

研 究 報 告 書

「機能性不規則系物質の原子・電子レベル構造解析基盤の構築」

研究タイプ：通常型

研究期間：H27 年 12 月～H31 年 3 月

研 究 者：小原 真司

1. 研究のねらい

本研究では、原子の配列が乱れていると考えられているガラス・液体・アモルファスといった不規則系物質をターゲットとした。不規則系物質には、結晶が有する構造規則性が存在しないため、その構造を一意的に記述することができない。これまでは、ある距離に原子が存在する確率を示す二体分布関数(PDF)を X 線・中性子回折を用いて実験的に求めることが試みられてきたが、ここに留まっている限りは二体相関に潜む特異な構造を抽出することができない。

そこで、最先端の放射光実験基盤を構築し、中性子・電子線といった量子ビーム実験、さらには計算機シミュレーション、数学的な手法を組み合わせることを試みた。そして、二体相関を超えた構造指標であるリング、空隙、トポロジーに注目し、高温・高圧・微小重力下といった様々な環境下における不規則系物質の構造・物性データから、物質の物性や機能発現に資する特徴量の抽出を試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の第一目的である計測基盤の確立に関しては、大型放射光施設 SPring-8 に設置されている不規則系物質用 X 線回折装置のハイスループット化に成功し、計測時間を従来の 1/4 以下にすることができた。量子ビーム実験データに基づいた不規則系物質の構造解析は近年需要があるものの、その解析手順が複雑であることから、解析ソフトの開発が望まれていた。本研究では、計算機シミュレーションデータと量子ビーム実験データの比較をはじめ、計算機シミュレーションから得られた構造解析用ツールの整備にも取り組んだ。

研究成果に関しては、放射光 X 線と電子線、分子動力学(MD)計算、逆モンテカルロ(RMC)法、第一原理計算を組み合わせ、電池材料として使われている不均一アモルファスの平均構造および界面構造の解析に成功した。ガラスのデータ駆動型モデリングに関しては、低融点実用ガラスの母体ガラスに注目し、量子ビーム実験、分光実験データを再現するガラス構造の構築に成功した。また、得られた構造モデルのネットワーク構造に注目し、本ガラスの熱膨張係数の異常なふるまいをガラス構造から説明することに成功した。さらに、超高温酸化物液体の粘性の本質を理解するために、液体を容器なしで浮遊させる「無容器法」を駆使した量子ビーム回折実験と国際宇宙ステーション ISS における超高温酸化物液体の密度・粘性といった熱物性測定、計算機シミュレーションを組み合わせた研究体制を構築し、現在も研究に取り組んでいる。

リング、空隙、トポロジーに注目した解析を、シリカガラスをはじめ、高温酸化物液体等様々な物質に適用し、量子ビーム回折データと併せてデータベースが構築されつつある。そして、回折データの低角度に現れるピークの系統的な理解に成功した。また、トポロジー解

析については先端数理学に基づいたパーシステントホモロジー法を適用し、環状(リング)構造を有するシリカガラスは同じ密度の結晶とはホモロジー(リングの形)が異なっており、より高密度の結晶相の密度のホモロジーに近いことが明らかになった。このように本研究において、不規則系物質の二体相関に潜んだ秩序の抽出に成功し、不規則系物質の構造と物性・機能の相関が明らかになりつつある。

(2) 詳細

研究テーマ A「放射光を用いた不規則系物質ハイスループット計測基盤の確立」

大型放射光施設 SPring-8 において、不規則系物質用 X 線回折装置のハイスループット化を試みた。これまでは CdTe 半導体検出器が 3 台回折計に搭載されていた。本検出器は素子の厚みが薄いことから高エネルギー X 線の検出効率が低く、感度が低いという欠点があった。そこで JASRI 尾原幸治氏の協力の下、散乱の弱い高角度には感度が高い Ge 検出器を 3 台搭載し、CdTe 検出器をさらに 1 台追加した 7 連装検出器システムを開発した(図 1)。その結果、1 試料あたりの測定時間を 1/4 以下に短縮することができた。

