博士論文

結合原子価および密度汎関数理論の 応用によるガラスの構造モデリング手法 と局所構造評価手法の開発

2024年3月

長尾 正昭

岡山大学大学院 環境生命科学研究科

第1章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 鉛ホウ酸塩系ガラス
- 1.3 BPI ガラス固化技術
- 1.4 スズリン酸塩系ガラス

1.5 計算手法および理論

- 1.5.1 逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) 法
- 1.5.2 Bond valence sum (BVS)
- 1.5.3 密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)
- 1.5.4 分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法
- 1.6 本研究の目的
- 1.7 本論文の構成
- 1.8 参考文献
- 第2章 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価

27

1

- 2.1 緒言
- 2.2 計算実験方法
 - 2.2.1 関連結晶における BVS の調査
 - 2.2.2 RMC 計算
- 2.3 結果および考察
 - 2.3.1 Pb, B 含有結晶における BVS 評価
 - 2.3.2 鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価
 - 2.3.3 Zn 含有結晶における BVS 評価
 - 2.3.4 鉛亜鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価
 - 2.3.5 I含有結晶における BVS 評価

2.3.6 BPI ガラスにおける RMC 構造モデルの構築と局所構造評価

- 2.4 まとめ
- 2.5 参考文献

第3章 逆モンテカルロ法を用いたスズリン酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価

67

- 3.1 緒言
- 3.2 計算実験方法
 3.2.1 スズリン酸塩系結晶における BVS の調査
 3.2.2 RMC 計算
- 3.3 結果および考察
 3.3.1 スズリン酸塩系結晶における BVS 評価
 3.3.2 スズリン酸塩系 RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価
- 3.4 まとめ
- 3.5 参考文献
- 第4章 密度汎関数理論を用いたクラスター計算による 化学結合状態評価
- 87

- 4.1 緒言
- 4.2 計算実験方法
 - 4.2.1 交換相関関数および基底関数の選定
 - 4.2.2 鉛ホウ酸塩系結晶および RMC ガラスモデルを用いた DFT 計算
- 4.3 結果および考察

4.3.1 クラスターの対称伸縮構造に対する DFT 計算とエネルギー評価4.3.2 鉛ホウ酸塩系クラスター構造における化学結合状態評価

- 4.4 まとめ
- 4.5 参考文献
- 第5章 密度汎関数理論計算および古典力場計算を利用した 原子間ポテンシャルの最適化 105
 - 5.1 緒言
 - 5.2 計算実験方法
 - 5.2.1 DFT 計算および FF 計算に基づく原子間ポテンシャルの最適化
 - 5.2.2 結晶を初期原子配置とした MD 計算
 - 5.2.3 RMC ガラスモデルを初期原子配置とした MD 計算
 - 5.3 結果および考察

- 5.3.1 酸化鉛結晶における原子間ポテンシャルの最適化と MD 計算
- 5.3.2 Pb₂B₂O₅結晶における原子間ポテンシャルの最適化と MD 計算
- 5.3.3 鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを用いた MD 計算
- 5.4 まとめ
- 5.5 参考文献

第6章	総括	137
各章の多	後表論文リスト	140
謝辞		143
付録		145

第1章 序論

1.1 はじめに

ガラスは約 5000 年前にメソポタミア地方で誕生したと考えられており、現代 まで用いられ続けている材料の一つである[1]。当初は、陶器や装飾品として用 いられてきたが、時代が進むにつれてステンドガラスや板ガラスなど大型のガ ラスが製造されるようになり、近年では建築および自動車における窓ガラスの 製造がガラス産業におけるメイン事業の一つとなっている。また、近年の情報化 社会を構築する上で必須な「光ファイバー」や、今や一人一台所有していると言 っても過言ではない「パソコン,スマートフォン」においてもガラス製品が使用 されており、我々の生活においてガラスは不可欠な材料であることは想像に難 くない。このようにガラス材料が様々な用途で利用される理由は、ガラスが持つ 優れた物性と関係している[1,2]。主要な物性は以下が挙げられる。

- 透明性および光透過性:透明で光を透すため視認性が高く、窓や容器、 ディスプレイ等への用途に適している。
- ② 化学的耐久性: ガラスは空気中で錆びることはなく、また熱的耐久性も高いことから食器や瓶などに用いられている。
- ③ 加工性: ガラスは溶融後の融液状態から温度が下がるにつれて粘度が連続 的に増加する。これを利用し、温度を制御しながら整形することで様々な 加工を施すことができる。
- ④ 組成自由度: ガラスの原子配列は、結晶のような長距離に渡る周期性を有 さないため、組成を変化させてもガラスを得ることができる。

以上のように、ガラスは時代に応じた要求に対して、多くの資源を投入するこ とでガラスの開発を進め、性能や形態を変化させることで我々の生活での応用 範囲を拡張してきた。一方で、ガラスに求められる物性は年々高度化している。 また、近年では気候変動などの環境問題に対する危機感、および国連が定めた

「持続可能な開発目標 (SDGs)」などを契機に、地球上の資源を有効に活用し循 環させる「資源循環技術」が重要視されている。2006 年におけるガラスの国内 出荷額が国内の全産業における 0.6%程度であるのに対して、ガラス製造時のエ ネルギー使用率が 1%とエネルギーを多く消費している産業のため[3]、ガラスの 開発においても、従来のような試行錯誤的な組成探索を行うのではなく、ガラス の構造に基づいた組成選択や組成設計、材料評価技術の確立が求められている。

ガラスの構造を理解する上で、コンピュータシミュレーションによるガラス の構造モデル(3次元原子配列)の構築は重要な研究手法の一つである。逆モン テカルロ (RMC: reverse Monte Carlo) 法[4, 5] や分子動力学 (MD: Molecular dynamics) 法[6]などの計算手法が主に用いられており、X 線や中性子線による回 折実験および各種実験より得られる構造情報と照らし合わせることでガラスの 構造モデルを視覚的に再現することが可能である。一方で、構築したガラスモデ ルが現実のガラス構造を忠実に再現できているのかという点に関しては、「ガラ スモデルを構築する際に用いるデータ(ガラスの構造情報,高精度な力場)の不 足」および「計算コスト増加を考慮したモデルの粒子数設定」などが挙げられ、 未だ課題が残るところである。また、実験によって得られるガラスの構造情報は ガラスの平均構造を反映している場合が多い。したがって、仮に実験事実を十分 に再現する構造モデルが得られたとしても、得られたガラスモデルの原子配置 を基に局所的な構造を解析してみると、平均的な構造から大きく外れた構造が モデル内に存在する場合がある。このように、ガラスの構造モデルを構築する手 法自体はいくつか確立されたものが存在するが、構築したモデルの信頼性に関 しては、様々な評価手法を新たに開発していく必要がある。

量子化学計算は、量子力学におけるシュレディンガー方程式に基づいて物質 の電子状態を解析し、その結果をもとに物質の挙動や性質を予測する手法であ る。近年では、計算機や計算手法の飛躍的な進歩とともに、従来では困難であっ た理論計算および大規模計算が身近に可能となっている。特に、第一原理計算の 一つである密度汎関数理論[7](DFT: Density functional theory)は計算コストが比 較的低く、且つ計算精度が高いため、現在最も汎用的に利用されている手法であ ることが知られている。また、Carおよび Parrinello らが提唱した手法[8]を基に した、第一原理分子動力学(AIMD: ab initio molecular dynamics)法では、原子間 に働く力を第一原理計算の結果より計算し MD 計算を行う手法であり、本手法 を用いることで得られた原子配置が実験事実をよく再現する報告[9]などから近 年注目されている。一方で、計算コストは前述の手法と比べて桁違いに大きく、 スーパーコンピュータを用いた場合においても計算可能な原子数は数百原子程 度である。したがって、今後の計算機の性能向上による計算適用範囲の拡大と手 法の汎用化および普及が期待されている。いずれにしてもガラスの構造を評価 する上で、量子化学計算による構造の妥当性評価が重要であることは明らかで ある。

1.2 鉛ホウ酸塩系ガラス

PbO 含有ガラスは「低融点,高屈折率,放射線遮蔽能力」等の優れた特徴を有 しており、高級食器や光学機器、電子機器等に広く用いられてきたガラスである。 しかし、鉛の使用による中毒は古くから知られており、多量摂取による慢性中毒 を引き起こす懸念がある[10]。また、近年では人体や環境に対する関心の高まり から、有害な化学物質の使用は制限される傾向であり、2006 年から EU 圏で試 行が始まった RoHS 指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)を代表に鉛の使用は厳しく制限されている。そ のような背景から、鉛の有用性を備えつつ環境に低負荷な代替材料の開発が進 められており、低温軟化性の観点および周期表において Pb の隣接元素である Bi³⁺や同族元素である Sn²⁺といった、最外殻軌道に Pb²⁺と同様の ns² 電子配置を 持つ重金属元素を用いたガラス系である SnO-P₂O₅ ガラス[11, 12]および Bi₂O₃-B₂O₃ ガラス[13, 14]が代替ガラス組成候補となっている。

このような時代の流れではあるが、依然として鉛ガラスの有用性は高く、鉛ホ ウ酸塩系ガラスに関してその優れた特徴の起源解明を目的とした微視的な構造 の調査結果が報告されてきた。例えば、Meera らは鉛ホウ酸塩系ガラスについて、 PbO の含有量を系統的に変化させながらガラスを作製し Raman スペクトルを測 定することでガラスの構造を評価した[15]。Fig. 1.1 にホウ酸塩系における BOn ユニットの連結による分類を示す [15,16]。PbO が 70 mol%より多く含有される 場合、pyroborate である[B2O5]⁴ に代わって chain-type および ring-type の metaborate [B₃O₆]³⁻ や'loose'な diboarte グループである[B₄O₉]⁶⁻の存在が提言され た。Akasaka らは、X 線回折 (XRD) と MD 法を用いて PbO-2B₂O₃ ガラスの構造 を報告した[17]。彼らは PbO-2B2O3 ガラスが di-pentaborate と di-triborate の構造 を有していると提言しており、同組成結晶である PbB4O7 と異なる構造を有する 要因は、2 価のカチオンである Pb²⁺が他の 2 価カチオンに比べて大きいこと、お よび PbB4O7 結晶自体が 3 配位酸素を有する密で rigid な構造を有しているため であると結論づけた。Takaishi らは XRD と¹¹B MAS NMR を用いて鉛ホウ酸塩 系ガラスの構造解析を行った。PbO 高含有ガラス中の Pb は PbO3 の三方錐を形 成してガラスの網目形成の役割を担い、一方で PbO 低含有ガラス中では PbO₆の 八面体を形成しガラスの網目修飾として作用することを報告した[18]。Hosonoら は電子スピン共鳴 (ESR) を用いて鉛ホウ酸塩系ガラスの分析を行い、3PbO-B₂O₃ ガラス中の PbOn ユニットは三角錐または四角錐の構造を持つことを報告した [19]。

上述した構造解析結果に加えて、鉛ホウ酸塩系ガラスの応用に関しても精力 的に研究が行われてきた。Tanabe らは、鉛ホウ酸塩系ガラスの低融点および放 射線遮蔽能力に着目し、放射性物質を鉛ホウ酸塩系ガラス内に固定化する BPI ガ ラス固化法を提案した[20]。次節 1.3 にて詳細を示す BPI ガラス固化技術では、 半減期が1570万年と極めて長く、揮発性を有する¹²⁹Iを固定化対象にしている。 このガラス固化体の地層処分を実現するためには、ガラス固化体の性能評価試 験に加えて、ガラス固化体のガラス構造について理解し、地下水等にガラス固化 体が触れた際のヨウ素の溶出過程が理論的に予測できることなど、¹²⁹I の長期的 な保持能力に関する評価が求められている。そこで Mukunoki らは NMR、X 線 吸収微細構造 (XAFS)、X 線光電子分光 (XPS)、X 線および中性子線回折を用 いて BPI ガラスおよびその母体ガラスである鉛ホウ酸塩系ガラスについて構造 解析を行い、RMC 法を用いてガラス構造モデルを構築した[21]。彼らが報告し た RMC ガラスモデルは上記の実験結果を十分再現するモデルであったが、局所 的なエネルギーに対する拘束条件(再現目標)を課すことができなかったため、 モデル内においてエネルギー的に不利な局所構造 (Pb 原子に配位する酸素の数 が極端に少ないまたは多い、多面体の歪み、ガラス構成元素の形式的な電荷の分 布の広がり)が存在しうることが報告されている。

以上のように、鉛ホウ酸塩系ガラスに関して、実験的および理論計算による両 アプローチによりガラス構造の理解が進められてきたが、本ガラス系が有する 構造の多様性が十分に明らかにされたとは言い難く、さらなる知見の創出が望 まれる。 1. 序論



Fig. 1.1 Borate groups observed in various borate compounds [16, 17]

1.3 BPI ガラス固化技術

超ウラン核種を含む放射性廃棄物である TRU (TRans-Uranic) 廃棄物には、¹²⁹I 等の核分裂生成物が含まれている。¹²⁹I は半減期が 1570 万年と極めて長いため、 長期間に亘って安定に固定化される必要がある。高レベル放射性廃棄物で用い られているホウケイ酸塩系ガラスは融点が高く、高温で溶融する必要があるた め[22]、高い揮発性を有する ¹²⁹I に対しては用いることができない。したがって ¹²⁹I に関しては新たな固定化技術の開発が不可欠であり、様々な候補が挙がって いる。その中の一つである BPI ガラス固化処理では、無機イオン交換体 BiPbO₂NO₃ (BPN) [23]に¹²⁹I を吸着させ、BiPbO₂I (BPI)の形態で回収した後、 PbO, ZnO, B₂O₃を主成分とする低融点ガラスフリットと混合溶融することで ¹²⁹I の揮発を最小限に抑えながらガラス中に固定化する技術である。Fi/g. 1.2 に本技 術のフローチャートを示す。

固定化技術の最終選定には、固化体の長期安定性に関する性能評価試験と合わせて、地下水や海水に固化体が浸漬した場合を想定したヨウ素の溶出挙動を 理論的に把握し、溶出に至るまでの期間が予測可能になることが求められる。そ のため、BPI ガラス(63PbO-5ZnO-29B2O3-3BiPbO2I)および関連する鉛ホウ酸塩 系ガラスについて、原子配置や隣接配位多面体によるガラスネットワークの微 視的なガラス構造を明らかにする必要がある。

1.4 スズリン酸塩系ガラス

リン酸塩系ガラスは代表的なガラス形成酸化物の一つである P₂O₅ を主成分と するガラス系である。他の代表的なガラス系であるケイ酸(SiO₂)塩系ガラスと 比較して、融点や軟化温度が低く、他の金属酸化物を高濃度に含有させてガラス 形成が可能である(組成自由度が高い)などの特徴を有している。また、P₂O₅は SiO₂, B₂O₃, GeO₂ などのガラス形成酸化物とは異なり、P = O 二重結合の存在に よりガラス内における電子の非局在化が許容されるなどの特徴もあり、物性お よびガラス構造の両観点から関心が集まるガラス系である[24, 25]。リン酸塩系 ガラスにおける基本的な構造的特徴として、PO₄四面体を基本構造ユニットとし、 PO₄ 四面体間を O 原子で頂点共有し連結していくことでガラスの 3 次元網目構 造が形成される。この際、PO₄ 四面体間で共有される酸素は架橋酸素(Bridging Oxygen)と呼ばれ、この架橋酸素の数(n)に対応した構造指標: Qⁿ で特徴づけ られることが知られている(Fig. 1.3)。リン酸塩系ガラスにおける O 原子と P 原 子の比を O/P で表記した場合、O/P = 2.5 である P₂O₅ ガラスは PO₄ 四面体中に 3 つの架橋酸素と1つの P=O 二重結合が存在し、Q³構造によるガラス網目構造が 形成されている。これに対して第二成分として酸化物が添加されるに伴い、O/P 比は増加し、P-O-P による架橋酸素数が減少するため Q³→Q²→Q¹→Q⁰のように 構造変化すると考えられる。

これらの特徴から、リン酸塩系ガラスは様々な場面での応用が期待されてい る。例えば、抗菌性および毒性の低さを利用し、人工骨などの生体関連材料への 用途[26, 27]や、酸化鉄を第二成分として添加することで化学的耐久性を向上さ せた鉄リン酸塩系ガラスは、高レベル放射性廃棄物ガラス固化時のホストガラ ス候補として検討されている[28, 29]。また、低温溶融可能な光学ガラス材料と しての応用も検討されており[30, 31]、中でも酸化スズ(SnO)を添加したスズリ ン酸塩系ガラスは、1.2 節で述べたように Sn²⁺が最外殻軌道に Pb²⁺と同様の ns² 電子配置を有するため、鉛フリー材料として有望視されている。

上記で示した理由から、スズリン酸塩系ガラスの光学特性および鉛代替材料 としての可能性を調査すべく、これまでに様々な構造解析結果が報告されてき た。例えば、Holland らは SnO-P₂O₅ ガラスについて SnO 含有量を系統的に変化 させて作製し、³¹P および ¹¹⁹Sn について NMR(Nuclear magnetic resonance)測定 を行うことで、 Qⁿ分布の変化や Sn が孤立電子対に起因して非対称なサイトに 位置することを報告した[32]。Hoppe らは SnO-P₂O₅ ガラスについて中性子線お よび X 線による回折実験を行い、SnO 添加量の増加に伴うピーク変化からスズ の酸素配位数変化や密度変化などを評価した[33]。

以上のように、スズリン酸塩系ガラスは光学材料としての機能発現に寄与す る構造の解明を目的に研究が行われてきたが、ガラス構造の再現に関しては未 だ検討の余地を残しており、詳細なガラス構造モデルの構築が望まれる。 1. 序論



Fig. 1.2 BPI vitrification technology



Fig. 1.3 Qⁿ classification by linking PO₄ tetrahedra in phosphate glasses [27]

1.5 計算手法および理論

1.5.1 逆モンテカルロ(reverse Monte Carlo, RMC)法

コンピュータの性能向上に伴って、現在では様々なシミュレーション手法が 開発されたが、その中でもモンテカルロ(Monte Carlo)法は歴史も古く有名な手 法の一つである[34]。化学におけるモンテカルロ法では、乱数を用いてセル中の 粒子を任意の位置に移動し、粒子間ポテンシャルを用いて熱力学的に安定な分 子構造を作成する方法である。

一方で、本研究で用いた逆モンテカルロ(RMC)法は McGreevy らによって開発された手法であり[4]、与えた構造モデルの原子配置から原子を任意に選択し移動させることで、実験データ(実測の回折実験結果を基に算出される構造因子, NMR より得られる原子の配位数分布, etc.)を再現するモデルを構築する手法である。ここで用いられる構造因子とは、放射光等の実験で試料から得られる全散乱データに対して、吸収、偏光、バックグラウンド、多重散乱の補正を行い、原子1個あたりの干渉性散乱強度を導出後、原子散乱因子[35], *f_i(Q)*の二乗で規格化した量を示している。ここで、*Q*は散乱ベクトルを示す。構造因子は研究目的によって定義が異なるものが使われており、本研究のRMC計算で用いる構造因子は多種類の原子から構成される系であるため、「原子分布における原子種相関を表すのに適している」とされている Faber-Ziman 型[36]構造因子, *S(Q)*を採用した。

$$S(Q) = \frac{\frac{I(Q)}{N} - \left(\langle f(Q)^2 \rangle - \langle f(Q) \rangle^2\right)}{\langle f(Q) \rangle^2} \tag{1-1}$$

ここで、I(Q)は散乱強度、Nは系を構成する原子の数、 $\langle f(Q)^2 \rangle \geq \langle f(Q) \rangle^2$ は各原子の原子散乱因子の「二乗平均」と「平均の二乗」である。

$$\langle f(Q)^2 \rangle = \left(\sum_{i}^{n} c_i f_i(Q)^2\right)$$
 (1-2)

$$\langle f(Q) \rangle^2 = \left(\sum_{i}^{n} c_i f_i(Q)\right)^2 \tag{1-3}$$

ここで、*c_iおよびf_i(Q)*は各原子の存在比率と原子散乱因子を表す。上述の式は X 線での量子ビームを用いた際のものであり、別の量子ビームである中性子線を 用いて実験した場合は、各原子の中性子散乱能(中性子干渉性散乱長, *b_i*)によ って規格化が行われる。

$$S(Q) = \frac{\frac{I(Q)}{N} - (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)}{\langle b \rangle^2}$$
(1-4)

$$\langle b^2 \rangle = \left(\sum_{i}^{n} c_i b_i^2\right) \tag{1-5}$$

$$\langle b \rangle^2 = \left(\sum_{i}^{n} c_i b_i\right)^2 \tag{1-6}$$

以上の式で得られた Faber-Ziman 型構造因子, *S*(*Q*)は、同種または異種原子からの相関の重み付けの和として表される。

$$S(Q) = \frac{\sum_{i}^{n} \sum_{j}^{n} c_{i} c_{j} f_{i}(Q) f_{j}(Q)}{\langle f(Q) \rangle^{2}} S_{ij}(Q) = \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{n} W_{ij} S_{ij}(Q) \qquad (1-7)$$

ここで、 W_{ij} は原子相関 i-jの重み因子を示しており、この重み因子は各原子の存在比率と測定した量子ビームの原子散乱能(X 線: f_i ,中性子線: b_i)に依存する値である。実験に用いる試料が同一であっても、各原子の X 線および中性子線に対する散乱能は異なるため、測定データに含まれる構造情報は量子ビームの種類によって異なる。以下にそれぞれの特徴を示す。

X線:

X線は主に電子によって散乱されるため、物質の構成元素のうち電子密度の大き い元素の情報が多く得られるため、重元素に敏感なプローブである。重元素を多 く含む物質の場合には、電子の数が多い重元素の寄与が大きく、軽元素の構造情 報が不足してしまう。 ·中性子線:

中性子線は粒子線であり、主に原子核と相互作用するため原子核が散乱源と なる。X線と違い散乱長は、原子番号に依存せず同程度の値をもつため、含有 量の大きな構成元素の情報が主に得られる。

以下に RMC 法における基本アルゴリズムを示す。

- ① 計算対象となる初期構造(3次元原子配列)を用意する。用いる初期構造は、目的物質の組成と密度を満たすランダム配置、既報の結晶構造、または他のシミュレーションによって得られた構造モデルの原子配置である。また、与えた構造を基本セルとした際に、基本セル内の原子が基本セルの境界を超えて周期的に繰り返される条件である、周期境界条件を適用する必要がある。
- ② 与えた配置の動径分布関数g_{ii}(r)を計算し、全構造因子S^{RMC}を算出する。

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_j} = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \qquad (1-8)$$

$$S_T^{RMC}(Q) = S_{ij}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty r(g_{ij}(r) - 1) \sin Qr dr \qquad (1 - 9)$$

