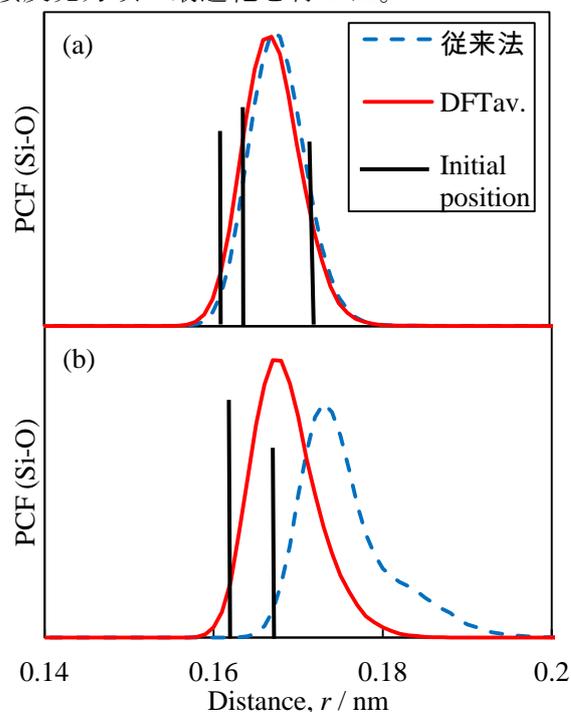


$x \text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ 結晶に適用する原子間相互作用の考察○山本 優也¹、澤口 直哉¹、佐々木 眞¹¹室蘭工業大学大学院 工学研究科 (〒050-0071 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

【緒言】当グループは、分子動力学(MD)法を用いてアルカリケイ酸塩中のイオンの動的挙動を研究してきた。原子間相互作用モデルにおける Coulomb 相互作用は、イオンの動的挙動や物性に大きく影響を与える要素である。当グループは Si と O には組成に対応して可変な電荷を考え、アルカリ金属・アルカリ土類金属の電荷は便宜的に形式電荷に固定して、Coulomb 相互作用へ適用してきた(従来法)。しかし実際のアルカリ金属・アルカリ土類金属が帯びている電荷は一定とは限らない。そこで本研究では従来法に代わる電荷として、リチウムケイ酸塩結晶の密度汎関数理論(DFT)計算から得られた電荷を考慮する方法を検討した。リチウムケイ酸塩結晶を対象に DFT 計算から得られた電荷を定式化し、MD 法へ適用した場合の結晶構造への影響を検討した。

【実験方法】組成式 $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$, $x = 0, 0.33, 0.50, 0.60, 0.80, 1.00$ で表される結晶を対象とした。MD 計算条件は Coulomb 力項と近接反発力項のみからなる原子間相互作用モデルを使用し、ソフトウェアは MXDORTO¹⁾を用いた。DFT 計算はノルム保存型擬ポテンシャル²⁾を使用し、cutoff 値を 1500 eV とし構造最適化を行った。ソフトウェアは CASTEP³⁾を用いた。DFT 計算より電荷を Mulliken population analysis⁴⁾で求め MD 法へ適用できるか検証した。DFT 計算で得られる電荷は同じ元素でもサイト毎に値が異なる。一方でイオンの拡散などを古典 MD によるシミュレーションで扱うことを目的としているため、同一元素の原子には同じ電荷を付与する必要がある。そこでプリミティブセル中の各元素の数で平均した値を用いることにした(DFTav. 法)。例えば、 $x = 0.50$ の結晶では、Li: +0.93 (4 個 / プリミティブセル), Si: +1.94 (2 個 / プリミティブセル), O: -1.27 (6 個 / プリミティブセル)となる。この DFTav. 法と、Li の電荷を形式電荷とする従来法を適用した MD 計算を行い、結晶構造の再現性を評価した。またこの際、各組成、各手法毎に近接反発力項の最適化を行った。

【結果・考察】従来法と DFTav. 法で定めた電荷を MD 法へ適用した際の Si-O の 2 体相関関数(PCF)を Fig. 1 に示す。(a) $x = 0.60$ では両者による PCF は一致した。また、 $x = 0.33, 0.50$ の PCF も一致した。従来法と DFTav. 法の電荷は $x = 0 \sim 0.60$ では有意な差は示さず、この組成範囲では従来法、DFTav. 法どちらも結晶構造の再現性は良かった。一方、 $x = 0.80$ のとき従来法では結晶構造の再現性が悪かった。その原因の一つとして、Fig. 1 (b) $x = 0.80$ の PCF が長距離側へシフトしていることが挙げられる。つまり、従来法では Si-O 距離が適切ではないため、結晶構造の再現性が悪くなったと考えられる。以上より、DFTav. 法により Si-O 距離を含めた結晶構造の再現性の向上ができたといえる。また、DFTav. 法は電荷を決定するための一つの指標として期待でき、パラメーター検討の簡略化が期待できると考えられる。

Fig.1. PCFs of Si-O (a) $x = 0.60$ and (b) $x = 0.80$.

【参考文献】

- 1) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29, (1992).
- 2) Hamann, D. R. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494-1497 (1979).
- 3) Clark, S. J. *et al.*, First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallographie*, **220**, 567-570 (2005).
- 4) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833, (1955).