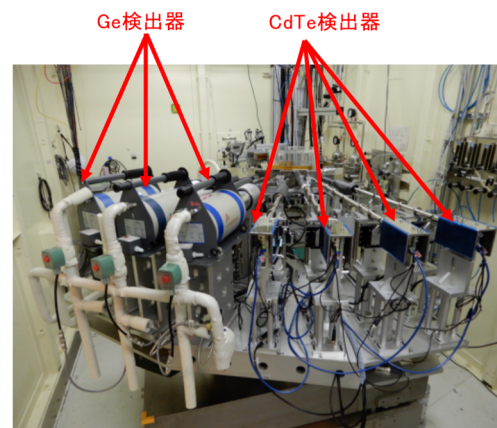


図 1 7 連装検出器システムを搭載した SPring-8 の不規則系物質用 X 線回折装置

研究テーマ B「不規則系物質構造解析ソフトの整備」

近年、放射光や中性子を用いた二体分布関数(PDF)解析は基礎から応用まで幅広く普及し、産業界からも注目されるようになってきた。適用される材料もガラスから結晶材料、電池材料とその範囲は幅広い。加えて、これらの実験データの解釈には MD 計算や第一原理計算といった理論計算や実験データに基づいて構造モデルを構築する RMC モデリングが援用されているが、計算から得られた 3 次元構造モデルを実験データと比較するツールおよび 3 次元構造を解析するツールの標準化されたパッケージは存在していなかった。そこで、本研究では不規則系物質構造解析ソフトの整備を試みた。図 2 に開発したソフトの GUI を示す。本ソフトでは 3 次元構造を与えると、3 次元構造の可視化、部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ 、部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の計算に加えて、X 線・中性子の重みの付いた構造因子 $S(Q)$ の計算も行える。現在、角度分布等、他の構造記述子の計算

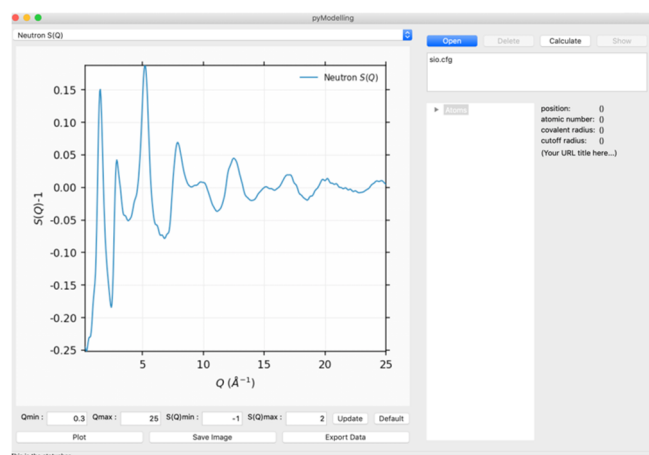


図 2 不規則系物質構造解析ソフトの GUI

機能を追加しているところである。

研究テーマ C「不均一アモルファス電池材料の構造解析」(論文 5、解説 3)

アモルファス SiO は Li 電池の負極物質として実用化された材料である。その構造についてはアモルファス Si とアモルファス SiO₂ の二相モデルが提案されていたが、その 3 次元構造の詳細や界面については研究されていなかった。本研究では、早稲田大学の平田秋彦氏のグループと連携をとり、放射光 X 線回折による平均構造の解析と電子回折による局所構造、さらに RMC-MD 法を組み合わせることで詳細な 3 次元構造と界面構造の解析を試みた。放射光 X 線回折からはアモルファス SiO の回折パターンは、アモルファス Si とアモルファス SiO₂ の単純な足し合わせではなく、界面の影響があることが示唆された。この特徴は平田氏のオングストローム電子回折により明らかにされ、これら実験データを再現するモデルから界面のサブオキサイドの存在を発見した。本成果は Nature Asia のサイトでも紹介された。

研究テーマ D「新しいデータ駆動型モデリングによる低融点酸化ガラスの精密構造解析と物性との相関の解明」(論文 3、解説 2)

