

# 量子ビーム実験と構造モデリングによる亜鉛リン酸塩ガラスの熱膨張係数異常の起源の解明

小野寺陽平<sup>1,2</sup>, 小原真司<sup>2-5</sup>, 正井博和<sup>6</sup>

<sup>1</sup>京都大学複合原子力科学研究所粒子線基礎物性研究部門 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目 1010

<sup>2</sup>物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門情報統合型物質・材料研究拠点トポロジカル解析グループ  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

<sup>3</sup>物質・材料研究機構先端材料解析拠点光・量子ビーム応用分野シンクロトロン X 線グループ  
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1

<sup>4</sup>科学技術振興機構さきがけ 〒102-0076 東京都千代田区五番町 7

<sup>5</sup>高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1

<sup>6</sup>産業技術総合研究所無機機能材料研究部門高機能ガラスグループ 〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

■要旨

リン酸塩ガラスは低融点な光学ガラス材料の母体ガラスとして有望視されている。本研究では 2 元系の亜鉛リン酸塩ガラス ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を対象とし、その熱膨張係数が示す異常なふるまいの起源を明らかにするために、SPring-8 の BL01B1 において XAFS (X 線吸収微細構造) 実験を、BL04B2 において高エネルギー X 線回折実験を行い、さらに中性子回折実験、NMR データを併用して、逆モンテカルロ法によっ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に成功した。その結果、ガラスの組成変化に伴って現れる熱膨張係数異常の原因は、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=3, 4) 多面体に交代していることにあると考えられた。

## 1. はじめに

ガラス、液体、アモルファスといった非晶質材料は我々の身のまわりに数多く存在し、とくにガラス材料は窓ガラス、ガラス瓶、光学ガラス、スマートフォンのカバーガラスと多岐の用途に渡って使用されている。ガラスの合成には様々な方法が用いられるが、代表的なガラス材料である酸化物ガラスは、一般的に単独でガラスを形成するネットワーク形成物質 (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> など) と単独でガラスを形成しないネットワーク修飾物質 (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, ZnO など) を原料とし、それらの混合物を高温で熔融し急冷すること (熔融急冷法) で得られ<sup>1)</sup>、構成元素によって様々な機能を発現する。ガラスは特定の組成で得られる結晶材料とは異なり組成と構造に高い自由度を持つため、結晶に代わり今後の材料研究の中心となっていくことが期待される。それゆえに、ガラスを構成する各元素の機能発現に資する役割を明らかにし、その情報に基づいて構造と機能を自在に制御することができるようになれば、ガラス材料は従来にない優れた性能を備えた新奇材料を生み出す大きな可能性を秘めているといえる。

結晶のような長周期構造を持たない非晶質材料の構造解析は古くから二体分布関数を用いて行われてきた。二体分布関数  $g(r)$  は、ある原子から距離  $r$  の位置に別の原子を

見出す確率として定義され、回折実験によって得られる構造因子  $S(Q)$  と以下の式によって関係づけられる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (1)$$

ここで、 $\rho_0$  は試料の平均の原子数密度である。複数の種類の原子によって構成される系の構造因子  $S(Q)$  は Faber と Ziman によって定義された  $S(Q)$ <sup>2)</sup> が用いられ、X 線回折実験によって得られる構造因子  $S^X(Q)$  の場合は、測定された実験データに種々の補正を行い、原子 1 個あたりの強度に規格化された散乱強度  $I(Q)/N$  から以下の式によって得ることができる。

$$S^X(Q) = \frac{\frac{I(Q)}{N} - (\langle f(Q)^2 \rangle - \langle f(Q) \rangle^2)}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (2)$$

ここで、 $\langle f(Q)^2 \rangle$ ,  $\langle f(Q) \rangle^2$  は X 線原子散乱因子の二乗の平均および平均の二乗の値である。同様に、中性子回折実験によって得られる構造因子  $S^N(Q)$  は、中性子干渉性散乱長の二乗の平均  $\langle b^2 \rangle$  および平均の二乗  $\langle b \rangle^2$  を用いて以下のように得られる。

$$S^N(Q) = \frac{\frac{I(Q)}{N} - \langle\langle b^2 \rangle\rangle - \langle b \rangle^2}{\langle b \rangle^2} \quad (3)$$

2種類以上の原子を含む系の  $S^X(Q)$  および  $S^N(Q)$  は、同種または異種原子間の部分構造因子  $S_{ij}(Q)$  の重み付きの和となる。

$$S^X(Q) = \sum_i \sum_j \frac{c_i c_j f_i(Q) f_j(Q)}{\langle f(Q) \rangle^2} S_{ij}(Q) = \sum_i \sum_j W_{ij}^X(Q) S_{ij}(Q) \quad (4)$$

