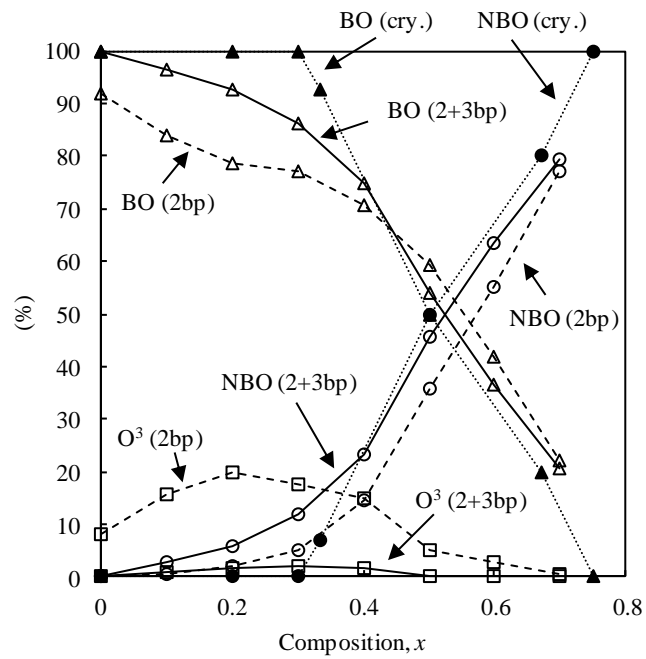


Figure 5 – 13. Bridging oxygen (BO), non-bridging oxygen (NBO) and three coordination oxygen ( $\text{O}^3$ ) in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K. Triangles, circles and squares show the BO, NBO and  $\text{O}^3$  ratio, respectively. Solid, dashed and dotted lines show the 2bp, 2+3bp and  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  crystals [31, 37 – 42, 46], respectively.

Figure 5-13 及び 5-14 に O イオン周辺の配位構造を示す。Figure 5-13 に第一近接配位圏の Na-NBO, Na-BO 及び Na-O<sup>3</sup> 間距離を示す。このとき、解析に用いたカットオフ距離は 0.3 nm とした。x = 0 のとき、Na<sup>+</sup> イオンが存在しないので、グラフに表示していない。2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションで得られた Na-NBO 間距離は x が増加するに伴い長距離側へ変化する傾向を示し、Na-BO 間距離は x の増加に伴いわずかに低距離側へ変化する傾向を示した。2bp 及び 2+3bp によるシミュレーションで得られた Na-O<sup>3</sup> 間距離も Na-BO 間距離と同様の傾向を示した。Na-NBO 及び Na-BO 間距離よりも Na-O<sup>3</sup> 間距離の方が長距離側へ現れるのは、O<sup>3</sup> が NBO と BO に比べポテンシャル的に負に帯電しづらいことを反映しているためであると考えている。

Figure 5-14 に、O イオン周辺に存在する Na<sup>+</sup> イオンの配位数を示す。すべての O イオン周辺の Na<sup>+</sup> イオンの配位数は x が増加するに伴い、増加する傾向を示しており、これは、系中の Na<sup>+</sup> イオンの存在量に対応していると考えている。すべての x において、NBO の周辺に Na<sup>+</sup> イオンが存在する割合が多いことが分かった。O<sup>3</sup> の周辺に Na<sup>+</sup> イオンの存在量が少ないのは、系中に O<sup>3</sup> が少量しか存在しないためである。Figure 5-13 及び 5-14 の結果より、Figure 3-10, 3-11 で示したように Na<sup>+</sup> イオンが BO よりも負に帯電する NBO に対し、選択的に結合することが分かった。本研究では、Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスにおいても、2bp のようにシンプルな原子間相互作用を適用したシミュレーションにおいても、詳細な構造解析を可能とすることが期待できる。Figure 5-6 に示した Na-O 間の PCF では x が増加するにつれ、短距離側へのシフトが見られており、これは x が増加するに伴い NBO の周辺に Na<sup>+</sup> イオンが配位する割合が多くなることによって表れている傾向だと考えている。Figure 5-6 の 0.2 nm 付近における B-B 間の PCF は BO<sub>4</sub> ユニットが形成されることでネットワーク構造が密となり、ホウ素多面体間の距離が短くなることから現れたピークであると考えられる。Na-Na 間の PCF は x が増加するに伴い、短距離側へシフトする傾向を示した。これは、系中の B イオンが少なくなり、ネットワーク構造を形成せず、孤立した BO<sub>3</sub> ユニットと Na<sup>+</sup> イオンが多くなり、Na<sup>+</sup> イオン同士が近接する割合が多くなるためであると考えられる。



