

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540397

研究課題名(和文)一般化した分極イオンモデルの構築とその応用

研究課題名(英文)Development of generalized polarizable ion model and its application

研究代表者

大鳥 範和(OHTORI, NORIKAZU)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20272859

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：溶融塩、電解質溶液、ガラスなどのイオン性物質の構造と性質を記述する目的で、第一原理計算に基づいた分極イオンモデルの開発が進められている。本研究では、特に多価イオンを含む溶融塩の構造や性質の記述に支配的な影響を及ぼす双極子分極のモデルを主要な酸化物ガラスに適用してその限界を明らかにするとともに、より高次の分極および斥力の異方性を導入することによってこれらの限界が克服できることを明らかにした。これによって、より広範なイオン性の物質群に対して分極イオンモデルが有用であることが示された。また、イオン性の酸化物全般の記述に必要なパラメーターの最適化によってモデル関数の構築とモデルの一般化が達成された。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of describing the structure and properties of ionic materials such as molten salts, electrolyte solutions, and glasses, polarizable ion model (PIM) for interionic potentials has been being developed from first principles. In this work, we have applied the model containing dipole polarization to main oxide glasses, and shown it has some limitations in describing the structure. On the other hand, we have demonstrated that the model containing both higher order polarization and anisotropic repulsion can well describe the structure. These results show that PIM is useful for describing also more extensive materials. Furthermore, by optimizing the parameters for the model necessary for describing ionic oxide materials in general, the model functions have been established and generalized.

研究分野：溶液化学、溶融塩化学

キーワード：国際交流者研究 フランス：イギリス 分子動力学法 酸化物ガラス 二酸化ケイ素 酸化ホウ素 酸化アルミニウム 酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

近年、凝縮系のイオン間相互作用の記述においてイオン分極の重要性が広く認識され、特に Madden らによる分極イオンモデル (PIM) は熔融塩、固体電解質、ガラスなどのシミュレーション研究において目覚ましい成功を収めている。その特長は、第一原理計算に基づく関数パラメーター (双極子分極率) の決定によって、第一原理計算の計算精度と古典的な分子動力学計算の演算速度を両立できることであり、第一原理計算では難しい大規模粒子系の長時間シミュレーションを可能にしている。これまで、双極子分極まで考慮した分極イオンモデル (DIPPIM) が、特に、陰イオンの分極を強く誘起する多価イオンを含む系の凝縮相、例えば熔融 UCl_3 のような場合に、従来の 2 体間相互作用モデルに比べて、3 体間の角度相関の記述において著しい改善をもたらすことが知られている。さらに DIPPIM は SiO_2 ガラスにも適用され、Si-O-Si の 3 体架橋構造に対しても、その角度を恣意的に拘束することなく角度分布の実験値を再現できることも示された。

そこで我々は、放射性廃棄物のガラス固化体における高圧下での熱的挙動を調べる目的で、先ず主要なガラス成分に DIPPIM を適用したところ、純粋な SiO_2 や B_2O_3 ガラス系のシミュレーションでは適切に機能した同モデルが、それぞれ Na_2O との混合系では短範囲構造に関する実験結果の一部を、従来の 2 体間相互作用モデル同様、依然再現できないことが判明した。このことは第一原理計算の結果を正しくモデルに反映できていないことを示唆する。そこで、各酸素原子の分極率を第一原理計算によって詳細に調べたところ、空間対称性の低い非架橋酸素において分極率が平均値より大きく外れて分布していることがわかった。このことは、異方的な配位環境におかれた酸素の分極状態を再現するためには、現行の関数モデルでは不十分であることを示唆している。

それゆえ、PIM によって、特に酸素を含む広範な酸化物の構造や物性を記述するには、イオン間相互作用を第一原理計算によって評価した結果の再現性の検討において、より高次の分極モーメントおよび斥力項の異方性の必要性を検討し、関数モデルの一般化を計ることが必要であると考えられる。

