

インバートガラスの永久高密度化に伴う構造変化 — 分子動力学法による特異な高密度化現象の解明 —

田中正人* 玉井良則**

Structural Change in Process of Permanent Densification of an Invert Glass — A Molecular Dynamics Simulation —

Masato TANAKA* and Yoshinori TAMAI**

(Received February 3, 2009)

A molecular dynamics simulation was carried out in order to investigate a peculiar permanent densification phenomenon for $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO-SrO}$ glasses of an invert composition, i.e., the fraction of SiO_2 lower than 50 mol %. The phenomenon was previously observed by an experiment by high pressure treatment: the densities of permanently densified glasses exhibit a maximum value at 3 GPa (Kawamoto *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **284**, 128 (2001)). In our simulation, the density profile was qualitatively reproduced: the density after decompression exhibits a maximum at treatment pressure 12 GPa. After decompression, the five- and six-coordinated Si species, which promote a network at high pressure, remain mostly at treatment pressure of 12GPa, where the density exhibits a maximum.

Key words : Molecular Dynamics Simulation, Invert Glass, Permanent Densification, Cluster, Network Connectivity

1. 緒言

ガラス構造に関する理論は種々提案されている。例えば連続不規則三次元網目構造説^[1]が提唱され、この説を立証したとする実験的研究^[2]が報告されている。また、分子動力学 (MD) 法を用いたガラス構造研究^[3]が、その後のシミュレーション手法による研究分野をきりひらいた。Bridgman ら^[4]は、室温で高圧処理された SiO_2 , B_2O_3 , シリケートガラスが、圧力解放後も高密度を保持する現象 (永久高密度化現象) を発見した。その後、圧力を印加することによる密度変化の研究^[5], アモルファスシリカ ($\alpha\text{-SiO}_2$) が非可逆的に高密度化されることを明らかにした研究^[6]がなされた。

さてガラスには用途によって、網目を形成する酸化物

(網目形成酸化物, Networkformer, NWF) と、網目を切断するとされる酸化物 (網目修飾酸化物, Network modifier, NWM) が成分として含まれる。Trap ら^[7]は、NWM の組成量が、NWF の組成量よりも多いガラスをインバートガラスとなす、従来のガラスとは異なり、安定化は NWF によるよりも、むしろ NWM によってもたらされるとした。 SiO_2 系ガラスは SiO_4 四面体が架橋酸素 (Bridging Oxygen, BO) によって他の SiO_4 と結合し、次々と網目を形成する。一つの SiO_4 四面体当りの BO の平均数を表す $Y (= 6 - 200/p, p$ は SiO_2 の mol %) は、ネットワークに関するパラメータとなり、 $Y < 2$ の場合インバート組成となる。Kawamoto ら^[8]は、インバートシリケートガラスについて、ガラス転移温度の 3/4 の温度で、圧力解放後における密度の処理圧力 (印加されていた圧力) 依存性を調べるなかで、ある処理圧力での試料の密度が極大になる特異な永久高密度化現象を発見した。Sakida ら^[9]は、上記インバートシリケートガラスについて実験的研究を行って NWM のカチオンが果す役割を論じた。

本研究では、 $45\text{SiO}_2\text{-}22\text{K}_2\text{O}\text{-}22\text{CaO}\text{-}11\text{SrO}$ ($Y = 1.5$) ガラスを対象にして分子動力学シミュレーションを行

*大学院工学研究科物質工学専攻

**大学院工学研究科物理工学専攻

*Materials Engineering Course, Graduate School of Engineering

**Applied Physics Course, Graduate School of Engineering

い, Si と O により形成される基礎構造単位 SiO_n に注目して, 圧力下および圧力解放後について, ケイ素の酸素配位数, 酸素のケイ素配位数, BO の割合, 非架橋酸素 (Nonbridging Oxygen, NBO) の割合, SiO_n 内の O-O 間距離, Si-O 結合距離, 隣接する二つの基礎構造単位間の Si-O-Si 結合角, SiO_n ($n = 4, 5, 6$) 相互の結合形態, SiO_n 内の O-Si-O 角度, SiO_4 四面体の体積, クラスターのサイズ分布等の圧力依存性を求め, それらから高密度化機構を考え, 特異な永久高密度化現象の解明を試みた。

2. シミュレーション

河村によって開発された MXDORTO^[10]を用いシミュレーションを行い, 解析は自作のプログラムを用いて行った. イオン間の相互作用には次式に示すように, 近接反発相互作用 (Born-Mayer-Huggins 二体ポテンシャル), 静電相互作用, 分散力ポテンシャルを用いた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + \frac{z_i z_j}{r_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

ここで, r_{ij} はイオン i, j 間の距離, a_i, b_i は, それぞれイオン i のサイズ, 硬さを規定するパラメータ, z_i はイオン i の電荷, c_i は分散力パラメータである. 立方体の基本セルに表 1 に示す数のイオンを入れ, 周期境界条件下で MD シミュレーションを実行した. 温度制御は能勢の方法^[11], 圧力制御は Andersen^[12]の方法を用いた. 運動方程式は差分法の一つである Verlet 法^[13]を用い, 時間間隔 1 fs で数値積分をした。

各圧力における平衡構造は以下のようにして得た. 図 1 に示すように, まず高温 (6000 K) において圧力 (0.0001~50 GPa の 10 点) を段階的に上げ, それぞれの圧力で平衡状態を得た. 次に図 1 に示す過程をとった. 各圧力に印加した状態でそれぞれ温度を段階的に 400 K まで下げた. そのなかで温度がガラス転移温度 T_g より少し低い 1400 K から 400 K までの 6 点の試料について, 圧力下で 1 ns のシミュレーション (Anneal) を行った。

