

コンテナレス法で作製された高純度かんらん石ガラスの特異な構造

小原真司

勸高輝度光科学研究センター, CREST-JST 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

鈴谷賢太郎

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

竹内 謙

東京理科大学基礎工学部 〒049-3514 北海道山越郡長万部町字富野102-1

要旨 主要な造岩鉱物であるかんらん石 (Mg_2SiO_4) は、酸素イオンが六方最密充填を持つように、独立した SiO_4 四面体と稜共有による MgO_6 八面体群が配列している斜方晶であるが、 SiO_2 の含有率が33.3 mol%と小さいことから通常の融体急冷法で高純度のガラスを得ることが困難である。我々は、レーザー加熱されたかんらん石融体を不活性ガスと音波で無容器で浮遊させ、レーザーの急断による緩やかな冷却で高純度ガラスを得た。得られたガラスの構造を高エネルギー X 線回折、中性子回折を併用し、逆モンテカルロシミュレーションにより解析した。その結果、かんらん石ガラスでは、通常のガラスにおいて主要なネットワーク形成ユニットである SiO_4 四面体は、単量体、もしくは二量体のみを形成し、 MgO_4 , MgO_5 , MgO_6 多面体の頂点および稜共有により形成される Mg-O ネットワークによってガラス構造が支えられていることが明らかとなった。

1. はじめに

ガラスは古くから人類にとって身近な物質であり、今日では、窓ガラス、ガラス瓶、光学ガラスのみならず、ガラス繊維などの構造用材、光ファイバー、レーザー媒質等広い領域で用いられている。ガラスは、一般的に透明で、化学量論的な組成に限られる結晶材料とは異なり機能に応じて広い組成範囲で材料設計が可能であることから、様々な分野で新規な機能性ガラスの開発が試みられている。

このようにガラスは我々にとって身近な存在であるが、その構造がどのくらい正確に理解されているかと言えば（不規則な構造という矛盾した本質的な問題があるとはいえ）結晶に比べて大雑把で貧弱な構造情報しか得られていないのが現状である。結晶の場合は、ガラスとは異なり、原子が3次元的に一定の周期をもって規則的に配列しているため、X線や中性子による回折現象を利用することによって、その原子配置、つまり結晶構造をほぼ一意的に決定することが出来る。さらに近年では、第三世代放射光源のような強力光源の登場とリートベルト法やマキシマムエントロピー法などのデータ解析法の発展に伴い、粉末結晶回折法によって、原子位置だけではなく電子密度分布も知ることが出来るまでになってきている^{1,2)}。一方、ガラスに代表される非晶質物質の場合は、ブロードな回折パターンを絶対強度に規格化し、干渉性散乱成分のみを抽出し、それをフーリエ変換することにより得られる（動径分

布関数などの）実空間での原子分布関数上で、短範囲構造の解析（原子間距離の決定、配位数の導出）を行うのが一般的である。EXAFS法によって得られる構造情報も、この場合と同様短範囲の構造情報である。しかし、SPring-8のような第三世代放射光施設の出現により高強度の高エネルギー X 線が利用できるようになり、また X 線回折とパルス中性子回折の併用、逆モンテカルロシミュレーション (Reverse Monte Carlo, RMC)³⁾法の援用によって、非晶質物質についても、大規模な3次元の構造モデルを実験的に得ることが可能になりつつある^{4,5)}。

我々は上記の方法（高エネルギー X 線回折、パルス中性子回折、RMC法の併用）を用いて、ガラス構造を考える上でも宇宙・地球科学的にも重要なかんらん石 (Mg_2SiO_4) ガラスの3次元構造解析に成功した⁶⁾。本稿では、実験・解析の概要や3次元構造特定までのプロセス、さらにこのガラスの特異な構造について述べる。

2. 典型的な酸化物ガラスとかんらん石ガラス

酸化物ガラスの構造モデルは Zachariasen により1930年代から考えられており、不規則連続網目構造 (Continuous random network, CRN) 説⁷⁾と呼ばれ、この構造は多くの研究者に支持されつつ現在に至っている。ガラスの中でも特に不規則連続網目構造を持った代表的な酸化物ガラ

