

ガラス研究に対する放射光

小原真司 (物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点)

2021年5月18日のスイス連邦のジュネーブにおける国連総会におきまして、2022年を国際ガラス年 (International Year of Glass (IYOG) 2022) とすることが定められました。国際ガラス年の構想は2018年に横浜で開かれたガラスの国際会議で提案され、ガラスの科学、芸術、文化に関わる世界中の多くの方々が、その実現に向けて努力を積み重ねてきました。世界79か国から International Commission on Glass (ICG) に集まった1500通を超える賛同書に基づき様々な活動が行われた結果、今回の国連総会での採択に至りました。2022年は、世界中でガラスの過去、現在、そして未来を祝福するとともに様々なイベントが開催されております。また、IYOG 2022の閉会式は2022年の12月8~9日に、東京大学の安田講堂で行われる予定です。

ガラスは、窓ガラス、ガラス容器、光学レンズ、光ファイバー等、我々の生活に欠かせない基盤材料です。その歴史は古く、紀元前4000年以前の古代メソポタミアで使われていたとされています。しかし、我々にとって身近な存在であるガラスについては、分かっていないことがたくさんあります。ガラスの合成方法には様々な方法がありますが、典型的には、高温にした液体を急冷することにより合成されます。液体が結晶にならずにガラス化した場合、その構造は結晶に比べて規則性を著しく失います。

結晶とガラスにおける構造の規則性は、放射光のデータで明確に区別することができます。Fig. 1にSiO₂結晶 (α-クリストバライト) と典型的なガラスであるSiO₂ガラス (シリカガラス) の原子構造とX線回折パターンを示します。(横軸は、散乱ベクトル Q の大きさ ($= (4\pi/\lambda)\sin\theta$, 2θ : 回折角, λ : 入射X線の波長) であります)。密度がほぼ等しいこの2つの物質は、ともにSiO₄四面体の頂点に位置する酸素 (赤丸) を共有することによりネットワークを形成していますが、四面体のつながり方に違いがあります。規則的につながっているのが結晶、規則性に乏しいのがガラスであり、その差がX線回折パターンに前者はブラッグピークとして、後者はハローパターンとして現れます。ブラッグピークは結晶学に基づいた解析により原子位置まで精密に求められますが、ガラスのハローパターンから構造を一意的に求めることは不可能であります。それ故、ガラスの物性や機能を構造やダイナミクスを通して理解することが困難であり、このことが新規ガラス材料開発が結晶と比べて立ち後れている原因であります。

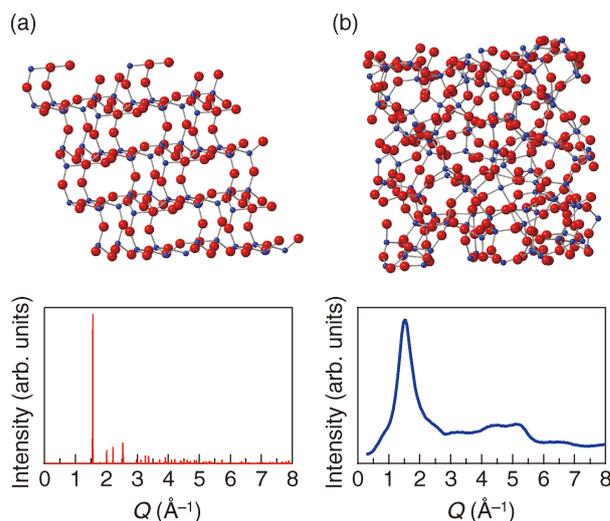


Fig. 1 (Color online). Atomic arrangements and x-ray diffraction patterns of (a) crystal (α -cristobalite) and (b) glass (SiO₂ glass). Red (large); oxygen, blue (small); silicon.

一方、前世紀末から第三世代放射光の出現によって、ガラスの原子レベルの構造解析は中性子のみならず、放射光X線を用いて幅広く行われるようになりました。また、ビームを中性子より絞れる放射光X線は高温・高圧下のその場精密測定を可能としました。近年では、モードカップリング理論 (mode-coupling theory, MCT) の成功を背景に、ガラス転移機構の解明に向けて多くの動的な測定が中性子、NMR、誘電分散などの手法を用いてなされるようになりました。扱う物質も酸化ガラスのみならず金属ガラス、有機ガラス、高分子ガラス、水素結合系ガラスなどの物質群に広がっています。放射光の分野でもダイナミクスの研究が準弾性散乱やコヒーレントX線といった最先端の手法を用いて広範囲の物質群について行われるようになってきました。

本特集号では放射光を用いたガラスの構造やダイナミクスに関する研究について、酸化ガラス、金属ガラス、不均一アモルファス、高分子ガラス等幅広いガラスを対象とし、第一線で活躍する研究者の方々に解説いただきました。

細川伸也氏 (熊本大学) には「散乱実験によるガラスの構造研究の基礎」と題して、回折・散乱実験 (全散乱) の基礎から元素選択性のあるX線異常散乱まで分かりやすく解説していただきました。また、回折データに基づいた

ガラスの構造モデリングとして用いられている逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo, RMC) 法や、ガラスのトポロジカル解析法として最近注目されているパーシステントホモロジーについても紹介いただきました。ガラスの構造モデリング法とその構造解析ツール、特に、トポロジカル解析の発展によりガラスの3次元構造が詳細に分かるようになったと感じさせられました。

