

局所原子構造及び熱力学的状態量として捉える ガラス構造

旭硝子（株）中央研究所

高田 章

Glass structure investigated in terms of changes of local atomic configuration and thermodynamic state variable

Akira Takada

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスと呼ばれる状態は原子配置については並進対称性を持たない不規則構造であると言われ、熱力学的観点からは液体状態が凍結した非平衡な状態であると言われている。長いガラス研究の歴史の中で多くの優秀な理論家及び実験家が解明を目指して研究が続けられてきた課題であるだけに理論及び実験だけで簡単に解明できそうには考えられていない。一方理論・実験に比べると、コンピュータシミュレーションの歴史はまだ浅く、実現象のすべてを再現できるレベルには無いものの、原子配置については理論式で表現できない不規則な場合であっても3次元の実空間の原子配置として解析することができるし、熱力学的状態量は妥当な計算式を決めることさえできれば原理的にはその式の時間

発展を計算していくことも可能である [1, 2]。実際にガラスを作る現場では同じガラスを作っているつもりであるのに特性が大きく変わった、均質なガラスが得られれば優れた特性を示すことが期待されるのに結晶化したり相分離したりして、狙った通りのガラスとならないことが時々起ってしまう。このようなネガティブな問題もそのメカニズムが解明されれば、今まで想像もしなかったガラス構造あるいはガラス状態を発見するというポジティブな創造につながる可能性もある。筆者はコンピュータシミュレーションを武器にガラス構造・ガラス状態の解明を進めることによって新しいガラスの開発に少しでも貢献できないものかと研究を進めている。本報告ではガラスのプロト材料であるシリカガラスを例として、非晶質構造・非平衡状態を記述するオーダーパラメータに関する筆者の最近の研究成果を紹介する。

2. シミュレーションによる幾何学的解析手法

ガラスの空間構造を解析するに当たって動径分布関数, 結合距離, 結合角度, 配位数を調べることは実験・コンピュータシミュレーションに共通して利用される古くからある常套手段となっている [3]。さらに最近では Q_n (シリカガラスの場合には n は Si に結合している架橋酸素数を表す) の分布あるいはリングサイズ (シリカガラスの場合には $Si-O$ 環を構成している Si の数) の分布も頻繁に利用されるようになってきている。これらの情報を利用して実験とコンピュータシミュレーションの両方から矛盾なく再現できる構造モデルが最も確からしいと言えるが, シリカガラスのように 1 成分の酸化物についてさえ温度変化・圧力変化でどのように構造が変わったかを理解しようとするとなかなか十分な情報とは言えない。ガラスの構造は対応する系の結晶が参考になると言われている。 SiO_2 の結晶相図を見てわかることは同じ 4 配位でも異なる複数の構造が異なる温度域で安定になること, 高圧側には 4 配位と 6 配位の構造が存在することである。温度によって引き起こされる結晶構造の変化は quartz の α - β 転移, cristobalite の α - β 転移のような結合交替を伴わない変化と, quartz, tridymite, cristobalite 間で起こる結合交替を伴う変化がある。結晶構造の変化だけでも十分複雑と言わざるを得ない。回折実験等のデータ解析及び分子動力学法計算により, ガラスの構造は微結晶の集まりというよりは random network model に近いものであるという考えが主流になっているが, 全くランダムという訳でもなく, 結合長, 結合角, リングサイズは結晶で観測される値をほぼ中心値とするブロードな分布を持っている。そういう点ではある種の秩序が存在していると言える。

ところでシリカガラスは単純な組成にも関わらず, (1)液体状態で温度上昇に伴い密度最大となる温度が存在しそうなこと, (2)体積弾性率が

温度とともに増加し増加率の変わる温度があること, (3)圧密化すること, (4)体積弾性率が圧力とともにある圧力領域で減少すること, (4)高圧の液体状態で圧力増加とともに粘性が極小を示しそうなこと, といった通常材料には見られない特異な性質を示すことが知られている [4]。高温・高圧の in-situ の実験が難しいために, 密度最大及び粘性極小の存在はシミュレーションが強くサポートして状況になっている。構造を記述できるオーダーパラメータが一つだけで十分であれば環境の変化により性質は単調な増加あるいは単調な減少を示すはずなので, これらの特異な性質を説明するためには複数のオーダーパラメータが必要であるとも言える。最初に体積弾性率の温度依存性の特異な性質を説明する構造モデルは Deeg, Vukcevic [5] らによる定性的な「2 構造モデル」で, その後は Kieffer らのグループ [6, 7] による「 α - β 転移モデル」によりかなり定量的にも説明できるようになってきた。Kieffer らのグループのモデルは, quartz あるいは cristobalite 結晶中で観測される α - β 転移の起源である, 隣り合う 4 面体 (SiO_4) 間のねじれ角の動的な変動がガラス中の局所構造の中でも起こっていることを分子動力学法シミュレーションで示し, 実験で観測されている体積弾性率の変化をほぼ再現することに成功している。

