

ガラスの二体相関に隠れたトポロジーの抽出

¹物質・材料研究機構 (NIMS) 先端材料解析研究拠点 シンクロトロンX線グループ,

² NIMS 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, ³JST さきがけ,

⁴京都大学 複合原子力科学研究所, ⁵理化学研究所 革新知能統合研究センター,

⁶岐阜大学 工学部, ⁷早稲田大学 理工学術院, ⁸京都大学 高等研究院

小原 真司^{1,2,3}, 小野寺 陽平^{4,2}, 大林 一平⁵, 志賀 元紀^{6,3},
平田 秋彦⁷, 平岡 裕章^{8,5,2}, 坂田 修身¹

Extraction of topology hidden in the pairwise correlations of glass

S. Kohara^{1,2}, Y. Onodera^{3,1}, I. Obayashi⁴, M. Shiga^{5,2}, A. Hirata⁶, Y. Hiraoka³, O. Sakata¹

¹National Institute for Materials Science, ²PRESTO, Japan Science and Technology Agency,

³Kyoto University, ⁴RIKEN, ⁵Gifu University, ⁶Waseda University

1. はじめに

ガラスの構造・物性研究において、ガラスの物性を構造を通して理解することが重要であるが、ガラスは結晶のような構造周期性を持たないことから、その回折パターンはブロードなハローパターンを示し、結晶の空間群や格子定数のような記述子が存在しない。したがって、その回折パターンから原子の位置を一意的に決定することができず、規格化されたパターンをフーリエ変換することより得られる実空間関数から二体相関として、原子間距離、配位数といった平均化された情報を抽出することが唯一行えることである。このことが原因でガラスの構造解析は大きく立ち後れてきた。近年では、計算機シミュレーションの進化により、ガラスの3

次元構造を正確に求めることができるようになった。また、放射光 X 線や中性子といった最先端の量子ビーム実験施設の登場により、質の高い非晶質材料の回折データがハイスループットで計測できる環境も整った。最近では、ガラスメーカーが量子ビーム実験施設を利用した研究が行われてきている¹⁻³。我々はこれまで分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーションと逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC)⁴を併用したモデリングにより NMR や回折実験データを再現するモデルの構築に取り込んできた^{3,5}。そして、リングサイズや、チェーン解析によりネットワーク構造に注目した解析を試みてきた^{6,7}。また近年では、リングの形を定量的に解析できるパーシステントホモロジー解析を行ってきた⁸⁻¹⁰。本稿では、このようなガラスのトポロジーに注目した解析例を紹介する。なお、パーシステントホモロジー解析の詳細については同号に掲載されている大林らの記事を参照願いたい。

〒 679-5148

兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

TEL 0791-58-0223

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

2. シリカのパーシステント図

まずパーシステントホモロジー法がどのような情報を与えるかを知るための一例としてシリカガラスと結晶 (α -クリストバライト, α -石英, コーサイト) のSi原子のパーシステント図 (persistence diagram, PD) (a) とリング分布 (b) についての比較を図1^{10,11)}に示す。パーシステントホモロジー解析では、結晶構造解析や構造モデリング、計算機シミュレーションにより得られた3次元座標の原子の半径を同時に増大させ、隣接した原子と重なりリングが出現した点をBirth、さらに増大させリングが消失した点をDeathとしてダイアグラムを計算する。図1 (a) のシリカガラスのデータを見ると、Death軸に沿った縦長のプロファイルと対角線に沿ったプロファイルが観測される。対角線に近いプロファイルはBirthした後直ちにDeathする寿命の短いリングを、対角線から離れたプロファイルは寿命の長いリングを意味する。本手法の最大の特徴は、原子間の結合を定義することなく穴のサイズのみならず形(ホモロジー)