表 1: 粒子数およびポテンシャルパラメーター

ion	N	z (e)	a (Å)	b (Å)	c^a
O	556	-2.0	1.629	0.085	20.0
Si	186	4.0	1.012	0.080	0.0
Sr	37	2.0	1.632	0.080	15.0
Ca	74	2.0	1.440	0.080	10.0
K	148	1.0	1.595	0.080	15.0

^{a)} in unit of $(\text{kcal/mol})^{1/2} \text{Å}^3$

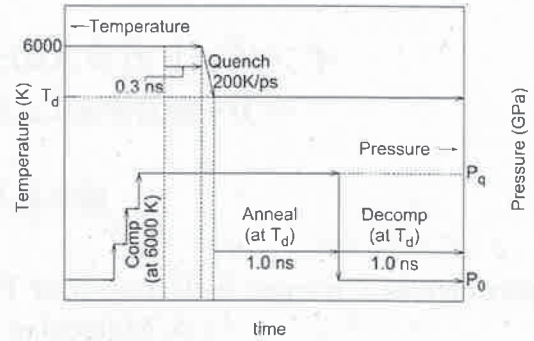


図 1: シミュレーション過程

それが終了後, それぞれの圧力を一気に大気圧 (0.0001 GPa) に下げた状態で 1 ns のシミュレーション (Decomp) を行った. 500 ステップ毎に各粒子の座標をファイルとして出力し, 各 1800 組の座標から, 構造諸量の平均値を求め, それら諸量の関連について考察し解析を行った. そのなかで対象とする現象が最も明確に現れる 1400 K における解析結果を報告する. なお, 比較のために SiO_2 ガラスについても 999 個の系で, 同じ条件でシミュレーションを行った。

3. 結果および考察

3.1 密度の圧力依存性

対象のガラスと, 比較のため SiO_2 ガラスの両方について密度の圧力依存性を調べた. 20 GPa に加圧した場合, 大気圧における値から共に約 20 % 密度が増加したことが図 2 からわかる. しかし曲線の形状はかなり異なっている. 対象のガラスでは加圧を始めると密度があるところまでは速やかに増加する. 曲線は上に凸の形状である. なお, B_2O_3 ガラス^[4], 加圧処理された $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス^[5] の密度の処理圧力依存性の曲線も上に凸である. 対象のガラスは, NWM を多く含んでいるので, 常圧では小さなクラスターや遊離イオンがあり加圧されると容易に空隙を埋めると考えられる. さらに圧力を高めると次第に密度は飽和してくる. これは, 空隙が少なくなるとともに大きなクラスターが形成され圧縮されにくくなるからと考えられる。

圧力解放後, 二つのガラスは異なる緩和をした. SiO_2 ガラスは, 処理圧力 12 GPa 以下では直線的であたかも構造が相似的な変化をしているかのようである. それに対し対象のガラスは, 曲線は上に凸の形状で処理圧力 12 GPa で密度が極大になっている. 即ち, 処理圧力が 12 GPa より高い試料の構造が, 12 GPa のそれよりも不安定で, 圧力解放による緩和がより速いと考えられる。

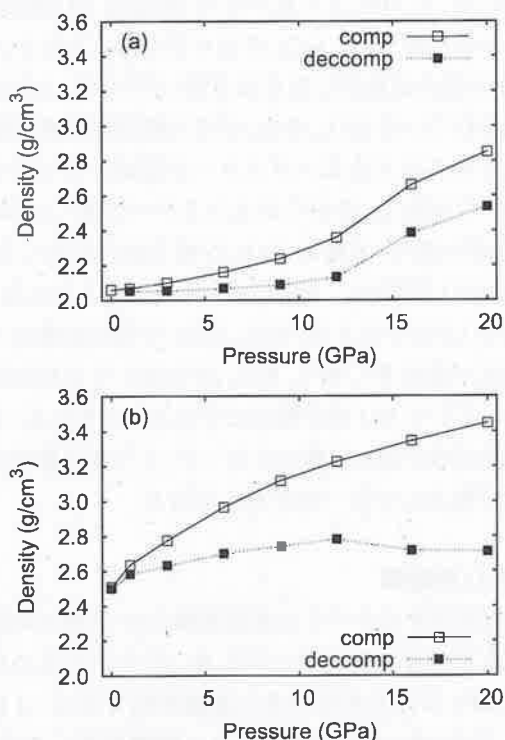


図2: 密度の処理圧力依存性。□は圧力下、■は圧力解放後。(a) SiO₂, (b) 45SiO₂·22K₂O·22CaO·11SrO

3.2 ケイ素の酸素配位数

SiO₂系ガラスとアルカリシリケートガラスは、SiとOが結合して基礎構造単位としてのSiO_n多面体が形成される。 n はSiのO配位数でありその平均値を N_c と表す。隣接する多面体が相互にOを共有して徐々に結合し三次元網目構造を形成する。この様に N_c が網目形成度に密接に関係する。図3は N_c の処理圧力依存性を示す。ここで、SiO_n($n=2\sim6$)は n 個のOと結合するSiを示す。最も多いのは4配位で、0 GPaで75%であったのが圧力と共に漸減し、20 GPaで61%になる。一方、5配位は漸増し、20 GPaでは12%になる。6配位は9 GPaから現れ20 GPaでは2%になる。

図4は平均配位数 N_c の圧力依存性、および圧力解放後における処理圧力依存性を表す。本研究と組成は異なるが、アルカリシリケートガラスの N_c を求めた実験的研究^[14]がされて、 N_c を3.9と算出している。

さて図4の圧力下での N_c の変化を詳細に見る。圧力を3 GPaへ高めるにつれ減少し、それをこえて20 GPaに高めるにしたがって増加している。この変化を図3を参照しながら以下のように解釈する。圧力を3 GPaへ高めるにつれ配位数が4のケイ素が減少し、配位数が2のケイ素が増加している。これは、大気圧におけるガラス中の近接する二つのクラスターが圧力の高まりに伴って再配置するときに、剪断力が働いて^[45]互いを切断し