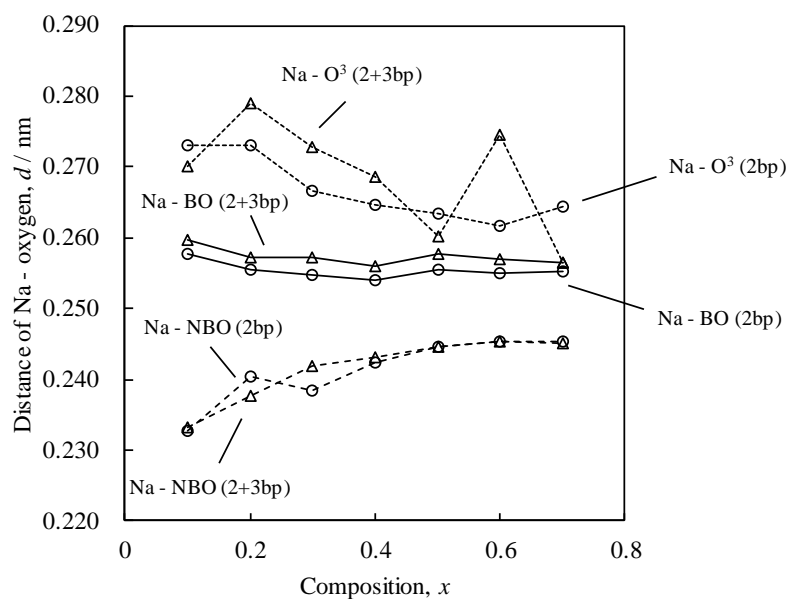


Figure 5 – 13. Distance of Na<sup>+</sup> ions – BO and NBO in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K. Circles and triangles show 2bp and 2+3bp simulations, respectively. Solid, broken and dotted line show – BO, – NBO and – O<sup>3</sup>, respectively

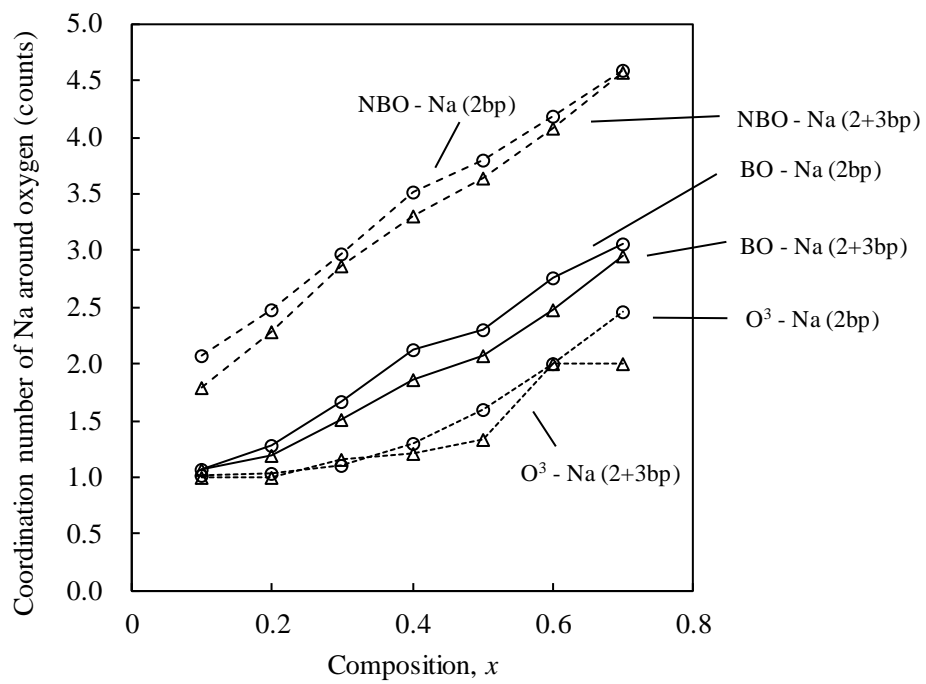


Figure 5 – 14. Coordination number of BO and NBO – alkali metal ions in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses simulated at 300 K. Circles and triangles show 2bp and 2+3bp simulations, respectively. Solid, broken and dotted line show BO –, NBO – and O<sup>3-</sup> –, respectively