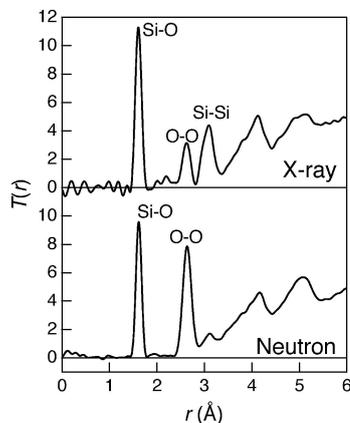
$$S^N(Q) = \sum_i \sum_j \frac{c_i c_j b_i b_j}{\langle b \rangle^2} S_{ij}(Q) = \sum_i \sum_j W_{ij}^N(Q) S_{ij}(Q) \quad (5)$$

典型的なガラス形成物質である  $\text{SiO}_2$  ガラスの場合、Si と O の2種類の原子によって系が構成されているので、構造因子  $S(Q)$  は Si-Si 相関、Si-O 相関、O-O 相関の3種類の原子相関の重み付きの和となり、その重み係数は式(4)および(5)を用いて、

$$S^X(Q) = 0.218S_{\text{SiSi}}(Q) + 0.498S_{\text{SiO}}(Q) + 0.284S_{\text{OO}}(Q) \quad (6)$$

$$S^N(Q) = 0.069S_{\text{SiSi}}(Q) + 0.388S_{\text{SiO}}(Q) + 0.543S_{\text{OO}}(Q) \quad (7)$$

と記述することができる。X線回折の場合は原子散乱因子に  $Q$  依存性があることから、重みを定数で表すことができないため、式(6)では原子散乱因子の代わりに原子番号を用いて重み定数を計算している。式(6)、(7)よりX線回折が原子番号の大きい(多くの電子を持つ)Siに敏感であるのに対し、中性子回折は相対的に軽い原子であるOに敏感であることがわかる。**Fig. 1**にX線回折<sup>3)</sup>および中性子回折実験<sup>4)</sup>から得られた  $\text{SiO}_2$  ガラスの構造因子  $S(Q)$  をフーリエ変換することによって得られた全相関関数  $T(r)$  ( $=4\pi r \rho_0 g(r)$ ) を示す。 $\text{SiO}_2$  ガラスは  $\text{SiO}_4$  四面体がO原子を頂点共有することによってネットワークを形成しているため、 $T(r)$  においてはその共有結合性のネッ



**Fig. 1** X-ray and neutron total correlation functions,  $T(r)$ , of  $\text{SiO}_2$  glass.

トワーク構造を反映し、Si-O、O-O、Si-Si 相関が観測されている。特に、X線回折データにおいてはSi-Si相関が、中性子回折データにおいてはO-O相関が明瞭に観察されており、ガラスの構造解析には量子ビーム実験の相補利用による原子の散乱能のコントラストを活かした解析が極めて重要であることがよくわかる。しかし一方で、**Fig. 1**から分かるように、4 Å以上の領域では  $T(r)$  に観測されるピークが著しくブロード化しており、それらを特定の二体相関として帰属し解析することができない。これはガラスをはじめとした非晶質材料の原子配列には結晶材料のような長周期的な構造秩序が存在しないことに起因しており、結晶のように原子座標を一義的に決定することができないため、最近接~第2配位圏を越えた領域の構造情報を二体分布関数から解釈することが極めて困難であることを示している。それゆえに非晶質材料の構造物性研究においては、構造中の最も基本的な短距離構造ユニットの推定はできても、より大きなスケールにおいて構造と材料機能を結びつけた議論はこれまでに行われてこなかった。この問題は、SPRING-8やJ-PARCといった大型量子ビーム実験施設の建設によって高強度・高エネルギーの放射光X線や中性子を利用した実験および解析技術が著しく発展した現在でも解決できない問題であり、非晶質の構造研究が結晶と比べて大きく立ち遅れていること的主要原因となっている。したがって、今後ガラスをはじめとした非晶質材料の機能と構造の相関を明らかにし、新規材料の効率的な開発へと繋げていくためには、1次元の実験データを基に材料の3次元原子配列をシミュレートし、可視化した3次元構造の解析によって非晶質構造をより詳細に議論していくことが重要であるといえる。

