

ガラスの構造とは？

京都大学化学研究所

徳田 陽明, 正井 博和, 横尾 俊信

Glass Structure

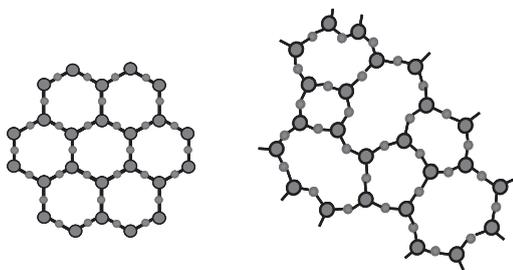
Yomei Tokuda, Hirokazu Masai, Toshinobu Yoko

Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. 緒論

ガラスは結晶とは異なり、無定形（アモルファス）である。このような無定形なものに対して、いかにしてその構造を定義すればよいのだろうか？

SiO_2 を例にとって考えてみよう（図1）。 SiO_4 四面体を最小単位として、かつ長距離構造（長周期にわたる繰り返し構造）がある場合には、石英などの結晶となる。一方、 SiO_4 四面体を最小単位として長距離構造が無い（ランダム構造）場合には、シリカガラスとなる。この例のようにガラスの短距離構造は凡そ定まっている



クリストバライト

シリカガラス

図1 クリストバライトとシリカガラスの構造の模式図

が、長距離構造は定まっていないため、「ガラス構造」という用語は短距離構造を指すことが多い。」しかし、結合角や結合長にはかなり分布がある。また、短距離よりは長く、しかし長周期性のない中距離構造の存在が近年指摘され、これもガラス特有の構造として取り扱われている。

このようなガラスの構造は、粘度やガラス転移温度、屈折率等の巨視的な物性に影響を与えるため、構造情報を知ることは材料開発の一助となる。

2. ガラス構造の分類¹

ガラスの構造を大きく分類すると、緒論で述べたような観測時間に依存しない静的な構造と、観測時間に依存する動的な構造とに分けることができる。

2-1 静的構造

2-1-1 短距離構造

カチオンを中心とした多面体に関する情報のことであり、酸素配位数、結合距離、第二近接カチオンの種類などが含まれる（図2）。これらの情報は分光学的に得ることができ、赤外分光、Raman 分光、核磁気共鳴、あるいはX線や中性子を用いた種々の手法等を適用することができる。

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL 0774-38-4721

FAX 0774-33-5212

E-mail: yokot@vidrio.kuicr.kyoto-u.ac.jp

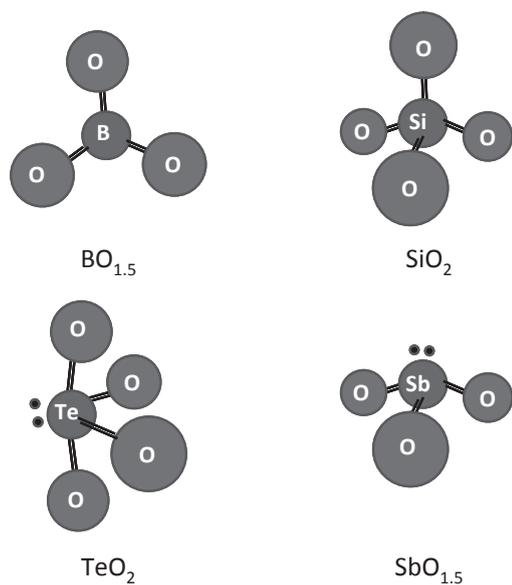


図2 ガラス形成酸化物における単位構造（短距離秩序）の例

2-1-2 中距離構造

上記の短距離構造がどのようなつながり方をしているかについての情報であり、例えばリング、鎖状構造などが該当する。中距離秩序を特徴付ける現象としては、中性子またはX線回折実験において低Q領域に観察される“first sharp diffraction peak (FSDP)”や、ラマン散乱や中性子非弾性散乱実験で低波数に観察されるブロードな“boson peak (BP)”が挙げられる。

2-1-3 欠陥構造

短距離構造のうち、カチオン-酸素-カチオンという規則構造を持たない不規則な構造を指す。例えば、ダングリングボンド（結合が切れた状態）、ペルオキシド結合（酸素-酸素結合）などが含まれる。シリカガラス中の欠陥構造は光損失の原因であることが知られている。文脈によっては、リング構造などを含める場合もある。欠陥構造は、光吸収スペクトルや電子スピン共鳴測定によって評価できる。

2-1-4 マクロスコピックな異相

上記の分類はミクロスケールの原子の配置に着目したものである。マクロスケールの観点からは均質か不均質かという分類も可能である。例えば、相分離構造、多孔質構造、結晶化などが、これに相当する。これらは、顕微鏡を用いた観察により評価することができる。