が解析できる点である。ガラスのダイアグラムに現れる縦長のプロファイルはガラスを構成する原子がネットワークを形成していることを示しており、Deathの値が大きいくほど寿命が長い、すなわちロバストな大きくて対称性の良いリングの存在を意味する。一方、対角線付近のプロファイルは寿命の短い(小さいあるいは歪んだ)リングの存在を意味する。このDeath軸に沿った縦長のガラスのプロファイルに注目すると、結晶相にも同じようなBirthの位置にプロファイルが観測され、 α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトと高密度になるにつれて、Death値の小さい、すなわち寿命が短いリングへと変わっていることが分かる。一方で、図1 (b) に示したリング分布を比較すると、シリカガラスに密度に近い α -クリストバライトは6員環しか持たないのに対し、ガラスは6員環を中心に広いリング分布を持つ。この特徴をGuptaとCooperは「トポロジカルに無秩序」¹²⁾と定義し、ガラスの特徴であると結論付けている。しかしながら、図1から分かるように、 α -石英、コーサイトと高密度になるにつれてリング分布

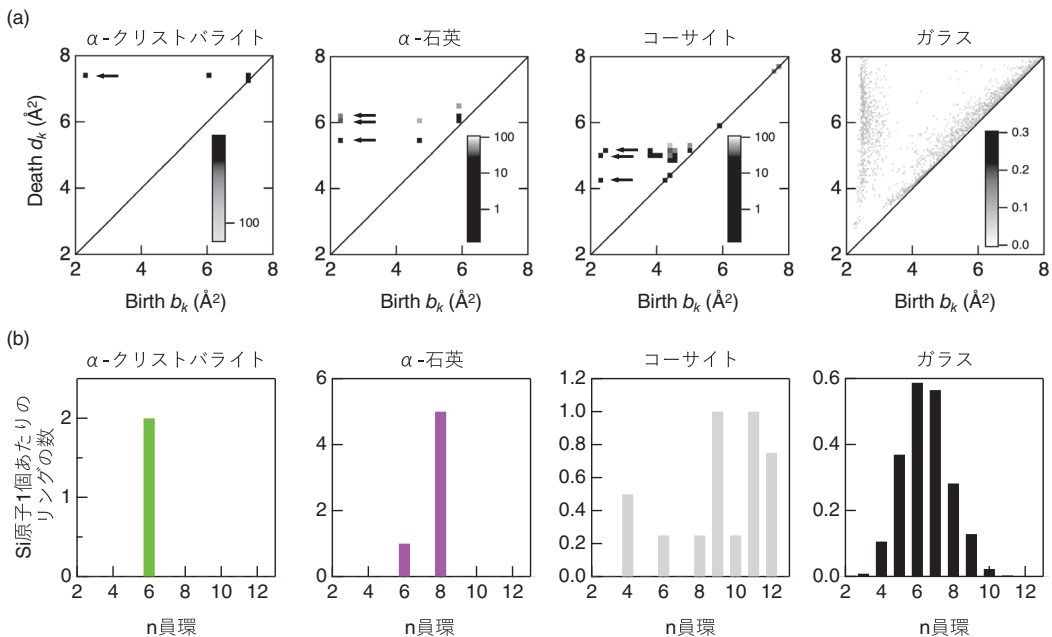


図1 シリカガラス ($d=2.20\text{g cm}^{-3}$) と α -クリストバライト ($d=2.30\text{g cm}^{-3}$), α -石英 ($d=2.65\text{g cm}^{-3}$), コーサイト ($d=2.92\text{g cm}^{-3}$) におけるSiのパーシステント図 (a), Si-O結合から構成されるリングの分布 (b) ^{10,11)}

に多様性があり、これらもトポロジカルに無秩序である。とくに、コーサイトにおいて大きなリングが存在していることは興味深い。これに対して Si 原子の PD ではコーサイトのリングが一番寿命が短いことを示しており、コーサイトのリングはねじれが大きいことを意味している。さらに、ガラスがこれら 3 つの結晶相のプロファイルを含むように縦長のプロファイルを持つ。このような縦長のプロファイルが現れることがガラスになりやすいガラスの特徴と考えられ、このプロファイルはアモルファス(ガラス)ネットワーク形成の記述子と言って差し支えないと考えている。さらに、シリカガラスにこれら 3 つの結晶相と同じ Death 位置にプロファイルが広がっていることから、ガラスには密度がより高密度の結晶のホモロジーがある、つまり、ガラスには密度がほぼ等しい α -クリストバライトと比較して、よりねじれた形のリングが存在していることが明らかとなり、これがガラスの無秩序性の象徴であると考えられた。

