

シリカ中でのクラック生成に対する含有水分子の効果： ハイブリッド量子古典シミュレーション

学籍番号 23413535 氏名 島田 貴章

指導教員名 尾形 修司

1 はじめに

固体のシミュレーションでは、古典分子動力学法 (Molecular Dynamics 法, MD 法) あるいは密度汎関数法 (Density Functional Theory 法, DFT 法) がよく用いられる。MD 法は電子を陽に扱っていない為、ボンド破断などの化学的なプロセスについては正確に再現できないことが短所であるが、多数原子の長時間発展 (dynamics) を調べられる。一方、DFT 法は化学ボンドの破断を電子状態の観点から調べられるものの、計算負荷が高い為取り扱い得る原子数は MD 法に比べて数桁も小さい。

広く知られているように、ガラスは脆い材料であり、衝撃を受けた時、簡単に壊れてしまう。その原因は小さなクラックや不純物の存在と考えられている。実際、ほんのわずかな量の水の存在がシリカガラスの性質に重要な影響を及ぼす[1-3]。例えば、熱膨張係数の上昇や粘性の減少、強度劣化等である。その理由は詳しく解明されていないが、水がシリカガラスの強度を低下させる機構は、引っ張られたシリカガラス中で水が OH^- と H^+ に解離し $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 網目構造を $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv$ に変化させる為と考えられている (応力腐食のメカニズム: Fig. 1)。シリカガラスとは、組成が SiO_2 で構成された非晶質であり、 SiO_4 四面体を一つの構造単位とした、四面体の頂点共有による無秩序網目構造から形成されている。

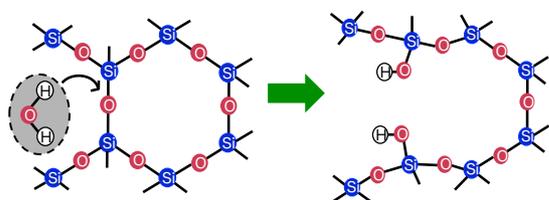


Fig. 1. 理論的に提案されている応力腐食のメカニズム

今回の計算で再現すべき応力場は長距離場であり、比較的強度が弱い場所に集中する性質があるため、シミュレーションの際には、実際的な規模の系が必

要である。それに加えて化学反応であるボンド切断を扱うために、OH 付近の電子状態を正確に扱う必要がある。この2つの必要条件を同時に満たすシミュレーション法として、ボンド破断が起きる領域のみを DFT 法で、それ以外の領域を MD 法で同時並列的に計算するハイブリッド量子古典法がある。

2 ハイブリッド量子古典法

MD 法では多数の原子が存在する系において、経験的に作られた原子間相互作用式 (経験ポテンシャル) を用いて、全原子に働く力を求める。運動方程式に従うその時間発展を差分近似で解くことにより、全原子の挙動を調べ、様々な物性を求める。その物理精度は経験ポテンシャルに依存するが、計算量は $O(N_{\text{atom}})$ であり、計算資源が充分であれば、大規模な系を扱うことができる。

DFT 法は、電子状態を知るための方法の一つである。対象系の基底状態のエネルギーが電子密度の汎関数であることを利用して、一体問題化した Kohn-Sham ハミルトニアンから多電子の基底状態を比較的高速に計算できる。それでも、計算量は MD 法に比べて桁違いに多い為、イオンの挙動を調べる場合には数百原子程度以下しか扱うことができない。

DFT 法による電子状態計算を全系に適用すれば、物理的に高精度でボンド破断過程を再現できるが、その計算量は大変多く実用的ではない。本研究では、ハイブリッド量子古典法を採用し、時間発展とともに、ボンド破断 (予定) 領域をアダプティブに選んで DFT 法を適用し、それ以外の領域には応力場を再現できる経験的原子間ポテンシャルを適用する。

ハイブリッド量子古典法で最も重要なのは、2つの手法で扱う領域の相互接続である。我々は MD 法と DFT 法を力学的に接続する Buffered-cluster 法[4]を用いる (Fig. 2)。この方法は、まず全系を MD 計算し、次に cluster 領域 (DFT 法の担当領域) の一回り大きい領域に buffer 原子を配置する。そして cluster 領域の原子を固定したままで buffer 原子の位置のみ

MD 計算で緩和させる. この buffer 原子の位置から計算した位置に DFT 計算用の buffer 原子の位置を決め, DFT 計算する. このような手順でエネルギーおよびその原子位置微分から原子に働く力を求め, 時間発展させる. なお, Fig. 2 のように, エネルギーの差し引きをするため, buffer 原子はダイナミクスに直接寄与しない.

