ラマン分光法による $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体の構造に関する研究

岩本信也・梅咲則正・土肥健二*

(大阪大学 溶接工学研究所)
(* 日本油脂(株))

高温ラマン分光法により $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラスと融体のラマン散乱スペクトルを測定した。800～1200 cm^{-1} の波数領域に現れるラマン散乱スペクトルは、960～980 cm^{-1} 、1020～1060 cm^{-1} 、1090～1110 cm^{-1} と 1140～1160 cm^{-1} 付近にピーク位置を持つ4個のラマン散乱バンドに起因している。これらのバンドはそれぞれ Si 原子当たり 2 個、1 個、0 個の非架橋酸素を持つ SiO_3^{2-} chain, $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheet そして SiO_4^{4-} 3 次元網目構造のケイ酸塩陰イオンの Si-O 伸縮振動に原因しており、しかもそれぞれのラマン散乱バンドはガウス曲線で近似することができる。4 個のガウスバンドの面積強度から $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中に存在する 3 種類のケイ酸塩陰イオン量を計算した。その結果、ガラス移点温度 T_g 以上で SiO_4^{4-} 量が連続的に減少し、一方 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 量が増える傾向を示した。温度増加に伴うこれらのケイ酸塩陰イオン間における解離は、ケイ酸塩融体の粘性挙動と対応している。しかしながら、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラスと融体間のラマン散乱スペクトルの差異は少なく、それゆえガラス構造は融体構造と粗く類似していると考えられる。更に、3 種類のケイ酸塩陰イオン量から $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中での最近接 Si-Si、O-Si、O-O 対の配位数を推定した。得られた結果は、同一組成の結晶の配位数と良い一致を示した。

(1983 年 9 月 3 日受付)

Structural Investigation of $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ Glass and Melt by Raman Spectroscopy

Nobuya IWAMOTO, Norimasa UMESAKI and Kenji DOHI*

(Welding Research Institute, Osaka University
11-1, Mihoga-oka, Ibaraki-shi, Osaka 567
* Nippon Oils and Fats Co., Ltd.)

Raman spectra for $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass and melt at different temperatures were measured by using the high temperature Raman spectroscopic technique. Raman spectra observed in the frequency range from 800 to 1200 cm^{-1} consist of four Raman bands near 960～980 cm^{-1} , 1020～1060 cm^{-1} , 1090～1110 cm^{-1} and 1140～1160 cm^{-1} . These bands are attributed to the Si-O stretching vibrations for SiO_3^{2-} chain, $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheet and SiO_4^{4-} three-dimensional network silicate anions with two, one and zero non-bridging oxygens per a silicon atom, with two, one and zero non-bridging oxygens per a silicon atom, respectively, and can be approximated by Gaussian curves. The fractions of the three silicate anions in $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass and melt were calculated from the area intensities of the four Gaussian bands. As the result, above the glass transition temperature T_g the fraction of SiO_4^{4-} decreased continuously with increasing temperature, whereas the fraction of $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ increased. It is said that this depolymerization on these coexisting silicate anions with increasing temperature corresponds to the viscosity behaviour of silicate melts. However, there is only little difference between the Raman spectra of $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass and melt, so that it is suggested that the glass structure is roughly similar to the corresponding melt structure. Furthermore, the coordination numbers of the nearest neighbour correlations Si-Si, O-Si and O-O in $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass and melt were estimated from the fractions of the three silicate anions, and were in good agreement with the values in $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ crystal.

[Received September 3, 1983]

Key-words : Structural investigation, Raman spectroscopy, High temperature, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass and melt

1. 緒 言

鉄鋼製錬や溶接において、ケイ酸塩を主成分とする溶接スラグあるいはフラックスが重要な役割を果たしている。現在までに数多くの密度、粘性、電気伝導度、拡散や表面張力等の物性測定¹⁾あるいは熱力学的性質の測定²⁾からケイ酸塩融体の構造が議論されているが、これらはいずれも融体構造に関して間接的な情報にすぎない。また、赤外吸収スペクトル、蛍光X線、メスバウアー分光、ESCAやNMRなどの幾つかの状態分析法^{3)~6)}が適用されているものの、これらの測定はいずれも高温での実験の困難さのために、ケイ酸塩融体を冷却して作ったガラス化試料での間接的な測定にすぎない。このために、ガラス状態と熔融状態との構造的関係が必ずしも明確にされていない現状では、推論の域を脱していないものと考えられる。それゆえに、ケイ酸塩のガラス状態から熔融状態までを直接測定できる状態分析法の開発と応用が急がれていると言っても過言ではない。

最近、ケイ酸塩融体のX線構造解析^{6)~9)}や赤外発光スペクトル¹⁰⁾としてラマン散乱スペクトル^{11)~13)}の測定が報告され始めてはいるが、融体構造や融体と同一組成のガラスとの構造関連性についてのデータの蓄積が極めて少ないのが現状と言える。ところで、X線構造解析から求まる動径分布関数 $D(r)$ には、構造に関して最も直接的な情報である原子対の距離、平均二乗変位そして配位数が含まれている。しかしながら、ケイ酸塩のような種々の形態のケイ酸塩陰イオンが存在する複雑な物質系に対して、 $D(r)$ 曲線は存在する個々の錯陰イオンの形態を識別できず、ただ単に空間的に平均化され、しかも短距離構造に限定した情報しか得られない。また、TOFパルス中性子線回折によるケイ酸塩ガラスの精密構造解析¹⁴⁾も報告され始めてはいるが、高温状態での測定までには至っていない。

