

# コンピュータシミュレーションによる 永久高密度化ガラスの構造計算

熊本大学 学生支援部<sup>1</sup>, 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所<sup>2</sup>, 熊本大学 大学院先端科学研究部<sup>3</sup>

高良 明英<sup>1</sup>, 若林 大佑<sup>2</sup>, 下條 冬樹<sup>3</sup>

## Study on the Structure of Permanently Densified Glasses based on *ab initio* Molecular Dynamics Simulations

Akihide Koura<sup>1</sup>, Daisuke Wakabayashi<sup>2</sup>, and Fuyuki Shimojo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Kumamoto University

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

### 1. はじめに

2007年に本誌の「ガラスとコンピュータシミュレーション」という特集で近年の理論計算を用いたガラス研究についてまとめられている[1]。これによると、実験に合うようなモデルに基づいた経験的ポテンシャルを原子間の相互作用に用いた分子動力学(MD)法では、今から21年前は原子数1000個・数万ステップの計算だったものが、12年前のこの記事の段階では1万原子・100万ステップの計算へと進歩している。最近では1000万原子・1000万ステップのオーダーの計算も実用的な計算速度で可能であるが、調べたいガラスの性質をよく再現するポテンシャル関数が存在するか、あるいは容易に準備できるかという問題が存在する。

そこで、構造不規則系物質の理論研究に極めて有力なのが、経験的ポテンシャルを必要としない第一原理分子動力学法(*ab initio* molecular dynamics, AIMD,あるいはFirst principles molecular dynamics, FPMD)である。最近ではオープンソース、フリーのプログラムもあり、導入コストは下がっているといえるだろう。本稿ではAIMDを用いたガラスの静的構造に関する計算事例を紹介し、現状と展望について述べる。

### 2. 古典と第一原理とによる分子動力学法

ここで簡単にMD法の紹介をしておく。MD法では、原子1つ1つの位置と速度を、フェムト秒のオーダーの微小な時間 $\Delta t$ 秒だけ進め、新たな位置と速度を得る。これを繰り返して時間発展させることで、結晶、液体やガラスなどマクロな相の状態を再現することができる。この際に必要な相互作用を決定する方法が2種類存在する。一方は先に述べた経験的ポテンシャルを用いる方法で、もう一方は量子力学に基づいて電子状態から原子間に働く力を求める手法で

〒860-8555

熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1

TEL 096-342-2741

FAX 096-342-2751

E-mail: koura@kumamoto-u.ac.jp

ある。経験的なパラメータを用いない第一原理的であるという意味で AIMD と呼ぶ。AIMD の視点から見ると、経験的ポテンシャルによる MD を古典 MD と呼ぶ場合もある。

AIMD では電子状態を計算することから、原理的には極めて正確な結果を与えることが出来るが、計算コストが非常に高くなるほか、量子論的な多体問題が現れるため、実用的に計算を行うためにはいくつかの近似や仮定を用いる。採用している近似によって、実験と若干の差異が現れる場合があるが、この差違にはある程度近似に対応した傾向があるため、よく熟知しておくことが必要である。また、古典 MD に比べると非常に小さい系しか取り扱うことができず、実用的なものとしては数百個程度の系だろう。いずれにせよ、そうした多少の留意点はあるものの、古典 MD 法とは異なり、既存の結果に合わせるような仮定を用いないため、今回紹介するような高温や高圧下を経るといふ、実験が困難な環境の予測性に非常に優れている。

