

学 位 論 文 題 名

NMR studies of the structure and dynamics
of silicate melts and glasses.

(NMR 法によるケイ酸塩融体と
ガラスの構造と動力学の研究)

学位論文内容の要旨

この学位論文は、室温から1200℃までの温度領域での、多核 (^{11}B , ^{23}Na , ^{29}Si) NMR 測定によって行われた、ケイ酸塩、ならびに酸化ほう素融体およびガラスの構造と動的な性質についての研究について述べたものである。

ケイ酸塩融体、及びガラスの微視的な構造を特徴づけている因子を調べることで、ならびに構造と種々の性質との間の関係を理解することは地球科学、物質工学の分野で重要である。マグマの物理、化学的な性質は地質学的な過程、例えば火成岩の生成などを支配している。また、ほとんどの工業ガラスおよび結晶化ガラス製品は熔融状態をその出発としている。

組成、温度、圧力の変化がケイ酸塩融体の構造および物性に及ぼす影響についてはこれまでに膨大な研究例が報告されている。しかし、現在のわれわれのこの物質に対する理解の程度は非常に限られたものであると言える。一つには1000℃を越える温度が必要であるため、実験操作が難しいこと、さらには、構造及び熱力学量の理論的な解釈が困難であることがその一因であるとおもわれる。ケイ酸塩融体中のけい素と酸素との化学結合は、そのイオン性がおおよそ50%程度と見積られているように、共有結合とイオン結合の中間の結合様式である。したがって、比較的理解の進んでいると思われる有機高分子と無機熔融塩と比べて化学種、イオン種が特定できないという点で更に未開拓であり、その理論的な取り扱いが困難を極める。

ガラスの研究をすることで、ガラス転移温度での液体の構造を知ることが出来るものと期待される。また、ガラスから過冷却液体を経由して液体を生成する際に引き起こされる構造変化は、巨視的な動力学の性質と密接に関係しているものと考えられる。

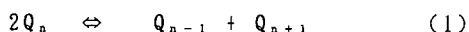
一方高分解能 NMR 分光法は分子性液体の構造、動力学を調べる手段として化学のいろいろな分野で応用されている。常圧下のケイ酸塩は、少しの例外を除き、 SiO_4 四面体を基本構造とし、その隅酸素原子が他の四面体と共有される、あるいはアルカリおよびアルカリ土類イオンによって修飾されることによって連続的につながった網目構造をとることが知られている。 SiO_4 単位をQという記号で示し、その単位中の隅酸素のうち、隣接の SiO_4 四面体の数を下付きの数字で表した Q_n (n は0~4) という記号を用いるのが通例になっている。 Q_n 構造単位の配列のしかたは、最近のガラスに関する論文の議論の対象となっている。一方酸化ほう素も、はっきりとした構造単位として BO_3 平面三角形を持ち、隅酸素原子を共有することで網目構造を形成することが知られている。

本研究ではケイ酸塩融体、ガラスに対してNMR法を室温から1200℃迄の範囲で応用した。この研究は、ケイ酸塩融体、ガラスの粘性や熱力学量等の巨視的性質を支配している基本的な原子

単位での構造と動的過程について調べることが目的としている。本論文では、構造、及び動的な性質についてNMR測定から得られた結果を、ケイ酸塩への温度、組成変化の影響として、その相関を議論した。ガラス、融体中の Q_n 構造単位の分布、ナトリウム及びアルミニウムイオンの局所配置について述べ、またNMR線形、及び緩和測定から得られる網目構造を形成している基本構造単位の動的な性質について考察した。

第一章では、この研究の背景について記述した。

第二章はアルカリケイ酸塩ガラスについて行った ^{29}Si 核のNMR測定の結果について述べている。ここでは、導入するアルカリの種類をカリウム、ナトリウム、リチウムと変化させて合成したケイ酸塩ガラスについて、このガラス中に存在する Q_n グループの平衡反応、



の平衡定数を決定した。(1)式の平衡は、アルカリ酸化物の塩基性($\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$)が増すにつれ、左に傾くことが観測された。またナトリウムケイ酸塩ガラスについての結果を、ガラスを Q_n 種の理想混合溶液と見なした熱力学モデルと比較し、酸化ナトリウムの活量と Q_n 種の分布を同時に満たす熱力学パラメータを得た。