ここで、 n_{ij} は中心元素 i から距離 r と $r + \Delta r$ 間の原子 j の数であり、系に含まれる全ての中心元素の数で割って平均化される。 ρ_j は原子jの数密度、Qは散乱ベクトルを示す。

- ③ 配置された原子の中から1つ選び、乱数を用いてその原子を動かして新た な配置を作成する。
- ④ 新たな配置で全構造因子 $S'_T^{RMC}(Q)$ を計算する。
- ⑤ 原子配列から決定された $S_T^{RMC}(Q)$ と実測データから算出された $S_T^{EXP}(Q)$ との 差の2 乗和を RMC 計算の際に設定する重みパラメータ $\sigma(Q_i)^2$ で割る。

1. 序論

$$\chi_{i}^{2} = \frac{\sum_{k} \left(S_{i}^{RMC}(Q_{k}) - S_{i}^{EXP}(Q_{k}) \right)^{2}}{\sigma_{i}^{2}}$$
(1-10)

- ⑥ 原子を移動する前の原子配置と実験値における分散 χ_i^2 と、原子を移動し た後の新たな原子配置と実験値における分散 $\chi_i'^2$ から、 $\chi_i^2 < \chi_i'^2$ の場合は その移動を承認し、新しい配置が基の配置になる。しかし $\chi_i^2 > \chi_i'^2$ の場合 には、 $\exp(-(\chi_i'^2 - \chi_i^2)/2)$ の確率で移動を承認もしくは不採用とする。
- ⑦③に戻り計算を繰り返す。

RMC 計算を実施する前に決定するパラメータとして、原子間の最近接距離 (cutoff)を設定する必要がある。これは、原子同士が最も近づくことのできる 距離を設定するものであり、構造因子の再現をより高速、かつより再現性の高 いものにするものである。この cutoff を適切に設定することは RMC 計算にお いて重要な手順の一つであり、本研究においては実測の構造因子データから求 めることのできる全相関関数, T(r) および類似組成結晶構造等から見積もるこ とで決定した。以下に全相関関数T(r)の式を示す。

$$T(r) = 4\pi r\rho + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) \, dQ = 4\pi r\rho g_{ij}(r) \qquad (1 - 11)$$

実測の構造因子*S*(*Q*)から全相関関数*T*(*r*)を導く際には、構造因子に対して Fourier 変換を行う必要がある。Fourier 変換は「あらゆる周期関数は正弦波と余 弦波の重ね合わせで表すことができる」定義のため、与える関数(ここでは構 造因子*S*(*Q*))は一定の周期で繰り返される関数である必要がある。しかし、構 造因子は実測であるため、限られた範囲でデータを切り取る必要がある。その ため、データの始点と終点においてわずかながらの差が生じる。この僅かな差 を補正するために窓関数というものが用いられており、本研究では以下の式で 表される Hanning 窓を用いた。

$$\omega(x) = 0.5 - 0.5 \cos 2\pi x \qquad 0 \le x \le 1 \qquad (1 - 12)$$

1.5.2 Bond valence sum (BVS)

Pauling が提唱した 5 つの法則[37]のうち、最も重要であると広く認識されて いる第 2 法則「局所的な電気的中性」では、陽イオンに配位している陰イオンと の静電結合強度を以下の式で表している。

$$S_P = V_C / N_C \tag{2-1}$$

ここで、 V_c はカチオンの原子価(形式電荷)であり、 N_c は第一配位圏に存在する 陰イオンの数(配位数)である。この Pauling による法則を基に、静電結合強度 より精巧な構造情報を提供する Bond Valence Model が報告された。

原子 i の BVS (V_i) は以下の計算式で求めることができ、この値は原子 i の見かけの電荷に相当する値である。

$$V_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right)$$
(2-2)

ここで、 s_{ij} は原子 *j* との間での bond valence であり、原子間でやり取りされる電荷の移動量を示す。 R_{ij} は原子間距離、 R_0 とBは bond valence parameter (BV parameter)と呼ばれ、結合を形成する原子の組み合わせに依存するパラメータである。この BV parameter についてはこれまでに複数の報告がされてきた。BrownとAltermatt はB値を 0.37 Å に固定して R_0 を決定した[38]。その後、様々な研究が精力的に行われ、孤立電子対を持つような原子サイズの大きい陽イオンの場合は、B値が 0.37 Å よりも大きくすべきであるとの知見が得られた[39]。Gagnéらの報告では、平均二乗偏差(root mean-square deviation, RMSD)によって原子ペアの種類ごとにより精度の高い BV parameter が提案されており、陰イオンである酸素の BVS 値についても考慮した報告がされた[40]。

以上のことから、BVS は結晶構造を基に洗練し確立された理論であり、短距 離構造が結晶と類似しうるガラス構造においても適用可能な理論であると考え られる[41]。本研究では、鉛ホウ酸塩系ガラスを構成する原子を含む結晶の BVS を評価し、BV parameter の選定および BVS 変化の特徴を基に RMC 計算の際の 拘束条件として利用した。

1.5.3 密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)

計算機シミュレーションを用いた理論計算は、材料開発の現場においても近 年盛んに用いられており、物質・材料分野の研究において重要な役割を担ってい る。中でも、量子力学の原理および各種近似手法に基づいて確立された計算手法 である第一原理計算(first-principles calculation, *ab initio* calculation)では、経験的 なパラメータをほぼ用いることなく、物理的な法則による計算で物質の電子状 態を解析し、その物質の特性を理解する上で極めて重要な知見を与える。

この量子力学における基礎方程式であるシュレーディンガー方程式について、 時間依存の無い1次元のシュレーディンガー方程式は以下のように記述される。

$$\widehat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{3-1}$$

ここで、*Ĥ*はハミルトニアン、Ψは波動関数の空間部分、*E*はエネルギー固有値 を示す。また、ハミルトニアンは以下の式で表現される。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$
(3-2)

ここで、ħはディラック定数、mは粒子の質量、V(x)は位置に依存するポテンシャルエネルギーを示す。ハミルトニアンは系の全エネルギー,つまり運動エネル ギーとポテンシャルエネルギーの総和をとっている(3-2式における第1項およ び第2項)。運動エネルギーに関しては原子核および電子によるもの、また、ポ テンシャルエネルギーに関しては原子核と電子の相互作用によるもの、電子間 および原子核間によるものが存在し、これは電子と原子核の多体問題のため、解 析的に厳密解を求めることは不可能である。そのため、これまでに様々な近似手 法が提案されてきた。主要な近似手法の一つである Born-Oppenheimer 近似は、

「原子核の質量は電子の質量よりもはるかに大きいため、電子は一定の位置に 固定された原子核の周りを運動する」と考え、電子と原子核の運動を分離して表 す手法である。この近似では、原子核は停止していると考えられるため、原子核 の運動エネルギーは 0 となり、原子核同士のポテンシャルエネルギーに関して も定数として扱うことが可能となる。そのため、原子核と電子が 1 個ずつで構 成される水素原子は、この近似を用いることで電子 1 個の問題となり、解くこ とが可能である。しかし、一般的な物質では、多電子原子や複数の原子が結びつ いた分子を対象とするため、摂動法(単体問題のハミルトニアンに補正項を追加 して計算する手法)や変分原理(試行の波動関数を用いて計算を行い、用いた波 動関数に対する期待値が最小となる波動関数を求める手法)などの近似手法を 用いられることが知られている[42, 43]。

Born-Oppenheimer 近似などによって、上述のシュレーディンガー方程式にお けるハミルトニアンはより単純化されるが、水素原子以外の物質に関しては依 然として多体問題であり、解くことは困難である。そこで、Hohenberg と Kohn は、後に密度汎関数理論が確立する際の基盤定理である Hohenberg-Kohn の定理 [7]を証明した。この定理は以下の二つの定理によって構成される。

- 基底状態の電子密度と外部ポテンシャルの間には一対一の対応関係がある。
 (即ち、基底状態のエネルギー(ハミルトニアン)は電子密度の汎関数で表 される。)
- ② 試行電子密度のエネルギーは基底状態のエネルギーより常に高いか、あるいは試行電子密度と基底状態の電子密度が一致した時に限り等しい。 (即ち、全ての電子密度に対して、エネルギーの変分原理が成立する。)

また、この定理が報告されて以降、T. L. Gilbert や M. Levy らによって N 表現可 能および v 表現可能に関する研究[44, 45]等が行われ、シュレーディンガー方程 式における多体問題は 3 次元での電子密度のみ与えることで求める方向へ変化 していった。一方で、上記の定理によりシュレーディンガー方程式は電子密度の 汎関数に依存することがわかっているが、全エネルギー汎関数の普遍的な形は 未だ明らかにはなっていないため、方程式を解くことはできない。そこで、Kohn と Sham 以下の形でハミルトニアンを書き換え、電子密度の汎関数によるエネル ギー式を提唱した[46]。

$$E[\rho] = T_{\rm s}[\rho] + \int V^{\rm ext}(\mathbf{r}) \,\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{\rm H}[\rho] + E_{\rm XC}[\rho] \qquad (3-3)$$

ここで、 ρ は電子密度、 T_s は相互作用のない電子間の運動エネルギー、 V^{ext} は外部によるポテンシャル、 V_H は Hartree エネルギー、 E_{XC} は交換相関エネルギーを示す。また、 T_s および V_H はそれぞれ以下のように表される。

$$T_{\rm s}[\rho] = \sum_{i=1}^{N} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad (3-4)$$

1. 序論

$$V_{\rm H}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \qquad (3-5)$$

ここで、 ϕ_i は Kohn-Sham 理論における参照波動関数 (系の正確な波動関数, Ψ と は異なるもの)、 ∇ はラプラシアンである。(3-4)および (3-5) 式を (3-3) 式に 代入して得られる全エネルギーの式, $E[\rho]$ について、Hohenberg-Kohnの定理より エネルギーの変分原理が成立するため、以下の Kohn-Sham 方程式が導出される。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \qquad (3-6)$$

$$v_{eff}(r) = V^{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{\text{XC}}(r)$$
(3-7)

ここで、 ε_i は Kohn-Sham 軌道エネルギー、 $V_{XC}(\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャル、3-6 式における演算子(角括弧内)は Kohn-Sham ハミルトニアンを示す。今日にお ける密度汎関数理論を用いた計算では上記の Kohn-Sham 方程式が用いられる。

Kohn-Sham 方程式の確立により、シュレーディンガー方程式の厳密解を1電 子方程式で解くことが可能となった。一方で、運動に伴う電子間の相関は交換相 関ポテンシャルにまとめられており、そのポテンシャルは電子密度の汎関数で はあるが、具体的な形はわからない。そのため、この交換相関ポテンシャルに対 しては以下に示すような近似手法が提案されており、計算対象とする系や目的 に応じて、適切な交換相関ポテンシャルを選択する必要がある。

- 局所密度近似(Local Density Approximation, LDA)
 電子密度のみで表現される近似手法。電子密度が一様であると仮定して、局 所的な電子密度を基に交換相関エネルギーを計算する。代表的な汎関数とし て Dirac-Slater 交換汎関数[47, 48]や Vosko-Wilk-Nusair (VWN)相関汎関数 [49]などが挙げられる。
- 一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation, GGA) 電子密度および電子密度勾配を用いる近似手法。LDA よりも高い精度が期 待される。代表的な汎関数は、Becke の交換汎関数[50]や Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)汎関数[51]などが挙げられる。

③ Hybrid 汎関数

GGA による近似において、Hartree-Fock 法の非局所交換演算子に基づく交換 エネルギーの寄与を組み合わせた近似手法。この汎関数は Hartree-Fock 交換 エネルギー項、局所交換相関汎関数、密度勾配補正交換相関汎関数の線形結 合で表される。代表的な汎関数は Becke3-Lee-Yang_Parr (B3LYP) 汎関数[52-54]が挙げられ、応用計算において最も頻繁に用いられている汎関数の一つ である。

また、密度汎関数理論に基づいて Kohn-Sham 方程式を解く際に、対象系にお ける内殻電子の扱い方について 2 種類の手法がある。以下にそれらの手法の特 徴を示す。

① 全電子計算

内殻電子を含んだ計算が行われるため、高い計算精度の結果が得られる手法。 この手法では多数の基底関数を必要とするため計算コストが高い。

② 擬ポテンシャル計算

内殻電子は化学結合に寄与しないとし、価電子のみを取り扱う計算手法。原 子核を含む内殻電子を有効内殻ポテンシャルとして置き換えるため、計算コ ストが比較的低い。

さらに、上記の計算手法ごとに、適用可能な基底関数系が存在する。

① 局在基底系

原子近傍で局在する基底関数であり、化学結合や反応などの結果を得る上で 適した手法。本基底系は全電子および擬ポテンシャル計算の両方に適用可能。

② 平面波基底系 全空間に波動関数が広がる基底関数であり、結晶などの周期的な系を対象に 計算する上で有効な手法。本基底系は擬ポテンシャル計算のみに適用可能。

1.5.4 分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法

分子動力学法とは、多数の粒子(原子、イオン、分子)からなる多体系におい て、運動方程式を数値解析的に解くことで、各粒子の位置や速度(あるいは運動 量)を時間の関数として求める計算手法であり、得られた粒子の軌跡を解析する ことにより、物性値やミクロな構造情報を得ることができる[43,55]。

分子動力学における基礎方程式である古典的な Newton の運動方程式は以下のように記述される。

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \tag{4-1}$$

ここで、 m_i は原子の質量、 r_i は原子の位置座標、tは時間、 F_i は原子iに働く力を 示す。また、原子,iに働く力は系のポテンシャルエネルギー, $U(r^N)$ を用いて

$$F_i = -\nabla_i U(r^N) = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i}$$
(4-2)

と表される。ここで、微分演算子、 ∇_i は直交座標系では以下で定義されるベクト ル演算子である。

$$\nabla_{i} = e_{x} \frac{\partial}{\partial x_{i}} + e_{y} \frac{\partial}{\partial y_{i}} + e_{z} \frac{\partial}{\partial z_{i}}$$

$$(4-3)$$

以上の式を基に、(4-1) 式を変形し、数値積分法を用いて解くことで、各原子の 軌跡を得ることができる。数値積分法では、微小な時間刻みΔtを用いて運動方程 式を時間発展させる Verlet 法[56]や、より高次の数値積分法である Gear 法[57]な どが存在する。以下に Verlet 法により数値積分の流れを示す。

時刻, $t + \Delta t$ および $t - \Delta t$ における原子, iの位置座標を $r_i(t + \Delta t)$ および $r_i(t - \Delta t)$ として、それぞれ時刻, tでテイラー展開を行うと

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{(\Delta t^2)a_i(t)}{2} + \cdots$$
 (4-4)

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \Delta t v_i(t) + \frac{(\Delta t^2)a_i(t)}{2} - \dots$$
 (4-5)

ここで、 v_i および a_i は原子,iの速度および加速度を示す。これらの 2 式を加算 し、高次の項を無視した上で、 $r_i(t - \Delta t)$ を右辺に移行すると

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + (\Delta t^2)F_i(t)/m_i$$
(4-6)

ここで、 $a_i(t) = F_i(t)/m_i$ を用いた。この(4-6)式に(4-2)式を代入すると

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) - \frac{(\Delta t^2)}{m_i} \frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i}$$
(4-7)

が導出される。この式から、時刻, $t - \Delta t$ における全原子の位置座標を与えることで、時刻, $t + \Delta t$ における全原子の位置座標を求めることができる。

また、各時刻における全原子の位置座標をもとに、その変位における微小時間 で積分することで、原子, *i*の速度*v_i*が以下の式で表される。

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$
(4-8)

以上を基に、全原子について時間, Δtごとに計算を実行することで、多原子系で の原子の挙動を経時変化として得ることができる。

MD 計算では、対象系における粒子数 N、体積 V、エネルギーE、圧力 P、温度 T の内、保存される量を用いて以下のようなアンサンブルによる計算が可能である。

- ① NVE (マイクロカノニカル) アンサンブル: 粒子数, 体積, エネルギーを制御
- ② NVT (カノニカル) アンサンブル: 粒子数, 体積, 温度を制御
- ③ NPT (等温等圧) アンサンブル: 粒子数, 圧力, 温度を制御

また、上記のアンサンブル計算における、温度および圧力の制御について

温度制御

MD 計算において、温度は原子の質量, m_i と速度, v_i を用いて運動エネルギー を経由し以下のように計算される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N kT \qquad (4-9)$$

$$T = \frac{\sum_{i} m_i v_i^2}{3Nk} \tag{4-10}$$

ここで、N, k, Tはそれぞれ系の原子数、ボルツマン定数、温度を示す。以上より、温度の制御は設定温度, T_{set}と各ステップにおける温度, Tの比の平方根を係数として、各原子の速度を一律に増減することで行われる。

$$v_i' = v' \left(\frac{T_{\text{set}}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4-11}$$

$$PV = \frac{2}{3}E = NkT = \frac{2}{3}\sum_{i}m_{i}v_{i}^{2}$$
(4 - 12)

ここで、粒子間の相互作用がある場合、ビリアル定理より以下の式が使える。

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \langle \sum_{i < j} \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ii}} \cdot r_{ij} \rangle \qquad (4 - 13)$$

したがって、圧力は力, F_{ii} と原子間距離, r_{ii} の積を用いて求められる。

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \langle \sum_{i < j} \left(-F_{ij} \right) \cdot r_{ij} \rangle \qquad (4 - 14)$$

以上の式で求められた圧力の各テンソル成分を用いて、それらの時間平均が設 定圧力になるように基本セルの形状を試行錯誤によって変化させることで、圧 力一定の MD 計算が行われる。

MD 計算において取り扱う原子の数は、計算機の能力によって制限される。そのため、現実の物質における原子数であるアボガドロ数のスケール(10²³ 個)と比べると極端に少ない原子数を計算していることになる。そこで、MD 計算では周期境界条件が適用される。この条件では、原子やイオン等の粒子を配置した基本セルの周囲を、基本セルと同じ大きさ、形状、原子配置を有するレプリカセルを用いて3次元的に取り囲むことで、より現実系に近い計算を行うための条件である。この条件により、基本セルのセル境界近傍に存在する粒子に関しても、

レプリカセルにおける粒子との相互作用が考慮される。また、粒子が基本セルの 境界を超えて移動した際も、これと同種の粒子が基本セルの反対側から移動し てくるため、基本セル内の粒子数は一定に保たれる。さらに、粒子間のクーロン 相互作用の和を計算する Ewald の方法に関しても、本条件を適用することで計 算可能となる。

最後に、MD 計算を実際に行う上で最も重要な項目の一つである原子間ポテン シャルについて説明する。原子間ポテンシャルは、系における原子間の相互作用 を記述するものであり、計算された物質の構造やエネルギー、動的特性に直接影 響を及ぼすものである。したがって、MD 計算によって得たい特性や結果に応じ て、より高精度な原子間ポテンシャルが必要となる。原子間相互作用にはいくつ かの種類があり、代表的なものとして2体ポテンシャル(ペアポテンシャル)3 体ポテンシャルなどが挙げられる。2体ポテンシャルは、二つの原子の座標のみ で決定する相互作用であり、代表的なものとして Lennard-Jones (LJ) ポテンシ ャルや、Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャルなどが挙げられる。3体ポテ ンシャルは、代表的なものとして Harmonic ポテンシャルなどが存在する。

1.6本研究の目的

本研究では、1.2節:「鉛ホウ酸塩系ガラス」および1.4節:「スズリン酸塩系 ガラス」での背景を受け、コンピュータシミュレーションによるガラスの構造モ デル化および局所構造評価において諸化学理論を応用することで、モデル構築 手法および評価手法の新規確立を目指した。ガラスの短距離構造において、類似 組成結晶での短距離構造と類似性が認められることに着目し、結晶化学理論に よる評価を RMC ガラスモデル構築に応用することで、ガラスモデルの高精度化 を達成することを第一の目的とした。さらに、計算機性能の向上に伴って汎用化 されてきた量子化学計算を応用することで、結晶およびガラスの構造における 電子状態および化学結合状態の解明を第二の目的とした。また、結晶およびガラ ス等の固体において最も根幹に位置する原子間の相互作用について、それらを 記述する力場(ポテンシャル)の最適取得方法の確立を第三の目的として、本研 究を実施した。

1.7本論文の構成

本論文は第1章以降、以下に示す5章で構成されている。

第2章では、鉛ホウ酸塩系ガラス(2成分系: 66.7PbO-33.3B₂O₃, 3成分系: 65PbO-5ZnO-30B₂O₃, ヨウ素固定化系: 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I)を対象に RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価を行った。実験により得られたガラス の構造情報を用いた従来の RMC 計算条件に対して、結晶化学に基づく考え方で ある Bond Valence Sum (BVS)を再現すべき目標値(拘束条件)として適用し、 より精緻化された RMC ガラスモデルの構築を実施した。また、構築した RMC ガラスモデルの局所構造の評価および類似組成結晶と比較評価(酸素周辺の配 位環境, BO_n, PbO_nユニットの対称性)することで、BVS 拘束の有効性および RMC ガラスモデルの再現性について考察した。

第3章では、スズリン酸塩系ガラスを対象に RMC ガラスモデルの構築と局所 構造評価を行った。リン酸塩系ガラスで見られる構造指標 Qⁿの分布を RMC ガ ラスモデル内で再現するために、また、RMC 計算時の拘束条件に BVS を適用す るために、各種 RMC 計算コードを用いて検討を行った。構築した RMC ガラス モデルの局所構造評価(配位数分布, BVS 分布, Qⁿ 分布)から BVS 拘束の有効性 および汎用性を評価した。

第4章では、DFT 計算を用いて鉛ホウ酸塩系の結晶および RMC ガラスモデ ルの化学結合状態の解析を試みた。ガラスは結晶のような長距離秩序性を有し ていないことを利用し、結晶構造および RMC ガラスモデルから適正サイズのク ラスターを抽出する方法を確立するとともに、抽出されたクラスターを DFT 計 算の対象として検討を行った。DFT 計算結果から共有結合性の指標となる Bond Overlap Population (BOP) およびイオン結合性の指標となる Net Charge (NC)を 算出し、結晶および RMC ガラスモデルでの結果を比較することで化学結合状態 を評価した。