2. 研究の目的

凝縮系のイオン間相互作用の記述に必要なイオン分極について、高次化と斥力項の異方性の導入によるモデルの一般化を行う。一般化したモデル関数を、その効果が重要となる酸化物混合系ガラスに適用し、第一原理計算に基づいて関数パラメーターを最適化する。得られた関数を用いて分子動力学計算を行って結晶の平衡構造およびガラス状態の短距離構造を評価し、特に混合系におけるガラスの構造の組成依存性を解明する。

3. 研究の方法

SiO_2 および B_2O_3 を主成分とする各酸化物系について、密度汎関数法を用いた第一原理計算を行って各イオンに作用する力および各イオンの分極状態を評価し、これを再現するようにイオン間相互作用の関数パラメーターを構築した。

第一原理計算には平面波を基底とした擬ポテンシャル法を適用した。交換-相関相互作用の計算には PBE 型の密度勾配近似を使用した。イオンの分極状態は、最大局在化ワニ関数を用いて評価した。得られた力と分極モーメントを再現できるモデルとして、双極子分極を考慮した相互作用モデル (DIPPIM) を表す次式：

$$\phi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \phi^{\text{Pol}}(r_{ij}) + B_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) - \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} f_6 - \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} f_8$$

を基準とした。より高次の分極相互作用として四重極まで展開したモデル (QUADPIM) や、上式の第 3 項で表される球状の斥力を、配位環境に依存する異方的な斥力を表す次式：

$$\phi^{\text{Rep}}(r_{ij}) = \left[A_{ij} e^{-a_{ij} \rho_{ij}} + B_{ij} e^{-b_{ij} \rho_{ij}} + C_{ij} e^{-c_{ij} \rho_{ij}} \right]_{i \in \text{O}, j \in \text{M}} + \left[A_{ij} e^{-a_{ij} \rho_{ij}} \right]_{i, j \in \text{O}} \\ + \sum_{i \in \text{O}} \left\{ D_i (e^{\beta_i \delta \sigma_i} + e^{-\beta_i \delta \sigma_i}) + (e^{\epsilon_i |\kappa_i|^2 - 1} + (e^{\eta_i |\kappa_i|^2 - 1}) \right\}$$

に拡張したモデル (AIM) を導入し、これらの関数モデルを組み合わせてイオン間相互作用を計算した。

相互作用関数のパラメーターは、力と双極子モーメントの分散を表す次式：

$$\chi_F^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{|\mathbf{F}_{\text{DFT}}^i - \mathbf{F}_{\text{classical}}^i|^2}{|\mathbf{F}_{\text{DFT}}^i|^2} \\ \chi_D^2 = \frac{1}{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} \frac{|\boldsymbol{\mu}_{\text{DFT}}^i - \boldsymbol{\mu}_{\text{classical}}^i|^2}{|\boldsymbol{\mu}_{\text{DFT}}^i|^2}$$

が最小化するように最適化して決められた。得られたモデルを用いて、NPT アンサンブルによる分子動力学計算を行い、3000K から室温まで冷却してガラス状態を得た。その構造から配位距離や配位数、静的構想因子、角度分布、架橋数、架橋結合種分布を評価し、それぞれの実験結果と比較した。

4. 研究成果

リチウムおよびセシウムホウ酸ガラスについて、各イオンの電荷を完全イオン性として扱ったところ、DIPPIM では関数パラメーターの最適化において十分な収束が達成できなかった。その一方で電荷を部分イオン性として最適化したところ、第一原理計算の結果と良い一致を示し、4 配位ホウ素の割合が実験値と比較可能な組成領域において良い一致を示す結果が得られた。また、B-O-B の