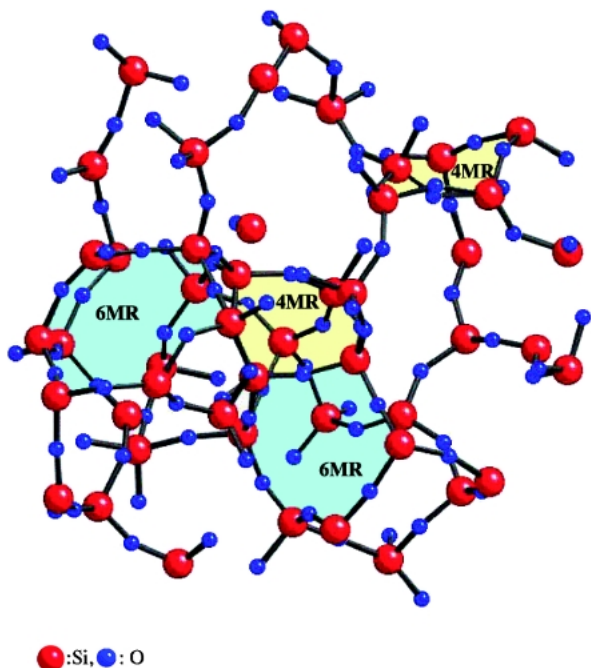


Fig. 1 The 3-dimensional atomic configuration of SiO₂ glass⁸⁾. 4MR: 4-membered ring, 6MR: 6-membered ring.

スとしてシリカ (SiO₂) ガラスがあげられる。Fig. 1 にシリカガラスの構造⁸⁾を示す。シリカガラスは、SiO₄四面体ユニットが頂点酸素を共有してできるランダムネスの大きい網目構造 (ネットワーク構造) を持ち、このネットワークは6員環を主とするリング構造から形成されている。このSiO₄四面体のようなユニット (ネットワーク形成ユニット) が不足している酸化物では、このシリカのような疎で乱れた構造を作ることができずに密な構造となり、融体を急冷しても原子はすぐさま整列して結晶となる。

マントル上部や隕石の主要構成鉱物であるかんらん石 (フォスフェライト: Mg₂SiO₄) も、モル比 MgO : SiO₂ が 2 : 1 と SiO₂ が少ないので、組成的にガラスにはなりにくい物質である。また、融点が非常に高いので (~1880°C)、炉材やるつぼの素材などから考えてもガラスの作製は困難である。しかし、かんらん石組成のガラスは隕石や星間物質中に見つかっており、このガラスは宇宙空間における融体の構造を残していると考えられる。したがって、かんらん石組成のガラスの作製とその構造の研究は、新規ガラスの創製という観点のみならず、高温融体から地球や星の生成過程を探るといふ宇宙・地球科学的な観点からも重要である。

3. コンテナレス法によるガラス作製

ガラス合成のもっとも一般的な方法は、必要な粉末原料を試料容器に入れ高温で融解させ、その融体を急冷する方法であるが、高温融体というルートを通らない、スパッタ

法や CVD 法などの薄膜作製法や金属やシリコンのアルコキシド溶液を用いたゾル-ゲル法なども広く用いられている。

我々は、米国コンテナレスリサーチ社を中心とするグループと共同で、ガスジェット音波浮遊法 (Aero-acoustic levitation, AAL) と呼ばれるコンテナレス法を用い、かんらん石 (結晶) を不活性ガスと音波で浮遊させながら CO₂ レーザー加熱で溶融し、レーザーの急断による緩やかな冷却 (700 K/sec) により、不純物の極めて少ないかんらん石ガラスを作製した⁹⁾。この方法では、球形試料の径が小さい場合 (~1 mm) には、本来ガラスになりにくい物質でも容易にガラスを得ることができる。本手法の最大の利点は、容器壁という不均一核生成サイトが存在せず、融点以下まで大きく過冷することができるため、特に酸化物では、過冷却液体からの緩やかな冷却で、これまで作製が困難であった様々なガラス・非平衡物質の合成できる点であり、新規材料創製の可能性を秘めている。

