

PRESS RELEASE

令和4年5月16日

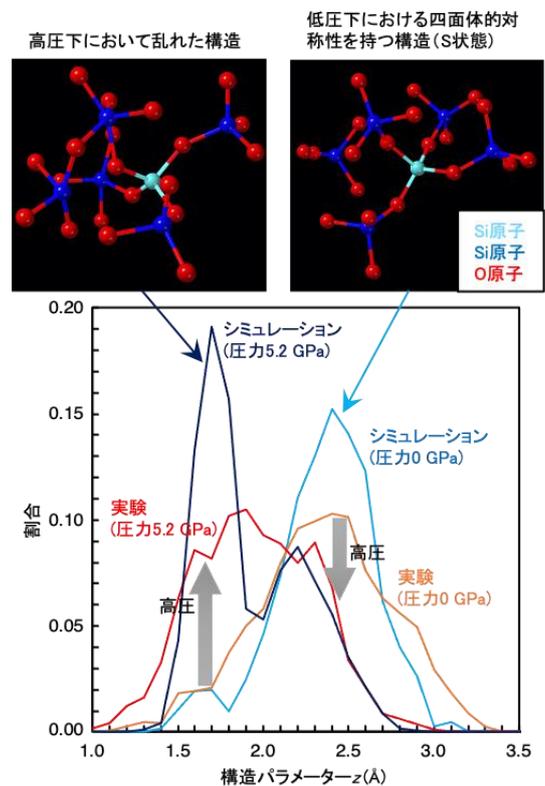
愛媛大学、高輝度光科学研究センター、山梨大学、理化学研究所

SiO₂ ガラスの圧力下における異常特性の構造的起源

—SiO₂ ガラスに潜む四面体構造の変化を高圧下その場放射光 X 線測定で捉えることに成功—

【概要】

愛媛大学、高輝度光科学研究センター、山梨大学、理化学研究所からなる共同研究チームは、大型放射光施設 SPring-8※の BL05XU、BL37XU ビームラインにおける高強度の高エネルギー X 線を活用することで SiO₂ ガラスの高圧下における構造変化の解明に成功しました。SiO₂ は地球に最もありふれた物質の一つです。地球内部におけるマグマから、我々の日常で利用するガラス材料など、様々な科学・技術分野において SiO₂ 液体・ガラスの構造と特性の理解は重要視されています。特に、SiO₂ 液体・ガラスは圧力下において異常な密度変化や圧縮率変化をすることが知られています。そのような SiO₂ の特異な物性のメカニズムを理解することは、物理学、地球科学、材料科学などの幅広い学術分野における重要課題です。これまでの理論研究によって、SiO₂ 液体中の四面体構造の存在と、圧力・温度によるその割合の変化が SiO₂ の異常特性の構造的起源であることが提唱されてきました。しかし、その実験的な証拠は確認されていませんでした。本研究では、高圧その場環境下における X 線構造解析の実験を行い、実験結果を逆モンテカルロ解析、分子動力学シミュレーションと組み合わせることで、四面体構造の存在やその高圧下における崩壊を実験的に捉えることに成功しました。



SiO₂ ガラスの構造的特徴と高圧下におけるその割合の変化。

【本件に関する問い合わせ先】

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター
准教授 河野 義生

電話：089-927-9658

E-mail：kono.yoshio.rj@ehime-u.ac.jp

【ポイント】

- ・ 大型放射光施設 SPring-8 の高強度・高エネルギーX線を活用することにより、高圧その場環境下における SiO₂ ガラスの高精度構造測定に成功しました。
- ・ 理論研究により予測されていた SiO₂ ガラスに潜む四面体構造の存在とその高圧下における崩壊を実験的に捉えることに成功しました。
- ・ 本研究で開発した実験手法は、液体・非晶質物質の構造を高圧・高温その場環境下で測定することを可能にしており、幅広い科学・技術分野の実験研究に貢献すると期待されます。

【詳細】

四面体構造を持つ液体・非晶質物質は、高温もしくは高圧環境下において異常な特性を持つことが知られており、その構造的起源の理解は、物理学、化学、地球科学、材料科学などの多くの科学分野において重要な課題とされています。特に、水の特異な物性は最も有名な例であり、4°Cにおける密度の最大化や加圧時の粘性低下などは特異な性質として広く知られています。SiO₂ 液体や SiO₂ ガラスにおいても、高温下での密度の最大化や加圧時の粘性低下、高圧下における圧縮の最大化などの異常特性が知られています。そのメカニズムの理解は物理学のみならず、地球・惑星内部におけるケイ酸塩マグマの理解や、材料科学における酸化物ガラス材料の特性の理解などの幅広い科学分野において重要な未解明問題となっています。

