



CHIBA  
UNIVERSITY



JASRI



## 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

### 概要

ガラスは、我々の生活に欠かせない材料です。可視光に対し透明で加工しやすく、熱的にも化学的にも安定といったガラス固有の性質を持っていますが、なぜこのような機能が現れるのかという原子レベルのメカニズムは分かっていませんでした。メカニズム解明にはガラスの原子配列を調べる必要がありますが、実用ガラス材料は多くの元素から構成されているのに加え、ガラスにおける原子配列は結晶のような規則性がないため、配列の把握には大きな困難を伴います。

京都大学、物質・材料研究機構、立命館大学、千葉大学、高輝度光科学研究センター、科学技術振興機構の共同研究チームは、大型放射光施設 SPring-8<sup>\*1</sup> の高輝度放射光 X 線、中性子、核磁気共鳴 (以下、NMR)<sup>\*2</sup> から得られるデータからガラスの原子配列を忠実に再現するデータ駆動型構造モデリング法を世界で初めて適用し、ガラス材料に酸化亜鉛(以下、ZnO)を加えると予測に反し熱膨張係数<sup>\*3</sup> が大きくなるという異常なふるまいを原子レベルで明らかにしました。

今回の研究では、加工時の省エネルギーの観点から低融点な光学ガラス材料として有望視されている ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスを対象に、熱膨張係数が異常なふるまいをするメカニズムを実験で検証しました。SPring-8 の共用ビームライン BL01B1 ならびに BL04B2 において XAFS<sup>\*4</sup> 実験、高エネルギー X 線回折<sup>\*5</sup> 実験を行い、さらに NMR 計測から得られたデータおよびすでに報告されている中性子回折データを併用してこれらの実験データを同時に再現するデータ駆動型構造モデリング法を世界で初めて適用しました。その結果、ガラスの組成を変化させたときに現れる熱膨張係数の異常の原因はガラスのネットワーク構造の担い手が PO<sub>4</sub> 四面体から ZnO<sub>x</sub> (x < 4) 多面体に移っていることにあることが分かりました。

今回の発見は、ガラスの機能発現メカニズムをガラス構造から原子レベルで明らかにしたものです。今後、こういった知見を蓄積することにより、超高屈折率ガラスや新規セラミックスのような革新的材料の開発への道筋を示す重要な知見となることが期待されます。

京都大学 小野寺陽平助教らのチームの共同研究による今回の研究成果は、2017 年 5 月 31 日 (日本時間) に英国の科学雑誌 *Nature Communications* に掲載されました。

### 1. 背景

ガラスは窓ガラスやガラス容器のような構造材のみならず、光学機器や光ファイバー、透明度を切り替えられるスマートガラスにも使われており、我々の日常生活に不可欠な材料です。その歴史は古く、紀元前 4,000 年より前の古代エジプトやメソポタミアですでに使われていたことが分かっています。しかし、可視光を通し成形しやすく化学的に安定といったガラス固有の性質を示す理由は解明されておらず、新しいガラスの合成は経験と勘に基づいて行われてきました。

一般的にガラスは、原料を高温で溶かした後、急冷することで作製します。近年の材料開発の競争に日本が勝ち残っていくためには、ガラスの機能が発現する理由をガラス構造から押さえたうえで、効率良く開発を行っていく必要があります。ところが、実用ガラス材料は多くの元素から構成されており、さらに、ガラスにおける原子の配列は結晶のような規則性がないため、構造を原子レベルで捉えることそのものが大きな課題でした。

### 2. 研究手法・成果

今回の研究では、まず ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の様々な特性を調べました。その結果、本来 ZnO の添加量が増えると小さくなるはずの熱膨張係数が逆に大きくなるという異常なふるまいを発見しました。そこで ZnO の添加量に伴い構造がどう変化するかを調べることにしました。

純粋な P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは、リン(以下、P)原子は 4 個の酸素(以下、O)原子と結合した PO<sub>4</sub> 四面体が O を頂点で共有することにより、ネットワーク構造を作ることが知られています。O が 2 つの P と結合していたら完全なネットワークですが、本ガラスにおいては、その 4 つの O のうちの 1 つの O は 1 つの P としか結合していません。このような環境構造は Q<sup>3</sup> と呼ばれます (図 1)。Q<sup>3</sup> に ZnO を添加していくと Q<sup>3</sup> ネットワークがどんどん切断され、やがては鎖状構造(Q<sup>2</sup>)、P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 二量体<sup>\*6</sup>(Q<sup>1</sup>)、最後には、孤立した PO<sub>4</sub>(Q<sup>0</sup>) となります。核磁気共鳴法(NMR)を用いると Q<sup>0</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> の存在比率を正確に捉えることができます。NMR での実験を通して PO<sub>4</sub> の局所的な原子配列が浮き彫りになりました。一方、Zn が何個の O と結合しているかははっきりと分かっていませんでした。