ところで、ラマン分光法は SiO_2 4面体から構成されているケイ酸塩の構造を極めて敏感に反映するために、ケイ酸塩ガラスの構造解析に応用され始めている。そこで、本研究は最高加熱温度が約 1500°C まで昇温可能な高温ラマン散乱スペクトル測定用の小型電気炉を作製して、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 試料のガラスから融体までの構造の温度依存性をラマン散乱スペクトルの測定から調べた。

2. 実験方法

2.1 試法の作製

ラマン散乱スペクトルの測定に用いた $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス試料は、市販の特級試薬（和光純薬工業社製） Rb_2CO_3 と SiO_2 粉末から作製した。すなわち、これらの粉末試薬を所定の組成にひょう量及び十分に混合した後、約5gの試料を白金るつばを用いてSiC電気炉中 1200°C で約2時間溶解した。溶解後、これを直ちに急

冷することによって $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス試料を得た。

2.2 ラマン散乱スペクトルの測定

$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体のラマン散乱スペクトルの測定には、ダブルモノクロメーターの回折格子分光器から構成されている日本分光工業社製のR-800型レーザー・ラマン分光装置を使用し、波長 $5145\text{\AA}$ として $300\sim 800\text{ mW}$ のアルゴンイオン・レーザーを光源とした。測定を行うガラス及び融体の試料は、無色透明でレーザー光を通過するので、いわゆる 90° 散乱法によりラマン散乱スペクトルを測定した。図1に使用したレーザー・ラマン分光装置の光学系を示す。すなわち、図1に示すように、試料の下側からレーザー光を照射レンズにより絞って入射させ、入射面より 90° の角度方向からラマン散乱光を取り出し、集光レンズを通して回折格子分光器を経たこのラマン散乱光は、光電子増倍管により電気信号に変換した後、直流増幅器によりその強度を計数した。

室温でのガラス試料の場合、固体試料測定用ゴニオメーターにより試料位置にガラス試料を固定してラマン散乱スペクトルを測定した。ところで、ガラス試料中の気泡は入射レーザー光を散乱して、測定時の迷光の原因となるので、気泡のないガラス試料を選んだ。

図2に高温でのラマン散乱スペクトルの測定を可能に

Fig. 1. Optical system of Raman spectroscopy.

Fig. 2. Schematic diagram of a furnace for high temperature Raman spectroscopy.

Fig. 3. Temperature points of the studied $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ glass and melt; G: glass, M: melt. The phase diagram of system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ was taken from Z. D. Alekseeva¹⁵⁾.

するために作製した小型電気炉の概略を示す。また、図3にはラマン散乱スペクトルの測定を行った $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体の温度点を $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系状態図¹⁵⁾に示す。ところで、この炉は内側の耐火物管に巻き付けた白金線発熱体と、外側の耐火物管に巻き付けたニクロム線発熱体とから構成されているため、1000℃以上の高温（最高加熱温度≒1500℃）が容易にしかも安定して維持できるように設計されている。測定中の重さ約0.1g程度の融体試料は、測温と試料支持を兼ねる耐火物棒に巻き付けたリング状白金線中に表面張力により付着した状態となっている。測定を行う所定の温度で約30分から1時間程度保持して試料が平衡に達した後、このガラスあるいは融体試料からのラマン散乱光を炉の中に設けた窓から取り出してその強度を計数した。なお、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体のいずれの試料も大気中で測定を行った。ところで、室温でのガラス試料からのラマン散乱スペクトルを測定する場合、試料からの迷光はダブルモノクロメーターの分光器を使用しているために、極めて効果的に除去できる。しかしながら、高温でのガラスあるいは融体試料からのラマン散乱スペクトルを測定する場合、高温のために電気炉や試料自身から放射される光が強く、これが測定時の迷光の原因となることが多い。特に、測定中の温度変化はラマン散乱スペクトルのバックグラウンドに著しい影響を及ぼす。このために、試料温度は±3℃以内になるように電気炉を制御した。また、レーザー光による試料の局部加熱の効果は

レーザー光の出力が少なく、しかも照射断面積が約 $0.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ 程度と比較的大きいために、ほとんど無視できると考えられる。

3. 実験結果及び考察

3.1 ラマン散乱スペクトルの帰属

ケイ酸塩ガラスの振動スペクトルについては数多くの研究が報告されているが、ケイ酸塩ガラス自身の構造が明確にされていないために、スペクトルの帰属に関しても必ずしも統一的な解釈がなされているわけではない。

図4に室温での $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスのラマン散乱スペクトルを示す。このスペクトルから分るように、515 cm^{-1} 、595 cm^{-1} と 1000～1200 cm^{-1} 位置に強いバンドが、一方 760 cm^{-1} と 975 cm^{-1} に弱いバンドが観察された。ところで、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ はシリカリッチなために、このガラス中で SiO_4 四面体からなるケイ酸塩陰イオンが十分に重合 (polymerization) して、3次元網目構造を形成しているだろう。515 cm^{-1} 位置に現れた強いバンドは、 SiO_2 ガラスの振動スペクトルとの対応から、3次元網目構造中の Si-O-Si 結合面に垂直な横揺れ振動 (rocking vibration) に帰属¹⁶⁾するものと考えられる。595 cm^{-1} 位置のバンドも SiO_2 ガラスの振動スペクトルとの対応から、このガラス中に存在する Si-O 結合が切断した構造欠陥に原因するバンドであり、中性子線照射損傷によりこのバンドの強度が増大することが確認されている^{17), 18)}。760 cm^{-1} 位置のバンドは、Si-O-Si の変角振動 (bending vibration) に帰属¹⁶⁾すると考えられる。更に、800～1200 cm^{-1} の波数領域に現れる幾つかのバンドは、非架橋酸素 (NBO: non-bridging oxygen; NBO/Si: Si 1 個当たりの NBO 数) をそれぞれ 0 個、1 個、2 個、3 個、4 個もつケイ酸塩陰イオンの Si-O 伸縮振動 (stretching vibration) に帰属することが知られている。すなわち、Mysen ら¹⁹⁾は、 SiO_2 ガラスの電子顕微鏡観察の結果^{20), 21)}を参考にして、 SiO_2 ガラスに現れる 1059 cm^{-1} と 1188 cm^{-1} の 2 個と弱いバンドが、こ