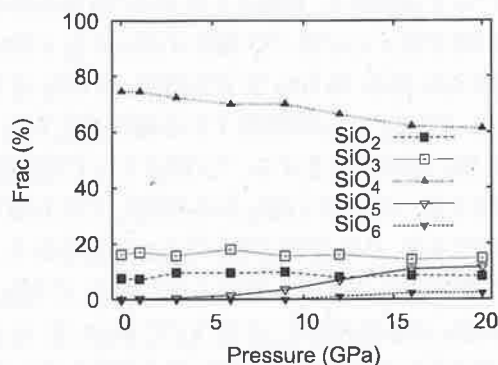


図3: ケイ素の酸素配位数による分類 (圧力下)

て一部のSiO₄四面体が壊れ酸素が離脱するという現象がおきていると考えられる。さらに圧力を高めると、ケイ素と酸素間の結合が促され、酸素と5,6個結合するケイ素が出現し、20 GPaでは合わせて14%に増加する。以上のように図4の変化をSiO₅, SiO₆の存在を前提に解釈したが、それらの存在に関して実験的研究^{[15]~[21], [30]}およびシミュレーションによる研究^{[22]~[28]}が行われている。

本研究においては圧力解放後、処理圧力12 GPa (圧力解放後の密度が極大になる)において N_c が極大になっている(図4)。これは高圧力をかけた時に出現するSiO₅, SiO₆が処理圧力16 GPa, 20 GPaにおけるよりも多く残る為である(処理圧力が12 GPa, 16 GPa, 20 GPaのときにおけるSiO₅の個数の圧力下との比はそれぞれ、30%, 15%, 7%。SiO₆の場合、40%, 0%, 0%)。

3.3 酸素のケイ素配位数

SiとOによる多面体はOを共有して次々結合して網目を形成する。このように一個のOが結合するSiの個数は、網目形成促進度と関連がある。 n 個のSiと結合す

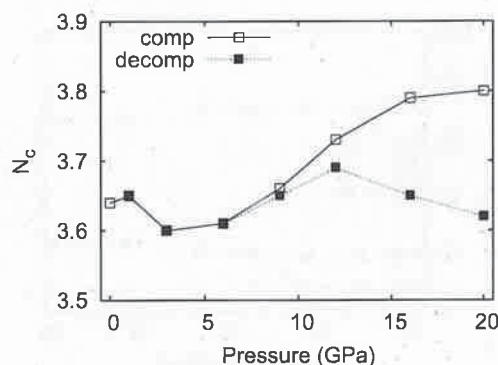


図4: 配位数 N_c の処理圧力依存性。□は圧力下、■は圧力解放後

る O を ${}^n\text{O}$ と表現する. 対象とした系の ${}^n\text{O}$ 種の分率の圧力依存性を図 5 に示す. ${}^1\text{O}$ 種は 0 GPa から 6 GPa まで微増, 9 GPa から 16 GPa までは微減, 20 GPa までは微増する. その間 70 % の間を 5 % の幅で変化する. ${}^2\text{O}$ 種は ${}^1\text{O}$ 種と逆の変化をする. ${}^0\text{O}$ 種は 8 % の間で僅かな変化をする. ${}^3\text{O}$ 種は 9 GPa から出現して圧力増大につれ増加するが, その分率は僅かで 0.2 % 弱である. ${}^2\text{O}$ 種の圧力解放後における O 種に占める率は, 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のそれぞれで, 92 %, 82 %, 80 % で, 12 GPa において高压における状態を最も多く保持している.

Wolf ら^[29]は, 実験的研究を通して ${}^3\text{O}$ 種の存在を提唱している. 即ち, 圧力下におけるアルカリシリケートガラスのラマンスペクトルを解析し, ${}^3\text{O}$ 種が現れるとした. また, ${}^3\text{O}$ 種が果す機能について研究^[20]がなされた. SiO_2 ガラスの加圧過程で, 架橋 ${}^3\text{O}$ 種が網目形成を促進する働きをし, 高密度化に重要な働きをするとし, さらに酸素を 5 個, 6 個配位するケイ素の形成に繋がっていくとした.

3.4 架橋酸素 (BO) と非架橋酸素 (NBO)

本研究対象のガラスにおいて SiO_4 四面体当りの BO の平均数を表すパラメータ $Y^{[7]}$ の値は 1.5 である. これに対応する本研究値は圧力依存性があり 1.37~1.51 であり, 印加圧力が高くなるにつれ大きくなる. SiO_4 内の O でそれが BO である率の圧力依存性を, 圧力下および圧力解放後について図 6 に示す. 印加圧力を 6 GPa に増加するにつれ, BO の割合が減少している. この理由は前述したように大気圧におけるガラス中のクラスターが圧力の増加に伴う再配置中に, より小さいクラスターに別れる. この為クラスターの末端にある SiO_4 四面体が増加し, その結果 NBO が増加し BO が減少すると考えられる. 一方, 圧力解放後の処理圧力依存性では, 12 GPa において極大になっている. これは次のように

