

ハロゲン化物のガラス形成 —構造と化学結合からのアプローチ—

角野 広平
Kohei KADONO

京都工芸繊維大学 材料化学系
Faculty of Materials Science and Engineering,
Kyoto Institute of Technology

E-mail : kadono@kit.ac.jp

(2023年6月30日原稿受理 2023年10月26日採用決定)

要旨

非酸化物ガラスのひとつであるハロゲン化物ガラスについて、これまでに報告されている種々のガラスの構造や化学結合の性質を調査した。まず、ハロゲン化物ガラスをその構造から次の二つのタイプに分類した。一つは酸化物ガラスの構造と同様の Zachariasen 則にほぼ従う Zachariasen-type であり、他の一つはこれとは全く異なる構造を持つ Non-Zachariasen-type である。後者は、イオン結合性であり、ガラス形成陽イオンの周りのハロゲン化物イオンは6配位以上で、化学的な秩序を保ちながらも、イオンがランダムに充填された構造であることを特徴としている。これまで報告されているフッ化物ガラスでは、BeF₂(系)ガラスを除くすべてのフッ化物ガラスは Non-Zachariasen-type に分類された。一方、フッ化物以外のハロゲン化物ガラスは、ガラス形成陽イオンとハロゲン化物イオンのイオン半径比や結合の性質を反映して、どちらかのタイプに分類された。次に、融液を急冷する方法でガラスを形成するハロゲン化物が、ガラスを形成しないハロゲン化物と比較してどのような特徴を有しているかについて、そのハロゲン化物の結晶やガラスの構造、さらには結合の性質から調査した。ハロゲン化物のガラス形成において、結合の性質がイオン結合性であるか共有結合性であるかという点に加えて、結合がどの程度分極しているかという点も重要な指標であることがわかった。

キーワード

非酸化物ガラス、ハロゲン化物ガラス、ガラス形成、Zachariasen 則、ランダム網目構造モデル、ランダム充填構造モデル

1. はじめに – ガラスの定義、酸化物ガラスと非酸化物ガラス –

ガラス（状態）は、一般的には、「その物質を構成する原子の配列に長距離の規則性が存在せず、すなわち非晶質の状態にあり、かつガラス転移現象を示す固化した物質（固体）」と定義される^{1,4)}。この定義に従えば、私たちが日常使用している「ガラス」と呼ばれる材料、すなわち、 SiO_2 や B_2O_3 などの酸化物を主成分としたガラス（酸化物系ガラス）の他に、多くの有機高分子材料や非晶質合金（amorphous alloy）なども「ガラス」に含まれる。また、この定義は、ガラス（状態）の作製方法には依らない。一方、従来、ガラスは「無機物質の融液を、結晶を析出させることなく冷却して得た固形物」と定義されていた^{1,2)}。融液が冷却されてガラス状態になる無機物質としては、上で述べた酸化物系の他に、酸素を除く16族元素であるイオウやセレンの単体や、それにテルルも含めた元素と他の元素との化合物を主成分としたカルコゲン化物系⁵⁾、17族元素の化合物を主成分としたハロゲン化物系⁶⁾、さらには硝酸塩、硫酸塩等のオキソ酸塩系など^{7,8)}が知られている。この中で、不純物としてあるいは添加量程度以下でしか酸化物を含まないカルコゲン化物系やハロゲン化物系を酸化物に対比して非酸化物系といい、非酸化物からなるガラスを非酸化物ガラスと呼んでいる。

非酸化物ガラスは、数千年といわれる人類と酸化物ガラスとの関わり合いの歴史⁹⁾から考えると全く新しい材料ではあるが、それでも代表的なカルコゲン化物ガラスである As_2S_3 ガラスは19世紀後半にはすでに報告されており^{5,10)}、またハロゲン化物ガラスである BeF_2 ガラス^{11,12)}や ZnCl_2 ガラス^{13,14)}も20世紀前半に報告されている。しかし、非酸化物ガラスの研究が本格的になされるようになったのは1950年代以降である。まず As_2S_3 ガラスで赤外透過性が見いだされ、1960年代にはカルコゲン化物ガラス（アモルファスカルコゲナイド）において、半導体的な性質や光伝導性、メモリおよびスイッチング現象などの特異な物性が発見され物性研究が活発になされた^{15,16)}。一方、ハロゲン化物ガラスが材料として注目されるようになったのは以下に述べるように1980年代以降である。

筆者がガラスの研究を開始したのは1986年からであるが、当時材料研究が活発に行われていた時期でもあり、「ニューガラス」や「ファインセラミックス」といった用語が盛んに用いられていた。一般社団法人ニューガラスフォーラムが設立されたのは1985年であり、そのホームページには、「ニューガラス」とは「新しい材料と新しい作製技術や精密加工技術を用いて、ガラスが本来持っている優れた性質を、これまでの観念を超えた精度に高め、高機能化したガラス」と説明されている¹⁷⁾。当時研究が進められていたニューガラスのなかでも、通信用シリカ系光ファイバや光ファイバ用ガラス素材は、その代表格であった。この頃はすでに素材、あるいはデバイスとしての光ファイバの基礎技術は完成されており、光通信システムも含めた本格的な実用化に向けての開発が推進されていた時期であったかと思う。このような中、1970年代半ばに偶然発見された ZrF_4 を主成分とするガラス系において¹⁸⁾、シリカ系光ファイバをはるかに凌ぐ超低損失化が可能であることが1980年代初頭に理論的に示された¹⁹⁾。このような研究がきっかけとなり、1980年代には次世代の通信用光ファイバの素材としての ZrF_4 やその他のフッ化物を中心としたガラス系の開発や、それらフッ化物ガラスを用いた光ファイバの作製技術に関する研究が、日本のみならず欧米の通信業界、電線メーカー、ガラス業界等において精力的に進められるようになった。さらにこれらの研究に刺激され、フッ化物以外のハロゲン化物やカルコゲン化物など非酸化物を主成分としたガラスについても、ニューガラスの一群として研究開発が推進された。筆者も主にフッ化物以外のハロゲン化物系や硫化物系について、赤外域での光学材料や発光材料への応用を念頭に新規のガラス材料の探索や物性、構造解析などの研究開発に携わった²⁰⁾。