Fig. 4. Raman spectrum of $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ glass.

のガラス中に存在する異なるタイプの3次元網目構造に原因すると推測している。Konijnendijk ら^{22), 23)}は、アルカリケイ酸塩ガラスとその結晶、及びアルカリアルミノケイ酸塩ガラスのラマン散乱スペクトルを測定して、960 cm⁻¹ 付近のバンドが2個のNBOを持つSiO₄4面体に原因し、一方1080 cm⁻¹ 付近に現れるバンドが1個のNBOを持つSiO₄4面体に原因すると報告している。岩本 ら^{24), 25)}は、PbO-SiO₂系、CaO-SiO₂系及びCaO-SiO₂-CaF₂系ガラスのラマン散乱スペクトルの測定から、880~890 cm⁻¹, 960~975 cm⁻¹, 1030~1050 cm⁻¹ として1150 cm⁻¹ 付近に位置する各バンドがそれぞれ4個, 3個, 2個, 1個, そして0個のNBOを持つSiO₄4面体に起因すると結論している。Pirou ら²⁶⁾は、PbO-SiO₂系ガラスのラマン散乱スペクトルを測定して、825 cm⁻¹, 960 cm⁻¹ として1100 cm⁻¹ に位置する各バンドが4個, 2個そして1個のNBOを持つSiO₄ⁿ⁻ monomer, (SiO₃ⁿ⁻) chain として (Si₂O₅)_nⁿ⁻ sheet 構造のケイ酸塩陰イオンに帰属すると報告している。Furukawa ら²⁷⁾は、Na₂O-SiO₂系ガラスのラマン散乱スペクトルを再測定して、950 cm⁻¹ と1100 cm⁻¹ 付近の各バンドがそれぞれNBOを1個と2個を持つSiO₄4面体に帰属すると報告している。Mysen ら^{19), 28)}は、数多くのアルカリ及びアルカリ土類ケイ酸塩ガラスのラマン散乱スペクトルを測定して、添加されるアルカリあるいはアルカリ土類金属酸化物の種類によりそのバンド位置はいくらか異なるが、850~880 cm⁻¹ 付近のバンドがSiO₄ⁿ⁻ monomer (NBO/Si=4) に、900~930 cm⁻¹ 付近のバンドがSi₂O₇ⁿ⁻ dimer (NBO/Si=3) に、950~980 cm⁻¹ 付近のバンドがSiO₃ⁿ⁻ chainのケイ酸塩陰イオン (NBO/Si=2) に、1050~1100 cm⁻¹ 付近のバンドがSi₂O₅ⁿ⁻ sheetのケイ酸塩陰イオン (NBO/Si=1), そして1060 cm⁻¹ 付近と1200 cm⁻¹ 付近の2個のバンドがSiO₂ⁿ⁻ 3次元網目構造 (NBO/Si=0) に帰属できると報告している。これらの結果をMysen ら¹⁹⁾と同様にまとめると表1のようになる。このように、800~1200 cm⁻¹ の波数領域に現れるラマン散乱スペクトルは、NBOを0個から4個まで持つケイ酸塩陰イオンに原因する。そ

Table 1. Raman frequencies due to the Si-O stretching vibrations of Si-rich anionic units in silicate glasses.

NBO/Si : Number of non-bridging oxygens per silicon atom.

Si-rich anionic unit	NBO/Si number	Frequency (cm ⁻¹)
SiO ₄ ⁿ⁻ monomer	4	850~890
Si ₂ O ₇ ⁿ⁻ dimer	3	900~930
SiO ₃ ⁿ⁻ chain	2	950~970
Si ₂ O ₅ ⁿ⁻ sheet	1	1030~1100
SiO ₂ ⁿ⁻ three-dimensional network	0	1060~1065, 1190~1200

こで、800~1200 cm⁻¹ の波数領域に現れた室温でのRb₂O・4 SiO₂ ガラスのラマン散乱スペクトルは、どのようなケイ酸塩陰イオンから構成されているかを帰属させることができる。すなわち、975 cm⁻¹ 付近の弱いバンドは、NBOを2個持つSiO₃ⁿ⁻ chainのケイ酸塩陰イオンに原因している。ところで、シリカリッチな組成のRb₂O・4 SiO₂ ガラスの場合、ガラス中でケイ酸塩陰イオンは十分に重合して、sheet 構造や3次元網目構造になっていることが予想される。このために、800~1200 cm⁻¹ 領域に現れたラマン散乱スペクトルは、1100 cm⁻¹ 付近のNBOが1個のSi₂O₅ⁿ⁻ sheetのケイ酸塩陰イオンと、そして1060 cm⁻¹ 付近と1150 cm⁻¹ に位置するNBOが0個のSiO₂ⁿ⁻ 3次元網目構造の2個のバンドが重ね合わされたものと考えられる。このようなケイ酸塩陰イオンの帰属を基礎として、Rb₂O・4 SiO₂ ガラス並びに融体のラマン散乱スペクトルから構造解析を進めて行った。