4. かんらん石ガラスの構造解析

高エネルギー X 線回折実験は、SPring-8 高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 にて、非晶物質用二軸回折計を用いて行った。実験に用いた X 線のエネルギーは 61.6 keV である。中性子回折実験は、米国アルゴン国立研究所のパルス中性子施設 IPNS に設置された非晶物質用分光器 GLAD を用いて行った。Fig. 2 にかんらん石ガラスおよびシリカガラスの構造因子 $S(Q)$ ^{6,8)} を青線で示す。X 線と中性子回折データの間には、散乱ベクトル Q の小さい領域で、X 線と中性子の散乱機構の違いによるコントラストがみられる。さらに、シリカガラスの $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に存在する鋭いピーク (First sharp diffraction peak, FSDP) は、Fig. 1 に示したネットワーク構造の存在を意味するが、かんらん石ガラスには該当するピークは存在しないことから、本ガラスにはシリカあるいはシリケートガラスに存在するようなネットワーク構造は存在しないと予想される。

Fig. 3 にこの $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られたかんらん石ガラスの全相関関数 $T(r)$ ⁶⁾ と、結晶データから PDFFIT¹⁰⁾ により計算されたかんらん石結晶の $T(r)$ を併せて示す。1.6 Å 付近に現れるピークは Si-O 相関であり、これは結晶とガラスでほぼ同じであることが X 線、中性子どちらのデータからも分かる。これよりガラスにも結晶中と同じくほぼ正四面体の SiO₄ が存在していることが分かる。2 Å 付近に現れるピークは Mg-O 相関に帰属できるが、このピークは結晶とガラスで大きく異なっている。結晶の場合は MgO₆ の八面体に起因するほぼ対称なピークが 2.1 Å に現れているが、ガラスの場合はピーク位置が 2.0 Å と結晶よりも小さく、ピーク形状は長距離側に裾を引く非対称な分布をしている。X 線および中性

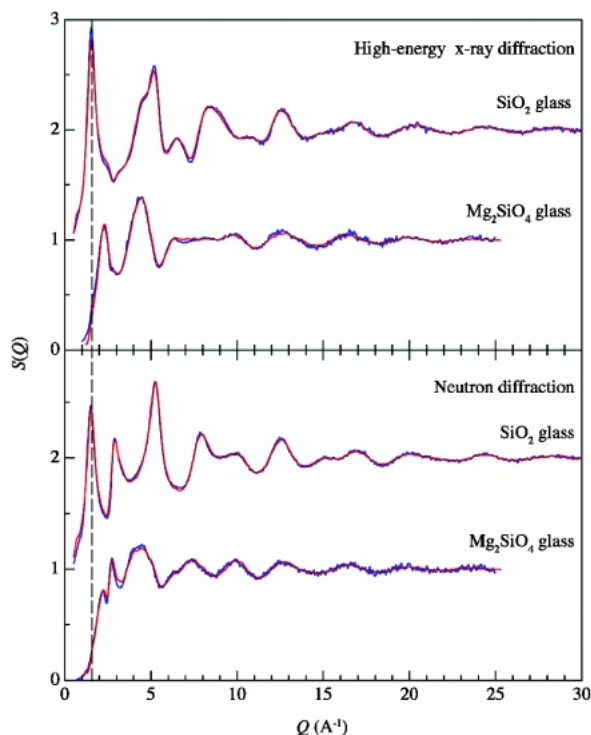


Fig. 2 The structure factors $S(Q)$ of SiO_2 glass⁸⁾ and Mg_2SiO_4 glass⁶⁾. Blue: experimental data, red: RMC model. SiO_2 glass data are displaced upward by one unit for ease of viewing.

