

(77) Si脱酸生成物の赤外吸収およびRamanスペクトル

東北大学 金研 ○草開清志 坂上六郎
笹井興士

緒言: SiO_2 坩堝中の溶鉄に Si 0.42% 添加後 25 sec に少量の放射性 Si を添加し、以後所定時刻に採取した試料から抽出した介在物の放射能を測定した結果(図1), Si 添加後溶鉄中には放射性 Si と活発な置換反応を起こす、 SiO_2 とは異なる準安定な中間体が生成し、時間とともに減少して平衡状態では消失することと明らかとなった。このような状況をさらに確認し、このものの実態を究明するため、本実験では Si 脱酸後の介在物の赤外吸収スペクトルおよび Raman スペクトルを測定し、その構造を検討した。

実験方法: SiO_2 坩堝中の溶鉄に金属 Si を所定量添加後、石英管もしくは Cu サンプラーによって吸引採取した試料から、溶解(主として(1+10) 濃硫酸)→遠心分離→真空乾燥操作によって脱酸生成物を抽出し、赤外吸収および Raman 散乱スペクトルを測定した。赤外線分光器は島津 IR-27G (4000~400 cm^{-1}) と日本分光 IRF (700~200 cm^{-1}) を併用し、測定は KBr 錠剤法による。また Raman 散乱の測定に際しては、励起線として波長 5145 Å, 4880 Å, 出力 0.15 W の Ar レーザーを使用し、分光器は日本電子 JRS-UI-UV を用いた。

結果と考察: 図2は 0.8% Si 添加後の脱酸生成物の赤外吸収スペクトルである。得られたスペクトルには、通常のがラス質 SiO_2 に特徴的な 1100, 800, 475 cm^{-1} に強い吸収帯がみられた。これらはそれぞれ、Td の対称性をもつ SiO_4 四面体の三重縮退した逆対称伸縮振動(F_2), 全対称伸縮振動(A_1), 三重縮退した変角振動モード(F_2)による ν_3 , ν_1 , ν_4 振動に帰属できる。一方、 Si 添加直後から 4.5 min までの試料には、1200, 1030 および 425 cm^{-1} の近傍に特有な肩ピークが認められた。同様な傾向は図3の Raman スペクトルにも観察される。この肩ピークは、この時期に採取した試料中の介在物に由来する対称性の低い C_{3v} の対称性をもつ構造のものが含まれており、三重縮退している ν_3 , ν_4 がそれぞれ高波数と低波数のものに分裂($F_2 \rightarrow A_1 + E$)したものと解される。また ν_4 の高波数側に吸収帯が顕著に現われながら、吸収そのものが弱いのは、 ν_4 の吸収と重なっているためと思われる。C_{3v} の構造に適合する species としては、 SiO_4 四面体を構成する4個の酸素のうちの1個が、 Si で置換された状態あるいはこれと結合する隣接の Si が空孔の状態のものなどが挙げられよう。以上、脱酸初期に採取した試料中の介在物には、 SiO_2 と組成、構造の異なるものが含まれており、このものは脱酸後生成した中間体の履歴を残したものと解されることを明らかにした。

水島、島内 赤外線吸収とラマン効果 共立全書(1958)

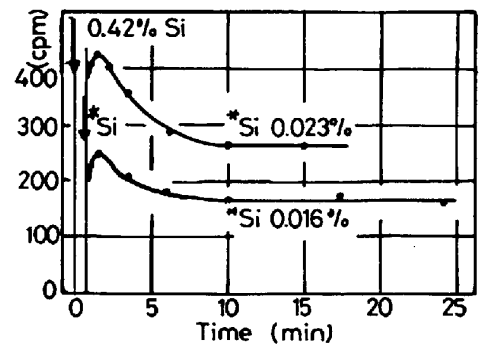


図1 Changes of Radioactivity

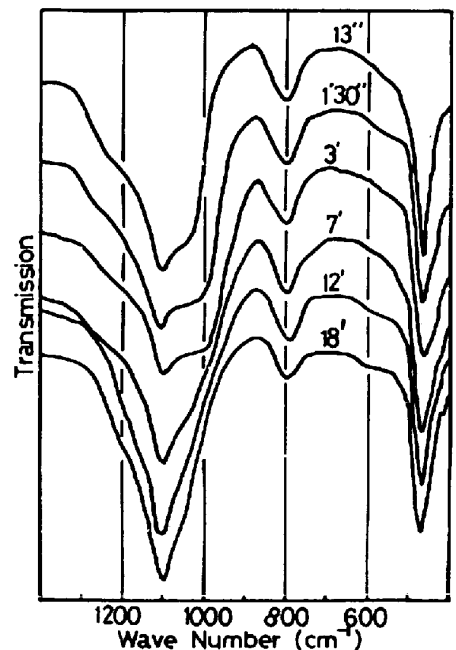


図2 IR-spectra

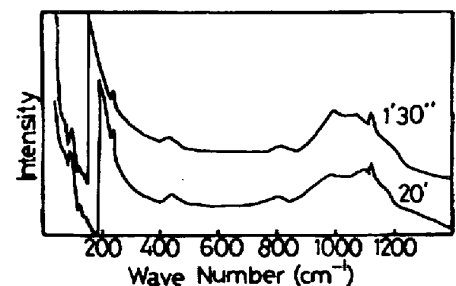


図3 Raman-spectra