3. ケイ酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果に資する構造特徴量の抽出

アルカリ金属酸化物を 2 種類以上混合して添加したケイ酸塩ガラスにおいてはアルカリイオンの移動度が大きく減少し、この現象は混合アルカリ効果と呼ばれる¹³⁾。混合アルカリ効果はガラス材料の製造過程ではガラスの粘性の増加や電気抵抗の上昇をもたらし、その発現メカニズムの研究はこれまで数多く報告されてきたが¹⁴⁾、いまだに未知の部分が多い。そこで、添加されたアルカリイオンのガラス構造への影響を明らかにするために、Na および K を添加したアルカリケイ酸塩ガラスについて、NMR¹⁵⁾、X 線・中性子回折実験によって得られた構造データを同時に再現する構造モデルを構築し、得られた 3 次元構造モデルに種々のトポロジカルな解析法を適用することによって混合アルカリ効果に資する構造特徴量を抽出することを試みた。

ガラスの組成を $22.7R_2O-77.3SiO_2$ とし、アルカリイオン成分 R としては、Na のみを添加したガラス (Na100 ガラス, $d=2.429\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、K のみを添加したガラス (K100 ガラス $d=2.404\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、Na と K を 1:1 の比率で混合したガラス (Na50K50 ガラス, $d=2.439\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) を選択した。ここで注目すべき点は、密度が混合系の Na50K50 ガラスで最大になるところである。回折実験に関しては、大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 において高エネルギー X 線回折実験を、大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質生命科学実験施設の NOVA 分光器によって中性子回折実験を行なった。3 種類のアルカリケイ酸塩ガラスの 3 次元構造モデルの構築は逆モンテカルロ (RMC) 法と分子動力学 (MD) 計算をハイブリッドさせた手法 (RMC-MD) を用いて行った。アルカリイオンが添加されていない SiO_2 ガラスは、 SiO_4 四面体を構造ユニットとし、頂点に位置する O 原子がすべて架橋酸素 (Bridging oxygen, BO) として別の四面体と共有されることで SiO_4 四面体ネットワークを形成しているが、アルカリイオンが添加されることによって SiO_4 四面体同士の結合が寸断され、非架橋酸素 (Non-bridging oxygen, NBO) が形成される。 SiO_4 四面体中の BO の数 n を用いた Q^n という指標がガラスネットワークを議論する際に用いられるが、²⁹Si MAS NMR の測定によってガラス中の Q^n ユニットの存在比を調べることができる。本研究では Na100, Na50K50, K100 ガラスについて、既報の ²⁹Si MAS NMR 測定データ¹⁵⁾ から得られた Q^n ユニットの存在比と X 線・中性子回折から得られた構造因子 $S^{X,N}(Q)$ を同時に再現する RMC モデリングを行い、得られた構造モデルの最適化を MD によってエネルギーを最小化することを行なった。さらに、MD で最適化した構造を RMC で実験データに再度フィットすることで最終的な RMC-MD モデルを得た。