3.2 ガラス状態と熔融状態

図5にRb₂O・4 SiO₂ 試料のガラス状態から熔融状態までのラマン散乱スペクトルの温度依存性を示す。試料温度の増加に伴い室温で認められる975 cm⁻¹ 付近の弱いバンドが著しくブロードになっている。また、室温で現れている1150 cm⁻¹ 付近のバンド肩が試料温度の上昇とともに次第に減少し、1030°Cの融体では完全に消滅している。このラマン散乱スペクトルの温度変化は、試料温度の増加に伴い試料中に存在するSiO₄4面体やSiO₄4面体間の規則性が低下する以外に、このRb₂O・4 SiO₂ ガラスあるいは融体を構成するSiO₂ⁿ⁻ やSi₂O₅ⁿ⁻

Fig. 5. Raman spectra from Rb₂O・4 SiO₂ glass and melt at different temperatures.

そして SiO_2^- のケイ酸塩陰イオン間に解離 (depolymerization) 反応が起こることを示している。

ところで、ラマン散乱スペクトルの強度は、試料中に存在する散乱種の濃度に比例する。それゆえに、各ケイ酸塩陰イオンの Si-O 伸縮振動のラマン散乱バンドの解析から、このガラスあるいは融体中に存在しているケイ酸塩陰イオンの量を推定することができる。この場合、問題となるのは各ケイ酸塩陰イオンのラマン散乱に対してどのような散乱効率を持つかである。しかしながら、この件に関して、著者らは既に SiO_2 以外のいずれのケイ酸塩陰イオンもほぼ等しい散乱効率を持つことを明らかにしている²⁹⁾。そこで、本研究においては、 SiO_2 も $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ と SiO_3^{2-} のケイ酸塩陰イオンの散乱効率と等しいと仮定した。 SiO_4 面体や SiO_4 面体間等の構造の不規則性がラマン散乱バンドの幅に反映される³⁰⁾ので、多くの研究者により各ケイ酸塩陰イオンのバンドがガウスピークで近似されてきた^{13), 24)~26), 31), 32)}。これは、X 線あるいは中性子線構造解析から求まる動径分布関数から分るように、ケイ酸塩ガラス中の最近接 Si-O 対の距離の分布がガウスピークであることに対応しているものと考えられる。そこで、 $\text{NBO/Si} = 0$ 個、1 個、2 個の SiO_2 、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ と SiO_3^{2-} の 4 個のラマン散乱バンドを (1) 式に示すガウスピークで近似して、測定したラマン散乱スペクトルに最小二乗計算により当てはめた。

$$I = \sum_{i=1}^3 I_i \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{2(\omega - \omega_i)}{\Delta \omega_i} \right]^2 \right\} \quad (1)$$

$$A_i = \frac{1}{2} \sqrt{\pi / \ln 2} I_i \Delta \omega_i \quad (2)$$

ここで、 I_i 、 ω_i 、 $\Delta \omega_i$ 、 A_i はラマン散乱バンド i の高さ、位置、半値幅、面積である。なお、最小二乗計算はガウスピークが非線形のために、パラメーターの変化量に収束因子をかけた Gauss-Newton 法に逐次線形近似計算用のプログラムを作成して実施した。図 6 にガウスピークに分離した一例を示す。なお、最小二乗計算を行った $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 領域のラマン散乱スペクトルのバックグラウンドは、図 5 の室温の場合に見られるように、ほぼ直線的である。これは、本研究で測定対象とした高波数領域において、バックグラウンドの成分であるレリー散乱光の強度変化が極めて少なく、そのためにバックグラウンドはほぼ水平に近い直線となるためである¹⁹⁾。一方、試料温度が増加するに伴い、炉や試料自身から放射される光の効果が入ってくる。このため、図 5 の 870°C と 1030°C で見られるように、 1300 cm^{-1} に近づくに従いバックグラウンドがいくぶん高くなる傾向が認められた。しかしながら、いずれの試料温度の場合も、 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 領域までのバックグラウンドを直線と仮定してもよいと考えられる。そこで、 900 cm^{-1} から 1300 cm^{-1} までのバックグラウンドを直線と仮定してラマン

Fig. 6. Raman spectrum of $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass at 330°C separated into three Gaussian bands.

