論文・Paper

MO·2 SiO₂ ガラスの結合エネルギー

高橋 克明・尾坂 明義

(岡山大学 工学部 工業化学科)

R₂Si₂O₆-MSi₂O₆ 擬似 2 成分系ガラスの 2.5 wt% HF 溶液中への溶解熱を測定し、外そう法によって MSi₂O₆ ガラスの溶解熱を得た。この値からこれらのガラスの生成熱を算出した。また MSi₂O₆(gl) → M(g) + 2Si(g) + 5O(g) - D なる反応の反応熱で定義されるガラスの結合解離エネルギーを計算し、Si-O^b 架橋結合、Si-O^{nb} 非架橋結合及び O-M-O 結合のエネルギーを算出した。非架橋酸素の電子親和力 H_a (=Si-O + e⁻ → Si-O⁻ + H_a) を 35 kcal/mol と仮定すると、 $E(\text{Si-O}^b) = 111$, $E(\text{Si-O}^{nb}) = 106$ kcal/mol 及び $E(\text{OM}) = 223, 277, 273, 264$ (M=Mg, Ca, Sr, Ba の順) であった。 $E(\text{OM})$ の大きさの順については M イオンによる非架橋酸素の分極の大きさ及び O-M 結合のイオン結合性の観点から説明できる。

(1982 年 11 月 29 日受付)

Bond Dissociation Energies of MO·2 SiO₂ Glasses

Katsuaki TAKAHASHI and Akiyoshi OSAKA

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University)
(3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700)

The heat of solution ΔH_s of MO·2SiO₂ glasses (M=Mg, Ca, Sr, Ba) in 2.5 wt% HF solution have been obtained by extrapolating the measured ΔH_s data of the glasses in the pseudo-binary systems R₂Si₂O₆-MSi₂O₆, from which their heats of formation ΔH_f have been derived. The bond dissociation energies D of the glasses, defined as the heat of reaction MSi₂O₆(gl) → M(g) + 2Si(g) + 5O(g) - D , have been calculated for deriving those of the bridging, non-bridging and O-M-O bonds, denoted respectively as $E(\text{Si-O}^b)$, $E(\text{Si-O}^{nb})$ and $E(\text{OM})$. Those are (in kcal/mol); $E(\text{Si-O}^b) = 111$, $E(\text{Si-O}^{nb}) = 106$, and $E(\text{OM}) = 223, 277, 273, 264$ in the order of M=Mg, Ca, Sr and Ba when the electron affinity of the non-bridging oxygen H_a is assumed to be 35 kcal/mol (=Si-O + e⁻ → Si-O⁻ + H_a). The order of magnitude of $E(\text{OM})$ has been explained in terms of the degree of polarization of the non-bridging oxygens due to the M ions and in terms of the ionic character of the O-M bonds.

[Received November 29, 1982]

Key-words : Bond dissociation energy, Heat of formation, Polarization effect, O-M bond

1. 緒 言

MO-SiO₂ 系 (M=Mg, Ca, Sr, Ba) では MO 含量が 50 mol% 以下の組成領域での液相温度も高く、液-液不混和がみられ、また Ba-系を除いて MO·2SiO₂ 結晶は存在しない。このように MO-SiO₂ 系ガラスは単純系としては得られにくく、複数種のアルカリ土類金属を含むガラスとして得られることが多い。しかし、ガラス中における結合エネルギー関係及び各々の M-O 間の結合エネルギーを求め、対応する MO 結晶における値と比較するためには M の混合系のガラス化範囲は狭く、不都合である。そこで、R₂Si₂O₆ (R=Li, Na) 結晶と BaSi₂O₆

結晶の Si-O 骨格構造は極めて類似している¹⁾ことに着目した。そしてそれらに対応するガラス相においても Si-O の骨格は同じ型の SiO₄ 原子団、すなわち 1 本の非架橋酸素と結合する原子団によって構成されていると推測した。この推測に基づいて、Na₂Si₂O₆-MSi₂O₆ (M=Mg, Ca, Ba) 及び Li₂Si₂O₆-SrSi₂O₆ 擬似 2 成分系を構成した。アルカリとアルカリ土類イオンの混合比を変化させたガラスについて、2.5 wt% HF 水溶液中への溶解熱を測定し、それを MSi₂O₆ に外そうすることによって単純 2 成分系 MO·2SiO₂ ガラスの溶解熱を得た。ここで (Li, Sr) の組み合わせを 1 系列として選択した理由