角度分布は 120 度から 130 度付近にピークが観測され、六員環を形成する上でより妥当な構造が得られていると結論した。一方、3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素の各ユニット中に存在する非架橋酸素の割合では、アルカリ酸化物の濃度が増加するにつれて、4 配位ホウ素ユニット中に存在する割合が増加した。また、90 度付近にも小さなピークが観測され、これらの系においても四員環構造が生成していると推測された。四員環について構造を詳しく解析した結果、角度分布、配位数から四員環中のホウ素の 4 配位構造が正四面体から大きく歪んでいることが示された。さらに、四員環を構成する O-O、B-B 間距離の分布をみると全粒子と比較し平均して 10% 程度近い位置にあることがわかった。以上の結果から四員環構造は MD 計算による人工的構造であることが示唆された。そこで、四員環を生成する要因として冷却速度の可能性を検討した結果、ガラス転移点直上の温度において、より長時間、緩和のための時間発展を行うことで四員環の生成する割合が減少する傾向が判明した。そのため得られた相互作用モデルは、アルカリホウ酸系では有望であるものの、その妥当な構造を得るためには、ガラス転移点直上での構造緩和を進めることにより人工的な四員環を取り除く必要があると結論した。

次に相互作用モデルの適用可能領域を明らかにするため、 SiO_2 と TiO_2 および B_2O_3 の結晶相に分極イオンモデルを適用して MD 計算を実行した。このとき電荷は完全イオン性として扱った。結晶相間のエネルギーの相関を図 1 に示す。結晶 SiO_2 は DIPPIM を用いることで、図 1(a) に示す 4 種の結晶構造を形成することができた。各結晶構造の密度は実験値を良く再現しており、各相間のエネルギー準位差も実験値におおむね一致した。このうち Stishovite 相は、高圧下でのみ観測される酸素配位数が 6 の SiO_6 ユニットから成ることから、 SiO_2 の DIPPIM は常圧から高圧まで適用できることが分かる。 TiO_2 については、結晶相の平衡密度は実験値を再現できるものの、結晶相間のエネルギー準位差は実験値を再現できなかった。これは最適化の参照系とした第一原理計算でも同様の結果を示すことから、イオン間相互作用としてのモデリングには成功しているといえる。一方 DIPPIM を用いた B_2O_3 においては、常圧下で得られる結晶の平衡構造は実験値を再現できるものの、高圧下で得られる結晶相 II の構造は保持することすらできなかった。これは DIPPIM の適用可能性が常圧下の構造のみに限られていること、そして密な充填領域では、より複雑な関数モデルの導入が必要であることを意味する。この問題は、四重極による分極効果の拡張ではなく、異方的な斥力を導入した AIM により改善することができた。この B_2O_3 の相 II は 4 配位ホウ素、相 I は 3 配位ホウ素から成り、その電子状態はそれぞれ