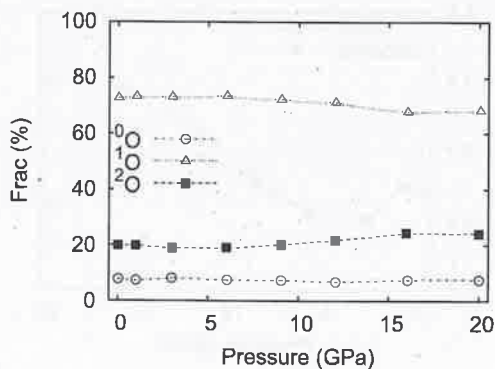


図 5: 結合するケイ素の個数による酸素原子の分類. 上から順に ${}^1\text{O}$, ${}^2\text{O}$, ${}^0\text{O}$

考えられる. 12 GPa より高い圧力 16 GPa, 20 GPa がかかっているとき, SiO_5 , SiO_6 がより多く形成されている. Si と O の結合は高压になるほど弱い^[30]ので, より高压で形成されていた SiO_5 , SiO_6 が圧力解放時に壊れ易く, そのこともあり大きなクラスターが崩壊して小さなクラスターに別れる. それらのクラスターの多くは SiO_5 , SiO_6 が剥れ落ち, 末端に SiO_4 が残る割合が高くなり, その為 NBO が増加し, BO が減少すると考えられる. 処理圧力が 12 GPa のとき, SiO_5 , SiO_6 が他の処理圧力の場合と比べ最も多く残り, SiO_4 が末端にくる割合が少なくなっていて BO 率が極大になると考えられる. 従って網目生成度が謂わば極大になって, より密な構造が多く密度が極大になる一因と考えられる.

3.5 O-O 間距離

網目を形成するすべての多面体種の O-O 間平均距離の処理圧力依存性を図 7 に示した. 圧力下では, 0 GPa から 3 GPa に圧力を高めると距離が短くなる. 3 GPa をこえて 9 GPa まではゆっくりと距離が長くなる. 9 GPa から 16 GPa までは急激に長くなっていく. 16 GPa から 20 GPa まではゆっくりと増加しやがて飽和する. 次のようにこの変化を説明できる. Si と O によって形成される多面体として SiO_4 , SiO_5 , SiO_6 があるが, その各々の内部の O-O 間距離は 2.62~2.63 Å, 2.72~2.74 Å, 2.76~2.81 Å の範囲で圧力とともに短くなる. 3 GPa までは極めて少量の SiO_5 が存在するが, 殆んど SiO_4 である. 5 GPa をこえると SiO_5 の量が徐々に増え, 9 GPa をこえるころから SiO_6 が増加してくる. O-O 間距離が長い SiO_5 , SiO_6 の割合がふえて, O-O 平均距離が長くなっていく.

圧力解放後では, 図 7 から O-O 間距離は, 処理圧力 12 GPa で極大である. こうなる理由を結論から先に述べれば, この処理圧力において前述したように SiO_5 , SiO_6

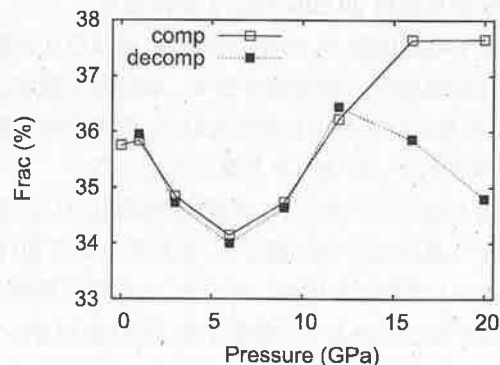


図 6: SiO_4 内の O が BO である割合. □ は圧力下, ■ は圧力解放後

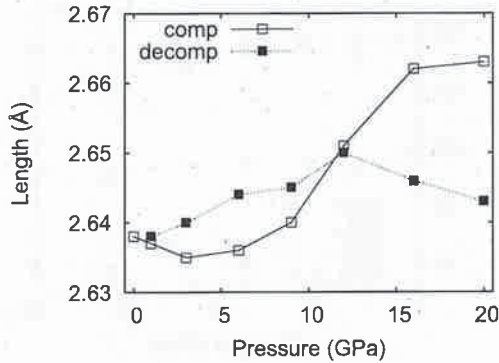


図 7: O-O 間平均距離の処理圧力依存性. □は圧力下, ■は圧力解放後

が最も多く残存するからである. SiO_n ($n=4, 5, 6$) 内の O-O 間距離は, SiO_6 が最も長く以下 SiO_5 , SiO_4 の順に短くなる. SiO_4 は圧力下のときより増加し, その増加率は処理圧力 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa の順に 10 %, 30 %, 20 % である. このように処理圧力 12 GPa の場合, 距離が短い SiO_4 種がより少なく, 距離が長い SiO_5 , SiO_6 種がより多い. その結果, 処理圧力 12 GPa で O-O 間距離が極大になると考えられる.

O-O 間距離について研究がされていて, アルカリシリケートガラスの方がシリカガラスより長い結果^[14], シリカガラスについて 圧力解放後の方が圧力下におけるより長い結果^[31], MD 法によりシリカガラスの圧力下と解放後でそれぞれ 2.682 Å^[25], 2.714 Å^[25] が得られている. また, MD 法と Car Parrinello 法を併用して, アルカリシリケートガラスにおける値として 2.66 Å^[41] が得られている. これに対し本研究では図 7 から, 処理圧力が 12 GPa より大きいときには, むしろ圧力解放後の方が圧力下におけるより短い. この理由として, 本研究対象ガラスでは高圧において, シリカガラスよりも SiO_5 , SiO_6 が多く存在し, O-O 間距離をより長くしているからと考えられる.