さて、上で述べたガラスの古典的な定義である「無機物質の融液を、結晶を析出させることなく冷却して得た固形物」に関連して、単成分または複数成分を混合した無機物質の融液を急冷してガラスを生成する場合、どのような融液でも冷却速度を速めればガラス状態で固化するかといえそうではない。まず、実験室において、実際に融液を急冷する場合は冷却速度に限界がある。実現可能な超急冷法として、単ローラー法や双ローラー法、スプラット急冷法などがあり、これら方法による冷却速度は概ね $10^5 \sim 10^7$ K/s と極めて高い²¹⁾。しかしこのような高い速度で冷却したとしても多くの無機物質融液は完全なガラス状態では固化せず、冷却過程で多少とも結晶質が析出したり、結晶化が起こったりする。また、たとえこのような超急冷法でガラスが得られたとしても、試料はリボン状や薄片としてしか得られないため、実用材料としての用途は限られる。

以上のような理由から、どのような無機物質や混合物がその融液を急冷することによってガラスを形成するのかという問題は、ガラスの本質を理解するためだけではなく、材料としての新規なガラスを探索するという意味においても常に重要な課題であった。酸化物においては、ガラス構造についての議論とともに 1930 年代よりガラスを形成する酸化物の特徴についての考察がなされてきた²²⁾。有名な Zachariasen のガラスのランダム網目構造モデルは、ガラスを形成する酸化物の構造的な特徴に関する研究をもとにしている²³⁾。また、化学結合の強度（単結合強度）や、結合の性質（共有結合性とイオン結合性）などからの議論もなされている^{24,25)}。さらに、融液の冷却速度、液相温度、過冷却状態での粘度と結晶化速度や、それらの物性とガラス組成との関係なども含めた動的な面からの研究も数多く行われてきた。

カルコゲン化物系やハロゲン化物系についても 1970 年代以降ガラス形成化合物の構造や結合における特徴とガラス形成性との関連が議論されている。特にハロゲン化物系については、1980 年代に酸化物ガラスでなされた結合強度や結合の性質などに基づいた考察がなされている²⁶⁻³⁴⁾。しかし、1980 年代当時は、新規なハロゲン化物ガラス形成系が次々と見いだされつつあった時代であり、ガラスの構造解析も不十分であった。またハロゲン化物ガラス系は構造や化学結合において、酸化物ガラスに比べはるかに多様性に富むことから、それらのガラス形成に対する考察は、フッ化物ガラスについてはある程度の進展がみられてはいるものの、すべてのハロゲン化物を考慮した研究は十分とは言えない。2000 年以降はハロゲン化物のガラス形成に関する研究はほとんどなされてこなかったが、近年、“ionic glasses（イオン性ガラス）”として、ハロゲン化物だけではなくオキシ酸塩なども含めた系のガラスに関する包括的な review が発表され、その中ではこれらのイオン性ガラスの構造や物性、分類が論じられている³⁵⁾。

本稿では、これまでに報告されているガラス形成ハロゲン化物について、結晶やガラスの構造と結合の性質について調査した。これらをもとにハロゲン化物ガラスの構造をモデル化し、それに基づいて、ハロゲン化物ガラスを分類した。次に、融液を冷却する方法でガラスを形成するハロゲン化物における、結晶やガラスの構造と結合の性質との関係が、ガラスを形成しないハロゲン化物のそれらと比較してどのような特徴を有しているのかについて考察し、ガラスの構造モデルに対応したガラス形成ハロゲン化物の構造と結合における特徴を明らかにした。

2. ガラスを形成するハロゲン化物およびその代表的なガラス形成系

Table 1 に融液を冷却してガラス化することがこれまでに報告されているハロゲン化物とその代表的なガラス形成系を示す^{32,36)}。これらのガラス形成系は 1990 年代までに報告されており、2000 年以降は、ハロゲン化物のみからなる新規なガラス系の報告は、調査する限りではなされていない。

Table 1 Glass-forming halide systems^{a)}, which have been reported so far^{32,36)}.

Glass forming halide	Representative system	Ref.	Glass forming halide		Ref.	Representative system	Glass forming halide		Ref.
			Chloride	Bromide			Iodide	Iodide	
BeF ₂	BeF ₂ ^{b)}	6, 11, 12)	LiCl	LiCl-KCl-CsCl-BaCl ₂	20, 47)	LiBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	LiBr	LiBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	20, 47)
AlF ₃	BeF ₂ -MF	37)	CuCl	CuCl-KCl-CsCl-BaCl ₂	20, 48)	CuBr	CuBr	CuBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	20, 48)
ScF ₃	AlF ₃ -CaF ₂ -BaF ₂	38)	ZnCl ₂	ZnCl ₂ ^{b)}	6, 13, 14)	ZnBr ₂	ZnBr ₂	ZnBr ₂ ^{b)}	20, 54)
VF ₃	ScF ₃ -BaF ₂ -YF ₃	39)	AgCl	ZnCl ₂ -KCl	20, 49)	AgBr	AgBr	ZnBr ₂ -KBr-BaBr ₂	20, 49)
CrF ₃	VF ₃ -MF ₂ -PbF ₂	39)	CdCl ₂	AgCl-KCl-CsCl-BaCl ₂	20, 50)	CdBr ₂	CdBr ₂	AgBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	20, 50)
MnF ₂	CrF ₃ -MF ₂ -PbF ₂	40)	PbCl ₂	CdCl ₂ -KCl-BaCl ₂	51)	PbBr ₂	PbBr ₂	CdBr ₂ -KBr-CsBr-BaBr ₂	55)
FeF ₃ 系	MnF ₂ -BaF ₂ -LnF ₃	39)	BiCl ₃	PbCl ₂ -RaCl ₂	52)	BiBr ₃	BiBr ₃	PbBr ₂ -PbI ₂ -MX	52, 56)
ZnF ₂	FeF ₃ -MF ₂ -PbF ₂	41)	ThCl ₄	BiCl ₃ -KCl	53)			BiBr ₃ -KBr	
GaF ₃	ZnF ₂ -BaF ₂ -LnF ₃	42)		ThCl ₄ -NaCl-KCl					
ZrF ₄	GaF ₃ -MnF ₂ -PbF ₂	18)							
HfF ₄	ZrF ₄ -BaF ₂ -LnF ₃	43)							
CdF ₂	HfF ₄ -BaF ₂ -LnF ₃	44)							
InF ₃	CrF ₂ -BaF ₂	45)							
ThF ₄	InF ₃ -SnF ₂ -PbF ₂	46)							
	ThF ₄ -BaF ₂ -LnF ₃								

a) Systems vitrified through the ways, in which, for example, the melts are quickly cooled between heat-conductive metal or carbon plates.

b) These halide compounds are vitrified without any other halides and with other halides in appropriate compositional ranges.