は、特定の組み合わせによって特異な構造的変化が現れるかどうかを調べることにあった。しかし結果の項で明らかのように、この系では分相そのほかの変化はみられずいずれの R_2O を用いたとしても、得られた MSi_2O_5 ガラスの溶解熱値は信頼できるものである。これらの結果と別途測定した α -石英や各 MO 結晶の同一溶媒中への溶解熱値及び文献から引用したそれらの生成熱値から各 MSi_2O_5 ガラスの生成熱を計算した。これに基づいて、アルカリケイ酸塩³⁾やアルカリリン酸塩系ガラス⁴⁾などにおけるのと類似の方法にて、ガラス中の O-M 結合エネルギーを算出し、Sun⁵⁾が与えた MO 結晶の O-M 結合エネルギーと対比した。

2. 実験

作製した擬似 2 成分系ガラスの組成は $xR_2Si_2O_5 \cdot (1-x)MSi_2O_5$ ($0.2 < x \leq 1.0$) で表され、 R と M の組み合わせは $(R, M) = (Na, Mg)$, (Na, Ca) , (Li, Sr) 及び (Na, Ba) であった。試薬特級の R_2CO_3 ($R=Li, Na$), MCO_3 ($M=Ca, Sr, Ba$), MgO 及び SiO_2 を所定量ひょう量しパッチとした。これを白金のつばを用い SiC 発熱体による電気炉内で $1400^\circ \sim 1200^\circ C$ で約 3 時間熔融した。清澄を確認後、冷ステンレス板上に流し出し鉄ブロックでプレスして、急冷板状試料を得た。別に定めた徐冷温度で 30 分間徐冷したものも乾燥ベンゼン中で粉碎した。同時に $105 \mu m$ のふるいでふるい分けし通過した粉末を溶解熱測定用ガラス試料とした。溶解熱はあらかじめ TRIS (tris (hydroxymethyl) aminomethane) と $0.1 M$ HCl 水溶液との反応熱によって検査された⁴⁾ 東京理工製双子型伝導微小熱量計 TCC-2 型により測定した。測定温度は $25^\circ C$ 、溶媒は $50 g$ の $2.5 wt\%$ HF 水溶液であった。測定は 1 試料につき数回行いその平均値を採用したが、その場合の測定値のばらつきは $0.2 kcal/SiO_2$ の範囲にあり、以下の議論に充分耐え得るものと思われる。

3. 結果

3.1 MSi_2O_5 ガラスの溶解熱

図 1 には $xR_2Si_2O_5 \cdot (1-x)MSi_2O_5$ 擬似 2 成分系ガラスの溶解熱 $-\Delta H_s$ (kcal/mol) と混合比 x との関係を示した。 (Na, Mg) 系においては溶解熱- x 曲線は上に凸、 (Na, Ca) 系及び (Na, Ba) 系では下に凸の曲線で表され、また (Li, Sr) 系ではほぼ直線的に変化している。これらの ΔH_s の x に対する依存性は $R_2Si_2O_5$ と MSi_2O_5 とを混合した際のガラス系の安定性を示している。 (Na, Mg) 系では混合によってガラス系のエンタルピーは加成分よりも小 (不安定) となり、 (Na, Ca) 系及び (Na, Ba) 系では大 (安定) となる。 (Li, Sr) 系はその中間の挙動を示している。しかしいずれの組み合わせにおいて

Fig. 1. The heats of solution of the pseudo-binary glasses $xR_2Si_2O_5 \cdot (1-x)MSi_2O_5$ in $2.5 wt\%$ HF solution at $25^\circ C$. $(R, M) = (Na, Mg)$, (Na, Ca) , (Li, Sr) and (Na, Ba) .

Table 1. The heats of solution data and the heats of formation of MSi_2O_5 glasses ($M=Mg, Ca, Sr, Ba$).

	Mg	Ca	Sr	Ba
Heat of solution (kcal/mol)				
MSi_2O_5 glass	-111.0	-99.8	-97.4	-99.0
$MO(c)$	-31.8	-58.8	-66.3	-65.8
α -quartz			-27.1	
Heat of formation (kcal/mol)				
MSi_2O_5 glass	-553.9	-600.2	-599.8	-587.8

も $-\Delta H_s$ は x に対して滑らかに変化しており、極端な構造的変化がないことを示している。したがって、図 1 で $x=0$ に外そうした溶解熱の値は MSi_2O_5 ガラスの溶解熱として差し支えない。これを表 1 に示した。ただし、上記のような混合によるガラス系の熱化学的挙動は極めて興味ある事項であるが、本研究では以上の結果が得られた点を指摘するに留める。