3.6 Si-O 結合距離

図 8 の圧力下における変化は, 3 種類の基礎構造単位 SiO_4 , SiO_5 , SiO_6 内の Si-O 結合距離が異なることと, 圧力によって出現個数が異なることによる. まず大気圧から 20 GPa と高くするときの SiO_4 , SiO_5 , SiO_6 内の Si-O 結合距離を順に記述する. 1.616 Å から 1.623 Å, 1.755 Å から 1.747 Å, 1.830 Å から 1.815 Å の範囲で圧力と共に変化する. SiO_4 の変化は複雑で 0 GPa から 3 GPa まで減少し, それ以降増加する. SiO_5 と SiO_6 では単調減少する. SiO_4 , SiO_5 , SiO_6 内の全ての Si-O 結合距離の平均値は, 圧力を高めていくとき 3 GPa までは SiO_4

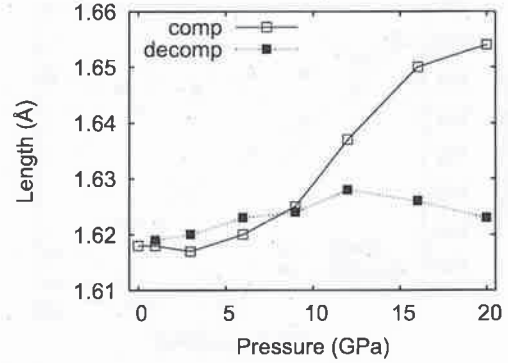


図 8: Si-O 結合距離. □は圧力下, ■は圧力解放後

の変化に支配され僅かに距離が短くなり, 3 GPa をこえるあたりから Si-O 結合距離が長い SiO_5 が多くなっていき, 約 9 GPa で SiO_6 が出現し始め, さらに圧力が高くなるとその量が多くなって, 結合距離がさらに長くなっていく.

一方圧力解放後では特異な永久高密度化が見出された処理圧力 12 GPa で極大になっている. これは, この処理圧力の試料で, SiO_5 が最も多く残るからである.

Si-O 結合距離は基礎構造単位の特性を知る重要な量として多くの研究がなされている. 大気圧において実験では 1.59 Å^[2], 1.613 Å^[14], 1.618 Å^[32], シミュレーションでは, 1.60 Å^[22], 1.609 Å^[24], 1.61 Å^[25], 1.631 Å^[33], 1.648 Å^[34] と報告されている. アルカリシリケートガラスでは Si-O 結合距離はシリカガラスのそれよりも長いと報告されている^[14]. 圧力下でのシリカガラスの Si-O 結合距離は長くなると報告^[30]されている. 本研究でも印加圧力を高くすると Si-O 結合距離が長くなる結果が得られているが, Si-O 結合距離がより長い SiO_5 , SiO_6 が増加する為である. 従って報告されている実験結果は, SiO_5 , SiO_6 による可能性が考えられる.

3.7 Si-O-Si 角

シリカガラスとアルカリシリケートガラスでは, 隣接する基礎構造単位 SiO_n ($n=4, 5, 6$) が O を共有して互いに Si-O を提供し, その大きさが圧力に敏感な Si-O-Si 角をなして結合し, 網目構造が形成される. 図 9 を見る. 圧力下において, 圧力の増大と共に単調減少している. 大気圧から 20 GPa までに角度は SiO_5 , SiO_6 の出現もあり約 11.5° 減少する. その結果, 隣接して結合している二つの多面体 SiO_n ($n=4, 5, 6$) の間の空隙が減少する. 圧力を解放すると緩和が生じる, 処理圧力が 20 GPa における状態の緩和が最も大きく, ついで 16 GPa, 12 GPa となっているが, 12 GPa における緩和の割合が他と比べ低いのは, SiO_5 , SiO_6 が多く残っているためである.

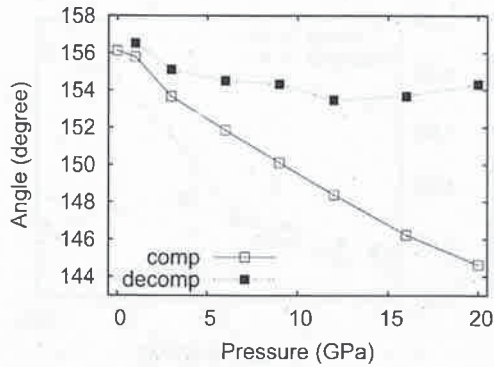


図9: Si-O-Si角の処理圧力依存性. □は圧力下, ■は圧力解放後

大気圧におけるシリカガラスのSi-O-Si角について研究がされている. 実験^{[20], [36]}の結果として平均値144°が得られている. シミュレーションによる結果は使用した手法, 採用したポテンシャルにより平均値に相違がある. 134.8°^[37], 141°^[31], 142.0°^[38], 147.4°^[35], 147.8°^[25], 152°^[39], 159.3°^[34]の結果が得られている. 一方, 本研究では約156°で前述したシリカガラスの値より大きい. 対象ガラスは多くのNWMを含み小さなクラスターが多く, シリカガラスよりも構造が密ではないと考えられる. その為, 二つの基礎構造単位が結合してできるSi-O-Si角が大きくなると考えられる.

3.8 多面体SiO_n間の結合形態

シリカガラス, アルカリシリケートガラスの大気圧及び印加圧力が低い時, 基礎構造単位はSiO₄であるが, 印加圧力を高めるにつれSiO₅が形成され, さらに高圧になるとSiO₆が形成される事を見てきた. 多面体種のSi-O-Si角分布から, それらの互いの結合形態の知見が得られる. まずSiO₅相互では, 頂点共有が主であるが稜共有も約14%存在する. SiO₅とSiO₆とでは頂点共有, 稜共有, 面共有がそれぞれ約28%, 64%, 8%になっている. SiO₆相互では頂点共有, 稜共有がそれぞれ約4%, 96%で殆ど稜共有である. 一方, SiO₄とSiO₅, 及びSiO₄とSiO₆との結合形態はともに殆ど頂点共有である.