Table 1 の中で化合物単独でガラスを形成するハロゲン化物は BeF_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 のみで、他の多くのガラス形成ハロゲン化物は、その化合物単独ではガラスを形成せず、別のハロゲン化物を適切な組成で混合した系でのみガラスを形成する。また、フッ化物を主成分とする系は、比較的ガラスを形成する化合物は多く知られているが、フッ化物以外のハロゲン化物ではガラスを形成する化合物は多くはない。

ベリリウムや、ジルコニウムなどのほとんどの遷移金属は、フッ化物でガラスを形成するが、フッ化物以外の他のハロゲン化物ではガラス形成は報告されていない。一方、リチウムや、銅、銀は、フッ化物ではガラス形成は報告されていないが、塩化物、臭化物、ヨウ化物は、他の適切なハロゲン化物を混合して多成分系にすることによってガラスを形成することが報告されている。さらに注目すべきは、どちらも 12 族の元素である亜鉛とカドミウムはすべてのハロゲン化物でガラスを形成するという点である。

3. ハロゲン化物ガラスの構造および結合の性質

Table 1 に示したガラス系で、これまでに構造解析が行われた系のガラス形成ハロゲン化物の結晶およびガラスにおける陽イオンに対するハロゲン化物イオンの配位数、陽イオンのイオン半径、陽イオンとハロゲン化物イオンのイオン半径比、陽イオン、ハロゲン化物イオンのそれぞれの元素の電気陰性度とそれらの差を Table 2 に記した。

金属のハロゲン化物結晶は基本的にはイオン性であるため、結晶構造においては、イオン半径比則が重要な役割を果たす。すなわち、陽イオンと陰イオンのイオン半径比 (r_+/r_-) が大きくなるに伴って陽イオンに対する陰イオンの配位数が増加し、 $r_+/r_- \sim 0.41$ を境に 4 配位から 6 配位へ、 0.73 を境に 6 配位から 8 配位へ変化するという考え方である。Table 2 より結晶においてはハロゲン化リチウムと AgI を除いて配位数は概ねこの規則に沿っている。また、ガラスにおける配位数はハロゲン化リチウム系、ヨウ化カドミウム系を除いて結晶における配位数とほぼ同じである。

ハロゲン化リチウムはイオン半径比則の例外としてよく知られている。すなわち、リチウムイオンが小さいためイオン半径比から考えると少なくとも LiBr や LiI は 4 配位構造を形成し得ると考えられるが、室温でハロゲン化リチウム結晶はすべて塩化ナトリウム型をとり 6 配位である。一方、ハロゲン化リチウム (LiCl , LiBr , LiI) 系ガラスでは、 Li^+ イオンに対するハロゲン化物イオンの配位数は約 4 であることが中性子線回折や分子動力学シミュレーションによって明らかにされている^{62,63}。長距離秩序を有する結晶においては、長距離相互作用であるクーロンポテンシャルにより、より高密度である配位数の大きな構造の方が安定化されると考えられる。実際、計算値で比較すると LiCl , LiBr , LiI いずれにおいても NaCl 型結晶の方が、4 配位構造である仮想的な ZnS 型結晶に比べて格子エネルギーは等しいかわずかであるが大きい⁶⁴。一方、ガラスでは、長距離秩序が存在しないため、近距離での相互作用がより重要となる。すなわち、半径比則に従って、配位数を減らしても結合距離を短くした方がより安定化する場合は配位数が小さな構造をとりやすいと考えられる。

次にガラスを形成するハロゲン化物の結合の性質について触れておく。Table 2 で示されるようにフッ化物を除くガラス形成ハロゲン化物では、ハロゲン化リチウムを除いて陽イオンとハロゲン化物イオンのそれぞれの元素の電気陰性度の差が 1.6 以下となっている。イオン結合性結晶において電気陰性度の差が概ね 1.7~1.8 より小さい場合は結合における共有結合性が無視できない。実際、Table 2 に示すようにガラス形成酸化物である SiO_2 や GeO_2 では、構成元素間の電気陰性度の差は 1.54, 1.43 であり、それらの結合は、イオン結合と考えるよりも極性の高い共有結合であるとされる

Table 2 Ionic radii of glass-forming cations, ratios of ionic radii, coordination structures in crystals and glasses of glass-forming halides, and electronegativity differences between the elements of glass-forming cations and halide ions

Glass forming cation	Ionic radius of cation ^{a)} , r_+ (pm)	Halide ion ^{b)}	Structure of crystal ^{c)}	Ratio of ionic radii, r_+/r_-	Coordination number in crystal	Coordination number in glass	Electronegativity difference ^{d)}
Li ⁺	73 ^{e)}	Cl ⁻	NaCl	0.44	6	~4	2.18
		Br ⁻		0.40	6	~4	1.98
		I ⁻		0.35	6	~4	1.68
Be ²⁺	41	F ⁻	SiO ₂	0.34	4	~4	2.41
		Cl ⁻		0.44	4	~4	1.21
		Br ⁻		0.41	4	~4	1.01
Cu ⁺	74	I ⁻	ZB	0.36	4	~4	0.71
		F ⁻		0.74	6	~6	2.33
		Cl ⁻		0.44	4	~4	1.51
Zn ²⁺	74	Br ⁻	ZnCl ₂	0.41	4	~4	1.31
		I ⁻		0.36	4	~4	1.01
		F ⁻		0.82	6 ~ 8	6 ~ 8	2.65
Zr ⁴⁺	98	F ⁻	ZrF ₄	0.77	6	~6	1.23
		Cl ⁻		0.71	6	~6	1.03
		I ⁻		0.56	4	~4	0.73
Ag ⁺	116	F ⁻	ZB	1.04	8	> 6	2.29
		Cl ⁻		0.65	6	~6	1.47
		Br ⁻		0.60	6	~6	1.27
Cd ²⁺	109	I ⁻	CdI ₂	0.45	6	~4	0.97
		F ⁻		0.32	4	4	1.54
		O ²⁻		0.42	4	4	1.43
Si ^{4+ f)}	40	O ²⁻	Rutile				
Ge ^{4+ f)}	53	O ²⁻	Rutile				

