

平田秋彦研究室

金属ガラスの原子クラスターに潜むトポロジ的秩序

[緒 言]

非平衡材料科学研究室では、アモルファスや準結晶に代表される非平衡材料の主に原子配列に着目し、実験およびシミュレーションによる特徴抽出と包括的理解を目指している。今年度は、Cu-Zr金属ガラスの原子クラスターに潜むトポロジ的秩序について、主に分子動力学法を用いたシミュレーションを行った。特に、Cu原子を中心とした短距離秩序構造について詳しく調べた。以下、得られた成果について報告する。

金属ガラスは、結晶のような長距離周期性を持たないまま固化した合金であり、優れた機械的・磁気的特性等を示すことから、基礎・応用の両面で注目されてきている。特に、液体合金を急冷して結晶化を回避することでガラスが形成され、合金組成によってそのガラス化し易さが異なるという実験事実があり、その物理的起源についてはこれまで多くの議論がなされてきた。ガラス化し易さは一般にガラス形成能 (glass-forming ability, GFA) として評価され、大きなバルク金属ガラスを作製できる組成ほど、学術的にも工業的にも重要となる。

本研究では二元系の中でも比較的高いガラス形成能を示す代表的な系であるCu-Zr系金属ガラスに着目する。本合金系では、広い組成範囲でガラス単相を得ることが可能である。その中でもCu₆₄Zr₃₆は、特に高いガラス形成能を持つ組成として知られており、本研究でもこの組成における局所構造の特異性に注目している。実際、この高いガラス形成能は、単なる平均組成だけで決まるのではなく、各原子のまわりにどのような局所構造、すなわち短距離秩序が形成されるかと深く関係していると考えられてきた。そのため、Cu-Zr金属ガラスでは、中心原子の周囲に形成される原子クラスターの形や配位環境が、長年にわたり重点的に調べられてきている。

この局所構造解析において広く用いられてきたのが、Voronoi (ボロノイ) 多面体解析である。この方法では、各原子の周囲をVoronoi指数で分類することにより、どのような配位多面体が多いかを整理できる。Cu-Zr系では、 $\langle 00120 \rangle$ で示される20面体原子クラスターが重要な短距離秩序として知られており、特にCu₆₄Zr₃₆付近でその割合が高いことが報告されている。したがって、20面体的な局所構造は、この系のガラス形成を理解する上で重要であると思われる。

Voronoi指数は局所構造の分類には有効である一方で、ガラス中に必然的に存在する歪みや揺らぎ、あるいは似ているが完全には同一ではないクラスター同士の連続的な違いを表現するのは得意ではなく、全体的な形の特徴は捉えにくい。そのため、金属ガラスの局所構造をより適切に記述するには、配位多面体のラベル付けを超えた新しい見方が必要になる。そこで本研究で導入されたのが、計算トポロジの手法であるパーシステント・ホモロジーである。これは点配置データに潜む連結性や穴、空洞といったトポロジ的な特徴を抽出する方法であり、近年ではガラスやアモルファス物質の構造解析にも応用されてきた。我々は2010年頃からこの手法に着目し、これまでに、金属ガラス中の原子クラスターに対して0次のパーシステント・ホモロジーを適用し、トポロジ的秩序の存在を示している。また、構造全体に対して1次・2次のパーシステント・ホモロジーを用いることで、ガラスの短距離秩序から中距離秩序に関わる特徴も調べてきた。

しかし、金属ガラス中の個々の原子クラスターそのものが持つ高次のトポロジ的特徴を明確に捉えるには、構造全体を一括して解析するだけでは不十分である。必要なのは、各原子の第一近接殻を一つ一つ取り出し、そのクラスター内部に現れる空洞の生成と消滅を調べることであ

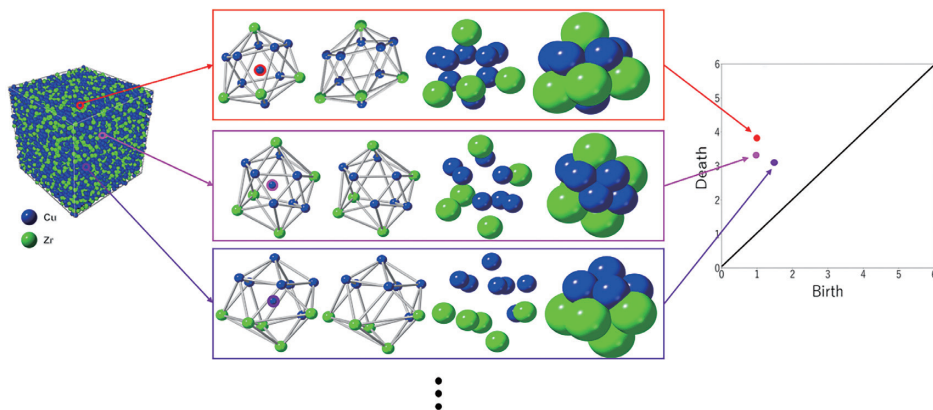


図1. クラスターホモロジー解析のプロセス。分子動力学法により得られた構造モデルのすべてのCuあるいはZr原子の周辺構造を抽出して逐一ホモロジー解析を行う。得られたBirth, Deathのペアはパーシステンス図にプロットしている[1]。