第5章では、鉛ホウ酸塩系ガラスに適用可能な原子間ポテンシャルの構築を 目指し、DFT 計算および古典的な力場(FF)計算を併用することで、量子化学 計算結果を反映した原子間ポテンシャル最適化プロセスの開発を検討した。 RMC 計算や MD 計算を用いてガラスモデルを構築する上で、適用する原子間ポ テンシャルによる力場は、モデル化された構造の静的および動的特性に直接影 響を与える。そのため、各種ガラス系に対して適用可能であり、高精度な原子間 ポテンシャルの取得および取得過程の確立が求められている。そこで、本研究に おいては、鉛ホウ酸塩系結晶およびガラスに存在する基本構造である PbO_n 多面 体を再現するポテンシャルの取得および評価を試みた。非対称な四面体構造が 層状に並ぶ原子配列を有する酸化鉛結晶および鉛ホウ酸塩系結晶を計算対象と し、2体ポテンシャルである Coulomb-Buckingham ポテンシャルにおけるパラメ ータの最適化を行った。また、得られたパラメータをもとに MD 計算を行い、 本手法の有効性について検討した。

第6章は本論文の総括とした。

1.8 参考文献

[1] 作花済夫: トコトンやさしいガラスの本, 日刊工業新聞社(2004)

[2] ニューガラスハンドブック編集委員会 編: ニューガラスハンドブック, 丸 善株式会社(1991)

[3] 上杉勝之,外池正清,NEW GLASS, 25,4 (2010)

- [4] R. L. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Simulat. 1, 359-367 (1988)
- [5] R. L. McGreevy, J. Phys.: Condens. Matter 13, R877-R913 (2001)
- [6] B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys., **31**, 459-466 (1959)
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136, B864-B871 (1964)

[8] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2471-2474 (1985)

[9] 大窪貴洋, NEW GLASS, **35**, 129 (2020)

[10] 荻原覚, NEW GLASS, 13, 3 (1998)

[11] S. Chenu, R. Lebullenger and Rocherullé, J. Mater. Sci., 45, 6505-6510 (2010)

[12] S. Fukui, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, J. Ceram. Soc. Japan, **120**, 530-533 (2012)

[13] Y. Kawanaka, M. Koide and K. Matusita, J. Ceram. Soc. Japan, 117, S1-S4 (2009)

[14] J. Liu, X. Xu, T. Zheng, Y. Guo and J. Lv, J. Non-Cryst. Solids, 575, 121211 (2022)

[15] B.N. Meera, A. K. Sood, N. Chandrabhas and J. Ramakrishna, J. Non-Cryst. Solids, 126, 224-230 (1990)

[16] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids, 18, 307-331 (1975)

[17] Y. Akasaka, I. Yasui and T. Nanba, Phys. Chem. Glasses, **34**, 232-237 (1993)

[18] T. Takaishi, J. Jin, T. Uchino and T. Yoko, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2543-2548 (2000)

[19] H. Hosono, H. Kawazoe and T. Kanazawa, Yogyo-Kyokai-Shi, 90, 544-551 (1982)

[20] H. Tanabe, T. Sakuragi, K. Yamaguchi, T. Sato and H. Owada, Adv. Sci. Technol., **73**, 158-170 (2010)

[21] A. Mukunoki, T. Chiba, Y. Benino and T. Sakuragi, Prog. Nucl. Energy., **91**, 339-344 (2016)

[22] 稲垣八穂広, 三ツ井誠一郎, 牧野仁史, 石黒勝彦, 亀井玄人, 河村和廣, 前 田敏克, 上野健一, 馬場恒孝, 油井三和: 核燃料サイクル開発機構研究報告書, JNC-TN8400 2003-036 (2003)

[23] H. Kodama and N. Kabay, Solid State Ion., 141-142, 603-607 (2001)

[24] 竹部博倫, 斉藤全, セラミックス, 48, 927-930 (2013)

[25] U. Hoppe, J. Non-Cryst. Solids, 195, 138-147 (1996)

[26] T. Kokubo and H. Takadama, Biomaterials, 27, 2907-2915 (2006)

[27] I. Ahmed, H. Ren and J. Booth, Johnson Matthey Technol. Rev., 63, 34-42 (2019)

[28] D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray and P. Hrma, J. Non-Cryst. Solids, 241, 1-12 (1998)

[29] R. K. Brow, C. W. Kim and S. T. Reis, Int J Appl Glass Sci., 11, 4-14 (2020)

[30] Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura and T. Ohkubo, Nat. Commun. **8**, 15449 (2017)

[31] H. Takebe, W. Nonaka, T. Kubo, J. Cha and M. Kuwabara, J. Phys. Chem. Soilds, **68**, 983-986 (2007)

[32] D. Holland, A. P. Howes, M. E. Smith and A. C. Hannon, J. Phys.: Condens. Metter, 14, 13609-13621 (2002)

[33] U. Hoppe, R. K. Brow, A. C. Hannon, M. v. Zimmermann, J. Non-Cryst. Solids.: X, 2, 100017 (2019)

[34] N. Metropolis and S. Ulam, J. Am. Stat. Assoc., 44, 335-341 (1949)

[35] S. Sasaki, KEK Report 88-14, 1-136 (1989)

[36] T. E. Faber and J. M. Ziman, Philos. Mag. 11, 153-173 (1965)

[37] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 51, 1010-1026 (1929)

[38] I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst., B41, 244-247 (1985)

[39] S. V. Krivovichev and I. D. Brown, Z. Kristallogr., 216, 245-247 (2001)

[40] O. C. Gagné, F. C. Hawthorne, Acta Cryst., B71, 562-578 (2015)

[41] G. Sajiki, Y. Benino, C. Oki, K. Ohara, H. Okano and T. Nanba, J. Ceram. Soc. Japan, **125**, 760-765 (2017)

[42] 日本化学会 編, 第5版 実験化学講座 12 一計算化学一(丸善株式会社, 2004)

[43] 上田顯, 分子シミュレーション 一古典系から量子系手法まで一(裳華房, 2003)

[44] T. L. Gilbert, Phys. Rev. B, **12**, 2111-2120 (1975)

[45] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci., 76, 6062-6065 (1979)

[46] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133–A1138 (1965)

[47] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 361-375 (1930)

[48] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385-390 (1951)

[49] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200-1211 (1980)

[50] A. D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098-3100 (1988)

[51] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 52, 3865-3868 (1996)

[52] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 5648-5652 (1993)

[53] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785-789 (1988)

[54] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, Chem. Phys. Lett., 157, 200-206

[55] 平尾一之、河村雄行、パソコンによる材料設計(裳華房、1994)

[56] L. Verlet, Phys. Rev., **159**, 98-103 (1967)

[57] C. W. Gear, Math. Comp., **21**, 146-156 (1967)

1. 序論

第2章 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価

2.1 緒言

鉛ホウ酸塩系ガラスは低融点、高屈折率、放射線遮蔽能力などの優れた特徴を 有していることから、特徴発現に起因するガラス構造の解明および本ガラス系 の応用について、多くの研究成果が報告されていることを第1章1.2節で述べ た。一方で、計算機シミュレーションによって再現された鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデルは、各種実験事実を十分に再現するモデルであるにもかかわらず、局 所的な構造における再現性については懸念が残る[1]。このガラス系の構造再現 を困難にする要因の一つとして、PbOn多面体における構造の多様性が挙げられ る。一般に PbO 高含有ガラス中における PbOn は基本的な構造単位と PbO3 およ び PbO4 を形成すると考えられており、Pb²⁺が有する 6s² 孤立電子対と他の電子 間における静電反発により、PbO3 および PbO4 は三方錐(Trigonal pyramid) や三 方両錐(Trigonal bypyramid)、四角錐(Square pyramid)などの歪んだ形を形成す る[2,3]。また、Takaish らは鉛ホウ酸塩系ガラスの動径分布関数(Radial distribution function, RDF) を報告しており[4]、Fig. 2.1 に RDF のピーク分離結果を示す。 Fig. 2.1 において、Pb-O 結合は 2.3~2.4 Å における第一ピークと 2.8~2.9 Å での第二 ピークに分離されており、短い Pb-O と長い Pb-O の存在によって Pb-O 結合全体 が再現されることを表している。以上のように、PbOn 多面体はその形状および 結合距離の多様性からガラス構造の再現を複雑化させており、ガラス構造の再 現および評価において重要な位置付けにあることは明らかである。

一般に、配位数などの短距離秩序は類似組成における結晶とガラスにおいて 大差がないと考えられている[5]。これは結晶やガラスを含めた固体という括り において、原子間の相互作用が同じであることを示しており、ガラスの構造を考 える上で結晶における構造的特徴を参照することは重要である。またHannonは、 結晶とガラスにおいて局所構造が同じであると仮定するのではなく、原子間の 結合において同じ規則に従うと仮定し、ガラス構造を解釈することが好ましい と提唱しており、結合原子価(bond valence)の概念を利用したガラスの構造理 解への有用性を報告している[6]。

以上を踏まえて、本章では鉛ホウ酸塩系ガラスを対象に逆モンテカルロ(RMC) 計算によるガラスモデルの構築と、得られた原子配列を基に局所構造評価を行 った。上述したガラスと結晶における短距離構造の特徴に着目し、結晶化学理論 である Bond Valence Sum (BVS)をRMC 計算の拘束条件として追加適用するこ 2. 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価

とで、RMC ガラスモデルの精緻化を検討した。



Fig. 2.1 RDF of 50PbO-50B₂O₃ glass [4]

2.2 計算実験方法

2.2.1 関連結晶における BVS の調査

1章 1.5.2 項で述べたように、RMC 計算の際の拘束条件に BVS を適用する場合、BV parameter (R_0 , B) を与える必要がある。また、bond valence, s_{ij} は原子間距離, R_{ij} の増加に伴い指数関数的に減少していくが、bond valence の積算を打ち切る距離(BVS cutoff)を RMC 計算時には設定する必要がある。これらのパラメータを決定するために、鉛ホウ酸塩系ガラスを構成する主要元素を含む結晶構造を収集し、既報のパラメータセット[7-10]を基に結晶中における BVS を調査した。

2.2.2 RMC 計算

本章において、RMC 計算により構築したガラスモデルは、以下の3種類の組 成を選択した。

- 鉛ホウ酸塩系ガラス(66.7PbO-33.3B₂O₃)
- 鉛亜鉛ホウ酸塩系ガラス(65PbO-5ZnO-30B₂O₃)
- BPI ガラス(63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I)

Table 2.1 に各組成における密度、セル1辺の長さ、¹¹B MAS-NMR より算出した 4 配位ホウ素分率 (N₄)、各組成における RMC ガラスモデルを構成する粒子数 を示す。初期構造は上記の各組成および密度を満たす立方体セル内に原子をラ ンダムに配置し、周期境界条件を適用した 3 次元原子配列を用いた。主要な拘 東条件として、

- ① 中性子構造因子 S^N(Q)
- ② X 線構造因子 *S^x(Q)*
- ③ 4配位ホウ素分率 N₄
- ④ BVS とその分布幅である RMSD

を用いた。これらの拘束条件を概ね満足するまで原子の移動を繰り返し計算す ることで RMC ガラスモデルを構築した。また、RMC 計算に用いたコードは、 BVS 拘束を適用する観点から RMCA[11]を用いた。

2. 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価

			0			
ガラス組成			密度 [g/cm ³]	セル長る	さ[Å]	N4
66.71	PbO-33.3B2	$_{2}O_{3}$	6.549	45.5	5	0.320
65PbC	-5ZnO-30I	B_2O_3	6.654	39.0)	0.272
63PbO-5ZnO-29B ₂ O ₃ -3BiPbO ₂ I			6.785	47.5	5	0.276
全粒子数	Pb	В	О	Zn	Bi	Ι
6480	1440	1440	3600	-	-	-
4060	910	840	2240	70	-	-
7115	1575	1410	3875	115	70	70

Table 2.1 Structural data of lead borate glasses and number of atoms in RMC models

2.3 結果および考察

2.3.1 Pb, B 含有結晶における BVS 評価

収集した結晶構造の内、鉛ホウ酸塩系ガラスと類似組成である Pb₆B₁₀O₂₁[12] および同組成である Pb₂B₂O₅[13]について、Pb の BVS を評価した結果を Fig. 2.2 に示す。これらの結晶には配位状態が異なる Pb のサイトがそれぞれ3および6 サイト存在する。また、BV parameter は Gagné らが報告した値[9] ($R_0 = 2.032$ Å, *B* = 0.442 Å)を用いた。図中の曲線は Pb-O 距離の増加に伴う bond valence の減 衰を表し、曲線から横軸に向かう垂線は各々の Pb-O 距離における bond valence の値を示す。プロット点は Pb-O 距離圏内での Pb の BVS を示しており、Pb-O 距 離が短いものから順に積算してプロットしてある。これらの結晶中における Pb サイトの多くは、Pb-O 距離 3.0~3.2 Å で Pb の価数である+2 に達していること がわかる。2 価の Pb を含有する他の結晶[14-34]での傾向を確認するために、結 晶毎に Fig. 2.2 と同様の評価を行い、まとめた結果を Fig. 2.3 ~ Fig. 2.5 に示す。 これらの図は、それぞれ異なる BV parameter[7-9]を用いており、Pb-O 距離が短 い領域における bond valence 曲線の傾きが大きい順に並べてある。いずれの BV parameterを用いた場合においても、Pb-O距離が3.2Åより短い範囲においては、 Pb の BVS は広い分布を有していることがわかる。一方で Pb-O 距離が 3.2 Å よ り長い範囲では、Pbの BVSの分布は狭くなっており、Pbの名目価数である+2 に収束していることがわかる。Fig. 2.3 は B 値が 0.37 Å 固定である BV parameter (bond valence の概念が導入された際の初期の parameter)を用いており、Pb-O 距

2. 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価

離が短い範囲において bond valence 曲線の傾きが大きい。そのため、他の BV parameter の場合と比べて、より短い Pb-O 距離で Pb の BVS が+2 に到達する。 しかし、Pb の BVS のばらつきは他の BV parameter よりも大きくなっているこ とが特徴的である。Fig. 2.4 では Pb-O 距離が~3.2 Å、Fig. 2.5 では Pb-O 距離が ~3.5 Å で Pb の BVS が+2 に狭く収束していることがわかる。

B に関しても Pb と同様に結晶中での BVS を評価した。Fig. 2.6 に 3 価の B を 含有する結晶 [12-28]での BVS を示す。Pb の場合と同様に BV parameter は Gagné らが報告した値[9] ($R_0 = 1.372$ Å, B = 0.357 Å)を用いた。結晶中における B の BVS は Pb の BVS の特徴とは異なり、B-O 距離が 1.2~1.55 Å の範囲内で O を 3 配位または 4 配位を形成することによって B の BVS が名目価数の+3 に到達し ていることがわかる。

以上のような、異なる BV parameter を用いることで結晶における各元素の BVS を評価した結果、および Gagné らが報告した酸素側の BVS に関する検討結果を 考慮し、RMC 計算で用いる BV parameter および BVS cutoff を決定した(Table 2.2)。また、O に対する BVS cutoff はより長い距離である Pb-O での BVS cutoff を採用し、BV parameter に関しては Pb, B それぞれに用いた値を O 側から適用し た。

00.7100-55.5D203 glass [7].										
	V_i	R_0 [Å]	<i>B</i> [Å]	cutoff, R_{ij} [Å]	RMSD					
Pb-O	2	2.032	0.442	3.20	0.111					
B-O	3	1.372	0.357	1.55	0.069					
O-M (M=Pb, B)	2	-	-	3.20	0.104					

Table 2.2 Parameters of the BVS calculation used in the RMC calculation for

66.7PbO-33.3B₂O₃ glass [9].



0.0

2.0

2.2

2.4

2.6

Pb(2) Pb(3)

2.8 3.0 3.2 3.4 3.6 3.8 4.0



Pb-O distance, R_{PbO} (Å)

Fig. 2.2 Bond valence s_{PbO} and BVS V_{Pb} of Pb sites in (upper) Pb₆B₁₀O₂₁ and (lower) Pb₂B₂O₅ crystals [12, 13]. The curve shows s_{PbO} at Pb-O distance R_{PbO} , where BV parameters R_0 and B used are 2.032 Å and 0.442 Å, respectively.


Fig. 2.3 Bond valence and BVS of Pb sites in the crystals [12-34] BV parameters R_0 and B used are 2.112 Å and 0.37 Å, respectively.



Fig. 2.4 Bond valence and BVS of Pb sites in the crystals [12-34] BV parameters R_0 and B used are 2.032 Å and 0.442 Å, respectively.



Fig. 2.5 Bond valence and BVS of Pb sites in the crystals [12-34] BV parameters R_0 and B used are 1.963 Å and 0.49 Å, respectively.



Fig. 2.6 Bond valence and BVS of B sites in the crystals [12-28] BV parameters R_0 and B used are 1.372 Å and 0.357 Å, respectively.

2.3.2 鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価

RMC 計算における BVS 拘束の適用による効果を評価するために、拘束条件 として BVS 拘束の有無のみ異なる RMC ガラスモデルを構築し、局所構造評価 を行った。Fig. 2.7 に構築した RMC ガラスモデルの中性子構造因子 $S^{N}(Q)$ およ び X 線構造因子 $S^{X}(Q)$ の再現性を示す。BVS 拘束の有無によらず、どちらの RMC ガラスモデルにおいても実験値の構造因子を概ね満たすことがわかる。 Fig. 2.8 に RMC 計算結果より得られる二体分布関数, $g_{ij}(r)$ を図示したものを 示す。BVS 拘束の適用により、B-O 相関における第一ピーク(短い B-O 結合) がわずかに増加するなどの変化が確認できる。しかし、後述するホウ素の配位数 分布には影響がないことから、より局所的な構造に対する影響が考えられる結 果となった。

BVS 拘束の適用による局所構造への影響を評価するために、RMC ガラスモデ ルにおける Pb, B の O 配位数分布および構成する各原子種の BVS 分布を評価し た。Fig. 2.9 に配位数分布を示す。2.1 節で述べたように Pb-O 結合は、短い Pb-O 結合と長い Pb-O 結合によって構成されている。Fig. 2.8 で示した二体分布関数 における Pb-O ピークも考慮し、Pb の O 配位数を算出する際の cutoff, Rpho は 2.7 Å および 3.2 Å の 2 通りで評価した。R_{Pb0} = 2.7 Å で算出した際の Pb の配位 数分布は、BVS 拘束の適用により、低配位および高配位の Pb が減少し、PbO₃お よび PbO₄ が支配的な狭い分布に変化していることがわかる。一方で、R_{PbO} = 3.2 Å で算出した際の Pb の配位数分布は分布の幅が微小に狭くなったが、その変化 は大きくないことがわかる。また、B の配位数分布は BVS 拘束の有無によらず N4 を再現する結果が得られた。これはホウ素に対する配位数拘束が適用されて いるため、合理的な結果であると考えられる。Fig. 2.10 に BVS 分布を示す。BVS 拘束の適用により、RMC ガラスモデル内の各原子種における BVS の平均値が それぞれの目的価数(Pb: 2.0, B: 3.0, O: 2.0)を概ね再現しており、同時に分布幅 である RMSD が減少し、狭い分布幅に変化していることがわかる。これは、各 原子における局所的な原子価のばらつきが抑制されていることを示した結果で ある。また、ホウ素は BVS 分布幅が大きく変化したにもかかわらず、配位数分 布は変化していない。これは BVS 拘束が個々の原子が有する原子間距離を目標 価数および分布幅(RMSD)を基に調整し、適切な電化(原子価)を再現する拘 束であることが示唆された。

以上の結果から、BVS 拘束は RMC ガラスモデル内の局所的な幾何学的秩序 を向上させる拘束であり、特に重元素含有、および多成分系が故の構造情報不足 により RMC モデルの再現が困難なガラス系において、効果的かつ簡便な改善手 法であると考えられる。



Fig. 2.7 Structural factors of neutron scattering $S^{N}(Q)$ and X-ray diffraction $S^{X}(Q)$ for 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass. Red curves: RMC glass models, black dashed curves: experiments. (upper) with BVS constraints, (lower) without BVS constraints.



Fig. 2.8 Partial pair distribution function $g_{ij}(r)$ of the RMC models for 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass. Solid curve: with BVS constraints, dotted curve: without BVS constraints.



Fig. 2.9 Coordination number distributions in the RMC models for 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 2.10 BVS distributions of (a) Pb, (b) B, (c) O atoms in the RMC models for 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).

2.1 節で述べたように、PbO_n多面体は Pb が有する孤立電子対の影響から三方 錐や三方両錐、四角錐などの非対称な多面体を形成する。構築した RMC ガラス モデルにおける配位多面体の対称性を評価するために、RMC ガラスモデルおよ び類似組成結晶中の陽イオンを中心とする配位多面体の偏心距離, | r |を評価手 法として用いることを検討した。Fig. 2.11 に Pb2B2O5 結晶中の PbOn および BOn 多面体の内の一つを抽出し、配位圏の拡大に伴う偏心距離変化を算出した結果 を示す。Fig. 2.11 では横軸の配位圏, R 変化に伴って、配位する酸素の数および 配位する酸素の重心位置, O_{CG}が変化し、酸素に配位される陽イオン(Pb, B)と O_{CG}の距離を |**r**| として評価した。 同様の評価を鉛ホウ酸塩系結晶内の Pb, B サ イトおよび BVS 拘束を用いて構築した RMC ガラスモデル Pb, B 原子を対象に 行い、Fig. 2.12 に結果をまとめた。Fig. 2.12 (b)に示した BO_n多面体の場合、|r| は R の拡大に伴って減少し、最後の配位酸素(3 配位目 or 4 配位目)によって |r| はほぼ0に近づいている。RMC ガラスモデルにおいても同様の傾向が確認 されるが、|r| は0近傍に広く分布しており、RMC ガラスモデル内の BO3 およ び BO4 が通常よりも歪んだ形状であることが考えられる。一方で、Fig. 2.12 (a) 示した PbOn多面体の場合、結晶中の | r | においても BOn多面体に比べて分布 の収束性が低く、*R* = 3.2 Å では結晶中の PbO_n多面体の多くが |**r**|> 0.5 Å であ

り、PbO_n多面体が非対称的な多面体を形成していることがわかる。また、RMC ガラスモデルにおける PbO_n多面体の $|\mathbf{r}|$ 値は、配位圏の拡大、すなわち R の 増加に伴い、結晶の $|\mathbf{r}|$ 値よりも速く減少している。その結果、RMC ガラスモ デルにおける PbO_n多面体は、結晶よりも高い対称性を有しており、BVS 拘束を 導入しても PbO_n多面体の特徴である非対称的な原子配置を完全に再現すること は困難であることが示唆される。仮に実際の鉛ホウ酸塩系ガラスが鉛ホウ酸塩 系結晶と全く同じ形状の PbO_n多面体から構成されている場合、RMC 計算にお いて O-Pb-O 結合角制限などの拘束を追加するか、第一原理計算に基づく PbO_n 多面体の構造最適化を RMC ガラスモデルに適用する必要があると考えられる。

ここまでの検討において、主に陽イオン側からの評価を行ったが、BVS の理 論[7]および Gagné らの報告[9]から推察されるように、陰イオン側からの評価は 重要な知見を含む。そこで、RMC ガラスモデルの再現性について O の BVS に 基づく結合原子種の分類を実施した。Fig. 2.13-16 に種々の鉛ホウ酸塩系結晶中 の各 O サイトの BVS について、O サイトを中心とする 3.2 Å 圏内の陽イオンを 基に算出された BVS を示している。鉛ホウ酸塩系結晶において主要な網目形成 を担う原子種である B の BVS を基に O-index の sort を行った。また、B に関し ては O を 3 配位するものを B3、4 配位するものを B4 と表記した。作成した RMC ガラスモデルと類似組成である Pb₆B₁₀O₂₁および同組成である Pb₂B₂O₅内には B4 に結合する非架橋酸素(NBO)が存在し、Pb₂B₂O₅結晶については B に結合せず Pb 間を架橋する孤立酸素(O²⁻)が存在した。このような酸素は典型的なガラス には存在しないと考えられている酸素である。そこで、作成した 66.7PbO-33.3B₂O₃ ガラスの RMC モデルにおいても同様の手順で評価したところ(Fig. 2.17)、RMC ガラスモデル内においても B4 に結合する NBO や孤立酸素 O²⁻の存 在が確認された。これは、PbO 高含有ガラスにおける B4-O-Pb や Pb-O-Pb 結合 によるガラスの網目形成を示唆する結果であると考えられる。



Fig. 2.11 Eccentric distance | r | between the center of gravity of oxygen atoms, O_{CG} and (a) Pb or (b) B in Pb₂B₂O₅ crystal[13]. In the coordination models, Pb, B, O, and O_{CG} are drawn by black, green, red, and blue balls, respectively.



