

ガラスの基礎研究と機能性ガラスへの展開

京都大学名誉教授・滋賀県立大学名誉教授

曾我 直弘

Basic Research on Glass and Development of Functional Glasses

Naohiro Soga

Professor Emeritus, Kyoto University

Professor Emeritus, The University of Shiga Prefecture

1. はじめに

8年ぶりに帰国して工業化学科構造無機化学講座に所属し、滞米中に身につけた格子動力学を使って無機材料の原子やイオンの化学結合状態を解明しようと弾性率の測定を始めた。格子動力学におけるバネ常数は物質の化学結合力に相当するので、弾性定数や破壊靱性などの力学的性質、比熱や熱膨張率などの熱的性質、赤外分光などの光学的性質など格子振動が関わる物性の組成依存性から化学結合力を追求しようと考えた。その時の振動数を106 Hzから1014 Hzまで変えることで固体中の振動波長はmmレベルからÅレベルまで変わるので、固体のミクロレベル、結晶格子レベル、原子レベルの構造についても知見が得られる。

ガラスを対象として選んだのは、短範囲構造が結晶と類似しているためにその化学結合力は結晶と同等である一方、長範囲構造がないために様々な種類や量の元素やイオンを含ませることができるので、同族・同類元素あるいはイオン間の比較をしやすいと思われたからである。

2. 酸化物の化学結合力とガラス構造

2.1 弾性率からのアプローチ

アルカリ土類を含むケイ酸塩ガラスの体積はアルカリ土類酸化物とシリカの短範囲構造の体積にガラス構造の乱れにより生じる結晶との体積差を加味したものと仮定すると、アルカリ土類イオンを同量置換したガラスの体積差はアルカリ土類イオンの短範囲集団の体積差だけとなるのでアルカリ土類酸化物結晶の体積差と比例関係になるはずである。一方、内部エネルギーはアルカリ土類-酸素、ケイ素-酸素、および酸素-酸素の最隣接原子間結合力の総和なので、置換によるエネルギー差も同様にアルカリ土類イオンの短範囲構造による影響だけとなる。従って、アルカリ土類酸化物結晶にみられるようにガラスの体積弾性率と体積の関係は $-4/3$ 乗となるはずである。これらのことを含有量の異なる様々なアルカリ土類ガラスの体積と体積弾性率の測定から確かめた¹⁾。

網目形成酸化物については、弾性率や比熱から求まるシリカガラスのデバイ温度は三次元デバイモデルを使うと600~700 Kとなり、その原子間距離と電荷から予想される値より遥かに低い。網目内部の空隙の影響を何らかの形で取り入れない限り格子動力学を適用して結合力を

〒657-0068 兵庫県神戸市灘区篠原北町 2-5-27
TEL & FAX 078-882-1733
E-mail: soganaohiro@aol.com

求めることはできず、模索が続いた。

2.2 比熱からのアプローチ

研究室ではガラス構造を追及するために極低温における比熱に取り組んでいたが、平尾一之氏（当時助手，現京都大学教授）がアルカリケイ酸塩ガラスの比熱を 77 K から 300 K まで精密に測定し，高分子鎖状および層状構造物質に対する Tarasov のモデル²⁾およびナトリウムケイ酸塩結晶における Kelley の比熱解析³⁾を参考に，網目構造内の一次元デバイ型の連続体振動，網目構造間の相互作用にもとづく三次元デバイ型の連続体振動および修飾イオンによるアインシュタイン型の独立振動の 3 つの特性温度を用いてデータを解析することで Si-O 結合力相応の特性温度を得た⁴⁾。これらの特性温度はそれぞれ網目形成イオンとそれに配位する酸素イオンによる振動，網目形成イオンと酸素イオンが形成する網目構造の相互作用にもとづく格子振動，および修飾イオンが網目構造内で行う振動に相当するので，これを 3 バンド理論と名づけ，様々な鎖状，層状の単純結晶や酸化物およびケイ酸塩の比熱データによってその妥当性を確かめた。次に組成を系統的に変えてガラスの比熱を測定し，酸素イオンに対する各種陽イオンの特性温度を求め，これらがイオン半径から予測される結合力や Sun⁵⁾による網目形成酸化物，修飾酸化物，中間酸化物の分類の基準となった酸化物の解離エネルギーと一致することを確かめた⁶⁾。