る。そこで本研究では、個々の原子クラスターに対して第2パーシステンス図 (PD2) を求めるクラスター・ホモロジー解析を行い、金属ガラスに特有なトポロジ的短距離秩序を抽出することを目指した。

【計算方法】

構造モデルは、古典分子動力学計算により作成された。 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 組成、総原子数13,500個のモデルを2000 Kの液体状態で平衡化したのち、 1.0×10^{11} K/sの冷却速度で300 Kまで冷却し、ガラス状態を得ている。相互作用にはEAMポテンシャルを用い、NPTアンサンブルのもとで計算を行った。

クラスター・ホモロジー解析の概要は図1に示している。まず中心原子のまわりの第一近接殻を、部分二体分布関数 $g(r)$ の第1ピークと第2ピークの谷を基準にして抽出する。 Cu-Cu 、 Cu-Zr 、および Zr-Zr の各原子対に対し、それぞれ適切なカットオフ距離を設定し、第一殻に属する原子群を定義する。その後、中心原子を除いた周囲原子に対して球を置き、半径を徐々に増加させながら、クラスター内の空洞がいつ生まれ、いつ消えるかを追跡する。空洞が生じる半径の二乗をBirth、消える半径の二乗をDeathとし、それらを二次元ヒストグラムとしてまとめたものが2次のパーシステンス図 (PD2) である。

このPD2において、各点は一つの原子クラスターに対応し、分布が狭く集中していれば、それだけクラスター形状に強い秩序があると解釈できる。本研究では、分布のまとまり具合を表す指標としてBirthとDeathの共分散も評価しており、これをトポロジ的秩序の強さの定量化に用いている。

【結果および考察】

分子動力学計算で得た構造モデルの妥当性を確かめるため、計算で得たX線構造因子を従来の散乱実験結果と比較し、少なくとも主要な第1・第2ピークについて良い一致が得られている。また、部分二体分布関数も、各原子対に対する第一近接距離を適切に与えており、以後のクラスター抽出の妥当性が確認されている。さらに、従来の手法であるVoronoi多面体解析から、Cu中心クラスターでは<00120>型、すなわち20面体的な局所構造が比較的多く現れることが再確認された。

しかし本研究の重要な点は、ここで議論を終えず、クラスターのトポロジ的秩序についてPD2を通じて見ることにある。そこで、まずCu中心クラスターとZr中心クラスターのPD2を比較したところ、Cu中心クラスターの方がより狭い範囲に集中しており、強いトポロジ的秩序を持つことが示唆された。これは、単に20面体が多いというだけではなく、Cu周辺の原子クラスターが、ガラス特有のある共通したトポロジ的な特徴を持っていることを意味している。

さらに図2に示すように、Cu中心クラスターを配位数CN=11, 12, および13に分けてPD2を比較している。通

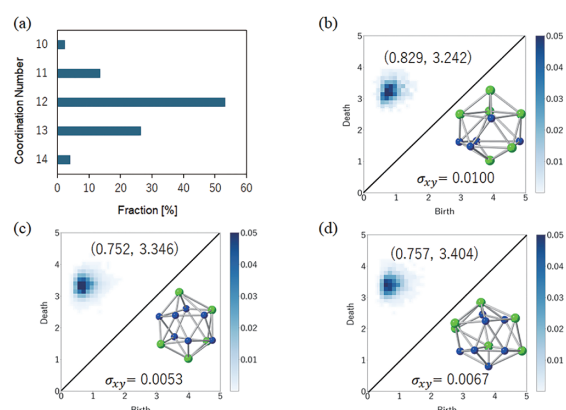


図2. Cu中心クラスターに対する (a) 配位数の分布と、(b) 11配位 (c) 12配位、および (d) 13配位クラスターに対するクラスターホモロジー解析結果 (PD2) [1]。

常はCN=12、特に20面体クラスターが特別視されやすいが、本研究ではCN=11~13のPD2分布が大きくは変わらないことが示された。すなわち、ガラス中ではCN=12の20面体だけが孤立して特別な存在なのではなく、CN=11や13の近縁な局所構造も含めて、連続的なトポロジ的秩序を形成しているのである。これは、Voronoi指数だけでは見えにくい重要な知見であり、従来の極度に20面体のみに着目する見方を超えて、ガラスの局所構造をより滑らかな分布として捉える必要性を示している。

【結 言】

本研究は、金属ガラスの局所構造をVoronoi多面体の分類としてではなく、トポロジ的な形の分布として捉え直した点に意義がある。我々の提案するクラスター・ホモロジー解析により、Cu-Zr金属ガラス中の原子クラスターは、本稿では示していないが、結晶中のクラスターや理想的な正20面体とは異なる、ガラス特有のトポロジ的短距離秩序を持つことが示された[1]。

