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

(公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 小原真司, 藤原明比古

東京大学 生産技術研究所 増野敦信

山形大学 理学部 物質生命化学科 臼杵 毅

Shinji KOHARA, Akihiko FUJIWARA, Atsunobu MASUNO and Takeshi USUKI:
Cage Structure for the Formation of Solvated Electrons in CaO-Al₂O₃ Glasses

We have constructed structural models of CaO-Al₂O₃ glasses using combined density functional theory-reverse Monte Carlo simulations and obtained structures that reproduce experimental data (X-ray and neutron diffraction, EXAFS). The O-Ca and O-Al coordination numbers are similar in the eutectic 64 mol% CaO (64CaO) glass [comparable to 12CaO·7Al₂O₃ (C12A7)], and the glass structure comprises a topologically disordered cage network with large-sized rings. Analysis of the electronic structure reveals that the lowest unoccupied molecular orbitals occur in cavity sites, suggesting that the C12A7 electride glass can host solvated electrons. Calculations of 64CaO glass structures with few subtracted oxygen atoms confirm this observation.

1. はじめに

ガラスはわれわれの生活に欠かせない機能性材料であるが、ガラス形成のメカニズムはいまだ解明されていない点が多い。Zachariasen¹⁾ や Sun²⁾ らによって提案された酸化ガラスにおけるガラス形成物質の条件は

- (1) 酸素イオンの周りのカチオンの配位数は2
- (2) カチオンの周りの酸素イオンの数は少なく、3または4
- (3) カチオンを中心とした酸素配位多面体は、強い共有結合により、互いに頂点酸素を共有して環状の三次元網目構造を形成する

である。このガラス形成則は、その後のガラス科学の枠組みを決定づけたが、現在ではその形成則には当てはまらないガラスも報告されている。このため、新規機能性ガラスの組成開発設計指針を確立することが重要であるが、これまで、ガラスの機能発現メカニズムを原子・電子レベルで予測することは困難とされてきた。近年、放射光・中性子といった量子ビームを用いた実験手法と大規模理論計算を組み合わせることにより、ガラスの機能発現メカニズムを原子・電子レベルで明らかにする試みが報告されてきている。³⁻⁷⁾ 本研究では、アルミン酸カルシウム (CaO-Al₂O₃) に注目した。CaO-Al₂O₃ ガラスには Zachariasen¹⁾ の定義するガラス形成物質 (SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, As₂O₃) は含まれていないが、中間酸化物と呼ばれる Al₂O₃ 成分が AlO₄ 四面体の酸素を頂点共有することによりガラスネットワークを形成する。しかしながら、ガラス形成能が最も高い組

成は、共晶点となる 64 mol % CaO-36 mol % Al₂O₃ (64CaO) 組成であり、より Al₂O₃ 成分の多い 50 mol % CaO-50 mol % Al₂O₃ (50CaO) 組成は、64CaO 組成に比べてガラス形成能ははるかに低い。よって、50CaO は通常の溶融急冷法でバルクガラスを合成することは困難である。そこで、64CaO ガラスと 50CaO ガラスの構造について、実験と計算を組み合わせた構造解析を行い、ガラス形成能とガラス構造の関係について調べた。さらに、64CaO 組成は、新しい電子材料として注目されている 12CaO·7Al₂O₃ (C12A7) とほぼ組成が一致することも特筆すべき点である。最近、細野らは、C12A7 組成の融液を、強い還元雰囲気下で凝固させると、エレクトライドガラスとなることを報告した。⁸⁾ エレクトライドガラスは、電子が溶媒和した褐色のガラスで、金属性を示し、ガラス転移温度が還元されていない C12A7 ガラスよりも低いなどの性質をもつ。エレクトライドガラスの形成メカニズムとして、電子が溶媒和することによるガラス構造の安定化が提案されている。本稿では、これについて電子状態からの考察を試みた。

2. 実験手法

Al₂O₃ 成分の多い 50CaO 組成は、共晶組成である 64CaO 組成に比べてガラス形成能ははるかに低く、通常の溶融急冷法でバルクガラスを合成することが困難である。そこで、無容器法⁹⁻¹¹⁾ を用い、直径約 2 mm の 50CaO, 64CaO 組成のガラス玉の合成を試みた。無容器法は、静電気や不活性ガスにより、容器なしで試料を保持する手法である。