Figure 5-7 より、2bp シミュレーションは 2+3bp シミュレーションよりもモル体積が小さくなった。これは 2+3bp シミュレーションは 2bp よりも B<sub>4</sub> が少ないため、系中の密度が増加するためである。2bp 及び 2+3bp を適用したシミュレーションは  $x$  が増加するに伴いモル体積が減少する傾向を再現した。 $x=0.5$  において、2bp 及び 2+3bp を適用したシミュレーションのモル体積は極大傾向を示した。これは、Figure 5-9 より、 $0.4 \leq x \leq 0.5$  では B<sub>4</sub> が減少することでモル体積が増加し、 $0.5 < x$  では、BO<sub>4</sub> ユニットが BO<sub>3</sub> ユニットとなり、NBO が増加することで、モル体積が減少する傾向を示したと考えている。2bp によるシミュレーションで得られたガラス転移温度は、2+3bp を適用したシミュレーションと同様の組成変化に対する傾向と値を示していることから、 $x$  に対して定性的なシミュレーションが行えていると考えている。

Figure 5-9 に示した B<sub>4</sub> のように、2+3bp によるシミュレーションでは実験値よりも B<sub>4</sub> が少なくなるため、必ずしも良い結果を与えていると考えてはいない。本章のように、組成変化によって酸素多面体の構造が変化するガラスを対象とする場合、角度の補正を加える組成とそうではない組成が存在する場合が出てくる。このとき、ある組成には角度を補正する力を加え、別の組成には二体間相互作用のみを加えることは、材料設計の視点で考えた場合、有効とは言えない。シミュレーションの結果と実験結果では、見かけの物性値が一致しない背景がそれぞれに存在すると考えている。本研究による、2bp 及び 2+3bp を適用したシミュレーションはいずれも、実験報告の B<sub>4</sub> の値とは一致はしなかったが、 $x$  変化による傾向は再現できている。特に、2bp によるシミュレーションにおいて、角度の補正を加えずとも、B<sub>4</sub> の傾向を定性的な結果として得ることができていることから、シンプルな原子間相互作用でも酸素多面体構造が変化する組成のシミュレーションにも対応できていると考えている。

Figure 5-10 において 2bp の O-B-O 角は 100~120° 分布を示した。これは、2+3bp と比較すると、2bp の方が B<sub>4</sub> が多いことから、B<sub>4</sub> の傾向に対応した分布を示していると考えている。2bp シミュレーションにおける、約 90° 付近の B-O-B 角は O<sup>3</sup> の存在と対応している。2bp 及び 2+3bp シミュレーションにおいて、B-O-B 角は  $x$  が増加するに伴い小さくなっており、この傾向は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスにも見られた (Figure 2-9)。このとき、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの場合、第一原理計算から組成変化に伴う各イオンの電荷を与えており、ガラス中の Si-O 結合の弱化和関係した構造変化を示した。Toyuki と Akagi はアルカリホウ酸塩系ガラスにおいて、B<sub>4</sub> が増加すると、B-O-B 結合における BO 上の  $\pi$  電子密度が増加することを示しており、これは B-O 間結合の弱化和関係するという報告をした [53-56]。本章の Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスにおいても第 2 章と類似した組成変化を示す電荷を適用していることから、B-O 結合の弱化和を反映した構造変化を示したと考えている。

Figure 5-11 より、両シミュレーションは実験値よりも線熱膨張係数の値が大きくなったが、B<sub>4</sub> の実験結果とシミュレーションの結果の差から考えると、この線熱膨張係数の実験値とシミュレーション結果の差は生じてしまうものとして解釈している。このことを踏まえると、2bp 及び 2+3bp を適用したシミュレーションはいずれも、線熱膨張係数のホウ酸異常の傾向を示していると考えている。

Figure 5-15, 16 に  $x$  変化に対応する 2bp 及び 2+3bp シミュレーションで得られたネット

ワーク構造を示す。2bp 及び 2+3bp シミュレーションにおいて、 $0 \leq x < 0.2$  で 5~8 員環が存在し、 $0.2 \leq x < 0.5$  で 3 及び 4 員環構造が増加することからネットワーク構造が密になっていることが確認できる。 $0.5 \leq x$  では、3 及び 4 員環が主に存在し、ネットワーク構造を形作るよりも単体のリング構造や  $\text{BO}_3$  ユニットとして存在することが多い。Figure 5-12 より、2bp 及び 2+3bp シミュレーションにおいて、 $x=0$  のとき、ボロキソールリング及び 4 員環は系中でほとんど存在せず、5~8 員環以上のリング構造が存在することを示した。 $0 < x < 0.2$  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グ及び 4 員環の存在量が最も多くなり、両シミュレーションとも類似した傾向を示した。これらの結果は Krogh-Moe [4] のモデルで示されているボロキソールリングを主とした組成変化の傾向に反している。

