

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350111

研究課題名(和文) 無容器溶融法による非平衡バルクガラス合成プロセスの研究

研究課題名(英文) Understanding of glass formation by the use of containerless processing

研究代表者

小原 真司 (Kohara, Shinji)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：90360833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温融体からのガラス形成メカニズム解明を目的とし、高温融体を容器なしで不活性ガスにより浮遊させることにより液体の結晶化を抑制できる無容器法を用い、

1) 溶融急冷法ではガラスにならない物質をガラスにし、その構造とガラス形成能および物性の関係の解明、2) ガラスにならない超高温無容器液体の原子・電子構造の解明を試みた。その結果、ガラスになりにくいガラスおよびガラスにならない液体の特徴を明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：We have studied by using aerodynamic levitation technique that the structures of non-glass forming liquids and of glasses with low glass forming ability to reveal the relationship between glass forming ability and the structure of glasses / liquids at both atomistic and electronic level.

研究分野：無機工業化学

キーワード：酸化物ガラス 液体 構造解析 無容器浮遊法

1. 研究開始当初の背景

ガラスは我々の日常生活に欠かせない物質で、その起源は古代メソポタミア時代にさかのぼる。ガラスの構造・物性研究は古くから国内外で盛んに行われてきたにも関わらず、21世紀になった現在でさえも、ガラス形成の理論、すなわち「なぜガラスができるか?」という質問に対する明確な答えは得られていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、ガラス形成メカニズムの解明を最終目標とし、高融点酸化物に注目し、(1)ガラスになりやすいガラスとなりにくいガラスの違い、(2)ガラスになりやすい液体となりにくい液体の違いを原子・電子レベルで明らかにすることを試みた。さらに、新規酸化物ガラスの合成にも取り組んだ。

3. 研究の方法

前項で述べた目的を達成するために、本研究では実験および理論の両方からアプローチを試みた。

実験的なアプローチとしては、大型放射光施設 SPring-8 の高エネルギー X 線を用い、液体の全散乱実験を行った。また、高温融体を実現するために、試料に不活性ガスを吹き付けることにより無容器で浮遊させ、レーザー加熱により融解するガス浮遊法を用い、2000 以上の超高温無容器融体を実現した。本手法の特徴は、試料を無容器で保持することから、試料容器の汚染のない、また試料容器の散乱の影響のない高精度の散乱データを取得できるところにある。また、液体と容器(固体)の異種界面が存在しないことから核生成を抑制することができ、過冷却液体を実現することも可能である。したがって、この過冷却液体からの冷却により従来はガラスにならないと考えられた物質をガラス化することができる。

4. 研究成果

(1) ガス浮遊炉の開発

超高温の無容器融体を達成するために、SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 に 200W 炭酸ガスレーザーを導入し、高融点酸化物である二酸化ジルコニウム(融点: 2715)融体の X 線散乱データを 2600 の過冷却状態から 2800 まで測定することに成功し、融体がこの温度範囲で安定に存在することを確認した。

(2) アルミン酸カルシウムガラスの原子・電子レベル構造解析

ガラス形成物質を含まないアルミン酸カルシウムガラスを無容器法により合成し、その原子・電子構造を放射光 X 線回折、XAFS、中性子回折を用いて調べ、これらの実験データに基づき、構造モデリングによりガラス構造を構築した。その結果、共晶点においては

特異なリング構造が存在していることをつきとめた。さらに、ガラスの電子状態を第一原理計算により調べ、特異なリング構造ができる理由を考察した。また、得られた構造から、還元雰囲気で形成する溶媒和電子を有するエレクトライドガラスの構造をシミュレートすることに成功した。得られた結果は米国科学総合誌 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* に受理された。

(3) 無容器法を用いた新規高屈折ガラスの合成およびその構造発現の起源の解明

無容器法から合成されたガラス形成物質を含まない、チタン酸バリウムガラスの構造について、分子動力学シミュレーションを用いて、その屈折率の高さの原因と考えられている、酸素のパッキングの高さを定量的に評価することができた。得られた結果は米国化学会が発行する物理化学誌 *Journal of Physical Chemistry B* に受理された。

同様に、ガラス形成物質を含まないニオブ酸ランタンガラスの合成に成功し、本ガラスが組成により二種類の異なった構造を示すことと、SPring-8 における X 線散乱実験、イギリスラザフォードアップルトン研究所における中性子回折実験、逆モンテカルロシミュレーションにより明らかにすることに成功した。得られた成果は、米国化学会が発行する化学誌 *Chemistry of Materials* に受理された。