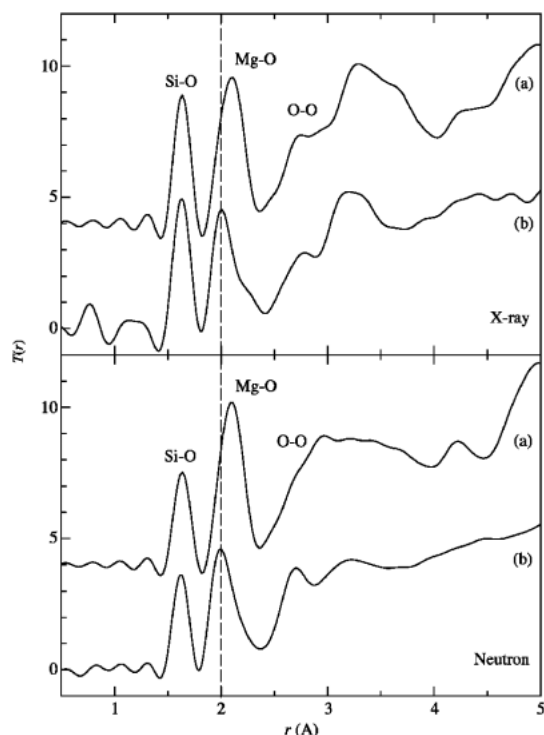


Fig. 3 Total correlation functions, $T(r)$, of Mg_2SiO_4 crystal (a) and glass (b)⁶⁾. The curves of the crystal were calculated using the PDFFIT computer code¹⁰⁾ according to the forsterite crystal structure. For clarity, they are displaced upward by 4 units from the base line. The unphysical oscillations below 1.5 Å arose mainly from the Fourier transformation of truncated data at a finite Q .

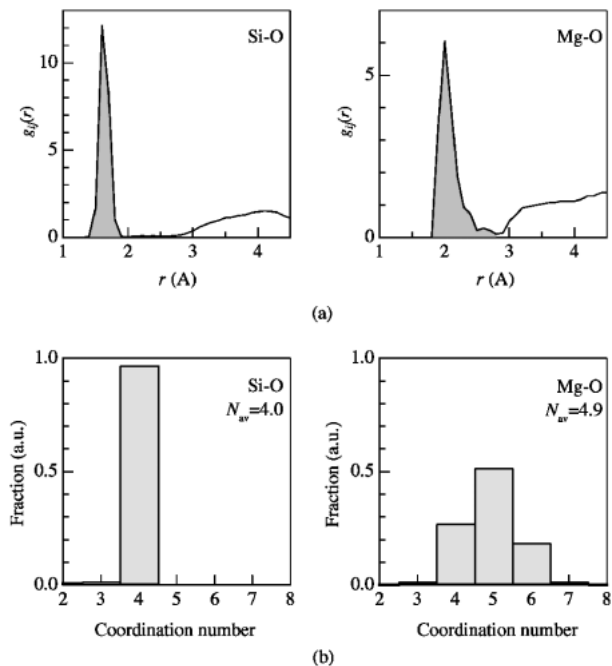


Fig. 4 The partial-pair distribution functions, $g_{ij}(r)$ (a) and the coordination number distributions (b) for Si-O and Mg-O correlations calculated from the RMC model.

$$T(r) = 4\pi r^2 \cdot g(r) = 4\pi r^2 \cdot \sum_{i,j} g_{ij}(r)$$

子回折から得られたガラスの $T(r)$ に対し、複数のガウス関数を用いたフィッティングにより配位数を求めたところ、Siの周りのOの配位数は4であるが、Mgの周りのOの配位数は約5であり、Mg周りのOの配位形態は MgO_6 の八面体から成る結晶とは大きく異なっていることが明らかとなった。

こうした短範囲構造の情報を基に、より大きな範囲の3次元的な構造情報を得るために、4802個の粒子を用いて、X線回折、中性子回折の構造因子 $S(Q)$ に対するRMCシミュレーションを行った。RMCにより得られた構造モデルの $S(Q)$ を Fig. 2 に赤線で示しているが、RMCモデルと実験データと良く一致している。

Fig. 4 (a) にRMCの構造モデルから計算されたSi-O、Mg-O相関の部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ を示す。Si-O相関は対称なピークを持っており、これは結晶と同じ秩序を持った SiO_4 正四面体が存在していることを意味している。一方、Mg-O相関は長距離側に裾を引く非対称な形状のピークを持っている。 $g_{ij}(r)$ の斜線で示した範囲を第一配位圏と定義し、配位数の分布を計算した結果を Fig. 4 (b) に示す。Siの周りのOの配位数は4配位がほぼ100%であるが、Mg-Oについては、 MgO_4 、 MgO_5 、 MgO_6 が主要ユニットで MgO_5 が最も多く、平均配位数も4.9であった。これらのRMCモデルの短範囲構造は、前の実験による $T(r)$ の解析結果と良く一致しており、このモデルの妥当性を示している。