3.2 MSi_2O_5 ガラスの生成熱

MSi_2O_5 ガラスの溶解反応は (1) 式で表せる。

括弧内に示した各化学種の状態については、 gl , sol , l はガラス状態、溶媒と状態及び液体状態を表し、 ppt は沈殿であることを示す。また $h_s(M-g)$ は発熱量としての $MSi_2O_5(g)$ の溶解熱を表し、 $-\Delta H_s(M-g) = h_s(M-g)$ である。他方 MO 結晶及び α -石英の溶解反応はそれぞれ (2), (3) 式で表せる。

反応後の両者の溶液の混合熱 H_{mix} が無視できるなら、混合後の状態は (1) 式の $\text{MSi}_2\text{O}_5(\text{gl})$ の溶解反応後の状態と同等である。したがって $\text{MO}(\text{c})$ 及び α -石英の生成熱並びに溶解熱が知られていれば、図 2 に示した熱化学サイクルに基づいて $\text{MSi}_2\text{O}_5(\text{gl})$ の生成熱 $\Delta H_f(\text{M-gl}) (= -H_f(\text{M-gl}))$ は (4) 式から計算することができる。

$$\begin{aligned} H_f(\text{M-gl}) = H_f(\text{MO}(\text{c})) + 2H_f(\alpha\text{-q}) \\ + h_s(\text{MO}(\text{c})) + 2h_s(\alpha\text{-q}) - h_s(\text{M-gl}) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで必要な数値すなわち $\text{MO}(\text{c})$ や α -石英の溶解熱等は表 1 に示した。また (4) 式に従って求めた $H_f(\text{M-gl})$ も同時に表 1 に示した。

ところで、溶解熱測定用に使用した所定量のガラス (約 200 mg) もしくは MO 結晶中に含まれるアルカリ土類金属イオンの量 $[\text{M}]_1$ は、各 MF_2 結晶の溶解度積⁶⁾及び溶媒中の F^- イオン濃度とから計算できる、 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ として存在可能な M の量 $[\text{M}]_2$ と比較して極めて多量である。 $[\text{M}]_1/[\text{M}]_2 > 10^4$ 。このため各試料中のアルカリ土類金属イオンは溶解後はすべて $\text{MF}_2(\text{ppt, sol})$ の形で沈殿しているとして差し支えないから、(1) 式、(2) 式の溶解反応は妥当である。

Fig. 2. The thermochemical cycle on MSi_2O_5 glasses.

4. 考 察

このようにして得られた生成熱値をもとに、 MSi_2O_5 ガラスを気体状態の各構成元素にまで分解するために必要なエネルギー (全解離エネルギー又は全結合エネルギー) D を計算し、これをガラス中の各結合に割り振った。ただし O-M 間の結合エネルギーの計算に当たっては多少の仮定を用いたので、本研究で得た値と Sun^9 の単結合エネルギーとを比較した。以下の計算に必要な数

Table 2. The heats of formation data for the various chemical species relevant to MSi_2O_5 glasses.

Heat of formation	ref.	Heat of formation	ref.		
MgO(c)	-143.8	7	Mg(g)	35.3	7
CaO(c)	-151.6	7	Ca(g)	42.8	7
SrO(c)	-141.5	7	Sr(g)	39.2	7
BaO(c)	-131.0	7	Ba(g)	42.8	7
O(g)	59.6	7	Si(g)	107.7	7
O ²⁻ (g)	208.6 ^a		α-quartz	-217.6	7
Mg ²⁺ (g)	561.1 ^b		Sr ²⁺ (g)	427.7 ^b	
Ca ²⁺ (g)	460.4 ^b		Ba ²⁺ (g)	396.6 ^b	

a) Electron affinity ($0 \rightarrow \text{O}^{2-}$): 149 kcal/mol (ref. 6,8)

b) $\Delta H_f(\text{M}^{2+}(\text{g}), 298\text{K}) = \Delta H_f(\text{M}^{2+}(\text{g}), 0\text{K}) + 7.5R \cdot 298 \cdot \{H(\text{M}(\text{c}), 298\text{K}) - H(\text{M}(\text{c}), 0\text{K})\}$. R : gas constant.

