分子動力学計算による $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 融体ならびに ガラス構造のシミュレーション

岩 本 信 也* 梅 咲 則 正*
平 尾 一 之** 曾 我 直 弘**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 3 (1987), pp. 218-227

Structural Simulation of $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ Melt and Glass by Molecular Dynamics Calculation

Nobuya Iwamoto*, Norimasa Umesaki*, Kazuyuki Hirao**
and Naohiro Soga**

The molecular dynamics calculations assuming the ionic pair potential functions of the Born-Mayer-Huggins form have been carried out to elucidate the correlation between the atomic configuration and the properties in $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ melt and glass. The calculated pair correlation functions were in good agreement with the radial distribution function RDF obtained from X-ray structural analysis, and the computer-simulated configuration seemed to be realistic. The Si-O stretching frequency spectra of $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ melt and glass were analyzed through the Fourier transform of the change in distance between a Si^{4+} ion and its nearest-neighbor O^{2-} ions and compared with the previously obtained Raman spectrum of this glass. As a result, the frequency spectra generated here were in satisfactory agreement with the Raman spectrum. Furthermore, it was indicated that this simulation technique can be used for estimating transport mechanism of Li^+ , Si^{4+} , and O^{2-} ions. Application of the molecular dynamics method to silicate melts and glasses would enable us to predict their structure and properties.

(Received November 29, 1986)

Keywords: molecular dynamics calculation, structure of $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ melt and glass, frequency spectrum, diffusion mechanism

I. 緒 言

液体の構造と物性を解明する計算機シミュレーションの手段としては、モンテカルロ法(Monte Carlo, MC法)と分子動力学法(Molecular Dynamics, MD法)の二つがある。MC法は、粒子をランダムに選んで動かし、動かすごとにその配置の確率がボルツマン分布に従うかどうかを判定することによって、新しい配置を受け入れるかあるいは粒子を元の位置に戻すかの操作をくり返し、平衡状態に関連する構造と熱力学量を求めようとするものである。一方、MD法は、ニュートンの運動方程式を数値計算によって解き、系内の粒子の運動を直接追跡しようとするものである。このために、MD法はMC法と同様に平衡状態の性質が求められるばかりか、時間に依存した諸性質(拡散、粘性、音速、分子運動に関連した時間相関関数等)を求めることができる有利さがある。

このような計算機シミュレーションの手法は、1970年代においてアルカリハライドのようなイオン性融体(溶融塩)に適用され、構造と物性に関して極めて優れた成果を収めた⁽¹⁾。1976年に、MD法を初めて SiO_2 融体とガラスの構造研究に応用したWoodcockら⁽²⁾は、イオン性結晶で通常使用されているBorn-Mayer-Huggins型の二体ポテンシャル⁽³⁾を用いてMD計算を実行した。すると、Siの周りに4個のOが配位し、一方Oの周りには2個のSiが配位して網目構造が再現できることを示した。Soulesとその協力者⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾たちは、同様の二体ポテンシャルを使用して $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系や $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの構造と物性を調べ、興味深い結果を報告している。岡田や松井ら⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾は、構造既知の珪酸塩化合物の結晶データから格子エネルギー最小化によって求まるポテンシャルパラメーターを試行錯誤して、 SiO_2 , MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 融体とガラスのMD計算を行い、回折実験データと良い対応を示す結果を得ている。このように、現在まで報告さ

* 大阪大学溶接工学研究所(Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki, Osaka)

** 京都大学工学部工業化学教室(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

れている MD 計算による珪酸塩融体あるいはガラス構造に関する研究の大部分は、比較的データの蓄積がある X 線回折実験から求められている動径分布関数 (Radial Distribution Function, RDF) との対比が中心である。しかしながら、RDF から求まるのは 1 次元の構造についての情報のみであり、しかも RDF には種々の実験誤差や解析上の問題点が含まれていることに留意する必要がある⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。

