

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03778

研究課題名(和文)アモルファス固体の安定性は原子配列からどのように決まるのか？

研究課題名(英文)How the stability of amorphous solids depend on the atomic structure

研究代表者

西尾 憲吾(Nishio, Kengo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70443207

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)：エネルギー的に安定な局所非晶質構造がアモルファス固体を安定化させることを、分子動力学シミュレーションによって示した。具体的には、エネルギー的に準安定な三層二十面体クラスターを多く含む非晶質アルゴンは、温度を7K以下にすると一日以上安定に存在するため、アモルファス固体であることを示した。一方、液体や気体を急冷して作られる非晶質アルゴンは、エントロピー駆動の単層二十面体クラスターを多く含み、4.2Kという低温でもすぐに結晶化することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルゴンはアモルファス化することが最も困難な物質の一つだと考えられており、未だアモルファス・アルゴンは作られていない。そのアルゴンをアモルファス化できることを分子動力学シミュレーションで示し、「どんな物質もアモルファス固体になれるという」物理学の仮説を支持した。また、アモルファス材料の結晶化はアモルファス材料の応用を阻害する原因の一つであるが、エネルギー的に準安定な非晶質構造を分散させることによって、結晶化を妨げることができると提案した。

研究成果の概要(英文)：Our molecular-dynamics study shows that energetically-favored local non-crystalline structures stabilize the amorphous state. Specifically, we show that non-crystalline argon containing energetically-favored triple-shell icosahedral clusters can exist for more than one day below 7 K, and therefore is an amorphous solid. By contrast, non-crystalline argon made by cooling liquids or gases, which contains many entropy-driven single-shell dicosahedral clusters, crystallizes immediately even at 4.2 K.

研究分野：物理

キーワード：アモルファス ガラス 原子配列 安定性 分子動力学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

(1) 原子が不規則に配列したアモルファス固体は、いかなる物質にも普遍的に存在すると予想されている。D. Turnbull は金やアルゴンのアモルファス固体を作ることができれば、それは、アモルファス状態の普遍性を示す説得力のある証拠になると提案した[1]。しかし、金やアルゴンのように、同一の球形原子からなり、しかも最安定な結晶構造が最密充填格子である系では、アモルファス固体が作られたという報告はない。最密充填格子系にアモルファス固体が存在しないのは、原子間相互作用によって定められた宿命なのか？ もしくは、不規則かつ安定な原子配列は存在するが、そのような原子配列を持つアモルファス固体がこれまで作られなかっただけなのか？ これらの問いに答えることは物性物理学の重要な課題である。

(2) 分子動力学シミュレーションで液体アルゴンを急冷するとガラス状のアルゴンを作ることができるが、その構造はすぐに結晶化するため固体ではない(固体とは何かについて絶対的な定義はないが、文献[1]では、一日以上のあいだ外力を加えても変形しない構造を固体とみなしている)。液体アルゴンを急冷して作った非晶質構造をガラスとよぶ論文もあるが(研究代表者の過去の論文を含む)文献[1]の定義に従うとそれは固体でないため、本研究ではガラス状アルゴンとよぶ。

(3) 一方で、ガラス状アルゴンの興味深い振る舞いが米沢らの MD シミュレーションで観測されている[2,3]。それは、通常ガラス状アルゴンは 0.3ns 程度で結晶化したのに対し、二層二十面体クラスターを含むガラス状アルゴンはシミュレーションを実行した 1ns のあいだ安定に存在したという結果である。この結果から、多層二十面体クラスターはガラス状アルゴンの安定性を高めると、米沢は予想した。液体中で自発的に二層二十面体クラスターが形成することはほとんどないので、1ns のあいだ安定に存在した構造はガラス状アルゴンを代表するものではない。しかし、アモルファス状態の普遍性を研究するための手がかりを与えるものとして、本研究は米沢らの結果に注目した。

2. 研究の目的

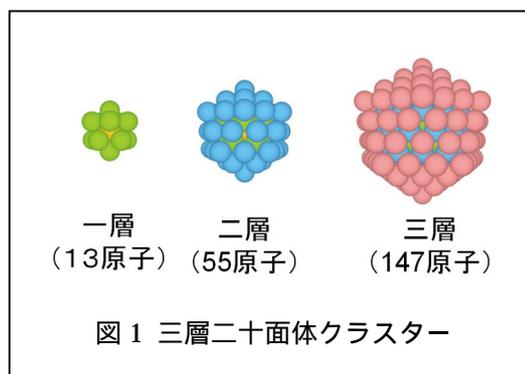
分子動力学シミュレーション上でアモルファス・アルゴンの作成に挑戦し、「どんな物質もアモルファス固体になれるか？」という難問を解き明かすための突破口を開くこと。

3. 研究の方法[4]

(1) 研究開始当初は、様々な温度や圧力の液体や気体のアルゴンを急冷してガラス状アルゴンを作った。しかし、得られたガラス状アルゴンはエントロピー駆動の単層二十面体クラスターを多く含んでいた。そのため、どれもすぐに結晶化してしまい、急冷法ではアモルファス固体を作ることができなかった。

(2) 分子動力学シミュレーションでは、実験で合成方法が確立しているいらないにかかわらず、任意の構造の安定性を調べることができる。この利点を活かした二つのアプローチで人為的にアモルファス構造モデルを作成し、その安定性を調べた。第一のアプローチでは、アモルファス固体が存在する CuZr、NiZr、Si のアモルファス構造モデルを作成し、Cu 原子、Zr 原子、Ni 原子、Si 原子を Ar 原子に置換してアルゴンの非晶質モデルを作成した。しかし、急冷法で作ったガラス状アルゴン同様、得られた非晶質アルゴンはどれもエントロピー駆動の単層二十面体クラスターを多く含んでいた。そのため、それらの構造はすぐに結晶化してしまい、第一のアプローチではアモルファス固体を作ることができなかった。