値は表 2 にまとめた。

4.1 MSi_2O_5 ガラスの結合エネルギー関係

MSi_2O_5 ガラスの全結合エネルギーは次の反応の反応熱として定義される。

したがって

$$\begin{aligned} D(\text{M-gl}) = \Delta H_f(\text{M}(\text{g})) + 2\Delta H_f(\text{Si}(\text{g})) \\ + 5\Delta H_f(\text{O}(\text{g})) + H_f(\text{M-gl}) \end{aligned} \quad (5)$$

一方、 MSi_2O_5 ガラス中には Si-O^b 架橋結合が 6 本、 $(\text{Si-O}^b)_2\text{M}$ 非架橋部結合が一組含まれる。 Si-O^b , Si-O^b , 非架橋部分 $\text{Si-OM}_{1/2}$ 及び $(\text{O-M}_{1/2})_2$ 結合の結合解離エネルギー (単に結合エネルギーと呼ぶ) をそれぞれ $E(\text{Si-O}^b)$, $E(\text{Si-O}^b)$, $E(\text{Si-OM})$ 及び $E(\text{OM})$ で表す。このとき、 D とこれらとの間には

$$\begin{aligned} D(\text{M-gl}) = 6E(\text{Si-O}^b) + 2E(\text{Si-OM}) \\ E(\text{OM}) = 2E(\text{Si-OM}) - 2E(\text{Si-O}^b) \end{aligned} \quad (6)$$

なる関係が成立する。(6) 式に現れる $E(\text{Si-O}^b)$, $E(\text{Si-O}^b)$ 及び $E(\text{OM})/\text{C.N.}$ (C.N. は M の酸素配位数) は Sun^9 の単結合エネルギーと同一の物理的意味をもつ。 $E(\text{Si-O}^b)$ はアルカリケイ酸塩系ガラスと同様にこの組成では α -石英の Si-O 結合エネルギーに等しい⁹⁾とする。したがって、 $E(\text{Si-O}^b) = 111.1 \text{ kcal/mol}$ である。(6) 式のうち $E(\text{OM})$ 又は $E(\text{Si-O}^b)$ が求めれば全結合エネルギー $D(\text{M-gl})$ は各結合に割り振られたことになる。そこで、ガラス中の O-M 結合はイオンのであると仮定し、ガラス状態のケイ酸アニオン $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}(\text{gl})$ と $\text{M}^{2+}(\text{g})$ との反応熱を $E'(\text{OM})$ と表し、 $E'(\text{OM})$ について次節で述べるような仮定の下で近似を行った後、 $\text{M}(\text{g})$ のイオン化エネルギーを考慮することとした。すなわち、

であるから、(7)+(8)+(9) 式より $\text{MSi}_2\text{O}_5(gl)$ の生成反応式

が導かれる。よって

$$E'(\text{OM}) = H_f(\text{M-gl}) + H_f(\text{M}^{2+}(g)) - H \quad (10)$$

なる関係式が得られる。ここに H はケイ酸アニオンの生成熱で M の種に依存しない未知の定数である。それぞれのガラス ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) について (10) 式が得られるが、4 種の $E'(\text{OM})$ 及び H が未知であり、この連立方程式は一義的には解けない。したがって $E'(\text{OM})$ に関して何らかの仮定を導入しなければならない。

4.2 $E'(\text{OM})$ の近似と各結合エネルギーの算出

まず先に述べたように M-O 結合はイオンのであると仮定すると、 MO 結晶の格子エネルギーと同様に原子間距離の関数として近似することができる。しかし M-O 距離の見積りの仕方及び $E'(\text{OM})$ と距離との関数形 (この場合は反発力のパラメーターを導入するかどうか) によって $E'(\text{OM})$ は異なった値となる。ここでは以下の 3 種類の場合につき各 $E'(\text{OM})$ を計算し表 3 に示した。

(I) M の $C.N.$ はすべて 6 とし、Pauling の結晶半径の和が $d(\text{O-M})$ である。ただし $r(\text{O}^{2-})=0.14\text{nm}$ とする。また Ca, Sr については同一のパラメーター A_1 によって、

$$E'(\text{OCa}) = A_1/d(\text{O-Ca})$$

$$E'(\text{OSr}) = A_1/d(\text{O-Sr})$$

が成立する。これは先のアルカリケイ酸塩系の場合⁹⁾と同様である。

(II) M の酸素配位数 $C.N.$ は必ずしも 6 ではない。 Mg については各種の結晶中 $C.N.=4, 6, 8$ がみられる⁹⁾が、通常 6 の場合が圧倒的に多い。 BaSi_2O_5 結晶では Ba の $C.N.$ は 9 である。 Ca については 6, 7, 8 配位がみられる⁹⁾が、Waseda¹¹⁾ は $0.45\text{CaO} \cdot 0.55\text{SiO}_2$ が

Table 3. The coulombic bond energies of O-M bonds in MSi_2O_5 glasses based on three kinds of assumptions (see text) (values in kcal/mol).

