

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310075

研究課題名(和文) 高強度パルス中性子全散乱法が拓く新規機能性アモルファス材料の科学

研究課題名(英文) New functional amorphous materials's science by high-flux pulsed neutron total scattering

研究代表者

鈴谷 賢太郎 (Suzuya, Kentaro)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門J-PARCセンター・研究主幹

研究者番号：50354684

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：高温融体からのアモルファス材料の形成メカニズムの解明を目的とし、世界最高レベルのJ-PARC高強度中性子全散乱装置のためのガス浮上炉を開発した。J-PARCでの中性子実験は事故のため十分に出来なかったが、このガス浮上炉を利用し、アモルファスになりにくいアモルファス材料、アモルファスにならない高温融体の構造的特徴を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：We developed first aerodynamic levitation furnace for J-PARC high-flux neutron scattering experiments to study structural origin of amorphous material. We have studied by using the furnace that the structures of non-glass forming liquids and of amorphous materials with low glass forming ability to reveal the relationship between glass forming ability and structure of amorphous materials / liquids at both atomistic and electronic level.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：高強度パルス中性子 アモルファス材料 無容器浮遊法 中性子全散乱法 構造解析

### 1. 研究開始当初の背景

アモルファス(非晶質)材料はガラス等の無機物から高分子の有機物まで含めると我々の日常生活に欠かせない物質である。しかし、詳細な構造から物性・形成理論まで詳しく明らかにされている結晶(性材料)に対して、アモルファスについては、21世紀になった現在でさえも、アモルファス形成の理論すなわち「なぜ安定な結晶にならずに乱れた構造ができるのか?」という基本的な問題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、アモルファス形成メカニズムの解明と新規材料の開発を最終目標とし、世界最高レベルの中性子強度を誇る J-PARC のパルス中性子全散乱法と超高融点酸化物の液体・アモルファスを合成できる無容器法に注目し、(1)アモルファスになりやすい酸化物となりにくい酸化物の液体・アモルファス構造の違い、(2)アモルファ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、開発した無容器法装置(ガス浮遊炉)を用いて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面からの開発研究を試みた。

実験的な開発研究としては、大型陽子加速器施設 J-PARC の世界最高レベルのパルス中性子源を用い、アモルファス・液体の全散乱実験を行った。その高温融体実験を実現するために、ガス浮遊炉(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装置)を J-PARC 用に開発し、2000 以上の超高温無容器融体を実現した。この無容器法の特徴は、試料を無容器で保持することから、試料容器からの融けこみ等の汚染のない、また試料容器からの散乱の影響のない高い精度の全散乱データを測定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、過冷却液体状態を実現し観察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(通常の製法では)アモルファスにならないと考えられてきた物質もアモルファ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、J-PARC のパルス中性子源(物質・生命科学実験施設=MLF)の中性子ビームライン BL21 高強度全散乱装置 NOVA にガス浮遊炉(200W 炭酸ガスレーザー、レーザー光学系とガス浮遊チャンパー(高真空-Ar 雰囲気)

真空-排気系)を開発・導入し、大きな 3mm 非晶質系の酸化物のホウ酸バリウム  $BaB_2O_4$  ガラス球の全散乱実験を行い、ガス浮遊チャンパーからのバックグラウンド散乱が大きいながらもアモルファス小球の中性子全散乱データを測定することに成功した。同時に、そのバックグラウンド散乱をさらに抑えること、すなわち、遮蔽を強化することがパルス中性子全散乱に対するガス浮遊炉開発のブレイクスルーであった。また、学習院大学におけるオフライン実験で、銅(融点: 1085 )および酸化アルミニウム  $Al_2O_3$  (融点: 2072 )試料の炭酸ガスレーザー照射による融体の浮遊実験を行い、この温度範囲で安定に融体が存在することを確認した。この高強度中性子を用いた超高温融体の研究環境は、国内では唯一のもので、世界でも SNS (米国オークリッジ国立研究所)および ILL (ラウエ・ランジュバン研究所、フランス)ぐらいしかない世界有数の研究環境である。したがって、この J-PARC 用ガス浮遊炉の新規開発は、本研究ばかりでなく、地球・宇宙科学やセラミックス、半導体産業等における高温融体研究への応用など国内の科学技術への波及効果は大きいものと考えられる。しかしながら、本研究において、ガス浮遊中の高温融体の J-PARC パルス中性子全散乱装置による測定は、J-PARC ハドロン施設の放射能漏れ事故(中性子ビーム停止期間:平成 25 年 5 月~平成 26 年 2 月)および MLF 実験施設の火災事故(中性子ビーム停止期間:平成 27 年 1 月~平成 27 年 3 月)によって平成 25 年度~平成 26 年度の大半が中性子ビーム停止状態であったため、十分な実験を行うことができず、ガス浮遊炉と J-PARC パルス中性子全散乱法による科学的な成果はあげることができなかった。