(3) 第二のアプローチでは、米沢らの先行研究[2,3]に動機づけられて、ガラス状アルゴンに三層二十面体クラスター(図 1)を不規則に分散させた構造モデル(これを TIC アルゴンとよぶ)を人為的に作り出し(図 2)、その安定性を調べた。TIC アルゴンは以下の手順で作った。(i)三層二十面体クラスターの表面に装飾原子を図 3 のように配



置した。この装飾原子が無いと、最終的に得られるモデル中の二十面体クラスターの多くが壊れてしまった。装飾原子の配列パターンは試行錯誤で決定した。(ii)モデル作成時は、クラスターを構成する原子間に仮想的なバネを付けて構造を維持した。(iii)シミュレーションボックスに三層二十面体クラスターとアルゴン原子をランダムに配置したものを初期構造として、高温で分子動力学シミュレーションを行って系を平衡化させた。その後、0 Kまで冷却した。原子間相互作用として Lennard-Jones ポテンシャルを使用した。(iv)バネを取り除いたのちに構造最適化したものが図2に示した TIC アルゴンである。

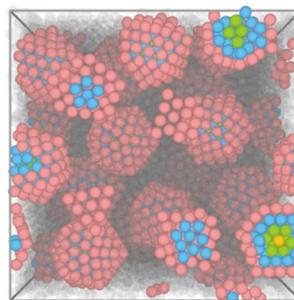


図2 TIC アルゴン。

(4)液体ヘリウムを用いれば物質を 4.2K まで冷却することができる。したがって、4.2K での TIC アルゴンの寿命(結晶化が起こるまでの時間)が一日以上であれば、アルゴンがアモルファス固体になれることを支持する証拠を示したことになる。しかし、そのような長い時間の分子動力学シミュレーションを行うことはできない。そこで、高温での寿命とアレニウスの関係を用いて低温での TIC アルゴンの寿命を見積もった。

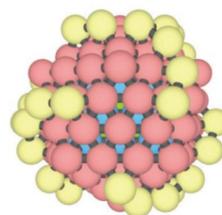


図3 表面を装飾した三層二十面体クラスター

4. 研究成果[4]

(1)寿命と温度の関係をアレニウスの式でフィットして TIC アルゴンの寿命を見積もった結果、7K 以下で一日以上であることが分かった(図4)。一方、ガラス状アルゴンの寿命は 4.2K でも 232ns しかなかった。TIC アルゴンの寿命が 7K 以下で一日以上あるという結果から、「どのような物質もアモルファス固体になることができる」という仮説を支持した。

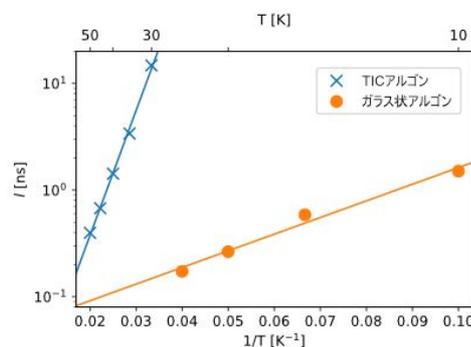


図4 寿命(l)と温度(T)の関係

(2) TIC アルゴンがガラス状アルゴンよりも安定である理由を以下のように説明できる。ガラス状アルゴンがすぐ結晶化するのは、ガラス状アルゴンがエントロピー駆動の構造をとっているため、結晶化のエネルギー障壁が低いからである。一方、TIC アルゴンは、エネルギー的に準安定な三層二十面体クラスターを含んでいるため、結晶化のエネルギー障壁がガラス状アルゴンよりも高い。そのため、TIC アルゴンはガラス状アルゴンよりも安定である。

(3) 以上のことから、エネルギー的に準安定な非結晶クラスターを分散させることによって、任意のアモルファス構造の安定性を高めることができると提案した。

(4) 液体中で多層二十面体クラスターが自発的に形成することはほとんどないが、自由ジェット膨張法を用いることによって、多層二十面体クラスターを含むクラスター群を作ることが可能である[5]。また、質量分析法で使われている手法を用いることによって、多層二十面体クラスターを分離することが可能である[5]。そこで、多層二十面体クラスターと原子を基板に蒸着させることによって、多層二十面体クラスターを含んだアモルファス・アルゴンやアモルファス金を作ることが可能だと提案した。

[1] D. Turnbull, Contemp. Phys. 10, 473 (1969).
 [2] F. Yonezawa, Solid State Phys. 45, 179 (1991).
 [3] F. Yonezawa, et al., J. Non-Cryst. Solids 97-98, 373 (1987).
 [4] K. Nishio and A. K. A. Lu, J. Non-Cryst. Solids 576, 121254 (2022).
 [5] I. Harris et al., Chem. Phys. Lett. 130, 316-320 (1986).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishio Kengo, Lu A.K.A.	4. 巻 576
2. 論文標題 Can every substance exist as an amorphous solid?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 121254 ~ 121254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西尾憲吾, Lu Anh Khoa Augustin
2. 発表標題 どんな物質もアモルファス固体になれるか？
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西尾憲吾, Lu Anh Khoa Augustin
2. 発表標題 Lennard-Jonesガラスの安定性と局所構造の関係2
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西尾憲吾
2. 発表標題 Lennard-Jonesガラスの安定性と局所構造の関係
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------