ZnO-P₂O₅ ガラスは低融点ガラスの母体材料として研究が行われてきたが、組成が変化した時の構造変化およびその物性との相関についてはこれまで議論されてこなかった。本研究では、AIST 正井博和氏、京都大学 小野寺陽平氏らと連携をとり、量子ビーム実験とガラスの多面体の結合形態に敏感な NMR 実験の結果を用い、これらの実験データを同時に再現するデータ駆動型モデリングである逆モンテカルロモデリングを世界に先駆けて行った。その結果、60ZnO-40P₂O₅ においてガラスのネットワークを担っていた PO₄ 四面体が 70ZnO-30P₂O₅ においてはネットワークを形成せず、ZnO_x 多面体($x=3,4$)がネットワークを形成していることが明らかとなった。このネットワークの担い手の変化の原因は Zn の周りの O の配位数が他の金属と比べて小さいことに起因していると考えられ、ガラスの熱膨張係数の組成依存が通常のガラスと逆転する現象の原因となっていることが示唆された。今回得られた情報は驚くべき結果ではないかも知れないが、ガラスの構造解析が困難である現状において、ガラス構造と物性の相関を関連付ける試みとして Nature.com で紹介された。

研究テーマ E「量子ビーム実験・宇宙実験・構造モデリング・現代数理学の融合による乱れた構造に潜んだ秩序の抽出」(論文 1、解説 1)

本研究では、不規則系物質の乱れた構造に潜んだ秩序の抽出を行い、最終的には構造と物性の相関を解明することを目的とする。そのために、大型量子ビーム施設である SPring-8 と J-PARC を横断的に利用することにより、様々な非晶質材料の放射光 X 線・中性子回折データの取得を試みた。そして、「京・ポスト京」をはじめとする大型計算機を利用するグループとの連携により、実験データを忠実に再現する構造モデルを理論計算とデータ科学を組み合わせる「究極のデータ駆動型構造モデリング」に取り組んでいる。さらに、得られた構造モデルに対して、現代数理学に基づいたトポロジー解析を適用し、非晶質の乱れた構造に潜んだトポロジー(ホモロジー)を特徴量として抽出し、これに基づいて回

折パターンに現れるピークの意味を理解する。

図 3 に液体 Hg、Zr₅₀Cu₅₀ ガラス、アモルファス Si、シリカ(SiO₂)ガラス、液体 CCl₄ の構造因子 $S(Q)$ を示す。横軸は原子サイズの差の影響を除くために、 $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた実空間関数に現れる第一相関距離 $d(\text{\AA})$ で規格化されている。この図より言えることは、シリカガラスと CCl₄ 液体には First Sharp Diffraction Peak (FSDP)、Principal Peak (PP)、 Q_3 が存在していることである。これら両者の特徴は四面体が疎に分布していることである。一方、アモルファス Si は SiSi₄ なる四面体が網目状に分布して

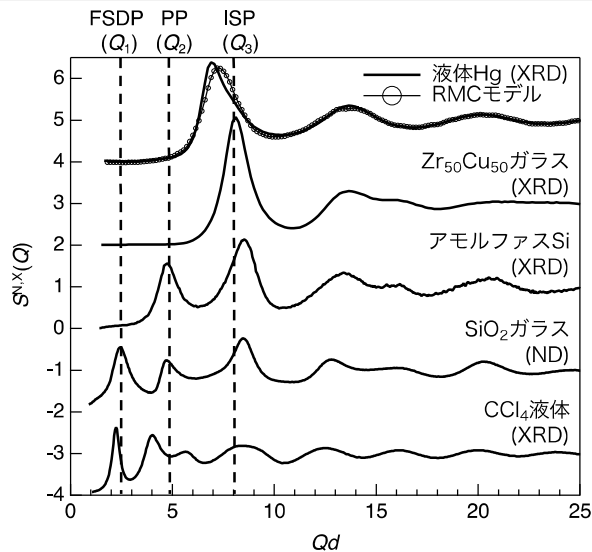


図 3 液体 Hg、Zr₅₀Cu₅₀ ガラス、アモルファス Si、SiO₂ ガラス、液体 CCl₄ の構造因子 $S(Q)$ および RMC モデリングより得られた液体 Hg の $S(Q)$. XRD: X 線回折, ND: 中性子回折 (解説 1)