珪酸塩は主要な地球形成物質であるために、古くから鉱物学や結晶化学の立場から研究がなされてきた。また、珪酸塩融体は鉄鋼製錬の際のスラグとして使用されているために、冶金学的立場からこの融体の熱力学的諸性質や物性が研究対象となってきた。一方、珪酸塩ガラスは広く工業用のガラス材料として使用されており、ガラス工学の立場からも研究がなされてきた。このために、珪酸塩融体やガラスの熱力学的諸性質や物性を理解する上で、珪酸塩陰イオンの重合・解離 (Polymerization-depolymerization) の状態や Si-O 対の結合状態そして架橋酸素 (O^0)、非架橋酸素 (O^-)、自由酸素イオン (O^{2-}) 等の知見が不可欠である。RDF からの情報だけからでは、これらの理解は難しい。最近、パルス中性子線回折による珪酸塩ガラスの精密解析が実施されている⁽¹³⁾が、架橋酸素や非架橋酸素に原因する Si-O 対の結合距離の相異を見いだすまでには至っていない。そこで、著者らは、レーザー・ラマン分光法を使用して、Si-O 対の伸縮振動の状態を調べることににより、珪酸塩融体とガラス中における珪酸塩陰イオン量を定量化することが可能であることを示した⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾。珪酸塩ガラスの格子振動を理論的に求める試みは、GF マトリックスによる格子振動の計算⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾や Brawer⁽²²⁾によるランダム構造を持つ珪酸塩ガラスの格子振動計算が行なわれているが、しかしながらこれらのモデル計算では外の物性を導出することができず、考えたモデルの妥当性を評価することができない。Bell と Dean ら⁽²³⁾⁽²⁴⁾により、原子の大きなクラスターを取り、簡単な価電子力場を使って直接振動モードを計算するクラスター・ペーテ格子法が実施され、これにともないクラスター構造の RDF 曲線が報告されているが、実験との比較は必ずしも満足すべきものではない。ところで、MD 計算から原理的には、系内でランダムに変化する速度相関関数や結合距離の変位のフーリエ変換によって振動モードが得られることがわかってはいるが⁽¹⁾⁽²⁵⁾、現在までに MD 計算から振動モードを導出した例は Garofalini⁽²⁶⁾による SiO_2 ガラスの報告が有るのみである。しかしながら、得られた計算結果と実験事実との対応は悪く、MD 計算から振動モードが得られるということを単にデモンストレーションしたにすぎない。

著者らは、赤外線集光加熱による溶融法と双ローラー法とを組み合わせた超急冷装置により $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のガラスを作製して、そのガラスの構造をレーザー・ラマン分光法と X 線構造解析により調べた⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。その結果、 Li_2O

含有量の増加に伴い $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラス中での珪酸塩陰イオンの解離反応が進み、 Li_2O 含有量が多い $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスに至っては主に SiO_4^{4-} monomer と Li^+ イオンにより構成されていることを明らかにした。そこで、本研究は、MD 計算により $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの構造と物性、さらに振動モードのスペクトル密度を計算し、既に測定した実験のラマンスペクトル⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾との比較・検討を行った。

II. 計 算 方 法

1. 基本セルの構造

計算機のメモリー容量や計算時間の制約から原子の数は、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 組成を満足させる Li^+ , Si^{4+} , O^{2-} イオン合わせて 108 個 ($\text{Li}^+ : 48$, $\text{Si}^{4+} : 12$, $\text{O}^{2-} : 48$) とした。岡田ら⁽⁹⁾は、珪酸塩系のようなポテンシャル勾配が大きい場合、粒子の動きが遅く、そのために MD 計算における初期配置が最終結果にまでも影響してしまう危険性を指摘しており、この困難さを避けるために、初期配置はできるだけランダムなものであるべきであると報告している。そこで、本研究もこの 108 個のイオンを実測密度 $\rho = 2.2855 \text{ Mg/m}^3$ から計算した一辺 $L = 1.015 \text{ nm}$ の立方体の基本セルにランダムに配置し、更にこのセルの周囲をそれと同じイオン配置を有するレプリカと呼ばれるセルで取り囲んだ (Fig. 1)。このレプリカの方法により、基本セルからイオンが飛び出した場合には、レプリカ中のイオンがセルの反対側から入り、イオンの数を一定に保つことができる。

2. MD 法の基本原理

(a) 密度の実測値 ρ に合うように決めた L の長さの一辺を持つ基本セルに、各イオンを適当に配置する。これらのイオンは、平均温度 T のボルツマン分布に従うものとする。

Fig.1 A two-dimensional illustration of the basic and adjacent ghost cells with an edge length $L (= 1.015 \text{ nm})$.

(b) 各イオンに適当な初速度を与えて動かす. このイオン P に周囲のイオン Q から働く力 $\vec{F}_p$ を基本セル内のすべてのイオンについて計算する.

$$\vec{F}_p = -\sum_p \text{grad} \phi_{pq} \quad (1)$$

ϕ_{pq} は二体ポテンシャルである.

(c) $t = t - \Delta t$ (t は時間) でのイオンの位置と $t = t$ における位置とから, $t = t + \Delta t$ におけるイオンの位置をニュートンの運動方程式からなる Verlet のアルゴリズムにより計算する.

$$\vec{r}_p(t + \Delta t) = 2\vec{r}_p(t) - \vec{r}_p(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \cdot \vec{F}_p(t) / m_p \quad (2)$$

ここで, m_p は P イオンの質量であり, $\vec{r}_p$ は P の位置である. これを基本セル内のすべてのイオンについて計算する. この際, 力は基本セルの外にあって先にも示したレプリカを用いて計算できるので問題はない.

