

X線吸収分光法によるケイリン酸塩及びアルミノホウ酸塩ガラスを構成する各種元素の局所構造変化に関する研究

井出 純子

ケイリン酸塩及びアルミノホウ酸塩ガラス中のSi, P, Al, B, Ba原子の局所構造変化をX線吸収分光法により解明した。SiのK吸収端を用いたXAFS (X線吸収微細構造) 測定においては、立命館大学SRセンターにBL-3 XASビームラインを建設し、その評価を行った。その結果、既存のBL-4 XAFSビームラインと比較して、2 keVのX線において約10倍の光子束密度を達成した。

アルカリケイリン酸塩ガラス中のSi原子は酸素4配位構造及び酸素6配位構造をとることが解明できた。酸素6配位構造をとるSi原子 (${}_{[6]}Si$) の割合は、アルカリ酸化物および P_2O_5 の添加量に依存し、 $xR_2O \cdot (100-x)(0.2SiO_2 \cdot 0.8P_2O_5)$ {R=Li, Na, K} においてアルカリ酸化物添加量 x が20 mol%, $25R_2O \cdot 75[(1.0-y)SiO_2 \cdot yP_2O_5]$ {R=Li, Na, K} において P_2O_5 添加量 y が0.9 mol%の時に最大であった。アルカリケイリン酸塩ガラス中のSi-O原子間距離は ${}_{[6]}Si$ の増加に伴い1.63 Åから1.79 Åへ変化し、特に、 ${}_{[6]}Si$ の含有量が高いガラス中では ${}_{[6]}Si$ のみを含む SiP_2O_7 結晶中でのSi-O原子間距離である1.78 Åと一致した。これに対し、ガラスの組成変化に伴うP原子の局所構造変化は観測されなかった。

リチウムホウ酸塩ガラスのB K-edge X線吸収端近傍微細構造スペクトルに現れる 3 配位ホウ素の $1s$ から $p\pi^*$ への電子遷移に起因されるピークの位置及び強度、半値幅は、 Li_2O の添加量増加に伴って極値を持って変化しており、B原子の酸素配位数が最初は 3 から 4 へ変化し、更に 4 から 3 に変化することがわかった。

バリウムホウ酸塩ガラス及びバリウムアルミノホウ酸塩ガラス中では BaO の添加量の増加に伴い、B原子の酸素配位数が最初は 3 から 4 へ変化し、更に 4 から 3 へと変化した。Ba原子の局所構造においては、 BaO 添加量が少ない場合には 6 配位構造でBa-O原子間距離は2.77 Åであった。BaO添加量が多い場合に、Ba原子の配位数は $7-8$ へ変化し、Ba-O原子間距離は2.68 Åと2.90 Åの2種類が存在した。 Al_2O_3 の添加量を増加させた場合、B原子の酸素配位数は 4 から 3 へ、Al原子の酸素配位数は 4 から 6 へと変化し、Ba原子の酸素配位数は、 $7-8$ から 4 へ変化した。