ガラスの構造*

この記事は去る4月26日東京都大手町の産業会館で開かれた窯業協会第29回総会席上における講演原稿である。

Maurice L. Huggins

結晶固体は短い範囲の規則性と長い範囲の規則性とを兼ねた構造をもっている。ガラスは長い範囲では規則性がないが、各タイプの原子の1個に隣接する原子の配列にはかなりの程度の規則性がみられる。このことは各種の原子の1個は安定性が最大となるように（すなわちエネルギーが最低となるように）他の原子によって囲まれようとするからである。あるタイプの原子に対しては、隣接原子のある一つの配列が他の配列よりもずっと安定であるために、ただこの一つの配列だけがガラス中に存在する。また他のタイプの原子に対しては、安定性のほとんど等しいいくつかの配列が可能である。

さて、ソーダ石灰珪酸系、すなわちナトリウム・カルシウム珪酸塩のガラスの構造についてやや詳しく考えてみよう。

珪酸塩結晶においても、珪酸塩ガラスにおいても、原子間の結合力の最も強いのは隣接する珪素原子と酸素原子との間の結合力である。この力は珪素および酸素原子が一緒になって4組の組電子から成る原子価殻を作ろうとする傾向と関連がある。この傾向は珪素原子と酸素原子との間に組電子を共有すること、およびナトリウム、カルシウム等のようなさらに陽性の原子から電子をとり除くことによって満足せしめられる。この力によって、各珪素原子は4個の酸素原子によって四面体的にとり囲まれる。そして、これらの酸素には二つのタイプがある。すなわち、一つのタイプ O^- は2個の珪素原子に共有され、曲った配列 $\overset{O^-}{\text{Si}}-\text{Si}$ をしており、他のタイプ O^- ではただ一つの珪素だけに繋がっている。

各珪素のまわりの4個の酸素中で、この2種の酸素はいろいろのやり方で配布されることができる。また2個の珪素につながる酸素原子については、そのうちの一つの $O-\text{Si}$ 結合は他の一つの結合に対して結合角を一定に保つ限り、安定性をあまり変えないでいろいろの向きをとることができる。この二つの要因により、多くの長い範囲にわたる構造は、短い範囲における強い結合力をすべて均等に満足せしめながら、同時に同じガラスの異なる部分に在り得る。このほかにも要因はあるが、この二つは熔融珪酸塩からたやすくガ

講演中の M.L. Huggins 博士

ラスが作られることの基本的要因である。

珪酸塩結晶およびガラス中のナトリウムおよびカルシウム原子はイオンであるとたしかに考えられる。そうすると珪酸塩ガラスは負に荷電された非常に複雑な珪酸塩イオンと、正に荷電されたナトリウムやカルシウムなどの元素のイオンとからできているのである。この珪酸塩イオンの負の荷電は近似的にただ一つの珪素にだけつながっている酸素原子におかれていると考えることができる（このことは私がこのタイプの酸素を O^- として表わした理由である）。

珪酸塩結晶も、珪酸塩ガラスも、珪素に少しもつながっていない酸素イオン O^- は含んでいない。このようなイオンは2個の珪素につながっている酸素が共存している場合には不安定で、 Na_2O あるいは CaO からの O^- とたとえば SiO_2 からの $-\text{Si}-O^--\text{Si}-$ とを高温でまぜると次の反応が起って安定性が著しく増加する。

各珪素原子をとり囲む4個の酸素中の非共有酸素 (O^-) の平均数は $\frac{2}{N_{\text{Si}}} - 4$ でたやすく示すことができる。ただし N_{Si} はガラス中の酸素原子1個当たりの珪素原子の数である¹⁾。一つの極限、すなわち純粋の珪酸では N_{Si} は $\frac{1}{2}$ で、したがって非共有酸素はない。他の極限、すなわち正珪酸塩では N_{Si} は $\frac{1}{4}$ で各 SiO_4 群における4個の酸素はすべて非共有酸素である。

もし SiO_4 群1個当たりの非共有酸素の平均数が整数であれば、すべての SiO_4 群がこの点で同様であると

* アメリカのニューヨーク州ロチェスター市イーストマンコダック研究所の許可による。

き、ガラス内部における安定性は最大となる²⁾。もし SiO_4 群 1 個当りの非共有酸素の平均数が整数でなければ、各群の非共有酸素の数がその次の上か下の整数であるとき、ガラスは最も安定である。すなわち、もし 1 個の SiO_4 群当りの非共有酸素の平均値が 1.8 であれば、この群が

きに最も安定性が大となる。

なましを非常に注意深くやれば、これらの要請にしたがったガラスができる。熔融体を急冷すると疑いもなく安定度の低いタイプの SiO_4 群が残る。

水晶の構造では、私が約 35 年前に X 線廻折のデータから推定したように³⁾、各 SiO_4 群のすべての酸素は共有酸素であり、したがってその構造は立体網目となる。このことは石英の他の結晶形にもあてはまり、また石英ガラスにも適用されると私は信じる。