Fig. 2.12 Eccentric distance $|\mathbf{r}|$ between the center of gravity of oxygen atoms, O_{CG} and (a) Pb or (b) B in the RMC glass model obtained with the BVS constraints and lead borate crystals [12-15]. O_{CG} was determined for the oxygen atoms within the Pbor B-centered coordination shell with the radius *R*.

2. 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価



Fig. 2.13 Bond valence s_{OM} (M = B3, B4 and Pb) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in PbO-2B₂O₃ crystal.



Fig. 2.14 Bond valence s_{OM} (M = B3, B4 and Pb) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in 6PbO-5B₂O₃ crystal.





Fig. 2.15 Bond valence s_{OM} (M = B3, B4 and Pb) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in 2PbO-B₂O₃ crystal.



Fig. 2.16 Bond valence s_{OM} (M = B3, B4 and Pb) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in 4PbO-B₂O₃ crystal.



Fig. 2.17 Bond valence s_{OM} (M = B3, B4 and Pb) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in the RMC model of 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass obtained with the BVS constraints, where B3 and B4 indicate 3-coordinated and 4-coordinated boron atoms, respectively. The O sites are sorted by $\sum s_{OM}$ accumulated over the neighboring B3 and B4 atoms.

2.3.3 Zn 含有結晶における BVS 評価

BPI ガラス作製時に用いる低融点ガラスフリットの組成である 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ ガラスについて、少量成分である Zn に対しても RMC 計算時に適切に BVS 拘束を適用するために、2.4.1 節と同様に 2 価の Zn を含有する結晶構造を 収集し、BVS 拘束に必要なパラメータの決定を行った。Fig. 2.18 に Gagné らが 報告した BV parameter を用いて Zn²⁺を含有する結晶[18,27,35-39]における Zn の BVS を評価した結果を示す。Zn は Fig. 2.6 で示した B の BVS の特徴と類似して おり、第 1 配位圏である 1.8~2.2 Å の範囲において O を 4 配位することで Zn の 名目価数である+2 に到達している。しかし、Zn-O の bond valence 曲線は第 1 配 位圏における勾配が大きく、原子間距離が短い範囲においては微小な原子間距 離の変化で 1 結合あたりの bond valence が大きく異なることが予想された。そこ で、Zn-O の最近接距離を 1.8~1.9 Å の区間で変化させ、変化させた最近接距離 ごとに RMC モデルを構築し評価することで、RMC 計算で用いる Zn-O 最近接 距離を 1.85 Å と設定した。また、BVS 拘束適用時に用いる各パラメータを Table 2.3 に示す。

Table 2.3 Parameters of the BVS calculation used in the RMC calculation for 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ glass [9].

	V_i	R_0 [Å]	<i>B</i> [Å]	cutoff, R_{ij} [Å]	RMSD
Pb-O	2	2.032	0.442	3.20	0.111
Zn-O	2	1.684	0.383	2.20	0.085
B-O	3	1.372	0.357	1.55	0.069
O-M (M=Pb, Zn, B)	2	-	-	3.20	0.104



Fig. 2.18 Bond valence and BVS of Zn sites in the crystals [18, 27, 35-39] BV parameters R_0 and B used are 1.684 Å and 0.383 Å, respectively.

2.3.4 鉛亜鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価

本節においても RMC 計算における BVS 拘束の影響を評価するために BVS 拘束の有無のみ異なる RMC ガラスモデルを構築し、局所構造評価を行った。Fig. 2.19 に構築した RMC ガラスモデルの中性子構造因子 $S^{N}(Q)$ および X 線構造因 子 $S^{X}(Q)$ の再現性を評価した結果、また Fig. 2.20 に RMC 計算結果より得られ る二体分布関数, $g_{ij}(r)$ を図示したものを示す。本モデルにおいても BVS 拘束 の有無によらず、実験値の構造因子を概ね再現することがわかる。また、二体分 布関数に関しては、Pb-O および B-O 相関における第一ピーク(短い結合)と第 二ピーク(長い結合)の強度比の変化や、Zn-O 相関におけるピーク幅の増加な ど、BVS 拘束の適用による影響が確認できる。

BVS 拘束の適用による局所構造への影響を評価するために、Fig. 2.21 に RMC ガラスモデルにおける Pb, Zn, B の配位数分布を示す。2.3.2 節で示した鉛ホウ酸 塩系 RMC ガラスモデルでの結果と同様に、Pb の配位数分布は配位数算出時の cutoff, Rpho = 2.7 Å を用いた場合、低配位および高配位の Pb が減少し、PbO3 お よび PbO4 が支配的な狭い分布に変化するという BVS 拘束の適用による影響が 確認された。また、B の配位数は BVS 拘束の有無によらず、配位数拘束によっ て設定された目標値,N4を再現した。Znの配位数分布はBVS 拘束の適用により、 Oを4配位するZnO4が支配的な分布に変化しており、BVS 拘束の有無による違 いが顕著に現れた。BVS 拘束を適用しなかったモデルにおける拘束条件は構造 因子である $S^{N}(O), S^{X}(O)$ および N₄を再現するための配位数拘束のみであり、Zn に対する O 配位数拘束は適用していない。また、BVS 拘束不適用モデルにおけ る Zn の配位数分布は、O を 2 配位した構造を中心に 0~4 配位という幅広い分 布を示しており、結晶中で主流な Zn の配位多面体(ZnO4)を鑑みても、エネル ギー的に不安定な構造が多く残存した構造であると推察される。以上のことか ら、本ガラス系における Zn の局所構造は、構築した RMC ガラスモデルが各種 構造因子を十分に再現したとしても、Zn が少量成分であるが故に、実測による 構造情報を十分にモデルに反映できていないことが推察される。一方で、Fig. 2.22 に示した BVS 分布からも分かるように、BVS 拘束は少量成分である Zn に 対しても他の元素(Pb, B, O)と同様に理論的な構造情報が反映されており、局 所構造の秩序性を向上させる効果があると考えられる。

以上の結果から、BVS 拘束は、実験事実による構造情報が不足する少量成分 を含んだ系に対しても、局所構造の秩序性を向上させる上で効果的な手法であ ることが示唆された。



Fig. 2.19 Structural factors of neutron scattering $S^{N}(Q)$ and X-ray diffraction $S^{X}(Q)$ for 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ glass. Red curves: RMC glass models, black dashed curves: experiments. (upper) with BVS constraints, (lower) without BVS constraints.



Fig. 2.20 Partial pair distribution function $g_{ij}(r)$ of the RMC models for 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ glass. Solid curve: with BVS constraints, dotted curve: without BVS constraints.



Fig. 2.21 Coordination number distributions in the RMC models for 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 2.22 BVS distributions of (a) Pb, (b) Zn, (c) B, (d) O atoms in the RMC models for 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).

2.3.2 節にて検討した結晶および RMC ガラスモデルにおける配位多面体の対称性評価と同様に、本系においても配位多面体の対称性を偏心距離, $|\mathbf{r}|$ を用いて評価した。Fig. 2.23 に PbO_n, ZnO_n および BO_n 多面体の偏心距離変化を示す。PbO_n, および BO_n 多面体の偏心距離変化は 2.3.2 節にて示した鉛ホウ酸塩系での結果と類似した結果を示した。本系において新たに評価した ZnO_n 多面体の偏心距離変化は、BO4 四面体における偏心距離変化と類似した傾向を示しており、4 配位目の酸素により $|\mathbf{r}|$ が0 に近づいている。一方で、O を4 配位した際の $|\mathbf{r}|$ 分布はZnO4の方が広く、中心対称性は BO4>ZnO4であると考えられる。また、Fig. 2.24 に O の BVS に基づく結合原子種の分類を行った結果を示す。比較対象として参照した鉛亜鉛ホウ酸塩系結晶, Pb4Zn2B10O21[27]とは異なり、本系における RMC ガラスモデルは PbO 高含有系であることから、ホウ素と結合しない酸素が存在し、これは Pb-O-Pb や Pb-O-Zn によるガラスの網目形成を示唆する結果であると考えられる。









2. 逆モンテカルロ法を用いた鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価



Fig. 2.24 Bond valence s_{OM} (M = B3, B4, Zn and Pb) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in (upper) Pb₄Zn₂B₁₀O₂₁ crystal[27] and the RMC model of 65PbO-5ZnO-30B₂O₃ glass obtained with the BVS constraints, where B3 and B4 indicate 3-coordinated and 4-coordinated boron atoms, respectively.

2.3.5 I含有結晶における BVS 評価

BPI ガラス (63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I) は酸素とヨウ素が含まれる混合ア ニオン系ガラスである点が大きな特徴の一つであり、この系に対して RMC 計算 時に BVS 拘束を適用するためには、混合アニオン系結晶における BVS の傾向 を理解することが不可欠である。Fig. 2.25 に Pb₁₀O₄(BO₃)₃I₃結晶[40]における Pb の BVS 変化を示す。Pb の BVS に寄与する原子種が O と I の 2 種類あることを 考慮し、赤の曲線およびプロットは O による bond valence, s_{Pb0} , 紫の曲線およ びプロットは I による bond valence, s_{Pb1} を示している。また、BV parameter は Pb-O に関しては Gagné らの報告値[9]、Pb-I に関しては Brown の報告値[10]を用い て BVS を評価した。この結晶では、Pb-X 距離が~3.4 Å までは O が配位するこ とで Pb の BVS が増加していき、以降の配位圏においては O および I が配位す ることで Pb の BVS が+2 に到達していることがわかる。また、3.4 Å 以降では s_{Pb0} の値は無視できる程度に小さな値になっている一方で、 s_{Pb1} は 3.4 Å 以降で も 0.1~0.2 程度の値をとっており無視できる値では無いことが推察される。

以上の結果および推察を基に、RMC 計算の際に用いる BV parameter および BVS cutoff を決定した(Table 2.4)。なお、BPI ガラス内における I 原子の周囲は 原子番号が比較的大きい重金属(Pb, Bi)原子が存在し、Zn および B は I と結合 していないものとして仮定した。また、陰イオン(O および I)に対する BV parameter および BVS cutoff は Pb および Bi に用いた値を基に適用した。

5100 5200 250203 500 0021 glass [5, 10].									
	V_i	R_0 [Å]	<i>B</i> [Å]	cutoff, R_{ij} [Å]	RMSD				
Pb-X (X=O, I)	2	2.032, 2.83	0.442, 0.37	3.70	0.111				
Bi-X (X=O, I)	3	2.068, 2.82	0.389, 0.37	3.70	0.138				
Zn-O	2	1.684	0.383	2.20	0.085				
B-O	3	1.372	0.357	1.55	0.069				
I-M (M=Pb, Bi)	1	-	-	3.70	0.104				
O-M (M=Pb, Bi, Zn, B)	2	-	-	3.70	0.104				

Table 2.4 Parameters of the BVS calculation used in the RMC calculation for 63PbO-5ZnO-29B2O3-3BiPbO2I glass [9, 10].



Fig. 2.25 Bond valence and BVS of Pb sites in $Pb_{10}O_4(BO_3)_3I_3$ crystal [40]. Red curve: s_{Pb0} with BV parameters $R_0 = 2.032$, B = 0.442purple curve: s_{Pb1} with BV parameters $R_0 = 2.83$, B = 0.37

2.3.6 BPI ガラスにおける RMC 構造モデルの構築と局所構造評価

2.3.2 および 2.3.4 節と同様に、RMC 計算における BVS 拘束の適用による効果 を評価するために、拘束条件として BVS 拘束の有無のみ異なる RMC ガラスモ デルを構築し、局所構造評価を行った。Fig. 2.26 に構築した RMC ガラスモデル の $S^{N}(Q)$ および $S^{X}(Q)$ の再現性評価の結果、また Fig. 2.27 に RMC 計算結果より 得られる二体分布関数, $g_{ij}(r)$ を図示したものを示す。各種構造因子は BVS 拘束 の有無によらず十分な再現性を示しており、また二体分布関数に関しては変化 が見られた。特に、Pb-I 相関に関しては BVS 拘束の適用により第一ピーク強度 が増加し、第一ピーク後の分布が減少していることから、ヨウ素周りの局所構造 に関して変化が見られると予想される。

Fig. 2.28 に Pb, B, Bi, Zn の酸素配位数分布を示す。2.3.2 および 2.3.4 節にて示 した BVS 拘束による配位数分布への影響 (Pb: PbO₃ および PbO₄ が支配的な狭い 分布に変化, B: 配位数拘束により N₄ を再現, Zn: ZnO₄ が支配的な分布に変化) と同様の効果が、本系の RMC ガラスモデルにおいても確認された。また、Bi の 配位数に関しては BVS 拘束の適用により BiO₄ および PbO₅ が支配的な狭い分布 に変化したことがわかる。Fig. 2.29 に各元素の BVS 分布を示す。混合アニオン 系である BPI 組成での RMC ガラスモデルにおいても BVS 拘束の適用により、 各原子の原子価のばらつきが抑制されていることが分かる。特に Bi や Zn など の少量成分元素や混合アニオン種の I は、BVS 拘束により理論的な構造情報が 反映されており、分布中心の顕著な変化が見られる。最後に、本系ガラスの重要 元素である I に関して、I に対する Pb および Bi の配位数分布を評価した結果を Fig. 2.30 に示す。上述した二体分布関数における Pb-I 相関の変化および I の BVS 分布の変化から予想された通り、I の配位数分布に関しても顕著な変化が現れて おり、BVS 拘束の適用により I は Pb および Bi を合計 5 or 6 配位が支配的であ る構造に変化している。

以上の結果から、BVS 拘束は陰イオンを2種類以上含む混合アニオン系ガラ スに対しても適用可能な拘束であり、局所構造の構造情報が不足しうる多成分 系においても、理論的な構造情報を提供し、構造秩序性の高い RMC 構造モデル を構築する上で効果的な手法である。



Fig. 2.26 Structural factors of neutron scattering $S^{N}(Q)$ and X-ray diffraction $S^{X}(Q)$ for 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I glass. Red curves: RMC glass models, black dashed curves: experiments. (upper) with BVS constraints, (lower) without BVS constraints.



Fig. 2.27 Partial pair distribution function $g_{ij}(r)$ of the RMC models for 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I glass. Solid curve: with BVS constraints, dotted curve: without BVS constraints.



Fig. 2.28 Coordination number distributions in the RMC models for 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 2.29 BVS distributions of (a) Pb, (b) Bi, (c) Zn, (d) B, (e) I, (f) O atoms in the RMC models for 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 2.30 Coordination number distributions of iodine in the RMC models for 63PbO-5ZnO-29B₂O₃-3BiPbO₂I glass (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).

2.4 まとめ

本章では、鉛ホウ酸塩系の各種ガラスを対象に結晶化学理論である BVS を拘 束条件として適用した RMC 計算を行うことで、より精緻化された RMC ガラス モデルの構築と局所構造評価を行った。以下に得られた結果をまとめる。

① 鉛ホウ酸塩系ガラス

- ・ 鉛ホウ酸塩系ガラスを構成する主要元素 (Pb²⁺, B³⁺) を含む結晶構造を収 集し、BVS の傾向を可視化することで、RMC 計算時に BVS 拘束を適用 する際に必要となるパラメータ (BV parameter, BVS cutoff) を選定した。
- RMC ガラスモデルの局所構造評価から、BVS 拘束は Pb の配位数分布を PbO₃, PbO₄ が支配的な幅狭い分布へ変化させ、また、各原子における原 子価のばらつきを抑制した。このことから、BVS 拘束は幾何学的秩序性 の高い RMC ガラスモデルを構築する上で効果的な手法であることが示 唆された。
- RMC ガラスモデル内の多面体の対称性を、偏心距離を用いて評価した結果、結晶中で見られる非対称的な PbO_n 多面体は RMC ガラスモデルでは 十分に再現できておらず、第一原理計算による検討の必要性がある。
- 結晶および RMC ガラスモデル内の酸素を BVS に基づく結合原子種で分類することにより、B4-O-Pb や Pb-O-Pb 結合によるガラスの網目形成を示唆する結果が得られた。

② 鉛亜鉛ホウ酸塩系ガラス

- 少量成分である Zn の BVS に関しても Zn²⁺を含む結晶構造を収集し、 BVS の傾向を評価することで計算に必要なパラメータを選定した。
- 構造情報が不足する少量成分が含まれる系に対しても BVS 拘束を適用 することにより、理論的な構造情報が反映され、局所構造の秩序性が向 上した RMC ガラスモデルの構築が可能であることが明らかになった。
- ③ BPI ガラス
 - 酸素とヨウ素が含まれる混合アニオン系に関しても結晶構造を基にBVSの傾向を確認することで、計算に必要なパラメータを選定した。
 - BVS 拘束は混合アニオン系ガラスに対しても適用可能な拘束であり、局 所構造の構造情報が不足しうる多成分系においても構造秩序性の高い RMC 構造モデルを構築する上で効果的な手法である。

2.5 参考文献

[1] A. Mukunoki, T. Chiba, Y. Benino and T. Sakuragi, Prog. Nucl. Energy., 91, 339-344(2016)

[2] H. Hosono, H. Kawazoe and T. Kanazawa, Yogyo-Kyokai-Shi, 90, 544-551 (1982)

[3] M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui, J. Non-Cryst. Solids, 85, 393-412 (1986)

[4] T. Takaishi, J. Jin, T. Uchino and T. Yoko, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2543-2548 (2000)
[5] ニューガラスハンドブック編集委員会 編: ニューガラスハンドブック, 丸
善株式会社(1991)

[6] A. C. Hannon, J. Non-Cryst. Solids, 451, 56-67 (2016)

[7] I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst., **B41**, 244-247 (1985)

[8] S. V. Krivovichev and I. D. Brown, Z. Kristallogr., 216, 245-247 (2001)

[9] O. C. Gagné, F. C. Hawthorne, Acta Cryst., **B71**, 562-578 (2015)

[10] I.D.Brown Private communication.