散乱スペクトルから差し引いた後、最小二乗計算を行った。(2)式を用いて各ピークの面積比から推定した $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中における $\text{NBO/Si} = 0$ 、1、2 の SiO_2 、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} のケイ酸塩陰イオン量と、この結果より求めた O^0 、 O^- 、 O^{2-} 量の温度依存性を図 7 に示す。ところで、本研究においては、得られたラマン散乱スペクトルに対する温度因子 $\{1 - \exp(-h\nu/KT)\}$ の補正は行っていない。これは、 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 領域における温度因子の変化量が極めて小さく、しかもケイ酸塩陰イオン量はそれぞれの温度での推定量であるために、この温度因子の寄与はほとんど無視できるだろう。図 7 (a) から分るように、試料温度の増加に伴いガラス転移点 T_g 温度以上であると考えられる 510°C 以上で $\text{NBO/Si} = 0$ の SiO_2 が減少し、一方これに対して $\text{NBO/Si} = 1$ の $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ イオン量が増加している。しかも、 SiO_2 及び $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ のいずれのケイ酸塩陰イオン量も液相線温度以上の熔融状態までガラス状態から連続的に変化しており、ガラス状態から熔融状態に至る境界領域における構造変化を示す変曲点や境界は認められなかった。類似した結果が、熔融アルカリケイ酸塩の赤外発光スペクトルを観測した草開ら¹⁰⁾によっても報告されている。 $\text{NBO/Si} = 2$ の SiO_3^{2-} イオンの量は極めて少なく、しかも温度増加に対してほとんど変化を示さなかった。試料温度の上昇により T_g 温度以上で $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ 試料がガラス状態から過冷却液体状態に変わるために、温度変化に対する内部構造の緩和が容易になる。このために、 T_g 温度以上の $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス中で温度増加に伴い一部の SiO_2 の解離と $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ の生成が生じ、これらの構造変化が液相線温度以上の融体まで連続

Fig. 7. Temperature dependence of the fractions of (a) SiO_4 tetrahedra with zero, one and two non-bridging oxygens, and (b) O^0 and O^- in $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ glass and melt. Included in this figure for comparison are the data for $\text{M}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ($\text{M} : \text{Na}$ and K) glasses obtained by XPS measurement³⁶⁾.

的に起こったものと考えられる。このような T_g 温度以上でのガラス構造の変化は、Walrafen ら³³⁾や Furukawa ら³⁴⁾によっても報告されている。Walrafen ら³³⁾は、 B_2O_3 ガラスから融体までの構造の温度依存性をラマン分光法により調べ、 T_g 温度以上での温度増加に伴い B_2O_3 中での主要な構造単位である B_3O_6 boroxol ring が BO_3 三角形の無秩序な網目構造に変化することを指摘している。Furukawa ら³⁴⁾も、アルカリホウ酸塩ガラスとホウケイ酸塩ガラスの高温ラマン散乱スペクトルを測定して、 T_g 温度以上でこれらのガラスを構成する構造単位が変化することを報告している。しかしながら、本系の場合、ガラス状態と熔融状態との構造の差は比較的少ないために、ガラス状態から $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ 融体の構造を粗く類推することは可能であろう。

Mysen ら^{19), 28)}は、 $\text{M}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{アルカリ金属}$) 組成のガラスにおいて、 $\text{NBO/Si} = 0, 1, 2$ のケイ酸塩陰イオン間に次式で示す反応が成立すると考えた。

もしこの反応が温度依存によって起こるならば、 SiO_2^0 の解離と $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ の生成に伴い $\text{M}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ 組成の電気的中性条件を保持するために、 $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ の生成が必要である。しかしながら、本研究結果では図 7 (a) から分るように、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中での $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ 量が少ないために、 T_g 温度以上での試料温度の増加に伴う $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ 量の変化を判定することはできなかった。

ところで、アルカリケイ酸塩融体の粘性は温度増加とともに低下することが知られている³⁵⁾。この温度依存性による粘性の低下にアルカリケイ酸塩融体中のケイ酸塩陰イオンの解離、言い換えると Si-O 結合の破壊が大きく寄与しているものと考えられる。Waseda ら⁹⁾も、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 融体の X 線構造解析から、温度増加に伴い Si に対する最近接 Si の配位数 $N_{\text{Si/Si}}$ と O に対する最近接 O の配位数 $N_{\text{O/O}}$ が減少することを報告している。この配位数 $N_{\text{Si/Si}}$ と $N_{\text{O/O}}$ はケイ酸塩陰イオンの解離現象を最も反映するパラメーターの一つであるために、このことも上記のケイ酸塩陰イオンの解離と対応しているだろう。また、この温度効果による Si-O 結合の破壊は、 γ 線照射したケイ酸塩ガラス中に発生する E' センターと呼ばれる酸素欠陥とも類似していると考えられる¹⁷⁾。これらのことを考慮すれば、 T_g 温度以上の $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中において Si-O 結合の破壊が比較的起こりやすくなり、しかも温度増加に伴ってその破壊頻度の増大が類推できる。それゆえに、温度効果による Si-O 結合の破壊が、ラマン散乱スペクトルの温度依存性から推定した T_g 温度以上での $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中での SiO_2^0 の減少と $\text{Si}_2\text{O}_6^{2-}$ の増加に対応しており、組成の電気的中性条件から求まる平均 $\text{NBO/Si} = 0.5$ 値以上の非架橋酸素が存在する結果になったものと考えられる。なお、Mysen ら¹⁹⁾も、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ 融体の粘性の活性化エネルギーから推定した平均 NBO/Si 値が 0.93 となり、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ 組成の電気的中性条件から求まる平均値 $\text{NBO/Si} = 0.5$ よりも大きくなることを報告している。更に、Furukawa ら³⁴⁾も、アルカリホウケイ酸塩ガラス及び融体の高温ラマン散乱スペクトルの測定結果から、 T_g 温度以上のガラス及び融体中において組成の平均 NBO/Si 値以上の非架橋酸素が形成されると考察している。

本系は大気中で測定を行っているので、大気と T_g 温度以上での $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体との間に平衡関係が成立している。このために、ガラス及び融体中に大気中の酸素や水が溶解している可能性がある。酸素が溶解する場合、ほとんどの酸素は O_2 ガスとして物理溶解しているために、ケイ酸塩陰イオンの解離への影響は少ないだろう。一方、水は OH^- 基となって溶解するために、ケイ酸塩陰イオンの解離を促進させる。水が微量にでも試料中に含有されると $3540 \sim 3555 \text{ cm}^{-1}$ と $3595 \sim 3615 \text{ cm}^{-1}$ に OH の伸縮振動がラマン散乱スペクトル上に観測することができる³³⁾。そこで、 T_g 温度以上での $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体のラマン散乱スペクトルを測定した後、直ちにこの試料を急冷して OH の伸縮振動を調べたが、 OH の伸縮振動を検出することはできなかった。それゆえに、本系の場合、水の溶解による

Fig. 8. Temperature dependence of the four Gaussian band positions of $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ glass and melt.