これらの構造は便宜上ただ次の二つのタイプの構造子 (Structon) から作られていると云い表わすことができる⁴⁻⁶⁾。

もし、比較的少量のナトリウムやカルシウムの酸化物のような他の酸化物が石英に加えてとかされ、それが冷却されてガラスとなると、珪素原子のあるものは前述の反応の結果、そのまわりにただ 3 個の共有酸素しかもたないであろう。しかし N_{Si} が約 $\frac{1}{3}$ にまでへらないうちは、この珪酸塩イオン構造はなお網目であろう。 N_{Si} が $\frac{1}{3}$ になると各 SiO_4 群には平均して 2 個の共有酸素と 2 個の非共有酸素とがある。このときすべての珪素と酸素とはつながって 1 本の長いくさりとなりうることは考えられるが、現実のガラスにおいては、いくつかの枝が生じ、それと同数のくさりの端が生じるであろう。

また各 SiO_4 群について平均して 1 個の非共有酸素がある N_{Si} が $\frac{2}{5}$ のガラスでは、シート状の珪酸塩イオンより成り (ナトリウムおよびカルシウムの) 正イオンガシートの間に在ると考えられる。このようなシート構造はある種の珪酸塩中には存在するが、普通のやり方でガラスを作ればこれよりもずっと規則性の少い配列となる。

Si-O 結合は等極結合ではあるが、かなりの程度の極性をもっている。それ故珪素原子は有効な正の荷電を有し、酸素原子は有効な負の荷電をもっている。私が O^- で表わした非共有酸素上の有効な荷電の量は

$\text{O}^\ominus$ で表わした共有酸素上の有効な荷電の量よりも勿論大きい。

珪素および酸素原子上にこれらの有効荷電があるために、 Na^+ および Ca^{++} の正イオンはおのおのが酸素原子によってとり囲まれるような形でガラス構造中に入る。珪酸塩結晶およびガラスでは 2 個の酸素原子間に“接触”が決していないのと丁度同様に二つの正原子 ($\text{Na}, \text{Ca}, \text{Si}$) の間には決して“接触”はない。

各ナトリウムあるいはカルシウムイオンはまわりの酸素をむりに近よせすぎて互の間に強い反撥力が生じないようにして、できるだけ多くの酸素でとり囲まれようとする。ナトリウムあるいはカルシウム原子のまわりの酸素の数の最高はこれら 3 種の原子の構造、特にそれらの相対的な“大きさ”によって定まる (原子あるいはイオンの大きさは定義したり正確に測ったりすることはむづかしいが、近似的な相対的大きさは推定することができ、この種の量的な考察に用いることができる)。

わかっている結晶構造から、あるいはいろいろの方法で求められる相対的の大きさから、ナトリウムおよびカルシウムの最大の配位数の最も確からしい値を、珪酸塩ガラスにおいては 6 と見積ることができる。しかしこの証拠は決定的ではない。ある種の結晶ではこれらのイオンはより多数の酸素によって囲まれている。よくなましたナトリウム珪酸塩ガラスの体積・組成関係におけるはっきりした折れ曲がりの位置を研究することによって、私は珪素の多い領域 (N_{Si} が 0.50 から 0.40; N_{Na} が 0 から 0.40) では實際上すべてのナトリウムイオンは正確に 6 個の隣接酸素をもってに違いないことを示すことができた。ナトリウムを中心にもつ構造子はただ一つで $\text{Na}(6\cdot\text{O})$ である。カルシウム珪酸塩ガラスでは同様な推論を行う上にこの種のデータが不充分である。暫定的に私はカルシウムに対してナトリウムと同じく最高配位数 6 を仮定すべきであると考え。すなわち高珪酸ガラスにおけるカルシウムを中心とする構造子のタイプは $\text{Ca}(6\cdot\text{O})$ である。

珪酸含有量の低いガラス、すなわち $N_{\text{Na}} + N_{\text{Ca}}$ が 0.40 より大きいときには、これらの正イオンのあるものは 6 個より少い隣接酸素を有しているらしいが、このことはまだ確定されていない。

ナトリウムおよびカルシウムイオンの囲りの酸素原子のあるものは O^- タイプであり、またあるものは $\text{O}^\ominus$ タイプである。金属イオンが前者を引きつける力は後者を引きつける力よりも大きいから、 $\text{O}^\ominus$ タイプの各酸素は正原子間の相互反撥はあまり大きくしないで、できるだけ多くの隣接正原子でとり囲まれようとすると考えられる。

ナトリウム珪酸塩ガラスの体積・組成関係のデータから私は(少くとも珪酸の多い領域において)各 O^- タイプの酸素はその1個の隣接珪素の外に3個の隣接ナトリウム原子を有することを明らかにした。これに対する構造式は $O(Si, 3Na)$ である。

珪酸の多い領域におけるカルシウム珪酸塩ガラスについては私は $O(Si, 3Ca)$ か $O(Si, 2Ca)$ であると思う。多分後者であろう。ナトリウム・カルシウム珪酸塩ガラスではカルシウムとナトリウムに同時に隣接する O^- 酸素の構造子があると考ええる。例えば $O(Si, 2Ca, Na)$ および $O(Si, Ca, 2Na)$ である。