(d) イオンの位置, 運動エネルギー, ポテンシャルエネルギーなどの物性の計算に必要な量はメモリーに入れておき, 再び (a) に戻る. (a) から (d) までが 1 ステップ Δt で, これを繰り返す, 平衡になってから物性を計算する. 本研究の場合, Δt は 1.17×10^{-14} s として, 平衡に達するまでの時間として 1700 ステップを要した.

3. 二体ポテンシャル

ポテンシャルの形は, イオン性融体やイオン性結晶の場合, 二体ポテンシャルを用いるのが普通である. MD 法を珪酸塩融体あるいはガラスに適用した Woodcock ら⁽²⁾ や, それに続く Soules ら⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾ は Busing⁽³⁾ の提案した Born-Mayer-Huggins 型のポテンシャルを使用している. そこで, 本研究においても下式に示す同様のポテンシャルを用いた.

$$\phi_{pq} = z_p z_q e^2 / r + (1 + z_p / n_p + z_q / n_q) \cdot b \cdot \exp[(\sigma_p + \sigma_q - r_{pq}) / \rho] \quad (3)$$

ここで, z_p, z_q は $\text{Li}^+, \text{Si}^{4+}, \text{O}^{2-}$ の電荷数で +1, +4, -2 と定めた. e は単位電荷, r は距離, n は最外殻の原子数で $n_{\text{Li}} = 2, n_{\text{Si}} = 8, n_{\text{O}} = 8$ の値を使用した. σ_p, σ_q はサイズパラメーターと呼ばれる距離のパラメーターで, $\sigma_{\text{Li}} = 0.074$ nm, $\sigma_{\text{Si}} = 0.1148$ nm, $\sigma_{\text{O}} = 0.142$ nm の値を使用した. b と ρ はそれぞれ “pre-exponential” パラメーターと “softness” パラメーターと呼ばれる定数で, 0.338 と 0.29 の値を使用した.

4. 計算手順

クーロンの計算は, Ewald 法を用いて, 近距離で収束する実空間級数とかなり遠距離までとる逆空間級数の和として計算する. この際, ある距離 $r(x, y, z)$ でのクーロン力は, 実際には $x_i < x \leq x_{i+1}, y_j < y \leq y_{j+1}, z_k < z \leq z_{k+1}$ を満たす八つの格子点位置 (x_i, y_j, z_k) でのポテンシャルエネルギーの補間値を用いて計算した. 温度制御は Woodcock⁽¹⁾ の方法に従った. $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体の場合は, 最初原子をランダムに配置した後, 2000 K の高温で

1700 ステップ計算を重ねると十分に平衡に達したので, そこから融体の構造と物性を求めた. 一方, $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの場合, まず最初に 2000 K の高温で 600 ステップ計算を行い十分に拡散させた後, ガラス化させるために 605 K まで急冷して 1100 ステップ計算を重ね, ガラスの構造と物性を求めた.

なお, すべての MD 計算は京都大学大型計算機センター FACOM M382 で行った.

5. 構造と物性の導出

(1) 二体相関関数

MD 計算から求まるイオン p を中心として半径 $r - \Delta r/2$ から $r + \Delta r/2$ までの球殻内に存在するイオン q の数 $n_{pq}(r)$ を求め, これから式 (4) を用いて二体相関関数 $g_{pq}(r)$ を求めた.

$$g_{pq}(r) = \frac{V}{N_p N_q} \sum_q \frac{\langle n_{pq}(r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (4)$$

ここで, $\langle \rangle$ は時間平均であり, N_p と N_q は基本セル中の p と q 種のイオンの数で, V は基本セルの体積である.

n_{pq} から, イオン p の周囲に存在する q 種のイオン数 $N_{pq}(r)$ が求められる.

$$N_{pq}(r) = 4\pi \rho_q \int_0^r r^2 g_{pq}(r) dr \quad (5)$$

ここで, ρ_q は q イオンの数密度である.

(2) 振動に関するスペクトル密度

既に緒言で述べたように, 著者らは超急冷により作製した $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの Si-O 対の伸縮振動をラマン分光法により測定している⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾. Fig. 2 に示すように, Si-O 対の伸縮振動は SiO_4 四面体中における Si-O 対の距離の変位である. そこで, Si^{4+} と最近接 O^{2-} 間の距離の変位をフーリエ変換して, Si と O の振動に関するスペクトル密度を次式⁽²⁵⁾により求めた.

$$I(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{|A(\omega)|^2}{2T} \quad (6)$$

$$A(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{-\tau}^{\tau} |r(t) - \bar{r}| \cdot \exp(i\omega t) dt \quad (7)$$

ここで, $I(\omega)$ は振動数 ω の時のスペクトル密度であり, $r(t)$ はある Si^{4+} と隣接する O^{2-} 間の任意の 1 個の組みの

Fig. 2 Normal modes of stretching vibration of tetrahedral XY_4 .