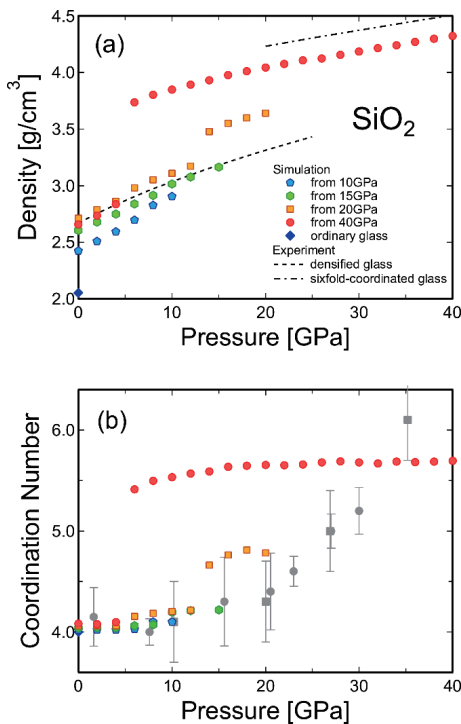


図1 減圧過程におけるシリカガラスの密度と Si 原子の平均配位数の圧力依存性 [2]。

### 3. ガラスの永久高密度化現象

AIMD によるガラスの計算の例として、ガラスの永久高密度化現象についての研究を紹介する [2]。ガラスに対して、ある高温・高圧の環境条件下に置いたあとで常温まで冷却し、その後常圧まで徐々に減圧したときに、加圧前の元の密度よりも高密度のガラスが回収されることがある。これを永久高密度化という。永久高密度化を起こす物質の例としては、SiO<sub>2</sub> ガラス (シリカガラス) があげられる [2, 3]。圧力に応じて構造変化が生じるこのシリカガラスは、永久高密度化によって同じ常圧下でも通常のガラスに比べ 20 % も密度が高いものが回収される。しかしながら、回折実験等を行うと、通常のシリカガラスと同様に SiO<sub>4</sub> 四面体から構成されていることがわかり、ネットワーク構造が再編されることで高密度化が生じていると考えられているが、その詳細は明らかではなかった。実は高圧物性分野では、様々なガラスにおいて永

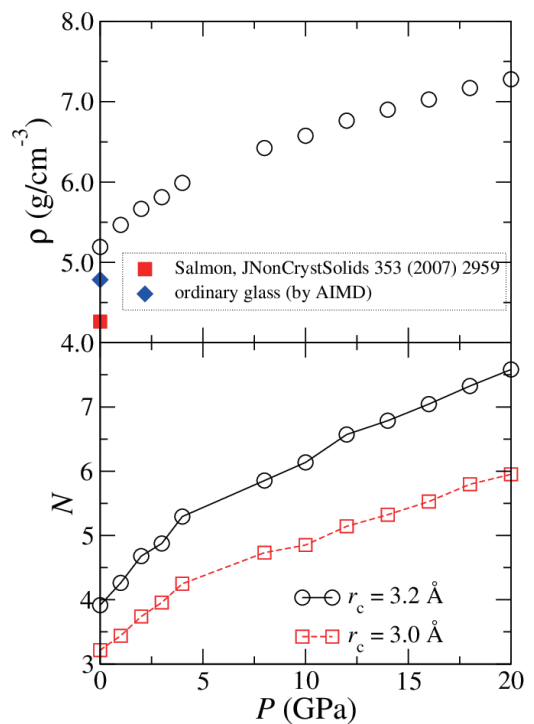


図2 減圧過程における GeSe<sub>2</sub> ガラスの密度  $\rho$  と平均配位数  $N$  の圧力依存性。

久高密度化現象が報告されているが、その原因が適切に示されたケースはあまり多くない。先に述べたように、20%もの高密度化が生じているシリカガラスでも基本構造は通常のガラスとほぼ同じであり、差違の詳細を調べるのが難しい。もし他の物質の高密度化の度合いがシリカガラスより低ければ、なおさら実証は困難であろう。

本稿では永久高密度化が起こるか否かの議論が行われている  $\text{GeSe}_2$  ガラス [46] について、AIMD を用いて調べた結果を、シリカガラスの結果 [2] と比較して紹介する。両者はいずれも共有結合性の  $\text{AX}_2$  組成である物質で、X が 16 族元素であり、基本ユニットとして A 原子が中心に存在する  $\text{AX}_4$  四面体ユニットで構成されている共通点がある。シリカガラスは 20% の高密度化が起こるが、 $\text{GeSe}_2$  ガラスは 10% にも満たない程度 [45] か、あるいはそうした兆候はない [6] とすら報告されている。