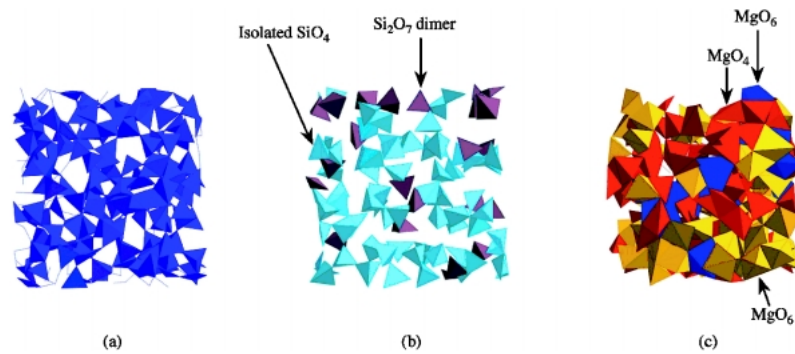


Fig. 5 The 3-dimensional configurations obtained from the RMC model. (a) SiO_2 glass⁸⁾. Each oxygen atom connects together with Si atoms at the corner of SiO_4 tetrahedra. (b) SiO_4 tetrahedra in Mg_2SiO_4 glass⁶⁾. About 33% of the tetrahedra are unconnected each other (purple). The remaining SiO_4 units form dimers (Si_2O_7) by shared oxygen atom (light blue). (c) MgO_x polyhedra; red, $x=4$; yellow, $x=5$; blue, $x=6$. The majority are distorted MgO_5 units.

Fig. 5 に RMC から得られたシリカガラスおよびかんらん石ガラスの 3 次元構造モデルを示す^{6,8)}。かんらん石ガラス中の SiO_4 四面体の分布(b)は、シリカガラスのネットワーク構造(a)とは全く異なり、 SiO_4 四面体は単量体もしくは二量体 (Si_2O_7) として存在しており、ネットワークを形成していない。一方、Mg-O の分布を示した(c)から、通常の酸化ガラスではネットワーク形成には寄与しないと考えられてきた Mg-O の多面体 (比較的対称な MgO_4 四面体、非対称な MgO_5 , MgO_6 ユニット) が頂点および稜共有によって骨格を形成していることが分かる。

Fig. 6 に RMC モデルから抜き出した MgO_x ユニットを Mg-O の二体分布関数 $g_{ij}(r)$ と併せて示す。これより、 MgO_5 , MgO_6 ユニットは比較的短い Mg-O 相関 (赤色の結合) で MgO_4 が形成され、さらに長い結合距離 (青色の結合) の O が加わって非対称な形状のユニットを形成していることが分かる。こうしたかんらん石ガラスの構造は、これまで我々がイメージしていた「ネットワーク形成ユニットが頂点共有で支えるガラス構造」という常識とは全く異なっている。一方、かんらん石結晶の構造は、先にも少しふれたが、八面体の MgO_6 ユニットが稜共有で骨格を形成し、それを孤立した SiO_4 四面体が繋いでいる構造である。一般に、同じ組成の結晶とガラスでは短範囲構造 (MgO_6 ユニットや SiO_4 四面体) はほぼ同じであると言われているが、このかんらん石ガラスの場合は、そのようなガラス構造の常識はあてはまらない。これまで酸化ガラスの構造は、Zachariasen の CRN モデルがありながら、その構造モデルを実験に基づいて実際に組み立てる方法がなかったために、同組成結晶の微結晶モデルや結晶構造を崩したり歪ませたり多様な原子位置を表すために原子位置の平均二乗変位を異常に大きくした擬結晶モデルなど、結晶に基づいた構造モデルで無理に理解しようしてきた面がある。しかし、このかんらん石ガラスの構造は、結晶とは全く異なる液体の構造を反映しているものと考えられる。このような物質の構造を理解するためには、精度の

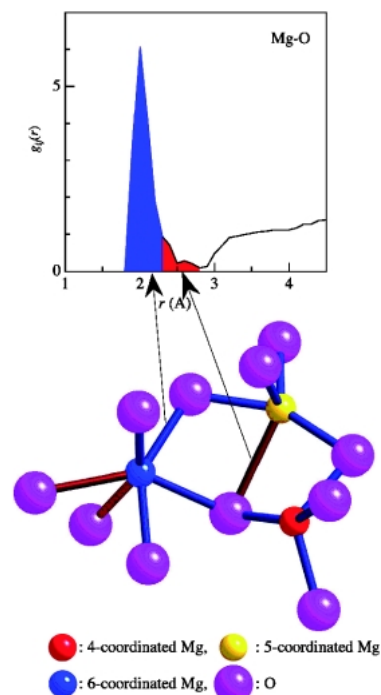


Fig. 6 The pair distribution function $g_{\text{Mg-O}}(r)$ and a typical network element containing MgO_4 , MgO_5 , and MgO_6 units obtained from the RMC model.