表2: O-Si-O角分布のピーク位置と平均値

構造単位	ピーク位置		平均値	
	12 GPa	20 GPa	12 GPa	20 GPa
SiO ₄	108°	106°	109.1°	108.5°
SiO ₅	88°	88°	98.7°	97.2°
SiO ₆	90°	90°	89.9°	89.8°

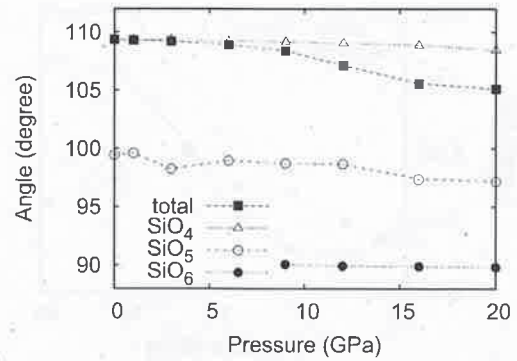


図10: O-Si-O角平均値. 上から順にSiO₄, 全て, SiO₅, SiO₆

3.9 O-Si-O角

基礎構造単位SiO_n ($n=4, 5, 6$)内のO-Si-O角の大きさ, 分布, それらの圧力依存性を求めた. 数値的に補足しながら, 図10からO-Si-O角の圧力依存性を概観する. SiO₄は0 GPaと20 GPaにおいてそれぞれ109.4°, 108.5°. SiO₅は1 GPa (最初に出現する圧力), 20 GPaにおいてそれぞれ99.6°, 97.2°. SiO₆は9 GPa (最初に出現する圧力), 20 GPaにおいてそれぞれ90.0°, 89.8°. 全てにおいて圧力の増大と共にそれぞれ0.9°, 2.4°, 0.2°減少する. 全体の平均値は0 GPa, 20 GPaにおいてそれぞれ109.4°, 105.1°である.

さて, 印加圧力を0 GPaから20 GPaに高める間に, Si-O-Si角は11.5°減少するが, O-Si-O角の減少は前者よりかなり少なく4.3°である. 個別にみると, SiO₄, SiO₅, SiO₆の減少量はそれぞれ0.9°, 2.4°, 0.2°である.

図11はSiO₄, SiO₅, SiO₆のO-Si-O角分布の圧力による変化を示している. 基礎構造単位毎に12 GPa, 20 GPaにおけるピーク位置と平均値を表2に記す. この表から平均値とピーク値の差を20 GPaの場合について求めるとSiO₄では, 2.5°, SiO₅では, 9.2°, SiO₆では, 0.2°となる. SiO₄の分布の裾は大きな値の方に伸びている. SiO₅では平均値とピーク値の差が最も大きく, 分布は大きな値の方に長い裾をひいていて, 他の構造種より圧力により歪みやすく, 多様な形状があると考えられる. SiO₆では平均値とピーク値の差は非常に小さく, より分布は対称に近い. なおSiO₄のO-Si-O角は, 圧力の高まりによって分布範囲が広がる. シリカガラスについて実験的研究^{[2], [14]}とシミュレーションによる研究^{[25], [33]~[35], [38], [42], [43]}がなされている. これらの研究では角度の大きさ, 分布, 圧力による影響等が報告されていて, SiO₄のO-Si-O角については本研究はこれらの研究結果に近い値が得られている.

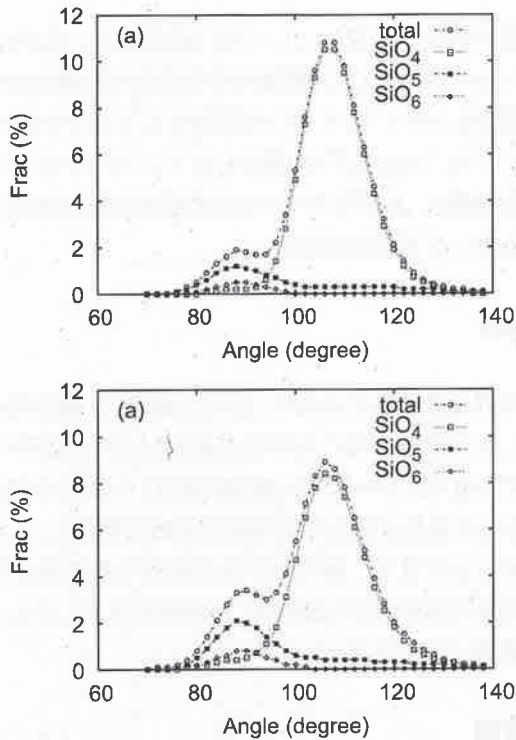


図 11: 加圧下における O-Si-O 角分布. (a) 圧力 12 GPa, (b) 圧力 20 GPa

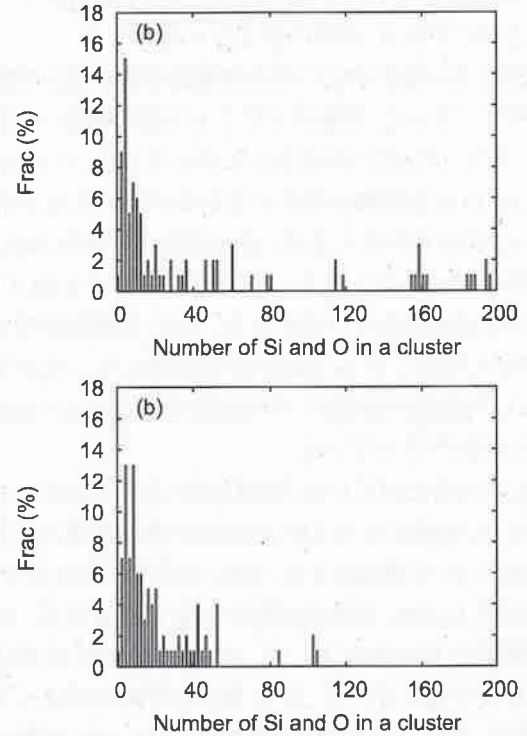


図 12: 圧力解放後のクラスターサイズ分布. (a) 処理圧力 12 GPa, (b) 処理圧力 20 GPa

3.10 クラスター

NWM を成分として含むアルカリシリケートガラスでは, Si-O 結合が随所で切断され^[40]大きさが多種のクラスターが空間に分布し, 本研究のテーマである密度の処理圧力依存性における特異性の一因になっていると考えられる. そこで, クラスターサイズの圧力依存性を調べた. その結果, 圧力下において 20 GPa では 12 GPa の場合より, 大きいクラスターが増加している事がわかった. これは, 印加圧力を大きくするに伴い, 基礎構造単位内の O の内, BO の割合が高い SiO₅, SiO₆ が増加するためと考えられる. なお, 20 GPa における SiO₄, SiO₅, SiO₆ の BO 率はそれぞれ, 37.7 %, 48.3 %, 67.0 % である.