検証のために用いた系は、Si 原子 48 個、O96 個からなる全 144 個のシリカガラスと、Ge 原子

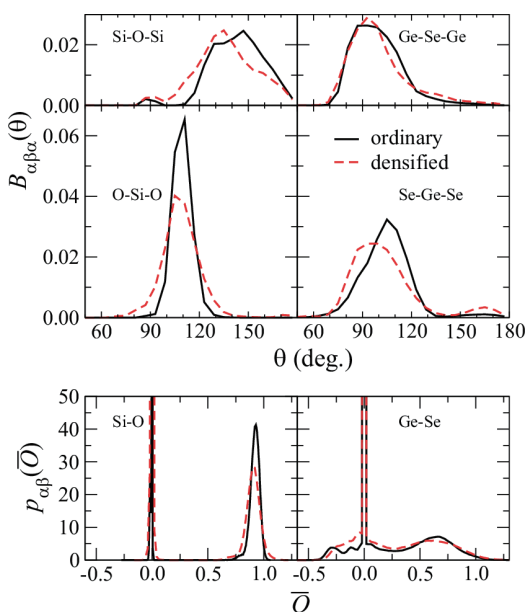


図 3. 3 体原子間の角度分布  $B_{\alpha\beta\alpha}(\theta)$  と Bond overlap population の分布  $p_{\alpha\beta}(\bar{O})$  [2]。黒線の“ordinary”は加圧前の元のガラスを、赤い破線は高密度化ガラスのものを表している。

40 個、Se 原子 80 個からなる全 120 個の  $\text{GeSe}_2$  ガラスである。両者とも高温高压の液体状態で十分に緩和させ、300 K まで徐冷し、常圧まで減圧した。減圧過程のシリカガラス [2] と  $\text{GeSe}_2$  ガラスの密度と配位数の変化を、それぞれ図 1 と図 2 に示した。シリカガラスでは減圧を始める前の最大圧力が 10, 15, 20, 40 GPa だが、このうち 15 GPa 以上から減圧を始めたものは、途中の変化過程は多少異なるものの、常圧では実験と同じ 20% 高い密度になった。一方  $\text{GeSe}_2$  ガラスでは 20 GPa から減圧を始めると、通常ガラスより 10% 高密度化したガラスを得た。配位数の変化を見ると、シリカガラスでは 15 GPa 以上では階段状に変化し、低圧ではほとんど 4 配位に戻っている。 $\text{GeSe}_2$  ガラスでは 4 GPa 付近を境に傾きが異なるものの、連続的な変化である。

次に高密度化機構を調べるため、共有結合性の変化を Mulliken population analysis という手法で調べた。この方法を用いることで原子  $\alpha$ - $\beta$  間の共有結合の強さを示す指標である Bond overlap population (BOP)  $\bar{O}$  とその分布  $p_{\alpha\beta}(\bar{O})$  ( $\bar{O}$ ) を数値的に評価することができる。図 3 (下段) に Si-O 原子間と Ge-Se 原子間について、通常のガラスと高密度化ガラス中の BOP をそれぞれ黒実線と赤破線で示した。 $\bar{O}$  の正の領域が共有結合、負の領域が反結合を意味する。通常の  $\text{SiO}_2$  ガラスに比べ、高密度化ガラスでは、 $\bar{O} \sim 0.7$  付近のピークを形成する分布の裾がわずかに広がり、ピーク位置は  $\bar{O}$  が小さくなる方へシフトしている。これは明らかに強い共有結合が減少していることを示す。このことは、図 3 (中段) に示した  $\text{SiO}_4$  四面体の O と Si がなす O-Si-O 角度の分布がどちらのガラスでも正四面体の場合の角度にピークを持つが、高密度化ガラスでは分布幅が広がり、歪んだ四面体が現れていることとよく対応している。また、四面体同士の結合角に対応する Si-O-Si 角度の分布幅も高密度化ガラスのほうが狭い角度側へ広がり多様化している。一方  $\text{GeSe}_2$  ガラスでは、強