平田秋彦氏 (早稲田大学)、小野寺陽平氏 (京都大学) には「量子ビームの相補利用によるガラス・アモルファス材料の構造物性研究」と題して、放射光と中性子・電子線を併用した研究について解説していただきました。ガラスの中でも特に酸化物ガラスは、酸素に敏感な中性子と重元素に敏感な X 線を併用することにより、相補的な情報を基に、より多角的にガラスの構造を検討することが可能となります。また、前述のトポロジカル解析を駆使することにより、ガラスの物性発現にまで踏み込めるようになったと感じさせられました。さらに、電子線について、平田氏が独自に開発した Å ビーム電子回折 (電子線スペックル) の解析技術は放射光 X 線との相性がよく、局所構造を電子線で、平均構造を X 線で観察することによりアモルファスの不均一構造を解析することができるようになりました。今後も、量子ビームの横断的な利用による成果の創出が期待されると感じさせられました。

河野義生氏 (愛媛大学)、佐藤友子氏 (広島大学) には、「高圧環境下その場におけるガラスの構造・物性研究」と題して、世界最先端の高圧発生技術を駆使した高圧下でのガラスの構造解析における最新の成果について解説していただきました。両氏は酸化物ガラスでも基本的な SiO_2 、 GeO_2 といったガラス形成酸化物に注目してその高圧下でのふるまいを原子レベルで精密に解析されてきました。特に、河野氏は地球科学において重要な高温・高圧融体の粘性を測定し、液体の Fragility を基にした研究を精力的に展開されています。一方、佐藤氏は小角散乱実験の結果から、高圧を印加した際にガラスで生じる構造変化の中間状態が不均一であることを見出されました。今後も高圧発生技術の進化や精密解析技術の発達により、さらなる成果が期待されると感じさせられました。

齋藤真器名氏 (東北大学)、金谷利治氏 (京都大学) には「放射光時間領域干渉計を用いたガラスの構造緩和を支配する Johari-Goldstein 緩和過程の研究」と題して、独自に開発された干渉計を用いたガンマ線準弾性散乱法による分子性ガラス・高分子ガラスの Johari-Goldstein 緩和過程の研究について解説していただきました。また、両氏は分子性ガラス・高分子ガラスにおける過冷却液体の Fragility に注目し、Fragile な液体がなぜガラス転移温度付近で粘性が大きく変化するのかについて、ガラスの動的構造が Johari-Goldstein 緩和の挙動と関係していると予想されています。この理由は、分子の共同運動がおこる領域 (共同再

配置領域) が粘性挙動を支配し、この特徴はガラス転移した後も残るためと考えられておりますが、分子動力学 (Molecular dynamics, MD) シミュレーションとの連携、メスバウアーガンマ線準弾性散乱測定系の開発が、この予測を裏付けるためには必要だと述べられています。装置開発も含めて、今後のさらなる研究の発展が期待されます。

星野大樹氏 (理化学研究所)、山本量一氏 (京都大学) には「X 線光子相関分光法を用いたガラス転移近傍での動的不均一性の研究」と題してコヒーレント X 線による光子相関分光を用いたダイナミクスの研究の中でも、とくに比較的時間スケールが遅く、系の粘性に対して支配的な役割を果たす α 緩和の不均一性について解説していただきました。電子線の場合は、ビームを絞ることによりスペックル像を観測することができますが、X 線の場合はコヒーレント成分だけを取り出すことにより達成します。コヒーレント X 線を用いた α 緩和の測定は、現時点では日本国内では SPring-8 の一部のビームラインでしか実験ができませんが、動的不均一性の研究には欠かせない手法であると言えます。とくに剪断下で温度を制御しながらの X 線光子相関分光測定は非常に難易度の高い実験であると感じさせられました。また、ガラス転移近傍での動的不均一性の解析においては、MD シミュレーションの役割は実験結果に匹敵するほど重要であることがよく分かりました。こういった実験は、今後は SPring-8 のアップグレードや東北大学で建設中のナノテラスの完成によりさらに加速されると感じさせられました。

筆者がガラスの構造解析をはじめた20年前はガラスの構造解析は、パルス中性子を用いて測定した高分解能の実空間データから短範囲構造 (原子間距離, 配位数) を決定し、密度に近い結晶相の構造からガラスの乱れた構造を類推することが主流でありました。SPring-8 の登場により中性子回折と対等に扱える高精度のガラスの回折データが取得できるようになりました。また、高温・高圧下での精密な実験や非弾性散乱やコヒーレント X 線を使った難易度の高いダイナミクスの研究も可能となりました。さらに、電子回折との連携による不均一構造の解明等、謎が多いと言われてきたガラスの構造とダイナミクスが徐々に明らかになりつつあると言えます。さらに、最近では、放射光施設における実験のみならず、MD シミュレーションや RMC モデリングといった計算機を用いた解析や、実験結果を解釈するためのトポロジカル解析のような解析法の発展も見逃せない点であります。今後、さらなる放射光計測技術や計算機実験の発達により、これまで明らかになっていないガラスの謎が一つ一つ解明されていくことを期待します。

最後になりましたが、この記事執筆するにあたり、金谷利治氏から多大なご助言をいただいたことにお礼申し上げます。