

## ガラスの先端研究：新しい手段・手法の活用

京都大学名誉教授

作花 済夫

### Advanced research on glass : use of new methods and means

Sumio Sakka

Professor Emeritus, Kyoto University

#### 1. はじめに

「私の最初の研究」(NEW GLASS Vol 27, No. 4, 2012) では京大助手として単独で研究した経験を述べ、次いで「ガラス研究のレポーターを広げる環境の変更」(NEW GLASS Vol 28, No 1, 2013) で京大および三重大でおこなった共同研究の経緯を述べた。今回は1983年に三重大から移った京都大学(化学研究所)での研究経験を記す。時代の進歩は著しく、研究・教育環境も制度も大きく変わっており、その変化をバネとして新しい研究に取り組むことができた。

#### 2. 分子工学専攻とガラス研究

##### 2.1 分子工学専攻への参加

1983年4月、11年間の三重大での生活を終り、以前に助教授として過ごした京大化研の窯業化学研究室に教授として戻ってきた。しかし、担当する大学院は新設の分子工学専攻の分子材料科学講座であった。分子工学専攻は福井謙一先生のノーベル賞受賞によって設立された

独立専攻(学部生のいない大学院生だけの専攻)で、8名の教授のうち5名が量子化学の専門家あるいは量子化学を使う先生方であった。そこで、最初は若干戸惑ったが、お陰で福井先生や海外のノーベル賞学者と話を交し、講演を聞く機会に恵まれ、視野が広くなるとともに、研究の進め方について学ぶところも多く、よい経験になった。

##### 2.2 ガラスへの量子化学の応用

分子工学は独立専攻であるので、他大学からの受験生が多く、私の研究室にも東北大や早稲田から学生が入ってきた。その一人に早稲田で卒業研究に量子化学の研究室を選んだM君がいる。同君は修士研究で量子化学の計算をしたいと言うので、「ガラスに窒素を導入したときに弾性率が大きくなる理由を量子化学計算で明らかにする」と言う課題を与え、量子化学の専門書と最高級のパソコンを彼のために購入した。同君は非経験的分子軌道法を適用して、オキシナイトライドシリカガラスのモデル分子N[Si(OH)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>とシリカガラスのモデル分子(HO)<sub>3</sub>SiOSi(OH)<sub>3</sub>について、平衡構造を決定し、結合角および架橋結合距離の関数としてポテンシャルを計算した。その結果<sup>1)</sup>、オキシナイトライドガラスでは結合角の変化によるポテンシ

〒573-1111 大阪府枚方市楠葉朝日 2-7-30  
TEL 072-855-7826  
FAX 072-855-9751  
E-mail : sakkasum@sannet.ne.jp

ルの変化が極めて大きいことを見出し、Nの導入により弾性率が增大する理由を明らかにした。この成功は私達に物事を定量的に考えることの大切さを教えてくれ、私達の研究姿勢に強いインパクトを与えた。鉱物学で有名なJ. A. Tossel教授から執筆中の「地球・鉱物学への量子力学の応用」という著作にポテンシャル曲線図を引用することを許可して欲しいとの手紙をいただいたのはそれから間もなくのことである。

### 3. 新しい手法・測定機器によるガラス構造の解明

#### 3.1 ガラス化範囲と構造

ガラス化範囲（ガラスを形成する組成範囲）はガラス技術者にとって極めて重要であるが、研究者にとってもガラス構造との関連において興味がある。1932年にZachariasen<sup>2)</sup>は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ が単一酸化物でガラスを形成する（ガラス形成酸化物と呼ばれる）こと、また、単一ではガラスを形成しない他の酸化物を加えてもガラス化することを示した。一方、カチオンの原子価が高く（3以上）、配位数が小さく（3か4）、単位多面体が頂点共有し、3次元網目が形成されるときにガラス化すると法則を提案した。筆者らは上記5種以外の酸化物でガラス化する組成を開発し、新しい手法・測定手段を駆使してガラス構造、とくに重要なカチオンの配位数を調べ、Zachariasenのガラス化法則と対比し、この基準が広く当てはまることを明らかにした。以下の3.2および3.3にいくつかの具体例を示す。

#### 3.2 X線ならびに中性子線による動径分布解析

誤差の大きいK近似法に代わるペア関数法を使用してX線回折の動径分布解析を行ったところ、ガラス化し易い $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ や $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ ガラスで $\text{Ti}^{4+}$ の大部分が4配位であるのに対して、ガラス化しにくい $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ では大部分の $\text{Ti}^{4+}$ が6配位であった。また、 $\text{Al}_2$

$\text{O}_3$ を主要成分とするアルカリ・ニオブ・アルミネート組成系でガラスを形成する組成では $\text{Al}^{3+}$ が6配位ではなくて4配位を取ることを示した。さらに各種の2成分や3成分系でガラスを形成するガリウム酸塩ガラス中で $\text{Ga}^{3+}$ の配位数は4であることを示し、サッカリアセンのガラス化法則が良く成立することを明らかにした。

また、散乱係数が原子番号とともに大きくなるX線の難点をカバーするために中性子線回折を利用してオキシナイトライドガラス中のN原子の配位数や鉛を含む $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ガラスの構造情報を得た。筑波の高エネルギー研究所でデータを取得して解析したもので横尾助教授の努力に負うところが大きい。

