

UDC : 544.232

2. ガラス状態の本質—非晶質構造と非平衡熱力学状態量 Essential Meaning of the Vitreous State: Non-crystalline Structure and Non-equilibrium Thermodynamic State Variable

高田 章*
Akira Takada

ガラス状態とは何かという問いはガラス研究の歴史の中でずっと論争が続いている未解決の難問である。本報告では、ガラス状態を理解する上で重要な因子と考えられる非晶質構造と非平衡熱力学状態量に焦点を当て、当社が取り組んでいる新しい計算科学的アプローチによるシリカガラスの解析例を紹介する。まず、ガラスの非晶質構造を原子レベルのミクロスコピックなスケールで解析した結果、マクロなレベルでは均質と思われていたガラス構造もミクロレベルでは異なった構造単位の集合体であること、また高温状態では時間的に絶えず変化している動的な構造として捉えられることが示される。次に、新しい非平衡熱力学状態量を導入することにより温度履歴あるいは圧力履歴の異なるガラスの状態をより明確に区別できる可能性があることを示す。今後、ガラスの非晶質構造及び非平衡状態を理解・予測できる手法開発が進めばガラスに対して温度・圧力等の外場を変化させて思い通りのガラス構造を造り込める設計技術に繋がっていくことが期待される。

The essential meaning of the vitreous state is still the subject of controversy even after the long history of glass research. In this report, two important factors, that is, non-crystalline structure and non-equilibrium thermodynamic state variable are focused on in order to understand the essential meaning of the glass states. Several novel techniques based on computational materials science (ref.2) are developed and applied to silica glass. First, a novel simulation technique named 'structon analysis' is developed to investigate the local structural changes in silica glass (refs.9-11). The developed model shows that it is important to understand the glass state is comprised of a mixture of different fluctuating structural units. Second, a new order parameter model based on the thermodynamics is developed. The order parameter model offers the possibility of distinguishing structures resulting from different thermal histories through introduction of higher moments (ref.15). Finally, new techniques base on computational materials science will make it possible for glass scientists to explore a variety of new glass structures at will in future.

1. 緒 言

ガラスは凍結した液体であり、冷却速度によって

凍結の仕方が変わればガラスの性質も変わるという見方が通常は取られている。その凍結の仕方をできるだけ簡単に理解・区別する方法として仮想温度の

*中央研究所 特任研究員 (E-mail : akira-takada@agc.co.jp)
Research Center Junior Fellow
ロンドン大学 ユニヴァーシティ・カレッジ・ロンドン 客員教授
Visiting Professor, Universtity College Lndon
東京大学 生産技術研究所 客員教授
Visiting Professor, the Universtity of Tokyo

概念は工業的にも重要な役割を果たしてきた⁽¹⁾。一方結晶に圧力を加えることによって非晶質構造を造ること、あるいはレーザー照射により全く新しいガラス構造を造る試みも最近ではますます増えてきている。しかしながら従来の熔融法により造られる狭義のガラスだけでなく種々の非晶質の状態も含めて統一的にガラス状態を理解できる方法論は未だ確立していないと考えられている。また産業的な視点からは、わずかな製造条件の違いがガラスの性質に与える影響を定量的に理解し制御すること、あるいは今までに無い新しいガラス化領域をさらに探索することが強く望まれている。これらの現状の課題を踏まえると仮想温度の概念を超えてガラス状態の本質をさらに理解することが重要である。本報告ではガラス状態の2つの重要な概念、(1) 空間的な不規則性の程度を表す非晶質構造及び(2) 熱平衡からのずれの程度を表す非平衡状態量、について当社における最近の研究を紹介する。

2. 非晶質構造

シリカガラスはもっとも典型的なガラス形成材料であるため非常に多くの実験的アプローチ及び理論・シミュレーションの研究が行われ、ガラス構造と特性の関係が盛んに議論されてきた。組成の単純さとは裏腹に水 (H_2O) と似た複雑な性質、すなわち多様な特異的な性質があり、それらの性質を原子レベルで説明する場面では特にシミュレーションが重要な役割を果たしてきた⁽²⁾。ここではシリカガラスを例とした研究を紹介する。