距離であり, $\bar{r}$ は $r(t)$ の時間平均 ($= (1/2T) \int_{-T}^T r(t) dt$) である. この $|r(t) - \bar{r}|$ を種々の T を用いて $-T$ から T の時間まで ω に関してフーリエ変換する. 次に, 各 T に対して $|A(\omega)|^2$ を求め, $|A(\omega)|^2/2T$ の値を $T \rightarrow \infty$ とすることにより, Si-O 対の伸縮振動に関するスペクトル密度 $I(\omega)$ を決定した.

(3) 自己拡散係数

イオン p の自己拡散係数は, 式 (8) に示す Einstein の関係から求めた.

$$D_p = -\frac{1}{6} \frac{dA(t)}{dt} - \frac{1}{6} \frac{d\langle (\vec{r}(t+t_0) - \vec{r}(t_0))^2 \rangle}{dt} \quad (8)$$

ここで, t_0 は任意の時間である.

III. 結果および考察

Fig.3 に 2000 K の融体を 605 K まで急冷してガラス化させた $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの時間に対する変化を示す. この図からわかるように, 1200 ステップを越えると両エネルギーとも少しの揺らぎはあるがほぼ一定の値となり, 平衡状態に近付いている様子がわかる. このために, ガラスの構造と物性は 1200 ステップ以上で導出した. $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体も同様に, 2000 K の高温で 1700 ステップ計算を重ねると十分に平衡に達したので, そこから融体の構造と物性を求めた.

1. $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの構造

Figs.4 と 5 に $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスに対する二体

Fig.3 Kinetic energy and potential energy against time plot for simulated $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass from 2000 to 605 K.

Fig.4 Pair correlation functions $g_{\text{Si-O}}(r)$, $g_{\text{Li-O}}(r)$, $g_{\text{O-O}}(r)$ and $g_{\text{Si-Si}}(r)$ of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K obtained from our simulation and the radial distribution function RDF of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at room temperature deduced from X-ray structural analysis in ref.(27).

Fig.5 Pair correlation functions $g_{\text{Si-O}}(r)$, $g_{\text{Li-O}}(r)$, $g_{\text{O-O}}(r)$ and $g_{\text{Si-Si}}(r)$ of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at 605 K obtained from our simulation and the radial distribution function RDF of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at room temperature deduced from X-ray structural analysis in ref.(27).

相関関数 $g_{\text{Si-O}}$, $g_{\text{Li-O}}$, $g_{\text{O-O}}$, $g_{\text{Si-Si}}$ を示す. これらの図中には, MD 計算より求めた二体相関関数を評価するために, X 線構造解析より求めた室温における $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの RDF 曲線⁽²⁷⁾ も合わせて示してある. 融体ならびにガラスのいずれの $g_{\text{Si-O}}$ においても, 0.155~0.160 nm 付近に明確なピークが現れている. この最近接 Si-O 対に原因する $g_{\text{Si-O}}$ のピーク位置は, X 線構造解析⁽²⁷⁾ からもとめた RDF 曲線の第 1 ピーク位置 $r_{\text{Si-O}} = 0.1637$ nm と良く一致した. 最近接 Si-O 対に原因する $g_{\text{Si-O}}$ のピーク幅がガラスに比べて融体の方が平均二乗振幅 $\langle \Delta r_{\text{Si-O}}^2 \rangle^{1/2} = 0.0338$ nm に近付いている. Figs.4 と 5 をそして Table 1 に示すように, $g_{\text{Li-O}}$ 以外の各二体相関関数のピーク位置は RDF に表れた各最近接イオン対

Table 1 Short-range parameters of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K and glass at 605 K simulated by molecular dynamics (MD) calculation. r_{p-q} and $N_{p/q}$ are the distance of q ions around any origin p ion and the coordination number, respectively.