a) Ionic radii are cited from R. D. Shannon and C.T. Prewitt.⁶¹⁾

b) Ionic radius of anions (pm): F⁻ 119, Cl⁻ 167, Br⁻ 182, I⁻ 206, O²⁻ 126

c) Crystal structure: NaCl; NaCl-type, ZB; Zinc blend-type, Rutile; Rutile-type, CaF₂; Fluorite-type, CdCl₂; CdCl₂-type, CdI₂; CdI₂-type, ZnCl₂ structure, in which tetrahedral ZnCl₄ shares corners, ZrF₄; ZrF₄ structure, in which Zr⁴⁺ ions are coordinated by eight F⁻ ions in a distorted prism shape, SiO₂; α -quartz.

d) Electronegativity: Li 0.98, Be 1.57, Cu 1.95, Zn 1.65, Zr 1.33, Ag 1.93, Cd 1.69, Si 1.90, Ge 2.01, F 3.98, Cl 2.16, Br 2.96, I 2.66

e) Ionic radius for four-fold coordination

f) Typical glass-forming cations of oxides are referred for comparison.

こともある。従って、フッ化物系を除くガラス形成ハロゲン化物でも、電気陰性度の差が SiO_2 や GeO_2 のそれらと同程度かより小さいことから、ガラス形成陽イオンとハロゲン化物イオンの結合はかなり共有結合的であると考えられる。一方、フッ化物ではその差は 2.2 以上でこの値からは大きな共有結合性は含まれないと判断される。

4. ハロゲン化物ガラスの構造モデル

前節では、第2節でまとめたハロゲン化物ガラスの中でこれまでに構造解析がなされたガラスについて、ガラスおよび、ガラス形成ハロゲン化物の結晶構造、さらには構成元素の電気陰性度の差から予想される結合の性質についてまとめた。これらをもとに本節ではハロゲン化物ガラスの構造モデルを構築し、次節でハロゲン化物のガラス形成について考察する。ハロゲン化物の構造モデルについて述べる前に、まず、酸化物のガラス形成と構造モデルについて簡単に触れておく。

Zachariasen はガラスを形成する酸化物の結晶についてその構造を調査し、次のような特徴を明らかにした²³⁾。すなわち、①ガラスを構成する酸化物の陽イオンに対する酸化物イオンの配位数は小さく3から4程度である。②酸化物イオンは2個以下の陽イオンと結合している(3個以上の陽イオンとは結合していない)。③陽イオンと酸化物イオンが形成する配位多面体は、頂点のみを共有してつながっており辺や面は共有しない。④一つの配位多面体は三つ以上の頂点を共有して三次元的に広がっている。また、酸化物ガラスの構造モデル(ランダム網目構造、Random network structure)を提案し、この構造モデルは今日に至るまでガラス構造の標準モデルとして支持されている。

Zachariasen のランダム網目構造は酸化物ガラスに対して提唱されたモデルであるが、一部のハロゲン化物ガラスに対してもこの構造モデルが適切であると考えられている。それは、 BeF_2 ガラスや BeF_2 を主成分とするガラス (BeF_2 系ガラス) や ZnCl_2 (系) ガラスで、これらは、 BeF_4 四面体や ZnCl_4 四面体が概ね頂点のハロゲン化物イオンを共有してガラス構造を形成していることが構造解析から明らかにされている^{65,66)}。実際 BeF_2 ガラスや ZnCl_2 ガラスは SiO_2 ガラスに比べて低い温度で熔融するため SiO_2 ガラスの弱化構造モデル (weakened structure model) と考えられ、 SiO_2 ガラスと対比して構造が議論されることが多い⁶⁷⁾。ただし、 ZnCl_2 ガラスなどでは、四面体が頂点のみを共有するという制限は酸化物ガラスほど厳密ではなく一部稜の共有もあり得ると考えられている。

一方、 ZrF_4 系ガラスに対しては、Zachariasen のランダム網目構造モデルとは全く異なるランダム充填構造 (Random close packing structure) モデルが提案されている⁶⁸⁾。 ZrF_4 系ガラスでは、 Zr^{4+} イオンに対する F イオンの配位数は 6~8 程度であり、また、 Zr^{4+} イオンと F イオンの結合は酸化物ガラスにおける陽イオンと酸化物イオンとの結合のように共有結合的ではないため、Zachariasen の構造モデルは適切ではない。これに対して、ランダム充填構造モデルでは、ガラスを形成するイオンがすき間なくランダムに充填されていると考え、陽イオンの周りの陰イオンの配位数は概ね 6 以上となる。

これらの構造モデルの特徴を Table 3 にまとめた。ここで、ランダム網目構造モデルを Zachariasen-type (Zachariasen 型)、イオンをランダムに充填したランダム充填構造モデルを Non-Zachariasen-type (非 Zachariasen 型) を呼ぶ。Zachariasen-type は、さらに細かく分類すれば Zachariasen の規則に厳密に従う構造と ZnCl_2 ガラスのように配位多面体の頂点だけではなく稜の共有もあり得るというように規則が幾分緩和された構造 (Quasi-Zachariasen-type (準 Zachariasen 型) と呼ぶことにする) に区別されるが、ここでは簡略化のためそれらをすべて Zachariasen-type と称する。また Table 1 に示されたこれまでに報告されているハロゲン化物ガラス系を、それらのガラス構造から Zachariasen-

type、Non-Zachariasen-type に分類した。ガラス構造が解析されていない系については、それぞれのハロゲン化物の結晶における陽イオンに対する陰イオンの配位数をもとにガラス構造を類推して分類している。