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 [2, 3] を再現できており、ホウ酸異常は系中のボロキソールリング量が少なくても現れた。線熱膨張係数が極小となる  $x=0.2$  では、Figure 5-2 に示すようなテトラボレート群とダイボレート群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 [8,9]。本シミュレーション結果においても、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も考えられるが、本研究の  $x=0.2$  では、他の組成に比べ系中で 5~8 員環の存在量が多く、ボロキソールリングはこれらのリング構造と比較すると少量であった。これはボロキソールリングのように小さいリング構造ではなく、ネットワーク構造を形作る大きいリング構造が、線熱膨張係数のホウ酸異常と関係があると考えられる。このような構造ユニットのモデル化のためには、電荷移動も考慮できる詳細な構造解析結果を導く必要があり、そのためには、第一原理計算と組み合わせたシミュレーションを行うことが求められる。本研究では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスの構造をシミュレーション出来ていることから、この緩和構造を基に大規模な第一原理計算を行うことでホウ酸異常を解き明かす基礎を作ることができたと考えられる。 $0.4 < x$  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。

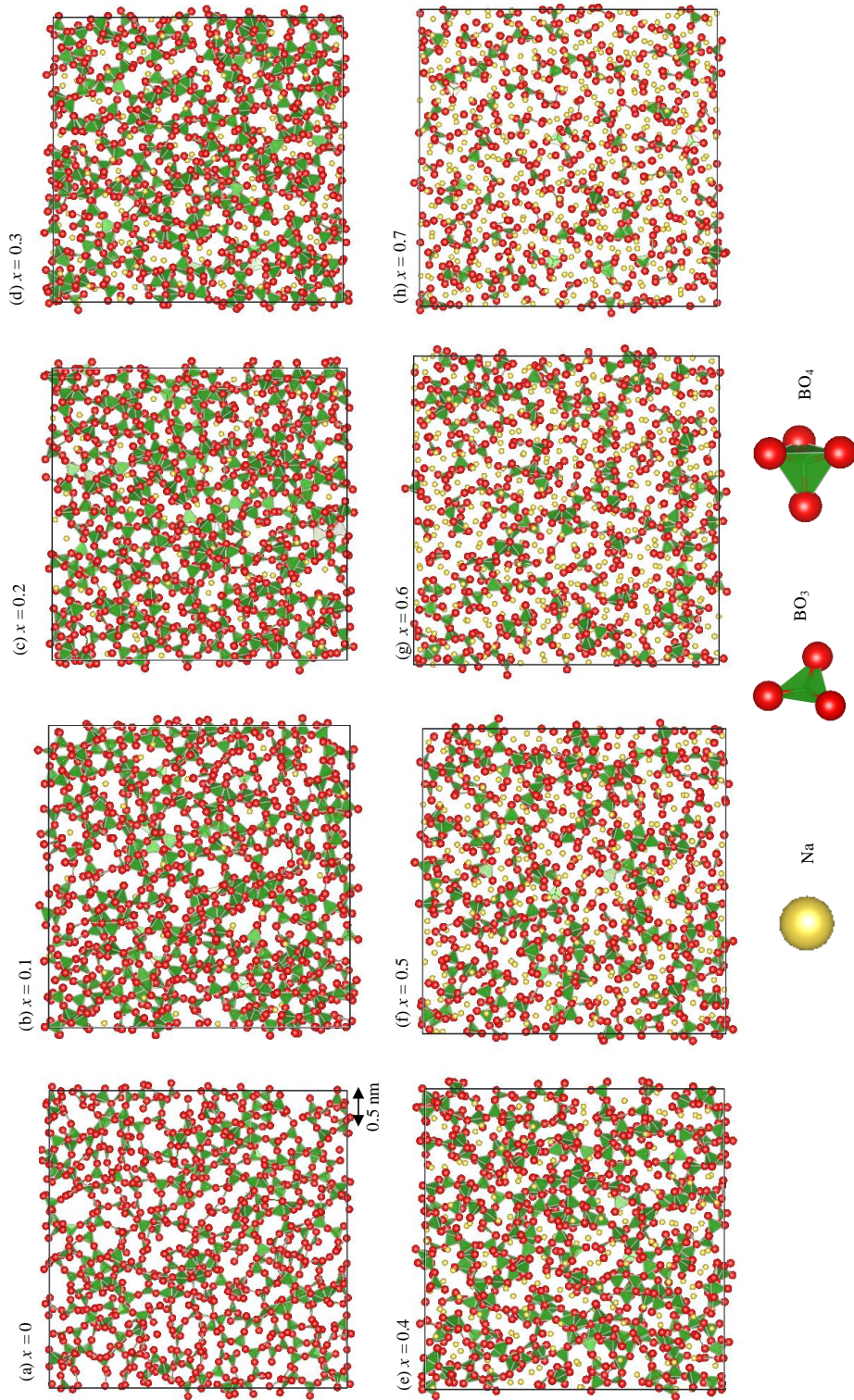


Figure 5 – 15. Snapshot of structure in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  obtained by 2bp simulation (MD cell was sliced at 1.0 nm) (drawn by VESTA [57]).