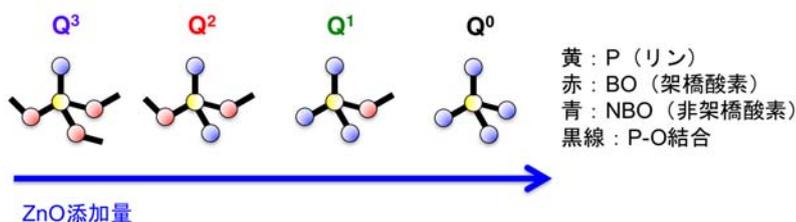


図1. PO<sub>4</sub>四面体の繋がり方の変化  
純粋な P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは、PO<sub>4</sub>四面体の4つあるO原子のうち3つが2つのP原子と結合して架橋酸素 (Bridging Oxygen: BO) となり、残り1つがP原子と二重結合を形成して非架橋酸素 (Non-Bridging Oxygen: NBO) となる。ZnOの添加によってP-O結合が切断され、PO<sub>4</sub>四面体中の非架橋酸素の数が増加していく。PO<sub>4</sub>ユニットはユニット中の架橋酸素の数をを用いてQ<sup>3</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>0</sup>と分類される。

今回の研究では更にZn周辺の構造のみを抽出するためにXAFS測定を行いました。その結果、Znの周りのOの数には分布があり、平均で4より少し小さい値をとることを突き止めました。次にこれらのユニットがどういう風に繋がっているかを明らかにするためガラスの構造モデルの構築に取り組みました。NMR、XAFS、X線回折、中性子回折すべてのデータを再現する構造モデルを逆モンテカルロモデリング\*7法(以下、RMC法)により構築することに世界ではじめて成功しました。RMC法によりQ<sup>0</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>の存在比率を再現することは不可能と考えられてきましたが、RMC法に化学の知見を加え新たな改良を行うことでQ<sup>0</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>の存在比率再現に成功しました(図2)。これはデータに基づいた信頼性の高いガラス構造モデルの構築、すなわち「データ駆動型構造モデリング」に成功したことを意味します。

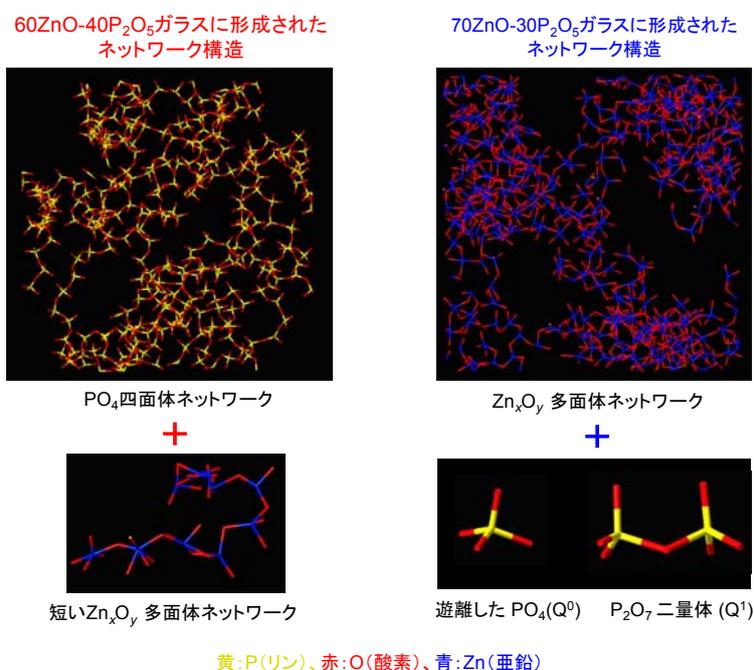


図2. ネットワーク構造の変化

ZnOの添加量が小さい60ZnO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスにおいてはPO<sub>4</sub>四面体がネットワークを形成しているが、ZnOの添加量が多い70ZnO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスにおいてはPO<sub>4</sub>ネットワークが遊離したPO<sub>4</sub>ユニット(Q<sup>0</sup>)とP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>二量体(Q<sup>1</sup>)に分断され、代わりにZn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>多面体によるネットワークが形成される。