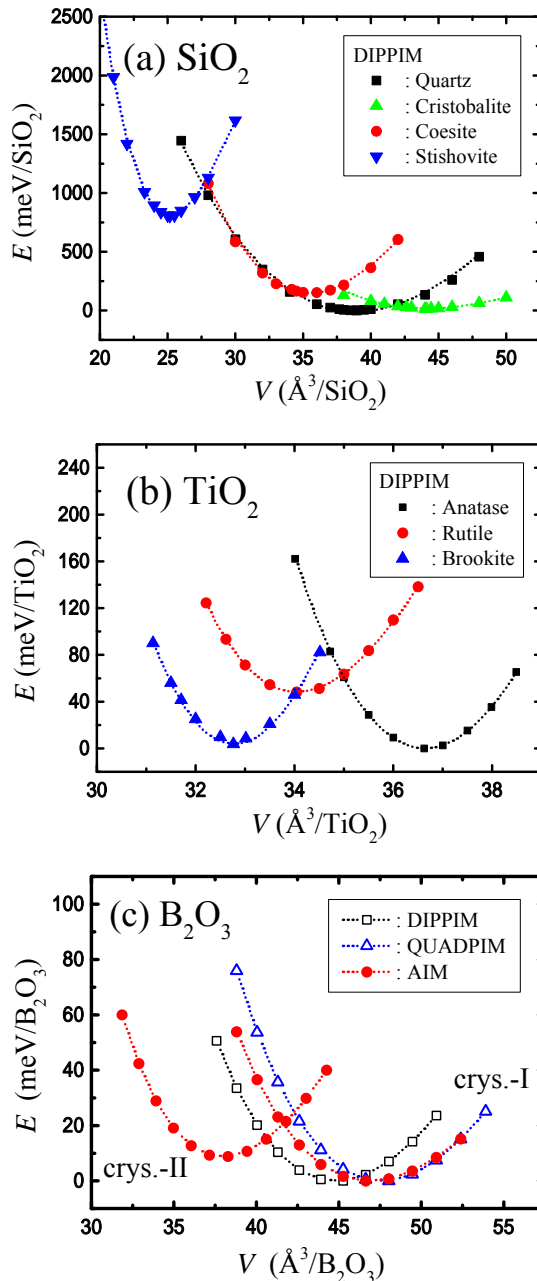


図 1 結晶相間のエネルギー準位の比較：
(a) SiO_2 , (b) TiO_2 , (c) B_2O_3 .

sp^3 と sp^2 に対応する。今回使用した異方的な斥力の関数モデルは、このホウ素の電子状態の変化を表現するのに効果的であることを示しており、これはアルカリホウ酸ガラスで有効だった部分電荷の導入よりも合理的な手法といえる。これにより B_2O_3 の相互作用モデルの適用可能性を常圧領域から高圧領域まで拡張するには異方的な斥力の導入が必要であることが明らかとなった。それと同時に、AIM が一般的な酸化物材料の相互作用モデルとして有用であることが分かった。

ガラスの構造に対する異方的な斥力の効果を明らかにするため、実験値の豊富なケイ酸ナトリウムおよびアルミノケイ酸ナトリウムガラスの DIPPIM と AIM をそれぞれ構築し、そのモデルを用いて MD 計算を行った。このとき斥力の正味の効果を比較するため、

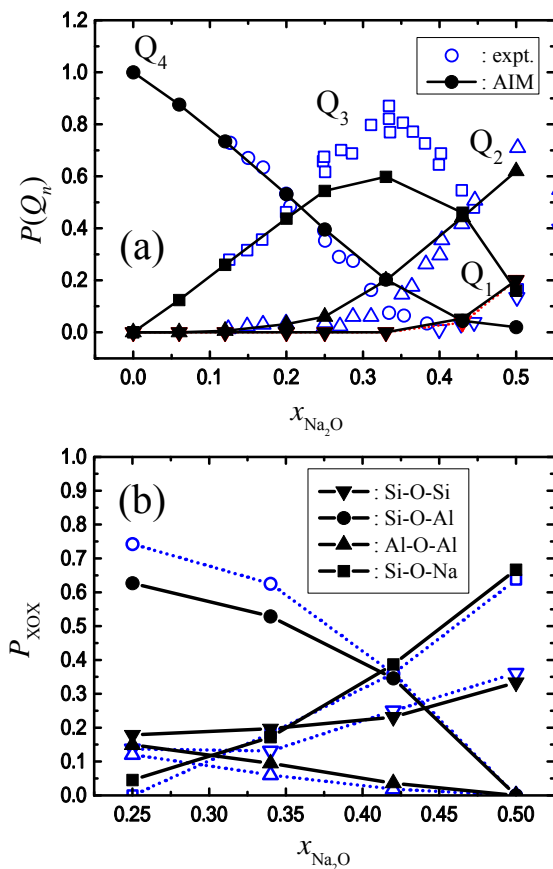


図2 AIMで得られた(a)ケイ酸ナトリウムガラスの主鎖数 Q_n 分布と(b)アルミノケイ酸ナトリウムガラスの三原子クラスター X-O-Y の結合種分布。PIM も同じ値を示す。