ケイ酸塩陰イオンの解離への影響は少ないものと考えて良いだろう。ところで、本研究においては、 SiO_2 のラマン散乱スペクトルへの散乱効率が明確でないために、 SiO_2 と $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ そして SiO_3^{2-} のすべてのケイ酸塩陰イオンの散乱効率が等しいと仮定して、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体中のケイ酸塩陰イオン量を推定した。しかしながら、 SiO_2 ガラスのラマン散乱スペクトルから分るように、網目を形成した SiO_2 の散乱効率は非架橋酸素を持つ他のケイ酸塩陰イオンの散乱効率よりも小さいかもしれない。もし SiO_2 の散乱効率が小さいとすれば、求めた各ケイ酸塩陰イオン量の誤差となり、実際には室温の $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス中にわずかに O^{2-} が存在する結果となる。この O^{2-} が温度増加とともに O^0 と反応して減少することが予想できる。この O^{2-} の効果もケイ酸塩陰イオンの解離に影響を及ぼすことに留意する必要がある。

ケイ酸塩陰イオン量から求めた室温における $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス中の O^0 , O^- 量は、XPS 測定³⁶⁾によって報告されている $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) ガラスの O^0 , O^- 量と良い一致を示した。しかも、図 7 (b) から分るように、試料温度の増加に伴い T_g 温度以上で O^0 がわずかに減少し、一方 O^- が増加する傾向を示した。これは、ケイ酸塩陰イオンの解離・生成反応を反映している。ところで、ケイ酸塩融体の統計熱力学によると、 O^0 , O^- , O^{2-} 間に成立する反応 ($\text{O}^0 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{O}^-$) の平衡定数 K は温度と対数関係になると考えられている³⁷⁾。このことから、 O^0 , O^- 量が温度依存性を示すことが予想される。更に、これらの O^0 , O^- 量を用いて横川らにより導出された活量の式³⁷⁾より計算した $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$

Table 2. Coordination numbers of nearest neighbour correlations Si-Si, O-Si and O-O in silicate anions with zero, one and two non-bridging oxygens per silicon atom (NBO/Si).

Silicate anion	Bonding state of bound oxygens	NBO/S number	Coordination number		
			$n_{\text{Si/Si}}$	$n_{\text{O/Si}}$	$n_{\text{O/O}}$
SiO_2 three-dimensional network	$\begin{array}{c} \\ \text{O}^0 \\ \\ \text{O}^0 - \text{Si} - \text{O}^0 \\ \\ \text{O}^0 \\ \end{array}$	0	4.0	2.0	6.0
$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheet	$\begin{array}{c} \\ \text{O}^0 \\ \\ \text{O}^0 - \text{Si} - \text{O}^0 \\ \\ \text{O}^0 \\ \end{array}$	1	3.0	1.75	5.25
SiO_3^{2-} chain	$\begin{array}{c} \\ \text{O}^0 \\ \\ \text{O}^0 - \text{Si} - \text{O}^0 \\ \\ \text{O}^0 \\ \end{array}$	2	2.0	1.50	4.5

ガラスと融体の活量 $a_{\text{Rb}_2\text{O}}$, a_{SiO_2} は、温度増加に伴いラウル基準値に近づく傾向を示した。このことは、ガラス構造よりも融体構造の方がより無秩序となり、ケイ酸塩融体の構造に関する熱力学的取り扱いの可能性を示唆した。

図 8 に $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体中で NBO/Si = 0, 1, 2 をもつケイ酸塩陰イオンに原因するラマン散乱バンド位置の温度依存性を示す。この図より分るように、試料温度の増加に伴いバンド位置は低波数側にシフトしている。これは、試料温度の増加によりケイ酸塩陰イオンの解離・生成が起こるとともに、Si-O 結合の弱体化や Si-O-Si 結合角及び Si-O 結合距離等の変化など構造の規則性が低下することを示している。

ラマン散乱スペクトルの測定から $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体中に存在する各ケイ酸塩陰イオン量が判明すれば、表 2 に示す SiO_2 , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} イオンの Si に対する最近接 Si 配位数 $n_{\text{Si/Si}}$, O に対する最近接 Si 配位数 $n_{\text{O/Si}}$ そして O に対する最近接 O 配位数 $n_{\text{O/O}}$ 値を使用して、(4) 式～(6) 式の関係により $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体中での Si に対する最近接 Si 配位数 $N_{\text{Si/Si}}$, O に対する最近接 Si 配位数 $N_{\text{O/Si}}$ そして O に対する最近接 O 配位数 $N_{\text{O/O}}$ 値を推定することができる²¹⁾。

$$N_{\text{Si/Si}} = 4f_{(0)} + 3f_{(1)} + 2f_{(2)} \quad (4)$$

注1) $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラス及び融体中で存在する $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2n-}$ と $(\text{SiO}_3)^{2n-}$ ケイ酸塩陰イオンの重合度 n 値が不明のために、ここでの計算は $n=1$ の $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ と SiO_3^{2-} のイオン単位から配位数 $N_{\text{Si/Si}}$, $N_{\text{O/Si}}$, $N_{\text{O/O}}$ を求めた。このために、実際の配位数は計算より求めた値よりいくらか少くなるものと考えられる。

Table 3. Coordination numbers of nearest neighbour correlations Si-Si, O-Si and O-O in $M_2O \cdot 4SiO_2$ ($M=Na, K$ and Rb) crystal³⁸⁾, glass³⁹⁾ and melt⁹⁾.

