

古典分子動力学法による無機物質の理解支援とその発展性

○ 澤口 直哉

室蘭工業大学 もの創造系領域（〒050-8585 室蘭市水元町 27-1）

室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター（同上）

[緒言] 無機物質には、酸化され易い元素が地上で酸化物になったものも含まれる。古来より用いられてきた材料や、安価に入手可能な原料に酸化物が多い所以である。我々は酸化物結晶や酸化物ガラス・融体を主な対象とし、その構造や物性の理解に古典分子動力学(MD)法の適用を試みてきた。これまでの取り組みを紹介してその有用性と問題点を検討し、今後の発展性についての議論を試みたい。

[これまでの取り組み] 酸化物の結晶構造は XRD 測定などにより判明するが、固溶体の場合、結晶中の元素分布については十分な情報が常に得られるとは限らない。イットリア安定化ジルコニア($\text{YO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$, YSZ)は酸化物イオン(O^{2-})伝導体であり、原子レベルからのイオン伝導の理解に MD 法を用いた多くの研究例が報告されている[1-4]。我々も YSZ 結晶中の O^{2-} イオンの挙動解析と拡散係数、拡散の活性化エネルギーなどを求め、議論を進めてきた[5,6]。特に YSZ の多結晶焼結体における Y^{3+} イオンの粒界偏析が O^{2-} イオンの拡散に及ぼす影響に興味を持ち、検討を行った。しかし、 O^{2-} イオンの拡散係数は $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ のオーダーであるが、陽イオンである Zr^{4+} や Y^{3+} イオンの拡散係数はこれよりも 4 桁以上小さく、未偏析状態から MD 計算で陽イオンの偏析を再現することは容易ではないことが伺える。我々は陽イオンのサイト交換モンテカルロ法により偏析状態を得て、その元素分布を用いた MD 計算により偏析と O^{2-} イオンの拡散係数の関係を議論した。この事例は粒界のモデル化に必要な原子数と拡散係数の導出に足るステップ数を考慮すると、経験的な原子間相互作用関数を利用した古典 MD 法を用いるのが妥当な例だと考えている。もし、この研究のきっかけであるジルコニアセラミックスの超塑性を原子レベルの機構から解明しようとするならば、さらに大規模な計算が必要であり、やはり古典 MD 法が適当な手法であろう。ただし、ジルコニアセラミックスだけでも多様な元素の組み合わせが存在する。もしそれらを網羅しようとするならば、原子間相互作用を逐一模索しては大変である。原子間相互作用を系統的に用意できる指針が欲しいが、現在そのような仕組みは存在しないと思われる。

我々は酸化物ガラス・融体の構造解析とガラス中のイオン伝導に興味をもっている。一般にガラスの組成はガラス化範囲内であれば連続的に変えられる。塩基性酸化物-酸性酸化物混合系ガラスの場合、ガラスの性質は混合比に応じて劇的に変化する。酸化物ガラスの不規則網目構造は酸性酸化物に由来する Si-O や B-O 結合で形成され、これらは共有結合とイオン結合の中間的性質の結合と捉えているが、 Na_2O 等の塩基性酸化物の混合により、系全体のイオン性は高まるように変化すると考えられる。すなわち組成に依存して化学結合の性質が変化すると考えられ、原子間相互作用の定式化は難しく、非経験的な量子 MD 法に頼るべき対象と言えそうである。しかし、一方で酸化物ガラスの構造の不規則性を再現するには少なくとも数千、できればより多くの原子を MD セルに配置し、構造緩和に必要な数万以上の MD ステップを経る必要がある。この制約があるので、我々は古典 MD 法で酸化物ガラスのシミュレーションを行っているが、満足のいく原子間相互作用関数を得るには至っていない。これまで 3 体間相互作用関数を加える[7]などの様々な試行錯誤を続けてきた。近年は経験的要素を軽減するため

に、原子間相互作用関数の係数の決定に量子化学計算を援用する手法の構築も進めている[8-10]。

[今後の展望] 他にも phonon-glass electron-crystal と称される物質の熱振動解析も進めているが、これを含め、取り組んでいる課題は全て原子数と計算対象時間を大きく取らざるを得ない課題である。無機物質については他にも同様の課題が山積していると考えられ、将来これらを扱うためには古典 MD 法の改良を継続していく必要があるだろうと考えている。一方で、非専門家でも有意義なシミュレーションを実施できる状況を構築・提供し、材料開発の現場へ貢献しようとするならば、古典 MD 法へ適用する原子間相互作用をたとえば半自動で準備できる仕組みが欲しい。恐らく積み上げた研究成果をデータベース化するだけでは不足で、やはり量子化学計算から得られる系統的な情報を活かす必要に迫られるのではないか。有機物質については既に進んでいるこの点が、無機物質のシミュレーションではこれからの課題ではないか。我々もこの状況の改善に貢献するべく、微力ながら努力を続けようと思う。

[参考文献]

1. V. Butler, et al., *Solid State Ionics*, **5** (1981) 539.
2. A. Dwiwedi, A.N. Cormack, *Philos. Mag. A*, **61** (1990) 1.
3. F. Shimojo, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61** (1992) 2848.
4. F. Shimojo, H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61** (1992) 4106.
5. H. Ogawa, et al., *Mater. Res. Soc. Jpn.*, **20** (1996) 807.
6. N. Sawaguchi, H. Ogawa, *Solid State Ionics*, **128** (2000) 183.
7. N. Sawaguchi, et al., *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14** (2015) 139.
8. 山本 他, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13** (2014) 173.
9. 山本 他, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14** (2015) 63.
10. 山本 他, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14** (2015) 181.