2-2 動的構造²

2-2-1 粘弾性挙動

ガラスおよびその融液は粘性と弾性を示すため、粘弾性液体として取り扱う必要がある。

2-2-2 ガラス転移現象

ガラス転移に付随する様々な緩和現象が含まれる。なお、ガラス転移現象それ自体はまだ完全には理解されていない。

上記に挙げた静的・動的な構造は互いに関連しているため、それぞれを切り分けて議論することは容易ではないが、種々の方法を組み合わせることで解析することにより、詳細な情報を得ることができる。

2-2-3 ガラス業界で良く使われる用語

ガラスネットワークを形成する酸化物を網目形成酸化物、このネットワークを切断する酸化物を網目修飾酸化物と呼ぶ。酸化物の多面体を連結する酸素を架橋酸素と呼び、アルカリの添加などによって結合が切断された酸素を非架橋酸素と呼ぶ。また、最大で4配位可能なカチオンに架橋酸素がx個付いている場合には、 Q^x と表記する。例えば架橋酸素を3つ、非架橋酸素を1つもつカチオンは Q^3 と表記する。

3. 構造解析法の分類¹

3-1 静的構造解析法

3-1-1 電子遷移に関連する手法

・可視・紫外分光³

価電子のバンド間遷移を調べる方法であ

る。価電子の状態は、原子同士の結合やイオンの価数を反映している。

・ X線吸収分光⁴

内核電子の励起に伴う変化をみる方法であり、配位数や結合距離に関する情報が得られる。

3-1-2 振動に関連する手法³

・ 赤外分光法

・ Raman 分光法

両者ともに結合の伸縮や変角による振動を観察することができる。赤外分光では双極子モーメントの変化する振動、Raman 分光では、分極率の変化する振動がそれぞれ観測される。Raman 分光を用いて、中距離構造(リング構造など)が観察された例もある。また、顕微鏡と組み合わせることで、表面や内部の構造マッピングが可能である。

3-1-3 スピンに関連する手法

・ 核磁気共鳴 (NMR) 分光法⁵

磁場中において原子核の磁気モーメント電磁波と共鳴を起こす周波数を観測することにより測定核周辺の構造を調査する手法である。核のおかれた環境を反映するスペクトルを与えるため、配位数や結合距離等の情報が得られる。核毎にスペクトルを得ることができるので、比較的単純なスペクトルを与えることが多く、帰属が容易である。

・ 電子スピン共鳴 (ESR) 分光法⁴

通常、酸化物ガラス中の電子スピン (不対電子) 共鳴磁場を観測することにより当該原子のまわりの構造を評価する方法である。スピンの無い場合にはスペクトルを与えないので、注意が必要である。

3-1-4 核による放射線の散乱を利用する手法^{4, 6}

・ X線回折

ガラスの場合、通常はブロードなハローパ

ターンが観察される。

・ X線動径分布法

・ 中性子線動径分布法

両者ともに核同士の距離の相関を調べる方法である。X線は電子によって散乱されるので、散乱強度は原子番号に応じて大きくなる。そのため、軽元素の観察には適さない(H, Liなど)。一方、中性子は原子核により散乱されるため、散乱強度は原子番号に依存しない。これら手法を相補的に用いることによって、多くの情報が得られる。

・ X線小角散乱法

・ 中性子線小角散乱法

両者ともガラス中にマクロスコピックな異相(空孔や結晶相)がある場合に用いられる。

3-1-5 顕微鏡を用いた手法

・ 原子間力顕微鏡

・ デジタル顕微鏡

・ 電子顕微鏡

・ 共焦点レーザー顕微鏡

これら全てはガラス内部・表面のマクロスケールな構造を見るために用いられる。

3-1-6 その他

・ メスバウアー分光法⁴

γ 線の吸収を利用した方法であり、(例えばFeやSnの)価数を知りたい場合に用いる。

3-2 動的構造解析法

3-2-1 外場に対する応答を見る手法

・ 動的粘弾性法

機械的な応力に対する応答を見る方法であり、原子や原子集団の運動性に関する情報が得られる。

・ 誘電緩和法

電場に対する応答を見る方法であり、イオンの運動性に関する情報が得られる。

3-2-2 核の散乱を利用する手法

- ・中性子非弾性散乱法
- ・中性子準弾性散乱法

両者はともに中性子がエネルギーを失う過程を見るものであり、自己相関係数の時間依存性などといった動的構造因子を得ることができる。特に前者は振動状態に関する情報が得られるため、IR分光やRaman分光と相補的に用いるのが効果的である。

3-3 計算科学

3-3-1 量子化学計算⁷

非経験的分子軌道法や第一原理計算に基づき、モデル構造を仮定して構造最適化（モデル構造のエネルギーが最小となるようにすること）することにより、ガラスの物性を模擬しようとする方法である。短距離～中距離の構造が物性を支配する場合に有効である。

3-3-2 分子動力学法

ガラスを構成するイオンを荷電粒子と見なし、ニュートンの運動方程式をそのまま解く方法である。100万粒子規模の計算も容易となったが、三体ポテンシャル（3つのイオン間に働く力）の取り扱いが難しい。