Sample	Temperature (°C)		Coordination number			Method	Reference
			$N_{Si/Si}$	$N_{O/Si}$	$N_{O/O}$		
$Rb_2O \cdot 4SiO_2$	r. temp.	(G)	3.38	1.85	5.54		
	330	(G)	3.40	1.85	5.55		
	510	(G)	3.37	1.84	5.53	R.S.	This work
	750	(G)	3.30	1.82	5.47		
	870	(G)	3.35	1.84	5.51		
	1030	(M)	3.23	1.81	5.42		
$Na_2O \cdot 4SiO_2$	r. temp.	(G)	4.2	—	6.1	M.D.	Soules ^{3,9)}
	1450	(M)	3.9	—	5.5	X.D.	Waseda et al. ⁹⁾
$K_2O \cdot 4SiO_2$	r. temp.	(C)	3.5	1.88	5.63	X.D.	Schweinsberg et al. ^{1,9)}

C: Crystal; G: Glass; M: Melt.

R.S.: Raman spectroscopy; X.D.: X-ray diffraction; M.D.: Moelcura dynamics

$$N_{O/Si} = 2f_{(0)} + 1.75f_{(1)} + 1.5f_{(2)} \quad (5)$$

$$N_{O/O} = 6f_{(0)} + 5.25f_{(1)} + 4.5f_{(2)} \quad (6)$$

ここで、 $f_{(0)}$, $f_{(1)}$, $f_{(2)}$ は $NBO/Si=0, 1, 2$ のケイ酸塩陰イオン量である。表3に、このようにして求めた配位数と現在までに報告されている $K_2O \cdot 4SiO_2$ 結晶³⁸⁾, 分子動力学計算による $Na_2O \cdot 4SiO_2$ ガラス³⁹⁾そして X線構造解析による $Na_2O \cdot 4SiO_2$ 融体⁹⁾の結果を比較した。ラマン散乱スペクトルから得られた配位数は結晶の値と良く一致しており、しかも試料温度の増加とともに

Fig. 9. Composition dependence of the coordination numbers (dotted line) of nearest neighbour correlations Si-Si, O-Si and O-O in $Rb_2O \cdot 4SiO_2$ and $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glasses at room temperature obtained from Raman spectra. The solid line represents the coordination number estimated from composition dependence on silicate anions. Included in this figure for comparison are the data for alkali silicate glasses obtained by X-ray diffraction⁹⁾ (dashed line) and neutron diffraction¹⁴⁾ (dot-dashed-line).

系統的な減少を示した。図9と図10は、本系の $Rb_2O \cdot 4SiO_2$ と既に報告した $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ¹³⁾ ガラス及び融体の配位数をそれぞれの組成に対してプロットしたものである。ガラス及び融体のいずれの場合もケイ酸塩陰イオンの組成依存性から予想される配位数(図中の実線)と類似の傾向を示し、ラマン散乱スペクトルから推定した配位数の妥当性を示すものと考えられる。ところで、図10から分るように、早稲田らによる $Na_2O \cdot 4SiO_2$ 系融体の X線構造解析⁹⁾ はラマン散乱の結果と異なり、 Na_2O 含有量が増加しても配位数の変化は少なく、 $3Na_2O \cdot 2SiO_2$ 組成に至っても SiO_2 融体とほと

んど等しい $N_{O/O}=5.5$ の値を報告している。もしこの組成で $N_{O/O}=5.5$ の値が正しいならば、 $3Na_2O \cdot 2SiO_2$ 融体は SiO_2^0 や $Si_2O_2^{2-}$ のような大きなケイ酸塩陰イオンから主に構成されていることになり、現在まで数多く判明している物理的・化学的諸物性値の解釈と矛盾することになる。

4. 総 括

$Rb_2O \cdot 4SiO_2$ のガラスから融体までの構造の温度依存性をラマン分光法により調べた。

Fig. 10. Composition dependence of the coordination numbers (dotted line) nearest neighbour correlations Si-Si, O-Si and O-O in molten $Rb_2O \cdot 4SiO_2$ (1030°C) and $Li_2O \cdot 2SiO_2$ (1130°C) obtained from Raman spectra. The solid line represents the coordination number estimated from composition dependence on silicate anions. Included in this figure for comparison are the data for molten system Na_2O-SiO_2 obtained by X-ray diffraction⁹⁾ (dashed line).