高い回折データとそれに基づいた構造モデリングが不可欠である。

5. 過冷却液体の構造解析へのコンテナレス法の導入

近年、放射光 X 線とガスジェット浮遊装置 (Conical nozzle levitation, CNL)¹¹⁾、電磁浮遊装置 (Electromagnetic levitation, EML)¹²⁾、静電浮遊装置 (Electrostatic levitation, ESL)¹³⁾ を組み合わせた過冷却液体の研究が行

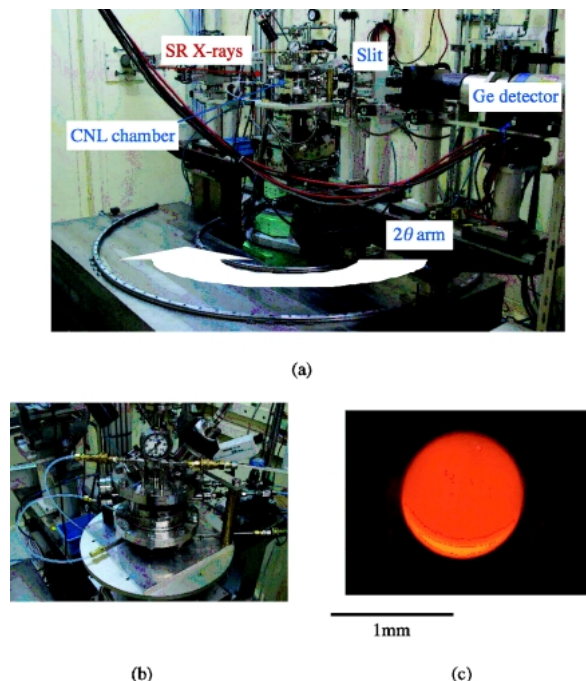


Fig. 7 Photographs for a conical nozzle levitation (CNL) apparatus¹⁴⁾ installed at SPring-8 high-energy x-ray diffraction beamline BL04B2. (a) a CNL apparatus integrated with a two-axis diffractometer for disordered materials, (b) a CNL chamber, (c) a levitated specimen (BaB_2O_4 , 900°C).

われている。しかし、信頼性の高い構造因子 $S(Q)$ を高い散乱ベクトル Q まで測定し、精密構造解析が行われた例はほとんどない。

SPring-8 では、過冷却液体の信頼性の高い回折データを得るために、渡辺、水野(学習院大)らが中心となって、高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 において CNL 装置の立ち上げが行われている。Fig. 7 に BL04B2 の非晶質物質用二軸回折計にインストールされた CNL 装置を示す¹⁴⁾。これまで酸化物融体や液体金属の高精度の回折データの測定に成功しており、今後は幅広い材料への利用が検討されている。

6. おわりに

本研究では、コンテナレス法により新規なかんらん石組成のガラスを作製し、その特異な構造物性を SPring-8 における高エネルギー X 線回折、中性子回折と RMC 法による「ガラスの 3 次元構造の解明」という立場から探っ

てきた。このかんらん石ガラスの特異な構造は、その熱履歴や融体構造を反映していると考えられるので、今後、より地球科学的また液体構造論的な視点から、こうした構造の安定性や形成要因を検討する必要がある。

また、高温電気炉も特別なつぼもいらぬコンテナレス法によって、ガラス形成範囲、化学量論に縛られない、非常に広い組成範囲の高純度ガラス作製の道が開かれた。この方法が、今後、ガラス基礎科学、ガラス材料を中心とした光・エレクトロニクス産業の基盤技術として重要な役割を果たすことを期待したい。現在 SPring-8 ではコンテナレス法と高エネルギー X 線の組み合わせにより、過冷却液体の精密構造解析を行うための準備が進んでおり、今後、金属や半導体材料において重要な過冷却液体の構造物性研究の進展が期待されている。