[11] R. L. McGreevy, M. A. Howe and J. D. Wicks, RMCA—A general purpose Reverse Monte Carlo Code (Manual, 1993)

[12] J. Krogh-Moe and P. S. Wold-Hansen, Acta Cryst., B29, 2242-2246 (1973)

[13] F. Zhang, F. Zhang, B. -H. Lei, Z. Yang and S. Pan, J. Phys. Chem., C23, 12757-12764 (2016)

[14] D. L. Corker and A. M. Glazer, Acta Cryst., **B52**, 260-265 (1996)

[15] H. Yu, S. Pan, H.Wu, W. Zhao, F. Zhang, H. Li and Z. Yang, J. Mater. Chem., 22, 2105-2110 (2012)

[16] H. Park, J. Barbier and R. P. Hammond, Solid State Sci., 5, 565-571 (2003)

[17] L. Dong, S. Pan, Y. Wang, H. Yu, X. Dong, S. Han and M. Zhang, Inorg. Chem., 52, 11377-11384 (2013)

[18] X. -A. Chen, Y. -H. Zhao, X. -A. Chang, L. Zhang and H. -P. Xue, Acta Cryst., C62, i11-i12 (2006)

[19] Y. Wang, S. Pan, S. Huang, L. Dong, M. Zhang, S. Han and X. Wang, Dalton Trans.,43, 12886-12893 (2014)

[20] B. Aurivillius, Chem Scr., 22, 168-170 (1983)

[21] H. Behm, Acta Cryst., C39, 1317-1319 (1983)

[22] J.-L. Song, C.-L. Hu, X. Xu, F. Kong and J.-G. Mao, Inorg. Chem., **52**, 8979-8986 (2013)

[23] S. Pan, B. Watkins, J. P. Smit, M. R. Marvel, I. Saratovsky and K. R. Poeppelmeier, Inorg. Chem., **46**, 3851-3855 (2007)

[24] O. V. Yakubovich, N. N. Mochenova, O. V. Dimitrova and W. Massa, Acta Cryst.,

E60, i127-i130 (2004)

[25] M. Mutailipu, M. Zhang, B. Zhang, Z. Yang and S. Pan, Chem. Commun., **54**, 6308-6311 (2018)

[26] Y.-Z. Huang, L.-M. Wu, X.-T. Wu, L.-H. Li, L. Chen and Yong-Fan Zhang, J. Am. Chem. Soc., **132**, 12788–12789 (2010)

[27] H. Yu, H. Wu, S. Pan, B. Zhang, L. Dong, S. Hanabc and Z. Yang, New J. Chem., 38, 285-291 (2014)

[28] H. Park, R. Lam, J. E. Greedan and J. Barbier, Chem. Mater., 15, 1703–1712 (2003)
[29] H. H. Grube, Fortschritte der Mineralogie, Beiheft, 59, 58-59 (1981)

[30] S. Giraud, J-P. Wignacourt, M. Drache, G. Nowogrocki and H. Steinfink, J. Solid State Chem., **142**, 80-88 (1999)

[31] L. S. Dent Glasser, R. A. Howie and R. M. Smart, Acta Cryst., B37, 303-306 (1981)

[32] D.F. Mullica, H.O. Perkins, D.A. Grossie, L.A. Boatner and B.C. Sales, J. Solid State Chem., **62**, 371-376 (1986)

[33] R. J. Angel, U. Bismayer and W. G. Marshall, Acta Cryst., B60, 1-9 (2004)

[34] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, Acta Cryst., C43, 631-632 (1987)

[35] H. Huppertz and G. Heymann, Solid State Sci., 5, 281-289 (2003)

[36] R.W. Smith and L.J. Koliha, Materials Research Bulletin, 29, 1203-1210 (1994)

[37] W.-D. Cheng, Z.-G. Kan, H. Zhang, Y.-J. Gong, Y.-J. Zhang, D.-G. Chen and D.-S. Wu, Solid State Sci., 7, 179-188 (2005)

[38] E.V. Murashova, Yu.A. Velikodnyi and V.K. Trunov, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, **36**, 851-854 (1991)

[39] C. T. Prewitt, E. Kirchner and A. Preisinger, Zeitschrift fur Kristallographie, **124**, 115-130 (1967)

[40] J. Zhou, H. Wu, H. Yu, Z. Hu and Y. Wu, Dalton Trans., 48, 14996-15001 (2019)

第3章 逆モンテカルロ法を用いたスズリン酸塩系ガラス の構造モデル化と局所構造評価

3.1 緒言

スズリン酸塩系ガラスは低ガラス転移温度 ($T_g \leq 300^{\circ}$ C)、高屈折率などの優れた特徴を有するガラス系であり、Sn²⁺が最外殻軌道に Pb²⁺と同様の ns²電子配置を有するため、鉛代替材料の候補としても期待されている[1]。これらの特徴から、本ガラス系においてガラスの組成探索や特性評価のみならず[2,3]、ガラスの微視的構造を明らかにするための構造解析[4,5]など、さまざまな研究成果が報告されてきた。一方で、単純な2成分のスズリン酸塩系ガラスにおいて、各種実験事実を十分に再現するガラスの構造モデルの構築およびその評価について報告された例は十分ではなく、計算機シミュレーションによる構造モデルの構築および提供が望まれる。このガラス系は、第2章にて述べた鉛ホウ酸塩系ガラスにおける PbO_n 多面体の構造と同様に、孤立電子対の影響により SnO_n 多面体が対称性の低い多面体 (三方錐や三方両錐など)を形成することが予想される。 また、リン酸塩系ガラスにおける架橋酸素数に対応した構造指標, Qⁿ は、ガラスの網目構造の理解において重要な指標であり、構築したガラスモデルにおいて十分な再現性が得られることが望まれる。

第2章において、鉛ホウ酸塩系ガラスの構造モデルを逆モンテカルロ(RMC) 計算で構築する際に、類似組成におけるガラスと結晶間での短距離構造の類似 性を利用し、結晶理論である Bond Valence Sum (BVS)[6]を拘束条件として適用 することで、より秩序性の高い RMC ガラスモデルの構築が可能であることを明 らかにした。また、得られた RMC ガラスモデルの原子配列を基に、多面体の偏 心距離変化や BVS に基づく結合原子種の分類等を行うことにより、多面体の対 称性評価や、ガラスの網目形成結合種に関する提案を行った。一方で、上記のモ デリングおよび評価手法は鉛ホウ酸塩系ガラスのみを対象としており、これら の手法が他のガラス組成に対しても有効であり、汎用性が高いかという点を明 らかにすることは重要である。

以上の観点から本章では、スズリン酸塩系ガラスを対象に RMC 計算を実施 し、ガラスモデルの構築と局所構造評価を行った。各種実験事実およびリン酸塩 系における Qⁿ構造を再現する拘束条件に加えて、BVS による拘束条件を適用す ることで、RMC ガラスモデルの精緻化を検討した。

3.2 計算実験方法

3.2.1 スズリン酸塩系結晶における BVS の調査

前章にて述べたように、RMC 計算時に BVS 拘束を適用するためには各種パ ラメータ (BV parameter, R_0 and B および BVS 算出上限距離である BVS cutoff) を決定する必要がある。そこで、本章における研究対象のガラス組成と類似組成 であるスズリン酸塩系結晶[7-10]を収集し、既報のパラメータセット[11]を基に 結晶中における BVS を調査した。

3.2.2 RMC 計算

本章において、RMC 計算により構築したガラスモデルは2成分スズリン酸塩 系ガラスとし、ガラス組成は既報[12]を参考に以下の組成を選択した。

• xSnO-(100 - x)P₂O₅ (x = 54, 64, 70 mol%)

Table 3.1 に各組成における密度、セル1辺の長さ、各組成における RMC ガラス モデルを構成する粒子数、³¹P MAS-NMR より算出した Qⁿ分布[12]を示す。初期 構造は上記の各組成および密度を満たす立方体セル内に原子をランダムに配置 し、周期境界条件を適用した 3 次元原子配列を用いた。主要な拘束条件として、

- ① X 線構造因子 *S^x(Q*)
- ② PのO配位数 (PO₄ = 100%)
- ③ Qⁿ分布
- ④ BVS とその分布幅である RMSD

を用いた。これらの拘束条件を概ね満足するまで原子の移動を繰り返し計算す ることで RMC ガラスモデルを構築した。また、本章における RMC 計算では Qⁿ 分布および BVS の拘束を適用する観点から、RMC_POT[13]および RMCA[14]の 両計算コードを用いることでモデルの構築を実施した。モデル構築における具 体的な計算手順を Fig. 3.1 に示す。この際、BVS 拘束の効果および汎用性を確認 するために、前章同様に BVS 拘束の有無のみ異なる RMC ガラスモデル (with BVS model, without BVS model)を構築し、局所構造解析を行った。
Table 3.1 Structural data of tin phosphate glasses and number of atoms in RMC models [12].

ガラス組成, 表記			密度 [g/cm3]	セル長さ[Å]		全粒子数	
54SnO-46P2O5, (54SnO)			3.340	37.2		3225	
64SnO-36P ₂ O ₅ , (64SnO)			3.694	35.9		2850	
70SnO-30P ₂ O ₅ , (70SnO)			3.786	35.6		2625	
各	原子の粒子	·数	Q ⁿ 分布				
Sn	Р	Ο	Q ³	Q^2	Q^1	Q^0	
405	690	2130	0.00	0.90	0.10	0.00	
480	540	1830	0.00	0.24	0.66	0.10	
525	450	1650	0.00	0.00	0.88	0.12	



Fig. 3.1 RMC calculation procedure for tin phosphate glasses.

3.3 結果および考察

3.3.1 スズリン酸塩系結晶における BVS 評価

収集したスズリン酸塩系結晶構造 (Sn(PO₃)₂, metaphosphate[7, 8], Sn₂P₂O₇, pyrophosphate[9]および Sn₃(PO₄)₂, orthophosphate[10]) について、Sn および P の BVS を評価した結果を Fig. 3.2, 3.3 に示す。BVS 評価時の BV parameter は Gagné らが報告した値[11] (Sn-O: R_0 = 1.910, B = 0.451, P-O: R_0 = 1.624, B = 0.399) を用 いた。Pb と同族かつ重金属元素である Sn の BVS は、前章にて示した Pb の BVS と同様に、第 1 配位圏 ($R_{SnO} < 2.4$ Å) 以内における bond valence の積算による BVS では名目価数である + 2 に到達しておらず、第 1 配位圏以降に存在する O による bond valence が積算されることによって BVS が+2 に到達することがわか る。また、原子間距離が長くなるにつれて bond valence 曲線は指数関数的に減衰 するため、名目価数に到達後の BVS は収束した挙動を示す。P の BVS に関して は前章にて示した Zn の BVS と同様に、P-O 距離 1.45~1.65 Å の第 1 配位圏内に おいて O が 4 配位することによって P の名目価数である+5 に到達していること がわかる。

以上の評価結果から、RMC 計算で用いる BV parameter および BVS cutoff を決定し、まとめたものを Table 3.2 に示す。また、O に対する BVS cutoff はより長い距離である Sn-O での BVS cutoff を採用し、BV parameter に関しては Sn, P それぞれに用いた値を O 側から適用した。

1 1 0	L 3				
	V_i	R_0 [Å]	<i>B</i> [Å]	cutoff, R_{ij} [Å]	RMSD
Sn-O	2	1.910	0.451	3.20	0.082
P-O	5	1.624	0.399	1.55	0.099
O-M (M=Sn, P)	2	-	-	3.20	0.104

Table 3.2 Parameters of the BVS calculation used in the RMC calculation for tin phosphate glasses [11].



Fig. 3.2 Bond valence and BVS of Sn sites in the crystals [7-10] BV parameters R_0 and B used are 1.910 Å and 0.451 Å, respectively.



Fig. 3.3 Bond valence and BVS of P sites in the crystals [7-10] BV parameters R_0 and B used are 1.624 Å and 0.399 Å, respectively.

3.3.2 スズリン酸塩系 RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価

Fig. 3.4 に構築した RMC ガラスモデルの X 線構造因子 $S^{X}(Q)$ の再現性を示 す。BVS 拘束の適用により、低 Q 領域 ($Q = 0 \sim 1$) における再現性に僅かな変 化が見られるが、どの RMC ガラスモデルにおいても実験値の構造因子を概ね再 現していることがわかる。Fig. 3.5 に RMC 計算結果より得られる二体分布関数, $g_{ij}(r)$ を図示したものを示す。BVS 拘束の適用により、P-O 相関におけるピー ク形状の変化 (短い P-O 結合および長い P-O 結合に分離) や第一ピーク (短い 結合) と第二ピーク (長い結合) の強度比の変化が確認できる。また、Sn-O 相 関に関しては、BVS 拘束不適用モデルにおいて Sn-O 距離 2.4~3.0 Å に小さなピ ークが見られる。一方で、BVS 拘束適用モデルではそれらの小ピークが存在せ ず、BVS 拘束時の BVS cutoff 距離 (3.2 Å) にピークが新たに存在していること がわかる。

BVS 拘束の適用による局所構造への影響を評価するために、RMC ガラスモデ ルにおける Sn, PのO配位数分布, Qⁿ分布および構成する各原子種の BVS 分布 を評価した。Fig. 3.6, 3.7 に Sn の配位数分布を示す。2 章および 3.3.1 項で述べた ように、Sn は Pb と同様に短い Sn-O 結合と長い Sn-O 結合が存在しているため、 配位数算出時の cutoff, R_{Sn0}は Fig. 3.5 に示した二体分布関数を考慮し 2.4 Å およ び 3.2 Å の 2 通りで評価した。R_{SnO} = 2.4 Å で算出した際の Sn の配位数分布は、 2章での鉛ホウ酸塩系ガラスモデルの Pb 配位数分布と同様に、BVS 拘束の適用 により、低配位および高配位の Sn が減少し、SnO3 が支配的な狭い分布に変化し ていることがわかる。また、R_{SnO} = 3.2 Å で算出した際の Sn の配位数分布に関 しても、BVS 拘束の適用により平均配位数(Ave)が 0.7 程度増加しており、配 位数の分布中心が顕著に変化していることがわかる。Fig. 3.8 に P の配位数分布 を示す。配位数拘束の適用により、各モデルにおいて PO4 = 100%を再現してい ることがわかる。しかし、前述したように二体分布関数における P-O 相関は変 化していることから PO4 四面体における P-O 結合距離の変化など、より局所的 な構造に対する影響が考えられる。Fig. 3.9 に Q"分布を示す。各 RMC ガラスモ デルは、RMC POT 計算コードの利用により適用可能となった Qⁿ 拘束によって、 NMR 測定結果よリ得られた Qⁿ 分布を概ね再現していることがわかる。また、 BVS 拘束の有無によらず Qⁿ 分布は両モデルにおいて同様の分布を示した。Fig. 3.1 に示したように、計算コードの関係から BVS 拘束を適用する際には Q" 拘束 を適用していない。にもかかわらず、BVS 拘束適用後のモデルは BVS 拘束不適 用のモデルと同等の Qⁿ 分布を示している。これは BVS 拘束適用前のモデルに おいて X 線構造因子や Q" 分布等を再現するガラス構造が概ね構築されている ため、その後に BVS 拘束を適用したとしてもガラスの骨格構造を大きく変化さ

せることはないということが考えられる。Fig. 3.10~3.12 に BVS 分布を示す。 BVS 拘束の適用により、RMC ガラスモデル内の各原子種における BVS の平均 値がそれぞれの目的価数 (Sn: 2.0, P: 5.0, O: 2.0) に到達すべく変化しており、同 時に分布幅である RMSD が減少し、狭い分布幅に変化していることがわかる。 一方で、BVS 拘束適用モデルにおける Sn および O の BVS 分布は、2 章にて述 べた鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルにおける Pb および O の BVS 分布とは異 なり、低 BVS 側に偏った分布であることが確認される。これは Fig. 3.1 に示す ように、本系ガラスの RMC 計算では BVS 拘束適用前のモデルにおいて既に各 種実験事実を再現するガラス構造が構築されており、BVS 拘束がガラスの骨格 構造を変化させることなく、結合距離を変化させることで BVS およびその分布 幅である RMSD を調整しているためであると考えられる。また、P の BVS に関 しては、Sn や O の BVS と比較して低 BVS 側への偏りが小さいことがわかる。 これは、P に関しては配位数拘束によって $PO_4 = 100\%$ が再現されており、その 配位数拘束が適用される範囲内で原子が移動することで BVS および RMSD が 調整されるためであると考えられる。

以上の結果から、BVS 拘束はスズリン酸塩系ガラスの RMC 計算においても 秩序性の高い RMC ガラスモデルを構築する上で効力を発揮し、汎用性の高い拘 束であると考えられる。



Fig. 3.4 Structural factors of X-ray diffraction $S^X(Q)$ for tin phosphate glasses. Solid curves: RMC glass models, black dashed curves: experiments. (left) with BVS constraints, (right) without BVS constraints.



Fig. 3.5 Partial pair distribution function $g_{ij}(r)$ of the RMC models for tin phosphate glasses. Solid curve: with BVS constraints, dotted curve: without BVS constraints.



Fig. 3.6 Coordination number distributions of Sn atoms in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints). The coordination sphere for Sn-O is 2.4 Å.



Fig. 3.7 Coordination number distributions of Sn atoms in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints). The coordination sphere for Sn-O is 3.2 Å.



Fig. 3.8 Coordination number distributions of P atoms in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 3.9 Q^{*n*} distributions in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 3.10 BVS distributions of Sn atoms in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 3.11 BVS distributions of P atoms in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).



Fig. 3.12 BVS distributions of O atoms in the RMC models for tin phosphate glasses (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints).

2章にて述べた、鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルおよび類似組成結晶におけ る配位多面体の対称性評価と同様に、本系の RMC ガラスモデルに関しても陽イ オンを中心とする配位多面体の偏心距離, $|\mathbf{r}|$ を評価した。Fig. 3.13 に SnO_n およ び PO_n 多面体の偏心距離変化を示す。SnO_n 多面体は低対称性、PO_n 多面体は高 対称性を示す構造に対応した偏心距離変化を示しており、RMC ガラスモデルに おける偏心距離, $|\mathbf{r}|$ の分布は類似組成結晶と比較して幅広く分布していること がわかる。また BVS 拘束の有無によって SnO_n 多面体における第 1 配位酸素お よび PO_n 多面体における第 1, 2 配位酸素における偏心距離分布範囲および位置 が変化していることがわかる。これは BVS 拘束により BVS cutoff 以内の各結合 距離を調整され BVS 値が目標値に到達するように構造が変化するためであると 考えられる。

本系の RMC ガラスモデルに関しても、2 章と同様に O の BVS に基づく結合 原子種の分類を行った。Fig. 3.14-16 に種々のスズリン酸塩系結晶[7-10]中の各 O サイトの BVS について、O サイトを中心に 3.2 Å 圏内に存在する陽イオンを基 に算出された BVS を示している。本系において主要元素である P によって積算 された BVS を基に O-index の sort を行った。また、リン酸塩系における構造指 標 Qⁿ で P による bond valence を色分けすることで分類した。metaphosphate 組成 である Sn(PO₃)₂結晶では Q² = 100%(Fig. 3.14)、pyrophosphate 組成である Sn₂P₂O₇ 結晶では $Q^1 = 100\%$ (Fig. 3.15)、orthophosphate 組成である $Sn_3(PO_4)_2$ 結晶では Q^0 = 100% (Fig. 3.16) と各結晶組成ごとに 1 種類の Q" 構造で構成されていること が確認できる。また、P-O-P 結合による架橋酸素(BO)の BVS は P-O 結合によ る bond valence の積算によって O の BVS が名目価数である+2 に到達している のに対して、P間を架橋しない非架橋酸素(NBO)は Sn が 1~2 配位することに よって O の BVS が名目価数である+2 に近づいていることがわかる。BVS 拘束 を適用して構築したスズリン酸塩系 RMC ガラスモデルについて、上記と同様の 手順でOのBVSに基づく結合原子種の分類を行った結果をFig. 3.17-19に示す。 RMC ガラスモデルにおける Q" 構造は、結晶で見られるような1種類の Q" 構造 のみの構成ではなく、NMR による Q" 分布比を概ね再現した結果が得られるた め、結晶との直接的な比較による考察は難しいと考えられる。一方で、スズリン 酸塩系ガラスにおける SnO 含有量の増加に伴う Qⁿ構造の変化の傾向 $(Q^2 \rightarrow Q^1)$ → Q^0) や BO および NBO の割合, 配位する原子種に関しては、類似組成結晶と の対応が取れる結果が現れていると考えられる。また、54SnO および 70SnO 組 成の RMC ガラスモデルには P を配位せず、Sn 間を架橋する O の存在が確認さ れた。これは、Sn-O-Sn 結合によるガラスの網目形成を示唆する結果であると考 えられる。



Fig. 3.13 Eccentric distance | r | between the center of gravity of oxygen atoms, O_{CG} and (a) Sn or (b) P in the RMC glass models and tin phosphate crystals [7-10]. (upper: with BVS constraints, lower: without BVS constraints)





Fig. 3.14 Bond valence s_{OM} (M = P and Sn) and cumulative bond valence sum V_O of the O sites in Sn(PO₃)₂ crystal.



Fig. 3.15 Bond valence s_{OM} (M = P and Sn) and cumulative bond valence sum V_O of the O sites in Sn₂P₂O₇ crystal.





Fig. 3.16 Bond valence s_{OM} (M = P and Sn) and cumulative bond valence sum V_O of the O sites in Sn₃(PO₄)₂ crystal.



Fig. 3.17 Bond valence s_{OM} (M = P and Sn) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in the RMC model of 54SnO-46P₂O₅ glass obtained with the BVS constraints.

3. 逆モンテカルロ法を用いたスズリン酸塩系ガラスの 構造モデル化と局所構造評価



Fig. 3.18 Bond valence s_{OM} (M = P and Sn) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in the RMC model of 64SnO-36P₂O₅ glass obtained with the BVS constraints.



Fig. 3.19 Bond valence s_{OM} (M = P and Sn) and cumulative bond valence sum V_0 of the O sites in the RMC model of 70SnO-30P₂O₅ glass obtained with the BVS constraints.

3.4 まとめ

本章では、スズリン酸塩系ガラスを対象に結晶化学理論である BVS およびリン酸塩系ガラスにおける構造指標, Qⁿ を拘束条件として適用した RMC 計算を行うことにより、より精緻化された RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価を行った。以下に得られた結果をまとめる。

- スズリン酸塩系ガラスと類似組成であるスズリン酸塩系結晶構造(meta, pyro および orthophosphate 組成)を収取し、BVS を評価することで、RMC 計算時に BVS 拘束を適用するために必要なパラメータを選定した。
- BVS 拘束および Qⁿ 分布の拘束を適用するために、RMC_POT および RMCA の両計算コードを用いて RMC 計算を行った結果、各種実験事実 および BVS 目標値を概ね再現する RMC ガラスモデルの構築に成功した。
- 構築した RMC ガラスモデルの局所構造評価を行った結果、R_{sno} = 2.4 Å で算出した際の Sn の配位数分布に関しては SnO₃ が支配的な幅狭い分布 へと変化し、また、各原子における BVS 分布の幅が狭まるなど、BVS 拘 束の適用による局所構造への影響が確認された。さらに、R_{sno} = 3.2 Å で 算出した際の Sn の配位数分布に関しても、平均配位数が顕著に増加する などの変化現れており、2 章にて述べた鉛ホウ酸塩系では見られなかった BVS 拘束の影響が確認された。以上のことから、BVS 拘束は構造秩序性 の高い RMC ガラスモデルを構築する上で有効であり、汎用性の高い手法 であることが示された。
- RMC ガラスモデル内の多面体の対称性について偏心距離を用いて評価した結果、SnOn 多面体は低対称性、POn 多面体は高対称性を示す構造に対応した偏心距離変化を示した。また、BVS 拘束の有無によって各多面体における第1 配位酸素による偏心距離分布範囲の変化が確認され、BVS 拘束による各結合距離の調整効果が示唆された。
- スズリン酸塩系結晶および RMC ガラスモデル内の O を BVS に基づく結合原子種および Qⁿ構造で分類することにより、類似組成結晶との対応関係が確認された。また、RMC ガラスモデルには P を配位せず、Sn 間を架橋する O の存在が確認され、Sn-O-Sn 結合によるガラスの網目形成を示唆された。

3.5 参考文献

[1] H. Takebe, W. Nonaka, T. Kubo, J. Cha and M. Kuwabara, J. Phys. Chem. Soilds, **68**, 983-986 (2007)

[2] S. Fukui, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, J. Ceram. Soc. Japan, **120**, 530-533 (2012)

[3] N. Hémono, S. Chenu, R. Lebullenger, J. Rocherullé, V. Kéryvin and A. Wattiaux, J. Mater. Sci, **45**, 2916-2920 (2010)

[4] D. Holland, A. P. Howes, M. E. Smith and A. C. Hannon, J. Phys.: Condens. Metter, 14, 13609-13621 (2002)

[5] U. Hoppe, R. K. Brow, A. C. Hannon, M. v. Zimmermann, J. Non-Cryst. Solids.: X, 2, 100017 (2019)

[6] I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst., B41, 244-247 (1985)

[7] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia,

D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson, APL Mater., 1, 011002 (2013)

[8] The Materials Project. Materials Data on Sn(PO₃)₂ by Materials Project.

United States. doi:https://doi.org/10.17188/1297202

[9] V. V. Chernaya, A. S. Mitiaev, P. S. Chizhov, E. V. Dikarev, R. V. Shpanchenko, E. V.