AIM の分極相互作用には DIPPIM と同じ関数形とパラメーターを使用した。これらを用いて溶融状態から同じ速度で冷却して二種のガラスを作成した。まず得られた構造を用いて静的構造因子を評価し、X 線および中性子回折実験の結果と比較したところ、どちらのモデルでも実験値を良く再現することができた。そこで各イオンの配位構造、特にガラスの主鎖を形成する酸素周りの構造について、X 線および中性子回折実験や NMR 実験に基づく解析結果と比較した。その結果、結合距離は実験値よりもやや過大評価されているものの、その配位数や図 2 に示す主鎖数および酸素の結合種分布は実験値と良い一致を示した。特に AIM で得られた結合距離においては、実験値と同様の組成依存性が確認できた。DIPPIM では、溶融状態や高圧下で現れる 5 配位ケイ素や 5 配位アルミニウムが一定量存在したが、AIM を用いた冷却緩和ではそれらの割合が有意に減少し、より実験結果の再現性が向上した。また、それに応じて結合角分布における非物理的な四員環由来のピークがほとんど消失し、メインピークの幅もより狭くなった。ここで図 3 に示す x_F^2 の温度依存性をみると、DIPPIM は高温では良い再現性を示すものの、冷却が進むにつれて第一原理計算の力の再現性が悪化するこ

とが分かる。その一方で AIM では、広い温度範囲で再現性が維持できており、室温付近でも x_F^2 を DIPPIM の半分以下に抑えられている。このときの双極子モーメントの再現性は、どちらのモデルでも温度に因らずに良い収束を示している。したがってこれは、低温領域における密な充填構造では、異方的な斥力の効果がイオンの輸送挙動に対して無視できなくなることを意味する。つまり異方的な斥力はガラスの冷却過程において、溶融状態で生じる大きな配位数や非物理的な結合角を排除するように働くことが明らかとなった。したがって AIM は、組成に因らない適用可能性をもつモデルとしてだけでなく、ガラスの冷却過程を調べるモデルとして有用であると結論した。

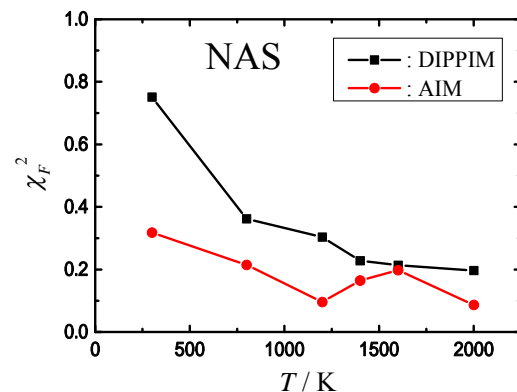


図 3 アルミノケイ酸ナトリウムガラスの x_F^2 の温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件) 全て査読有

Y. Ishii, S. Kasai, M. Salanne, and N. Ohtori, Transport coefficients and the Stokes-Einstein relation in molten alkali halides with polarizable ion model, *Molecular Physics*, 113, doi:10.1080/00268976.2015.1046527 (2015).

D. Corradini, Y. Ishii, N. Ohtori, and M. Salanne, DFT-based polarizable force field for TiO₂ and SiO₂, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23, in press(2015).

N. Ohtori and Y. Ishii, Explicit expression for the Stokes-Einstein relation for pure Lennard-Jones liquids, *PHYSICAL REVIEW E*, 91, 012111-1,-7(2015).

Y. Ishii, T. Oono, K. Takase, and N.

Ohtori, MD Study on the Thermal Conductivity of Molten Alkali Halides: Effect of Ionic Mass Difference, International Journal of Thermophysics, 35, 320-326(2014).

Y. Ishii, K. Sato, M. Salanne, P. A. Madden, and N. Ohtori, Thermal Conductivity of Molten Alkali Metal Fluorides (LiF, NaF, KF) and Their Mixtures, Journal of Physical Chemistry B, 118, 3385-3391(2014).

Y. Ishii, K. Sato, M. Salanne, P. A. Madden, and N. Ohtori, Thermal conductivity of simple liquids: Origin of temperature and packing fraction dependences, Journal of Chemical Physics, 140, 114502-1, -4 (2014).