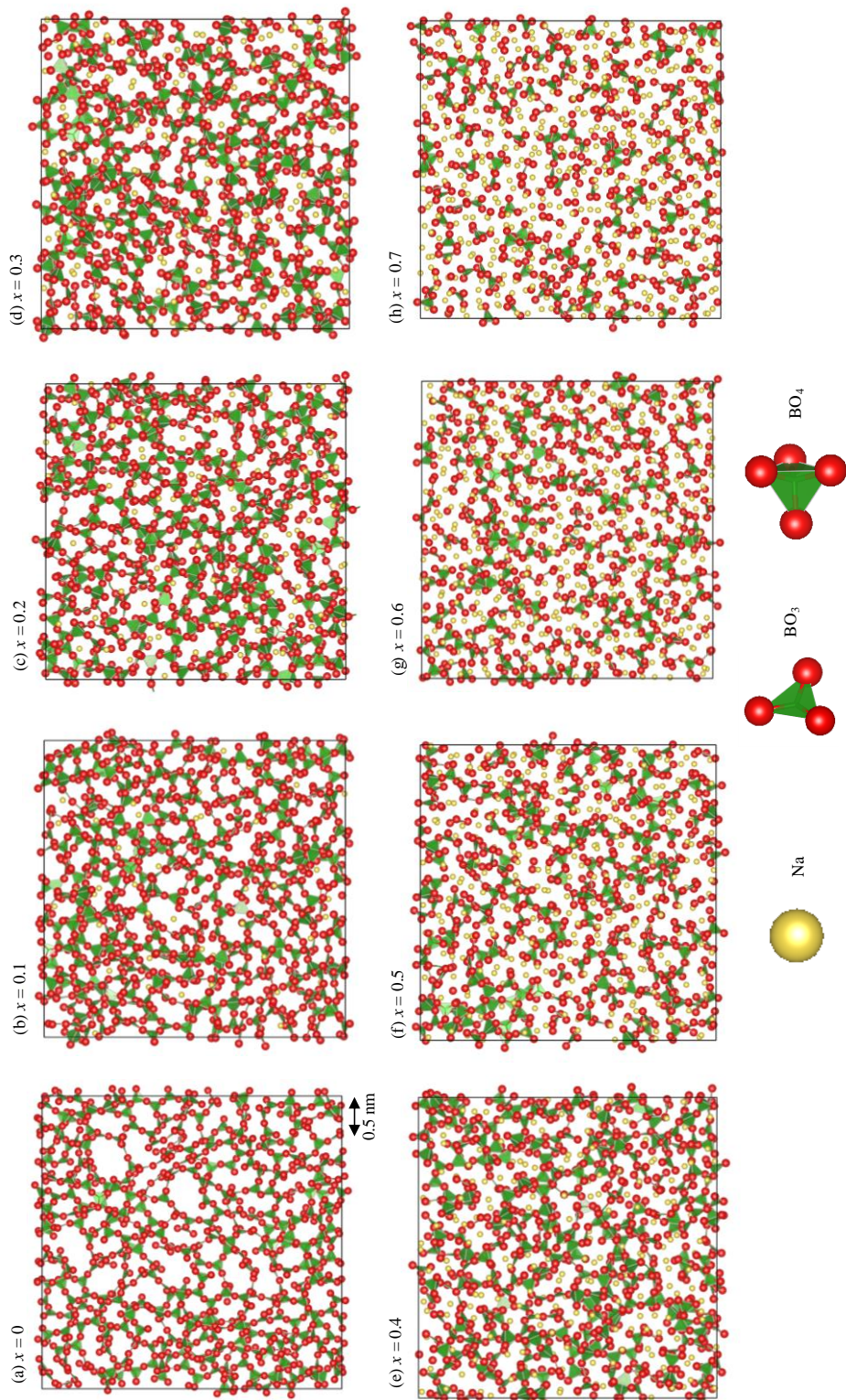


Figure 5 – 16. Snapshot of structure in  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  obtained by 2+3bp simulation (MD cell was sliced at 1.0 nm) (drawn by VESTA [57]).

