



2014年12月18日  
公益財団法人 高輝度光科学研究センター  
国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学  
独立行政法人 宇宙航空研究開発機構  
学習院大学  
国立大学法人 東京大学  
国立大学法人 山形大学

## ガラスになる液体には秩序が必要！ -2800℃の壊れやすい液体の原子・電子構造の完全解明-

高輝度光科学研究センター（JASRI）、北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）、フィンランドのタンペレ工科大学、宇宙航空研究開発機構（JAXA）、学習院大学、東京大学、山形大学からなる国際共同研究チームは、大型放射光施設 SPring-8<sup>\*1</sup> の高輝度放射光高エネルギーX線と、フィンランド IT 科学センター、ドイツのユーリッヒ総合研究機構、JAIST それぞれのスーパーコンピューターを用いた大規模コンピューターシミュレーションにより、ガラスにならない液体の原子配列と電子状態を調べ、これらが非常に乱れているために「極めて壊れやすい＝ガラスにならない」液体であることを世界で初めて明らかにしました。

ガラスは、通常、原料を高温で融体<sup>\*2</sup>（液体）にした後、急冷して作製しますが、どのような物質でもガラスになるわけではありません。ガラスになる液体とガラスにならない液体では原子配列に違いがあることが以前から指摘されていましたが、その違いは原子・電子レベルで明らかにすることは困難であり、21 世紀に入った現在でも、ガラスの構造科学における大きな謎でした。

国際共同研究チームは、この謎を解明するために、ガラスにならない物質のひとつとして知られている二酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）に注目し、その液体の構造解析を試みました。ところが  $ZrO_2$  の融点は 2715℃ と酸化物中でも特に高いため、融解することすら難しく、一般的な構造解析手法を用いることはできません。今回国際共同研究チームは、SPring-8 の高エネルギーX線回折<sup>\*3</sup>ビームラインに無容器ガス浮遊法<sup>\*4</sup>を組み込んだ実験装置を開発し、2800℃ という超高温での液体構造解析に成功しました。得られた実験データを元にスーパーコンピューターを用いた大規模理論計算を行った結果、 $ZrO_2$  液体の回折パターンにはガラスになる液体に共通する特徴的なピークが現れないことを発見しました。さらに、ジルコニウムと酸素からなる構造ユニットの原子配列が乱れ電子が動きやすい状態にあること、そしてその構造ユニットの寿命が 200 フェムト秒（1 フェムト秒は  $10^{-15}$  秒）程度と非常に短いことを突き止めました。そこから、「ガラスにならない液体」がガラスにならないのは、秩序を失った「極めて壊れやすい液体<sup>\*5</sup>」となっているため、すなわちガラスになる液体には秩序が必要であると結論づけました。

今回の発見は、液体の原子・電子構造とガラスのなりやすさとの関係を結びつけたもので、ガラスの構造科学の大きな謎のひとつを解決するものです。さらに、本研究で得られた乱れた液体構造に関する原子・電子レベルでの理解は、超高屈折率ガラスや新規セラミックスのような革新的材料の開発への道筋を示す重要な知見となります。

今回の研究成果は、JASRI 小原真司主幹研究員らのチームの共同研究によるもので、2014 年 12 月 18 日（日本時間）に英国科学雑誌「Nature Communications」にオンライン掲載されます。

## 1. 研究の背景

物質は高温になると融体（液体）になり、液体を急冷するとガラスになることが知られていますが、どんな物質でも液体を急冷すればガラスになるわけではありません。ガラスになる液体とガラスにならない液体にはその原子配列に違いがあることが以前から指摘されてきました。しかしながら、液体とは本質的に原子配列が乱れているため、その電子状態はおろか原子構造を一意的に決定することが困難であることから、異なる液体を原子・電子レベルで比較できるような情報を実験的に得ることは極めて困難です。21世紀に入った現在でもガラスになる液体とガラスにならない液体の違いは、ガラスの構造科学における大きな謎でした。