いることから、シリカガラスに存在するような空隙が存在しないため FSDP を示さないと考えられる。しかしながら、平均配位数は 4 と Zr₅₀Cu₅₀ ガラスや液体 Hg の平均配位数 (12~13) に比べてはるかに小さいことから、PP は化学結合の象徴であるとも言える。また、CCl₄ 液体の PP は 2 つに分離しているが、CCl₄ 四面体をランダムに分布させた構造から計算した $S(Q)$ では分離しないことから、CCl₄ 四面体の配向相関によるものと結論付けられる。このように、PP は FSDP を示す物質ほど疎ではなく金属ガラスほど密でない場合に現れると考えられる。最後に Q_3 について考えてみるが、これは二体相関を考慮すれば現れるピークである。液体 Hg の RMC モデリングを X 線の構造因子 $S^X(Q)$ をフーリエ変換して得られた二体分布関数 $g^X(r)$ の第一ピークのみに対して行えば、図 3 に示すようにほぼ実験から得られた $S(Q)$ を再現することができる。つまり、わずか 4 \AA までの二体の構造情報を与えれば現れるピークであることから、金属ガラスの Q_3 を FSDP と命名して中距離構造と関連付けるのは誤りである。

図 4 にシリカガラスの Si の 3 次元原子座標から抽出したパーシステントダイヤグラムを「SiO₄ 四面体の頂点共有」というガラスと同じ特徴を有する 3 つの結晶相のデータと併せて示す。ガラスのダイヤグラムには Death (縦) 軸に沿って縦長のプロファイルが観測され、これはガラスに乱れたネットワーク構造があることを示しており、Death の値が大きいほど寿命が長い、すなわちロバストな大きなリングの存在を意味する。一方、対角線付近のプロファイル

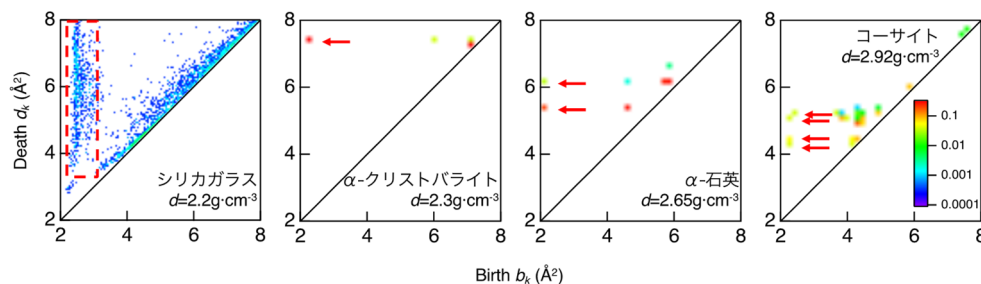


図 4 シリカガラスおよび結晶の Si 原子のパーシステントダイヤグラム

は寿命の短いリングの存在を意味する。また、この縦長のプロファイルはネットワークを形成しない四面体分子の液体である CCl_4 液体には存在しないことから、このプロファイルはネットワークの記述子となるが FSDP の記述子になり得ないことを意味している。この death 軸に沿った縦長のガラスのプロファイルに注目すると、結晶相にも同じようなプロファイルが観測され、赤矢印で示したとおり、 α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトと高密度になるにつれて、寿命が短い、すなわちよりねじれたリングへと変わっていることがわかる。結晶の強いプロファイルに該当する構造を抽出すると、 α -クリストバライトでは比較対称性の良い 6 員環のみが観測されたが、 α -石英においては 6、8 員環が、コーサイトにおいては 4、6、8 員環も観測され、リングの形がねじれた対称性の悪いものであることが明らかになった。シリカガラスにこれら 3 つの結晶相と同じ death 位置にプロファイルが広がっていることから、ガラスにはより高密度の結晶のホモロジーがある、つまり、 α -クリストバライトと比較して、よりねじれた形のリングが存在していることが明らかとなり、これがガラスの無秩序性の象徴であると言える。さらに本解析結果は、ガラスの構造を類推する時に密度が近い結晶を見立ててきた従来のアプローチが不適切であることを示唆している。