3-3-3 第一原理分子動力学法⁸

量子化学的に正しい粒子の運動方程式を解く方法（極論すれば）であり、電子状態と構造を同時に決めることができる。いわば究極の方法であるが、計算負荷が大きく、登場から25年を過ぎた2010年現在でも、大規模計算は容易でない。

4. 構造情報へのアクセスについて

文献検索システムを用いて直接論文を検索することが可能だろうが、Intergladの活用もお勧めしたい⁹。本フォーラムのIntergladは国内外のあらゆる文献情報（原著論文、特許）よりガラスの物性に関する情報が集められてい

る。バージョン7ではガラス構造に関するデータも追加された。本紙の読者であれば（恐らく）同データベースにアクセスすることが可能なので、手始めに今扱っているガラスと似た組成範囲で検索をかけてみて、結合角、配位数、酸化数等の構造情報を得ることをお勧めする。使い方については本紙のSerial 88 Vol. 23 No. 1 (2008)にて詳しく説明されているので、参照されたい。

5. 構造解析を行うには？

文献やデータベースを調べてみたが、必要な情報が載っていない場合には、自力で構造解析を行わなければならない。そのような時のためのヒントをいくつか挙げておく。

まず一番大事なことは、測定により人体に悪影響が無いかどうかを知っておくことである。むやみに恐れる必要はないが、放射線や強磁場、レーザー光の取り扱いを間違えると、事故の元となる。次に測定法の原理について良く調べておくこと。特に測定限界や感度、分解能について注意を払う必要がある。一般的な測定法や試料調製法については実験化学講座（丸善）等に詳しく書かれているので、まず始めに参照すると良い。また、最近の装置マニュアルは丁寧に記載されているので、一読しておくが良い。スペクトルの帰属は、Interglad等を使って過去の研究を参考にして行う。最後に（これが一番大事なことであるが）スペクトルを解析する際には、ガラスの組成を連続的に変えられるということを利用するのが良い。例えばNMRを用いたナトリウムケイ酸塩ガラスの構造解析を行いたい場合には、ガラス組成が連続的に変えられることを利用し、 $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$ ($x=33$ と 50)の組成のガラスを作製する。得られたスペクトルを比較する（印刷して重ね合わせる、グラフソフトで重ねると、変化した部分は Na_2O の増加に対応するものことがわかる。また、 $x=33$ と 35 のように変化量を小さくしておき、適切な方法で規格化（NMRの

表1 ガラスの構造解析に用いられる主な実験的手法

| | | |
|------------|-------------------|----------------------|
| 静的な測定 | 電子遷移に関連する手法 | 可視・紫外分光 X線吸収分光 |
| | 振動に関連する手法 | 赤外分光法 Raman 分光法 |
| | スピンの関連する手法 | 核磁気共鳴 電子スピン共鳴 |
| | 核による放射線の散乱を利用する手法 | X線回折 |
| | | X線動径分布法 |
| | | 中性子線動径分布法 |
| | | X線小角散乱法 中性子線小角散乱法 |
| | 顕微鏡を用いた手法 | 原子間力顕微鏡 |
| | | デジタル顕微鏡 |
| | | 電子顕微鏡 |
| 共焦点レーザー顕微鏡 | | |
| その他 | メスbauer分光法 | |
| 動的な測定 | 外場に対する応答を見る手法 | 動的粘弾性法 誘電緩和法 |
| | | 核の散乱を利用する手法 |

場合には面積が一定となるようにする)して差スペクトルを取ると、変化の様子が良くわかる。また2次元プロット(xyzプロット)が有効な場合もある。

6. まとめ

本解説では、ガラス構造の分類、手法、文献調査の方法、実際の構造解析の手順についての概略を述べた。新規材料の合成の際に、プロセス毎の構造変化を追いかけることによって、実際にどのようなことが起きているのか理解できることがあり、それが新しい材料開発につながることが多い。構造解析を行わずに材料開発を行うことは、いわば海図と羅針盤を持たずに航海するようなものであるともいえる。これまでガラス構造について関心の無かった読者も、ご自身の扱っているガラスの構造についての情報を集めてみてはいかがであろうか。

参考文献

- 「ガラス科学の基礎と応用」作花済夫著(内田老鶴圃)
「ガラスの事典」作花済夫編(朝倉書店)
「ガラス工学ハンドブック」山根正之ら編(朝倉書店)
- “The glass transition”, E. Donth, Springer (2001)
- 「アトキンス物理化学」千原秀昭, 中村巨男訳(東京化学同人)
- “Glass science and technology 4B”, D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl, Academic Press (1990)
- “Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials”, K. J. D. Mackenzie and M. E. Smith, Pergamon (2002)
- 「X線構造解析」早稲田嘉夫, 松原英一郎(内田老鶴圃)
- M. O’Keeffe, G. V. Gibbs, J. Chem. Phys. 81 (1984) 876
- R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 2471.
- http://www.newglass.jp/interglad_n/gaiyo/info_j.html