## 2. 研究内容と成果

数ある酸化物の中でガラスにならない物質のひとつとして、二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) が知られています。国際共同研究チームはガラスにならない液体の構造の本質に迫るため、 $ZrO_2$  液体の構造解析を試みました。しかしながら、 $ZrO_2$  の融点は  $2715^\circ\text{C}$  と酸化物中でも特に高いため、融解することすら難しく、一般的な手法を用いた実験は不可能でした。また、仮に融解したとしても、 $2000^\circ\text{C}$  を超えるような超高温環境では、液体試料と容器とが化学反応を起こしてしまうなどの不都合が生じるために、精密な実験データの取得ができません。こうした問題を克服する上で、高温の液体を宙空に浮かせて保持する無容器法が有効となります。SPring-8 では、学習院大学が中心となって、放射光高エネルギーX線回折実験専用のガス浮遊炉（図1）の開発を行ってきました。今回この装置を用いて、 $2600^\circ\text{C}$  から  $2800^\circ\text{C}$  の温度範囲における  $ZrO_2$  液体の非常に高い精度の回折データを取得することに成功しました。得られた回折データと、JAXA が中心となって取得した密度データをもとに、フィンランド、ドイツ、日本(JAIST)のスーパーコンピューターを用いて大規模第一原理分子動力学計算<sup>\*6</sup>を行い、その原子配列、電子状態、さらにはその動的性質について調べました。

$ZrO_2$  液体の回折データを、ガラスになる液体の代表例であるシリカ ( $SiO_2$ ) 液体の  $2100^\circ\text{C}$  のデータと併せて図2に示します。 $SiO_2$  液体には矢印で示される特徴的なピークがありますが、これは、液体の構造にまったく秩序がないわけではなくある周期性が存在することを示唆しています。一方、 $ZrO_2$  液体にはそのような特徴的なピークは存在せず、 $ZrO_2$  液体の原子配列はかなり乱れていることがわかりました。

図3の左側に、実験と計算から得られた3次元構造を、右側にその模式図を示します。まず、ガラスになりやすい  $SiO_2$  液体と  $SiO_2$  液体にもっとも密度が近い結晶相の構造の違いを比較します。結晶相（図3a）には、構造ユニットとして  $SiO_4$  正四面体のみが存在しています。そしてそれらが規則正しく酸素（O）を頂点共有することにより長周期構造を作っており、それを反映して強い回折ピークが現れます。また、この構造の特徴として、 $SiO_4$  正四面体6つで構成される6員環のみが形成されていることが分かります。一方、 $SiO_2$  液体にもOを介して頂点共有した  $SiO_4$  正四面体が存在しますが、6員環以外にも4,5,7員環が多く形成されているため、 $SiO_2$  結晶ほどの秩序

はありません。ただしこのような乱れた構造の中でも、図 3b に水色の破線で示すような緩やかな周期性が現れます\*<sup>7</sup>。図 2 の回折データの特徴的なピークは、この周期構造に起因するものであり、ガラスになりやすい液体に共通して見られます。

これとは対照的に、ガラスにならない  $ZrO_2$  液体中には、主要な構造ユニットが  $ZrO_5$ ,  $ZrO_6$ ,  $ZrO_7$  多面体など何種類もあり、かつそれらが歪んでいます。図 3c 左から分かるように、これらは頂点のみならず稜でも共有した隙間のない構造をとっています。そこには  $SiO_2$  液体のような周期的な構造がなく（図 3c 右）、その結果として図 2 において秩序構造を表す特徴的な回折ピークが現れなかったことがわかりました。こうして、 $ZrO_2$  液体が「より乱れた構造」であるということ、構造ユニットやその構造ユニット同士の繋がり方に多様性があるためであるとして、原子レベルで明らかにすることができました。また、スーパーコンピューターを用いた大規模第一原理分子動力学シミュレーションから、歪んだ  $ZrO_5$ ,  $ZrO_6$ ,  $ZrO_7$  構造ユニットは、電子が構造ユニット内に拘束されず動きやすい状態にあり、かつ、構造ユニットの寿命が僅か 200 フェムト秒程度であることがわかりました。さらに、 $ZrO_2$  液体の粘性を計算したところ、ガラスになりやすい  $SiO_2$  液体の 1 億分の 1 と見積もられました。以上のことから、ガラスにならない  $ZrO_2$  液体は、「秩序を失った極めて壊れやすい＝ガラスにならない」液体である、裏を返せばガラスになる液体には秩序が必要であると結論付けられました。