Method	State	Temp.	Si-O		Li-O		O-O		Si-Si	
			$r_{\text{Si-O}}$ (nm)	$N_{\text{Si/O}}$ (atoms)	$r_{\text{Li-O}}$ (nm)	$N_{\text{Li/O}}$ (atoms)	$r_{\text{O-O}}$ (nm)	$N_{\text{O/O}}$ (atoms)	$r_{\text{Si-Si}}$ (nm)	$N_{\text{Si/Si}}$ (atoms)
MD	Melt	2000	0.155	4.5	0.245	—	0.265	3.3	0.350	—
MD	Glass	605	0.160	4.0	0.250	—	0.265	3.6	0.335	—
X-ray ⁽²⁷⁾	Glass	r.t.	0.165	4.36	0.223	4.50	0.274	4.10	0.325	—
Raman ⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾	Glass	r.t.	—	—	—	—	—	3.40	—	—

のピーク位置とはほぼ一致している。しかも、融体における $g_{\text{Li-O}}$ のピーク幅は、RDF の最近接 Li-O 対に原因する第 2 ピーク幅に比べてかなり広い。これは、融体中で Li イオンの高イオン伝導性⁽²⁹⁾ と対応しているかもしれない。融体およびガラスの $g_{\text{O-O}}$ における 0.265 nm 付近のピークは SiO_4 四面体の O-O 稜に相当し、四面体の幾何学から求まる $\sqrt{(8/3)}r_{\text{Si-O}}$ 値と一致する。

Fig.6 に Si^{4+} の周りの O^{2-} の配位数 $N_{\text{Si/O}}$ を示す。融体およびガラスのいずれの場合においても、ほぼ 4 付近の明瞭なプラトーが認められ、 SiO_4 四面体が基本構造単位として形成されていることを示している。Fig.7(A) に示す融体中の SiO_4 四面体の結合角 $\angle \text{O-Si-O}$ の分布は、ほぼ 112° 付近でピークを示し、 Si^{4+} の周りの O^{2-} が僅かに歪んで SiO_4 四面体を形成していることを示している。一方、605 K のガラスの場合においては、 $\angle \text{O-Si-O}$ が 111° に減少して、理想的な四面体の結合角 109.5° 近付いた。本研究で MD 計算を行った 2000 K のような高温状態では、各イオンは激しく熱振動をしており、 SiO_4 四面体が僅かに歪むことは十分に予想される。早稲田らの X 線構造解

析⁽³¹⁾⁽³²⁾ により報告されている $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体の温度依存性に関するデータを使用して推定してみると、1373 K の融体における結合角 $\angle \text{O-Si-O}$ は 110.4° であるが、1873 K に温度が増加すると $\angle \text{O-Si-O}$ は 111.4° と僅かに増加している。Fig.8 に融体およびガラス中における O^{2-} の周りの O^{2-} 配位数 $N_{\text{O/O}}$ を示す。この図から判るように、融体およびガラスのいずれの $N_{\text{O/O}}$ も 3~4 の間の値でプラトーが認められ、ガラスにおいてより明確になっている。 $N_{\text{O/O}}$ 値が 3~4 となるのは、 SiO_4^{4-} monomer ($N_{\text{O/O}} = 3.43$) などの重合度が小さくほとんど孤立した珪酸塩陰イオンから融体やガラスができており、この結果は $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの X 線構造解析⁽²⁷⁾ やラマンスペクトルの解析結果⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ と良く一致した。

Fig.6 Si-O average coordination number for simulated $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K and glass at 605 K.

Fig.7 Distribution of bond angles for simulated $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K: (A) $\angle \text{O-Si-O}$ angle, (B) $\angle \text{Si-O-Si}$ angle.

Fig.8 O-O average coordination number for simulated $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K and glass at 605 K.

Fig.9 Raman spectrum of rapid quenched $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at room temperature from refs.(27) and (28).

2. $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの振動スペクトル

珪酸塩ガラスの振動スペクトルについては数多くの研究が報告されているが、珪酸塩ガラス自身の構造が明確に解明されていないために、スペクトルの帰属に関しても必ずしも統一的な解釈がなされている訳ではない。しかしながら、 $80000 \sim 120000 \text{ m}^{-1}$ の波数領域に現れる Si-O 対の伸縮振動に原因するバンドについては、その振動種が判明している⁽¹²⁾。すなわち、この波数領域には Si 1 個当たり非架橋酸素(NBO/Si, Non-Bridging Oxygen)を 0~4 個持つ珪酸塩陰イオンの Si-O 伸縮振動に原因するラマンバンドに帰属することができる。 $85000 \sim 89000 \text{ m}^{-1}$ 付近のバンドが SiO_4^{4-} monomer 構造 (NBO/Si=4) に、 $90000 \sim 93000 \text{ m}^{-1}$ 付近のバンドが $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ dimer 構造 (NBO/Si=3) に、 $95000 \sim 98000 \text{ m}^{-1}$ 付近のバンドが SiO_3^{2-} chain 構造 (NBO/Si=2) に、 $103000 \sim 110000 \text{ m}^{-1}$ 付近のバンドが $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheet 構造 (NBO/Si=1) として $106000 \sim 106500 \text{ m}^{-1}$ 付近と $119000 \sim 120000 \text{ m}^{-1}$ 付近の 2 個のバンドが SiO_2 3 次元網目構造 (NBO/Si=0) の珪酸塩陰イオンに原因している。Fig.9 は、室温における $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスのラマンスペクトルを示す⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。 82500 m^{-1} 付近に現れる強いバンドは SiO_4^{4-} monomer 構造に原因している。一方、 88000 m^{-1} からのブロードな肩は、超急冷によりガラス試料を作製する際の Li_2O 損失に原因して生成した $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ dimer と SiO_3^{2-} chain 構造の珪酸塩陰イオンに帰属することができるが、このガラスの珪酸塩陰イオンの大部分が SiO_4^{4-} monomer であることがわかった。このラマンスペクトルの解析結果は、X 線構造解析⁽²⁷⁾からも確認された。Figs.10 と 11 に Si-O 対の距離の変位をフーリエ変換して求めた $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの Si-O 伸縮振動スペクトルの計算結果と室