2.3 ガラスの等方性の限界

ガラスではその短範囲構造に結合の方向性があるにも拘らずバルクとして等方性を示す。この等方性が現れる最小のサイズは多結晶やガラス構造微晶説の粒径に相当する中範囲構造のサイズともいえる。3 バンド理論の三次元振動の特性温度が三次元的に繰り返しのある等方的な集団を反映していると考えれば，集団内のケイ素—酸素間の振動数は波長の逆数であるので，

一次元デバイ温度と三次元デバイ温度の比が中範囲構造の指標となると思われた。各種ケイ酸塩結晶でそれを求めると 3~7 程度，すなわち 5 から 10 Å 程度となり格子定数程度の大きさとなった。網目修飾イオンを多量に含むガラスではこの比が結晶に近いことからケイ酸塩結晶の網目構造が修飾イオンで切断され原子配列が乱れることで等方性が現れること，網目形成酸化物のみを含むガラスではこの値が結晶の 2~3 倍となることから等方性のある繰り返し集団を作るには結晶の単位格子の 10~30 倍ほどの原子が集まる必要があることが示唆された⁶⁾。これは硬度における Normal glass と Anomalous glass の違いやガラスによって内部摩擦や分散の程度が違うことなどに関係すると思われるが，熱履歴や作成条件を変えて作成した仮想温度の違うガラスについて調べる必要がある。

3. ガラスの研究領域を広げる

1979 年に教授に昇任して研究室を担当した。米国の大学の活気のある研究室では研究に必要な環境や資金は提供するが，細かい指示は出さずに本人の才能と努力に任せて学生を育成し，優れた若手研究者を輩出していたのでそれを見習って研究室の運営を行った。殆どの学生が大学院に進学することから，四回生では研究に馴れるために研究室が準備した複数のテーマの中から選ばせるが，院生になるとそのテーマに拘ることなく自分で課題を探し，その課題に詳しい教員と相談しながら研究を進める方針を取り，研究環境や必要な資金を整えることを心掛けた。その結果，研究室の研究領域は大きく広がると同時に，優れた研究者・技術者が巣立っていった。滞米中の研究も含めたこれまでの研究の流れは図 1 のようである。以下に研究室として行ってきた主なものを述べるが，これらの多くは研究室のスタッフであった大田陸夫，花田禎一，平尾一之，吉本護，中西和樹，田中勝久氏（敬称略）らが中心となって学生と共に精力的に行ったものである。

