

1. 非晶質物質の振動スペクトル(IR、Raman)測定と解析

1. はじめに

セラミックスの中でも非晶質構造を持つ SiO_2 や B_2O_3 などのガラスは、明確な長距離秩序を持たないため、X線回折分析法などの原子配列の周期性と光(X線)との干渉を利用した分析法を構造決定に適用することができない。しかしながら、構造が既知の分子構造ユニットの連結体として、ガラスを見直すならば分子振動に基づくスペクトル(「振動スペクトル」と呼ぶ)を観測する赤外吸収分光法やラマン散乱分光法(略してラマン分光法)が、ガラス構造の解析に威力を発揮する。これは、ガラスと言えども短距離秩序は保持されており、例えば SiO_2 ガラスであると SiO_4 四面体が基本構造ユニットとなり $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合により2つの四面体が結ばれており、 B_2O_3 ガラスでは BO_3 三角形や BO_4 四面体が基本構造ユニットとなりさまざまな環状構造を取るためである(図1参照)。また、ガラス表面やガラス内部に、水酸基(-OH基)や-Fなどの終端基を持つ場合があり、これらも振動スペクトルの測定により調べることができる。近年では、無機材料と有機材料が微細に共有結合した物質「有機-無機ハイブリッド材料」の合成が盛んであり、これらは有機物質の持つさまざまな特性を無機物質に付与させた新しい材料になりうる。ハイブリッド基材を構成している- CH_3 や- NH_2 などの有機構造ユニットも上記の分光法で調べることができ、定量的な分析も可能である。

本実験では物質構造解明のための振動スペクトル解析について学ぶ。前半と後半の実験に分かれており、(I) ケイ酸塩ガラスの中での水の状態、(II) ホウ酸塩ガラスの構造と題して、それぞれ赤外吸収分光法、ラマン分光法について、その測定原理や特徴を理解し、得られたデータの読み取り方を習得する。以下、第2章での解説に続き、第3章では各分光法の基本原理を概説する。第4章にて実験内容・レポートに書くべき内容等を説明する。

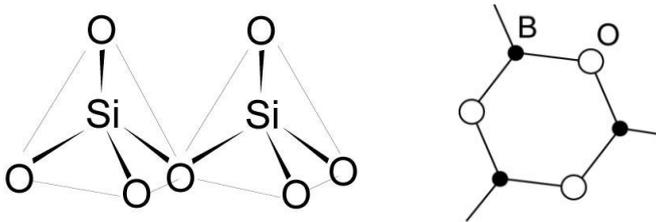


図1. SiO_2 , B_2O_3 ガラスの基本構造ユニット

(注意) 赤外吸収分光法は Infrared (赤外) の略記を用いて単に IR ということもある。それに対し、ラマン分光法は Raman と称す。

2. 解説

2-1. 分子の振動

分子を構成している原子は空間中で静止しているのではなく、いろいろな運動をしている。この原子の運動は分子モデルの古典力学的な振動理論によりうまく説明することができ、分子振動論と呼ばれている。これによると、分子中の原子はでたらめに運動しているのではなく、分子の幾何学的構造、質量の分布およびその分子を構成している原子の間に働くさまざまな力により、その振動数や振動形が決定されるある決められた振動(基準振動(normal mode)と言う)を行っている。例えば、水分子 H_2O は3個の基準振動(対称伸縮、非対称伸縮、変角振動)を持ち、それらは図2のように表される。

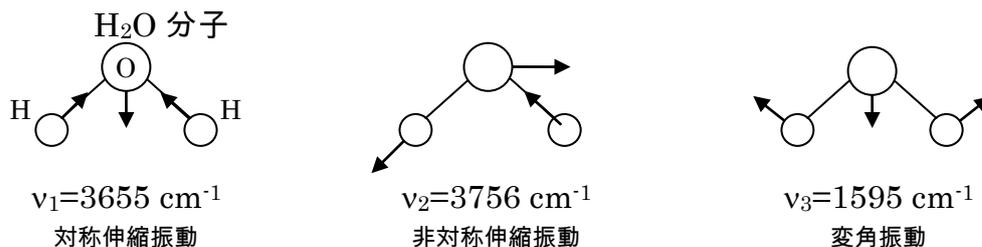


図2. H_2O 分子の基準振動

基準振動の測定には赤外吸収分光法やラマン分光法を用いるが、一般に多原子分子の基準振動に対応する信号が、赤外吸収あるいはラマンなどの振動スペクトル上にすべて現れるかというところではない。振動によって、赤外あるいはラマンの一方のみに現れたり、赤外およびラマンのいずれにも現れたり、また、いずれにも現れなかったりする。すなわち、**選択則(Selection rule)**が存在する。さらに、振動によってその信号強度が著しく異なる。赤外吸収とラマンではその測定原理に根本的な違いがあり、赤外吸収スペクトルでは、振動により分子の双極子モーメントが変化する振動が現れ、一方、ラマンスペクトルには分子の電子分極率を変化させる振動が現れるということをご心得しておく必要がある(課題1)。