本稿では、量子ビーム実験と構造モデリングを組み合わせた非晶質材料の研究例として、2元系の亜鉛リン酸塩ガラス ( $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  ガラス) のネットワーク構造と熱的物性の関係性を明らかにした研究成果<sup>5)</sup> について報告する。リン酸塩ガラスは生体関連材料<sup>6)</sup> や光学材料<sup>7,8)</sup> としての用途があり、最近ではエントロピー弾性を示すガラスが発見される<sup>9)</sup> など様々な方面に 응용が期待されている材料である。リン酸塩ガラスの特徴的な材料特性はネットワーク形成物質である  $\text{P}_2\text{O}_5$  に様々なネットワーク修飾物質を適切に添加することによって得られるが、その機能発現メカニズムとガラス構造との関係はいまだに解明されておらず、リン酸塩ガラスのネットワーク構造の理解はガラス科学における重要な研究テーマの一つであった。ゆえに本研究では、低融点の光学ガラスの母体材料として期待されている  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  ガラスを研究対象とし、放射光X線および中性子回折、広域X線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) といった量子ビーム実験とNMR実験、そして逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) 法による構造モデリングを駆使してガラスの3次元構造モデルを構築し、そのネットワーク構造の

解析によって熱膨張係数の組成変化に伴って現れる異常なふるまいの起源を明らかにすることを試みた。

## 2. 実験

ZnO および  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  を原料とし、熔融急冷法により  $x\text{ZnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス (以下、 $x\text{ZP}$  ガラスと表記する) を作製した。作製した  $x\text{ZP}$  ガラスについて高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) によってガラス組成分析を行い、合成したガラスの組成が正しいことを確認した。また、熱機械分析によって熱膨張曲線を測定し、熱膨張曲線の解析によりガラス転移温度  $T_g$  および熱膨張係数を得た。さらにまた、高分解能固体 NMR 装置 (JEOL, CMX-400) を用いて  $^{31}\text{P}$  MAS NMR を測定した。

Zn K 吸収端の EXAFS 測定は SPring-8 の BL01B1<sup>10)</sup> において行われた。測定は室温において Si (111) 二結晶モノクロメータを使用した透過法 (クイックスキャン法) で行われた。データ解析には REX2000 (Rigaku)<sup>11)</sup> を使用した。

高エネルギー X 線回折実験は SPring-8 の BL04B2 において 2 軸回折計<sup>12)</sup> を使用して行われた。入射 X 線のエネルギーは 61.4 keV を用いた。BL04B2 で開発された解析ソフトウェアを使用し<sup>12)</sup>、測定データに偏光、吸収、バックグラウンド、コンプトン散乱の補正を行い、構造因子  $S(Q)$  を導出した。

60ZP ガラスおよび 70ZP ガラスの RMC 法による 3 次元構造モデルの構築は RMC++<sup>13)</sup> ソフトウェアを使用して行った。60ZP ガラスについては 5000 個 (Zn : 750 個, P : 1000 個, O : 3250 個), 70ZP ガラスについては 5250 個 (Zn : 1050 個, P : 900 個, O : 3300 個) の粒子数とした。構造の拘束条件として、最近接原子間距離と P-O 結合性に関する拘束を設定した。最近接原子間距離は、各原子相関の部分二体分布関数において物理的にありえないスパイクピークが生じることを避けるように設定した。P-O 結合性に関する拘束は、すべての P 原子が O 原子によって 4 配位されるように ( $\text{PO}_4$  四面体が形成されるように) 設定した。さらに、fixed neighbour constraints<sup>14)</sup> を適用し、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 測定によって得られた  $\text{PO}_4$  四面体の  $Q^n$  ユニットの存在比を忠実に再現させた。RMC シミュレーションは放射光 X 線回折実験から得られた構造因子  $S^X(Q)$ 、中性子回折実験から得られた構造因子  $S^N(Q)$ <sup>15)</sup>、EXAFS 実験から得られた  $k^3\chi(k)$  を用いて行われた。その際、EXAFS の後方散乱振幅は FEFF 計算<sup>16)</sup> によって得られたものを使用した。

## 3. ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの熱膨張係数の異常なふるまい

作製した  $x\text{ZP}$  ガラスについて得られた熱膨張曲線の解

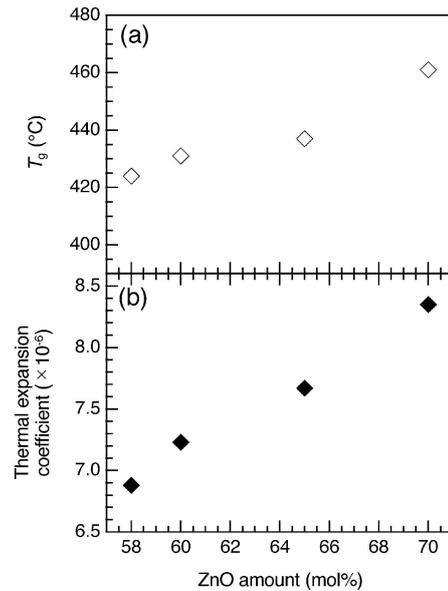


Fig. 2 (a) Glass transition temperature,  $T_g$ , and (b) Thermal expansion coefficients of the  $x\text{ZP}$  glass<sup>5)</sup>.