Table 3 Structure models and their characteristics for halide-based glasses

	Random network structure Zachariasen and Quasi-Zachariasen-type	Random packing structure Non-Zachariasen-type
Coordination number of anion to cation	four or less than four, typically 3 ~ 4	six or larger than six, typically 6 ~ 8
Feature of structure	Open	Closed
Nature of bond	Covalent-like	Ionic
Examples	Most of oxide glasses Most of sulfide and selenide-based glasses BeF ₂ -glass ZnX ₂ - (X=Cl, Br, I) glasses AgI-based glass CdI ₂ -based glass (LiX-based glasses)	Fluoride-based glasses except for BeF ₂ -based glass AgX (X=Cl, Br)-based glasses CdX ₂ -based (X= F, Cl, Br) glasses

Table 2, 3 で示されるようにガラスを形成するハロゲン化物は、大きく 2 種類に大別することができる。一つは、ガラス構造が Zachariasen-type であり、主にフッ化物以外のハロゲン化物系がこれに含まれる。これらのハロゲン化物は、ガラス形成陽イオンとハロゲン化物イオンのそれぞれの元素の電気陰性度の差が概ね 1.6 以下であり、結合においてかなり共有結合性が高い。他の一つは Non-Zachariasen-type であり、主にフッ化物系ガラスがこれに含まれる。フッ化物の電気陰性度の差は 2.2 以上であることから結合はイオン結合であり、大きな共有結合性は認められないと考えられる。一方、フッ化物以外のハロゲン化物ガラスで Non-Zachariasen-type に分類されるガラスとして AgX 系、CdX₂ 系 (X=Cl, Br) がある。これらの化合物では陽イオンのイオン半径が比較的大きく配位数は概ね 6 以上であるが、電気陰性度の差は 1.5 以下であり、共有結合性は無視できない。

5. ハロゲン化物におけるガラス形成

ハロゲン化亜鉛系ガラスは、ZnF₂ が Non-Zachariasen-type であるのに対してフッ化物以外のハロゲン化亜鉛系は Zachariasen-type である。Zn²⁺イオンのイオン半径が小さいため、ハロゲン化物イオンとのイオン半径比からフッ化物では 6 配位であるが、それ以外のハロゲン化物では 4 配位が適切となる。また、これらのハロゲン化物では、陽イオンのイオン半径が小さいために相手のハロゲン化物イオンを強く分極させている点も重要である。特にフッ化物以外のハロゲン化亜鉛では、ハロゲン化物イオンは二つの Zn²⁺イオンと結合しており、それらの結合は分極して共有結合性を帯びている。これにより、ハロゲン化物イオンは、あたかも SiO₂系ガラスにおける架橋酸素のようなはたらきをして、ネットワーク構造を構成していると考えられる。一方、ZnF₂系ガラスでは電気陰性度の差は 2.33 と大きく、共有結合性は認められないが、小さな Zn²⁺イオンのクーロン場によって F⁻イオンがある程度分極していることがガラス形成において重要であると考えられる。

相手のハロゲン化物イオンをどの程度分極させるのか、あるいはハロゲン化物イオンとの結合がどの程度分極しているのかが、ハロゲン化物のガラス形成において重要と考えられるもう一つの例は、ハロゲン化ジルコニウムである。ZrF₄系ガラスは典型的な Non-Zachariasen-type のガラスであり、Zr と F の電気陰性度の差 2.65 から考えると結合はイオン結合であると判断される。しかし、Zr⁴⁺イオンの大きな電荷によって F⁻イオンは幾分分極が誘起されており、それによって結合に方向性がもたらされ融液からの冷却時にランダムな構造が凍結されガラス化すると考えられる。一方、フッ化物以外のハロゲン化ジルコニウムでは、ハロゲン化物イオンの分極率が大きく、結合の分極が大きくなりすぎて化合物が分子結合性を帯び昇華性を持つため、融液を得ることが難しく融液からのガラス化が困難となる。化合物が分子性を帯びることは、Zr とハロゲン元素との電気陰性度の差からも予想される。すなわち、電気陰性度の差は、塩素、臭素、ヨウ素ではそれぞれ 1.83、1.63、1.33 であり、この値から結合において共有結合性が無視できないと考えられる。Zachariasen-type のガラスを形成する BeF₂ と、ガラス化が報告されていないフッ化物以外のハロゲン化ベリリウムについても同様に解釈できる。Be²⁺イオンは 2 価であるがイオン半径が小さいため相手のハロゲン化物イオンを強く分極させて共有結合性を誘起すると考えられる。その結果、相手が F⁻イオンの場合、SiO₂ ガラスと同様のランダム網目構造を形成する。一方、フッ化物イオン以外のハロゲン化物イオンは強く分極するため共有結合性がさらに大きくなり、ハロゲン化ジルコニウムと同じ理由で融液からのガラス形成が困難になる。

以上より、電気陰性度の差から見積もられる共有結合性という尺度に加えて、陽イオンがどの程度相手のハロゲン化物イオンから電子を引き付けてハロゲン化物イオンの分極を誘起するか、あるいは結合において分極が誘起されているかという尺度もハロゲン化物におけるガラス形成性を議論するうえで重要となる。この尺度は、陽イオンがつくるクーロン場の大きさとハロゲン化物イオンの分極性（分極率）に依存する。ガラスを形成するフッ化物のように、電気陰性度の差から結合の性質が典型的なイオン結合に分類されるとしても、陽イオンが強いクーロン場を持つとき相手のフッ化物イオンを分極させ、ガラス形成性が発現すると考えられる。

そこで本稿ではガラス形成化合物の特徴を表すパラメータとして化学結合を形成する元素の電気陰性度の差の他に、結合の分極の大きさを表す尺度を考える。分極は分極率と電場の積で表される。従って、本稿では、結合における分極の大きさを表すパラメータ, P (pm) として、

$$P = \alpha_- \frac{V_+}{r_+^2} \quad \dots (1)$$

を用いる。ここで、 α_- 、 V_+ 、 r_+ はそれぞれハロゲン化物イオンの分極率 (pm³)、陽イオンの価数、陽イオンのイオン半径 (pm) である。 V_+/r_+^2 は陽イオンがつくるクーロン場の大きさを表している。