第三章は三元系ケイ酸塩ガラス、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系について行った ^{29}Si 核のNMR測定の結果について述べている。この系は、酸性マグマのモデル化合物と考えられている。ここでは、 Al_2O_3 とナトリウムケイ酸塩融体との反応によって、Si及びAl原子の配位席がどう変化するか注目してNMR測定を行った。 Al_2O_3 がアルカリケイ酸塩に導入されると、ナトリウムケイ酸塩ガラスで観測される Q_n 種に由来するピークのうち n の小さな方のピーク強度が Al_2O_3 の量に比例して減少した。また、 NaAlO_2 が導入されると、 n の大きな方のピーク位置のシフトと(1)式の平衡が左に移動することが観測された。この結果は、Al原子がナトリウムケイ酸塩からNa原子を奪い、弱い塩基である NaAlO_2 原子団を形成すると考えると理解できた。

第四章は1200℃まで昇温可能なNMR測定装置の開発と、それを用いたナトリウムケイ酸塩、およびアルミノケイ酸塩融体の ^{29}Si NMR 測定の結果について述べた。白金線をアルミナ管に無誘導巻きしたヒーターを用い、同調回路を工夫することで1200℃迄の温度下で定常的に高分解能 NMR 測定の行える装置を開発した。これを用いて ^{29}Si NMR 線形及び化学シフトの温度変化を観測した。室温で複数のピークから成っていたNMRスペクトルは融点まで温度を上げると単一のピークとして観測された。スペクトルが微視的な環境の少しずつ異なった ^{29}Si 核からの数多くのピークの合成されたものと考えたシミュレーションから、NMR線形の温度変化を再現出来るように各々の温度での運動の速度を見積った。この速度は、化学交換と再配置の両方の寄与を含んでいると考えられるが、粘性との間に粗い相関が見られた。化学シフトの温度変化は、Si-O-Si角度、並びに(1)式の平衡の変化を示唆した。

第五章ではイオン性融体及びケイ酸塩結晶、融体中の ^{23}Na 核の高温 NMR 測定の結果について述べた。 NaCl , NaBr 等のイオン性化合物の ^{23}Na 化学シフト値は溶解によりプラス側へ移動した。この事は、溶解にともなってNa原子周りの配位数が減少しているものと考えられ、従来の回折法で得られている結果を支持した。一方、種々のケイ酸塩結晶について得られた ^{23}Na 化学シフト値は、同一の配位数をもつグループでは組成に直線的に依存する傾向を示した。この結果を融体について得た化学シフト値と比較すると、ケイ酸塩融体中でNa原子は組成によらずほぼ酸素7~8配位を取っているものと考えられた。

第六章は、ケイ酸塩類似の無機網目形成化合物である酸化ほう素について行われた ^{11}B 核のNMR線形及び磁気緩和時間の測定結果について述べた。NMR線形は、室温から昇温とともにその線幅が減少したが、ある温度を境にして逆に温度上昇とともに増加する一見特異な傾向を示した。この事が、核-電気四極子相互作用により与えられるものとし、解析を行ったところ、NMR縦磁化の緩和挙動と線形を同時に良く説明できた。その結果、NMR 磁気緩和を引き起こしている分子運動の相関時間(τ)を得た。この相関時間は B_0 、構造単位の回転運動に関係してい

ると推論した。 τ はある温度を境にしてその温度依存性に変化がみられ、 $B0_2$ 構造単位の運動に温度依存性の異なる二種類の過程が存在するものと結論した。それらは、有機ガラス形成系で観測されている α 及び β 過程にそれぞれ対応するものと考えられる。ここで、 α 過程は粘性流動、及び超音波縦緩和から得られた相関時間と一致した。一方 β 過程は $B0_2$ 単位の回転振動運動に対応する。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 川 敏 雄

副 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 河 村 雄 行 (東 工 大)

学 位 論 文 題 名

NMR Studies of the Structure and Dynamics of Silicate Melts and Glasses.