圧力解放後, 図 12 に示すように, 処理圧力が 12 GPa の方が処理圧力 20 GPa の場合より, サイズの大きいクラスターが多数残存している結果が得られた. しかも 12 GPa の場合, 圧力下におけるよりも大きいクラスターが多くなっている. その理由は次のように考えられる. BO 率が圧力解放後高くなる SiO₅, SiO₆ が他の処理圧力の場合より多く残っているためである. 圧力解放前との個数の比は, SiO₅ では 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のそれぞれで, 30 %, 15 %, 7 %, SiO₆ では 12 GPa, 16 GPa, 20 GPa のそれぞれで, 40 %, 0 %, 0 % である. また, 圧力解放後での SiO₄ の個数そのものも, 処理圧力 20 GPa

における個数の 2.2 倍多い. また個数として最も多い SiO₄ の圧力解放後の BO 率が処理圧力 12 GPa において極大になっている事も, BO の個数を極大にするにあずかっている.

3.11 高密度化機構

圧力印加による高密度化機構について, 以下に考察する. 大気圧において, 基礎構造単位の SiO₄ 四面体が頂点の O を共有して繋がる, サイズが異なるクラスターが分布している. 印加圧力を高めるにつれ隣接して結合するときの Si-O-Si 角が小さくなって, 二つの基礎構造単位間の空隙が少なくなる.

高圧における SiO₅, SiO₆ の結合形態による高密度化への寄与について考察する. 印加圧力を高めるにつれ, SiO₅ は 3 GPa あたりから出現し, 20 GPa においては SiO_n ($n = 4, 5, 6$) の総数に占める率は 12 % になる. 一方 SiO₆ は 9 GPa あたりから出現し, 20 GPa においては 2 % になる. SiO₆ の個数は SiO₅ のそれより少ないが, それぞれ一個だけの寄与の割合は SiO₆ の方が大きい. その理由は SiO₆ のそれ自身とのあるいは SiO₅ との結合形態が, 二つの間の空間が小さい稜共有結合, または面結合が殆どである. とはいえ SiO₅ と自身との結合形態の中で, 稜共有結合は 20 % 程度あり結合形態に起因する高密度化に寄与している. また, SiO₅, SiO₆ は

SiO₄ 多面体がそれぞれ隙間なく 2 個, 4 個接合しているのと同じであり, 密度の高まりに寄与する。

印加圧力の高まりにつれ基礎構造単位が歪み空隙に入りやすくなって, 空隙が小さくより密な構造へと変化する。また, 印加圧力の高まりに伴って SiO₄ の O-O 間距離, Si-O 結合距離が僅かではあるが減少すると共に, O-Si-O 角分布が広くなり, 正四面体から歪み SiO₄ の体積が 0 GPa での 2.15 Å³ から 20 GPa での 2.08 Å³ へと減少し高密度化の一因となる。なお, 実験的研究では 15 GPa に加圧した α-quartz が非晶質になったときでは SiO₄ 四面体の体積が, その前後で一定 (~2.14±0.02 Å³) と報告^[44]されている。

次に圧力をかけていた各試料の圧力を大気圧にもどしたとき, 処理圧力 12 GPa の試料の密度が極大になった理由について推論をする。SiO₆ は圧力解放により, 処理圧力が 12 GPa 以外の試料から殆ど消滅する。SiO₅ は処理圧力 12 GPa において 16 GPa, 20 GPa におけるよりも多く残っていて, かつ BO 率が極大になっている。また, SiO₄ の BO 率が処理圧力 12 GPa で極大である。これは次のように考えられる。SiO₆ 内の Si-O 結合は圧力が高いほど弱い^[17]とされている。圧力解放によって処理圧力がより高い 16 GPa, 20 GPa の試料から SiO₆ は殆ど消滅する。それらを多く含んでいた 16 GPa, 20 GPa の試料内のクラスターの多くが, 圧力を一気に大気圧に解放したとき壊れてクラスター分布が変化する。その時, SiO₄ と他の基礎構造単位との結合が破壊され, NBO が多く発生する。これらの影響が最も少ないのが 12 GPa における試料と考えられる。このようにして, SiO₄ の BO 率が処理圧力 12 GPa で極大になる。また, SiO₅ の BO 率が圧力解放によって, 圧力下におけるより高く, しかも極大である。これらの結果, 処理圧力 12 GPa の試料の BO 率が極大であり, むしろ圧力下時より大きいクラスターをより多く含んでいる。また, 処理圧力 12 GPa の試料で SiO₄ の体積が極小であることや, Si-O-Si 角が極小になっているため結合する基礎構造単位間の空隙が極小になる。これらの結果として, 密度が極大になると考えられる。

4. 結語

特異な高密度化現象を MD 法によって, 定性的に再現できた。この現象は基本的には, 基礎構造単位が作る空間構造の疎密によって生じていると考えられる。SiO_n (n = 4, 5, 6) のなかで SiO₄ の量が多いので, これと基礎構造単位 (それ自身も含める) との結合形態がおおきな要因であるが, SiO₅, SiO₆ の存在が圧力解放後で, 網目構造のあり方に非常に重要な役割を果たしていると考えら