水における異常特性の構造的起源として二状態仮説が幅広く研究されています。二状態仮説では、水の状態を2種類の局所構造の混合状態と仮定し、水の液体構造に潜む四面体構造の割合の温度・圧力による変化が異常特性に重要な役割を果たしていることが理論研究により提唱されています。さらに、水と同様に、SiO₂ においても二状態構造的記述が可能であることが理論研究により示され、S状態と呼ばれる四面体性の高い構造の割合の変化が SiO₂ 液体の異常特性を制御するパラメーターであることが提案されています。しかし、SiO₂ 液体もしくは SiO₂ ガラスに潜む四面体構造やその高圧下における変化についての実験的な証拠はこれまで見つかっていませんでした。

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 の BL37XU、並びに高エネルギーX線利用のテストベンチとして整備された BL05XU において、高強度の高エネルギーX線を活用することにより、高圧その場環境下において精確に SiO₂ ガラスの構造を測定する手法を開発しました。そして、実験結果を、逆モンテカルロ解析、分子動力学シミュレーションと組み合わせることで、高圧下における SiO₂ ガラスの構造情報を得ることに成功しました。理論研究により提案されている構造パラメーター z （ある Si 原子から5つ目に近い Si 原子までの距離と4つ目に近い O 原子までの距離の差を表すパラメーター）を用いた解析により、この構造パラメーター z の分布が高圧下において二峰性分布を示すことが確認できました

（図）。実験により得られた構造パラメーター z の二峰性分布は、SiO₂ 液体の理論研究において報告されているものと良い一致を示していました。SiO₂ ガラスにおける構造パラメーター z の分布は、低圧下においては高い z 値のみの一つの分布を示すのに対し、高圧下においては z 値=約 1.7 Å の分布が増加し、二峰性分布を示します。低圧下の SiO₂ ガラスにおける高い z 値の分布は、近接の4つの Si 原子が

四面体構造を成す構造を示しており、5つ目に近い Si 原子は第一層の 4 つの Si 原子とは大きく離れた位置に存在しています (図)。この構造は SiO₂ 液体の理論研究により報告されている S 状態の構造と同じ構造です。一方、高圧下において出現する z 値=約 1.7 Å の分布は、5 つ目の Si 原子が第一層の 4 つの Si 原子と同じ位置まで接近し、四面体性が失われた乱れた構造を表しています。SiO₂ ガラスは 1 気圧から低圧下では四面体性の高い S 状態構造から主に成る一方、高圧下では四面体性が崩れ、S 状態構造の割合が大きく低下することが高圧下における SiO₂ ガラスの異常特性の構造的起源となっていると考えられます。

本研究成果は、英国の科学雑誌「Nature Communications」に 4 月 28 日に掲載され、さらに同雑誌の Editors' Highlights ウェブページにおいて、Inorganic and physical chemistry 分野における Featured articles に選ばれています(<https://www.nature.com/collections/wtpqqpgwd>)。

【論文情報】

掲載誌：Nature Communications

題名：Experimental evidence of tetrahedral symmetry breaking in SiO₂ glass under pressure

(和訳：圧力下における SiO₂ ガラス中の四面体構造の崩壊の実験的証拠)

著者：Yoshio Kono, Koji Ohara, Nozomi M. Kondo, Hiroki Yamada, Satoshi Hiroi, Fumiya Noritake, Kiyofumi Nitta, Oki Sekizawa, Yuji Higo, Yoshinori Tange, Hirokatsu Yumoto, Takahisa Koyama, Hiroshi Yamazaki, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Shunji Goto, Ichiro Inoue, Yujiro Hayashi, Kenji Tamasaku, Taito Osaka, Jumpei Yamada, and Makina Yabashi

DOI：10.1038/s41467-022-30028-w

URL：<https://www.nature.com/articles/s41467-022-30028-w>

【研究サポート】

科研費基盤研究(A) (課題番号：20H00201)

科研費国際共同研究加速基金 (国際共同研究強化(B)) (課題番号：19KK0093)

SACLA/SPring-8 基盤開発プログラム

※大型放射光施設 SPring-8

理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は JASRI が行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。SPring-8 では、放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われています。

【広報関係お問い合わせ先】

(愛媛大学に関すること)

愛媛大学 総務部 広報課

TEL : 089-927-9022

E-mail : koho@stu.ehime-u.ac.jp

(SPRING-8/SACLA に関すること)

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課

TEL : 0791-58-2785

E-mail : kouhou@spring8.or.jp

(山梨大学に関すること)

山梨大学 企画部 広報企画課 広報企画グループ

TEL : 055-220-8005

E-mail : koho@yamanashi.ac.jp

(理化学研究所に関すること)

理化学研究所 広報室 報道担当

E-mail : ex-press@riken.jp