## §5-6. 結言

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 MD シミュレーションを用いて、 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) におけるホウ酸異常を再現できるかを調査した。 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス中の原子間距離、 $\text{B}_4$ の組成変化の傾向を再現した。系中のボロキソールリング量は実験で報告されている量よりも少なかったが、ホウ酸異常と呼ばれる組成変化に対する線熱膨張係数の非線形的な傾向も再現した。本研究の  $x=0.2$  では、他の組成域に比べ員環数のバリエーションが多かった。ボロキソールリングのように小さいリング構造ではなく、ネットワーク構造を形作る大きいリング構造が系全体に連なることがホウ酸異常と関係があると考えられる。

§ 5 – 7. 参考文献

- [1] P. J. Bray and J. G. O’Keefe, Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 37 – 46.
- [2] J. E. Shelby, Thermal expansion of alkali borate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 225 – 227.
- [3] V. P. Klyuev and B. Z. Pevzner, The influence of aluminum oxide on the thermal expansion, glass transition temperature, and viscosity of lithium and sodium aluminoborate glasses, *Glass Phys. Chem.* **28** (2002) 207 – 220.
- [4] J. Krogh-Moe, The structure of vitreous and liquid boron oxide, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 269 – 284.
- [5] B. N. Meera and J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **159** (1993) 1 – 21.
- [6] A. A. Osipov and L. M. Osipova, Structure of glasses and melts in the Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system from high-temperature raman spectroscopic data: 1. Influence of temperature on the local structure of glasses and melts, *Glass Phys. Chem.* **35** (2009) 121 – 131.
- [7] C. F. Windisch Jr. and W. M. Risen Jr., Vibrational spectra of oxygen- and boron-isotopically substituted B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982) 307 – 323.
- [8] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. 1. Quantitative evaluation of structural units, *J. Non-Cryst. Solids* **321** (2003) 137 – 146.
- [9] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata. M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. 2. Conversion between BO<sub>4</sub> and BO<sub>2</sub>O- units at high temperature, *J. Non-Cryst. Solids* **321** (2003) 147 – 156.
- [10] R. L. Mozzi and B. E. Warren, The structure of vitreous boron oxide, *J. Appl. Cryst.* **3** (1970) 251 – 257.
- [11] K. –D. OH, H. Morikawa, F. Marumo, A. Nukui, Structural analysis of 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Na<sub>2</sub>O glass, *Yogyo-Kyokai-Shi* **90** (1982) 270 – 275.
- [12] K. –D. OH, H. Morikawa, M. Okuno, F. Marumo, Structural analysis of 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Na<sub>2</sub>O glass, *Yogyo-Kyokai-Shi* **90** (1982) 175 – 180.
- [13] Y. Iwadate, K. Igarashi, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, J. Mochinaga, Short range structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>O glasses analyzed by x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 6890 – 6896.
- [14] K. Handa, Y. Kita, S. Kohara, K. Suzuya, T. Fukunaga, M. Misawa, T. Iida, H. Iwasaki, N. Umesaki, Structure of M<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M: Na and K) glasses and melts by neutron diffraction, *J. Phys. Chem. Solids* **60** (1999) 1465 – 1471.
- [15] A. C. Wright, B. A. Shakmatkin, N. M. Vedishcheva, The chemical structure of oxide glasses: a concept consistent with neutron scattering studies ?, *Glass Phys. Cgem.* **27** (2001) 97 – 113.
- [16] Y. H. Yun and P. J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 363 – 380.



- [17] S. Sen and J. F. Stebbins, Na-ion transport in borate and germanate glasses and liquids: a  $^{23}\text{Na}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spin-lattice-relaxation study, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3512 – 3519.
- [18] J. Zhong and P. J. Bray, Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR, *J. Non-Cryst. Solids* **111** (1989) 67 – 76.
- [19] S. R. Elliott, A continuous random network approach to the structure of vitreous boron trioxide, *Philosophical Magazine B* **37** (1978) 435 – 446.
- [20] R. E. Youngman, Short- and intermediate-range structural ordering in glassy boron oxide, *Science* **269** (1995) 1416 – 1420.
- [21] Q. Xu, K. Kawamura, T. Yokokawa, Molecular dynamics calculations for boron oxide and sodium borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **104** (1988) 261 – 272.
- [22] A. Takada, C. R. A. Catlow, G. D. Price, Computer modelling of  $\text{B}_2\text{O}_3$ : part 1. New interatomic potentials, crystalline phases and predicted polymorphs, *J. Phys.:Condens. Matter* **7** (1995) 8659 – 8692.
- [23] A. Takada, C. R. A. Catlow, G. D. Price, Computer modelling of  $\text{B}_2\text{O}_3$ : part 2. Molecular dynamics simulations of vitreous structures, *J. Phys.:Condens. Matter* **7** (1995) 8693 – 8722.
- [24] A. Takada and A. N. Cormack, Computer simulation models of glass structure, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **49** (2008) 127 – 135.
- [25] K. Hirao and N. Soga, Molecular dynamics simulation of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped sodium borate glasses and their fluorescence spectra, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 515 – 521.
- [26] N. Ohtori, K. Takase, I. Akiyama, Y. Suzuki, K. Hamda, I. Sakai, Y. Iwadata, T. Fukunaga, N. Umesaki, Short-range structure of alkaline-earth borate glasses by pulsed neutron diffraction and molecular dynamics simulation, *J. Non-Cryst. Solids* **293 – 295** (2001) 136 – 145.
- [27] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, Interatomic potential for  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$  glasses, *J. Comput. Chem., Jpn.* **14** (2015) 63 – 66.
- [28] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, A new determination method of interatomic potential for sodium silicate glass simulations, *J. Non-Cryst. Solids* **466 – 467** (2017) 29 – 36.
- [29] Y. Yamamoto, N. Sawaguchi, M. Sasaki, A study of mixed alkali effect of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glasses by molecular dynamics simulation, *J. Comput. Chem. Jpn.* **16** (2017) 98 – 101.
- [30] H. Sakuma, K. Kawamura, Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (2009) 4100 – 4110. / N. Kumagai, K. Kawamura, T. Yokokawa, An interatomic potential model for  $\text{H}_2\text{O}$ : applications to water and ice polymorphs, *Mol. Sim.* **12** (1994) 177 – 186.
- [31] S. L. Strong and R. Laplow, The structure of crystalline  $\text{B}_2\text{O}_3$ , *Acta Cryst.* **B24** (1968) 1032 – 1036.
- [32] Yu. F. Shepelev, R. S. Bubnova, S. K. Filatov, N. A. Sennova, N. A. Pilneva,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal structure at 20, 227 and 377 °C, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2987 – 2997.
- [33] A. Jiang, S. Lei, Q. Huang, T. Chen, D. Ke, Structure of lithium heptaborate,  $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ , *Acta Cryst.* **C46** (1990) 1999 – 2001.
- [34] N. Sennova, R. S. Bubnova, G. Cordier, B. Albert, S. K. Filatov, L. Isaenko, Temperature-dependent changes of the crystal structure of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*

