

## 非酸化物のガラス形成とZachariasen則

### Glass formation of non-oxides and Zachariasen's rules



京都工芸繊維大学 材料化学系

角野 広平

*Faculty of Materials Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology*

**Kohei Kadono**

私がガラスの研究を始めたのは1980年代半ばで、当時は、光ファイバの本格的な実用化に向けての開発が進められており、さらに、 $ZrF_4$ 系に代表されるフッ化物ガラスを用いた通信用超低損失光ファイバの研究開発も活発に行われていた。また、これらの研究が引き金となって、ガラスの研究開発においては、主に光ファイバやフォトニックデバイス等への応用を念頭に、フッ化物以外のハロゲン化物ガラスやカルコゲン化物ガラスなどの非酸化物ガラスの研究にも関心が持たれていた時期でもある。私もさまざまなハロゲン化物のガラス形成を調査していた。

よく知られているように $ZrF_4$ 系ガラスは、1974年に結晶合成の研究中に偶然発見された。多くのガラス研究者は、 $ZrF_4$ 系ガラスについて、なぜこのような化合物がガラスを形成するのか、そしてその構造はどのようなものであるのか、といったことに大いに興味を持ったということ、後に私はある先生からお聞きしたのを覚えている。それは、おそらくガラス研究者がガラス形成やガラス構造を考えると、その出発点としてまず思い浮かべるのはZachariasenの規則やランダム網目構造モデルであり、これらは酸化物ガラスに対して提唱された考え方ではあるが、 $ZrF_4$ 系ガラスは全く異なった構造をもつのではないかと予想されたからであろう。実際、多くの研究者によって明らかにされた $ZrF_4$ 系ガラスの構造は、 $Zr^{4+}$ イオンの周りのFイオンの配位数は6~8程度であり、その構造モデルとして、ガラスを構成するイオンがランダムにかつ隙間なく充填されたランダム充填構造モデルが提案されている。 $ZrF_4$ 系と同じようなガラスが、以前に全く知られていなかったわけではないが、 $ZrF_4$ 系ガラスの発見は、ガラス研究者がいつも心に描いている（と私は思っている）Zachariasenのガラス形成とガラス構造をもとにした世界を大きく広げたといっても過言ではないであろう。

ここで、少し乱暴かもしれないが、ガラスの構造モデルとして、Zachariasen型と非Zachariasen型に分けて考えてみる。前者はもちろんZachariasenの規則に従っており、比較的openな構造的特徴を持つ。ただし、構造単位の配位多面体が頂点のみを共有してつながっているのではなく稜の共有もありうるとして、少しその条件を緩和する。その意味で、準Zachariasen型という表現がより適切かもしれない。また、結合の性質は非Zachariasen型に比べて共有結合的である。ほとんどの酸化物ガラスはZachariasen型であり、非酸化物系では $BeF_2$ ガラスや $ZnCl_2$ ガラス、それにイオウやセレンの

化合物からなるカルコゲン化物ガラスも Zachariasen 型あるいは準 Zachariasen 型に属すると考えてよいであろう。一方、非 Zachariasen 型はカチオンに対するアニオンの配位数は概ね 6 以上であり、closed な構造で、結合はイオン結合的である。ZrF<sub>4</sub> 系ガラスや HfF<sub>4</sub> 系ガラスはこれに分類される。

さて、周期表で元素を縦、横と順にたどって物質の性質がどのように変化していくのかを調査することは物質科学の基本である。そこで、非酸化物、特にフッ化物とフッ化物以外のハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物）において、融液を冷却してガラスになるかならないか、そしてガラスになるとすれば、準 Zachariasen 型か非 Zachariasen 型かをここでは亜鉛とジルコニウムのハロゲン化物についてみてみたい。

亜鉛のハロゲン化物はすべてガラスを形成する。特に、ZnCl<sub>2</sub> と ZnBr<sub>2</sub> は単独でもガラス化するが、一方、ZnF<sub>2</sub> と ZnI<sub>2</sub> は、それぞれ他のフッ化物やヨウ化物を加えた多成分系でのみガラスが得られる。これらのハロゲン化亜鉛系のガラス構造は、ZnF<sub>2</sub> 系ガラスが非 Zachariasen 型であろうと考えられるのに対して、他のハロゲン化亜鉛系ガラスは準 Zachariasen 型である。ハロゲン化亜鉛はどれもイオン結合性の化合物であるが、ZnF<sub>2</sub> 以外は 4 配位構造をもち、イオン半径が小さな Zn<sup>2+</sup> イオンが分極しやすい Cl, Br, I イオンの電子を強く引き付けることによって共有結合性を帯びていると考ええると、これらのハロゲン化亜鉛が準 Zachariasen 型ガラスを形成し、それらに比べて共有結合性が強くない ZnF<sub>2</sub> 系ガラスは非 Zachariasen 型をとることは理解できるように思える。

ジルコニウムのハロゲン化物では、ZrF<sub>4</sub> 系ガラスのみが知られている。ZrF<sub>4</sub> ももちろんイオン結合性の化合物であるが、イオン半径が小さく価数が大きな Zr<sup>4+</sup> イオンによって硬い F<sup>-</sup> イオンの電子も引き寄せられていくぶん共有結合性を帯びていると考えられる。このことが、ZrF<sub>4</sub> が他のフッ化物の助けを必要としながらもガラスを形成することができる重要な要因であると考えている。しかし、ZrCl<sub>4</sub> や他のハロゲン化物では共有結合性が強くなりすぎて、化合物が分子性を帯びるため融液からのガラス化が困難となる。

これまでに報告されているガラスを形成するハロゲン化物は、フッ化物系ではいくつか知られているが、他のハロゲン化物系では多くはない。それらも含めて融液を冷却する方法で化合物がガラスを形成するかないか、ガラスを形成するとすればどのような構造になるのかは、イオン半径や原子価、イオンの分極性、配位数、結合の性質などがお互いに関係しあった上で、冷却速度と緩和時間の実に絶妙なバランスのもとに決定されているように私には思える。

量子科学にもとづいた大規模な計算や精緻な構造解析などをもとにしてガラスの本質が議論される時代に古典的な考えを展開してしまったかもしれない。思えば、Zachariasen の有名な論文は 1932 年に発表されたが、国際ガラス年の昨年はちょうど 90 年目であった。また、BeF<sub>2</sub> ガラスや ZnCl<sub>2</sub> ガラスの報告からほぼ一世紀、ZrF<sub>4</sub> 系ガラスの発見からはほぼ半世紀がたとうとしている。今後、新規なガラス系が発見されることはあるであろうか。「ニューガラス」という言葉が広まっていく時期と相前後して発展してきたゾルゲル法や気相法などの合成技術、そして今世紀に入ってからのナノテクノロジー、とりわけ Zachariasen のガラス構造モデルを実際に観察できるほどにまで進歩した分析技術などの基礎研究を基盤として、今までに想像もできなかったようなガラス状態やそれを発現する物質が発見されることを期待したい。それは、私たちのガラスの世界をまた一段と広げてくれるのではないかと思う。

#### 参考文献

河本洋二, New Glass, 2 (2), 30-37 (1987).