炭酸ガスレーザーや半導体レーザーを用いて試料を加熱融解することで、無容器状態の融体を実現することができる。今回は酸化ガラスの合成に向いているガスジェット浮遊法⁹⁻¹¹⁾を用いた。本法では、試料を不活性ガスのジェットフローで浮遊させ、炭酸ガスレーザーにより加熱融解した試料をレーザーの遮断による緩やかな冷却（冷却速度は最大で 1000 °C/s 程度）により高純度のバルクガラスを得た。得られたガラスの密度は、ガスピクノメータを用いて精度良く測定した。そして、ガラス構造を調べるために、高エネルギー X 線回折、Ca K 吸収端における XAFS 測定を大型放射光施設 SPring-8 で行った。さらに、中性子回折測定をアルゴン国立研究所のバルス中性子施設 IPNS で行った。

3. RMC モデリングと DFT 計算の組み合わせ

CaO-Al₂O₃ ガラスの三次元原子配列と電子状態を調べるために、実験データに基づいた逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) モデリング¹²⁾ と大規模密度関数 (density functional theory, DFT) 計算を併用した。RMC モデリングは、McGreevy と Pusztai により 1988 年に考案された手法で、乱数を用いて原子を動かすことで、回折実験や XAFS 実験を再現する三次元構造モデルを構築する方法である。¹²⁾ 原子間ポテンシャルを必要としないのが特徴であることから、ガラス・液体・アモルファス物質の構造モデリング法として広く利用されてきたが、のちに結晶への適用をはじめ、さまざまな発展を成し遂げてきた。¹³⁾ 本手法の基本アルゴリズムは Metropolis Monte Carlo 法¹⁴⁾ と同じであることから計算が高速であり、容易に大規模な構造モデルを構築できる。また、近年では、プログラムコードがマルチスレッド化されており、¹⁵⁾ パソコンで容易に扱えるという利点がある。一方で RMC モデリングの問題として、一意的な構造モデルが得られないことが指摘されてきた。¹³⁾ よって、RMC 法の限界、すなわちどこまで踏み込んだ議論ができるかに注意する必要がある。

DFT 計算は対象とする系の平衡構造、電子状態や原子の振動特性などが得られる有用な計算法である。欠点としては計算量が多いことであり、大規模な系を扱うにはスーパーコンピュータを利用する必要がある。また、ガラスやアモルファス物質の DFT 計算を行う場合にはその初期構造が必要である。

本研究では、X 線回折・中性子回折・Ca の K 吸収端の XAFS のデータを同時に再現するガラス構造モデルを RMC 法により構築し、その構造を DFT 計算により最適化した。本手法は、一見簡便な手法に見えるが、RMC モデリングは一般にはランダムな原子配列をもつ構造を初期構造として、与えられた実験データを再現する三次元構造を構築する手法である^{13),16)} ことから、DFT 計算との組み合わせには困難を伴う。例えば、RMC モデリングから

得られた構造は、3 つの原子からなる角度の分布が実際よりも広がってしまう問題がある。¹⁷⁾ 実際には分布の中心位置は正しいことから、通常の原子配列の解析においては大きな問題にはならない。ところが、こういった角度分布の広がりには DFT 計算においては電子の非局在化という問題を招くことから、RMC の構造を DFT で構造最適化する過程で DFT 計算が発散したり、実験データの再現が悪くなるケースがある。DFT で適切に構造最適化し、かつ実験データを再現する構造モデルを構築するには RMC の束縛条件（とくに角度分布の広がり）の検討において多くのトライアルアンドエラーを繰り返す必要があり、現段階では完全に完成した手法とは言い難い。しかしながら、ガラス・アモルファス物質のような非周期系材料の電子状態を調べるという新たな試みの第一歩として CaO-Al₂O₃ 系ガラスへの適用を実践した。¹⁸⁾

RMC モデリングと DFT 計算を組み合わせた計算は以下の手順で行った。最初に、50CaO ガラス、64CaO ガラスともに 1078 個の粒子を用いて、X 線回折、中性子回折から得られた構造因子 $S(Q)$ および、Ca K 吸収端の XAFS 実験から得られた $k^3 \cdot \chi(k)$ を同時に再現する構造モデルを RMC モデリングにより構築した。続いて DFT 計算により構造最適化を行った。ここで、実験データとの一致が悪くなる、あるいは DFT 計算が発散する場合は、O-Al-O の 3 つの原子がなす角度の分布や各原子間の最近接距離の束縛を変更し、RMC と DFT の反復計算を行うことにより、実験データを再現し、かつエネルギー的に安定な構造を決定した。