M	I ^a			II ^b			III ^c		
	d	C.N.	$E'(\text{OM})$	d	C.N.	$E'(\text{OM})$	d	C.N.	$E'(\text{OM})$
Mg	0.205	6	653	0.212	6	542	0.212	6	679
Ca	0.239	6	598	0.247	7	487	0.247	7	625
Sr	0.253	6	565	0.265	8	454	0.265	8	591
Ba	0.275	6	521	0.287	9	410	0.287	9	548

units: O-M distance, d: nm O-M bond energy, $E'(\text{OM})$: kcal/mol

a) $d(\text{O-M})=r(\text{O})+r(\text{M})$, $r(\text{M})$: Pauling's crystal radii. $r(\text{O})=0.14\text{nm}$. $E'(\text{OM})=A/d$ for Ca, Sr .

b) $r(\text{M})$: Shannon-Prewitt's radii for estimated coordination number($C.N.$). $r(\text{O})=0.14\text{nm}$.

$E'(\text{OM})=A'/d$ for Ca and Sr .

c) O-M distances are same as in II. $E'(\text{OM})=A''/d(1-P_M/d)$ for Ca and Sr . The repulsion parameter P_M , obtained for CaO and SrO , are applied to those ions in glasses. $P_{\text{Ca}}=0.36$, $P_{\text{Sr}}=0.35$.

ラスについての X 線及び中性子線による研究からそれぞれ $d(\text{Ca-O})=0.243\text{nm}$, $C.N.=6.9$ 及び 0.241nm , $C.N.=7.2$ を与えている。したがって Ca については $C.N.=7$ とする。 Sr に関しては $C.N.(\text{Ca}) < C.N.(\text{Sr}) < C.N.(\text{Ba})$ と推測し、 $C.N.=8$ とした。各 M^{2+} イオンの半径についてはそれぞれのイオンの $C.N.$ に対応する Shannon 及び Prewitt⁹⁾ の値を、また $d(\text{O-M})$ は $r(\text{O}^{2-})=0.14\text{nm}$ と $r(\text{M}^{2+})$ の和とした。パラメーター A に関しては (I) と同じである。

(III) 配位数関係, $d(\text{O-M})$ については (II) と同じ近似を用いる。しかし反発力を考慮した式

$$E'(\text{OM}) = A_3/d(\text{O-M}) \cdot (1 - \rho_M/d(\text{O-M}))$$

を適用する。反発のパラメーター ρ_M は CaO 及び SrO 結晶の格子エネルギーを、簡略化された Born-Mayer 型方程式で近似 ($U = -NZ^2e^2/d \cdot (1 - \rho/d)$) して得られる $\rho_{\text{Ca}}=0.036\text{nm}$, $\rho_{\text{Sr}}=0.035\text{nm}$ を用いた。このときの格子エネルギーは $\text{M}^{2+}(g)$, $\text{O}^{2-}(g)$ 及び $\text{MO}(c)$ の生成熱値 (表 2) から求められる。

以上の (I), (II), (III) の場合の $E'(\text{OM})$ の結果を表 3 に示した。近似の手法によって $E'(\text{OM})$ は変わるが $E'(\text{OM})$ 同士の差はいずれの場合も同じであるため、相互の大きさを比較する際にはどの近似方法も有効である。しかし、 $\text{M}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 間の距離や M の $C.N.$ 等に対してできるだけ実在する結晶等に則した近似方法である (III) が 3 種のなかでは最も妥当なものと考えている。

ところで、非架橋酸素の電子親和力を H_a とすれば、

であるから、(6) 式、(9) 式より明らかに

$$E(\text{OM}) = E'(\text{OM}) - I(\text{M}) + 2H_a \quad (11)$$

である。ここに $I(\text{M})$ は M のイオン化ポテンシャルであって、 $I(\text{M}) = \Delta H_f(\text{M}^{2+}(g)) - \Delta H_f(\text{M}(g))$ で与えられる。これまでの報告^{9), 11)}ではこの H_a なる量を無視してきたが、ここではやや粗い近似ではあるが他に見積もる方法もないので酸素原子の電子親和力 $E.A.=35\text{kcal/mol}$ に等しいと仮定した。以上のようにして $E'(\text{OM})$ に関しては (III) の近似を適用し、 H_a を見積もって得た各々の MSi_2O_5 ガラスの各結合エネルギーの値を表 4

Table 4. The bond energy relations for MSi_2O_5 glasses. $E'(\text{OM})$'s based on assumption III have been adopted.