(4) 無容器法を用いたガラスにならない液体の原子・電子レベル構造解析

(1)で述べたように、本研究で開発されたガス浮遊炉は耐火材として用いられている二酸化ジルコニウムも液体とすることができるが、この液体はガラスにならないことが知られている。連携研究者であるフィンランドのタンペレ工科大学の J. Akola のグループと共同でスーパーコンピューターを用いた大規模第一原理分子動力学計算により実験データを忠実に再現する構造モデルの導出に成功し、ガラスになる液体との比較により、ガラスにならない液体にはガラスになる液体よりも構造的な秩序が著しく欠如していること、また電子が結晶より動きやすいことを明らかにした。得られた成果は英国科学誌 *Nature Communications* に受理され、*Nature Asia* より注目の論文として選出された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

- K. Kato, A. Masuno and H. Inoue, Containerless solidification of undercooled SrO-Al₂O₃ binary melts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6495-6500 (2015). 査読有. DOI: 10.1039/C4CP05861E
A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto and Y.

Watanabe, Thermal and optical properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ high refractive index glasses, *Opt. Mater. Exp.*, **4**, 710-718 (2014). 査読有.

DOI: 10.1364/OME.4.000710

S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki, Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid, *Nat. Commun.*, **5**, 5892-8 (2014). 査読有.

DOI: 10.1038/ncomms6892

S. Kohara, H. Tajiri, C. H. Song, K. Ohara, L. Temleitner, K. Sugimoto, A. Fujiwara, L. Pusztai, T. Usuki, S. Hosokawa, Y. Benino, N. Kitamura and K. Fukumi, Anomalous x-ray scattering studies of functional disordered materials, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **502**, 012014-6 (2014). 査読有.

DOI:10.1088/1742-6596/502/1/012014

小原真司, 藤原明比古, 増野敦信, 臼杵毅, アルミン酸カルシウムガラスにおける溶媒和電子の形成を促すかご状構造, *日本結晶学会誌*, **55**, 356-361 (2013), 査読有. DOI:10.5940/jcrsj.55.356

A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov and H. Inoue, Drastic connectivity change in high refractive index lanthanum niobate glasses, *Chem. Mat.*, **25**, 3056-3061 (2013). 査読有.

DOI: 10.1021/cm401236s

H. Inoue, A. Masuno, S. Kohara and Y. Watanabe, The local structure and vibrational properties of BaTi_2O_5 glass revealed by molecular dynamics simulation, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6823-6829 (2013). 査読有. DOI: 10.1021/jp401730f

J. Akola, S. Kohara, K. Ohara, A. Fujiwara, Y. Watanabe, A. Masuno, T. Usuki, T. Kubo, A. Nakahira, K. Nitta, T. Uruga, J. K. R. Weber and C. J. Benmore, Network topology for the formation of solvated electrons in binary $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ composition glasses, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**, 10129-10134 (2013), 査読有.

DOI: 10.1073/pnas.1300908110

[学会発表](計 19件)

小原真司, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, 尾原幸治, 伊藤真義, 藤原明比古, 八尋惇平, 岡田純平, 石川毅彦, 水野章敏, 渡邊康裕, 増野敦信, 臼杵毅, X線回折とDF-MDシミュレーションを用いた ZrO_2 融体の構造解析, 第28回日本放射光学会年会・放射光化学合同シンポジウム, 2015年1月10~12日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)
田原周太, 小原真司, 尾原幸治, 藤原明

比古, 青柳拓也, 深水孝則, V_2O_5 ガラスの構造, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9~11日, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

小原真司, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, 尾原幸治, 伊藤真義, 藤原明比古, 八尋惇平, 岡田純平, 石川毅彦, 水野章敏, 渡邊康裕, 増野敦信, 臼杵毅, 放射光X線回折とDF-MDシミュレーションを用いた ZrO_2 融体の構造解析, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9~11日, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

小原真司, J. Akola, 尾原幸治, 藤原明比古, 渡邊康裕, 増野敦信, 臼杵毅, 久保敬, 中平敦, 新田清文, 宇留賀朋哉, J. K. R. Weber, C. J. Benmore, アルミン酸カルシウムガラスの原子・電子レベル構造解析, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9~11日, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

小原真司, 放射光X線と大規模理論計算を組み合わせた非晶質物質の原子・電子レベル構造解析, 第17回XAFS討論会, 2014年9月1~3日, 徳島大学(徳島県徳島市), 招待講演

S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki, Atomic and electronic structure of levitated ZrO_2 liquid, *Liquids 2014*, Lisbon, Portugal, July 21-25, 2014.

S. Kohara, J. Akola, K. Ohara, A. Fujiwara, Y. Watanabe, A. Masuno, T. Usuki, T. Kubo, A. Nakahira, K. Nitta, T. Uruga, J. K. R. Weber and C. J. Benmore, Network topology for the formation of solvated electrons in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ glasses, The 8th International Conference on the Science and Technology for Advance Ceramics, Yokohama, Kanagawa, June 25-27, 2014.