T. Oono, Y. Ishii, K. Takase, and N. Ohtori, Dynamic Structure Factor of Charge Density in Molten LiI by MD Simulation, Electrochemistry, 82, 152-155(2014).

N. Ohtori, Y. Ishii, Y. Togawa, T. Oono, and K. Takase, Thermal conductivity of simple liquids: Temperature and packing-fraction dependence, Physical Review E, 89, 022129-1, -5(2014).

[学会発表](計 28 件)

笠井智、石井良樹、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、分極イオンモデルを用いた溶融アルカリハロゲン化物の物性評価、日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部・平成 26 年度連合講演会、2014 年 12 月 6 日、新潟工科大学

末政直人、石井良樹、大鳥範和、分子性液体の熱伝導率、日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部・平成 26 年度連合講演会、2014 年 12 月 6 日、新潟工科大学

佐藤夏美、萩原良太、石井良樹、大鳥範和、LiCl/KCl 共晶溶融塩中におけるアルカリ金属イオンの安定性の評価、日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部・平成 26 年度連合講演会、2014 年 12 月 6 日、新潟工科大学

笠原康平、石井良樹、大鳥範和、白木康一、分極イオンモデルを用いたカリウムケイ酸塩ガラスの構造解析、日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部・平成 26 年度連合講演会、2014 年 12 月 6 日、新潟工科大学

石井良樹、佐藤圭介、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、混合溶融フッ化物の熱伝導

率：アルカリ金属イオンの共存効果、日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部・平成 26 年度連合講演会、2014 年 12 月 6 日、新潟工科大学

石井良樹、佐藤圭介、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、混合溶融フッ化物の熱伝導率に対する異種カチオン間の非対称効果、第 35 回熱物性シンポジウム、2014 年 11 月 22 日-24 日、東京工業大学

石井良樹、笠原康平、大鳥範和、白木康一、M. Salanne, P. A. Madden、分極イオンモデルを用いたアルミノケイ酸塩ガラスの構造解析、第 46 回溶融塩化学討論会、2014 年 11 月 13 日-14 日、かずさアカデミアホール(千葉)

石井良樹、大鳥範和、分子スケールにおける単純液体の Stokes-Einstein の関係、第 28 回分子シミュレーション討論会、2014 年 11 月 12 日-14 日、仙台市民会館

石井良樹、笠原康平、大鳥範和、白木康一、M. Salanne, P. A. Madden、ホウ酸ガラスの相互作用モデルの構築：溶融相から結晶相まで、第 28 回分子シミュレーション討論会、2014 年 11 月 12 日-14 日、仙台市民会館

笠井智、石井良樹、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、溶融アルカリハロゲン化物の分極イオンモデルの構築、第 28 回分子シミュレーション討論会、2014 年 11 月 12 日-14 日、仙台市民会館

Y. Ishii, K. Kasahara, N. Ohtori, K. Shiraki, M. Salanne, P. A. Madden, Potential Development of Borate Crystals, Glasses and Melts Based on First-Principles Calculation, International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nosé Dynamics 30 Years, 2014 年 11 月 10 日-11 日、慶応義塾大学

Y. Ishii, K. Kasahara, N. Ohtori, K. Shiraki, N. Umesaki, M. Salanne, P. A. Madden, Modeling of Interionic Interaction in Borate Crystals Based on First-Principles Calculation, The 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals, and Melts, 2014 年 6 月 30 日-7 月 4 日、University of Pardubice, Czech Republic

大鳥範和、融体の輸送現象における空隙の効果、日本金属学会北陸信越支部学術講演会(依頼講演) 2014 年 2 月 21 日、新潟大学

笠原康平、石井良樹、根岸裕太、大鳥範和、

白木康一、B203 に対する分極イオンモデルの評価：結晶構造の検討、第 45 回溶融塩化学討論会、2013 年 11 月 20 日-21 日、慶応大学日吉キャンパス