図 2 に X 線・中性子回折から得られたアルカリケイ酸塩ガラスの構造因子 $S^{X,N}(Q)$ を示す。

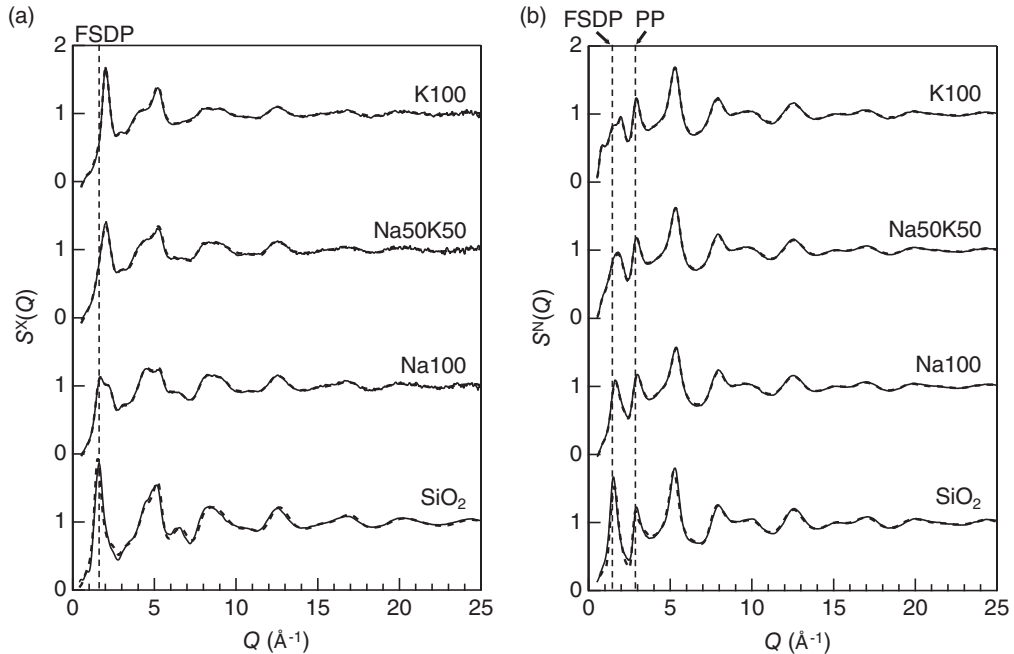


図2 (a) X線・(b) 中性子回折から得られたアルカリケイ酸塩ガラスの構造因子 $S^X(Q)$ ³⁾ 実線：実験データ、破線：RMC-MDモデル

SiO_2 ガラスの $S^{X,N}(Q)$ については、 $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に First Sharp diffraction peak (FSDP) が観測される。FSDP はアルカリイオンの添加によってブロードになるが、アルカリシリケートガラスの $S^N(Q)$ についてはその形状は複雑であり、K100 ガラスについては $Q \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ に新たなピークが観測されている。一方で、 $S^X(Q)$ については Na50K50 および K100 ガラスにおいては FSDP が観測されておらず、これは K が X 線に対して高い散乱能を持ち、ガラスネットワークの骨格を形成する Si および O からの散乱が相対的に小さくなっているためと考えられる。図 2 に RMC-MD モデルから計算された $S^{X,N}(Q)$ を破線で示すが、実験データをよく再現していることが分かる。

図 3 (a) にアルカリケイ酸塩ガラスの Si-O 結合から構成されるリングの分布を示す。シリカガラスのリング分布は先に述べたとおり、6 員環が支配的であるが広いリング分布を持つことが特徴である。この SiO_4 四面体が O を頂点で共有し、 Q^4 ネットワークを作るが、アルカリ酸

化物と混合することによりこのネットワークは切断され、大部分が Q^3 と Q^4 のネットワークに変わるが、これにより図 2 の $S^N(Q)$ の FSDP がブロードになる。とくに K100 ガラスにおいて、そのイオン半径の大きさからその変化は顕著で複数のピークに分かれるが、これは Price らが報告している Extended range order の形成¹⁶⁾ によると考えられる。 Q^4 ネットワークが部分的に Q^3 になることにより、Si-O 結合から構成されるリングはより大きいリングとなることが図 3 (a) より分かる。図 3 (b) に空隙を可視化させたが、密度が最大となる Na50K50 ガラスで空隙が極小値になるかと予想されたが、空隙量は K_2O の含有量が多いほど大きいという結果となった。図 3 (c) に空隙の体積の分布をヒストグラム化して示す。シリカガラスには大きな一つながりの空隙が存在することが分かるが、アルカリ酸化物を混合したガラスでは小さい体積の空隙が多数存在していることが分かる。この空隙の分布を比較すると K100 ガラスにおいては比較的大きい空隙が存在するが、