4. CaO-Al₂O₃ ガラス構造とガラス形成能との関係

中性子回折、X 線回折から得られた 50CaO ガラス、64CaO ガラスの構造因子 $S(Q)$ 、および Ca K 吸収端における EXAFS 実験より得られた $k^3 \cdot \chi(k)$ と、RMC-DFT モデルから得られた計算値を図 1 に示す。これより、両組成において RMC-DFT のモデル（黒線）は X 線回折および中性子回折の構造因子 $S(Q)$ 、XAFS の $k^3 \cdot \chi(k)$ の実験値をよく再現していることがわかる。

図 2 に RMC-DFT シミュレーションより得られた CaO-Al₂O₃ ガラスの二体分布関数 $g_{ij}(r)$ を示す。今回のシミュレーションにおいては両組成ともに、1078 個の粒子を用いて行ったため、三次元構造モデルから直接 $g_{ij}(r)$ を計算しても十分な統計精度を有していることがわかる。両組成のデータを比べると、ガラス形成能の差に結びつく構造の差は二体相関として捉えられる短・中距離相関からは観察されなかった。

そこで、各原子の周りの配位数の計算を行った（表 1）。これより 2.5 Å を第一配位圏と定義したときの Al の周りの O の平均配位数 N_{Al-O} は 50CaO ガラスで 4.3、64CaO ガラスで 4.1 となった。液体 Al₂O₃ における配位数が 4.4¹⁹⁾ で

図1 中性子回折 (a), X線回折 (b) から得られた 50CaO ガラス (赤色), 64CaO ガラス (青色) の構造因子 $S(Q)$ および Ca K 吸収端における EXAFS 実験より得られた $k^3 \cdot \chi(k)$ (c). (Neutron (a) and x-ray (b) total structure factors $S(Q)$ and EXAFS $k^3 \cdot \chi(k)$ for Ca K absorption edge (c) for 50CaO glass (red) and 64CaO glass (blue).) $k^3 \cdot \chi(k)$ は動径構造関数の第一ピークを逆フーリエ変換することにより得られた. ○: 実験データ, 黒線: RMC-DFT モデル.

図2 RMC-DFT シミュレーションから得られた 50CaO ガラス (赤色), 64CaO ガラス (青色) の部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$. (Partial pair distribution functions $g_{ij}(r)$ for the 50CaO (red) and 64CaO glass (blue) obtained by RMC-DFT simulation.)

表1 RMC-DFT シミュレーションから得られた平均配位数. (Average coordination numbers obtained from the RMC-DFT models.) 第一配位圏距離は Al-O : 2.5 Å, Ca-O : 2.8 Å, O-O : 2.5 Å.

組成	$N_{\text{Al-O}}/N_{\text{O-Al}}$	$N_{\text{Ca-O}}/N_{\text{O-Ca}}$	$N_{\text{O-O}}/N_{\text{O-O}}$
50CaO	4.3 / 2.1	5.0 / 1.3	8.4
64CaO	4.1 / 1.7	4.9 / 1.8	7.7

あることを考慮すると, 50CaO ガラスでは AlO_4 以外の AlO_5 , AlO_6 が形成していることは妥当であると考えられる. しかしながら, 両組成において構造の違いを決定付ける大きな差とは言い難い. 同様に, $N_{\text{Ca-O}}$ は 50CaO ガラスにおいて 5.0, 64CaO ガラスにおいて 4.9 と両組成においてその差は小さかった. 50CaO ガラスについては, Ca の同位体を用いた中性子回折より得られた値である 6.4²⁰⁾ よりもかなり小さな値である. これまで $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ガラスに

おいては, 組成の変化により Al, Ca の周りの O の配位数が大きく変わることが回折実験や分子動力学シミュレーションより報告されてきたが (詳細は文献 21), 22) にまとめられている), われわれの RMC-DFT モデルにはそのような傾向は見られなかった. 一方, $N_{\text{O-O}}$ は, 50CaO ガラスで 8.4, 64CaO ガラスで 7.7 となり, ガラス形成能の低い 50CaO ガラスがより O のパッキングが高いという結果が得られた. さらに, O の周りの Al, Ca の配位数に注目すると, 64CaO ガラスにおいてその数がそれぞれ 1.7, 1.8 とほぼ同じ数であるという興味深い結果が得られた. この 64CaO ガラスに見られる配位数分布は, 64CaO ガラスにおいて Al あるいは Ca と O との繰り返し構造が発達している, つまり Ca と Al が O を介して均一に分布していることを示唆している. これも, ガラス形成能の低い 50CaO には見られない特徴である.