### 3. 今後の展開

これまで、 $ZrO_2$  のような超高融点液体の熱物性や原子配列・電子状態を知ることは困難でしたが、SPring-8 の高エネルギー放射光 X 線と最新の無容器浮遊技術、そして大規模第一原理分子動力学シミュレーションを組み合わせることで、世界で初めて可能となりました。今回の研究成果は、浮遊技術を駆使した放射光、熱物性測定と大規模計算を融合することにより達成できたことであり、液体構造とガラスの形成理論を結びつける重要な知見を導き出すことができました。現在 SPring-8 では浮遊技術を用いた液体の放射光実験を推進しています。また JAXA では地上では取得困難な高温酸化物融体の熱物性測定を国際宇宙ステーション ISS において行う予定です。今後、両者の融合により新奇機能性ガラス・セラミックス創製等、基礎から応用まで幅広い発展が期待されます。

### 4. 掲載論文

題名 : Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid

日本語訳 : 極めて壊れやすい液体の原子・電子構造

著者 : S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara,

J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe, T. Usuki

ジャーナル名 : Nature Communications 発行日 : 2014 年 12 月 18 日 (日本時間)

5. 参考資料

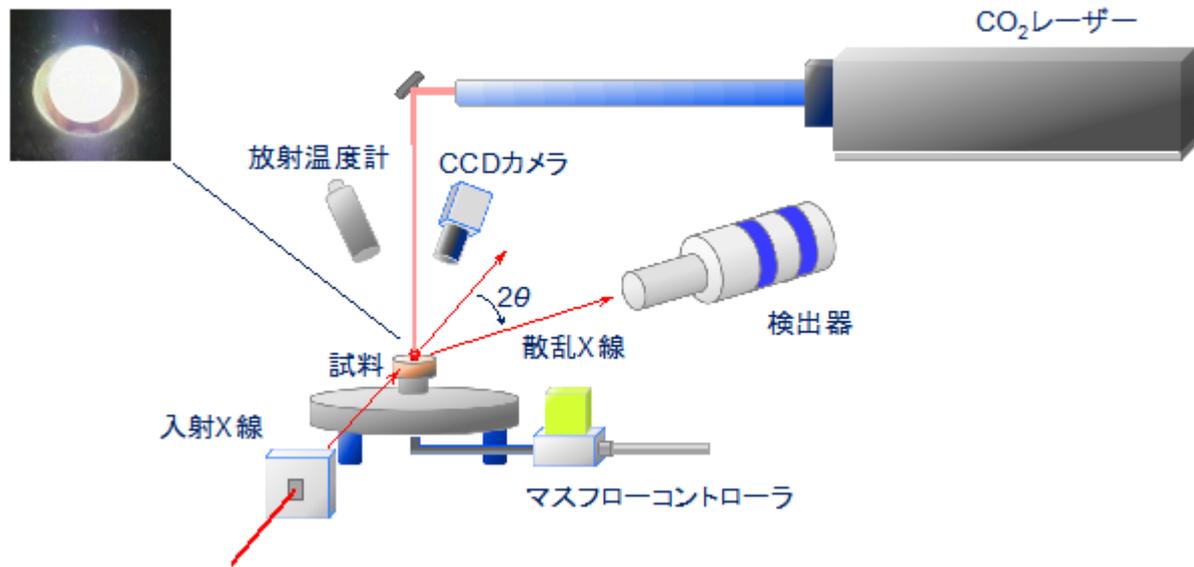


図1：SPring-8に整備された無容器ガス浮遊装置の模式図

二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) ガスレーザーで加熱融解された試料は円錐ノズルから吹き出るガスにより浮遊され、そこに高エネルギー放射光 X 線を当て、回折実験を行う。写真は浮遊している高温酸化物融体。