析により、ガラス転移温度  $T_g$  および熱膨張係数を得た。Fig. 2 に  $x\text{ZP}$  ガラスの (a)  $T_g$  および (b) 熱膨張係数の ZnO 添加量に対する変化を示す。一般的に、ガラスネットワークが組成とともに変化しないのであれば、低い  $T_g$  のガラスほど高い熱膨張係数を示すことが知られている<sup>17,18)</sup>。しかし、Fig. 2 に示すように、 $x\text{ZP}$  ガラスにおいては ZnO 量の増加に伴って熱膨張係数が  $T_g$  とともに上昇しており、一般的なガラス系にはない異常な傾向を示すことが明らかになった。この熱膨張係数の異常なふるまいは  $x\text{ZP}$  ガラスにおいてガラスネットワークが変化していることを示唆している。

## 4. NMR および EXAFS 解析による ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの短距離構造解析

リン酸塩ガラスのガラス形成物質である  $\text{P}_2\text{O}_5$  は、P 原子の周りに 4 個の O 原子が配位した  $\text{PO}_4$  四面体を構造ユニットとし、O 原子を別の  $\text{PO}_4$  四面体と頂点で共有することによって 3 次元的なガラスネットワークを形成している<sup>19)</sup>。四面体同士を繋いでいる O 原子は架橋酸素 (Bridging Oxygen) と呼ばれ、ガラスネットワークを議論する際には構造ユニット中の架橋酸素の数  $n$  を指標とした  $Q^n$  という表記法が用いられる。 $\text{P}_2\text{O}_5$  においては  $\text{PO}_4$  四面体中に 3 個の架橋酸素が存在するために、ガラスネットワークは  $Q^3$  によって形成されていると表現される。 $Q^3$  のみで構成される  $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスに ZnO を添加していくと、架橋酸素が切断され、 $\text{PO}_4$  四面体中に非架橋酸素 (Non-bridging Oxygen) が増えることに伴い、 $Q^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^0$  が増加していくと考えられる (Fig. 3)。 $x\text{ZP}$  ガラスにおけ

る  $\text{PO}_4$  四面体の繋がり方の変化に関する情報を得るために NMR 分光測定を行い、Fig. 4 に示す 60ZP および 70ZP ガラスの  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルが得られた。NMR スペクトルに観測される各ピークはそれぞれ  $\text{Q}^0$  (3 ppm),  $\text{Q}^1$  (-11 ppm),  $\text{Q}^2$  (-30 ppm) に帰属され、各ピークの面積より  $\text{Q}^n$  ユニットの存在比を求めた結果、60ZP ガラスにおいては  $\text{Q}^2$  と  $\text{Q}^1$  がほぼ 1:1 で存在し、70ZP ガラスにおいては  $\text{Q}^1$  と  $\text{Q}^0$  がほぼ 2:1 で存在していることが明らかになった。すなわち、 $x\text{ZP}$  ガラスにおいては  $\text{ZnO}$  量の増加とともに  $\text{Q}^2$  ユニットによって形成される鎖状構造が消失し、孤立した  $\text{PO}_4$  ユニット ( $\text{Q}^0$ ) や  $\text{P}_2\text{O}_7$  二量体 ( $\text{Q}^1$ ) といった  $\text{PO}_4$  四面体が孤立した構造が支配的となっ

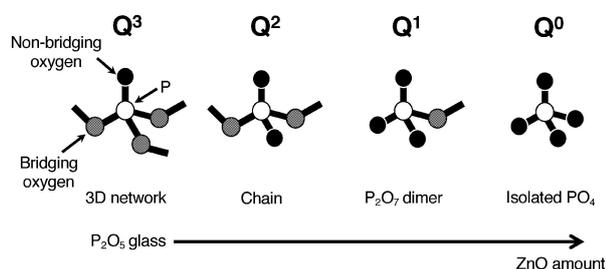


Fig. 3 Modification of connectivity of  $\text{PO}_4$  tetrahedra in the  $x\text{ZP}$  glass.

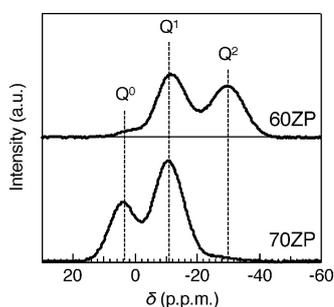


Fig. 4  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the  $x\text{ZP}$  glass<sup>5)</sup>.