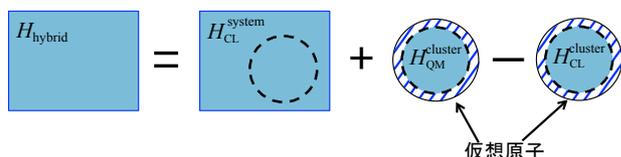


Fig. 2. Buffered-cluster 法 [4] のイメージ

SiO₂系を MD 法で扱うための原子間ポテンシャルは数々提案されている. 我々は Takada [5] らが提案したポテンシャルを MD 領域に採用する. このポテンシャルは 2 体型であり, A, B, C をパラメータとする, 以下の関数系で表されている:

$$\phi_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A(1 - \exp[-B(r_{ij} - C)])^2 - A$$

このポテンシャルを SiO₂ 結晶に適用させると, 格子定数は $a=4.987\text{\AA}$ (実験値の+2%), $c=5.459\text{\AA}$ (+2%), Si-O 結合長はおよそ 1.628\AA , Si-O-Si と O-Si-O の 3 体角はそれぞれ 143 度と 109~110 度となり, 概ね実験値を (1.62Å, 143 度, 109~110 度) と一致する.

3 シミュレーション条件

水分子を 1 つまたは 2 つ含んだシリカガラス (Fig. 3) を用意し, 圧縮・引張を加えた. 圧縮・引張の方法は, シミュレーションボックスを 1ps で 10% ずつ単軸方向に変形させて行った.

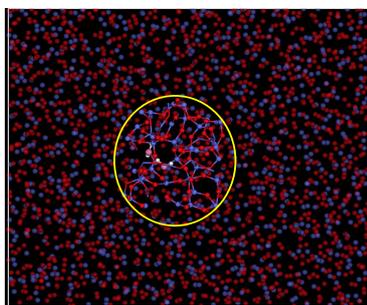


Fig. 3. シリカガラスの全系 (黄線囲部が QM 領域)

4 シミュレーション結果

まず圧縮・引張を加える前の水分子の安定状態についてだが, ガラス中の場合, 結晶中での場合と違

って, 2 つの水分子が同じ空隙内に集合することが自然に起きると確認できた.

次に 2 つの水分子が水素結合した状態で圧縮されると, OH と H₃O⁺ が生じる (プロトン移動). すると H₃O⁺ の存在により, OH は自由に動ける空間が局部的に減少し, 直下の ≡Si-O-Si≡ と化学反応することで, ≡Si-OH と HO-Si≡ に bond 切断すると確認できた (Fig. 4).

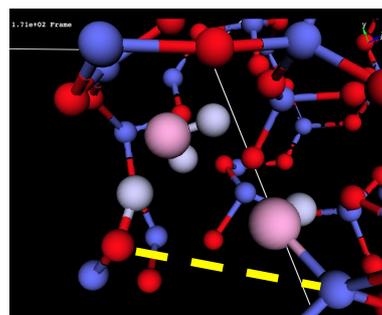


Fig. 4. 2 つの水分子により Si-O bond の切断反応が起きた直後の原子配列. 黄太線は, 切断前の Si-O bond (水分子は H: 白色, O: 桃色).

5 まとめ

本研究では, シリカガラス中の水分子がクラック生成に与える影響についてシミュレーションを行った. まず, 結晶中とガラス中では, 水分子の安定状態が異なり, ガラス中では 2 つの水分子が同じ空隙内に集まりやすいことを初めて発見した. さらに, 2 つの水分子が水素結合したところが圧縮されると, プロトン移動が起こり, 同じ空隙内にある H₃O⁺ の存在により OH と Si-O bond の反応が促進され, 微小クラックの生成が起きると発見した.

以上のように本研究は, 初めてシミュレーションによって, シリカガラス中の水分子によるクラック生成のメカニズムを提案する.

6 参考文献

- [1] 竹花 済夫, ガラス科学の基礎と応用 (内田老鶴圃, 1997).
- [2] 友澤 稔, ガラスの中の水, New Glass, Vol. 21, No. 3, P. 9 (2006).
- [3] 粟津 浩一, シリカガラスと水, New Glass, Vol. 21, No. 3 P. 16 (2006).
- [4] S. Ogata, Phys. Rev. B **72**, 045348 (2005).
- [5] A. Takada, *et al.*, J. Non-Cryst. Sol. **345-346**, 224 (2004).