Figure 1 に様々なハロゲン化物について、電気陰性度の差から式 (2) ⁷⁰⁾を用いて求めた共有結合性 C (%) に対して式 (1) で計算した分極のパラメータ P をプロットした。

$$C = 100 - 18(\Delta\chi)^{1.4} \quad \dots (2)$$

ここで、 $\Delta\chi$ は結合を形成する元素の電気陰性度の差である。

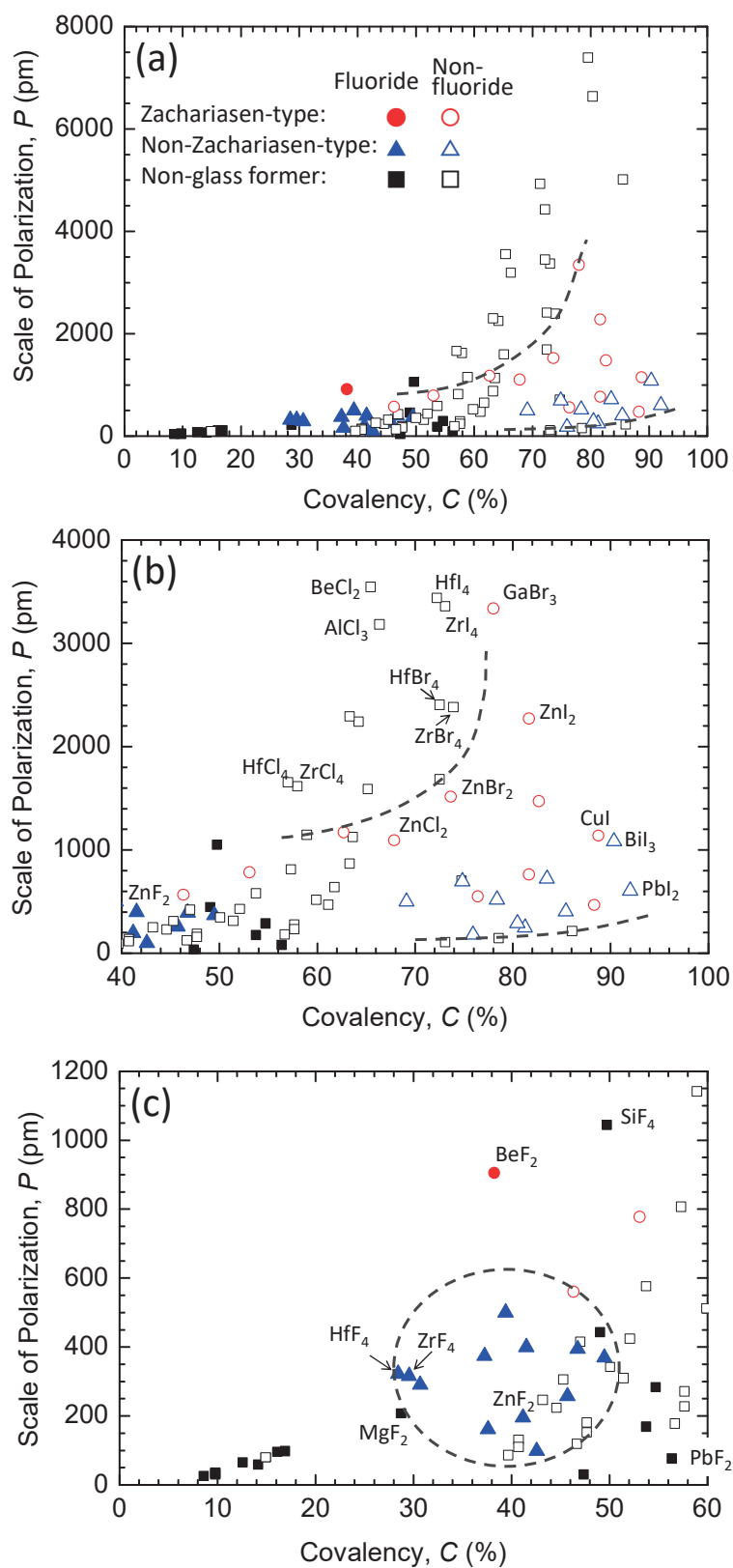


Figure 1 Polarization against covalency of bonds for various halide compounds, closed symbols: fluorides, open symbols: non-fluoride halides, circles: Zachariasen-type glasses, triangles: non-Zachariasen-type glasses, squares: non-glass formers. (a) presented in full scales, (b) (c) presented in expanded scales.

フッ化物以外のハロゲン化物の共有結合性 C は概ね 40% から 90% 程度の範囲で比較的高い。分極のパラメータ P は約 100 pm から 8000 pm まで広い範囲に分布している。しかし、ガラスを形成するフッ化物以外のハロゲン化物は Fig 1 (a) および (b) に示した破線で挟まれた領域にあり、 C が小さい場合には P は小さく (100 pm 以下)、 C が増加するに伴って、 P も増加するが、約 4000 pm 以下であり、それ以上の化合物ではガラス形成は認められない。また、Non-Zachariasen-type のガラスを形成するハロゲン化物の P は概ね 1000 pm 以下であるが、Zachariasen-type のガラスを形成するハロゲン化物は P が 1000 pm 以上の化合物が多い。これは Zachariasen-type の構造を形成することによって結合が強くなり分極し方向性をもった共有結合が誘起されガラスを生成しやすくなっていると考えられる。

一方、フッ化物では共有結合性は 10% 以上から 60% 以下であり、他のハロゲン化物に比べて小さい。多くのフッ化物で P は 600 pm 以下であり、高い化合物でも 1000 pm 程度となっている。この中でガラスを形成するフッ化物は、Fig. 1 (c) に示すように点線で囲んだ領域にあり、共有結合性が 30% から 50% 程度とフッ化物の中では比較的高く、かつ P も高いのが特徴である。共有結合性が 50% 以上と高くても P が低い場合ガラス形成性は認められない。