Fig.10 Frequency spectrum of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K obtained from our simulation and the Raman spectrum of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at room temperature from refs.(27) and (28).

Fig.11 Frequency spectrum of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K obtained from our simulation and the Raman spectrum of $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at room temperature from refs.(27) and (28).

温における $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスのラマンスペクトル⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾との比較を示す。これらの図が示すように、MD シミュレーションした振動スペクトルは 3000 m^{-1} 以内の精度で測定したラマンスペクトルと一致している。また、バンド幅については、計算機のメモリの制限や被積分項が 0 になるといった問題上、任意の 1 組の Si-O 対の振動しか対象にしていなかったが、実測のバンド幅とかなり精度良く振動スペクトルを再現することができ、実測スペクトルと照らし合わせることで、振動の帰属を解明したりあるいは検証したりすることが可能となった。

3. $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの物性

$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 組成のような Li_2O 含有量が極めて多い物質をガラス化するためには、 $10^5 \sim 10^7 \text{ K/s}$ という非常に大きな冷却速度を有する超急冷が必要である。最近、辰巳砂ら⁽³³⁾は、赤外線集光加熱炉と双ローラーとを組み合わせた超急冷装置により $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの作製に成功している。ところで、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスは、 Li^+ による高イオン伝導性を示すことが知られている⁽²⁹⁾。このことは、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶中の Li^+ イオンの位置が統計分布でしか決定されていない⁽³⁴⁾ ことから類推できる。それ故、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラス中における各イオンの拡散機構を調べることは興味深い。

イオンの動きを調べる目的で、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラス中の各イオンの動きを $1.5 \times 10^{-12} \text{ s}$ 間 X-Y あるいは Z-

Y 平面に投影した軌跡図を Figs. 12 と 13 に示す。融体において、 O^{2-} イオンは Si^{4+} イオンの周囲を頻繁に動き回っており、 Si^{4+} と O^{2-} とが珪酸塩陰イオンを形成していることが類推できる。個々の O^{2-} イオンの動きを詳細に追跡してみると、ある珪酸塩イオングループの O^{2-} イオンが別の珪酸塩グループまで移動しているらしき場合が見受けられた。著者ら一部は過去において、アルカリ土類珪酸塩融体中の酸素の自己拡散係数とアルカリ土類珪酸塩融体と構造類似のアルカリフルオロベリリウム酸塩融体中のフッ素の自己拡散係数との測定ならびに比較から^{(35)~(39)}、珪酸塩あるいはベリリウム酸塩の錯陰イオンの回転と隣接する錯陰イオン間の酸素あるいはフッ素イオンの交換する拡散機構(Rotation-Exchange Mechanism, Fig. 14 参照⁽³⁹⁾)を提案した^{(35)~(39)}。この拡散機構と MD 計算から得られた O^{2-} イオンの動きは何かの関係があるように思われるが、今後より詳細な MD 計算による各イオンの拡散機構の解明が必要であろう。一方、ガラスになると各イオンの動きは融体に比べてかなり減少してはいるが、 Li^+ イオンは時々ジャンプ拡散しており、このことが $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの高リチウム伝導性⁽²⁹⁾と対応しているかもしれない。

Figs. 15 と 16 に、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体およびガラスにおける各イオンの平均二乗変位の時間変化を示す。これらの図中には、各イオンの平均二乗変位の傾きを(8)式の Einstein の関係に適用して求めた拡散係数の値も示す。MD

Fig. 12 Z-Y plane of the trajectories of Li^+ , Si^{4+} and O^{2-} in $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K.

$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ Glass (605K)

Fig.13 X-Y and Z-Y planes of the trajectories of Li^+ , Si^{4+} and O^{2-} in $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at 605 K.

