

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 石井 良樹
 学位 博士 (理学)
 学位記番号 新大院博 (理) 第 420 号
 学位授与の日付 平成 29 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 **Structural Study of Aluminosilicate Glasses by Developing Polarizable Force Fields**
 (分極力場の開発によるアルミノケイ酸ガラスの構造研究)

論文審査委員 主査 教授・大鳥 範和
 副査 准教授・丸山 健二
 副査 教授・梅林 泰宏
 副査 名誉教授・土屋 良海

博士論文の要旨

本博士論文は、第一原理計算に基づいてアルミノケイ酸塩系に対する分極イオンモデルを構築し、同モデルを用いてアルミノケイ酸塩ガラスの分子動力学 (MD) 計算を実行し、さらにその結果に基づいてガラスの微視的構造を調べ、実験結果との整合性および結果の解釈について論じたものである。

まず、 NaSiO_4 の熔融状態について第一原理計算を実行して得られた数値としてのイオン間相互作用に対して、モデル関数の最適化を行った。仮定したモデルは、引力相互作用を双極子まで考慮したモデル (PIM) と PIM に加えて斥力相互作用の異方的変形をも考慮したモデル (AIM) の 2 種類である。最適化された AIM および PIM 関数を用いて、 SiO_2 および NaSi_3O_8 、 NaSi_2O_6 、 NaSiO_4 の結晶状態について MD 計算を実行し、得られた格子定数と密度、結晶相間のエネルギー差を実験値と比較した結果、 Si^{4+} や O^{2-} の周囲の構造ユニットでは PIM と AIM で大きな差異は認められないが、 Al^{3+} の周囲の構造ユニットでは AIM は PIM より実験結果の再現性が有意に優れていること、また AIM では結晶相における格子定数や密度の再現性も優れていることが明らかになった。よって、アルミノケイ酸塩ガラスを記述するモデルとして AIM を用いることが妥当であると結論された。

次いで、AIM 関数を用いた MD 計算で得られた種々の $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスの構造について、構造因子、結合距離、配位数、構造ユニットの結合角分布について調べて、実験結果と比較した。その結果、いずれの組成でも実験結果との一致は良好であった。なお、5%程度の Al^{3+} が、電荷補償された組成でも 5 配位状態を形成したが、実験的にも Al の割合が Na に対して少ない系で数%の 5 配位 Al が存在することが報告されていることから、AIM で得られたガラス構造は、MD 計算による冷却速度を考慮すれば妥当であると結論された。より詳細なガラス構造の観点から、 $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスにおける架橋酸素種の分布と ^{17}O MQMAS NMR スペクトルを求めて実験結果と比較し、いずれも非常に良く一致することが示された。この結果は従来の経験的な古典力場[2]と比べてはるかに優れてお

り、AIM はアルミノケイ酸塩ガラスの大規模 MD 計算に有用と結論された。

さらに、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ガラスにおいて、 Na^+ が架橋構造に及ぼす影響について詳細に調べて、その構造が静電相互作用で記述できることを明らかにしている。また、 Na^+ を他のアルカリイオン (Li^+ , K^+) やアルカリ土類イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) に替えた場合のアルミノケイ酸塩ガラスにも応用し、修飾子の違いによる影響について議論している。また、アルミノケイ酸塩ガラスの架橋構造がガラスの機械的性質に及ぼす影響についても調べて議論している。その結果、 $\text{Al}\text{-O}\text{-Al}$ の架橋角度が修飾子のイオン種に対して強い依存性を示すことや、 $\text{Si}\text{-BO}\text{-Al}$ と $\text{Al}\text{-BO}\text{-Al}$ は修飾子の形成子の数密度が上がると減少し、また 5 配位 Al と三配位酸素 (TBO) の割合も増加することが明らかにされ、修飾子のイオン種が変化してガラス構造の体積が減少すると、相対的に柔らかい $\text{Al}\text{-O}\text{-Al}$ の酸素の架橋構造が歪み、その結果 5 配位 Al と三配位酸素を生じると結論された。

審査結果の要旨

従来の第一原理計算では直接アプローチすることの困難であった酸化ガラスのシミュレーション研究を、第一原理計算に基づいたモデル関数の構築によって可能とした。また、最適化されたモデル関数によって、アルミノケイ酸ガラスの分子動力学計算を行って、その結果を NMR などの実験結果と照合し、得られたガラス構造の妥当性を確認している。さらに、実験によるアプローチの困難な、より詳細なガラス構造についても調べて、種々の実験結果を含めた結果に対する包括的な説明を静電相互作用の観点から与えている。また、ガラスの機械的性質に対する種々の修飾子イオンの影響について調べて、酸素の架橋構造の観点から明らかにしている。

以上の結果は本研究によって初めて明らかにされた知見であり、この分野の発展に大きく寄与し、今後の酸化ガラスの研究の方向性を与えるもので、ガラスの構造モデルやその機会的性質の推算への応用も期待される。

よって、本論分は博士 (理学) の博士論文として十分であると認定した。