Glass	D ^a	$E(\text{Si-OM})$	$E'(\text{OM})^b$	$E(\text{OM})$	$E(\text{Si-O}^-)^{a,c}$
MgSi_2O_5	1102	218	679	223	106
CaSi_2O_5	1156	245	625	277	106
SrSi_2O_5	1152	243	591	273	106
BaSi_2O_5	1143	238	548	264	106

a) $D=6E(\text{Si-O}^b)+2E(\text{Si-O}^-)+E(\text{OM})$. $E(\text{Si-O}^-)=111\text{kcal/mol}$.

b) Table 3, III.

c) $E(\text{Si-O}^-)=E(\text{Si-OM})-E(\text{OM})/2$. $E'(\text{OM})=E(\text{OM})+I(\text{M})-2H_a$.

H_a represents the electron affinity of the non-bridging oxygen ($\text{Si-O} + e \rightarrow \text{Si-O}^- + H_a$) and is assumed to be 35kcal/mol .

に示した、 $E(\text{Si-O}^{\text{nb}})$ がいずれの M についても同じであるのはケイ酸アニオンの生成熱 H 、非架橋酸素の電子親和力 H_a 及び Si-O^{b} 架橋結合エネルギー $E(\text{Si-O}^{\text{b}})$ は M に依存しないことからの帰結である。

4.3 各種の結合エネルギーの比較

表 5 には (III) の近似による $E'(\text{OM})$, $E(\text{OM})$, MO 結晶の全結合エネルギー $D(\text{MO(c)})$ 及び O-M 単結合エネルギー等をまとめて示した。 $E'(\text{OM})$ の比較の対象として距離 $d(\text{M-O})$ (nm) にある 2 個のイオン (O^{2-} と M^{2+}) 間に作用するクーロン力 $E_c(\text{OM}) = 33.21 \cdot z^2/d$ (M-O) kcal/mol ($z^2=4$) を計算した。マードルング定数の定義から考えて、 $E'(\text{OM})/E_c(\text{OM})$ 比は MSi_2O_5 ガラス中における M の見掛けのマードルング定数⁹⁾に相当する。この値がほぼ 1 に等しいことは M^{2+} イオンはガラス中で周囲の酸素から充分な静電的しゃへいを受けていることを意味し、なかでもその値が比較的 1 に近い Mg^{2+} についてはその効果が大きく酸素の電子雲をよく分極していることを示唆する。 $E(\text{OM})$ や MSi_2O_5 ガラスの生成熱並びに全結合エネルギーは $\text{M}=\text{Mg}$ の場合が最も小さく、 $\text{Mg} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca}$ の順となっている。しかし $E'(\text{OM})$ は $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$ の順に大きく $E(\text{OM})$ 等の順とは異なる。この点については定性的ではあるが以下のような説明が可能である。ガラス中では非架橋酸素及び M の形式荷電は分極効果によってその絶対値は δ 及び 2δ だけ小さくなっていく ($=\text{Si-O}^{-(1-\delta)}\text{M}^{(2-2\delta)+-(1-\delta)}\text{O-Si}=\text{}$)。この非架橋部をまず $2(=\text{Si-O}^{-(1-\delta)})(\text{gl}) + \text{M}^{(2-2\delta)+}(\text{g})$ に切断した後 (H_{OM} を吸熱) それぞれ $2(=\text{Si-O})(\text{gl}) + \text{M}(\text{g})$ 及び $2(=\text{Si-O}^-)(\text{gl}) + \text{M}^{2+}(\text{g})$ にするためのエネルギーが $E(\text{OM})$ 及び $E'(\text{OM})$ である (経路 I, II)。

したがって荷電の移動に伴い非架橋酸素の電子親和力 H_a 及び M のイオン化ポテンシャル $I(\text{M})$ の一部が O-

M 結合切断エネルギー H_{OM} に加減される。すなわち $E(\text{OM})$ を与える経路 I では $2(1-\delta)(I(\text{M})-H_a)$ が発熱され H_a を相殺する (減少させる) ように働き、逆に $E'(\text{OM})$ に対応する経路 II では $2\delta(I(\text{M})-H_a)$ が吸熱量として H_{OM} に加算される。したがって $E'(\text{OMg})$ が他の $E'(\text{OM})$ に比べ最大であり、 $E(\text{OMg})$ が最小となるのは Mg のイオン化ポテンシャルが他の金属と比較し極めて大きい (Ca と比べ約 100 kcal/mol だけ大きい) からである。Ba のイオン化ポテンシャルと比べて Sr 及び Ca のそれは約 30 kcal/mol 及び 60 kcal/mol だけ大きいのに $E(\text{OM})$ の値がほとんど同程度 (約 10 kcal/mol の差) であるのは δ の大きさが $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca}$ (そして恐らく $< \text{Mg}$) の順に大きいことを示唆する。このことは O-Ba 結合が最もイオン結合的であり、O-Mg 結合が最も共有性に富んでいることを示す。