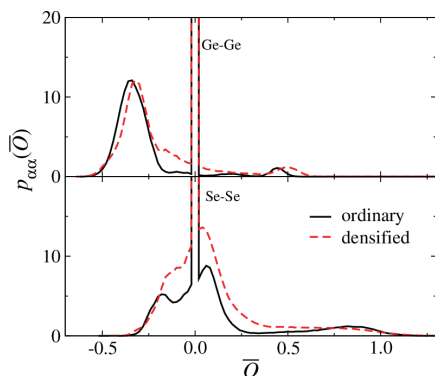


図4 GeSe<sub>2</sub> ガラス中の同種原子間のBOPの分布  $p_{\alpha}(\bar{O})$

い共有結合の分布自体がシリカガラスより少なく、また、広範囲の  $\bar{O}$  にわたっている。シリカガラスに比べると、元々多様な結合性であるとも言える。同種粒子間のBOPに注目すると、シリカガラスには全く結合が現れないが、GeSe<sub>2</sub> ガラスではGe-Ge間とSe-Se間のどちらにも反結合と、数は多くないが共有性の結合が生じる(図4)。特にGe-Ge結合についてはwrong bondと呼ばれてきたが、BOPを用いて結合の性質を確認することが出来た。また、高密度化によって異種間、同種間ともが大きな強い結合が減少し、弱い結合が増加する傾向にあることがわかる。

シリカガラスで顕著だった、高密度化による多様な結合の現れは、中距離構造であるリング構造にも影響がある。シリカガラスのリングは、

その結合性から必ず-Si-O-Si-O-の順に繰り返す。この  $m$  個のペアのSi-O原子からなる  $m$  (-Si-O) リングのことを  $m$  員環と呼ぶ。このリングの分布を図5に示した。一方、GeSe<sub>2</sub> ガラスでは同種粒子間に結合があるため同じ数え方ができず、ここでは粒子数  $n$  個からなるので、リングサイズ  $n$  と呼ぶ。この分布は図6に示した。どちらも青線が通常のガラス、赤線が高密度化したガラスのリングサイズの分布である。通常のシリカガラスでは、6員環のリングが主たる構造となっているが、高密度化ガラスでは6員環は減少し、4員環と5員環のような小さなリングが増加する。5員環と6員環が系の中でどのくらい存在しているかを示すスナップショットを図5の右側に示した。赤色と青色で着色している球がそれぞれ5員環と6員環を表している。図5(a)の通常ガラスに比べると、図5(b)の高密度化ガラスでは明らかに5員環が増加していることがわかる。このリングの変化と四面体構造の歪みはネットワーク構造の再編と言えらる。一方GeSe<sub>2</sub> ガラスでは、同種結合のために単純な分布にはなっていないが、リングサイズ4~8程度の小さなリングのほか、大きなリングまで多様に存在していることがわかる。高密度化すると、シリカガラスと同様に小さなサイズのリングが増加している。こうして、AIMDによって結合性の変化により

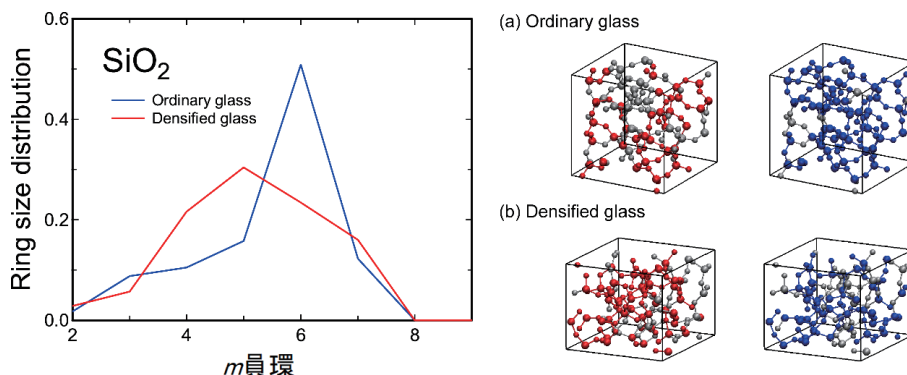


図5 SiO<sub>2</sub> ガラスのリング分布 [2]。右側の図は、(a) 通常のガラスと (b) 高密度化ガラス中のリングを可視化した一例である。5員環と6員環を形成している原子をそれぞれ赤と青の球で示している。