Fig.14 Schematic representation of self-diffusion mechanism of oxygen in molten alkaline earth silicate melts and/or fluorine in alkali fluobeyllates from ref.(39).

計算により求めた各イオンの自己拡散係数が妥当かどうかを検討するために、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系融体ならびにガラス中の各イオンの実測の自己拡散係数との比較が必要である。しかしながら、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系融体ならびにガラスのいずれの場合も、現在までに各イオンの自己拡散係数は報告されていない。そこで、まず最初に MD 計算から得られた $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体中の各イオンの自己拡散係数を評価するために、現在までに報告されている珪酸塩融体⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴⁵⁾とアルカリフルオロベリリウム酸塩⁽³⁵⁾⁻⁽³⁹⁾中の各イオンの自己拡散係数の値と比較してみた。この場合、融点(T_m)の違いを考慮して、 T_m で還元した温度スケール T/T_m で比較してみると Figs.17 と 18 のようになる。これらの図からわかるように、MD 計算から求めた自己拡散係数

Fig.15 Mean squared displacement vs. time plots for Li^+ , Si^{4+} and O^{2-} of simulated $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ melt at 2000 K.

は実測の自己拡散係数に比較的近い値となった。一方、ガラス状態での自己拡散係数の測定例は融体の測定例に比べて少なく、実測の自己拡散係数との比較がさらに困難になってくる。そこで、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの電気伝導度のデータ⁽²⁹⁾から 600 K 付近の Li^+ の自己拡散係数 D を推定してみると $\sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーとなり、MD 計算から求めた 605 K での D 値 $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ よりも小さい。今後、

Fig.16 Mean squared displacement vs. time plots for Li^+ , Si^{4+} and O^{2-} of simulated $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass at 605 K.

Fig.17 Comparison of self-diffusion coefficients of various cations in molten silicates⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴⁵⁾ and fluorobeyllates⁽³⁵⁾⁻⁽³⁹⁾ under the reduced temperature scale T/T_m .

$\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラス中の各イオンの自己拡散係数の測定が望まれる。

以上のように、比較的単純な MD 計算から $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの構造と物性を比較的良く再現できた。

Fig.18 Comparison of self-diffusion coefficients of various anions in molten silicates⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴⁵⁾ and fluorobeyllates⁽³⁵⁾⁻⁽³⁹⁾ under the reduced temperature scale T/T_m .

今後、さらにスーパーコンピュータを使用して計算時間やイオン数を増加することにより、より精度の良い構造と物性の予測ができるだろう。

IV. 結 言

$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの構造と物性を調べる目的で、イオンモデルに基づいた二体ポテンシャルを用いた分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算を実行し、以下に示す結果を得た。

(1) MD 計算から得られた $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体とガラスの二体相関関数は X 線構造解析から求めた動径分布関数 RDF 曲線⁽²⁷⁾と良く一致した。さらに、得られた配位数 $N_{\text{O/O}}$ は、融体およびガラスのいずれにおいても 3~4 の間の値を示し、融体およびガラスのいずれもが殆ど孤立した珪酸塩陰イオンからできていることを示した。

(2) MD 計算により求めた Si-O 対の振動スペクトル密度は実測のラマンスペクトル⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾とかなり良い一致を示し、今後珪酸塩融体とガラスの振動スペクトルが二体ポテンシャルを用いた MD 計算により予測できる可能性を示した。

(3) 物性の予測として、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 融体ならびにガラス中の各イオンの拡散係数を MD 計算により求め、現在までに実測されている自己拡散係数との比較を試みた。し

かしながら、重要な物性値であるにもかかわらず、現在までに実測された自己拡散係数の蓄積が極めて少なく、十分な比較・検討はできなかった。今後、珪酸塩融体ならびにガラス中の各イオンの自己拡散係数の測定が望まれる。