筆者らはこのモデルだけでは液体状態で観測される密度最大あるいは実験で観測されているシリカガラスの液体状態の粘りこさを説明することが難しいので, α - β 転移の起源となる 2 つの固体状態局所構造単位の他に, 4 面体 (SiO_4) 間の再結合状態, 4 面体 (SiO_4) の非架橋状態を表す 2 つの液体状態局所構造単位も加えて, 4 つの 'structon' (図 1) という構造単位で温度異常をすべて説明できるモデルを提案してきた [8, 9]。GeO₂ ガラス, BeF₂ ガラスも統一的に扱うことができる [10]。'structon model' の考え方と応用については既報を参照いただきたい [8-10]。

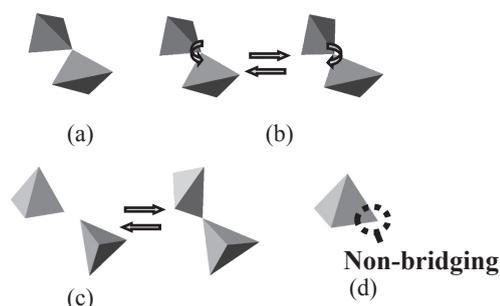


図1 シリカガラス中の4つの構造単位
(a) α -, (b) β -, (c) γ -, and (d) δ -structon
4面体は SiO_4 を表している。

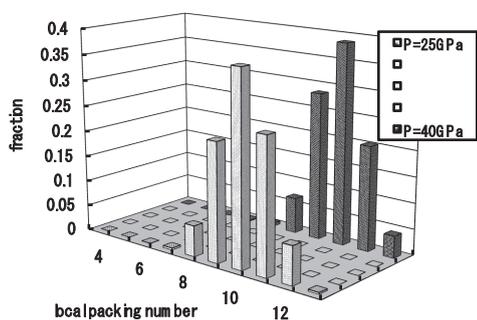
圧力効果の異常については、Siが4配位から5配位、6配位に変化するため4面体 (SiO_4) をベースとした 'structon model' だけで説明することはできない。高圧下での配位数あるいはリングサイズの違いを解析する研究は行われてきているが、結晶の高圧相、特に4配位の coesite との対応はほとんど議論されて来なかった。一方、アモルファスの構造を表すモデルとしては以前より random packing of sphere という概念 [11] があるが、単一粒子 (原子) をランダムに充填するというモデルであったため酸化ガラスのような複数の原子種が共存する構造には応用が難しかった。しかしながら最近では、まず一つの共通した母構造 (BCC) を定義しておき、その後特定のサイトだけ占有するようにすると、その占有の仕方に対応して各種のシリカ結晶が表現できるという論文が発表された [12]。筆者はこの概念を不規則なガラス構造に拡張することを考えた。まずシリカ結晶・ガラスともにケイ素 (Si) は見ないで酸素 (O) の充填のみを考える。酸素 (O) の最密充填構造は結晶 stishovite となる構造を母構造と考え、その他の SiO_2 結晶、ガラス構造は最密充填構造に比べて酸素欠陥がある構造であるという考え方を取る。さらに局所酸素充填数 (Local Oxygen Packing Number : LOPN) という新しい指標の導入により、不規則系の構造の違いが議論できるようになった [13]。今までのガラスの構造理論はカチオン (Si) 周り