小原真司, 高輝度放射光を用いた非周期系材料のナノスケール構造解析, 日本セラミックス協会2014年年会, 2014年3月17~19日, 慶応大学(神奈川県横浜市), 招待講演

J. Akola, 小原真司, 尾原幸治, 藤原明比古, 渡邊康裕, 増野敦信, 臼杵毅, 久保敬, 中平敦, 新田清文, 宇留賀朋哉, J. K. R. Weber, C. J. Benmore, アルミン酸カルシウムガラスにおけるかご状構造, 第27回日本放射光学会年会・放射光化学合同シンポジウム, 2014年1月11~13日, 広島国際会議場(広島県広島市)

田原周太, 川北至信, 島倉宏典, 尾原幸治, 小原真司, 深水孝則, 武田信一, アルカリハライドの混合によって誘起される溶融Agハライドの中距離の化学的秩序, 第27回日本放射光学会年会・放射光化学

合同シンポジウム, 2014年1月11~13日, 広島国際会議場(広島県広島市)

増野敦信, 小原真司, 井上博之, 高屈折率 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ガラスの構造, 第27回日本放射光学会年会・放射光化学合同シンポジウム, 2014年1月11~13日, 広島国際会議場(広島県広島市)

S. Kohara, Atomic and electronic structure of oxide glasses revealed by a combination of reverse Monte Carlo method and DFT simulation, 1st International Symposium on Kumamoto Synchrotron Radiation (ISKSRL): Reverse Monte Carlo modeling for non-crystalline and distorted crystalline materials, Kumamoto, Kumamoto, October 25, 2013, 招待講演

小原真司, 高輝度放射光と大規模理論計算による非晶質材料の機能発現メカニズムの解明, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013年9月4~6日, 信州大学(長野県長野市), 招待講演

S. Kohara, Atomic and electronic structure of MgO-SiO_2 glass revealed by a combination of reverse Monte Carlo method and DFT simulation, The 7th International Conference on the Science and Technology for Advance Ceramics, Yokohama, Kanagawa, June 19-21, 2013, 招待講演

A. Masuno, S. Kohara and H. Inoue, Structure of high refractive index $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses prepared by containerless processing, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim10), San Diego, CA, USA, June 2-7, 2013.

小原真司, 尾原幸治, 藤原明比古, 八尋惇平, 水野章敏, 渡辺匡人, 増野敦信, 渡辺康裕, 岡田純平, 石川毅彦, J. Akola, 無容器法を用いた ZrO_2 融体の構造解析, 第53回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2012年10月24~26日, 北海道大学(北海道札幌市)

小原真司, 非晶質物質の機能創出に向けた高輝度放射光と大規模理論計算によるアプローチ, 第7回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 神戸大学(兵庫県), 2012年7月13日, 招待講演

増野敦信, 無容器法による新物質合成と過冷却液体の物性測定, ニューガラスフォーラム平成24年度第1回評価技術研究会, 2012年6月25日, 宇宙科学研究所(神奈川県横浜市), 招待講演

A. Masuno and H. Inoue, High refractive index glasses prepared by containerless processing, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12), 2012年6月13~17日, 奈良県新公会堂(奈良県奈良市), 招待講演

〔その他〕

ホームページ等

極めて壊れやすい液体の原子・電子構造
<http://www.natureasia.com/ja-jp/ncomms/abstracts/60406>

ガラスになる液体には秩序が必要！
-2800 の壊れやすい液体の原子・電子構造の完全解明-

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publication/s/press_release/2014/141218/

超高屈折率のカギは常識を覆すガラス構造にあり - 超高屈折率ガラス開発へ新たな道 -

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publication/s/press_release/2013/130803/

ガラスの持つ大きなかご状構造内への電子の“溶け出し”を可視化 - 非結晶機能材料の設計に新しい道 -

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publication/s/press_release/2013/130528/

6. 研究組織

(1)研究代表者

小原 真司 (KOHARA SHINJI)
(公財) 高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・主幹研究員
研究者番号: 90360833

(2)研究分担者

藤原 明比古 (FUJIWARA AKIHIKO)
(公財) 高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・主席研究員
研究者番号: 70272458

(3)研究分担者

尾原 幸治 (OHARA KOJI)
(公財) 高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・協力研究員
研究者番号: 70272458

(4)研究分担者

増野 敦信 (MASUNO ATSUNOBU)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 00378879

(5)研究分担者

田原 周太 (TAHARA SHUTA)
琉球大学・理学部・助教
研究者番号: 80468959

(6)連携研究者

ヤッコ アコラ (JAAKKO AKOLA)
タンペレ工科大学・計算物理学部・特任研究員