634 (2008) 2601 – 2607.

- [35] W. H. Zachariasen, The crystal structure of lithium metaborate, *Acta Cryst.* **17** (1964) 749 – 751.
- [36] F. Stewner, Die Kristallstruktur von  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, *Acta Cryst.* **B27** (1971) 904 – 910.
- [37] R. S. Bubnova, Ju F. Shepelev, N. A. Sennova, S. K. Filatov, Thermal behaviour of the rigid boron-oxygen groups in the  $\alpha$ -(Na<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>) crystal structure, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **217** (2002) 444 – 450.
- [38] N. Penin, M. Touboul, G. Nowogrocki, Crystal structure of two new sodium borates Na<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> and Na<sub>2</sub>Tl<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Compounds* **363** (2004) 104 – 111.
- [39] J. Krogh-Moe, The crystal structure of sodium diborate Na<sub>2</sub>O (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Acta Cryst.* **B30** (1974) 578 – 582.
- [40] M. Marezio, H. A. Plettinger, W. H. Zachariasen, The bond lengths in the sodium metaborate structure, *Acta Cryst.* **16** (1963) 594 – 595.
- [41] H. Koenig, R. Hoppe, M. Jansen, Zur Kenntnis von Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **449** (1979) 91 – 101.
- [42] H. Koenig and R. Hoppe, Zur Kenntnis von Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **434** (1977) 225 – 232.
- [43] J. Krogh-Moe, The crystal structure of the high-temperature modification of potassium pentaborate, *Acta Cryst.* **B28** (1972) 168 – 172.
- [44] R. S. Bubnova, V. S. Fundamenskii, S. K. Filatov, I. G. Polyakova, Crystal structure and thermal behavior of KB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, *Doklady Akad. Nauk* **398** (2004) 643 – 647.
- [45] J. Krogh-Moe The structure of potassium diborate K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Acta Cryst.* **B28** (1972) 3089 – 3093.
- [46] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Gitterstruktur der oxide, sulfide, selenide und telluride des lithiums, natriums und kaliums, *Zeitschrift fuer Elektrochemie* **40** (1934) 588 – 593.
- [47] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange P029, (1996).
- [48] M. Kunugi, A. Konishi, S. Takeuchi, T. Yamate, Density of alkali borate glasses, *Material: technical notes* **230** (1971) 978 – 981.
- [49] M. Kodama, Ultrasonic velocity in sodium borate glasses, *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 4048 – 4053.
- [50] S. Inaba, S. Oda, K. Morinaga, Equation for estimating the thermal diffusivity, specific heat and thermal conductivity of oxide glasses, *J. Jpn. Inst. Metals* **65** (2001) 680 – 687.
- [51] H. Franz, “Borate glasses”, L. D. Pye, V. D. Frèchette and N. J. Kreidl ed., Plenum Press (1977).
- [52] F. C. Eversteijn, J. M. Stevens, H. I. Waterman, The density, refractive index and specific refraction of vitreous boron oxide and of sodium borate glasses as functions of composition, method of preparation, and rate cooling, *Phys. Chem. Glasses* **1** (1960) 123 – 133.
- [53] S. Sakka and K. Matsusita, Studies on binary silicate glasses based on the SiK $\alpha$  and SiK $\beta$  emission X-rays, *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 57 – 66.
- [54] H. Toyuki and S. Akagi, EPR and optical spectra of the vanadyl ion in alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses* **13** (1972) 15 – 19.
- [55] H. Toyuki and S. Akagi, EPR and optical spectra of VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion in xKF-(1 – x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, *Phys.*

Chem. Glasses **15** (1974) 1 – 5.

