

モリブデン酸塩非晶質、ガラス、結晶の構造類似性

Structural Similarity in Molybdate Amorphous, Glass, and Crystal

産総研¹, JST さきがけ², 京大³, JASRI⁴, ○篠崎健二^{1,2}, 小野寺陽平³, 尾原幸治⁴

AIST¹, JST Presto², Kyoto Univ.³, JASRI⁴, ○Kenji Shinozaki^{1,2}, Yohei Onodera³, Koji Ohara⁴

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

[緒言] 結晶中でイオンは規則的に充填されるが、一方でガラス中ではランダムに充填される。そのため、ガラスは結晶に比べ密度が小さいことが一般的である。一方で、 β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶と類似した組成比からなる $21.25\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}62.75\text{MoO}_3\text{-}16\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスではその密度関係が逆転しており、ガラスのほうが結晶よりも密度が大きい(ガラス: $d = 4.762 \text{ g/cm}^3$, β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 $d = 4.555 \text{ g/cm}^3$)[1]。これまで、この逆転密度関係の起源を解明するため、高エネルギーX線回折などを用いてガラス構造と結晶構造の比較を行った[2]。しかし、多成分系であるため確度の高い構造モデルを構築することは困難であった。そこで、本研究では、類似構造の結晶である $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ に注目し、2成分系 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 系の非晶質の構造解析を行い、結晶及び類似組成のガラスの構造と比較することで特異な密度関係の起源の解明を目的とした。

[実験] $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶を固相法により合成し、得られたセラミックス粉末を 3D ボールミルにて非晶質化するまで粉砕を行った。得られたサンプルの密度を乾式法により計測した(乾式密度計アキュピック II 1340)。得られた非晶質粉末をキャピラリーに充填し、SPring-8 (BL04B2) にてX線の、J-PARC (NOVA) にて中性子の全散乱を測定した。得られた結果をフーリエ変換等行うことで、全相関関数 $T(r)$ を得た。また、構造モデリングのために、Quantum Espresso パッケージにより第一原理 MD 計算を行った。

[結果と考察] $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の密度は 3.65 g/cm^3 、非晶質の密度は 3.95 g/cm^3 だった。非晶質のほうが結晶よりも 10%程度原子充填密度が高い。図 1 に中性子全散乱より求めた非晶質および結晶の $T(r)$ を示す。Mo-O、Y-O の結合長の変化はほとんど見られず、また、第二近接に位置する Gd-Mo の結合長もほとんど変化しなかった。すなわち、大きな体積収縮はより長距離の構造変化に由来することが示唆される。第一原理 MD の結果などからガラス中では Gd と Mo をそれぞれ対角に持つ 8 印環構造を形成しており、その構造変化が緻密な構造の起源であることが示唆された。この構造の類似性について非晶質、結晶、ガラスについて比較した結果を報告する。

Ref) [1] Y. Tsukada et al. J. Solid State Chem. 182 (2009) 2269. [2] K Shinozaki et al. J. Phys. Cond. Matter. 32 (5), 055705(2019)..

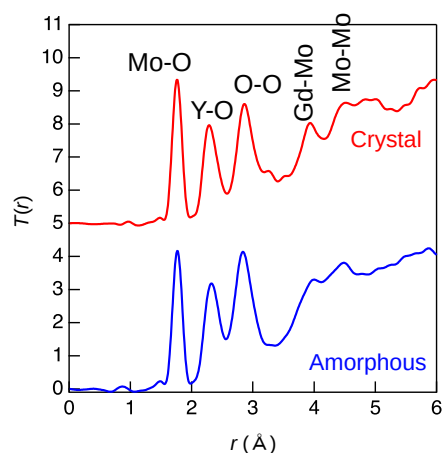


Fig. 1. Neutron total correlation function of $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal and amorphous.