の配位数を主体とした考え方であるのに比べて、筆者の考え方はアニオン (O) の充填数を考えてみようというアイデアである。なぜこのような考え方をしたかについて簡単に説明したい。従来の配位数の考え方は荷重を増加させた場合の構造変化 - Si が4配位から5配位、6配位に変化する様子 - は見事に表現できるが、圧密化 - 10 GPa 以上の加重後に除荷した場合に高密度の同じ4配位だが異なるガラス構造が得られる状態 - の構造についての説明は難しかった。筆者らは分子動力学法シミュレーションで得られる大気圧下の構造、荷重状態 (20~30 GPa) の構造及び除荷後の原子構造について LOPN を計算してみたところ、大気圧下の構造は quartz 及び cristobalite 構造で見られる LOPN=6 を中心とした分布を持っているが、荷重状態 (20~30 GPa) では LOPN=11~12 と増加し stishovite 構造の最密充填構造に近づき、除荷後は coesite で見られる LOPN=6.5 に近い平均 LOPN=7 の構造であることがわかった (図2) [13]。実測密度から計算される、空間全体を平均した充填密度という概念は古くからあるが、原子構造を局所的に見た場合、どこでも連続的に構造が変わるという解釈よりは、一つの局所構造から別の局所構造へ場所ごとに異なるタイミングでクロスオーバーして変化していくという解釈の方がシミュレーション結果をよく説明できる。別の言い方をすると、シリカ結晶、ガラスともに、低密度と高密度の Si 4配位構造が存在し圧力とともに逐次乗り移っていくということになる。もちろん変化しないで元の構造単位が残る部分も存在している。

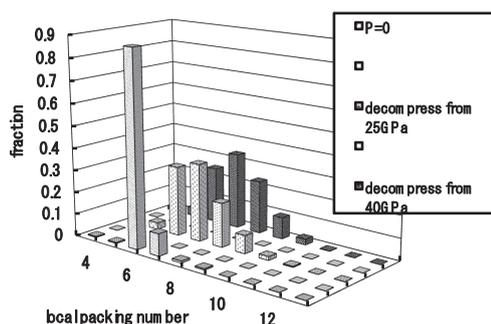
3. シミュレーションによる熱力学的手法

幾何学的手法が実空間の原子配置の秩序を解析する手法とすると、これから説明する熱力学的手法はエネルギー空間における構造の秩序を解析する手法と分類される。

シリカガラスの場合、温度履歴の異なるガラス構造の違いを議論するために、オーダーパラ



(a) 加圧中のLOPNの分布



(b) 除荷時のLOPNの分布

図2 シリカガラスの局所酸素充填数 (LOPN) の変化

メータとして密度あるいは仮想温度が利用されてきた。特に最近では仮想温度は工業的にも有用な手法として広く利用されている [14]。一方、熱力学の教科書にも出てくる Prigogine-Defay Ratio を種々のガラスについて計算してみると構造の違いを説明するためには複数のオーダーパラメータが必要であるという議論も行われてきた。非平衡状態については熱力学、統計力学とも完成された理論がまだ構築されていないため、ガラスのような非平衡状態を完璧な理論で記述していくことはまだまだ時間がかかりそうである。筆者は溶液化学分野で溶媒-溶質の相互作用を分子サイト間のエネルギー分布として表示するという論文 [15] にヒントを得て、ガラスのような場合にはさらに原子レベルまで拡張して解析する新しい手法 (個々の原子に割り振られたエネルギーは 'Atomistic En-

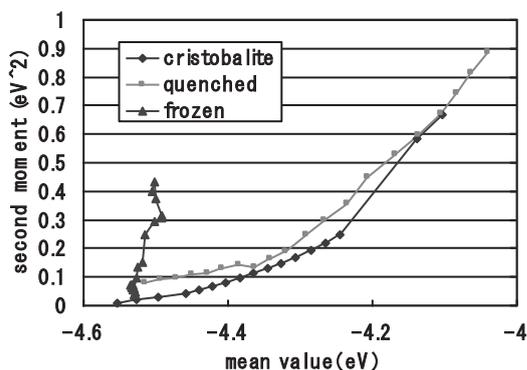


図3 Atomistic energy distribution functions の1次, 2次モーメントの変化プロフィール (クリスタライトの熔融時, 徐冷時, 瞬間固化されたシリカの3サンプル)

ergy' と名付け, その分布 ('Atomistic Energy Distribution: AED) 及びその変動を解析する手法) を開発してきた [16]。筆者らの独自のアイデアとしてさらに追加したのは, 得られたエネルギー分布をモーメント解析したお陰で, 分布形状ではなく, 数値として構造の違いを議論できるようになった。モーメント解析は統計的手法で, 分布形状について1次のモーメントは平均値, 2次のモーメントは分散を表す。構造が異なれば AED 分布が異なり, 高次まで計算したモーメントのどこかが異なる値となる。シリカガラスについては1次と2次のモーメントの組み合わせで温度変化, 圧力変化によるガラス・液体構造の違いが識別できることがわかった (図3)。ここで1次のモーメント (横軸) はエネルギーの安定・不安定, 2次モーメント (縦軸) はエントロピーの大小 (構造の乱れ具合の指標) に対応しているという点で物理的・化学的な意味付けができることは興味深い。紙面の都合で, AED 解析手法の詳細, 温度効果 [16], 圧力効果 [17] は既報を参照いただきたい。