$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体の $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 領域のラマン散乱スペクトルは、 $960 \sim 980 \text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{NBO/Si}=2$ の SiO_3^{2-} chain, $1090 \sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{NBO/Si}=1$ の $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheet そして $1020 \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ と $1140 \sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{NBO/Si}=0$ の SiO_2 3 次元網目構造のケイ酸塩陰イオンの Si-O 伸縮振動に起因している。

4 個のガウスピークで近似した SiO_2 , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} ケイ酸塩陰イオンのラマン散乱面積から、 $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体中でのこれら SiO_2 , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} ケイ酸塩陰イオン量を推定した。試料温度の増加に伴い T_g 温度以上で SiO_2 イオンが解離し、一方これに対して $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ イオンが生成する傾向を示し、ケイ酸塩陰イオン間のこの解離反応が液相線温度以上まで連続して起こった。この温度増加に伴うケイ酸塩陰イオン間の解離は、粘性等の物性挙動と対応している。

SiO_2 , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} イオン量から求めた $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラス及び融体の配位数 $N_{\text{Si/Si}}$, $N_{\text{O/Si}}$, $N_{\text{O/O}}$ 値は、同一組成の結晶の配位数と良い一致を示した。

文 献

- 例えば、日本鉄鋼協会溶鋼・溶滓部会報告，“溶鉄・溶滓の物性値便覧”，日本鉄鋼協会（1972）p.1-286；J. O'M. Bockiris and A. K. N. Reddy, “Modern Electrochemistry”, Vol. 2, Plenum Press (1973) p. 594-618
- 例えば、C. Bodsworth and H. B. Bell, “Physical Chemistry of Iron & Steel Manufacture”, 2nd ed., Longman (1972) p. 329-483；F. D. Richardson, “Physical Chemistry of Metals in Metallurgy”, Vol. 1, Academic Press (1974) p. 247-89.
- 岩本信也，溶融塩，16, 395-431 (1973)；日本金属学会報，16, 771-77 (1977)。
- 柳ヶ瀬 勉，森永健次，金属物理セミナー，2, 31-33 (1977)。
- 杉之原幸雄，日本金属学会報，19, 30-37 (1980)。
- 白石 裕，草間清志，金子泰成，日本金属学会報，16, 835-42 (1977)。
- 早稲田嘉夫，水渡英昭，鉄と鋼，62, 1498-502 (1976)。
- Y. Waseda and J. M. Toguri, Met. Trans., 8B, 563-68 (1977)。
- 早稲田嘉夫，日本金属学会報，19, 695-707 (1980)；Progress in Materials Science, 26, 81-106 (1981)。
- 草間清志，白石 裕，日本金属学会誌，45, 250-58 (1981)。
- S. K. Sharma and H. S. Yoder, Carnegie Inst. Wash. Year Books, 78, 526-32 (1979)。
- Y. Iguchi, S. Kashio, T. Goto, Y. Nishina and T. Fuwa, Canadian Metal. Quarterly, 20, 51-56 (1981)。
- 岩本信也，梅咲則正，土肥健二，日本金属学会誌，47, 382-89 (1983)。
- M. Misawa, D. L. Price and K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids, 37, 85-97 (1980)。
- Z. D. Alekseeva, Zh. Neorgan. Khim., 8, 1426-30 (1963)。
- R. J. Bell and P. Dean, Disc. Faraday Soc., 50, 55-61 (1970)。
- J. B. Bates, R. W. Hendrick and L. B. Shaffer, J. Chem. Phys., 61, 4163-76 (1974)。
- G. Lucovsky, Phil. Mag., 39, 513-31, 531-41 (1979)。
- B. O. Mysen, D. Virgo and C. M. Scare, Am. Mineral., 65, 690-710 (1980)。
- P. M. Gaskell and A. B. Mistry, Phil. Mag., 39, 245-57 (1979)。
- Y. Bando and K. Ishizuka, J. Non-Cryst. Solids, 33, 375-82 (1979)；67, 686-95 (1982)。
- W. L. Konijnendijk, Philips Res. Rep. Suppl., 75-122 (1975)。
- W. L. Konijnendijk and J. M. Stevel, J. Non-Cryst. Solids, 21, 447-53 (1976)。
- 岩本信也，網脇惠章，宮後誠一，日本金属学会誌，43, 1138-49 (1979)。
- Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T. Hattori and A. Mitsuishi, J. Non-Cryst. Solids, 44, 369-78 (1981)。
- B. Piriou and H. Arashi, High Temperature Science, 13, 299-313 (1980)。
- T. Furukawa, K. E. Fox and W. B. White, J. Chem. Phys., 75, 3226-37 (1981)。
- D. Virgo, B. O. Mysen and T. Kushiro, Science, 208, 1371-73 (1980)。
- 岩本信也，梅咲則正，土肥健二，辰巳砂昌弘，南・努，田中雅美，昭和58年窯業協会年会講演予稿集，H 22, p. 355-56。
- S. A. Brawer and W. B. White, J. Chem. Phys., 63, 2421-32 (1975)。
- N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, T. Hattori and A. Mitsuishi, Phys. Chem. Glasses, 19, 141-43 (1978)。
- B. O. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo and F. A. Seifert, Am. Mineral., 67, 686-95 (1982)。
- G. E. Walrafen, S. R. Samanta and P. N. Krishnan, J. Chem. Phys., 72, 113-120 (1980)。
- T. Furukawa and W. B. White, Phys. Chem. Glasses, 21, 85-90 (1980)；J. Am. Ceram. Soc., 64, 443-47 (1981)。
- J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchner, Trans. Faraday Soc., 51, 1734-48 (1955)。
- B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, Phys. Chem. Glasses, 22, 158-62 (1981)；J. Non-Cryst. Solids, 46, 21-32 (1981)。
- T. Yokokawa and K. Niwa, Trans. JIM, 10, 3-7 (1969)。
- V. H. Schweinsberg and F. Liebau, Acta Cryst, B 30, 2206-13 (1974)。
- T. F. Soules, J. Chem. Phys., 71, 4570-78 (1979)。