シリカガラスの特異的な性質の例としては、温度上昇とともに体積弾性率が上昇する（圧縮しにくくなる）ことが知られている。この性質は普通の材料が示す一般的な傾向とは全く逆である。またシリカガラスは低熱膨張であるという優れた性質を持っていることはよく知られているが、ガラス転移温度以上の熔融状態で密度最大を示すことが盛んに議論されてきてまだ結論は出ていない⁽³⁾。まず体積弾性率の熱的異常については、Deeg⁽⁴⁾、Vucevich⁽⁵⁾らによる「2構造モデル」により、また最近ではHuangとKieffer⁽⁶⁻⁷⁾らのグループによる「 α - β 転移モデル」によって説明されてきた。Huangらの研究では分子動力学法シミュレーションを用いて、温度上昇とともにガラス中の構造単位がcristobalite結晶で観測される α - β 転移と類似の局所構造変化を起こすこと及び体積弾性率が上昇することが示された。ここで重要なことは静的な α 構造から動的に絶えず変化している動的な β 構造へ変化することであり、隣り合う SiO_4 単位間のねじれ角の動的な変化を詳細に調べることにより、cristobalite結晶における構造変化とシリカガラスにおける構造変化が同じメカニズムで説明できるようになった。もう一方の特異性である、シリカガラスがガラス転移温度以上で密度最大を示すことは実験的にはBrueckner⁽³⁾が最初に示唆し、多くの

コンピュータシミュレーションも密度最大になる結果を示してきた⁽⁸⁾。しかしながら密度最大となる理由については熔融状態でSi-O結合が切断され隙間の多い構造がつぶれた構造になるようにSi-O環の結合交替が起こることが主な原因であろう、というところまでしか推論されていなかった。

筆者はガラス転移温度以下における体積弾性率の特異な振る舞いとガラス転移温度以上で起こると示唆されている密度最大の現象を統一的に説明できる新しい構造モデルとして‘structon model’を提唱している⁽⁹⁻¹¹⁾。分子動力学シミュレーションによりガラス構造を詳細に検討した結果、‘structon model’では以下の2つの特徴が反映されている。最初の特徴は、温度上昇に伴い単一な構造変化がガラス中のいたるところで引き起こされるという均一モデルの代わりに、局所構造ごとに結合状態に応じて異なる構造変化が引き起こされることにある。すなわち、ガラス中では異なる構造単位がそれぞれ温度・時間に対応した存在確率で相互変換するとした。2番目の特徴は、ガラス転移温度以下の領域では結合長、結合角、ねじれ角が構造変化に大きな役割を演じる一方、ガラス転移温度以上では時間とともに変化する結合の切断、再結合が重要な役割を演じることをモデル化したことである。‘structon model’では分子動力学シミュレーションで得られる局所構造の時間変化データをもとに、ガラス中の全ての Si_2O_7 の構造単位 (SiO_4 四面体のdimer) を4種類の局所構造単位‘structon’に分類し、それぞれの存在確率を計算している (Fig. 1)。ガラス転移温度以下のガラスが固体状態にある場合、structonは α -structon及び β -structonに分類される。 α と β の分類基準はHuangとKiefferらの構造変化メカニズム^(6,7)に基づいて、隣り合う SiO_4 四面体間のねじれ角の時間変化がある許容値を超えるかどうかで静的な α -structonあるいは動的な β -structonに分類される。低温ではすべて α -structonだったものが温度上昇に

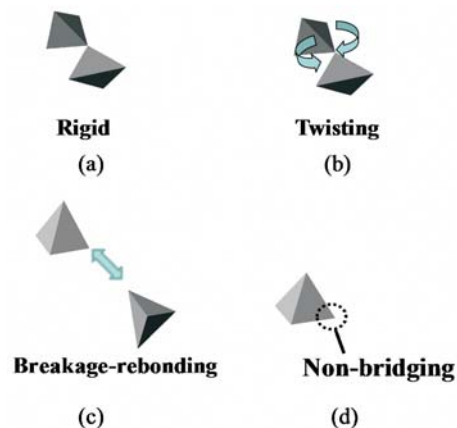


Fig. 1 Tetrahedral representation of α -structons (a), β -structons (b), γ -structons (c), and δ -structons (d), where a tetrahedron refers to a SiO_4 unit.