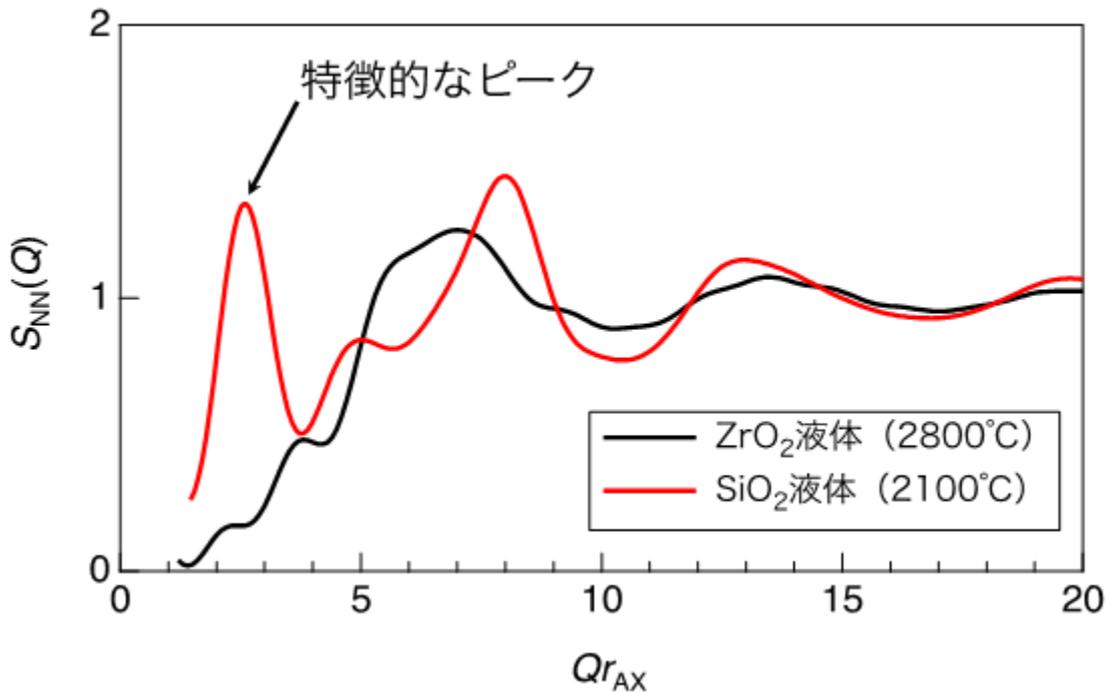
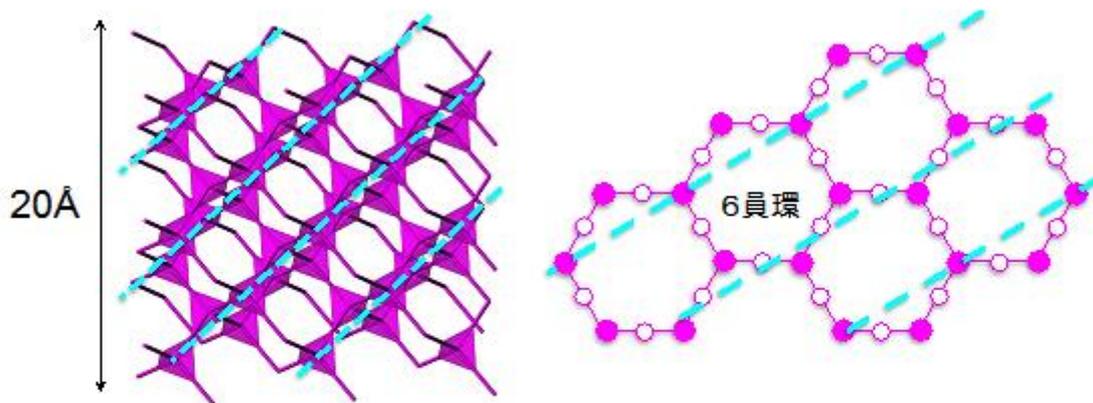
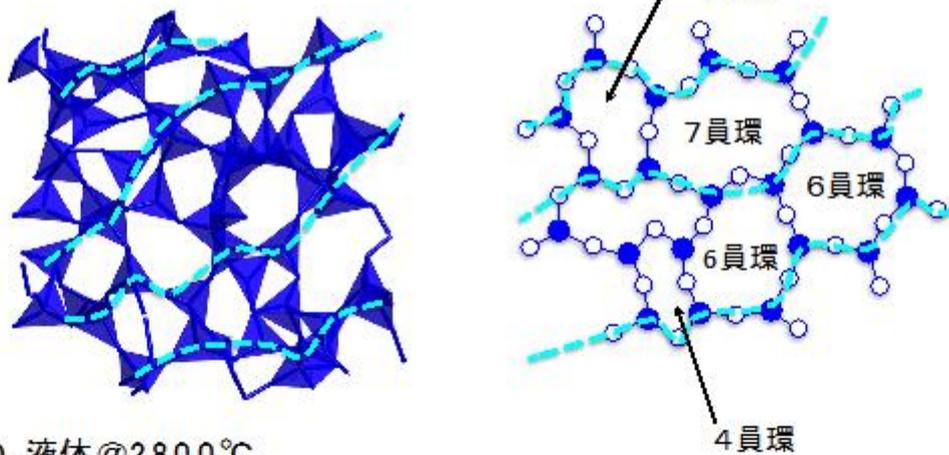