N_{Si} が 0.40 より大きいナトリウム珪酸塩ガラスでは各ナトリウムのまわりの平均6個ある酸素の半分は2個の珪素につながっている共有された O^+ タイプのものである。 N_{Si} の値が 0.500 から 0.4375 に変るにしたがって、これらの共有酸素に隣接するナトリウム原子が増し $O(2Si, Na)$ 構造子が生じる。さらに N_{Si} が 0.4375 から 0.40 にへると $O(2Si, 2Na)$ 構造子が生じる。

カルシウム珪酸塩系において、 $Ca(6 \cdot O)$ および $O(Si, 3Ca)$ が安定した構造子であると仮定すると、カルシウムイオンに接する酸素として O^+ タイプのものは用いる必要がない。しかし、もし $Ca(7 \cdot O)$ あるいは $Ca(8 \cdot O)$ が $Ca(6 \cdot O)$ よりも安定であるか、あるいは $O(Si, 2Ca)$ が $O(Si, 3Ca)$ よりも安定であれば、 O^+ 酸素のあるものはカルシウムに隣接しなければならない。そうすると $O(2Si, Ca)$ および (N_{Si} が小さいところでは) $O(2Si, 2Ca)$ タイプの構造子が存在しなければならない。

ナトリウム・カルシウム珪酸塩ではカルシウムイオンは(++)の荷電をもっているから)ナトリウムイオンに先んじてできる限り O^- に隣接しなければならない。したがって残ったナトリウムイオンは比較的多くの O^+ と隣接するようになる。

私は私が論じた傾向が充される度合はなましのやり方に非常に左右されることを強調したい。急冷、特に構造子のタイプの編成替が急にむつかしくなる温度域から急に冷却することによって、最も安定したタイプの構造子以外の構造子を含むガラスが生じるに違いない。

総括して云えば、よくなりましたナトリウム珪酸塩ガラスでは体積と組成との関連についての実験データは次のように仮定することによってのみ解釈することができる。すなわち N_{Si} が 0.500 から 0.4375 の組成範囲において相当量存在する構造子のタイプは次のものだけである。

$Si(4 \cdot O) Na(6 \cdot O) O(2Si) O(2Si, Na) O(Si, 3Na)$
また N_{Si} が 0.4375 から 0.400 の組成範囲において多く存在する構造子のタイプは

$Si(4 \cdot O) Na(6 \cdot O) O(2Si, Na) O(2Si, 2Na) O(Si, 3Na)$

である。珪酸含有量が少くなると、もっと不明確な結論しか出せないが、しかし $Na(5 \cdot O)$ または $Na(4 \cdot O)$ のタイプの構造子が生じそうだと考えられる。

カルシウム珪酸塩およびナトリウム・カルシウム珪酸塩でも同じく現在までに得られたデータからはっきりした結論には達し得ないが、私は次のタイプの構造子が増えると考えたと云っておく。

$Ca(6 \cdot O) O(Si, 2Ca) O(Si, 2Ca, Na) O(Si, Ca, 2Na) O(2Si, Ca) O(2Si, 2Ca) O(2Si, Ca, Na)$

ガラスの微細構造に関するこの制限つきの知識さえ数年前までわれわれがもっていた知識よりもずっと進んでいる。このことから、ガラスの多くの性質をその構造子のタイプと数と性質から予想し、説明することができるようになることを考えることは合理的であると思う。明らかにこれと同じ原理は上に論じた元素を含むガラスに適用されるはずであるが、勿論その場合構造子のタイプは同一ではないであろう。

(安部俊夫訳)

引用文献

- 1) M.L. Huggins, *J. Opt. Soc. Amer.*, **30**, 495 (1940)
- 2) M.L. Huggins, *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 393 (1943)
- 3) M.L. Huggins, *Phys. Rev.*, **19**, 363 (1922)
- 4) M.L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1141 (1954)
- 5) M.L. Huggins, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 172 (1955)
- 6) M.L. Huggins, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 606 (1955)

著者紹介

ハギンス博士は加州のバークレーで1897年に生れ、加州大学に学び、1922年に Ph.D の学位を得られた。その後国家研究員として加州大学、ハーバード大学、加州工科大学、スタンフォード大学、およびジョンスホプキンス大学に勤められ、1936年以後イーストマンコダック会社の化学研究員となられたが、昨年10月から本年7月まで大阪大学のフルブライト客員教授、京都大学の講師として在日され、その仕事のかたわら、各方面の依頼に応じて、全国の諸大学、諸会社におもむかれ、あるいは研究会、講演会に出席され、指導をされた。

ハギンス博士の研究は、その範囲が非常に広く、特に分子、結晶およびガラスの構造、構造と化学的、物理的性質との関連についての研究が多く、写真潜像の理論、タンパク質の構造、合成重合体の構造、高分子溶液の性質、ゴム状弾性、ガラスの比重および光学的性質、結晶構造等にすぐれた数多くの研究があり、1954年に発表されたガラスの *Structon Theory* (構造子理論) はガラスの構造を従来より著しく明らかにした点でガラス研究分野における大きな業績で、この講演はこれに関するものである。(安部)