#### 3.3 赤外・ラマン・NMRによるガラス構造の研究

X線動径分布解析でカチオンの配位数を明らかにしたガラスの赤外吸収・ラマン散乱・NMRの分光スペクトルを測定して該当するピークを同定し、その知見に基いて多くのノンコンベンショナルなガラスについてカチオン $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ の配位数を求め、ガラス化する組成では4配位、ガラス化しない組成では6配位であることを確かめ、ガラス構造の解明とガラス化理論の発展に寄与した。

### 4. 先端ガラスの研究

筆者は1956年頃から新しい機能性ガラスにも興味を持ち、感光ガラス、透明結晶化ガラス、強誘電体結晶化ガラス、フォトクロミックガラスなどの研究を行ってきた。三重大から京大に戻った頃（1983年頃）は光ファイバーの実用化が始まった時期で、やがて、従来パッシブな材料としてしか理解されていなかったガラスにもレーザー、アップコンバージョン蛍光、光化学ホールバーニングなどのアクティブな機能性を持たせ得ることが広く知られるようになった。

筆者らの研究室では、アクティブな機能性として非線形光学特性を取り上げ、横尾助教授の主導のもと研究室に測定装置を設置し、種々の組成のガラスの3次高調波を測定して3次非線形光学感受率を求めた。その結果、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbBr}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を含有するガラスが大きい感受率( $\text{SiO}_2$  ガラスの100倍以上)を示すことが明らかになった。

## 5. ゴルーゲル法の発展

筆者らが三重大で研究を始めた1972年頃にゾルーゲル法に関心を示したのはガラスやセラミックスの研究者・技術者に限られていたが、やがて光通信を中心とする新技術に対応する材料の合成技術として、また分子集合体あるいは微粒子、あるいはナノ材料の合成技術としてゾルーゲル法は電子工業、化学工業の世界に広がり、京大に戻ったときには材料の分野で確固たる地位を占めていた。私達もその発展に寄与すべく基礎研究及び実用材料の合成研究を進めた。

### 5.1 高温超伝導体のゾルーゲル法合成

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  組成の高温酸化物超伝導体の発明が1986年に報じられたとき、材料の均一性が大切な超伝導体の合成にはゾルーゲル法が最適だと考え、研究課題に取り入れた。当時アメリカ化学会で臨時の高温酸化物超伝導体セッションが真夜中に開かれ、講演者の一人からゾルーゲル法で超伝導体を作るのに失敗したという報告を聞いた。この演者はゾルーゲル法の専門家ではないので失敗したのだと私は判断し、研究室での合成研究を続け、報告されている値と同等の超伝導体転移温度を示すY-Ba-Cu-O系およびBi-Sr-Ca-Cu-O系の超伝導体ファイバーならびにコーティング膜の作製に成功した。

### 5.2 高機能性コーティング膜のゾルーゲル合成 ゾルーゲル法の特徴を利用して非線形光学感

受率の大きい貴金属(金, 銀, 白金)微粒子含有 $\text{SiO}_2$  ガラスおよび $\text{TiO}_2$  コーティング膜を合成し、マトリックスの誘電率と表面プラズモン共鳴による吸収ピーク波長の関係を調べた。また、 $\text{TiO}_2$  の多形(アモルファス, アナターゼ, ルチルなど)による値の違いを測定し、その差を屈折率の差に基づいて説明した。

### 5.3 ゴルーゲルプロセスの基礎研究: ゴルーゲル反応, ゴルの曳糸性

金属アルコキシドを原料とするゾルーゲル過程で時間とともに重合が進む状況を調べるとともにこの反応に大きく影響すると思われるアルコキシドと溶媒のアルコールの間におこるエステル交換について研究した。

筆者らは三重大の研究で、シリカゾルは、触媒を酸とし出発溶液の水分量を低くしてアスペクト比の大きい長い粒子を生成させることによって曳糸性を発現させることができることを示した。京都大学では、この基礎研究に基づいてシリカ以外的高温超伝導体やチタニアの繊維を曳くことに成功した。また、ゾルの流動特性がニュートニアンであるときに曳糸性が発現することを明らかにした。

## 6. 終わりに

3回にわたって執筆した「私の研究ヒストリー」の第1部では独りで行った最初の研究で私なりに満足できる成果を得た事情を説明した。第2部では京大での上司の先生との共同研究と三重大に教授として赴任した後の助教授との共同研究について記し、共同研究によって研究領域が大きく広がった経緯を記した。第3部(本稿)では三重大から戻った京都大学で、分子工学専攻という従来所属してきた学科とは異質の環境で新しい測定装置を利用し、新しい研究手法を学びながらガラスの研究を深く進めた状況を記した。全体としては研究題目を選んだ動機を読み取っていただくように心がけたつもりである。

共同研究で私を励まし、支えて下さった先生、同僚、学生の皆様に謝意を表します。また、拙文のために貴重な誌面を提供していただいたNEW GLASSの編集委員の皆様にお礼申し上げます。

文献

- 1) M. Murakami and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, 101, 271-279 (1988).
- 2) W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841-3851 (1932).