(NMR 法によるケイ酸塩融体とガラスの構造と動力学的研究)

ケイ酸塩で代表される溶融酸化物は酸性酸化物と塩基性酸化物からなる、高温でのみ実現する溶液である。酸性酸化物の共有結合のため高分子電解質溶液とみなされるが、分子やイオンの形・大きさは組成と共に大きく変化する。自然界にはマグマとして観察され、人工的にはガラスの原料でありまたスラグとして金属製造に際して重要な役割を果たす。高温度を必要とするので各種のスペクトル法を適用するのに困難が伴い、分子種も多様であるから化学構造を明らかにする研究は未だ不十分で、熱力学的性質や粘性、ガラス転移などの動的物性を原子のレベルで説明し得ていない。

申請者は核磁気共鳴の手法を適用することとして、液体ヘリウム温度の磁石の中央に電気炉を導入する野心的な試みを実行した。本論文は室温のガラスについていくつかの測定を行った後、1400℃の試料容器を作成して本系に適用した次第について述べている。論文は六章からなる。

第一章でこの研究の背景について述べた後、第2章で各種アルカリ酸化物とシリカの溶融体のガラスにつき ^{29}Si NMRを観察した結果について述べている。 SiO_4 四面体の4つの酸素原子のうち隣の SiO_4 四面体とで酸素原子を共有する数を n ($n=0\sim 4$) とすると n が異なるごとに Chemical Shift が異なるのでその分率 Q_n を分別定量し、 $2Q_n = Q_{n-1}$

$+Q_{n+1}$ などの平衡がアルカリ種に依存し、塩基性が強いと左に偏倚することを見出しているが、従来の熱力学的取扱を一段進めた指摘である。また熱力学的活量の組成変化を説明することに成功している。

第三章では $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ についての ^{29}Si NMRを測定し、 Al_2O_3 の添加効果を調べた。すなわちAlはガラス中でSiの位置に置換的に入ること、しかもAlは n の大きいSiの位置（網目の中心）に入る傾向があることなどを明らかにした。

第四章では1400℃まで昇温可能な試料導入装置の製作と $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 融体への応用例について述べている。Pt線のラジオ波用コイルを取付けたアルミナ管の上下に類似のアルミナ管が位置し、その管の壁に沿ってベアのPt線が上下に通じる孔が用意され、磁場を乱さない様に加熱電流を通じる。中心には、BN製の試料るつぼが、熱電対を中心挿入したアルミナ管にのせてある。全体は水冷できる銅製のジャケットに収めて超電導マグネット内に導入する。同調のためのコンデンサーは水冷して炉の外に置いてある。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成のガラスについて測定を行ったが、室温でブロードな ^{29}Si ピークは550℃で二本に分離、670℃では一本になり770℃以上では鋭い一本の線になるという興味ある結果を得た。このスペクトルの変化は、化学環境の異なる配置間の化学交換、再配置を含む吸収として、各温度毎に交換速度を導入してスペクトルを再現できた。

第五章では $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体の ^{23}Na の NMRを観察した結果について述べている。 ^{23}Na の溶融塩についての観測やX線解析を参考とすると Chemical Shift はSiの Q_n に依存するものの溶融体のNaのまわりの酸素配位数は7~8で組成に依らないと結論できた。

第六章ではシリカにならんで重要な酸性酸化物 B_2O_3 について、高温融体の NMRを測定している。この場合にも ^{11}B NMR は室温で特徴的なプロファイルを持つ幅の広い波であるが温度上昇と共に鋭い一本のピークになり高温になると若干のシフトと共に再び波型は幅広くなった。この結果について ^{11}B 核の核スピンの $3/2$ なので二つのパラメーターの関数になり、温度の関数として時定数を割当てると実測波形を再現できることを示した。

以上章を追って内容を見て来たが、申請者は、NMR 測定の観点からケイ酸塩の融体及びガラスの化学構造やその時間的運動を追跡することを目途とし、設計上の困難と

闘いながら新たに高温での測定を可能にする装置を工夫し、SN比、緩和速度の大きさなどの高温度に特徴的な本質的な問題を解決しながら、融体、及びガラス状態について多大のデータを集めることに成功している。

世界に三つある高温 NMRを対象とした研究室の一つとして、実験法の開発に寄与すると共に、データの解釈についても新たな試みを次々行っていて、酸化物融体の化学構造の研究に NMR法が有力な手段であることを実証した。

よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに充分資格あるものと認定した。