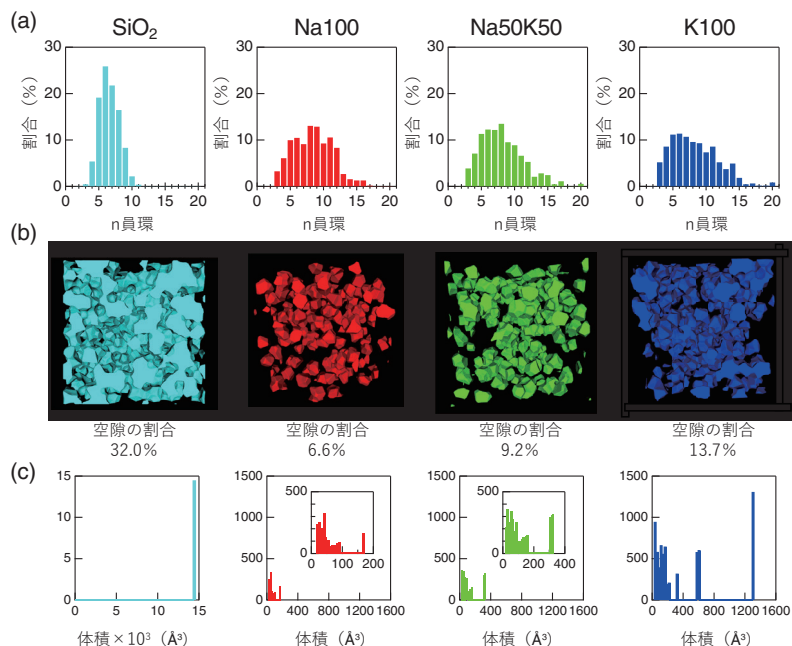


図3 アルカリケイ酸塩ガラスの (a) Si-O結合から構成されるリング, (b) 空隙, (c) 空隙のサイズ分布³⁾

Na50K50 ガラスにはそれほど大きな空隙は見られず、むしろその体積の分布は Na100 ガラスに近く、イオン半径の大きい K イオンが動きにくくなることが予想された。

混合系の Na50K50 ガラスにおいて Na と K がどのように NBO と相関しているかを調べるために、2つの解析を試みた。最初に試みたのが前述のパーシステントホモロジー解析であり、今回はアルカリイオンのパーシステンス図の計算を行った。この時、Na のみ (図 4a), Na と K 両方 (図 4b), K のみ (図 4c) の計算を行った。そして、パーシステンス図の対角線方向に現れる寿命の短いプロファイルを図 4 (d) - (f) に示した。この対角線方向には寿命の短いリング、つまり三体相関に準じるような情報を含んでいることから、そのプロファイルを距離の関数として、アルカリ-アルカリの部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ と併せて図 4 (g) に示す。 $g_{ij}(r)$ (左図) を見ると、Na-Na, Na-K, K-K の相関にとくに大きな違いは見受けられないが、三体相関 (右図) を見ると、Na と K を同時に解析し

た時にのみプロファイルが見られることから、Na と K は相関していることが分かる。NBO の周りで相関している Na と K を抽出するためにリング計算を試みた。Na と K が NBO の周りで相関しているとするとそれはアルカリと酸素で形成される 4 員環であることに注目し、3次元構造からの抽出を試みた。参考のために、Na100 ガラス, K100 についても行い、その原子配列を図 5 (a) - (c) に示す。図から分かるように、すべてのガラスにおいて NBO の周りにアルカリイオンが存在するが、図 3 (c) で黒色で示した多面体は比較的 O の配位数の大きい K が作る多面体が Na-O 多面体と相関しているものを示す。K の周りの O の配位数は K100 ガラスから Na50K50 ガラスになることで 0.8 増加している。すなわち、混合系になることによって K はより多くの O に囲まれているため、動きにくくなったと考えられる。加えて、この K-O 多面体が Na-O 多面体と相関することによりボトルネック構造を作っていることが混合アルカリ効果の原因であると考えられた。