よりねじれ角の変化が大きくなるに従って β -structonに変化していく。cristobalite結晶はどの原子も周りの結合環境が同じであるため転移温度付近で一斉に α -structonから β -structonに一次転移的に変化する。一方シリカガラスのように局所構造ごとに結合環境が異なる場合には温度上昇とともに順次 α -structonから β -structonに変化することがシミュレーションで観測された。ガラス転移温度以上の液体状態では新しい構造単位として γ -structon及び δ -structonを定義している。液体状態では非架橋酸素が増加していくことが重要な現象であることは容易に想像される。 Si_2O_7 の構造単位をある時間間隔で観測した場合、Si-O結合の切断・再結合が続いている場合は γ -structon、非架橋の(Si-O結合が切断された)状態が続く場合は δ -structonとした。熔融シリカのシミュレーション結果によると、ガラス転移温度を超えたばかりの温度域では結合が切れるようになってもすぐに新しい結合が生成されることが示された。この結果は熔融シリカが他の多くの液体と比べてガラス転移温度以上でも粘性がなかなか低下しない特徴を説明できる重要な因子と考え、液体状態も独自の考え方で2種類(γ -structonと δ -structon)に分けている。

“structon model”の開発によりシリカガラスの種々の構造変化が統一的に説明できるようになった。構造変化を示す特徴温度は4種類あり、解析結果では以下のT1 (800K), T2 (1600K), T3 (2200K), T4 (2400K)に対応している (Fig. 2)。T1はBrillouin scattering測定により圧縮率の変化率が変換することが観測されていた温度域である⁽¹²⁾。これまで変化の理由が分からなかったが、‘structon model’を用いることにより、温度上昇に伴い α -structonから β -structonに変換しつつあった現象がT1付近で飽和するためであると示唆される。次にT2はガラス転移温度に対応し、化学結合の切断開始すなわち液体状態の開始地点に当たる。‘structon model’では液体の構造単位である γ -structonが急激に生成し始める温度に対応している。さらにT3は δ -structonの生成が始まる温度である。T2からT3の温度に向かうに従い、急速に β -structonの割合が減少し γ -structonが増加している。すなわちこの温度域では隙間の多

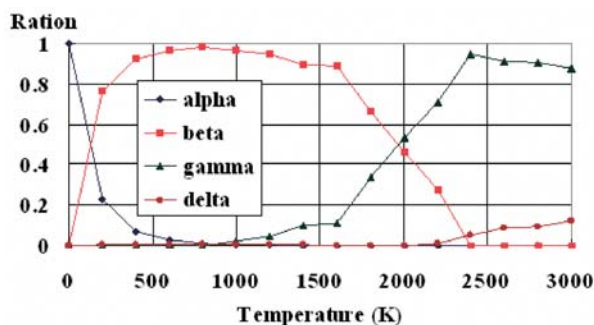


Fig. 2 Change in the proportions of α -, β -, γ -, and δ -structons in silica glass.

い(低密度) β -structon構造が減少していることとなる。実験では1800Kで密度最大となることが予想されている。通常の多くの液体では温度上昇に伴い結合が切断され体積が単調に膨張していくが、熔融シリカの場合 β -structon構造の減少に伴う体積収縮効果が膨張効果を上回るために温度とともに密度上昇を示していると考えられる。この後T4の温度に達すると γ -structonの減少が始まり δ -structonの単調な増加のみが観測される。この温度域では非架橋酸素が単純に増えていくだけであり通常の多くの液体と同様に単調な熱膨張の性質を示すものと推測される。

以上説明してきた‘structon model’は GeO_2 ガラス、 BeF_2 ガラスの構造・特性解析にも応用され、 SiO_2 、 GeO_2 、 BeF_2 間のガラス構造・特性の類似点、相違点についても議論されている⁽¹³⁾。

3. 非平衡熱力学状態量

熱履歴あるいは圧力履歴が異なるガラスをどのように識別するか、あるいは狙い通りの特性を持ったガラスを造るために熱・圧力履歴をどのように最適化していくかは工業的に非常に重要な課題である。ガラス状態を区別する秩序パラメータとして最も単純な指標は密度であるが、わずかな状態の違いを密度の差として検出することは非常に難しい。一方最近ではシリカガラスの仮想温度がラマン分光等により精度良く定義できるようになり、仮想温度が工業的にも有用な秩序パラメータとなっている⁽¹⁾。密度あるいは仮想温度を利用する考え方は一つの秩序パラメータでガラスの状態を特定できることを前提としているが、熱力学の世界ではPrigogine-Defay Ratioに関する研究から複数の秩序パラメータの必要性が議論されるようになってきている⁽¹⁴⁾。密度あるいは仮想温度が同じ値を持つガラスはいつも同じガラス構造すなわち同じ性質を持つかどうかについては現在のところよく分かっていない。筆者は理論・計算材料科学の手法を用いてガラス状態を区別できる汎用的な秩序パラメータを探索してきたが、最近‘atomistic energy distribution’に基づく秩序パラメータを提案している⁽¹⁵⁾。