- [56] H. Toyuki, Studies on bonding mode of Al atoms in K<sub>2</sub>O-AlF<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses based on optical absorption of VO<sub>2</sub><sup>+</sup> and AlK $\alpha$  X-ray emission spectra, *Yogyo-Kyokai-Shi* **85** (1977) 19 – 22.
- [57] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272 – 1276.

## 第6章 総括

以下に、本研究の総括を述べる。

第1章では、本研究の背景及び目的について述べた。本研究は、従来の設定方法の課題であった原子間相互作用に使用する経験的な値を減らし、多種のガラス組成への適用性を併せ持つ、原子間相互作用の設定方法を研究することが目的である。

第2章では、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 ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) を対象に、原子間相互作用の設定方法を考案し、その手法により定めた原子間相互作用を適用したシミュレーションを行い、計算結果について検証した。Coulomb 力のイオンの電荷とイオン間に働くポテンシャルエネルギーに対し、二つの第一原理計算の手法を取り入れる方法を提案した。本研究による設定方法を用いた原子間相互作用を適用したシミュレーションは、従来の経験的設定方法と同等のシミュレーションの結果を示すだけでなく、従来に比べガラスのネットワーク構造の表現性が改善することを示した。

第3章では、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 ( $0 \leq x \leq 1$ ) を対象とした。本研究で考案した原子間相互作用を適用すると混合アルカリ効果を再現可能であることを示した。また、従来の MD シミュレーションの研究報告では混合アルカリ効果と関係がないとされていた、アルカリ金属イオンの質量差も影響を及ぼすことを明らかにした。また、混合アルカリ効果が起きるとき、異種アルカリ金属イオンによって拡散が阻害される *back tracking motion* が起きていることをダイナミクスと熱力学的視点から示した。

第4章では、 $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  ガラス ( $0 \leq x \leq 1$ ) を対象とした。アルミノケイ酸塩は実用材料ではスマートフォンなどのカバーガラスに使用され、地球惑星科学の分野ではマグマの主成分として知られている。本研究で行ったシミュレーションは  $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{NaAlO}_2$  ガラス中の原子間距離、リング構造、モル体積の再現性が良いことを明らかにした。網目形成酸化物が二種類混合しているアルミノケイ酸ガラスについても適用可能であることを示した。

第5章では、 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) を対象に第2章で考案した原子間相互作用の設定方法の組成への汎用性について明らかにした。 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスは、これまで多くの MD シミュレーションが行われてきたが、組成に対し線熱膨張係数が非線形的な傾向を示す、ホウ酸異常と呼ばれる現象の表現性が低いことが知られていた。熱膨張係数はガラスを製造する上で重要な指標となる物性値の一つであり、この線熱膨張係数を本研究で適用した原子間相互作用によるシミュレーションで再現できれば、MD シミュレーションがガラス材料の設計ツールとしての活用を期待できると考えた。本研究によるシミュレーションでは、原子間距離、モル体積、 $\text{BO}_4$  ユニット構造比、線熱膨張係数を表現できることを明らかにした。

第1章から第5章より、第一原理計算の結果を基に原子間相互作用を設定したことにより、原子間相互作用の変数に使用する経験的な値を減らし、ガラス組成への適用性を向上させたシミュレーションを可能にした。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ことが期待できる。本研究は、MD シミュレーションによる酸化物ガラスの材料設計ツールの基盤を作ることができたと考えている。

## 謝辞

本論文は筆者が、室蘭工業大学大学院工学研究科 工学専攻 博士後期課程 機能材料学研究室に在籍中の研究成果をまとめたものである。機能材料学研究室、澤口 直哉 准教授には本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって、ご指導戴きました。ここに感謝の意を表します。機能材料学研究室、佐々木 眞 教授には本論文の細部にわたり、ご助言とご指導を戴きました。ここに深謝の意を表します。同専攻、岸本 弘立 教授には副査としてご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。東京工業大学 河村 雄行 名誉教授には、本論文で取り扱ったシミュレーション手法について、多くのご助言を戴きました。深く感謝の意を表します。機能材料学研究室の各位には、研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

2018/12/21 山本 優也