#### (2) 無容器法を用いたアモルファスにならない液体の原子・電子レベル構造解析

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、この液体はアモルファス状態(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、アモルファス状態になる液体との比較により、アモルファス状態にならない液体にはアモルファス状態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

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- 1) 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
- 2) A. Mizuno, H. Kawachi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada, M. Watanabe, Concentration dependence of molar volume of binary Si alloys in liquid state, *ISIJ International*, **54**, 2120-2124 (2014). 査読有. DOI: 10.2355/isijinternational.54.2120
- 3) 大友季哉, 池田一貴, 大下英敏, 鈴谷賢太郎, 高強度中性子を用いた全散乱法, まてりあ (日本金属学会会報), **52**, 346-349 (2013), 査読有. DOI: 10.2320/material.52.346
- 4) 池田一貴, 大友季哉, 鈴谷賢太郎, 三沢正勝, 大下英敏, 福永俊晴, ほか 12 名, 高強度中性子全散乱装置 NOVA, 水素エネルギーシステム, **37**, 328-335 (2012), 査読有. [www.hess.jp/Search/data/37-04-027.pdf](http://www.hess.jp/Search/data/37-04-027.pdf)

〔学会発表〕(計 11 件)

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 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
- 4) 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.

- 5) 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
- 6) 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)
- 7) 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 (ISKSR 1): Reverse Monte Carlo modeling for non-crystalline and distorted crystalline materials, Kumamoto, October 25, 2013, 招待講演
- 8) 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, June 19-21, 2013, 招待講演
- 9) 鈴谷賢太郎, 中性子・放射光の相補利用が拓く新しいガラスの科学, 第 1 回放射光・中性子の相補利用活用研究会, 2013 年 3 月 22 日, LMJ 東京研修センター (東京都文京区), 招待講演
- 10) 大友季哉, 動き出した高強度全散乱装置 J-PARC NOVA と非晶質構造研究への展開, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013 年 3 月 17 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都大田区), 招待講演
- 11) 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, 渡邊康裕, 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)

〔その他〕

ホームページ等

- 1) ガラスになる液体には秩序が必要! -2800 K 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/](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publication/s/press_release/2014/141218/)
- 2) 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>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴谷賢太郎 (SUZUYA KENTARO)  
(独) 日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門・J-PARC センター  
研究主幹  
研究者番号：50354684

(2)研究分担者  
水野章敏 (MIZUNO AKITOSHI)  
学習院大学・理学部・助教  
研究者番号：10348500

(3)研究分担者  
渡邊匡人 (WATANABE MASAHITO)  
学習院大学・理学部・教授  
研究者番号：40337902

(4)研究分担者  
川北至信 (KAWAKITA YUKINOBU)  
(独) 日本原子力研究開発機構  
原子力科学研究部門・J-PARC センター  
研究副主幹  
研究者番号：50264015

(5)研究分担者  
大友季哉 (OTOMO TOSHIYA)  
(共) 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授  
研究者番号：90270397

(6)研究分担者  
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・構造物性Iグループ  
主幹研究員  
研究者番号：90360833

(7)連携研究者  
福永俊晴 (FUKUNAGA TOSHIHARU)  
京都大学・原子炉実験所・教授  
研究者番号：60142072