特に重要なのは、Cu中心クラスターのPD2が高い集中性を示し、しかもその特徴が配位数11~13の間で大きく変わらないことである。これは、ガラス構造を構成する秩序が、単一の理想クラスターによって担われているのではなく、類似した複数の局所構造がまとまりとして形成する秩序であることを示唆している。金属ガラスの本質は、結晶のような厳密な規則性ではなく、ある幅を持ちながらも強く集中したトポロジ的秩序にある、ということもできる。このような視点は、Cu-Zr系に限らず、化学的秩序が比較的弱い多くの金属-金属型ガラスにも適用可能と考えられる。今後、こうしたトポロジ的秩序と力学特性、ガラス形成能、あるいは緩和現象との関係が明らかになれば、金属ガラス研究に新たな構造の見方を与えることになることが期待される。結果の詳細に関しては文献[1]を参照。

【参考文献】

- [1] Y. Satomi and A. Hirata, Next Res., 2, 100713 (2025).

受賞

賞 名	授賞機関及び受賞理由
大隈学術褒章（奨励賞）	早稲田大学 研究上顕著な業績をおさめたため。 2025年12月12日

著書・論文

A. Hirata, K. Nishio, M. Okugawa and R. Nakamura Evidence of underlying structural similarities of amorphous materials Commun. Mater., 6 (2025) 167.
S. Nakamura, Y. Usui, K. Nakayama, A. Hirata, and Y. Koyama Understanding of the crystallographic features of icosahedral quasicrystals based on the atomic density wave model Phil. Mag., 106 (6) (2025) 552-570.
Y. Satomi and A. Hirata Cluster homology analysis of topological short-range order in Cu-Zr metallic glasses Next Res., 2 (2025) 100713.
S. Zha and A. Hirata Dynamic behavior of atomic clusters during structural relaxation in metallic glasses J. Non-cryst. Solids, 657 (2025) 123509.
A. Hirata and Y. Satomi Intermediate-range order in silica glass examined by experimental and virtual angstrom-beam electron diffraction J. Ceram. Soc. Japan (in press).
S. Kohara, K. Kimura, M. Shiga, Y. Onodera, A. Hirata and K. Hayashi Quantum beam diffraction measurement and topological analysis of tetrahedrally coordinated non-crystalline materials J. Ceram. Soc. Japan (in press).
F. Munakata, T. Nakagawa, T. Ogiya, M. Takahashi, R. Miyata, R. Kobayashi and A. Hirata Synthesis of phosphor single crystals SiAlON: Eu ²⁺ grown from a Si melt in N ₂ Mater. Lett., 397 (2025) 138838.

講演・発表

Dual medium-range order structures in Zr ₈₀ Pt ₂₀ metallic glasses The 17th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2025. 8. 11, (一般)
Cluster homology analysis of topological short range order in Cu ₆₄ Zr ₃₆ metallic glass The 17th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2025. 8. 11, (一般)
Analysis of approximants for the icosahedral quasicrystal by using a density-wave model The 17th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2025. 8. 11, (一般)
局所電子回折計算による Cu ₆₄ Zr ₃₆ 金属ガラスにおける中距離秩序構造の抽出 日本金属学会 2025年秋期（第177回）講演大会, 2025. 9. 17, (一般)
液体Cuにおける分子動力学法と逆モンテカルロ法による構造モデルの検討 日本金属学会 2025年秋期（第177回）講演大会, 2025. 9. 17, (一般)
アモルファスGeの高分解能像における特徴的コントラストの解析 日本金属学会 2025年秋期（第177回）講演大会, 2025. 9. 17, (一般)
密度波モデルによる 1/1 近似結晶 (Al, Zn) ₄₉ Mg ₃₂ の解析 日本金属学会 2025年秋期（第177回）講演大会, 2025. 9. 18, (一般)
Cu-Zr二元系金属ガラスにおける短距離秩序のトポロジー的特徴 日本金属学会 2025年秋期（第177回）講演大会, 2025. 9. 18, (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 金属ガラスにおける中距離秩序構造の観察 日本金属学会 2025年秋期（第177回）講演大会, 2025. 9. 18, (一般)

Zr ₈₀ Pt ₂₀ 金属ガラスにおける中距離秩序構造の高分解能像観察 日本顕微鏡学会 第68回シンポジウム, 2025.11.13, ポスター
密度波モデルによる20面体準結晶から 1/1 近似結晶への状態変化の理解 日本金属学会 2026年春期(第178回)講演大会, 2026.3.12, (一般)
Zr ₈₀ Pt ₂₀ 金属ガラスにおける原子コラム構造の形成 日本金属学会 2026年春期(第178回)講演大会, 2026.3.12, (一般)
Cu-Zr金属ガラスにおける原子クラスターのトポロジ的秩序と空間分布 日本金属学会 2026年春期(第178回)講演大会, 2026.3.12, (一般)