図2：SPring-8で行った2800°Cにおける放射光高エネルギーX線回折実験と大規模第一原理分子動力学計算から導かれた $\text{ZrO}_2$ 液体とシリカ( $\text{SiO}_2$ )液体の回折データ

(a)  $\text{SiO}_2$  結晶@室温



(b)  $\text{SiO}_2$  液体@2100°C



(c)  $\text{ZrO}_2$  液体@2800°C

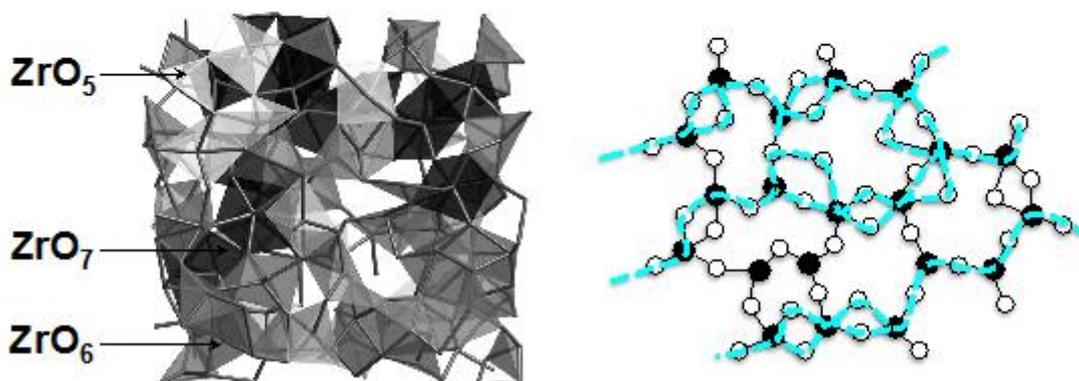


図 3:  $\text{SiO}_2$  結晶と大規模第一原理計算から得られた  $\text{ZrO}_2$  液体と  $\text{SiO}_2$  液体の構造と模式図。図中、1Å(オングストローム)は0.1ナノメートル。