研究を通してZnOが少ない組成では、PO<sub>4</sub>四面体がネットワークを作っていることが分かりました。一方、ZnOが多い組成では、PO<sub>4</sub>四面体はネットワークを作らず、単量体や二量体になってしまっていて、かわりにZnO<sub>x</sub>多面体がまるでPO<sub>4</sub>が作るようなネットワークを作っていることも分かりました。この僅かなZnOの添加量の違いでネットワークの担い手が変わることが熱膨張係数の異常なふるまいと関連していることを世界で初めて提示することができました。

### 3. 波及効果、今後の予定

今回明らかにした2つのネットワークの詳細な解析を進めていく予定です。前世紀まではガラスの機能発現メカニズムを構造から理解することは不可能だというのが研究者の認識でした。しかし、SPRING-8やJ-PARCのような大型量子ビーム施設の出現と、多くの実験データを駆使したデータ駆動型構造モデリングにより徐々に研究が進んでいます。今後は機械学習のようなデータ科学との連携によりデータ

駆動型の研究がさらに加速し、構造に裏打ちされた新たな機能性ガラスのマテリアルデザインができる時代の到来が期待されます。

#### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は JSPS 科研費若手(A)26709048、公益財団法人泉科学技術振興財団研究助成、京都大学化学研究所共同利用・共同研究拠点 (No. 2015-69、2016-47)、科学技術振興機構個人型研究 (さきがけ)「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」(JPMJPR15N4)、科学技術振興機構イノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI<sup>2</sup>)」の支援を受けて実施されました。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル: Formation of metallic cation - oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass

日本語訳: 二元系リン酸塩ガラスにおける熱膨張係数異常に資するカチオン-酸素ネットワーク

著者: Yohei Onodera, Shinji Kohara, Hirokazu Masai, Akitoshi Koreeda, Shun Okamura & Takahiro Ohkubo

掲載誌: Nature Communications 発行日:2017年5月31日(日本時間)

#### 用語解説

##### \*1: 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、高輝度光科学研究センターが運転管理と利用者支援等を行っている。SPring-8の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来。電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波(放射光)を用いて幅広い研究が行われている。

##### \*2: 核磁気共鳴法(NMR)

物質に電磁場を照射し、励起した核磁気モーメントを測定することで観測対象とする原子の周囲の化学結合状態などの情報を得る手法。

##### \*3: 熱膨張係数

温度の上昇によって物質の体積が膨張する割合を示した物理量。

##### \*4: XAFS

X-ray Absorption Fine Structure の略語で、日本語では X 線吸収微細構造と呼ばれる。物質に X 線を入射すると、物質中の元素に応じて内核電子の励起に伴って特定のエネルギーの吸収が起こる(X 線の吸収が起こるエネルギーを元素の吸収端と呼ぶ)。照射する X 線のエネルギーを試料に含まれる特定の元素の吸収端付近で連続的に変化させ、物質による X 線の吸収スペクトルを測定・解析する手法が XAFS である。X 線吸収スペクトルの吸収端近傍(X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES)を解析すると吸収端元素の電子状態に関する情報が得られ、広域スペクトル(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)の解析によって吸収端元素の隣接原子種、原子間距離、配位数といった局所構造に関する情報が得られる。

##### \*5: X 線回折と中性子回折

物質に X 線(中性子)が入射したとき、入射した方向とは違ったいくつかの特定の方向に強い X 線(中性子)が進む現象。原子がある規則に従って配列した集合体、すなわち物質に X 線(中性子)を入射すると、それぞれの原子からの散乱波が互いに干渉しあい、特定の方向にだけ強い回折波が進行する。X 線は原子内の電子で散乱され、中性子は原子核で散乱されることから、その散乱能が両者で異なることが多い。今回の場合は、X 線回折は P, Zn に、中性子回折は O に敏感であることから、両者の併用は乱れた構造の決定において非常に有力である。また、SPring-8 のような第三世代放射光施設は短い波長、すなわちエネルギーの高い、透過力の強い X 線を発生することができる。高エネルギー X 線を使えば、ガラスのような長距離まで構造の周期性のない物質の構造を捉えることができる。

##### \*6: 二量体

2つの同種の分子やユニット(単量体)が一つになって形成される構造単位。今回の場合は2つの架橋

酸素しか持たない2つの  $\text{PO}_4$  ユニット ( $Q^1$ ) が架橋酸素を共有することで  $\text{P}_2\text{O}_7$  が二量体となっている。

**\*7：逆モンテカルロモデリング**

対象とする物質の密度を持つ立方体セルの中に存在する原子を乱数を用いて動かし、ガラス・液体・アモルファスの回折実験データを再現する構造モデルを求める手法。