Al あるいは Ca と O との繰り返し構造 (網目構造) がど

図3 RMC-DFTシミュレーションから得られた50CaOガラス(赤色), 64CaOガラス(青色)のリングサイズ分布. (The ring size distribution for (a) Al-O rings, (b) Ca-O rings, and (c) (Al, Ca)-O rings calculated from the RMC-DFT models of the 50CaO (red) and 64CaO glass (blue).) (a) Al-Oのみからなるリング, (b) Ca-Oからのみなるリング, (c) Al-O, Ca-Oからなるリング.

のように発達しているかを調べる指標としてリング分布を計算した. 図3に(a) CaO-Al₂O₃ガラスのAl-Oのみからなるリング, (b) Ca-Oからのみなるリング, (c) Al-O, Ca-Oからなるリングのサイズ分布を示す. ここでリングの定義をしておく. 例えばAl-Oのみからなる3員環(図3a)とは, AlO₄, AlO₅, AlO₆のいずれかの3つがOを介して, 頂点を共有して繋がって形成されるリングのことを指す. つまり, 3員環を構成する原子数は6個である. よって, 2員環とは2つのAlO多面体からなるリングであり, これはリングというより2個のAl, 2個のOからなる多面体の稜共有の形成を意味する. 図3より, (a) Al-Oのみからなるリング分布, (c) Al-O, Ca-Oからなるリング分布において64CaOガラスは50CaOガラスより8員環以上の大きいリングを多くもち, かつリング分布がより広いことがわかる. GuptaとCooperは, このように広いリング分布をもつことを“トポロジカルに無秩序”と定義し, ガラス形成能の高いガラスの特徴であると提案した²³⁾が, 本解析結果は, 精密な実験とシミュレーションの融合によってこの提案が正しいことを証明した. また, われわれはMgO-SiO₂系ガラスについてガラス形成能が高い組成のガラスのほうがより“トポロジカルに無秩序”である³⁾ことを報告してきたが, CaO-Al₂O₃系ガラスにおいてもこの法則が当てはまることを今回明らかにした. さらに, 典型的なガラス形成物質であるシリカ(SiO₂)ガラスに存在しない³⁾10員環以上の大きなリングの存在は, この64CaOガラスの重要な特徴と言え, ガラス中に大きなかご状構造が存在していることが示唆される.

5. 64CaOガラスの空隙構造と電子状態

Zachariasen¹⁾の定義するガラス形成物質(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, As₂O₃)は, 一般に同じ組成の結晶相と比べると低密度であることが多いことから, ガラスには多くの日本結晶学会誌 第55巻 第6号 (2013)

図4 RMC-DFTシミュレーションから得られた64CaOガラスの原子配列と空隙の分布. (The RMC-DFT optimized atomic configuration and cavities in the 64CaO glass.)

空隙が存在している. 実際に最近のわれわれの空隙解析の結果によると, シリカガラスには, おおよそSiO₄正四面体1つが収容できる程度の大きさの穴を空隙と定義した場合, 全体積の約30%が空隙に属することになる.³⁾このガラスにネットワーク修飾物質と呼ばれるNa₂OやCaOを添加すると, 空隙はNaやCaといったカチオンによって占有されることが知られている. 64CaOガラスの空隙の割合をRMC-DFTモデルから計算し, 可視化したものを図4に示す. 直径2.5 Å以上の球が収容できる空隙の割合は全体積のわずか2.7% (紫色で表示)であったが, 直径2.3 Å以上の球が収容できる空隙は全体積の10% (水色で表示)存在していた.

次に, 通常の64CaOガラスのhighest occupied molecular orbital (HOMO)とlowest unoccupied molecular orbital

図5 RMC-DFTシミュレーションから得られた64CaOガラスのHOMO (a)とLUMO (b). h_1 は空隙付近に存在するLUMO. (c) 64CaOガラスから酸素1個を取り除き, 2個の過剰の電子を存在させ, エレクトライドガラスをシミュレートした結果. 2つの電子は同じスピンをもち, かつ異なった空隙(h_1 と h_2)に存在する. (d) h_2 のスピン密度とその周りのかご状構造(図5cの拡大). Al: 灰色, Ca: 黄緑, O: 赤. (Close-up visualizations of (a) the HOMO and (b) the LUMO single-particle electron states in the 64CaO glass. h_1 labels the cavity (cage) occupied by LUMO. (c) Simulation box and the electron spin density of the 64CaO glass with one oxygen subtracted at h_2 with two additional electrons. (d) Cage structure around the spin-density of one electron corresponding to the h_2 cavity (close-up from c). Al, gray; Ca, green; O, red.)