古典の分子動力学法シミュレーションではまず原子間の相互作用エネルギーを仮定し、個々の原子に働く力を求めて原子位置が時間発展的に計算される。平衡状態にある系については統計力学の理論を用いて全エネルギーの値のゆらぎから自由エネルギーを計算することが可能であるが、精度良く計算しようとする膨大な計算が必要であるため現状では実用的な手法とは言い難い。さらに非平衡状態へ拡張しようとした場合には現状では方法論自体が確立されていない。筆者は溶液化学分野で開発された溶媒-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考え方⁽¹⁶⁾を個々の原子レベルまで拡張して利用することを考えた。具体的には全て

の原子間相互作用エネルギーを作用している双方に均等に割り振るといふ仮定を導入することによって系全体のエネルギーを全ての原子に割り振ることが可能となる。この個々の原子に割り振られたエネルギーを原子位置エネルギーと呼ぶことにする。

最も構造の対称性の高い結晶中ではどの原子もその周囲の原子配置は同じなので原子位置エネルギーの分布は一点に集中したデルタ関数の形状となる。構造が乱れるほど、個々の原子が感じる原子位置エネルギーは個々に異なった値を持つようになり、その分布はブロードに広がっていく。原子位置エネルギーの分布とガラス構造の乱れの程度の間に関係があることは直観的に理解できるが、さらに解析を進めるためにはこのような分布の変化を数学的に定量化する必要がある。数学の世界では分布を定量化する方法論としてモーメント解析があり、その解析手法を新たに原子位置エネルギーの分布に応用することとした。分布形状に対して1次のモーメント、2次のモーメント、さらに高次のモーメントを逐次求めることにより、任意の分布形状を高精度で

数値化し識別することが可能となる。ここで1次のモーメントは統計の世界では平均値を意味し、個々の原子位置エネルギーの平均値を示す。2次のモーメントはそのエネルギー分布の分散に相当し、物理的には比熱、エントロピーと関係した量となる。

シリカガラスを例とし、cristobalite結晶を融解したプロフィール、シリカガラスを液体状態からアニールしたプロフィール、異なる温度の液体状態から瞬間固化した時の1次のモーメントを横軸に、2次のモーメントを縦軸として酸素原子、ケイ素原子に対してプロットしたものがFig. 3である。このマップを「原子位置エネルギーの相関マップ」と呼ぶこととする。この相関マップから結晶、液体、ガラスそれぞれの構造の違いを原子位置エネルギーの相関マップ上の位置の違い（1次及び2次のモーメントの違い）として区別することができる。ガラスの温度履歴、圧力履歴の違いにより異なった構造のガラスが造られた場合には相関マップ上の位置が通常のガラスの位置とは異なることが予想できる。このマップの次元は秩序パラメータの数に相当することになり、Fig. 3のマップは2次元マップなので秩序パラメータを2個とした場合である。この手法が汎用的であると考えられる理由は解析するモーメントの次元を増やすことにより、必要とされる精度のレベルまで多変数の秩序パラメータを増やしていくことができる点にある。例えば、結晶多形をエネルギー分布により識別しようと考えるといずれも配置エントロピー（2次のモーメントとの相関大）はゼロであるが、内部エネルギー（1次のモーメントに対応）の違いにより、すなわち一般的には1個の秩序パラメータのみで識別できる。結晶多形及び平衡状態の液体を含めてエネルギー分布により構造の違いを識別しようとする、内部エネルギーが同じであるか、あるいは配置エントロピーが同じ値を持つ構造が複数存在するため内部エネルギー及び配置エントロピーの両者、すなわち2個の秩序パラメータを用いないと識別できない。ここまでは2次モーメントまでで説明可能である。ただし説明を簡単にするため、配置エントロピーの違いを2次のモーメントの違いで代表させたが、液体の配置エントロピー自体は厳密にいうとさらに高次のモーメントの寄与も含んでいる。より一般的な非平衡状態の液体・ガラス構造も含めて全ての構造を識別しようとする、2個の秩序パラメータだけでは構造が特定できず複数個の秩序パラメータが必要となってくる。今回の解析ではメモリー効果を伴わない比較的単純な系の比較であったため2次モーメント（2個のパラメータ）で構造を識別することができたが、原理的には多次元に拡張するほどより微小な構造の違いも識別可能である。今後はガラスの温度・圧力履歴等の影響を解析していく上で有用な手法であると考えられる。