一方、 $E(\text{OM})/C.N.$ ($C.N.$ は M の酸素配位数) は Sun⁹⁾ の言う単結合エネルギーであり MSi_2O_5 ガラス中では 29~39 kcal/mol の範囲にある。Sun の与えた単結合エネルギーは基礎となる MO(c) の生成熱等の熱化学データ及び $C.N.$ の値が異なるので直接の比較はできない。 $E(\text{OM})/C.N.$ と比較すべきは $D(\text{MO(c)})/C.N.$ である。ただし、 $E(\text{OM})$ は (11) 式で非架橋酸素の電子親和力 H_a を含むことに注意すべきである。したがって、 $E'(\text{OM})$ は M のイオン化ポテンシャルなどを含む量であり (7) 式又は (10) 式で定義され、原子気体状態への解離熱である $E(\text{Si-O}^{\text{b}})$ 等とは全く物理的意味が異なることを注意するのならば、 $E'(\text{OM})$ を $C.N.$ で割った約 110~60 kcal/mol を O-M のイオンの単結合エネルギーとして、拡散の活性化エネルギーなどと比較するのは意味がある。また表 4 で $E(\text{Si-O}^{\text{nb}}) = 106$ kcal/mol であって $E(\text{Si-O}^{\text{nb}}) < E(\text{Si-O}^{\text{b}})$ となるのは、非架橋酸素の電子親和力 $H_a = 35$ kcal/mol と見積もったことに起因する。結合距離は $\text{Si-O}^{\text{nb}} < \text{Si-O}^{\text{b}}$ である¹⁰⁾から実際は $E(\text{Si-O}^{\text{b}}) < E(\text{Si-O}^{\text{nb}})$ となるであろう。これより判断して $0 < H_a < 30$ (kcal/mol) の範囲にあると思われる。

5. 総 括

$\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-MSi}_2\text{O}_5$ 擬似 2 成分系ガラス ($\text{R}, \text{M}) = (\text{Na}, \text{Mg})$, (Na, a), (Li, Sr), (Na, Ba) の 2.5 wt% HF 水溶液中への溶解熱を 25°C で測定した。 $\text{R}_2\text{O}/(\text{R}_2\text{O} + \text{MO})$ 比を変化させて MO 側へ外そうすることによって、通常の溶融法では得にくい単純 2 成分ガラス MSi_2O_5 の溶解熱を求めた。これと、関連する化学種の生成熱の文献値^{6), 7)} 及び実測した MO 結晶並びに α -石英の溶解熱から MSi_2O_5 ガラスの生成熱を計算したところ、 $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ の順に 554, 600, 600, 587 kcal/mol であった。得られた生成熱を用い、

Table 5. A comparison of the various O-M bond energies in MSi_2O_5 glasses.

	Mg	Ca	Sr	Ba
Oxygen coordination number, C.N.	6	7	8	9
$d(\text{O-M})^{\text{a}}$ (nm)	0.212	0.247	0.265	0.287
$E'(\text{OM})^{\text{a}}$	679	625	591	548
$E'(\text{OM})/E_c(\text{OM})^{\text{b}}$	1.08	1.16	1.18	1.18
$E(\text{OM})^{\text{c}}$	223	277	273	264
$D(\text{MO(c)})^{\text{d}}$	238.6	254.3	240.3	233.4
Single bond strength*				
Sun(ref. 5)	37	32	32	33
(C.N.)	(6)	(8)	(8)	(8)
$D(\text{MO(c)})/C.N.$	39.8	36.3	30.0	25.9
$E(\text{OM})/C.N.$	37	40	34	29

* in Kcal/mol

a) Table 3, III.

b) $E_c(\text{OM}) = 332.1 \cdot z^2/d(\text{O-M})$; coulombic energy of $\text{O}^{2-}\text{-M}^{2+}$ pair.

c) Table 4.

d) Dissociation energy of MO(c) ; $\text{MO(c)} \rightarrow \text{M(g)} + \text{O(g)} - D(\text{MO(c)})$.