本研究は、米国コンテナレスリサーチ社、アルゴンヌ国立研究所と共同で行われた。

参考文献

- 1) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, Y. Kubota, Y. Kuroiwa and M. Sakata: *Advances in X-ray Analysis* **45**, 377 (2002).
- 2) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata and T. C. Kobayashi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 920 (2005).
- 3) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988).
- 4) S. Kohara and K. Suzuya: *Nucl. Instr. Meth. B* **199**, 23 (2003).
- 5) 小原真司, 大石泰生, 高田昌樹, 米田安宏, 鈴谷賢太郎: *日本結晶学会誌* **47**, 123 (2005).
- 6) S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Wever, J. A. Tangeman and T. S. Key: *Science* **303**, 1649 (2004).
- 7) W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- 8) S. Kohara and K. Suzuya: *J. Phys. Cond. Matter* **17**, S77 (2005).
- 9) J. A. Tangeman, B. L. Phillips, A. Navrotsky, J. K. R. Weber, A. D. Hixson and T. S. Key: *Geophys. Res. Lett.* **28**, 2517 (2001).
- 10) Th. Proffen and S. J. L. Billinge: *J. Appl. Cryst.* **32**, 572 (1999).
- 11) S. Krishnan and D. L. Price: *J. Phys. Cond. Matter* **12**, R145 (2000).
- 12) K. Kelton, G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, M. B. Robinson and D. S. Robinson: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 195504 (2003).
- 13) H. Kimura, M. Watanabe, K. Izumi, T. Hibiya, D. Holland-Moritz, T. Schenk, K. R. Bauchspiess, S. Schneider, I. Egry, K. Funakoshi and M. Hanfland: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 604 (2001).
- 14) A. Mizuno, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara and M. Takata: *Mater. Trans.* **46** (2005).

● 著者紹介 ●



小原真司

超高輝度光科学研究センター 利用研究
促進部門 副主幹研究員

E-mail: kohara@sprjng8.or.jp

専門：放射光 X 線回折を用いた非晶質
物質の構造解析

【略歴】

1993年東京理科大学工学部工業化学
科卒業，1998年東京理科大学大学院理
工学研究科工業化学専攻博士課程修了，
1998年より超高輝度光科学研究セン
ター協力研究員，研究員を経て2002年
より現職にいたる。



竹内 謙

東京理科大学 基礎工学部 講師

E-mail: ken@rs.kagu.tus.ac.jp

専門：構造電気化学

【略歴】

1991年東京理科大学工学部工業化学
科卒業，1996年東京理科大学大学院理
工学研究科工業化学専攻博士課程修了，
1997年より米国アルゴンズ国立研究所
博士研究員を経て2001年より現職にい
たる。



鈴谷賢太郎

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応
用研究部門 中性子産業利用技術ユニッ
ト パルス中性子装置開発研究グループ
主任研究員

E-mail: kentaro.suzuya@jaea.go.jp

専門：非晶質構造解析，中性子散乱

【略歴】

1987年大阪府立大学工学部金属工学科
卒業，1992年東北大学大学院工学研究
科材料物性学専攻博士課程修了，日本学
術振興会 特別研究員，アルゴンズ国立
研究所博士研究員を経て1995年日本原
子力研究所 入所，2004年より主任研究
員

Unusual structure in forsterite glass synthesized by an aero-acoustic levitation technique

Shinji KOHARA

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPring-8/JASRI)
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

Kentaro SUZUYA

Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan

Ken TAKEUCHI

Tokyo University of Science, Oshamanbe, Yamakoshi, Hokkaido 049-3515, Japan

Abstract Forsterite Mg_2SiO_4 exhibits an orthorhombic structure consisted of two kinds of MgO_6 octahedra. One of them forms edge-sharing ribbons along the $[001]$ direction which are linked by the other kind of edge-sharing MgO_6 octahedra, resulting in a three-dimensional framework. Given only 33.3 mol% of SiO_2 in the material, the SiO_4 tetrahedra are isolated within the framework, sharing the O-O bonds with the common edges of the MgO_6 octahedra. If forsterite can be vitrified, an interesting question concerning the glass structure arises because there is insufficient glass forming SiO_2 to establish the corner-sharing SiO_4 tetrahedral network needed in conventional silicate glasses. A bulk Mg_2SiO_4 glass was synthesized using an aero-acoustic levitation technique and to visualize the short- to intermediate-range structure by a combined high-energy synchrotron x-ray and neutron diffraction and reverse Monte Carlo computer simulation. We found that the role of network former is largely taken on by corner- and edge-sharing ionic magnesium species that adopt 4-, 5- and 6-coordination with oxygen.