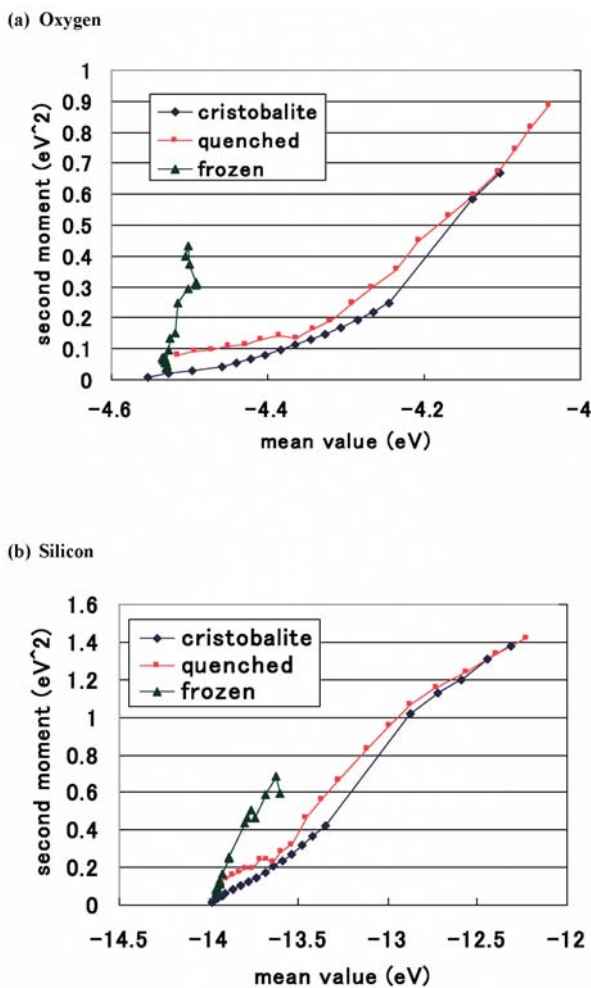


Fig. 3 Relation of values and second moments of atomistic energy distribution functions for cristobalite, quenched and frozen silica glasses.

4. 結 言

ガラス状態の本質である非晶質構造と非平衡熱力学状態量について筆者の研究を中心に現状を紹介した。均質と思われていたガラスもミクロスコピックに見てみると異なった構造単位の集合体であること、また動的に変化する構造も重要であることを示した。現在問題になっている緩和とかエージングといわれる現象についてもミクロスコピックなレベルでの理解が進みつつある。ようやく原子レベルのミクロな世界とガラスの性質として観測されるマクロな世界が理論・材料シミュレーション技術により橋渡しされるようになってきた。今後はガラスの温度・圧力履歴あるいは外場を変化させて思い通りのガラス構造を造り込める技術に繋げていきたいと考えている。

—参考文献—

- (1) A. Agarwala, K. M. Davis and M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **185**, 191-198 (1995).

- (2) A. Takada and A. N. Cormack, *J. Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **49**, 127-135 (2008).
- (3) R. Bruechner, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123-175 (1970).
- (4) E. Deeg, *Naturewissenschaften*, **44**, 303 (1957).
- (5) M. R. Vucovich, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 25-63 (1972).
- (6) L. Huang, L. Duffrene and J. Kieffer, *J. Non-Cryst. Solids*, **349**, 1-9 (2004).
- (7) L. Huang and J. Kieffer, *Phys. Rev. B*, **69**, 22403 (2004).
- (8) C. A. Angell and H. Kanno, *Science*, **193**, 1121-1123 (1976).
- (9) A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow and G. D. Price, *J. Non-Cryst. Solids*, **345** & **346**, 224-229 (2004).
- (10) A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow and G. D. Price, *J. Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, **48**, 182-187 (2007).
- (11) A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow and G. D. Price, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 181-187 (2008).
- (12) A. Polian, D. Vo-Thanh and P. Richet, *Europhy. Lett.*, **57**, 375-381 (2002).
- (13) A. Takada, P. Richet, C. R. A. Catlow and G. D. Price, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 1892-1898 (2007).
- (14) I. Gutzow and J. Schmelzer, *"The Vitreous State"*, Springer, Berlin (1995).
- (15) A. Takada, P. Richet and T. Atake, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 694-699 (2009).
- (16) N. Matsubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6070-6081 (2000).