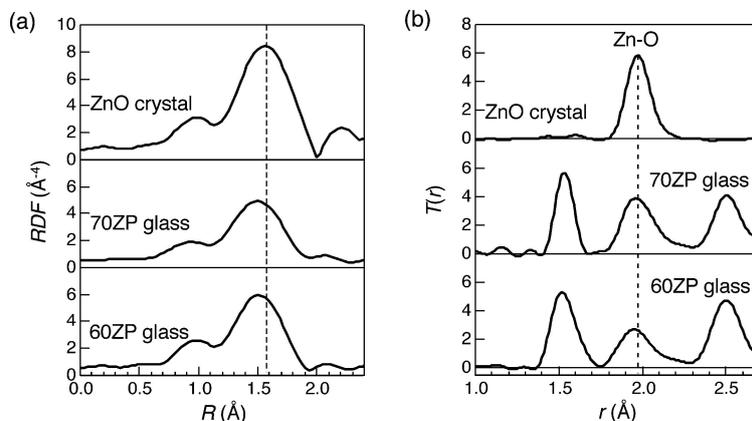


Fig. 5 (a)  $|\text{FT}(R)|$  of the EXAFS spectra and (b) neutron total correlation functions,  $T(r)$ , of the  $x\text{ZP}$  glass and ZnO crystal<sup>5)</sup>.

ていくことがわかった。

Fig. 5 (a) に 60ZP および 70ZP ガラス、 $\text{ZnO}$  結晶について測定された EXAFS 関数をフーリエ変換することによって得られる動径分布関数  $RDF$  を示す。 $RDF$  に見られるピークは  $x\text{ZP}$  ガラスにおける  $\text{Zn}$  原子の第 1 近接相関である  $\text{Zn-O}$  相関に帰属される。EXAFS 関数へのフィッティングによる解析の結果、60ZP および 70ZP ガラスにおける  $\text{Zn-O}$  距離は 1.96–1.97  $\text{\AA}$  と  $\text{ZnO}$  結晶と比べて短くなっており、 $\text{Zn}$  原子周囲の  $\text{O}$  原子の平均配位数はどちらも 4 より少し小さい値をとることが明らかになった。Fig. 5 (b) には中性子回折実験によって得られた 60ZP および 70ZP ガラス、 $\text{ZnO}$  結晶の全相関関数  $T(r)$  を示す。Fig. 5 (b) において、2  $\text{\AA}$  付近に観測されるピークは  $\text{Zn-O}$  相関に帰属され、EXAFS の解析結果と同様にガラスの  $\text{Zn-O}$  相関距離は結晶と比べて短い距離に観測されており、また、ガラスの  $\text{Zn-O}$  相関ピークの形状が結晶と比べて非対称なものになっていることがわかる。EXAFS および中性子全相関関数の解析結果から、 $x\text{ZP}$  ガラスにおいて  $\text{Zn}$  周りの  $\text{O}$  原子の配位数は他の金属のものに比べて小さくなっており、 $\text{Zn}$  原子周囲の短距離構造は  $\text{ZnO}$  結晶における  $\text{Zn}$  サイトとも異なった配位形態をとっていることが示唆された。

## 5. 逆モンテカルロ法による $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ ガラスの構造モデリング

NMR および EXAFS データの解析によって、 $x\text{ZP}$  ガラスにおける  $\text{P}$  原子と  $\text{Zn}$  原子周囲の短距離構造に関する情報が得られた。そこで、これらの短距離構造ユニットがどのような形で繋がっているのか、すなわちどのようなガラスネットワークが形成されているのかを明らかにするため、RMC 法による構造モデリングによってガラスの 3 次元構造モデルの構築を試みた。RMC 法は 1988 年に McGreevy と Pusztai によって考案された手法であり、試料の密度を

満たしたシミュレーションボックス中の粒子を乱数で動かしていき、実験データを再現する3次元構造モデルを構築する手法である<sup>20)</sup>。RMC法は原子間ポテンシャルを用いないため大規模かつ高速での構造モデリングが可能であるが、「実験データを再現する中でも最も無秩序な構造」が得られる傾向があり、「得られる構造は唯一解とならない」ことに注意する必要がある。ゆえに、本研究ではZn, P原子に敏感なX線回折、比較的軽いO原子に敏感な中性子回折、Zn原子周囲のみの構造情報を持つEXAFSのデータを使用し、さらに、NMRによって得られたガラス中の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ように構造を拘束することによって、より信頼性の高い構造モデルを構築するRMC法による構造モデリングを試みた。先行研究における中性子回折実験から得られた構造因子S<sup>N</sup>(Q)<sup>15)</sup>、放射光X線回折実験から得られた構造因子S<sup>X</sup>(Q)、EXAFS実験から得られたk<sup>3</sup>χ(k)に対するRMC法によるフィッティングの結果をFig. 6に示す。図より、RMC法によって得られた60ZPおよび70ZPガラスの3次元構造モデルはQ<sup>n</sup>分布を再現する構造拘束下ですべての実験データをよく再現していることがわかる。