以上より、電気陰性度の差による共有結合性の評価だけではなく、短距離構造 (配位構造) も考慮して評価される結合において誘起される分極の大きさもハロゲン化物のガラス形成性を評価するうえで重要であることがわかる。

6. おわりに

本稿では、これまでに報告されている非酸化物ガラスの一群であるハロゲン化物ガラスにおいて、ガラスの構造やハロゲン化物のガラス形成に関して考察した。

まず、これまでに構造解析が行われたハロゲン化物ガラスについて構造的特徴から分類し、構造モデルとして Zachariasen-type と Non-Zachariasen-type に分けられること、そしてそれらの構造の特徴を明らかにした。

次にガラスを形成するハロゲン化物の結晶やガラスにおける構造と結合の性質について、ガラスを形成しない他のハロゲン化物と比較した。本稿で調査したどのハロゲン化物も金属とハロゲン元素との化合物であり、基本的にはイオン結合性化合物である。しかし、結合を形成する元素の電気陰性度の差から見積もられた共有結合性はフッ化物では約 10% から 60%、フッ化物以外のハロゲン化物では約 40% から 90% と幅広く分布する。その中で、ガラスを形成するハロゲン化物の結合の性質は、フッ化物およびフッ化物以外のハロゲン化物でそれぞれある領域に分布しているが、その領域にあるすべての化合物がガラスを形成するわけではない。すなわち、結合の性質のみからガラス形成性を特徴づけることはできない。本稿では、もう一つの評価パラメータとして結合の分極性をあげた。電気陰性度は元素がどの程度電子を引き寄せるのかというパラメータであるのに対して、分極性は陽イオンが相手の陰イオンの電子をどの程度引き寄せるのか、あるいは、陰イオンの電子がどの程度引き寄せられて結合に分極が誘起されているのかという尺度である。結合の分極によって、イオン結合に対してより方向性が誘起され、そのことが融液の冷却過程において、ランダムなガラスネットワーク構造が安定化されその構造が凍結されガラス化するのではないかと考えられる。

本稿で述べた考察は、ハロゲン化物の結晶構造やガラスにおける短距離構造、また、構成元素の電気陰性度や、イオン半径、分極率などの簡単なパラメータのみを用いて行った。しかし、このような簡単なパラメータのみでは、完全にはハロゲン化物のガラス形成を説明することはできない。

ハロゲン化物は多くの場合は多成分で特定の組成領域で、場合によってはかなり限定的な領域でのみガラスが形成される。なぜそのような特定の成分、組成でのみガラスが形成されるのか、液相温度や融液の物性、融液の構造とガラス形成性との関連などの考察も必要となる。

今後、より詳細な解析では、融液から過冷却液体、そしてガラス化に至る冷却過程において、原子の動的な挙動、原子配列の変化やそれにともなうエネルギーの変化、また、それらの変化にともなって結合の性質がどのようにかわっていくのかについて、量子化学や分子動力学を用いた計算機シミュレーションによる解析がますます重要になってくる。これらの解析を行うことによって、酸化物ガラスも含めた無機ガラス材料について理解がより深まると期待される。

References

- 1) 作花済夫, ガラスの事典, 作花済夫編, 朝倉書店, 東京, 2 (1985).
- 2) 作花済夫, ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, 東京, 1-4 (1997).
- 3) 作花済夫, ガラス工学ハンドブック, 山根正之他編, 朝倉書店, 東京, 2 (1999).
- 4) J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and technology, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1-6 (2005).
- 5) H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming Systems," Academic Press (1967) Ch. 16 Chalcogenide glasses.
- 6) H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming Systems," Academic Press (1967) Ch. 15 Halide glasses.
- 7) H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming Systems," Academic Press (1967) Ch. 13 Nitrate glasses.
- 8) H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming Systems," Academic Press (1967) Ch. 12 Miscellaneous oxide glasses.
- 9) 例えば、「一家に一枚 ガラス | 人類と歩んできた万能材料」 <https://glass-poster.iyog2022.jp/>
- 10) 河本洋二, 博士論文, 京都大学 (1972).
- 11) V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, and W. Zachariasen, Skriffter Norske Videnskaps-Akad. (Oslo), 6, 104 (1926); 8, 127 (1927).
- 12) 今岡稔, 水沢伸也, 窯業協会誌, 61 (679), 21-22 (1953).
- 13) C. G. Maier, US Bureau of Mines, Tech. Paper, 360 (1925).
- 14) 今岡稔, 小長谷保平, 長谷川洋, 窯業協会誌, 79, 97-103 (1971).
- 15) K. Tanaka and K. Shimakawa "Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials," Springer (2011) Ch. 1 Introduction.
- 16) 角野広平, セラミックス (Bull. Ceram. Soc. Jpn.), 50, 930 (2015).
- 17) 一般社団法人ニューガラスフォーラム <https://www.newglass.jp/>
- 18) M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, and P. brun, Mat. Res. Bull., 10, 243-246 (1975).
- 19) S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamori, T. Manabe, Electron. Lett., 17, 775-777 (1981).
- 20) K. Kadono, J. Ceram. Soc. Jpn., 115, 297-303 (2007).
- 21) 作花済夫, ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, 東京, 44-45 (1997).
- 22) 横尾俊信, ガラス工学ハンドブック, 山根正之他編, 朝倉書店, 東京, 28-34 (1999).
- 23) W. H. Zachariasen, J. Chem. Soc., 54, 3841-3851 (1932).