4. 今後の課題と展望

本報では筆者らの分子シミュレーション手法をベースとした最近の新しい構造解析手法に限

って説明してきた。ボロノイ多面体解析[18], bond-orientational order [19] 等の別の有用な方法もある。現在のところ, ガラスの複雑な構造をすべて説明できる単一の理論・モデルが無い以上は, 当面は種々の手法に精通し, 解決したい問題ごとに組み合わせて適用していくアプローチが現実的なアプローチであろう。その一方で物理, 化学, 数学を組み合わせた高度な理論はますますガラス研究に適用されていくだろう。幾何学的解析手法についてはシリカガラスのような単一酸化物系の構造についてはうまく説明できるが, 多成分系へ拡張するためにはさらに別のアイデアが期待される。また多成分系を扱うと相分離の問題が新たに生じるが, そのような相分離構造をどのように扱っていくかは研究面で一歩先を行く高分子物理分野が参考になるであろう。熱力学的手法の方は近年2回(2008年, 2009年)のエントロピー・ワークショップが開催され活発に議論されている分野でもある。ただし基本的な問題の一つである残留エントロピーに対するコンセンサスもできていない状況なので, 熱力学・統計力学を融合した新しいアプローチで非平衡状態を記述する研究の進展が期待されている。工業的には融液の均質性, 成形性を支配する粘弾性, 熱処理後の緩和現象等の重要な問題を解決する糸口になるため, 今まで以上に実験家とシミュレーション技術者の協力関係が重要になっていくものと思われる。

参考文献

- [1] P. H. Poole, P. F. McMillan, G. H. Wolf, Computer simulations of silicate melts, *Reviews in Mineralogy* 32 (1995) 563–616.
- [2] A. Takada, A. N. Cormack, Computer simulation models of glass structure, *Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 49 (2008) 127–135.
- [3] 例えば, J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd edition, Chapter. 5 (2005) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- [4] R. Brueckner, properties and structure of vitreous silica, *J. Non-Cryst. Solids* 5 (1970) 123–175.
- [5] M. R. Vukchevich, A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica, *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1972) 25–63.
- [6] L. Huang, L. Duffrene, J. Kieffer, Structural transitions in silica glass: thermo-mechanical anomalies and polyamorphism, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 1–9.
- [7] L. Huang, J. Kieffer, Amorphous-amorphous transitions in silica glass, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 22403.
- [8] A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow, G. D. Price, Molecular dynamics simulations of vitreous silica structures, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346 (2004) 224–229.
- [9] A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow, G. D. Price, A molecular dynamics simulation of complex structural changes in amorphous silica at high temperatures, *Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 48 (2007) 182–187.
- [10] A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow, G. D., Molecular dynamics simulation of temperature-induced structural changes in cristobalite, coesite and amorphous silica, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 181–187.
- [11] J. L. Finney, Random packings and the structure of simple liquids, *proc. Roy. Soc. Lond. A* 319 (1970) 479–493.
- [12] V. Dmitriev, V. Torgashev, P. Toledano, E. K. H. Salje, Theory of SiO₂ polymorphs, *Europhys. Lett.* 37 (1997) 553–558.
- [13] A. Takada, new geometrical modelling of B₂O₃ and SiO₂ glass, *Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 50 (2009) 219–223.
- [14]例えば, A. Argawala, K. M. Davis, M. Tomozawa, A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) 191–198.
- [15] N. Matsubayashi, N. Nakahara, Theory of solutions in the energetic representation, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 6070–6081.
- [16] A. Takada, P. Richet, T. Atake, new description of structural disorder in silica glass, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 694–699.
- [17] A. Takada, P. Richet, T. Atake, new description of structural disorder in silica glass. II. Application of atomistic energy distribution analysis to pressure effects, *J. Non-Cryst. Solids* (2010), doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.009.
- [18] M. Tanemira, Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita, A. Ueda, Geometrical analysis of crystallization of the soft-core model, *Prog. Theor. Phys.* 58

(1977) 1079 – 1095.

[19] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, Bond
 -orientational order in liquids and glass, Phys. Rev.
 B 28 (1983) 784 – 805.