## 6. ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスのネットワーク構造解析

RMC法によって得られた60ZPおよび70ZPガラスの3次元構造モデルを解析し、ZnOの添加に伴うネットワーク構造の変化を調べた。まず、PO<sub>4</sub>四面体同士の連結性について調べたところ、Fig. 7に示すような結果が得られた。

Fig. 7において、横軸には得られたPO<sub>4</sub>四面体によって形成されるP<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>ユニット中のP原子の数を、縦軸にはそれぞれの長さのP<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>ユニットに属しているすべての原子数をプロットしている。Fig. 7(a)より、60ZPガラスにおいては300個近いPO<sub>4</sub>四面体(Q<sup>2</sup>)が一つに繋がって長い鎖状ネットワークを形成していることが明らかになった。一方、70ZPガラスについてはFig. 7(b)に示すように孤立したPO<sub>4</sub>四面体(Q<sup>0</sup>)とP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>二量体(Q<sup>1</sup>)のみが存在するため、PO<sub>4</sub>四面体によるネットワーク構造が形成されていないことがわかる。Fig. 8にZn-O結合によ

て形成されるネットワーク構造を調べた結果を示す。Fig. 7と同様に、Fig. 8において横軸には得られたZn-O結合によって形成されるZn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ユニット中のZn原子の数を、縦軸にはそれぞれの長さのZn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ユニットに属しているすべての原子数をプロットしている。Fig. 8(a)に示すように、60ZPにおいてはZn-O結合が繋がって形成されるZn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ユニットは短く、ネットワーク構造が形成されていないことがわかった。一方、Fig. 8(b)に示すように、70ZPガラスにおいてはZnO<sub>3</sub>, ZnO<sub>4</sub>といった構造ユニットが中心となり、350個もの多面体が頂点および稜共有によって一つに繋がったZn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ネットワークが形成されていることがわかった。

60ZPおよび70ZPガラスの3次元構造モデルの解析により、ZnOが少ない60ZPガラスにおいてはPO<sub>4</sub>四面体

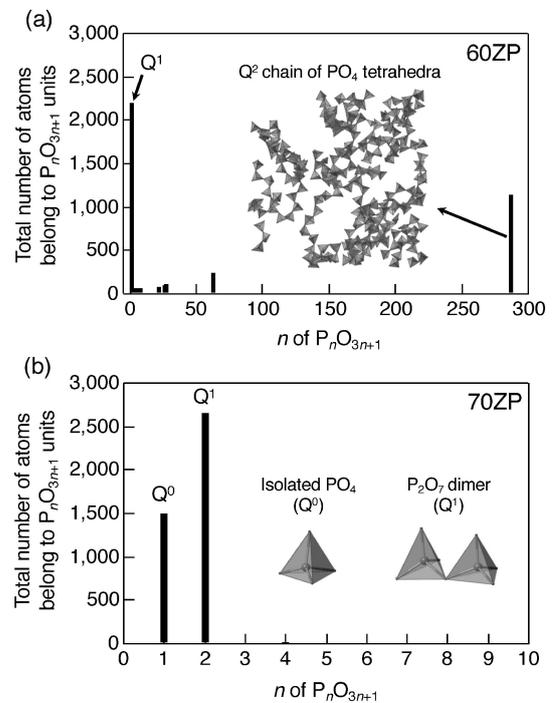


Fig. 7 The size distributions of PO<sub>4</sub> tetrahedral chains in (a) 60ZP glass and in (b) 70ZP glass<sup>5)</sup>.

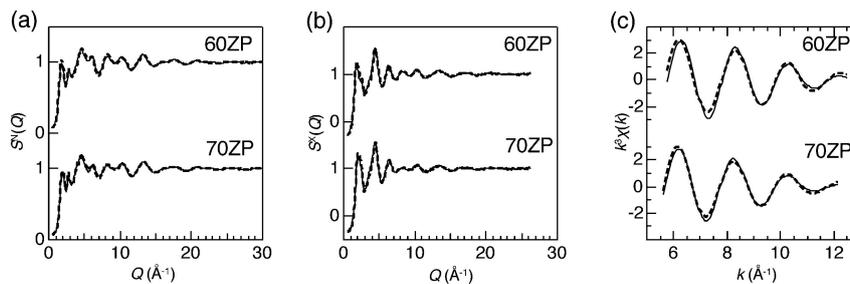


Fig. 6 (a) Neutron structure factors, S<sup>N</sup>(Q), (b) X-ray structure factors, S<sup>X</sup>(Q), EXAFS spectra k<sup>3</sup>χ(k) of the xZP glass (solid line: experimental data, dashed line: RMC model)<sup>5)</sup>.