Antipov, M. V. Korolenko and P. B. Fabritchnyi, Chem. Mater., 17, 284-290 (2005)

[10] M. Mathew, L. W. Schroeder and T. H. Jordan, Acta Cryst., B33, 1812-1816 (1977)

[11] O. C. Gagné, F. C. Hawthorne, Acta Cryst., B71, 562-578 (2015)

[12] 福井聡史, 博士論文(岡山大学, 2016) 第2章, 第3章

[13] O. Gereben and L. Pusztai, J. Comput. Chem. 33, 2285-2291 (2012)

[14] R. L. McGreevy, M. A. Howe and J. D. Wicks, RMCA—A general purpose Reverse Monte Carlo Code (Manual, 1993)

4.1 緒言

密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)は「電子系の全エネルギーは 電子密度の汎関数(関数を変数とした関数)として表される」とした電子状態理 論であり、1964年に Hohenbergと Kohn が証明した定理[1]および翌年 1965年に Kohnと Sham が提唱した方程式[2]を基盤に確立されたものである。この理論は、 量子力学の原理および様々な近似を基に、経験的なパラメータを用いることな く(非経験的に)対象物質の電子状態および特性を予測する計算手法である第一 原理計算(first-principles calculation, *ab initio* calculation)の1種であり、他の第一 原理計算手法としては分子軌道法などが挙げられる。分子軌道法は様々な近似 を用いてシュレーディンガー方程式の解である波動関数を直接求めるのに対し て、密度汎関数理論では系の電子密度のみに依存してエネルギー状態が得られ るため、多電子系の計算における取り扱いの容易さや、計算精度などから近年の 計算化学において広く用いられている手法である。

計算機性能の向上に伴い、第一原理計算による電子状態計算は、単純な原子や 分子のみならず、多原子系、液体やガラスなどの乱れた系など様々な系において 用いられるようになった。一方で、ガラスは結晶のような並進対称性を有さない ため、周期性を利用した電子状態計算(バンド計算)は適用できない。そのため、 固体構造の一部を原子集団(クラスター)として抽出し、電子状態計算を行うク ラスター近似法が用いられる。この近似を用いた計算はガラスのような電子が 局在化される系において有効であり、様々な研究成果が報告されている。例えば Uchino らは、シリカガラスやテルライト系ガラス、アルカリリン酸塩系ガラス などの系に対して、クラスター近似法を用いた非経験的分子軌道計算により、電 子状態評価および Raman スペクトルの再現を報告している[3-5]。また、Nanba らはクラスター近似法を用いた分子軌道計算により NMR のパラメータ予測を 報告している[6-8]。

第2章において、逆モンテカルロ(RMC)法を用いて鉛ホウ酸塩系ガラスの 構造モデルを構築する際に、結晶化学理論である Bond Valence Sum (BVS)によ る拘束の適用により、構造秩序性の高い RMC ガラスモデルの構築を達成した。 一方で構築した RMC ガラスモデル内の PbO_n 多面体は結晶中で見られる非対称 的な PbO_n 多面体を十分に再現できておらず、電子状態計算による検討の必要性 が示唆された。

以上を踏まえて、本章では鉛ホウ酸塩系結晶および RMC ガラスモデルを対象 に、クラスター近似法による DFT 計算を行い、化学結合状態に関する検討を行 った。

4.2 計算実験方法

4.2.1 交換相関関数および基底関数の選定

1章1.5.3項における密度汎関数理論の概要で述べたように、DFT 計算を行う 場合は、交換相関ポテンシャル(交換相関関数)や内殻電子の取り扱いおよび基 底関数系を選択する必要がある。2章にて述べたように、鉛ホウ酸塩系に対して DFT 計算を行うことを考慮し、非対称な4面体構造であるPbO4が層状に並ぶ原 子配列を有する室温型の酸化鉛結晶(α-PbO)[9]から抽出したクラスターを対象 に、交換相関関数や基底関数の組み合わせおよびPb-Oの原子間距離を変化させ てDFT 計算を行い、利用する関数系の選定を行った。α-PbO 結晶からクラスタ ーを抽出する際の抽出条件は、「Pb を基準としPb-Oの原子間距離が 2.7 Å 以内 に存在する第1配位圏 O を含んだクラスターとし、末端の O に関してはその先 に H をつけることで末端水素修飾を行う」とした。Fig.4.1 にα-PbO 結晶および 抽出したクラスターのモデル図を示す。交換相関関数は、局所密度近似(LDA) を用いた VWN 汎関数[10]、一般化勾配近似(GGA)を用いた PBE 汎関数[11]お よび Hybrid 汎関数である B3LYP[12-14]を検討候補とした。また、内殻電子の取 り扱いおよび基底関数に関しては、原子番号が大きく、多くの電子を有する Pb と Pb 以外の元素で分けて検討を行った。以下に検討候補を示す。

- Pb: 全電子での計算および擬ポテンシャルを用いた場合の計算を検討候補 とし、全電子計算では Dunning による correlation consistent 基底関数系 [16] に分散関数および Douglas-Kroll 法を適用した基底関数, augcepvtzdk3[17]を 利用し、擬ポテンシャル計算では lanl2dz[18]を利用した。
- Oおよび H: 全電子計算を検討候補とし、基底関数は Pople らのスプリット バレンス基底関数系, 6-311++G**[19]および Dunning による correlation consistent 基底関数系[16], augcepvdz および augcepvtz を検討した。

DFT 計算を実施するにあたり、計算コードは PySCF[20]を利用した。また、全 電子計算の際は相対論効果を考慮した DFT 計算を行った。抽出した PbO₄H₄ク

ラスターについて、Pb に配意する O およびその先の H を Pb-O 結合方向に対称 伸縮させることでクラスター構造を変化させ、各構造に対して DFT 計算を行う ことで、交換相関関数および基底関数の性能を評価した。

4.2.2 鉛ホウ酸塩系結晶および RMC ガラスモデルを用いた DFT 計算

鉛ホウ酸塩系結晶($Pb_2B_2O_5$, $Pb_6B_{10}O_{21}$) [21, 22]および2章にて構築した鉛ホ ウ酸塩系 RMC ガラスモデル(66.7PbO-33.3B₂O₃)を対象にクラスター近似を用 いた DFT 計算を行うために、クラスターの抽出基準を検討した。クラスターを 抽出する際の手順は以下の通りである。

周期境界を考慮した鉛ホウ酸塩系での構造において、陽イオン種(Pb およびB)をクラスターの中心原子とし、各原子での第一配位圏以内の酸素原子(本検討では Pb-O および B-O の第一配位圏をそれぞれ 2.7 Å および 1.6 Å とした。)、その酸素原子に配位するホウ素を 3 配位ホウ素(BO₃)または 4 配位ホウ素(BO₄)のユニット構造で抽出した。この際、抽出した複数の BO_n ユニットが、抽出前の構造において BO_n ユニット間の連結によるリング構造を形成する場合は、そのリング構造に関与する BO_n ユニットを追加で抽出し、リング構造を維持したクラスターとして抽出した。その後、抽出したクラスターにおける末端酸素に関しては、その酸素が抽出前の構造において B-O-B の架橋酸素であるかを確認し、架橋酸素に該当する末端酸素の先に H 原子を付加することで水素末端修飾を行った。最後に、DFT 計算における収束等を考慮し、クラスター全体を電気的中性に近づけるために、抽出前の構造においてクラスターの中心原子から近い Pb をクラスターに追加した。

Fig. 4.2 および Fig. 4.3 に、上記の条件を基に Pb₂B₂O₅ 結晶から抽出したクラス ターを例として示す。これらの図では、中心原子および第一配位圏の酸素原子 にラベルをつけて描画している。鉛ホウ酸塩系結晶での Pb および B サイト (Pb₂B₂O₅: 6 サイトの Pb および 6 サイトの B, Pb₆B₁₀O₂₁: 3 サイトの Pb および 5 サイトの B) および鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルにおいて酸素を 3 配位ま たは 4 配位する Pb および B 原子(それぞれ合計 50 原子)を対象にクラスター を抽出し、DFT 計算を行った。DFT 計算に必要なパラメータは本節 4.2.1 項の 評価により選定されたものを用いた。DFT 計算結果より電子密度, Q_{ij} を算出 し、共有結合性の尺度である Bond Overlap Population (BOP) およびイオン結合 性の尺度である Net Charge (NC)を評価した[23]。

$$Q_{ij} = \sum_{l} f_l \, c_{il} c_{jl} S_{ij}$$

$$BOP = 2 \times \sum_{i \in A, j \in B, A \neq B} Q_{ij}$$

NC =
$$Z_A - \sum_{i \in A_i} Q_{ii}$$
の対角要素

ここで、 f_l : 分子軌道lの占有電子数, c_{il} : 直交化した原子軌道iの係数, S_{ij} : 重なり積分, Z_A : 原子Aの原子番号を示す。



Fig. 4.1 Crystal structure of α-PbO and cluster model of PbO₄H₄ unit [9, 15].
Pb, O, and H atoms are drawn by black, red and blue balls, respectively.
Bond distances of Pb-O and O-H in the cluster model are 2.311 Å and 0.957 Å, respectively.



Fig. 4.2 Pb-centered cluster models extracted from Pb₂B₂O₅ crystal used for the DFT calculation. Pb, B, O, and H atoms are drawn by black, green, red and blue balls, respectively.



Fig. 4.3 B-centered cluster models extracted from Pb₂B₂O₅ crystal used for the DFT calculation. Pb, B, O, and H atoms are drawn by black, green, red and blue balls, respectively.

4.3 結果および考察

4.3.1 クラスターの対称伸縮構造に対する DFT 計算とエネルギー評価

α-PbO 結晶から原子を抽出し水素置換を行ったクラスター, PbO₄H₄ について、 Pb-O 結合方向に対称伸縮することで得られる各構造に対して様々な交換相関関 数および基底関数の組み合わせ条件で DFT 計算を行った結果を Fig. 4.4 および Fig. 4.5 に示す。これらの図において、縦軸の値であるΔEは、各構造での DFT 計 算結果による Total Energy から対称伸縮を行っていない初期構造での DFT 計算 結果による Total Energy を差し引いた値を示している。(そのため、横軸におけ る Pb-O 距離 2.311 Å でプロットは $\Delta E = 0$ eV をとる。) Pb に関しても全電子計 算で DFT 計算した際の結果を示している Fig. 4.4 では、交換相関関数が VWN の 際は、初期構造での Pb-O 距離である 2.311 Å よりも短い Pb-O 距離のところに エネルギー極小値が存在していることがわかる。一方で、PBE および B3LYP を 交換相関関数として用いた際は、おおよそ Pb-O 距離 2.311 Å 近傍でエネルギー 極小値が存在することが予期されるエネルギー曲線が得られた。基底関数の種 類に関しては、Pople および Dunning ら基底系は共に類似の値を示した。また、 今回用いた Dunning ら 2 つの基底系 (augcepvdz および augcepvtz) に関して、計 算コストがより高い augcepvtz が augcepvdz と類似の結果を示したため、本系に おける Pb 以外の基底系は augcepvdz で十分であることが確認された。Pb に関し ては擬ポテンシャルを用いてDFT計算した際の結果を示しているFig.4.5では、 いずれの交換相関関数を用いた際にも、エネルギー極小値は Pb-O 距離 2.311 Å よりも短距離側に存在することが予想されるエネルギー曲線であることがわか る。

以上の結果から、本章におけるクラスター近似を用いた DFT 計算では、Pb に 関しても全電子計算を採用し、基底関数は Pb: augccpvtzdk3, Pb 以外: augccpvdz を採用した。また、交換相関関数に関しては、B3LYP を採用した。



Fig. 4.4 Total energy change in DFT calculations for symmetrically stretched structures of PbO₄H₄ cluster. In this calculations, Pb atom was treated by all-electron calculation.



Fig. 4.5 Total energy change in DFT calculations for symmetrically stretched structures of PbO₄H₄ cluster. In this calculations, Pb atom was treated by pseudopotential calculation.

4.3.2 鉛ホウ酸塩系クラスター構造における化学結合状態評価

クラスター近似を用いた DFT 計算結果を用いて鉛ホウ酸塩系クラスターの化 学結合状態を評価するために、BOP を評価した結果を Fig. 4.6~ Fig. 4.8 に示す。 これらの評価を行う際、クラスター表面部はクラスターの抽出に伴って本来存 在する結合等が切断されているため、DFT 計算結果の精度に影響が生じる懸念 がある。そのため、BOP の評価はクラスター中心原子および第一配位圏酸素の 間の値を算出した。 グラフのプロットは結晶および RMC ガラスモデルから抽出 したクラスターによる結果を示しており、凡例およびプロットの形状や透過度 でクラスターの種類を表現している。Fig. 4.6の Pb-O 結合における BOP では、 BOP の範囲は 0.0~0.6 をとっており、Pb-O 結合距離が増加するに伴って BOP の 値が減少していることがわかる。また、第一配位圏の酸素の先にホウ素がつかな い場合の BOP (Pb-O(-)) はホウ素が付く場合の BOP (Pb-O(-B)) よりも大きな 値を示していることがわかる。同様に Fig. 4.7 の B-O 結合における BOP では、 BOP の範囲は 0.4~1.4 と、Pb-O 結合の結果より大きな BOP の範囲を示した。ま た、結合距離の増加による BOP の減少傾向や、非架橋酸素に該当する酸素によ る BOP(B-O(-))が架橋酸素に該当する酸素による BOP(B-O(-B))よりも大き な値を取る傾向などは、Pb-O 結合の結果と類似した結果が得られた。そこで、 Pb-O 結合と B-O 結合の BOP 評価をまとめた図である Fig. 4.8 を見ると、BOP の 値は B-O 結合の方が Pb-O よりも大きいことが明らかであり、B-O 結合の共有結 合性の高さが、Pb-O 結合と比較することで示唆された。一方で、結合距離の変 化に対する BOP の変化量(分布の傾き)は B-O の方は Pb-O よりも大きいこと がわかる。これは中心原子である Pb と B の原子軌道の広がりの大きさが影響す る結果であると考えられる。

Fig. 4.9~Fig. 4.11 に Pb および B の NC を評価した結果を示す。これらの図は、 クラスター中心原子の NC を配位する酸素の結合距離に応じてプロットしてい る。また、BOP の評価と同様に、凡例およびプロットの形状や透過度でクラス ターの種類を表現している。Fig. 4.9 の Pb の NC では NC の範囲は 0.6~1.2、Fig. 4.10 の B の NC では NC の範囲は 0.4~0.7 であり、Fig. 4.11 を見ても NC の値は Pb の方が B よりも大きいことがわかる。このことから、Pb-O 結合のイオン結合 性の高さが、B-O 結合と比較することで示唆された。さらに、Fig. 4.12 に O の NC を O の配位状態で分類し評価した結果を示す。O の NC における大小関係は

Pb-O-Pb < Pb-O-B < B-O-B < トリクラスター酸素

となっており、この評価からも Pb-O 結合におけるイオン結合性の高さがわかる。

また、架橋酸素である B-O-B およびトリクラスター酸素の NC は、横軸に示し た配位するホウ素の平均距離の増加に伴って、減少傾向を示していることがわ かる。これは、2章にて述べた BVS による理論を踏まえて以下のように考察で きる。酸素に配位するホウ素の結合距離が増加することによって、酸素の BVS は配位するホウ素からの寄与のみでは名目価数 (-2) に到達しないため、周囲に 存在する鉛と結合する。その結果、該当する酸素のイオン結合性が増加し、その 傾向が NC の減少傾向に現れる。

また、BOP および NC の分布は結晶および RMC ガラスモデルから抽出された クラスターの両者において類似した傾向を示しており、分布の幅は結晶の方が RMC ガラスモデルよりも狭く分布していることが確認できる。以上のことから、 結晶と RMC ガラスモデルにおける短距離での電子状態の類似性が本手法を用 いることによって示唆された。



Fig. 4.6 Bond overlap population of Pb-O bonds in the Pb-centered cluster models extracted from lead borate crystals (*c*) and RMC glass model (*g*). The number of the lower right of the atom label indicates the oxygen coordination number.



Fig. 4.7 Bond overlap population of B-O bonds in the B-centered cluster models extracted from lead borate crystals (*c*) and RMC glass model (*g*). The number of the lower right of the atom label indicates the oxygen coordination number.



Fig. 4.8 Bond overlap population of Pb-O and B-O bonds in the cluster models extracted from lead borate crystals (filled plot) and RMC glass model (transparent plot).



Fig. 4.9 Net charge of Pb atoms in the Pb-centered cluster models extracted from lead borate crystals (*c*) and RMC glass model (*g*). The number of the lower right of the atom label indicates the oxygen coordination number.



Fig. 4.10 Net charge of B atoms in the B-centered cluster models extracted from lead borate crystals (*c*) and RMC glass model (*g*). The number of the lower right of the atom label indicates the oxygen coordination number.



Fig. 4.11 Net charge of Pb and B atoms in the cluster models extracted from lead borate crystals (filled plot) and RMC glass model (transparent plot).



Fig. 4.12 Net charge of O atoms in the cluster models extracted from lead borate crystals (filled plot) and RMC glass model (transparent plot).

4.4 まとめ

本章では、鉛ホウ酸塩系結晶および鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを対象 に、クラスター近似を用いた DFT 計算を行うことで、化学結合状態を評価した。 以下に得られた結果をまとめる。

- DFT 計算で用いる交換相関関数および基底関数を選定するために、α-PbO 結晶から原子を抽出し水素置換を行ったクラスター, PbO4H4 を変化させ た各構造に対して、様々な交換相関関数および基底関数の組み合わせ条 件で DFT 計算を行った。その結果、α-PbO 結晶で報告されている Pb-O 距 離においてエネルギー極小値を示す交換相関関数および基底関数の組み 合わせが明らかになった。
- DFT 計算結果を基に共有結合性の尺度である BOP を算出し評価した。Pb-O 結合と B-O 結合による BOP の大小関係や結合距離の増加による BOP の減少傾向などが明らかになり、B-O 結合の共有結合性の高さが、Pb-O 結合と比較することで示唆された。
- DFT 計算結果を基にイオン結合性の尺度である NC を算出し評価した。 Pb-O 結合のイオン結合性の高さが、B-O 結合との比較および酸素の NC を配位状態ごとに分類して評価することで示唆された。
- 結晶および RMC ガラスモデルから抽出されたクラスターの化学結合状態を評価した結果、結晶と RMC ガラスモデルにおける短距離での電子状態の類似性が示唆された。

4.5 参考文献

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864–B871 (1964)

[2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133–A1138 (1965)

[3] 内野隆司, NEW GLASS, 22, 1 (2007)

[4] 内野隆司, 横尾俊信, NEW GLASS, 10, 4 (1995)

[5] T. Uchino and T. Yoko, J. Non-Cryst. Solids, 263&264, 180-188 (2000)

[6] T. Nanba, M. Nishimura and Y. Miura, Geochim. Cosmochim. Acta, **68**, 5103-5111 (2004)

[7] T. Nanba, Y. Asano, Y. Benino, S. Sakida and Y. Miura, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **50**, 301-304 (2009)

[8] Y. Yoneyama, M. Urushihara, S. Sakida, T. Nanba and Y. Miura, Materials Science and Technology (MS&T) 2006: MATERIALS AND SYSTEMS - Volume 1, p547-554-

[9] P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri and A. W. Hewat, J. Solid State Chem., **57**, 343-350 (1985)

[10] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200-1211 (1980)

[11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 52, 3865-3868 (1996)

[12] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 5648-5652 (1993)

[13] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785-789 (1988)

[14] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, Chem. Phys. Lett., **157**, 200-206 (1989)

[15] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Cryst., 44, 1272-1276 (2011)

[16] T. H. Dunning, J. Chem. Phys., 90, 1007-1023 (1989)

[17] D. H. Bross and K. A. Peterson, Theor. Chem. Acc., 133, 1434 (2014)

[18] W. R. Wadt and P. J. Hay, J. Chem. Phys., 82, 284 (1985)

[19] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 54, 724-728 (1971)

[20] Q. Sun, T. C. Berkelbach, N. S. Blunt, G. H. Booth, S. Guo, Z. Li, J. Liu, J.