現在、ここで得られた手法および知見を用いて、困難とされる液体の構造・物性研究を試みている。液体(流体)固有の物性として粘性があげられるが、その起源は詳しくは知られていない。それは、とくに工業的に重要なガラスになる高温酸化物液体の粘性の計測そのものが困難であることに他ならない。こういった状況を打破するため、JAXA は、2000°C以上の超高温液体を容器なしで静電気によって保持する国際宇宙ステーション(ISS)用静電浮遊炉(ELF)を開発した。浮遊している液体を強制的に振動させて減衰する時間を計測することにより粘性の測定が行え、画像から体積を見積もることにより密度が計測できる。一方、地上では、量子ビーム実験を行い、データ駆動型構造モデリング、トポロジカル解析から液体の粘性の起源を明らかにすることを試みた。

ガラスにならない液体として知られている Er_2O_3 の密度測定が ISS において JAXA の研究グループにより行われた。報告者らは、SPRING-8 で放射光 X 線回折を行い、これらのデータに基づき、RMC-MD 法よりその構造を求めた。そして液体と密度が近い結晶のホモロジーの比較を試みたところ、類似性が確認された。ガラスになりやすいシリカの液体のホモロジーを密度が近い結晶と比較したところ、その類似性が観測されなかったことから、ガラスになる液体とならない液体の特徴量の抽出ができたと考えている。

3. 今後の展開

本さがけ研究において、ガラス・液体・アモルファス物質の量子ビーム回折データの理解が深まり、回折パターンからどのようなアモルファス物質であるかが予測できるようになった。将来的には回折パターンから材料としての機能が予測できる時代が到来すると予想される。

ガラス・液体・アモルファスのパーシステントホモロジー解析により、リング構造を持つガラスのリングのねじれ方を浮き彫りにすることができた。とくにガラスにはより高密度の結晶相のトポロジーがあることが明らかになり、これはガラスの構造が乱れていることに起因することが明らかとなった。さらに、実用材料に近い解析が困難であると考えられてきた分相アモルファスの構造解析、多成分ガラス、超高温液体の構造物性等を明らかにすることができた。

こういった解析データを蓄積していくことにより、今後はガラスの機能発現の決定因子を原子・

電子レベルで理解できると考えている。そして、本研究で構築された解析技術は、今後産業界にも浸透し、二体相関に潜んだ秩序を抽出することができれば、その機能や現象を説明することができ、将来的には新奇材料開発につながると考えている。

4. 自己評価

本研究の第一の目的は、放射光 X 線計測のハイスループット化であるが、検出器を追加することでほぼ目的どおりのスループットを達成できた。また、3 次元構造解析ツールもまだ少し改良の余地があるものの、最低限の機能を持ったソフトは完成している。本ソフトは回折実験と計算機シミュレーションの比較が容易に行える機能が備わっていることから、量子ビーム回折実験になじみのない理論計算を専門とする研究者や企業の研究者に無料で配布して使って頂く予定である。このことが実験と理論の融合を促進するものであると考えている。

本研究により、多くのガラス・液体・アモルファス物質の回折データを取得することができたが、そのデータベース化についてはまだ着手し始めたばかりで、目的達成には至っていない。一方で、ガラス・液体・アモルファス物質の回折データの系統的な解釈については一通り終了し、その特徴を回折ピークの位置、あるいはピークの有無から判断することができるようになった。また、二体相関に潜んだトポロジー、ホモロジーをリング、空隙、パーシステントホモロジーに注目して抽出することに成功した。今後は、これらの指標が広く不規則系材料の構造と物性・機能の相関の理解に使われていくと考えている。