文 献

- (1) たとえば, L.V.Woodcock: *Advances in Molten Salt Chemistry* (J.Braunstein et al. eds.), Vol.3, Plenum, New York, (1975), Chap. 1; M.J.Sangster and M.Dixon: *Adv. Phys.*, **25** (1976), 247; 河村和孝, 岡田 勲: *化学の領域*, **31** (1977), 842; 日本金属学会誌, **16**(1977), 843.
- (2) L.V.Woodcock, C.A.Angell and P.Cheeseman: *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 1565.
- (3) W.R.Busing: *J. Chem. Phys.*, **57**(1972), 3008.
- (4) T.F.Soules: *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 4570.
- (5) T.F.Soules and R.F.Busbey: *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 969.
- (6) T.F.Soules and A.K.Varshneya: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**(1981), 145.
- (7) Y. Matsui and K. Kawamura: *Nature*, **285** (1980), 648.
- (8) Y. Matsui, K. Kawamura and Y. Syono: *Advance In Earth and Planetary Sciences*, Vol.12, High-Pressure Research in Geophysics (S.Akimoto and M.H.Manghnani eds.), Center for Academic Pub. Japan, Tokyo, (1982), 51.
- (9) 岡田 勲, 松井義人, 河村雄行: *日本化学会誌*, **1982**(6), 910.
- (10) 岡田 勲: *日本金属学会会報*, **23**(1984), 600.
- (11) 梅咲則正: 第 15 回ガラス部会若手セミナー, 光機能性材料への期待とガラスの構造解析テキスト, 窯業協会ガラス部会, 1983, p.12.
- (12) 岩本信也, 梅咲則正: *高温学会誌*, **10**, 132(1984).
- (13) M. Misawa, D. L. Price and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids*, **37**(1980), 85.
- (14) 岩本信也, 網脇恵章, 宮後誠一: *日本金属学会誌*, **43**(1979), 1138.
- (15) Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T. Hatori and A. Mitsuishi: *J. Non-Cryst. Solids*, **44**(1981), 369.
- (16) 岩本信也, 梅咲則正, 土肥健二: *日本金属学会誌*, **47**(1983), 382.
- (17) 岩本信也, 梅咲則正, 土肥健二: *窯業協会誌*, **92** (1984), 201.
- (18) P.H.Gaskell: *Phys. Chem. Glasses*, **8**(1967), 69.
- (19) P.H.Gaskell: *Trans. Faraday Soc.*, **62**(1966), 1493.
- (20) P.H.Gaskell: *Trans. Faraday Soc.*, **66**(1970), 82.
- (21) T. Furukawa, K.E. Fox and W.B. White: *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 3226.
- (22) A. Brawer: *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 3173.
- (23) R.J. Bell and P. Dean: *Nature*, **212**(1966), 1354.
- (24) R.J. Bell, N.F. Bird and P. Dean: *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, **1**(1968), 199.
- (25) R. Takagi and I. Okada: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **14**(1977), 42.
- (26) S.H. Garofalini: *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 3189.
- (27) 岩本信也, 梅咲則正, 辰巳砂晶弘, 南 努: 窯業協会, 昭和 58 年度年会講演予稿集, (1983), p.355.
- (28) M. Tatsumisago, T. Minami, N. Umesaki and N. Iwamoto: *Chem. Lett.*, (1986), 1371.
- (29) 町田信也, 辰巳砂晶弘, 南 努: 第 13 回固体イオニクス討論会演要旨集, (1986), p.23.
- (30) S.K. Mitra, M. Amini, D. Fincham and R.W. Hockney: *Phil. Mag. B*, **43**(1981), 365.
- (31) 早稲田嘉夫, 水渡英昭: *鉄と鋼*, **62**(1976), 1493.
- (32) Y. Waseda: *Prog. Mater. Sci.*, **26**(1981), 81.
- (33) M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**(1981), C96.
- (34) H. Völlenke, A. Wittman and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.*, **99**(1968), 1360.
- (35) 古川和男, 大野英雄: *日本金属学会誌*, **41**(1977), 450; *Trans. JIM*, **19**(1977), 450.
- (36) 大野英雄, 網脇恵章, 梅咲則正, 古川和男, 岩本信也: *日本金属学会誌*, **41**(1977), 391.
- (37) H. Ohno, K. Furukawa, Y. Tsunawaki, N. Umesaki and N. Iwamoto: *J. Chem. Research (M)*, 2048(1978).
- (38) N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, N. Umesaki, H. Ohno and K. Furukawa: *J. Chem. Faraday Trans. II*, **75**(1979), 1277.
- (39) 梅咲則正: 大阪大学博士論文, (1981), p.70~136.
- (40) Y. Gupta and T.B. King: *Trans. AIME*, **239** (1967), 1701.
- (41) 斎藤恒三, 丸谷和夫: *日本金属学会誌*, **21**(1957), 728.
- (42) H. Towers and J. Chipman: *Trans. AIME*, **209** (1957), 769.
- (43) Y. Shiraishi, H. Nagahara and H. Ohta: 学振冶金物質の高温物性, 第 140 委員会第 14 回研究会資料, 昭和 55 年 6 月.
- (44) T. Saito, Y. Shiraishi, N. Nishiyama, K. Sorimachi and Y. Sawada: *Proc. 4th Japan-USSR Joint Symp. Phys. Chem. Metall. Processes*, (1973), 53.
- (45) P.J. Koros and T.B. King: *Trans. AIME*, **224** (1962), 299.