McClain, S. Sharma, S. Wouters and G. K.-L. Chan, WIREs Comput. Mol. Sci. 8, e1340 (2018)

[21] F. Zhang, F. Zhang, B. -H. Lei, Z. Yang and S. Pan, J. Phys. Chem., C23, 12757-12764 (2016)

[22] J. Krogh-Moe and P. S. Wold-Hansen, Acta Cryst., B29, 2242-2246 (1973)

[23] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833-1846 (1955)
5.1 緒言

第2章において、鉛ホウ酸塩系ガラスを対象に逆モンテカルロ(RMC)法を 用いたガラスの構造モデリングを行い、結晶化学理論である Bond Valence Sum (BVS) 拘束を RMC 計算に適用することで、構造秩序性の高い RMC ガラスモ デルの構築および BVS 拘束の効果が明らかとなった。一方で、構築した RMC ガラスモデル内における PbOn多面体は、類似組成結晶中で支配的である三方錐 や三方両錐形といった非対称的な PbO』多面体を忠実に再現できておらず、量子 化学計算による電子状態評価や原子間相互作用の導入による検討の必要性が示 唆された。そこで、第4章において、鉛ホウ酸塩系の結晶および第2章で構築し た RMC ガラスモデルを対象にクラスター近似を用いた密度汎関数理論(DFT) 計算を行い、化学結合状態を評価したところ、結晶および RMC ガラスモデル間 での短距離領域における電子状態およびそれに伴う化学結合状態は類似性を示 唆する結果を得た。つまり、PbOn 多面体の形状(対称的 or 非対称的)に対し て、PbOn多面体を形成する Pb-O 結合の電子状態は、顕著な変化を示さないこと が明らかとなった。したがって、非対称的な PbO』多面体の形成には、Pb に配位 する第一配位圏内の酸素原子による寄与のみならず、他の原子や中距離領域に 存在する原子との相互作用を内包する必要があると考えられる。

分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法は、原子間の相互作用を考慮し、物 質の構造を原子レベルでモデリングする手法の一つである。この手法は、物質の 動的特性を調べる上で効果的であり、また、大規模系への拡張も可能であること から、ガラスをはじめとし、タンパク質などの生体分子を対象にした計算などさ まざまな応用計算が報告されている[1-4]。近年では、Car と Parrinello らが提唱 した第一原理分子動力学[5]を用いた研究も盛んに行われているが[6, 7]、計算コ ストが非常に高く、利用できる計算機の性能や計算対象の粒子数などの観点か ら、依然として古典の分子動力学を用いた構造モデリングも重要視されている。

MD 計算は計算時に用いる原子間ポテンシャル (力場)の精度がモデリングし た構造の再現性や物性予測に直接影響を与える。そのため、これまでに様々な原 子間ポテンシャルが開発され、報告されてきた。例えば、Tsuneyuki らは SiO₂結 晶から抽出したクラスターを対象に Hartree-Fock での計算を行い、ポテンシャ ルエネルギー曲面をフィッテイングすることで量子化学計算由来のポテンシャ ルパラメータを報告している[8]。また、Ercolessi らは第一原理計算によって得

られた原子の force をフィッテングすることでポテンシャルを導出する、forcematching method を提唱した[9]。さらに、Urata らはアルカリシリケートやリチ ウムボロシリケートなどのガラス系に対して、ベイズ最適化を用いた forcematching potential による計算結果を報告している[10, 11]。

以上を踏まえて、本章では鉛ホウ酸塩系ガラスに適用可能な原子間ポテンシャルの構築を目指し、DFT 計算および古典的な力場(Force Field, FF)計算を併用することで、量子化学計算結果を反映した原子間ポテンシャルを開発する最適化プロセスの検討を行った。

5.2 計算実験方法

5.2.1 DFT 計算および FF 計算に基づく原子間ポテンシャルの最適化

本計算プロセスでは、DFT 計算および FF 計算によって得られる物理量(全エ ネルギー、全応力、各原子の力場)を比較し、それらの残差を非線形最小二乗問 題で解くことで、原子間ポテンシャルパラメータの最適化を行った。Fig. 5.1 に 最適化計算の手順を示す。

最適化計算を行うにあたり、

最小化対象である物理量 の残差(DFT-FF)を十分に得るためには、DFT および FF 計算を行う原子配置を 複数用意する必要がある。そこで、後述する計算対象について、ユニットセルを 任意に拡大したスーパーセルを作成し、セル内の全原子を任意の距離圏内でラ ンダムに移動させることで、複数の異なる原子配置を作成した。DFT 計算では、 平面波基底系を用いた擬ポテンシャル計算を行う Quantum ESPRESSO[12, 13]を 利用した。また、FF 計算には LAMMPS[14]を利用した。FF 計算では、2 体ポテ ンシャルとして式 (5-1) に示す Coulomb-Buckingham ポテンシャルを採用し、初 期ポテンシャルパラメータは後述する文献値および本計算プロセスによって得 られた値を参考に決定した。また、各原子の電荷はポーリングの電気陰性度, γ および式 (5-2) に示すイオン性, fiを参考に決定した。NVE アンサンブルで0ス テップの MD 計算、つまり FF 計算を行い、各原子配置における熱力学的諸量を 取得した。

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}$$
(5-1)

$$f_i = 1 - \exp\left[\frac{-(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right]$$
 (5 - 2)

最適化計算には、信頼領域 Reflective アルゴリズム[15]を採用した。DFT および FF 計算結果から諸物理量(全エネルギー、全応力、全力場、応力のテンソル成 分および各原子の力場)を抽出し、各要素における残差を最適化計算に与えるこ とで、残差が最小となる原子間ポテンシャルパラメータの取得を可能にした。こ の際、全エネルギーに関しては DFT 計算が量子化学計算、FF 計算が熱力学的計 算に基づく値を取るため、最適化計算に与える前に offset 値(原子配置を複数用 意する際に用いた基本構造および初期ポテンシャルパラメータを用いた際の DFT 計算および FF 計算における全エネルギーの残差)を考慮し、最適化時のパ ラメータとして追加した。

上記の最適化計算手法を適用する計算対象として、非対称的な PbO₄四面体構 造が層状に並ぶ原子配列を有する酸化鉛結晶(室温で安定なα-PbO[16]および高 温型のβ-PbO[17])および鉛ホウ酸塩系結晶(Pb₂B₂O₅[18])を選択した。各結晶 構造に関して、ユニットセルを各軸方向に(2×2×2)拡張したスーパーセルを 基本構造とした。また、セル内の全原子をランダムに移動することによって作成 される原子配置の数は、DFT 計算に要する計算コスト等を考慮し、以下の条件 とした。

- α-PbO: セル内の粒子数: 32 粒子, 原子配置数: 1000
- β-PbO: セル内の粒子数: 64 粒子, 原子配置数: 1000
- Pb₂B₂O₅: セル内の粒子数: 216 粒子, 原子配置数: 100

DFT 計算時に必要な入力ファイルおよび擬ポテンシャルは文献[19-21]のデータ を利用した。また、最適化計算を行う際に必要である、原子間ポテンシャルパラ メータの初期値に関しては、 α -PbO および β -PbO に関しては文献[22]の値を用い、 Pb₂B₂O₅ に関しては文献[23]および酸化鉛結晶の最適化計算結果等を考慮し設定 した。また、原子の電荷については、酸化鉛結晶においては Pb: 0.5*e*, O: -0.5*e*、 Pb₂B₂O₅ に関しては Pb: 0.8*e*, B: 1.2*e*, O: -0.8*e* とした。



Fig. 5.1 Optimization calculation procedure for interatomic potential parameters using DFT and FF calculation results. E, S and F means total energy, stress and force, respectively.

5.2.2 結晶を初期原子配置とした MD 計算

前項の最適化手法を用いて得られた原子間ポテンシャルパラメータを用いて、 別途 MD 計算を行った。各系における MD 計算時間は 100 ps とし、その他の諸 条件に関しては以下に示す。

 α-PbO: セルサイズ ユニットセルを各軸方向に(7×7×7)拡張 粒子数 1372 粒子 計算条件 300 K での温度制御を設定した NVT アンサンブル および 300 K での温度制御かつ 1 bar での圧力制御を 設定した NPT アンサンブルによる計算を実施

- β-PbO: セルサイズ ユニットセルを各軸方向に(5×5×5)拡張 粒子数 1000 粒子 計算条件 600 K での温度制御を設定した NVT アンサンブル および 600 K での温度制御かつ 1 bar での圧力制御を
- Pb₂B₂O₅: セルサイズ ユニットセルを各軸方向に(4×4×4)拡張 粒子数 1728 粒子 計算条件 300 K での温度制御を設定した NVT アンサンブル による計算を実施

設定した NPT アンサンブルによる計算を実施

5.2.3 RMC ガラスモデルを初期原子配置とした MD 計算

2 章にて構築した鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデル(66.7PbO-33.3B₂O₃)の原 子配列を初期配置とし、上記の最適化手法を用いて得られた原子間ポテンシャ ルパラメータを用いて、MD 計算を行った。粒子数は RMC ガラスモデルでの 6480 粒子(Pb: 1440, B: 1440, O: 3600)を引き継ぎ、①RMC ガラスモデルを MD 計算で室温保持した条件、および②RMC ガラスモデルに対して溶融・急冷過程 の MD 計算を行う条件、を設定することで、構築ずみの RMC ガラスモデルとの 比較評価を行った。以下に、MD 計算の詳細を示す。

① MD from RMC

計算条件: 300 K での温度制御かつ 1 bar での圧力制御を設定した NPT アンサンブルによる計算を実施。

計算時間: 100 ps

2 MD from melt

計算条件: 1 bar での圧力制御の基、300 K から 1800 K まで温度を上昇させ、 1800 K で 100 ps 保持することで RMC ガラスモデルを十分に溶融 した。その後、300 K まで急冷させ、300 K で 100 ps 保持する ことでガラス構造を構築した。

溶融・急冷速度: 10 K/ps

5.3 結果および考察

5.3.1 酸化鉛結晶における原子間ポテンシャルの最適化と MD 計算

α-PbO およびβ-PbO 結晶を対象に原子間ポテンシャルパラメータの最適化計 算を行った際に用いた初期パラメータ、および最適化計算によって得られたパ ラメータを Table 5.1~ Table 5.3 に示す。また、それらのパラメータによる原子間 ポテンシャル曲線を Fig. 5.2 および Fig. 5.3 に示した。原子間ポテンシャル曲線 における太線部分は最適化計算の際に用いた原子配列における原子間距離の分 布を示しており、DFT 計算および FF 計算によって得られた物理量の残差を最小 化する際に用いられた範囲である。最適化計算の前後で、原子間ポテンシャル曲 線の概形は変化しており、特に O-Pb 相関における 2.0~2.5 Å 範囲や Pb-Pb 相関 における 3.0 Å 以降の範囲における変化が確認される。Fig. 5.4~Fig. 5.6 は、α-PbO 結晶における DFT 計算および FF 計算によって得られる物理量を比較した 結果を示している。初期パラメータを用いた際の物理量比較の結果と比較して、 最適化計算によって得られたパラメータを用いた際の FF 計算結果は DFT 計算 によって得られた物理量を概ね再現する傾向が確認できる。また、Fig. 5.7~Fig. 5.9 は、β-PbO 結晶における DFT 計算および FF 計算によって得られる物理量を 比較した結果を示している。β-PbO 結晶における最適化計算によって得られた パラメータを用いた際の FF 計算結果は、全応力や応力のテンソル成分に関して は DFT 計算を概ね再現する傾向が得られたが、他の物理量に関しては十分な再 現を示さなかった。これらの物理量が不一致を示す原因として、β-PbO 結晶が高 温型の結晶であることが挙げられる。高温型の結晶では低温型の結晶に比べて 原子の熱振動が大きいため、系が持つエネルギーが高く、不安定な構造をとるこ とが知られている。しかし、最適化計算の際に用いた DFT 計算では、通常は基 底状態(最安定エネルギー)の計算結果が算出される。そのため、β-PbO 結晶の DFT 計算によって得られた各物理量は、過剰に安定化された値を算出された可 能性が考えられる。そのため、最適化後のパラメータを用いた際でも、熱力学的 な計算結果である FF 計算が DFT 計算を再現できなかったと考察する。実際、 Fig. 5.7 における全エネルギーや全力場の相関や、Fig. 5.9 における個々の原子の 力場の相関を見ても、DFT 計算による結果の方が低い値や、狭い分布であるこ とが確認できる。したがって、本手法を用いて高温型の結晶に対する原子間ポテ ンシャルパラメータの最適化を行う際には、熱振動による影響を加味した DFT 計算結果を用いた最適化計算を実施することが期待される。

上記の最適化計算によって得られた原子間ポテンシャルパラメータを評価するために、別途 MD 計算を行い、原子の平均二乗変位(Mean-Squared Displacement,

MSD)を比較評価した。Fig. 5.10 にα-PbO 結晶の MD 計算結果から MSD を評価 した図を示す。また、Fig. 5.11 に MD 計算前後での原子配置のモデル図を示す。 最適化計算によって得られたパラメータを用いた際の MSD の値は、体積一定 (NVT アンサンブル)および圧力一定(NPT アンサンブル)の両条件において も 0.20 Å² 以下と小さな値を示し、結晶構造が維持されることが明らかとなった。 また、Fig. 5.12 にβ-PbO 結晶の MD 計算結果から MSD を評価した図、および Fig. 5.13 に MD 計算前後での原子配置のモデル図を示す。β-PbO 結晶においても最 適化計算によって得られたパラメータを用いた際の MSD の値は、初期パラメー タを用いた際の MSD と比較して十分小さな値を示すことを確認した。一方で、 α-PbO 結晶での最適化パラメータを用いた際の MSD の値と比較すると、NVT ア ンサンブルで 300 K の目標温度を設定した際に酸素の MSD が 0.90 Å2 程度の値 を示しており、結晶構造の不安定性が示唆された。そこで、β-PbO 結晶の MD 計 算に関しては、最適化パラメータを用いた上で目標温度を 300 K および 600 K の 2 通りの条件を実施した。Fig. 5.12 に示した結果から、β-PbO 結晶に関しては より高温である 600 K において MSD の値が 0.60 Å² 以下を示し、高温における 結晶構造の維持が示唆される結果を得た。

以上の結果から、本章にて開発した DFT 計算および FF 計算の併用による、 原子間ポテンシャルパラメータの最適化計算は、酸化鉛結晶が有する非対称な 多面体構造を維持する原子間ポテンシャルパラメータの算出を可能とした。こ のことから、本計算プロセスは未知なる原子間ポテンシャルパラメータを探索 する上で有効な手法であると考えられる。

Table 5.1 milital potential parameters for u-1 00 and p-1 00[22].				
Atoms j	A_{ij} [eV]	$ ho_{ij}$ [Å]	A_{ij} [eV/ Å ⁻⁶]	
О	1847.60	0.290	0.0	
О	3515.53	0.290	0.0	
Pb	28.20	0.290	0.0	
	Atoms <i>j</i> O O Pb	Atoms j A_{ij} [eV] O 1847.60 O 3515.53 Pb 28.20	Solennar parameters for α -r bo and p-r bo[22].Atoms j A_{ij} [eV] ρ_{ij} [Å]O1847.600.290O3515.530.290Pb28.200.290	

Table 5.1 Initial potential parameters for α -PbO and β -PbO[22].

Table 5.2 Optimized potential parameters for α -PbO.

Atoms <i>i</i>	Atoms j	A_{ij} [eV]	$ ho_{ij}$ [Å]	A_{ij} [eV/ Å ⁻⁶]
0	Ο	2597.09	0.309	201.18
Pb	Ο	16435.18	0.253	453.24
Pb	Pb	7376.53	0.362	0.0

Table 5.3 Optimized potential parameters for β -PbO.

zea potential par	anie cens non p n e c		
Atoms j	A_{ij} [eV]	$ ho_{ij}$ [Å]	A_{ij} [eV/ Å ⁻⁶]
О	16321.09	0.294	940.17
Ο	2831.17	0.249	0.0
Pb	16721.93	0.359	2016.14
	Atoms j O O Pb	Atoms j A_{ij} [eV] O 16321.09 O 2831.17 Pb 16721.93	Atoms j A_{ij} [eV] ρ_{ij} [Å]O16321.090.294O2831.170.249Pb16721.930.359



Fig. 5.2 Coulomb-Buckingham potential curve for α-PbO. The thick line range indicates the distances between atoms present in the model used for the optimization calculation. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.3 Coulomb-Buckingham potential curve for β-PbO. The thick line range indicates the distances between atoms present in the model used for the optimization calculation. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



5. 密度汎関数理論計算および古典力場計算を利用した 原子間ポテンシャルの最適化

Fig. 5.4 Comparison of physical quantities from DFT and FF calculations for α-PbO. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.5 Comparison of tensor stresses from DFT and FF calculations for α-PbO. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.6 Comparison of atomic forces from DFT and FF calculations for α-PbO. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



5. 密度汎関数理論計算および古典力場計算を利用した 原子間ポテンシャルの最適化

Fig. 5.7 Comparison of physical quantities from DFT and FF calculations for β-PbO. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.8 Comparison of tensor stresses from DFT and FF calculations for β-PbO. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.9 Comparison of atomic forces from DFT and FF calculations for β-PbO. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.10 Change in MSD values during MD calculation of α -PbO.



Fig. 5.11 Atomic configurations of α-PbO used for MD calculations in NVT ensemble. Pb and O atoms are drawn by black and red balls, respectively.
(Left: before MD calculation, center: after MD calculation with initial parameters, right: after MD calculation with optimized parameters)



Fig. 5.12 Change in MSD values during MD calculation of β-PbO using optimized parameters.



Fig. 5.13 Atomic configurations of β-PbO used for MD calculations in NVT ensemble. Pb and O atoms are drawn by black and red balls, respectively.
(Left: before MD calculation, center: after MD calculation at 300 K with optimized parameters, right: after MD calculation at 600 K with optimized parameters)

5.3.2 Pb₂B₂O₅結晶における原子間ポテンシャルの最適化と MD 計算

前項に続いて、Pb₂B₂O₅結晶を対象に原子間ポテンシャルパラメータの最適化 計算を行った際に用いた初期パラメータ、および最適化計算によって得られた パラメータを Table 5.4 および Table 5.5 に示す。また、それらのパラメータによ る原子間ポテンシャル曲線を Fig. 5.14 に示した。最適化前後による原子間ポテ ンシャル曲線の概形は変化しており、特に、B-Pb 相関の曲線の勾配が変化して いることがわかる。Fig. 5.15~ Fig. 5.17 は、Pb₂B₂O₅結晶における DFT 計算およ び FF 計算での物理量比較の結果を示している。本系における最適化計算によっ て得られたパラメータを用いた際の FF 計算結果は、DFT 計算によって得られた 物理量の内、全エネルギー、全応力および応力のテンソル成分に関して再現性が 向上する傾向が確認できる。一方で、個々の原子の力場に関しては、最適化パラ メータの使用による再現性が低下したケースも見られた。これは、最適化計算に 用いたデータ数や本系を表現する上でのポテンシャル関数の不足などが考えら れる。

得られた最適化パラメータを用いて別途 MD 計算を行い、MSD を評価した結 果および MD 計算前後における原子配置のモデル図を Fig. 5.18, Fig. 5.19 にそれ ぞれ示す。最適化計算によって得られたパラメータを用いた際の MSD は、初期 パラメータを用いた際の MSD より小さな値を示していることがわかる。一方で、 酸素の MSD 値は最適化パラメータを用いた結果においても、各軸方向で 0.5 Å² を超えており、元の結晶構造が十分に維持されていないことがわかる。この結晶 構造を維持するパラメータを取得するという目的を設定した上で、今後、最適化 計算に用いる原子配置の数および多様性や、最適化アルゴリズムの変更、最適化 するパラメータの選別 (パラメータの可変および固定) およびポテンシャル関数 の追加等の検討が期待される。

上記で述べたように、本項にて得られた原子間ポテンシャルパラメータは多 成分系である鉛ホウ酸塩系結晶の構造を十分に再現するものではなかった一方 で、このポテンシャルパラメータがガラスの構造再現においてどのような影響 を及ぼすかは未知数である。そこで、本パラメータを用いたガラス構造モデリン グに関する検討結果を次項にて詳述する。

Atoms <i>i</i>	Atoms j	<i>A_{ij}</i> [eV]	$ ho_{ij}$ [Å]	A_{ij} [eV/ Å ⁻⁶]
В	В	4243.088	0.224	0.00
В	Ο	20214.651	0.158	29.924
В	Pb	4988.500	0.299	0.00
Ο	Ο	1577.500	0.330	100.00
Ο	Pb	16641.424	0.255	477.450
Pb	Pb	5734.662	0.374	0.00

Table 5.4 Initial potential parameters for Pb₂B₂O₅.

Table 5.5 Optimized potential parameters for Pb₂B₂O₅.

Atoms <i>i</i>	Atoms j	A_{ij} [eV]	$ ho_{ij}$ [Å]	A_{ij} [eV/ Å ⁻⁶]
В	В	4238.660	0.240	0.131
В	Ο	20164.760	0.158	31.039
В	Pb	4956.613	0.360	0.00
Ο	Ο	1597.785	0.320	99.813
Ο	Pb	16596.610	0.255	477.450
Pb	Pb	5708.816	0.379	0.00



Fig. 5.14 Coulomb-Buckingham potential curve for Pb₂B₂O₅. The thick line range indicates the distances between atoms present in the model used for the optimization calculation. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



DFT Total Energy (Ry)

DFT Total Stress (kbar)

FF Total Energy (Ry)





Fig. 5.15 Comparison of physical quantities from DFT and FF calculations for Pb₂B₂O₅. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



5. 密度汎関数理論計算および古典力場計算を利用した 原子間ポテンシャルの最適化

Fig. 5.16 Comparison of tensor stresses from DFT and FF calculations for Pb₂B₂O₅. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.17 Comparison of atomic forces from DFT and FF calculations for Pb₂B₂O₅. (Upper: using initial potential parameters, lower: using optimized potential parameters.)



Fig. 5.18 Change in MSD values during MD calculations in NVT ensemble of $Pb_2B_2O_5$.



Fig. 5.19 Atomic configurations of Pb₂B₂O₅ used for MD calculations in NVT ensemble. Pb, B and O atoms are drawn by black, green and red balls, respectively. (Left: before MD calculation, right: after MD calculation with optimized parameters)

5.3.3 鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを用いた MD 計算

2章にて構築済みの鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを初期配置とし、前項に おける Pb₂B₂O₅ 結晶を用いた原子間ポテンシャルパラメータの最適化による検 討で得られたパラメータを用いて、MD 計算を行った。Fig. 5.20 に構築済みの RMC ガラスモデルおよび各 MD 計算条件によって構築したガラスモデルでの中 性子構造因子 S^N(O)および X 線構造因子 S^X (O)の再現性を示す。中性子構造因 子について、MD 計算によって構築されたガラスモデルは主要なピーク位置を概 ね再現する一方で、ピーク強度やピーク幅は実験値と異なることがわかる。これ は、MD 計算によって構築されたガラスモデル内の軽元素周囲の局所構造が十分 に再現されていないためと考えられる。そこで、本系での軽元素であるホウ素に ついて、4 配位ホウ素分率, N4 を評価したところ、RMC ガラスモデルでの原子配 置を 300 K にて保持する MD 計算を行ったガラスモデル(MD from RMC)およ び, RMC ガラスモデルでの原子配置に対して溶融・冷却する MD 計算を行った ガラスモデル(MD from melt)の両者において、N₄=0.11の値を示した。この値 は2章にて示した鉛ホウ酸塩系ガラスの実測値(N4=0.32)を十分に再現できて おらず、中性子構造因子の再現性を低下させる要因であると考えられる。続いて、 X線構造因子に関しては、MD計算でのガラスモデルにおいても、中性子構造因 子に比べて高い再現性を示していることがわかる。しかし、Q=2.0 Å⁻¹近傍に見 られるピークに関しては、MD 計算によって得られたモデルでのピーク強度が実 測値よりも大きな値を示している。これは、MD ガラスモデル内において、重元 素である Pb を介した構造単位が繰り返されたためと考察する。前述したように、 MD ガラスモデルでは実測のガラスに比べて 4 配位ホウ素の割合が少ない。そ のため、PbO_n多面体間に存在するホウ素の配位状態は3配位ホウ素である割合 が増加している。その結果、PbO_n-BO₃-PbO_nによる連結様式が実際のガラス中よ りも多く MD ガラスモデル内に再現されたため、ピーク強度の差が出たものと 推察する。Fig. 5.21 に各ガラスモデルにおける二体分布関数, gii(r) を示す。MD 計算によって得られたガラスモデルのg_{ii}(r)は、RMC 計算での結果と比べて形 状やピーク位置が変化していることがわかる。特に、Pb-B や O-O 相関に関して はピーク位置が長距離側に大きく変化している。これは RMC 計算時に設定した 際近接距離(cutoff)の条件が、MD 計算によってエネルギー的に緩和されたた め変化したと考えられる。

以上の評価から、前項にて得られた原子間ポテンシャルパラメータを用いた MD 計算における中性子および X 線構造因子は、それぞれ異なる再現性を示し た。一方で、RMC ガラスモデルを 300 K で保持した場合と、溶融・冷却した場 合の 2 通りの MD 計算によって得られたガラス構造における各構造因子は、概

ね類似した再現性を示した。また、二体分布関数に関しても 2 通りの MD 計算 結果は類似した結果を示したことから、MD 計算におけるガラス構造は、適用す る原子間ポテンシャルによって決定することが示唆される。今後、本研究プロセ スを介したポテンシャルの更なる最適化およびガラス構造の再現が期待される。 今後の発展として期待されるものの一つに、多成分系の酸化物結晶およびガラ スの原子間ポテンシャルを検討する際の O-O 相関が挙げられる。多成分系にお いて、O-O 相関は複数のカチオン多面体(本系においては PbO_n および BO_n)に おける O-O の力場を担う。そのため、それら全ての O-O 相関を適切に再現する 際に、一つのポテンシャル曲線のみで再現することは困難であることが予想さ れる。そこで、本研究で用いた 2 体間でのポテンシャルに加えて、角度項を考慮 した 3 体ポテンシャルを導入することで、より高精度な原子間ポテンシャルの 構築が可能になることが期待される。



Fig. 5.20 Structural factors of neutron scattering $S^{N}(Q)$ and X-ray diffraction $S^{X}(Q)$ for 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass. Red curves: RMC or MD glass models, black dashed curves: experiments.