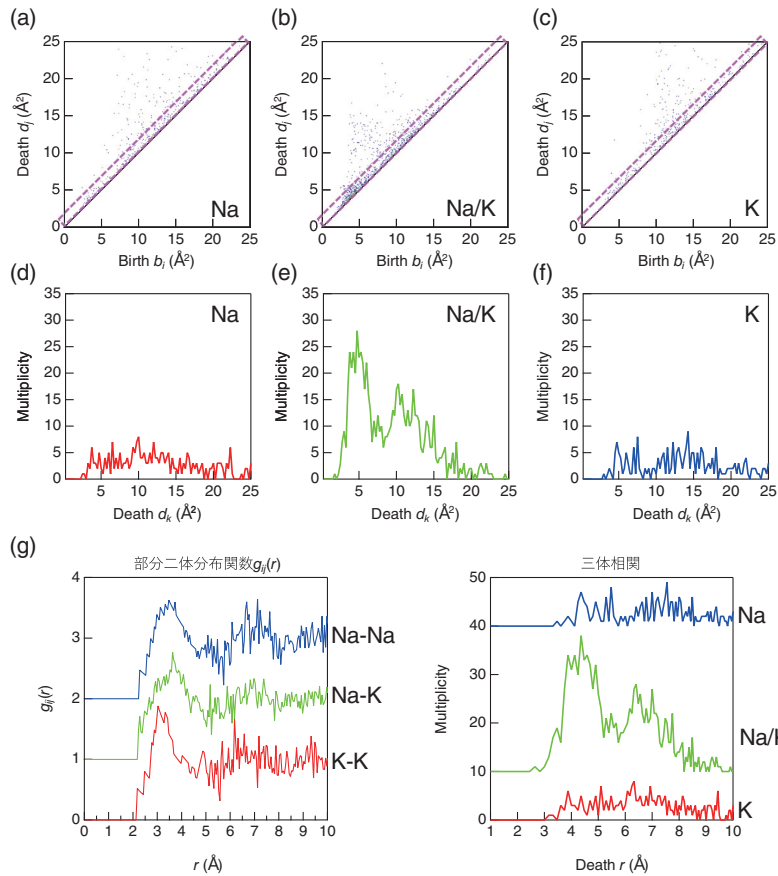


図4 Na50K50ガラスの (a) Na, (b) Na/K, (c) Kのパーシステント図とその対角線方向のプロファイル (d-f), (g) 部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ (左) およびPD解析から導いた三体相関 (右)³⁾

4. おわりに

ガラスはその構造不規則性ゆえにその解釈は立ち後れてきたが、SPring-8やJ-PARCのような最先端の量子ビーム実験施設の登場により、実験的に得られる回折データの量・質ともに向上し、系統的な研究ができる環境が整った。冒頭で述べたとおり、近年では構造モデリング技術が発達してきたことから、今後は、構造モデリングから得られた3次元構造のリング、チェーン、空隙、ホモロジーといったトポロジーに基づいた分類を行う必要がある。こういったことの積み重ねにより、今後ガラス材料の構造・物性研究がさらに進むことを期待する。

5. 謝辞

本稿で紹介させていただいた研究成果の一部はJST 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, JPMJPR16N6)」および「国立研究開発法人科学技術振興機構 イノベーションハブ構築支援事業」の支援を受け遂行した。アルカリケイ酸塩ガラスの研究はAGCと共同で行った。