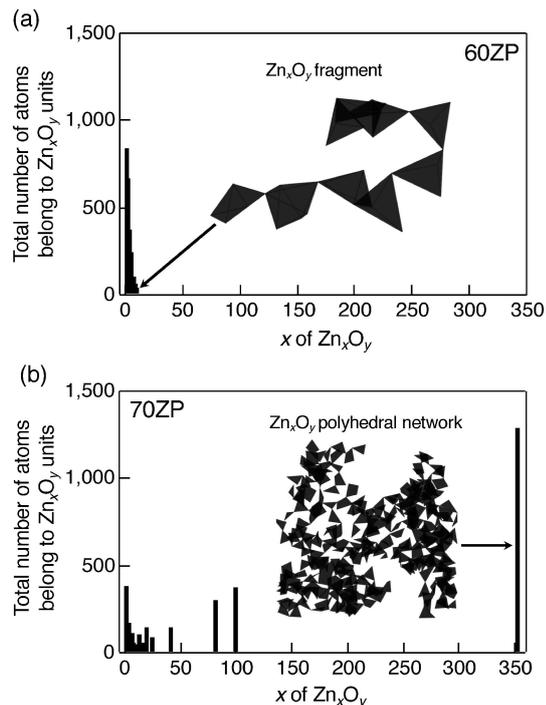


Fig. 8 The size distributions of  $Zn_xO_y$  polyhedral chains in (a) 60ZP glass and in (b) 70ZP glass<sup>5)</sup>.

がネットワークを作っているのに対して、ZnOが多い70ZPガラスではそれに代わって $ZnO_x$ 多面体 ( $x=3, 4$ )がネットワーク構造を形成していることがわかった。この60ZPから70ZPへの10 mol%のZnO添加量の違い(5%のZn原子分率の上昇)によって生じるガラスのネットワークの担い手の交代が、 $xZP$ ガラスにおける熱膨張係数が $T_g$ とともに上昇するという異常なふるまいと深く関連しているということが本研究によって明らかになった。

## 7. おわりに

本稿では2元系の $ZnO-P_2O_5$ ガラスについて、その熱膨張係数の組成変化に現れる異常なふるまいを放射光X線、中性子、核磁気共鳴による実験と逆モンテカルロ法による3次元構造モデリングを駆使した構造研究によって原子レベルで明らかにした成果を報告した。これまでも材料設計の観点から、ガラスの物性を構造から理解することは強く望まれていたが、ガラスが長周期的な秩序をもたないことや実験から得られる構造情報が少ないことから、その実現は非常に困難なものとしていた。本研究成果は、今まで「不規則」や「ランダム」であるという一言で片付けられてきた非晶質の構造研究において量子ビーム実験データと分光データを組み合わせたデータ駆動型の3次

元構造モデリングに成功した例であると言え、大型量子ビーム実験施設における量子ビーム実験と構造モデリング技術の進歩が協奏し、非晶質材料の構造物性研究が新しい段階に進化したことを示す結果である。今後、このようなデータ駆動型の研究がさらに加速し、ガラスの構造と機能発現メカニズムとの関係に関する知見が蓄積されることにより、革新的な新規機能性ガラス材料を構造の観点から設計・開発できる時代が到来することが期待される。

## 謝辞

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), 科学技術振興機構の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(MIPI)」の支援を受けて実施された。

放射光実験は(公財)高輝度光科学研究センター(SPring-8)のBL01B1およびBL04B2ビームラインにおいて実施された(利用課題番号2013A1412, 2014A1134, 2015A1311, 2016A0130, 2016A0134)。