研究実施体制については、岐阜大学の志賀元紀氏、北海道大学の小林正人氏、NIMS の袖山慶太郎氏との連携をとって、実験・理論・データ科学の融合を進めている。超高温酸化物液体の実験については、JAXA と連携をとり、国際宇宙ステーションでの熱物性測定を来年度の 4 月から開始する(試料はこうのとりの 7 号により ISS に運ばれたが、ソユーズ宇宙船の打ち上げ失敗の影響で実験開始が遅れている)。また、企業との連携にも取り組んでいるが、前述の二体相関に潜んだトポロジー、ホモロジーとガラスの物性や機能の相関が明らかになりつつあり、将来的にはこれらの情報は材料開発の大きな知見になると考えている。海外の研究者とも連携をとっているが、論文執筆の方針で同意が得られず、論文投稿が遅れてしまっている事実は憂慮すべき問題点である。

研究費の執行については予算計画に変更が生じた。試行錯誤的な点が多かったとしたことを考慮しても当初の予算計画が甘かったことは否めない。しかしながら、研究成果については論文数が少ないもののインパクトのある論文を 2 報(論文 3, 5)創出することができた。また、解説記事も 5 報(論文 1, 4, 解説記事 1-3)創出し、研究成果はメディアに発信することもできた。さらに、これらの成果が認められ受賞、とくに日本セラミックス協会学術賞を受賞できたことは大きな成果であると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Kohara, K. Ohara, T. Ishikawa, H. Tamaru and R. Weber, Investigation of structure and dynamics in disordered materials using containerless techniques with in-situ quantum beam and thermophysical property measurements, *Quantum Beam Sci.* **2**, 2018, 5-23.
2. S. Kohara, Atomistic and electronic structures of functional disordered materials revealed

by a combination of quantum-beam measurements and computer simulations, <i>J. Ceram. Soc. Jpn.</i> 125 , 2017, 799–807.
3. Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura and T. Ohkubo, Formation of metallic cation – oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass, <i>Nat. Commun.</i> 8 , 2017, 15449–1–15449–8. Nature.com で紹介された
4. S. Kohara and P. S. Salmon, Recent advances in identifying the structure of liquid and glassy oxide and chalcogenide materials under extreme conditions: A joint approach using diffraction and atomistic simulation, <i>Adv. Phys. X</i> 1 , 2016, 640–660.
5. A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. Tan, T. Fujita and M. W. Chen, Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide, <i>Nat. Commun.</i> 7 , 2016, 11591–1–11591–7. Nature Asia のサイトで紹介された (https://www.natureasia.com/ja-jp/ncomms/abstracts/76416)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な招待講演

1. S. Kohara, Y. Onodera, H. Hashimoto and H. Asoh, Structure of amorphous Al_2O_3 revealed by high-energy X-ray and neutron diffraction, 2019 CCMR, Seoul, Korea (June, 2019).
2. S. Kohara, Structure and dynamics of densified silica glass. K-J Ceramics 35, Gangneung, Korea (November, 2018).
3. S. Kohara, Structure of high-temperature liquid oxides revealed by quantum beam diffraction measurements, thermophysical properties measurements and advanced computer simulations, IUMRS-ICA 2018, Bali, Indonesia (October–November, 2018).
4. S. Kohara, Unravelling diffraction from glass, liquid, and amorphous materials, 13th International Conference on Solid State Chemistry, Prague, Czech Republic (September, 2018).
5. S. Kohara, Unravelling diffraction pattern of glass, liquids, and amorphous materials, IUMRS-ICEM, Daejeon, Korea (August, 2018).
6. S. Kohara, Atomic and electronic structures of disordered materials revealed by a combination of quantum-beam measurements and computer simulations, THERMEC' 2018, Paris, France (July, 2018).

受賞

1. NIMS MI・計測シンポジウム ポスター賞, 2018 年 3 月
2. 公益社団法人日本セラミックス協会 学術賞 量子ビーム実験と計算機実験による非晶質材料の構造物性の研究, 2017 年 6 月(論文 2)

プレス発表

1. ガラスが熱で変形しやすいのはなぜか，原子レベルで一端を解明，2017 年 5 月 30 日
2. 「電池材料（一酸化シリコン（SiO））の複雑に入り組んだナノスケール構造」をめぐる論争に
決着～次世代電池開発へ向けた電池の仕組み解明の新たな道を開拓～，2016 年 5 月 13 日