参考文献

- 1) <https://phys.org/news/2019-10-corning->

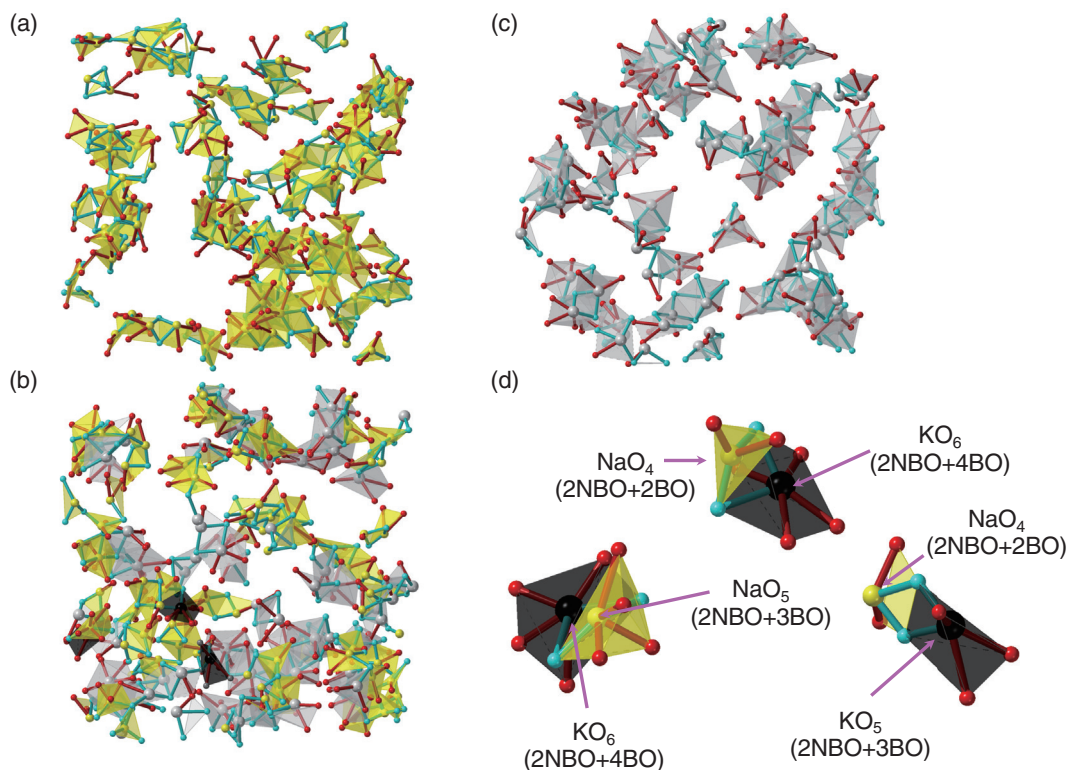


図5 (a) Na100ガラス, (b) Na50K50ガラス, (c) K100ガラスのNBO周りのアルカリイオンの分布, (d) 抽出されたNa50K50ガラスにおけるボトルネック構造³⁾. 黄色: Na-O多面体, 灰色: K-O多面体

neutrons-glass-compositions.html.

- 2) Y. Shi, J. Neufeind, D. Ma, K. Page, L. A. Lamberson, N. J. Smith, A. Tandia and A. P. Song, *J. Non-Cryst. Solids*, 516, 71 (2019).
- 3) Y. Onodera, Y. Takimoto, H. Hijiya, T. Taniguchi, S. Urata, S. Inaba, S. Fujita, I. Obayashi, Y. Hiraoka and S. Kohara, *NPG Asia Mater.*, 11, 75 (2019).
- 4) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.*, 1, 359 (1988).
- 5) Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura and T. Ohkubo., *Nat. Commun.*, 8, 15449 (2017).
- 6) S. Kohara and P. S. Salmon, *Adv. Phys. X*, 1, 640 (2016).
- 7) S. Kohara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 125, 799 (2017).
- 8) Y. Hiraoka, T. Nakamura *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 7035 (2015).
- 9) M. Murakami, S. Kohara, N. Kitamura, J. Akola, H. Inoue, A. Hirata, Y. Hiraoka, Y. Onodera, I. Obayashi, J. Kalikka, N. Hirao, T. Musso, A. S. Foster, Y. Idemoto, O. Sakata and Y. Ohishi, *Phys. Rev. B*, 99, 045153 (2019).
- 10) Y. Onodera, S. Kohara, S. Tahara, A. Masuno, H. Inoue, M. Shiga, A. Hirata, K. Tsuchiya, Y. Hiraoka, I. Obayashi, K. Ohara, A. Mizuno and O. Sakata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 127, 853 (2019).
- 11) 小原真司, 坂田修身, 小野寺陽平, 大林一平, 志賀元紀, 平田秋彦, 平岡裕章, 日本結晶学会誌, 印刷中.
- 12) P. K. Gupta and A. R. Cooper, *J. Non-Cryst. Solids*, 123, 14 (1990).
- 13) J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 235 (1969).
- 14) J. Habasaki, C. Leon and K. L. Ngai, Dynamics of glassy, crystalline and liquid ionic conductors Springer International Publishing, Switzerland, 2017.
- 15) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 127, 53 (1991).
- 16) D. L. Price, A. J. G. Ellison, M.-L. Saboungi, R.-Z. Hu, T. Egami and W. S. Howells, *Phys. Rev. B*, 55, 11249 (1997).