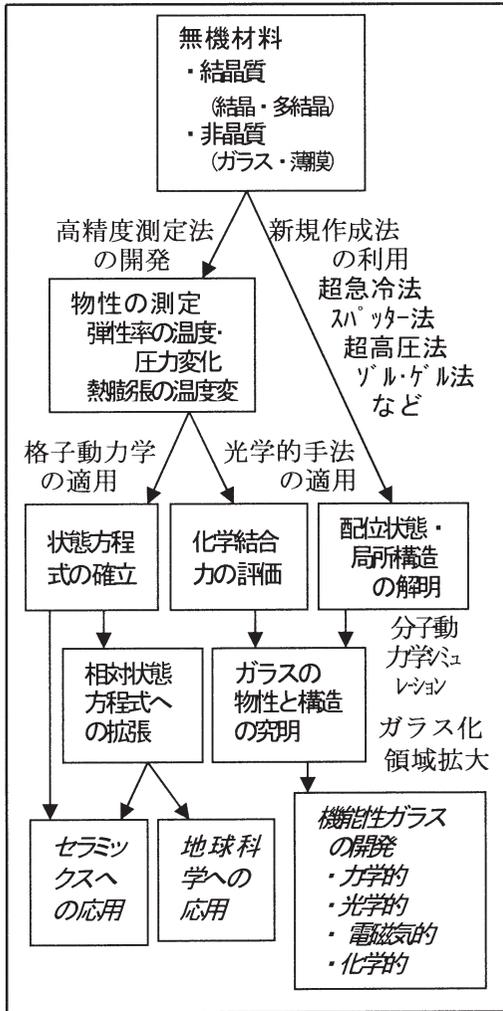


図1 曾我個人および研究室における研究の流れ

4. ガラスの局所構造に関する研究

ガラスの物性に影響を与える短範囲構造の局所構造を追及するために、超急冷法、スパッタ法、超高压法、ゾル・ゲル法などにより多種多様な非晶質を作成し、蛍光X線の化学シフト、赤外スペクトル測定などの分光学的方法を用いてガラス形成イオンの配位数および化学結合状態を比較検討した。その結果、2種類の間置換イオンが混在すると化学結合力の弱いイオンは強いイオンに引きずられた形の配位数を取りやすく、相図における融液からの初相固溶体

の配位数に類似することがわかった。ガラスに特殊な機能を付加する遷移金属や希土類イオンについてメスバウア効果、ESR、フォノンサイドバンドなどの測定をもとに局所構造を定め、母体ガラスの光学的塩基度や電気陰性度との関係を追及した。さらに、分子動力学シミュレーションを用いてガラス構造を構築し、適切な2体ポテンシャルを使うことによって希土類イオン含有ガラスの蛍光スペクトルやシリカガラスの赤外・ラマンスペクトルを再現した。

5. 機能性ガラスの開発に関する研究

機能性ガラスの開発に必要なガラス化領域やガラスの力学・光学・電磁気・化学特性を系統的に調べて、化学結合と構造の知見をもとに様々な機能性ガラスの開発につなげた。例えば、力学特性については、希土類イオン添加による配位数増大や窒化物導入による結合力増大によって高弾性率・高強度ガラスが達成できることを示した。また、光学特性では、添加したイオンの感光特性や蛍光特性をもとに光による電子遷移と母体ガラスの結合力との関係を考察して希土類イオンによる高調波変換現象を確認し、その2段階励起機構がイオン種により異なることを明らかにした。非晶質中の希土類イオンの局所構造と基礎ガラスの組成や構造との関連、遷移金属イオンの局所構造と電磁気特性の関係や結晶析出機構に関する研究は新しい光ホールバーニング材料、ガラス誘電体や磁性体の創製につながった。

無機-有機の分野融合を目指した研究において、有機高分子を含む金属アルコキッド溶液の加水分解・重合反応の過程で無機高分子の化学結合数の増加により系のエントロピーが変るため相溶性が低下し、スピノーダル機構による相分離が生じることが見いだされ、また、ゲル化過程で溶媒置換を行うことでメソポーアも制御できることが明らかになった。この化学的相分離法によれば、異なる高純度化に加え、孔径の揃った貫通細孔や2重細孔を持つ多孔体が得ら

れるため、新規な無機多孔体作成法として実用化されている。

6. おわりに

3回にわたった「私の研究ヒストリー」の第1部では学生時代に研究の基盤となる知識や手法を学んだこと、第2部では渡米して格子動力学に触れセラミックスや地球科学の分野で理論と実験をつなぐ研究を行ったことを述べ、本稿ではそれらの体験を活かしてガラスの化学結合や構造の解明に取り組み、研究室として様々な機能性ガラスの創製につなげていった経緯を述べた。研究の動機やそれを進めるアプローチを汲み取って頂ければ幸いである。このような活動が可能であったのは、研究ポテンシャルの高

い大学に属し、多くの先輩や同僚のご理解とご支援に恵まれるとともに、研究室において共に研究に励んだスタッフや学生の優れた発想と真摯な努力があったからである。この場を借りて謝意を表します。

文献

- 1) N. Soga, H. Yamanaka, C. Hisamoto and M. Kunugi; *J. Non-Crystalline Solids*, 22, 66 (1976)
- 2) V. V. Tarasov, *Zh. Fiz. Khim.* 24, 111 (1950)
- 3) K. K. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 471 (1939)
- 4) K. Hirao, N. Soga and M. Kunugi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 570 (1979)
- 5) K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30, 277 (1947)
- 6) N. Soga, *J. Non-Crystalline Solids*, 52, 365 (1982) ; *J. de Physique suppl.*, 43, C-9-557 (1982) ; N. Soga and K. Hirao, "Structure and Bonding in Non-Crystalline Solids" (Plenum Press, N. Y.) 201 (1986)