

$x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラスに適用する原子間相互作用の考察

○山本 優也¹、澤口 直哉¹、佐々木 眞¹

¹室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

【緒言】ガラスの構造は未だ不明な点があり、実験的手法のほかに分子シミュレーションを用いた構造解析が行われている。成分元素が同じガラスでも成分の混合比が変わると、ガラスの構造も変化することが知られている。一般的に、古典的分子動力学(Molecular dynamics, MD) 計算では成分元素が同じガラスには成分の混合比に関わらず、同じ原子間相互作用を元素対毎に定めている【1】。我々がアルカリケイ酸塩ガラス等を対象に行ってきた MD 計算も同様であった。しかし、アルカリ酸化物/ケイ酸塩混合比の広い範囲に対応したガラス構造の変化を、十分に再現するには至っていない。そこで本研究では成分混合比に応じた原子間相互作用を適用し、MD 計算で得られたガラス構造に改善がみられるか検証した。

【計算方法】 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラス($0 \leq x \leq 1$)を対象とした。MD 計算は MXDORTO【2】で行い、Coulomb 力項、近接反発力項、van der Waals 力項、共有結合力項からなる原子間相互作用関数【3】を用いた。Coulomb 力項に用いる電荷はアルカリケイ酸塩結晶の密度汎関数理論計算の結果を用いて x を変数とする式として定義し、各元素に適用した。また、Si-O 二原子分子モデル(charge:+2)の分子軌道計算からポテンシャルエネルギー面を求め、Coulomb 力項を含めた原子間相互作用関数をフィッティングさせることで成分混合比に応じた原子間相互作用を得た。以上より設定した原子間相互作用関数(model1)と我々が従来使用してきた原子間相互作用関数(model2)を NPT アンサンブルによる常圧下の 300 K/1500 K のガラス/融体へそれぞれ適用し、得られた構造について検討した。

【結果・考察】Fig. 1 に 300 K, $x=0.50$ におけるガラス構造のスナップショットを示す。Fig. 1 (b) より model2 は Zachariasen の規則【4】に矛盾する SiO_4 四面体の稜共有構造が表れた。 $x > 0.5$ のガラスにおいても稜共有構造が出現した。一方、(a) の model1 では $0 \leq x \leq 1$ で稜共有構造が表れず、ガラス構造の再現性が向上したことを示している。1500 K の SiO_2 と Na_2O の混合エンタルピー(ΔH_{mix})を求めると、Fig. 2 に示すように model1 は実験値【5】とほぼ一致したが、model2 は一致しなかった。これは、model1 の適用で融体の再現性も良くなることを示唆している。以上より、新たに提案した原子間相互作用の優位性が示された。

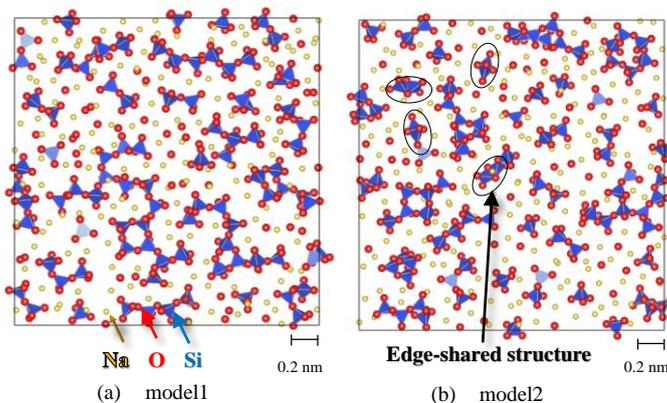


Fig.1. Snap shot of $x = 0.50$ glass at 300 K by using (a) model1 and (b) model2 (Sliced 0.4 nm thickness of MD cell).

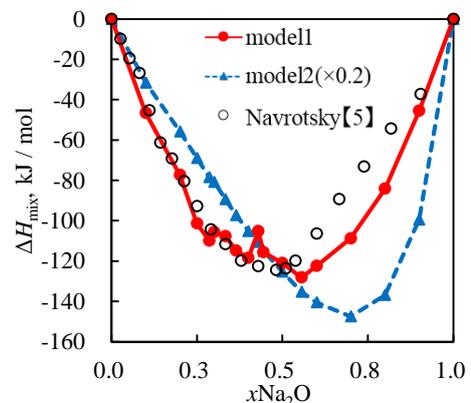


Fig. 2. Mixing enthalpy of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ melts at 1500 K.

- 【参考文献】【1】 J. Du et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **349**, 66, (2004). 【2】 K. Kawamura, MXDORTO, *JCPE*, #29.
 【3】 H. Sakuma et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4100, (2009). 【4】 W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841, (1932).
 【5】 A. Navrotsky et al., Structure, dynamics and properties of silicate melts, vol. 32, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 121, (1995).