Fig. 5.21 Partial pair distribution function $g_{ij}(r)$ of the RMC and MD models for 66.7PbO-33.3B₂O₃ glass.

5.4 まとめ

本章では、鉛ホウ酸塩系ガラスに適用可能な原子間ポテンシャルの構築を目 指し、DFT 計算および古典的な力場(FF)計算を併用することで、量子化学計 算結果を反映した原子間ポテンシャルを開発する最適化プロセスの検討を行っ た。以下に得られた結果をまとめる。

- 非対称的な PbO4 四面体構造が層状に並ぶ原子配列を有する酸化鉛結晶 を対象に、本研究にて開発した原子間ポテンシャルパラメータの最適化 手法による計算を行った。室温で安定なα-PbO 結晶について、最適化さ れた原子間ポテンシャルパラメータを用いた FF 計算結果は DFT 計算結 果を良好に再現することが確認された。また、高温型であるβ-PbO 結晶 では、一部の FF 計算結果において DFT 計算結果との不一致が見られ た。これは DFT 計算によって得られた計算結果が、過剰に安定化された 値を算出した可能性が考えられる。得られた原子間ポテンシャルパラメ ータを用いて別途 MD 計算を行った結果、体積一定(NVT アンサンブ ル)および圧力一定(NPT アンサンブル)の両条件下においても、結晶 構造が維持されることが明らかとなり、本手法の有効性が確認された。
- ・ 鉛ホウ酸塩系結晶を対象に、上記の最適化手法を用いて原子ポテンシャルパラメータの最適化を行った。本系における最適化計算によって得られたパラメータを用いた際のFF計算結果は、DFT計算結果の再現性が向上する傾向が確認できる。一方で、再現性が低下した計算結果も見られたため、最適化計算に用いるデータ数やポテンシャル関数の更なる検討が期待される。
- 構築済みの鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを初期配置とし、鉛ホウ酸 塩系結晶を用いた原子間ポテンシャルパラメータの最適化による検討で 得られたパラメータを用いて、MD 計算を行った。MD 計算における各 構造因子は主要なピーク位置を概ね再現する一方で、ピーク強度やピー ク幅はそれぞれ異なる再現性を示した。また、RMC ガラスモデルを 300 K で保持した場合と、溶融・冷却した場合の2通りの MD 計算結果か ら、MD 計算におけるガラス構造は、適用する原子間ポテンシャルによ って決定することが示唆された。

5.5 参考文献

[1] A. Rida, M. Micoulaut, E. Rouhaud and A. Makke, Phys. Status Solidi B, 256, 1800649 (2019)

[2] L.-M. Poitras and M. Micoulaut, Phys. Rev. B, 107, 214205 (2023)

[3] S. Urata, R. Ando, M. Ono and Y. Hayashi, J Am Ceram Soc., 101, 2266–2276 (2017)

[4] R. Harada, Y. Takano, T. Baba and Y. Shigeta, Phys.Chem.Chem.Phys., **17**, 6155-6173 (2015)

[5] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471-2474 (1985)

[6] T. Ohkubo, E. Tsuchida, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, T. Otomo and Y. Iwadate, J Am Ceram Soc., **101**, 1122-1134 (2017)

[7] S. Chakraborty, P. Boolchand and M. Micoulaut, Phys. Rev. B, 96, 094205 (2017)

[8] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki and Y. Matsui, Phys. Rev. Lett. 61, 869-872 (1988)

[9] F. Ercolessi and J. B. Adams, Europhys. Lett., 26 583-588 (1994)

[10] S. Urata, T. Miyajima, N. Kayaba, L. Deng and J. Du, Int J Appl Glass Sci., **13**, 444-456 (2022)

[11] S. Urata and R. Kado, J Am Ceram Soc., 106, 1809-1822 (2023)

[12] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, J.Phys.: Condens.Matter, **21**, 395502 (2009)

[13] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu and S. Baroni, J.Phys.: Condens.Matter, 29, 465901 (2017)

[14] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott and S. J. Plimpton, Comput. Phys. Commun., 271, 10817 (2022)

[15] M. A. Branch, T. F. Coleman and Y. Li, SIAM Journal on Scientific Computing, **21**, 1-23 (1999)

[16] P. Boher, P. Garnier, J. R. Gavarri and A. W. Hewat, J. Solid State Chem., 57, 343-

350 (1985)

[17] M. I. Kay, Acta Cryst., 14, 80-81 (1961)

[18] F. Zhang, F. Zhang, B. -H. Lei, Z. Yang and S. Pan, J. Phys. Chem., C23, 12757-12764 (2016)

[19] G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet and N. Marzari,

npj Computational Materials 4, 72 (2018).

[20] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Comput. Mater. Sci. 81, 446 (2014).

[21] Kucukbenli, E. et al. Projector augmented-wave and all-electron calculations across the periodic table: a comparison of structural and energetic properties. Preprint at arXiv:1404.3015 (2014).

[22] N. V. Hong, M. T. Lan, H. V. Hung and L. T. San, Eur. Phys. J. B, 92, 268 (2019)

[23] Y.-T. Shih, S. Sundararaman, S. Ispas, L. Huang, J. Non-Cryst. Solids, **565**, 120853 (2021)

第6章 総括

本研究は、古くから様々な用途で用いられてきた鉛ホウ酸塩系ガラスを主な 研究対象とし、諸化学理論を応用したガラスの構造モデリング手法の開発、およ びガラス構造における局所構造や構造の多様性を評価する手法の確立を目指し た研究開発をまとめたものである。様々な計算手法(逆モンテカルロ、分子動力 学、第一原理計算、最適化計算)を利用し、ガラスの構造再現および原子・電子 レベルでの検討を基に、得られた知見を以下にまとめる。

第1章の序論では、ガラス構造モデリングに利用される主要な計算手法であ る逆モンテカルロ(RMC)法および分子動力学(MD)法を概説し、諸化学理論 である密度汎関数理論(DFT)に触れる。また、本研究の実施に至る背景である 放射性廃棄物ガラス固化技術と構造モデル構築に基づくガラス構造理解の必要 性に触れ、本研究の目的を述べた。

第2章では、鉛ホウ酸塩系ガラスを対象に結晶化学理論である Bond Valence Sum (BVS)を拘束条件として適用した RMC 計算を行うことで、より精緻化さ れた RMC ガラスモデルの構築と局所構造評価を行った。はじめに、鉛ホウ酸塩 系ガラスを構成する主要元素(Pb²+,B³+)を含む結晶構造を収集し、BVS の傾向 を評価することで、RMC 計算時に BVS 拘束を適用する際に必要となるパラメ ータを選定した。その後、構築した RMC ガラスモデルの局所構造評価から、BVS 拘束は Pb の配位数分布を PbO₃, PbO₄ が支配的な幅狭い分布へ変化させ、また、 各原子における原子価のばらつきを抑制する効果を確認した。このことから、 BVS 拘束は幾何学的秩序性の高い RMC ガラスモデルを構築する上で効果的な 手法であることが示唆された。また、RMC ガラスモデル内の多面体の対称性に ついて、偏心距離を用いて評価した結果、結晶中で見られる非対称的な PbO_n多 面体は RMC ガラスモデルでは十分に再現できておらず、第一原理計算による検 討の必要性が明らかとなった。さらに、結晶および RMC ガラスモデル内の酸素 を BVS に基づく結合原子種で分類することにより、B4-O-Pb や Pb-O-Pb 結合に よるガラスの網目形成を示唆する結果が得られた。少量成分が含まれる鉛亜鉛 ホウ酸塩系ガラスおよび混合アニオン系である BPI ガラスに関しても上記と同 様のモデリングおよび評価を行い、BVS 拘束の有用性とガラスの局所構造に関 して言及した。

第3章においては、スズリン酸塩系ガラスを対象に RMC 計算を実施し、BVS 拘束の有効性および汎用性に関して検討を行った。はじめに、スズリン酸塩系ガ ラスと類似組成であるスズリン酸塩系結晶構造 (meta, pyro および orthophosphate 組成)を収取し、BVS を評価することで、RMC 計算時に BVS 拘束を適用する ために必要なパラメータを選定した。その後、BVS 拘束および NMR 測定によ り得られている Qⁿ分布の拘束を適用するために、種類の異なる 2 つの RMC 計 算コードを用いて RMC 計算を行った結果、各種実験事実および BVS 目標値を 概ね再現する RMC ガラスモデルの構築に成功した。構築した RMC ガラスモデ ルの局所構造評価を行った結果、2 章での鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルの際 と同様に BVS 拘束の適用による局所構造への影響が確認された。以上のことか ら、BVS 拘束は構造秩序性の高い RMC ガラスモデルを構築する上で有効であ り、汎用性の高い手法であることが示された。

第4章では、鉛ホウ酸塩系結晶および鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを対象 にクラスター近似を用いた DFT 計算を行い、化学結合状態に関する評価を行っ た。はじめに、DFT 計算で用いるパラメータである交換相関関数および基底関 数を選定するために、α-PbO 結晶から原子を抽出し水素置換を行ったクラスタ ー, PbO₄H₄を対象に DFT 計算を実施した。PbO₄H₄ クラスターを Pb-O 結合方向 に対称伸縮することで得られる各構造に対して、様々な交換相関関数および基 底関数の組み合わせを用いて DFT 計算を行った結果、α-PbO 結晶で報告されて いる Pb-O 距離においてエネルギー極小値を示す交換相関関数および基底関数の 組み合わせが明らかになった。その後、鉛ホウ酸塩系の各クラスターについて DFT 計算を行い、得られた計算結果を基に共有結合性の尺度である Bond Overlap Population (BOP) およびイオン結合性の尺度である Net Charge (NC) を算出し、 評価した。Pb-O 結合および B-O 結合間での BOP および NC の比較により、B-O 結合の共有結合性の高さや、Pb-O 結合のイオン結合性の高さが示唆された。ま た、結晶および RMC ガラスモデルから抽出されたクラスター間での BOP およ び NC の傾向および分布の比較から、結晶と RMC ガラスモデルにおける短距離 での電子状態の類似性が示唆された。

第5章では、鉛ホウ酸塩系ガラスに適用可能な原子間ポテンシャルの構築を 目指し、DFT 計算および古典的な力場(FF)計算を併用することで、量子化学 計算結果を反映した原子間ポテンシャルを開発する最適化プロセスの検討を行 った。非対称的な PbO4 四面体構造が層状に並ぶ原子配列を有する酸化鉛結晶を 対象に、本研究にて開発した原子間ポテンシャルパラメータの最適化手法によ る計算を行うことで、最適化された原子間ポテンシャルパラメータを得た。得ら れたパラメータを用いた FF 計算結果は DFT 計算結果を良好に再現することが 確認された。また、別途 MD 計算を行った結果、体積一定(NVT アンサンブル) および圧力一定(NPT アンサンブル)の両条件下においても、結晶構造が維持 されることが明らかとなり、本手法の有効性が確認された。鉛ホウ酸塩系結晶に 関しても上記の最適化手法を用いて原子ポテンシャルパラメータの最適化を行 った。得られたパラメータによる FF 計算結果は、DFT 計算結果の再現性が向上 する傾向が確認できた一方で、再現性が低下した計算結果も見られたため、最適 化計算に用いるデータ数やポテンシャル関数の更なる検討が今後期待される。 構築済みの鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデルを初期配置とし、鉛ホウ酸塩系結晶 を用いた原子間ポテンシャルパラメータの最適化による検討で得られたパラメ ータを用いて、MD 計算を行った。MD 計算における各構造因子は主要なピーク 位置を概ね再現する一方で、ピーク強度やピーク幅はそれぞれ異なる再現性を 示した。また、RMC ガラスモデルを 300 K で保持した場合と、溶融・冷却した 場合の 2 通りの MD 計算結果から、MD 計算におけるガラス構造は、適用する 原子間ポテンシャルによって決定することが示唆された。

以上のように、各種計算手法を用いてガラスモデルおよび関連結晶の局所構 造を評価することで、局所構造の特徴を定量的に表現することが可能になると ともに、実際のガラス構造をより忠実に再現するための基盤技術の確立を進め てきた。本研究では、主に鉛ホウ酸塩系ガラスを対象としてきたが、今回用いた 計算手法の組み合わせによるアプローチは他の実用ガラス系においても適用可 能であり、今後の新規ガラス設計プロセスへの実装が期待される。

各章の発表論文リスト

第2章

【口頭発表】

(1)放射性ヨウ素固定化ガラスの逆モンテカルロ構造モデルにおける局所構造評価 長尾正昭,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁

第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (岡山市 (Web), 2021年11月)

- (2) Evaluation of local structure reproducibility of lead borate glass model constructed by a reverse Monte Carlo method using bond valence sum constraint <u>Masaaki Nagao</u>, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Atsushi Mukunoki, Tamotsu Chiba, Takahiro Kikuchi, Tomofumi Sakuragi, Hitoshi Owada 14th PACIFIC RIM CONFERENCE ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY including Glass & Optical Materials Division Meeting (Web, 2021 年 12 月)
- (3) 鉛ホウ酸塩系ガラスモデルに固定化されたヨウ素の局所構造評価
 長尾正昭,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁
 第3回放射性廃棄物固化体討論会 (Web, 2022 年 1 月)
- (4) Effect of bond valence sum on the structural modeling of lead borate glass <u>Masaaki Nagao</u>, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Atsushi Mukunoki, Tamotsu Chiba, Takahiro Kikuchi, Tomofumi Sakuragi, Hitoshi Owada International Workshop on Exploration of Atomistic Disorder in Long-Range Ordered Systems and of Order in Disordered Materials (Grenoble, 2022 年 9 月)

【ポスター発表】

- (1) 鉛ホウ酸塩系ガラスの逆モンテカルロ構造モデルにおける局所構造の再現性評価 長尾正昭,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁
 文部科学省科研費 学術変革領域研究(A)「超秩序構造が創造する物性科学」
 第2回成果報告会 (名古屋市 (Web),2021年9月)
- (2) Evaluation of local structure reproducibility of lead borate glass model constructed by a reverse Monte Carlo method using bond valence sum constraint
各章の発表論文リスト

<u>Masaaki Nagao</u>, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Atsushi Mukunoki, Tamotsu Chiba, Takahiro Kikuchi, Tomofumi Sakuragi, Hitoshi Owada International Symposium on Environmental and Life Science (Okayama (Web), 2022 年 1 月)

 (3) 鉛ホウ酸塩系 RMC ガラスモデル中のヨウ素の局所構造評価
 長尾正昭,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁
 文部科学省科研費 学術変革領域研究(A)「超秩序構造が創造する物性科学」
 第 3 回成果報告会 (つくば市 (Web), 2022 年 3 月)

【論文発表】

 Effect of bond valence sum on the structural modeling of lead borate glass <u>Masaaki Nagao</u>, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba, Atsushi Mukunoki, Tamotsu Chiba, Takahiro Kikuchi, Tomofumi Sakuragi, Hitoshi Owada Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 592, pp.121751 (2022).

第3章

【口頭発表】

(1) スズリン酸塩系ガラスの逆モンテカルロ構造モデルにおける局所構造評価 長尾正昭, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎

日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム (徳島市 (Web), 2022 年 9 月) 【ポスター発表】

 Evaluation of the local structure of tin phosphate glass models constructed by a reverse Monte Carlo method using bond valence sum constraint <u>Masaaki Nagao</u>, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba International Symposium on Environmental and Life Science (Okayama, 2023 年 1 月)

第4章

【口頭発表】

 (1) 密度汎関数理論計算を利用したガラス構造モデルの局所構造安定化の検討
 長尾正昭,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム (甲府市 (Web), 2021年9月)

 (2) 鉛ホウ酸塩の多様な局所構造に関する化学結合状態評価
 <u>長尾正昭</u>,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁
 日本セラミックス協会 2023 年年会 (横浜市, 2023 年 3 月)

【ポスター発表】

 (1) 鉛ホウ酸塩の多様な局所構造に関する化学結合状態評価
 <u>長尾正昭</u>,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,椋木敦,千葉保,菊池孝浩,桜木智史, 大和田仁
 文部科学省科研費 学術変革領域研究(A)「超秩序構造が創造する物性科学」
 第5回成果報告会(名古屋市 (Web),2023 年 3 月)

第5章

【口頭発表】

 Optimization of interatomic potentials for classical molecular dynamics simulations of PbO-containing systems based on cooperative calculations with first principles density functional theory

Masaaki Nagao, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, Tokuro Nanba,

The 37th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (Gwangju, 2023 年 11 月)

(2) 密度汎関数理論計算と古典力場計算に基づく PbO 含有系の原子間ポテンシャルの 最適化

長尾正昭,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎

第64回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(松山市, 2023年11月)

【ポスター発表】

(1) 密度汎関数理論計算および力場計算に基づく PbO 含有系の原子間ポテンシャルの 最適化

長尾正昭, 崎田真一, 紅野安彦, 難波徳郎

第17回物性科学領域橫断研究会(名古屋市, 2023年11月)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始御懇切な御指導、御教示のみならず、国内外 における学会発表の機会に加えて、海外での研究留学の機会も賜りました、岡山 大学大学院環境生命科学研究科 難波徳郎 教授に深厚なる感謝の意を表します。 また、本研究を遂行するにあたり、各種計算機シミュレーション手法やプログラ ミングに関して、終始的確なご助言およびディスカッションの機会を賜りまし た、岡山大学大学院環境生命科学研究科 紅野安彦 准教授に心より感謝の意を 表します。さらに、岡山大学環境管理センター 崎田真一 准教授には本研究に関 して様々なご助言を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

博士後期課程1年時より、文部科学省科研費 学術変革領域研究(A)「超秩序 構造が創造する物性科学」による研究グループに若手として参加し、多くの発表 機会を賜りました。領域代表である、名古屋工業大学 林好一 教授およびグルー プ代表である、物質・材料研究機構 小原真司 博士に深く感謝いたします。

博士後期課程2年時において、岡山大学とフランス, Sorbonne University 間 の交流協定による研究留学の際、受け入れ先である LPTMC(Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée)の Matthieu Micoulaut 教授には、本研 究の発展において多くのご助言をいただきました。心より感謝の意を表します。 また、研究留学を実施するにあたり、各種手続きやプレゼンテーションに関する ご助言を賜りました、岡山大学 Bernard CHENEVIER 博士および Sorbonne University Anne-Lise POQUET 教授に深く感謝いたします。

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「平成31年度高レベル放 射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業(TRU 廃棄物処理・処分に関す る技術)および令和2年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開 発事業(TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発)(JPJ007597)」より研究資金援 助を賜りました。成果公表および研究に関してディスカッションの機会をいた だきました、日揮株式会社および原子力環境整備促進・資金管理センターの皆様 に感謝いたします。

また、本研究は JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシッ プ創設事業 JPMJFS2128(岡山大学科学技術イノベーション創出フェローシップ (OU フェローシップ))、公益財団法人大本育英会奨学金、岡山大学大学院環境 生命科学研究科学生奨励研究費による研究資金等の支援を賜りました。上記の 奨学金制度による経済的な支援は、本博士学位論文における研究に専念し、完遂 するために必要不可欠であったと実感しております。今後も博士後期過程学生 に対して"継続的"な支援を行うことは、日本が科学技術立国として確立するため の重要な礎であると確信しております。

本研究を遂行するにあたり、難波研究室の卒業生, 在校生および留学生の皆様 には、研究および日々の生活において大変お世話になりました。難波研究室の個 性的なメンバーと共に、自由な発想を議論し試すことができた環境は、私の研究 者キャリアにおいて重要な期間であったと感じています。ここに深く感謝の意 を表します。

9年という長い間、大学での学生生活を送る上で様々な決断の機会があり、両 親には多くの心配や負担をかけてきたと感じています。博士課程への進学や海 外への研究留学、学生結婚など様々なわがままを押し進めてきたにもかかわら ず、筆者を経済的および精神的に支えていただきました。

最後になりますが、両親、妻、妻の両親に深く感謝いたします。

2024年3月

新婚旅行先の英国 London, Cambridge and Canterbury より 長尾 正昭

付録

本論文5章にて開発した「原子間ポテンシャル最適化計算プログラム」は、以下の Web 上(Github)でプライベートリポジトリとして管理している。個別に リポジトリへの招待やリポジトリの全体公開は現在検討中である。

https://github.com/N-Masaaki

E N-Masaaki / DFT_FF_potential &		Q Type [] to search	
<> Code 📀 Issues 👬 Pull requests 🕑 A	ctions 🗄 Projects 🕑 Security	🗠 Insights 🔯 Settings	
DFT_FF_potential (Private)		⊙ Unwatch 1 -	♥ Fork ● ★ ★ ★
🐉 main 👻 🐉 10 Branches 🖏 7 Tags	Q Go to file	t + Code +	About ©
• N-Masaaki add support data	b	off9acb - 3 months ago 🛛 🕄 23 Commits	Physical quantities matching potential generation package using Quantum
D0images	add support data	3 months ago	ESPRESSO, LAMMPS and Scipy.optimize
00target_cif	First Commit	5 months ago	-\- Activity
00_calc_samples	first commit	5 months ago	☆ 0 stars
00_calc_trj_samples	release 3.1	3 months ago	 ⊙ 1 watching ♀ 0 forks
🕒 .gitignore	git_ignore	3 months ago	
00_main_scipy_calc.py	P_num fix	3 months ago	Releases
1 01_check_lammps_run.py	P_num fix	3 months ago	♥ 7 tags
02_reopt_from_MDtrj.py	P_num fix	3 months ago	Create a new release
CHANGELOG.md	normalization_commit	3 months ago	Packages
🗋 README.md	modify the style of entry and fix bug	s 4 months ago	No packages published Publish your first package