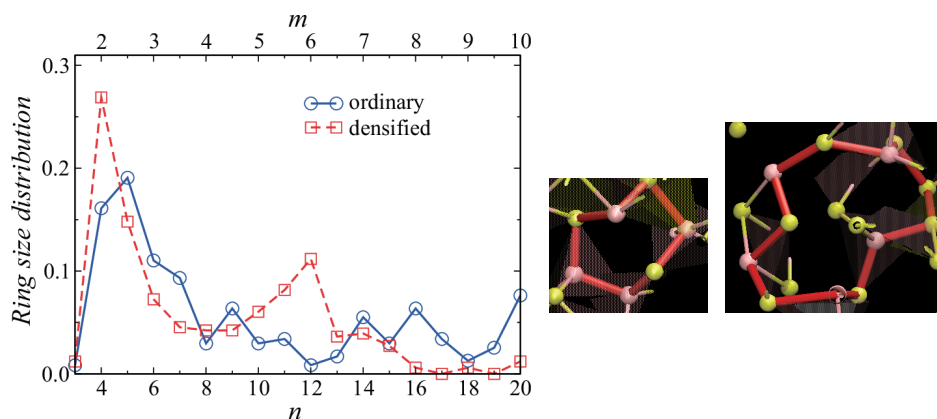


図6 GeSe<sub>2</sub> ガラス中のリング分布およびリングサイズ7と12のスナップショット。青線が通常のガラス、赤破線が高密度化ガラスに対応している。ピンクがGe原子、黄色がSe原子を表す。

四面体やリング構造が変化し、ネットワーク構造が再編されてシリカガラスの永久高密度化が生じることがわかった。また、GeSe<sub>2</sub> ガラスにおいても10%の高密度化が生じ、理論上は高密度化しうるということがわかった。しかし通常のガラスとの差違はシリカガラスより小さいため、実験では回収されにくいかもしれない。

## おわりに

ここまでAIMDを用いたガラスの研究について紹介してきた。経験的ポテンシャルを用いた場合に比べると系の規模は劣るため、中～長距離の構造に一見不十分な点があるように見えるが、百数十個の原子数でも電子状態やそれに基づく結合性を丁寧に取り扱えば、系の大きさは問題にならないほどに十分精度良く調べることが出来ることを示した。表面界面や不純物のある系、多元系では慎重に検討する必要があるが、どの系においても「注目している原子周りで何が起きているか？」という機構に着目すれば、AIMDは未解明の基礎研究や新たなガラス材料開発の大きな助けとなるだろう。

## 謝辞

本研究はJSPS 科研費 Grant Number 16K05478, JST CREST Grant Number JPMJCR1861 および JPMJCR18I2 の支援により行われた。また計算には、東京大学物性研究所の共同利用スーパーコンピュータおよび九州大学情報基盤研究開発センターのスーパーコンピュータシステム ITO を利用した。

## 参考文献

- [1] 河村雄行, NEW GLASS Vol. 22, 3-12 (2007).
- [2] E. Ryuo, D. Wakabayashi, A. Koura, and F. Shimojo, Phys. Rev. B **96**, 054206 (2017).
- [3] D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, and T. Taniguchi, Phys. Rev. B **84**, 144103 (2011).
- [4] M. Durandurdu, and D. A. Drabold, Phys. Rev. B **65**, 104208 (2002).
- [5] Q. Mei, P. V. Teredesai, C. J. Benmore, S. Sampath, J. L. Yarger, E. Bychkov, J. Neufeind, K. Lienenweber, Phys. Chem. Glasses **46**, 483 (2005).
- [6] L. Properzi, A. Di Cicco, L. Nataf, F. Baudelet, and T. Irifune, Sci. Rep. **5**, 10188 (2015).