## 6. 用語解説

### \* 1. 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転管理と利用者支援等は高輝度光科学研究センター(JASRI)が行っている。SPring-8の名前は**Super Photon ring-8 GeV** (ギガ電子ボルト) に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のこと。SPring-8では、この放射光を用いて、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る。

### \* 2. 融体

融体は液体と同義語であるが、特に融点の高い金属や酸化物の液体を融体と呼ぶことが多い。

### \* 3. 高エネルギーX線回折

物質中の原子がある規則に従って配列した場合、電磁波であるX線を入射すると、それぞれの原子からの散乱波が互いに干渉しあい、特定の方向にだけ強い回折波(回折X線)が進行する。この現象をX線回折と呼び、本手法を用いることにより物質内の原子の配列を調べることができる。SPring-8では物質に対する透過力の強い高エネルギーX線を発生することができることから、とくに高エネルギーX線回折と呼ぶ。

### \* 4. 無容器ガス浮遊法 (図1参照)

円錐形のノズルから試料に対して下から鉛直方向に不活性ガス(アルゴンや窒素)を吹き付け、容器を用いずに材料を浮遊させ保持し、2000℃以上の高温を容易に達成できるレーザーを照射することで、試料を融体(液体)にする方法。この方法を用いることで、容器の成分が不純物として融体に溶解することを防ぐことができだけでなく、融体と容器(結晶)の界面が存在しないことから融点以下でも液体状態(過冷却液体)を保つことができる。界面が存在しないことは液体が結晶になることを防げることとなり、ガラスになりにくい物質をガラス化することもできる。

### \* 5. 壊れやすい液体

「壊れやすい液体(fragile liquid)」とはガラスになりにくい液体のことを差す言葉であり、その反意語は、「強い液体(strong liquid)」である。Austen Angellが1995年にScience誌に発表した。彼は、液体の粘性の温度依存性を調べ、液体の温度を下げ固化するさいに、粘性が急激に変化するものをfragile liquid、穏やかに変化する、すなわちもともと液体の粘性が高いものをstrong liquidと定義した。以降この概念は液体のガラス化を考える際の指標として広く使われている。

## \* 6. 第一原理分子動力学計算

Roberto Car と Michele Parrinello により 1985 年に考案された計算法で、大幅な計算の高速化に成功し、この方法を Car-Parrinello(カー・パリネロ)法あるいは第一原理分子動力学法と呼ぶ。近年では、計算機の高速化により、大規模な系に適応できつつある。

## \* 7. 緩やかな周期性

このことは、SiO<sub>2</sub>液体には結晶に比べてリング分布に多様性があると解釈することができます。SiO<sub>2</sub>結晶にないリングを有することが SiO<sub>2</sub>ガラス(液体)の特徴であることを研究グループは、2011年に「米国科学アカデミー紀要」で報告しています。  
([http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2011/110823](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2011/110823))

### 《問い合わせ先》

小原 真司 (コハラ シンジ)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 主幹研究員  
国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学  
マテリアルサイエンス研究科 客員教授

岡田 純平 (オカダ ジュンペイ)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 助教

水野 章敏 (ミズノ アキトシ)

学習院大学理学部物理学科 助教

増野 敦信 (マスノ アツノブ)

国立大学法人東京大学 生産技術研究所 助教

臼杵 毅 (ウスキ タケシ)

国立大学法人山形大学 理学部物質生命化学科 教授

### <SPring-8 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 普及啓発課

### <JAIST に関すること>

国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 学長室広報係

### <JAXA に関すること>

独立行政法人宇宙航空研究開発機構

宇宙科学研究所 広報普及係

<学習院大学に関すること>

学校法人学習院 総合企画部広報課

<東京大学に関すること>

国立大学法人東京大学生産技術研究所 総務・広報チーム

<山形大学に関すること>

国立大学法人山形大学 総務部広報室