(LUMO)を調べた. その結果, HOMOは原子間に存在している(図5a)のに対し, LUMOは空隙に存在している(図5b)ことが明らかとなった. 同様に, LUMOよりもエネルギー順位が1つ高い軌道も空隙を占有していた. 還元雰囲気下で酸素を抜き取って過剰の自由な電子が生まれた場合に, この空隙付近のLUMOがどのように振る舞うかをDFT計算により調べた. ランダムに酸素を1個抜き取って, 種々のスピンの向きで計算を試みた結果, 酸素を抜き取った時に生成する自由な電子2個は, 同じ向きのスピンをもち, 1個ずつLUMO(図5cの h_1)およびLUMOよりも1つエネルギー順位が高い軌道(図5cの h_2)を占有する. また, それぞれが空隙に存在することにより, ガラス構造がよりエネルギー的に安定化することが明らかになった. 図5dに h_2 のスピン密度を可視化したものを示すが, これはかご状構造の中に溶媒和した電子と捉えることができる. すなわち, エレクトライドガラスにおいて電子はかご状構造に溶媒和するという考えを支持する結果となった.

6. 今後の展開

本稿では, 高輝度放射光実験, 中性子回折実験とRMCモデリング, 大規模理論計算を組み合わせれば, 非周期系材料の原子配列のみならず電子状態に踏み込んだ解析ができること, そして非晶質材料の機能発現メカニズムを考える重要な知見を与え得ることを紹介した. 本研究の意義は, アルミン酸カルシウムガラスの特異な構造・電子構造の理解に加え, 非周期系材料の重要な構造的特徴は二体相関に現れず, それを捉えるためには大規模理論計算との組み合わせが必要であることを明示した点にある. 今後, 非周期系材料の構造物性をさらに発展させていくには「二体相関で捉えられない相関」を実験的に取得する新たな研究手法の開発が望まれる.

現在, 大型放射光SPRING-8キャンパス内にSPRING-8に隣接して, X線とレーザーの特性を併せもつ優れた光であるX線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser, XFEL)施設SACLAが動き出している. SACLAが発生するXFELの特徴は, きわめて明るいこと(SPRING-8のX線の1000億倍の明るさ), 短パルスであること(発光時間が10兆分の1秒), コヒーレント(波が完全に揃っている)であることである. これらの特徴により, 化学反応や高速相変化などを10兆分の1秒という超短時間のコマ送りで観察することが可能になっており, 数々の新しい成果が創出されつつある. 非晶質材料の研究においては, 融体・ガラスの構造の差を平均構造として調べるのみではなく, その構造変化のダイナミクスを調べるとともに高温熱物性データとの詳細な比較が必要になってきている. さらに, 先に述べたように非周期系材料に存在する二体相関で捉えられない相関を浮き彫りにするには, コヒーレントX線の利用が必要不可欠²⁴⁾である. 以上の観点から, SACLAの発生するXFELやSPRING-8の次期計画SPRING-8 IIで得られるであろう高エネルギーコヒーレント光は強力なツールとなる. 今後SPRING-8や大強度パルス中性子施設J-PARCとSACLAの併用が非晶質材料の研究に大きな進歩をもたらすことを期待する.

謝 辞

本研究については, フィンランドタンペレ工科大学のJ. Akola氏をはじめとする多くの研究者との共同研究のもと遂行された. また, 本研究は, JST 戦略的国際科学技術協力推進事業日本-フィンランド研究交流, 科学研究費補助金(No.21・09813, S-10147)によって支援されたものである.

文 献

- 1) W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- 2) K. -H. Sun: *J. Am. Ceram. Soc.* **30**, 277 (1947).