なる反応に必要な全結合エネルギー D を計算し、ガラスを構成する各結合へ割り振った。ただし O-M 結合についてはガラス中より $M^{2+}(g)$ を取り去るのに要するエネルギー $E'(OM)$ を、酸素配位数 (C.N.), M-O 距離及び M-O 相互作用における反発力のパラメーターに関する仮定の下に計算したところ、それぞれ $E'(OM) = 679, 625, 591, 548 \text{ kcal/mol}$ ($M = Mg > Ca > Sr > Ba$ の順) を得た。 $M^{2+}-O^{2-}$ 間に働くクーロンエネルギーと比較したところ見掛けのマーデルング定数は約 1.2 であり、 M^{2+} イオンはガラス中で周囲の酸素によって静電的に充分のしゃへいを受けていることを示した。

$$E'(OM) = E(OM) + I(M) - 2H_a$$

ここで、 $I(M) : M$ のイオン化エネルギー； H_a : 非架橋酸素の電子親和力 ($= Si-O(g) + e^- \Rightarrow Si-O^-(g) + H_a$) の関係にある結合エネルギーは MO 結晶の結合解離エネルギーと同じ物理的意味をもち、 $Mg < Ba < Sr < Ca$ の順に大きい。この順序はガラス中での非架橋酸素及び M^{2+} イオンの形式荷電が分極効果によって減少していることから定性的に説明できる。 MSi_2O_5 ガラス中の C.N. を $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ につき 6, 7, 8, 9 及び $H_a = 35 \text{ kcal/mol}$ ($O(g)$ の電子親和力に等し

い) と仮定したとき、それぞれの O-M 単結合エネルギーは 37, 40, 34, 29 kcal/mol と計算された。

謝 辞 本研究遂行に当たり熱心の実験に協力された元本学学生 土岐晃郎氏に感謝します。

文 献

- 1) "Phase Diagrams for Ceramists", compiled at N.B.S., the American Ceramic Society, 1969. Fig. Nos. : 266 ($MgO-SiO_2$), 237 ($M=Ca$), 296 ($M=Sr$), 210 ($M=Ba$).
- 2) F. Liebau, *Acta Cryst.*, **B24**, 690-99 (1968).
- 3) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協, **78**, 329-37 (1970).
- 4) 高橋克明, 尾坂明義, 林 聡, 窓協, **90**, 8-13, 51-55 (1982).
- 5) K.-H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 277-81 (1947).
- 6) "化学便覧, 基礎編II", 第 8 章, 日本化学会編, 丸善, 東京, 1975 年.
- 7) "JANAF Thermochemical Tables", US Department of Commerce, 2nd ed. (1981), Supplements-1974, 1975, 1978.
- 8) S. Cantor, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5189-94 (1973).
- 9) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925-46 (1969).
- 10) M. Douglas, *Am. Miner.*, **43**, 517-36 (1958).
- 11) Y. Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials", Chap. 5, McGraw-Hill, New York (1980).

論 文・Paper

CVD 法によるルチル基板上への SnO_2 薄膜の析出

永 野 正 光・池 田 進

(佐賀大学 理工学部 工業化学科)

$SnCl_4$ と O_2 を原料として CVD 法により SnO_2 薄膜を TiO_2 基板 (001) 面上に析出させ、析出形態及び基板とのエピタキシーに及ぼす析出温度と $SnCl_4$ 流量の影響を EPMA 及び X 線回折測定によって調べた。析出温度 $1000^\circ \sim 1300^\circ C$ では一辺数 μm の塊状粒子が格子模様に析出し、 $900^\circ C$ では微粒子がのり状に基板表面を覆った。析出温度 $900^\circ C$ 以上では析出量の少ない場合に 4 回対称のピラミッド型粒子が析出した。これらの粒子は次のように基板と全く同じ配向をとることが分った。 $(001)_{SnO_2} // (001)_{TiO_2}$, $\langle 100 \rangle_{SnO_2} // \langle 100 \rangle_{TiO_2}$ 。析出温度 $700^\circ C$ 以下では種々の配向をもつ粒子が析出し、基板とのエピタキシーは認められなかった。 $SnCl_4$ 流量の影響は比較的小さかった。

(1982 年 12 月 6 日受付)

Chemical Vapor Deposition of SnO_2 Thin Films on Rutile Substrates

Masamitsu NAGANO and Susumu IKEDA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University,
1, Honjo, Saga-shi 840)