- 24) 井上悟, ガラス工学ハンドブック, 山根正之他編, 朝倉書店, 東京, 50-55 (1999).
- 25) K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30, 277-281 (1947).
- 26) M. D. Ingram and J. A. Duffy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 317-321 (1970).
- 27) C. M. Baldwin and J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 537-538 (1979).
- 28) M. Poulain, *Nature*, 293, 279-280 (1981).
- 29) C. M. Baldwin, R. M. Almeida, and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 43, 309-344 (1981).
- 30) J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, 80, 83-91 (1986).
- 31) F. D. Ma, J. Lau, and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 80, 538-542 (1986).
- 32) Y. Kawamoto, *New Glass*, 6, 30 (1987).
- 33) G. de Leede and H. de Waal, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, 45-51 (1988).
- 34) J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids*, 112, 15-22 (1989).
- 35) C. Calahoo and L. Wondraczek, *J. Non-Cryst. Solids*, X8, 100054 (2020).
- 36) M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 56, 1-14 (1983).
- 37) J. J. Videau, J. Portier, and B. Piriou, *Rev. Chim. Min.*, 16, 393-399 (1979).
- 38) M. Poulain, M. Poulain, and M. Matecki, *Mat. Res. Bull.*, 17, 661-669 (1989).
- 39) J. P. Miranday, C. Jacoboni, and R. de Pape, French Patent 7907785 (1979), European Patent 80400410.9 (1980), US Patent 4328318 (1982).
- 40) Y. Le Page, G. Fonteneau, and J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 647-652 (1982).
- 41) C. Wieker, W. Wieker, and E. Thilo, *Silikattechnik* 17, 341-343 (1966).
- 42) J. P. Miranday, C. Jacoboni, and R. de Pape, French Patent 2479797 (1981).
- 43) M.G. Drexhage, C.T. Moynihan, and M. Saleh, *Mat. Res. Bull.*, 15, 213-219 (1980).
- 44) M. Matecki, M. Poulain, and M. Poulain, *J. non-Cryst. Solids.*, 56, 81-86 (1983).
- 45) N. Auriault, J. Guery, A. M. Mercier, C. Jacoboni, and R. de Pape, *Mat. Res. Bull.*, 20, 309-314 (1985).
- 46) J. Lucas, H. Slim, and G. Fonteneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 44, 31-35 (1981).
- 47) K. Kadono, K. Mitani, K. Kinugawa, and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 122, 14-15 (1990).
- 48) K. Kadono, K. Mitani, K. Kinugawa, and H. Tanaka, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 21-22 (1990).
- 49) K. Kadono, A. Yasuyoshi, K. Nakano, K. Kinugawa, and H. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100, 233-235 (1992).
- 50) K. Kadono, T. Shimomura, and H. Tanaka, *Phys. Chem. Glasses*, 32, 29-36 (1991).
- 51) J. E. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vols. III and IV, Longmans, Green and Co., London (1929).
- 52) L. E. Topol, S. W. Mayer, and L. D. Ransom, *J. Phys. Chem.*, 64, 862-865 (1960).
- 53) H. Hu and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 269-277 (1982).
- 54) K. Kadono and M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96, 473-478 (1987).
- 55) K. Zhang, J. Liu, X. Zhao, and H. Li, *J. Non-Cryst. Solids*, 140, 225-228 (1992).
- 56) M. J. Weber, D. C. Ziegler, and C. A. Angell, *J. Appl. Phys.*, 53, 4344-4350 (1982).
- 57) K. Kadono, T. Shimomura, K. Kinugawa, and H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 116, 33-38 (1990).
- 58) C. Liu, H. G. K. Sundar, and C. A. Angell, *Mat. Res. Bull.*, 20, 525-530 (1985).
- 59) E. I. Cooper and C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 56, 75-80 (1983).
- 60) Private communications.

- 61) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25, 925-946 (1969).
 62) K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.* 97, 8581-8595 (1992).
 63) K. Kinugawa, N. Ohtori, K. Kadono, H. Tanaka, S. Okazaki, M. Misawa, and T. Fukunaga, *J. Chem. Phys.*, 99, 5345-5351 (1993).
 64) Comparison of lattice energies of lithium halides crystals between values experimentally obtained and calculated using Born-Mayer equation.

Table Lattice energies and densities of NaCl-type and zinc blend-type lithium halides

Halide	Lattice energy (kJ/mol)			Density (g/cm ³)	
	Experimental	Calculated		Observed	Calculated
		NaCl	Zinc blend ^{a)}		
LiF ^{b)}	1024	998	980	2.635	2.039
LiCl	861	818	812	2.074	1.654
LiBr	803	772	772	3.465	2.825
LiI	744	716	715	4.116	3.324

a) Zinc blend-type structure was assumed for four-fold coordination. The bond distances were calculated as a sum of ionic radii of four-fold coordinated Li⁺ ion and halide ions.

b) For comparison

- 65) A. J. Leadbetter and A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, 7, 156-167 (1972).
 66) J. A. E. Desa, A. C. Wright, J. Wong, and R. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 57 (1982).
 67) A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, 56, 1905-1909 (1972), J. Wong and F. W. Lytle, *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 273-284 (1980).
 68) J. H. Simmons, C. J. Simmons, R. Ochoa, and A. C. Wright, *Fluoride Glass Fiber Optics*, ed. I. D. Aggarwal and G. Lu, Academic Press, Inc., Boston (1991) Ch. 2.
 69) G. D. Mahan, *Solid St. Ionics*, 1, 29-45 (1980).
 70) 平尾一之, 田中勝久, 中平敦, 無機化学—その現代的アプローチ— 東京化学同人 (2002) p. 37.

Abstract

The author reviewed the structure and bond characteristics of various halide-based glasses, a group of non-oxide glasses, that have been found so far. The halide-based glasses were classified into the following two types according to the glass structures. One is Zachariasen-type, which almost follows the Zachariasen's rules like oxide glasses, and the other is non-Zachariasen-type, which has completely different structures from those of the Zachariasen-type. The latter type has ionic bonds and is characterized by a structure, in which the glass-forming cations are coordinated by six or more than six halide ions and the glass-constituent ions are randomly packed with keeping a chemical order. All the fluoride glasses reported so far were classified into the non-Zachariasen-type except for BeF₂-based glasses. On the other hand, halide glasses other than fluorides were classified into either type, depending on the ionic radius ratio and bonding characteristics of the glass-forming cations and halide ions. In this research, the author further characterized the glass-forming halides that are vitrified through quenching the melts, from the viewpoints of the structure and bonding nature of the halide crystals and glasses, focusing on the difference from those of the halide compounds that are not vitrified. It was found that the polarization in the bond is of importance in addition to the bonding nature, i.e., whether the bonds are ionic or covalent.

Keywords: Non-oxide glasses, Halide glasses, Glass formation, Zachariasen's rules, Random network structure model, Random packing structure model