- 3) S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding and C. J. Benmore: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 14789 (2011).
- 4) T. Matsunaga, J. Akola, S. Kohara, T. Honma, K. Kobayashi, E. Ikenaga, R. O. Jones, N. Yamada, M. Takata and R. Kojima: *Nature Mater.* **10**, 129 (2011).
- 5) K. Ohara, L. Temleitner, K. Sugimoto, S. Kohara, T. Matsunaga, L. Pusztai, M. Itou, H. Ohsumi, R. Kojima, N. Yamada, T. Usuki, A. Fujiwara and M. Takata: *Adv. Func. Mater.* **22**, 2251 (2012).
- 6) 小原真司, 尾原幸治: *O plus E* **34**, 659 (2012).
- 7) 松永利之, 児島理恵, 山田 昇, 小原真司, 高田昌樹: まてりあ **52**, 49 (2013).
- 8) S. W. Kim, T. Shimoyama and H. Hosono: *Science* **333**, 71 (2011).
- 9) 小原真司, 鈴谷賢太郎: 「過冷却液体からの新規酸化物ガラスの創製とその機能および構造」; 機能性ガラス・ナノガラスの最新技術, pp.159-174, エヌ・ティー・エス (2006).
- 10) D. L. Price: *High-Temperature Levitated Materials*, Cambridge University Press (2010).
- 11) 小原真司, 高田昌樹, 鈴谷賢太郎, 余野建定, 荒井康智, 増野敦信: *NEW GLASS* **25**, 3 (2010).
- 12) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Molec. Simul.* **1**, 359 (1988).
- 13) R. L. McGreevy: *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R877 (2001).
- 14) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller: *J. Phys. Chem.* **21**, 1087 (1953).
- 15) O. Gereben, P. Jvri, L. Temleitner and L. Pusztai: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**, 3021 (2007).
- 16) M. T. Dove, M. G. Tucker and D. A. Keen: *Eur. J. Mineral.* **14**, 331 (2002).
- 17) S. Kohara, et al.: *Proc. of European Phase Change and Ovonic Symposium 2009*, 75 (2009). <http://www.epcos.org/library/library2009.htm>.
- 18) 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: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 10129 (2013).
- 19) L. B. Skinner, A. C. Barnes, P. S. Salmon, L. Hennet, H. E. Fischer, C. J. Benmore, S. Kohara, J. K. R. Weber, A. Bytchkov, M. C. Wilding, J. B. Parise, T. O. Farmer, I. Pozdnyakova, S. K. Tumber and K. Ohara: *Phys. Rev. B* **87**, 024201 (2013).
- 20) J. W. E. Drewitt, L. Hennet, A. Zeidler, S. Jahn, P. S. Salmon, D. R. Neuville and H. E. Fischer: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 23551 (2013).
- 21) Q. Mei, C. J. Benmore, J. Siewenie, J. K. R. Weber and M. Wilding: *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 245105 (2008).
- 22) E. T. Kang, S. J. Lee and A. C. Hannon: *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 725 (2006).
- 23) P. K. Gupta and A. R. Cooper: *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 14 (1990).
- 24) P. Wochner, C. Gutt, T. Autenrieth, T. Demmer, V. Bugaev, A. D. Ortiz, A. Duri, F. Zontone, G. Grbel and H. Dosch: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 11511 (2009).

プロフィール

小原真司 Shinji KOHARA
 (公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
 Research and Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPring-8/JASRI)
 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1
 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
 e-mail: kohara@spring8.or.jp
 専門分野: 無機化学
 現在の研究テーマ: 回折実験と計算機シミュレーションを組み合わせた非周期系材料の構造解析

藤原明比古 Akihiko FUJIWARA
 (公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
 Research and Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPring-8/JASRI)
 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1
 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan
 e-mail: fujiwara@spring8.or.jp
 専門分野: 固体物理学, 構造物性学
 現在の研究テーマ: 機能物質, 新規物性材料における構造と物性の相関解明

増野敦信 Atsunobu MASUNO
 東京大学 生産技術研究所
 Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
 〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1
 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505 Japan
 e-mail: masuno@iis.u-tokyo.ac.jp
 専門分野: 固体化学
 現在の研究テーマ: 無容器法による機能性準安定相の合成および物性と構造の相関の解明

臼杵 毅 Takeshi USUKI
 山形大学 理学部 物質生命化学科
 Department of Material and Biological Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University
 〒990-8560 山形県山形市小白川町1-4-12
 1-4-12 Kojirakawa, Yamagata-shi, Yamagata 990-8560, Japan
 e-mail: usuki@sci.kj.yamagata-u.ac.jp
 専門分野: 物理化学, 構造物性学
 現在の研究テーマ: 不規則系物質の構造と物性