れる。

構造の時系列変化については, 推論を行ってきた。そこで今後の課題として, 構造の時系列変化の観察の可能性を検討したい。もう一つの課題として以下の事を計画している。Trap ら^[7]が提唱したインバートガラスの安定化機構と, 本研究テーマである特異な高密度化との関連について解明を試みる。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり, 様々な御助言, 御指導を頂きました河本洋二神戸大学名誉教授に深く感謝申し上げます。MD 法プログラム MXDORTO の使用を快諾して下さいた東京工業大学大学院河村雄行教授に, 心から感謝申し上げます。福井大学大学院葛生伸教授をはじめ研究室の皆様方から御助言, 激励を頂きましたことに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] W. H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- [2] R. L. Mozzi and B. E. Warren: J. Appl. Cryst., 2, 164 (1969).
- [3] L. V. Woodcock, C. A. Angell, and, P. Cheeseman: J. Chem. Phys., 65, 1565 (1976).
- [4] P. W. Bridgman and I. Simon: J. Appl. Phys., 24, 405 (1953).
- [5] D. R. Uhlmann: J. Non-Cryst. Solids, 13, 89 (1973).
- [6] A. Polian and M. Grimsditch: Phys. Rev., B 41, 6086 (1990).
- [7] H. J. L. Trap and J. M. Stevels: Glastechn. Ber., 32K. VI., 31 (1959).
- [8] Y. Kawamoto, K. Miyauchi, M. Shojiya, S. Sakida, and N. Kitamura: J. Non-Cryst. Solids, 284, 128 (2001).
- [9] S. Sakida, K. Miyauchi, Y. Kawamoto, and N. Kitamura: J. Non-Cryst. Solids, 271, 64 (2000).
- [10] 河村雄行: パソコン分子シミュレーション—分子動力学実験入門—, 海文堂 (1990).
- [11] S. Nosé: J. Chem. Phys., 81, 511 (1984).
- [12] H. C. Andersen: J. Chem. Phys., 72, 2384 (1980).

- [13] L. Verlet: *Phys. Rev.*, 59, 98 (1967).
- [14] M. Misawa, D. L. Price, and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 85 (1980).
- [15] J. F. Stebbins: *Nature*, 351, 638 (1991).
- [16] R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, and T. F. Fliervoet: *Nature*, 384, 441 (1996).
- [17] Q. Williams and R. Jeanloz: *Science*, 239, 902 (1988).
- [18] R. Jeanloz: *Nature*, 332, 207 (1988).
- [19] R. J. Angel: *Am. Mineral.*, 82, 836 (1997).
- [20] C. H. Polsky, K. H. Smith, and G. H. Wolf: *J. Non-Cryst. Solids*, 248, 159 (1999).
- [21] X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, and B. Poe: *Am. Mineral.*, 76, 8 (1991).
- [22] W. Jin, R. Kalia, P. Vashishta, and J. P. Rino: *Phys. Rev.*, B 50, 118 (1994).
- [23] S. N. Luo, L. Zheng, and O. Tschauner: *Solid State Commun.*, 136, 71 (2005).
- [24] J. S. Tse, D. D. Klug, and Y. L. Page: *Phys. Rev.*, B46, 5933 (1992).
- [25] R. G. D. Valle and E. Venuti: *Phys. Rev.*, B 54, 3809 (1996).
- [26] Y. Liang, C. R. Miranda, and S. Scandolo: *Phys. Rev.*, B 75, 024205 (2007).
- [27] J. Badro, D. M. Teter, R. T. Downs, P. Gillet, R. J. Hemley, and J.L.Barrat: *Phys. Rev.*, B 56, 5797 (1997).
- [28] M. C. Warren, S. A. T. Redfern, and R. Angel: *Phys. Rev.*, B 59, 9149 (1999).
- [29] G. H. Wolf, D. J. Durben, and P. F. McMillan: *J. Chem. Phys.*, 93, 2280 (1990).
- [30] C. Meade and R. Jeanloz: *Science*, 241, 1072 (1988).
- [31] S. Susman, K. j. Volin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, and R. C. Liebermann: *Phys. Rev.*, B 43, 1194 (1991).
- [32] R. A. B. Devine and J. Arndt: *Phys.*, B 35, 9376 (1987).
- [33] R. M. V. Ginhoven, H. Jonsson, and L. R. Corrales: *Phys. Rev.*, B 71, 024208 (2005).
- [34] J. D. Kubicki and A. C. Lasaga: *Am. Mineral.*, 73, 941 (1988).
- [35] R. A. Murray and W. Y. Ching: *Phys. Rev.*, B 39, 1320 (1989).
- [36] T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian, and J. F. Stebbins: *Phys. Rev.*, B 70, 064202-1 (2004).
- [37] L. Stixrude and M. S. T. Bukowinski: *Phys. Rev.*, B 44, 2523 (1991).
- [38] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, and I. Ebbsjo: *Phys. Rev.*, B 41, 12197 (1990).
- [39] X. Yuan and A. N. Cormack: *J. Non-Cryst. Solids*, 319, 31 (2003).
- [40] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J. M. Delaye, and G. Calas: *J. Non-Cryst. Solids*, 332, 255 (2003).
- [41] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, and R. Jullien: *J. Non-Cryst. Solids*, 307-310, 946 (2002).
- [42] A. Tilocca, N. H. Leeuw, and A. Cormack: *Phys. Rev.*, B 73, 104209 (2006).
- [43] T. Taniguchi and S. Ito: *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, 53, 1 (2003).
- [44] B. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao: *Solid State Commun.*, 72, 507 (1989).
- [45] J. D. Mackenzie: *Am. Cer. Soc.*, 46, 461 (1963).