石井良樹、大鳥範和、上原章寛、藤井俊行、山名元、ウラニルイオンを含む溶融 LiCl の第一原理計算、第 45 回溶融塩化学討論会、2013 年 11 月 20 日-21 日、慶応大学日吉キャンパス

Y. Ishii, K. Sato, N. Ohtori, M. Salanne, P. A. Madden, Thermal conductivity in binary and ternary mixed system of molten alkali halides, 3rd International Conference on Molecular Simulation, 2013 年 11 月 18 日~20 日、神戸国際会議場

石井良樹、大野卓哉、佐藤圭介、末政直人、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、液体の熱伝導率：単純液体と溶融塩、第 54 回高圧討論会、2013 年 11 月 14 日-16 日、新潟朱鷺メッセ

末政直人、石井良樹、大野卓哉、大鳥範和、液体の熱伝導率：分子性液体、第 54 回高圧討論会、2013 年 11 月 14 日-16 日、新潟朱鷺メッセ

Y. Ishii, T. Ono, K. Sato, N. Suemasa, N. Ohtori, M. Salanne, P. A. Madden, Thermal conductivity of molten salt mixtures by MD simulation, The 3rd International Congress on Natural Sciences with Sisterhood Universities, 2013 年 10 月 12 日-14 日、新潟大学

N. Suemasa, Y. Ishii, T. Ono, K. Sato, N. Ohtori, Thermal conductivity of molecular liquids, The 3rd International Congress on Natural Sciences with Sisterhood Universities, 2013 年 10 月 12 日-14 日、新潟大学

⑭石井良樹、末政直人、佐藤圭介、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、動的構造因子に基づく単純液体の熱物性評価、第 36 回溶液化学シンポジウム、2013 年 10 月 9 日-11 日、北海道大学

⑮石井良樹、永田優太、大鳥範和、上原章寛、藤井俊行、山名元、湊和生、岡本芳浩、濃厚 LiCl 水溶液中のウラニルイオンの局所構造、「アクチニド元素の化学と工学」研究会(招待講演)、2013 年 2 月 28 日、京都大学原子炉実験所

⑯石井良樹、大野卓哉、佐藤圭介、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、単純液体の熱伝導率：温度および充填率依存性、第 26 回分

子シミュレーション討論会、2012 年 11 月 26 日-28 日、九州大学西新プラザ

⑰石井良樹、大野卓哉、佐藤圭介、大鳥範和、M. Salanne, P. A. Madden、希ガス液体の熱伝導率：温度依存性の起源、第 35 回溶液化学シンポジウム、2012 年 11 月 12 日-14 日、早稲田大学西早稲田キャンパス

⑱Y. Ishii, K. Sato, N. Ohtori, M. Salanne, C. Simon, P. Turq, P. A. Madden, Thermal conductivity of molten alkali fluorides and their mixtures, NuMat2012: The Nuclear materials Conference, 2012 年 10 月 21 日-25 日、大阪国際交流センター

⑲Y. Negishi, M. Sakaue, K. Shiraki, Y. Ishii, N. Ohtori, Interionic Interaction in Sodium Borate Glasses, 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 2012 年 9 月 23 日-27 日、ホテル松島大観荘

⑳Y. Ishii, Y. Nagata, N. Ohtori, A. Uehara, T. Fujii, H. Yamana and K. Minato, Local structure around uranyl ion in concentrated aqueous solution of LiCl by MD simulation, 4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 2012 年 9 月 23 日-27 日、ホテル松島大観荘

㉑青木龍太郎、小関史朗、藤村勇一、大鳥範和、島倉紀之、強レーザーによるエチレン分子の解離過程の理論的研究、第 15 回理論化学討論会、2012 年 5 月 24 日-26 日、仙台市福祉プラザ

〔図書〕(計 1 件)

M. Salanne, C. Simon, P. Turq, N. Ohtori, and P.A. Madden, Molten Salts Chemistry From Lab to Applications, Elsevier, pp.1-16, 2013

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大鳥 範和 (OHTORI NORIKAZU)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20272859