## 参考文献

- 1) W. H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
- 2) T. E. Faber and J. M. Ziman: Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- 3) S. Kohara *et al.*: Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **199**, 23 (2003).
- 4) <http://www.isis2.isis.rl.ac.uk/disordered/database/DBMain.htm>.
- 5) Y. Onodera *et al.*: Nat. Commun. **8**, 15449 (2017).
- 6) T. Kokubo and H. Takadama: Biomaterials **27**, 2907 (2006).
- 7) P. Paulose *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **64**, 841 (2003).
- 8) J. Campbell and T. I. Suratwala: J. Non-Cryst. Solids **263**, 318 (2000).
- 9) S. Inaba *et al.*: Nat. Mater. **14**, 312 (2015).
- 10) T. Uruga *et al.*: J. Synchrotron Rad. **6**, 143 (1999).
- 11) T. Taniguchi *et al.*: Phys. Scripta **T115**, 205 (2005).
- 12) S. Kohara *et al.*: J. Phys. Condens. Matter **19**, 506101 (2007).
- 13) O. Gereben *et al.*: J. Optoelectron. Adv. Matter. **9**, 3021 (2007).
- 14) G. Evrard and L. Pusztai: J. Phys. Condens. Matter **17**, S1 (2005).
- 15) K. Suzuya *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **345**, 80 (2004).
- 16) A. Ankudinov *et al.*: Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- 17) M. Tomozawa *et al.*: J. Non-Cryst. Solids **56**, 343 (1983).
- 18) J. E. Shelby: J. Am. Ceram. Soc. **66**, 225 (1983).
- 19) U. Hoppe: J. Phys.: Condens. Matter. **12**, 8809 (2000).
- 20) R. L. McGreevy and L. Pusztai: Molec. Simul. **1**, 359 (1988).

## 著者紹介

**小野寺陽平**

京都大学複合原子力科学研究所 助教  
 国立研究開発法人物質・材料研究機構情報  
 統合型物質・材料研究拠点情報統合型探索  
 分野トポロジカル解析グループ

E-mail: y-onodera@rri.kyoto-u.ac.jp

専門：非晶質構造解析，中性子散乱

**【略歴】**

2011年，京都大学大学院工学研究科博士  
 後期課程修了，博士（工学）。2011-2012  
 年，京都大学産官学連携本部，特定研究員。  
 2012-2018年，京都大学原子炉実験所，助  
 教。2018年より現職。

**正井博和**

産業技術総合研究所 主任研究員

E-mail: hirokazu.masai@aist.go.jp

専門：無機材料科学

**【略歴】**

2005年，京都大学大学院工学研究科博士  
 後期課程修了の取得認定退学，博士（工学）。  
 2005-2006年，長岡技術科学大学産官学連  
 携研究員。2006年，東北大学科学技術振  
 興研究員。2006-2010年，東北大学工学研  
 究科助手・助教。2010-2017年，京都大学  
 化学研究所助教。2017年より現職。

**小原真司**

国立研究開発法人物質・材料研究機構  
 (NIMS) 先端材料解析研究拠点光・量子  
 ビーム応用分野シンクロトロンX線グ  
 ループ主幹研究員

NIMS 情報統合型物質・材料研究拠点情報  
 統合型探索分野トポロジカル解析グループ  
 (公財)高輝度光科学研究センター利用研究  
 促進部門

JST さきがけ

E-mail: KOHARA.Shinji@nims.go.jp

専門：非晶質構造解析

**【略歴】**

1998年，東京理科大学大学院理工学研究  
 科工業化学専攻博士課程修了，博士（工学）。  
 1998-2001年，(財)高輝度光科学研究セン  
 ター，協力研究員。2001-2003年，(財)高輝  
 度光科学研究センター，研究員。2003-  
 2011年，(財)高輝度光科学研究センター，  
 副主幹研究員。2011-2015年，(公財)高輝  
 度光科学研究センター，主幹研究員。  
 2015年より現職。

---

# Structural origin for anomalous thermal expansion coefficients in zinc phosphate glass revealed by quantum beam experiments and structure modelling

Yohei ONODERA<sup>1,2</sup>, Shinji KOHARA<sup>2-5</sup>, Hirokazu MASAI<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University  
Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

<sup>2</sup>Topological Analysis Group, Information Integrated Materials Design Field, Center for Materials Research by Information Integration, National Institute for Materials Science  
Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

<sup>3</sup>Light/Quantum Beam Field, Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science  
Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

<sup>4</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Agency  
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0076, Japan

<sup>5</sup>Research and Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8  
Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

<sup>6</sup>Advanced Glass Group, Inorganic Functional Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

---

**Abstract** Phosphate glasses have a significant potential for base glasses of an optical glass material with a low melting point. In this study, in order to clarify the origin of anomalous behavior in the thermal expansion coefficient of binary zinc phosphate glass  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ , we performed XAFS (X-ray absorption fine structure) experiment at BL01B1, high-energy X-ray diffraction measurement at BL04B2 on SPring-8. Furthermore, we performed reverse Monte Carlo modelling using X-ray diffraction, neutron diffraction, XAFS and NMR data, and succeeded in the world's first data driven structure modelling that reproduces these experimental data simultaneously. The results suggest that the origin of the anomaly of thermal expansion coefficient, which appear with composition change of the glass, is caused by the substitution of the  $\text{PO}_4$  tetrahedral chain by a network consisting of  $\text{ZnO}_x$  ( $x = 3, 4$ ) polyhedra.