分子の基準振動は本来分子全体にわたって起こっているものであるが、ある特定の原子団(グループ)に振動が局在することがしばしばある。これを**グループ振動**または**特性振動**という。グループ振動の振動数(波数)は比較的一定していて、周囲の状況に影響されることが少ない。従って、グループ振動に基づく特徴的な赤外吸収帯によって原子団を同定することができる。ここでよく出てくる振動について触れておこう。特性振動としてよく出てくるのは、結合の伸び縮みに関係する**伸縮振動(Stretching vibration)**、原子価角が変化する**変角振動(Bending vibration)**および平面分子を構成する原子が分子面に対して垂直に変位する**面外変角振動(out-of-plane bending vibration)**、反転対称中心をもつ構造に対して中心から動径方向に原子が変位する**呼吸振動(Breathing vibration)**などである。表1に代表的なグループ振動とその波数をまとめてある。

2-2. 振動スペクトルに使われる物理量

振動スペクトルの横軸変数は周波数 s^{-1} ではなく、**波数(wavenumber) ν cm^{-1}** (通常、単位である cm^{-1} は**カイザー**と読み、 cm 単位の波長の逆数) である。縦軸は、赤外吸収分光法では、

$$\text{透 過 率 (transmission)} : T(\nu) = I(\nu)/I_0 \times 100 \quad (2-1)$$

あるいは

$$\text{吸 光 度 (Absorbance)} : A(\nu) = \log_{10}(I_0/I(\nu)) \quad (2-2)$$

$$\text{吸収係数 (Absorption coefficient)} : \alpha(\nu) = -L^{-1} \ln(I(\nu)/I_0) \quad (2-3)$$

で表される。ここで、 I_0 は吸収のないときに検出器に到着する光の強度、 $I(\nu)$ は吸収があるときの波数 ν での光の強度である。しかしながら、横軸変数に波数でなく波長を用いた標準チャートもあるので注意する必要がある。

ラマン分光法についても横軸変数は波数になっている(“**ラマンシフト(Raman shift)**”と表記し、単位は cm^{-1} である)が、ラマン分光法は赤外吸収分光法と違って散乱現象を利用するものであるから、スペクトルの縦軸は任意単位、あるいは、内部標準バンドを用いた場合にはその基準バンドの強度に対する相対値で表される。

表1. グループ振動の振動数

| グループ振動 | 波数 | 備考 |
|---------------------------------|---|--|
| -Si-O-Si-変角 | 450 cm^{-1} | |
| -Si-O-Si-伸縮 | 1000 cm^{-1} (対称)、800 cm^{-1} (非対称) | |
| -P-O-P- | | |
| -CH ₃ 対称変角 | 1360 ~ 1390 cm^{-1} | -CH ₃ の変角振動には、はさみ・ひねり・横ゆれ・縦ゆれなどもある。 |
| C-H 伸縮 | 2800 ~ 3000 cm^{-1} | -CH ₂ -, -CH ₃ |
| アルコールの C-OH 伸縮 | 1000 ~ 1200 cm^{-1} | |
| -Si-OH | 980 cm^{-1} | |
| -P-OH | | |
| >C=O (カルボニル) 伸縮 | 1600 ~ 1950 cm^{-1} | 伸 縮 |
| >C=C<伸縮 | 1630 ~ 1680 cm^{-1} | 非共役、非環状 |
| -N-H | 3400 ~ 3530 cm^{-1} | -NH ₂ (逆対称および対称伸縮の2本) |
| -O-H (Free-OH) | 3610 ~ 3635 cm^{-1} | 伸 縮 |
| -O-H...O ⁻ (水素結合 OH) | 2500 ~ 3300 cm^{-1} | 伸 縮 水素結合の度合いにより大きく異なる |

2-3. 振動スペクトル(IR, Raman)で何がわかるか

- ① **同定** あらかじめ試料物質が予想できるときには、試料内に存在する特性振動のパターンを既知のスペクトルと比較して同定、確認できる。
- ② **構造解析** 赤外吸収(IR)スペクトルから分かる主な構造は多重結合や官能基であるが、さらにシーストランス異性、置換基の位置、水素結合やキレーションなども解明でき、これから分子構造を決めることも可能である。ラマンスペクトルでも同様である。しかし、振動スペクトルのみで構造を決定することは一般に困難であり、元素分析値、紫外・可視吸収、および核磁気共鳴(NMR)などの情報と合わせて分析することが多い。
- ③ **定量分析** 純度の検定や混合物の成分比の測定、また、これによって反応速度の測定などが行えるが、一般に定量分析は測定に熟練が必要なので、他の分析法が用いられない場合に行う。

3. 振動スペクトル測定的基础

3-1. 赤外吸収分光法

3-1-1. 基本原理

分子はそれぞれ固有の振動をしている。そのような分子に波長を連続的に変化させて赤外光(Infrared: IR)を照射してゆくと、分子の固有振動と同じ周波数の赤外光が吸収され、分子構造に応じたスペクトルが得られる。このスペクトルから分子構造を解析するという手法を赤外吸収分光法(Infrared absorption spectroscopy)という。

分子、結晶あるいは粉末、ガラス状のものなどほとんどすべての物質が赤外線を吸収することは古くから知られていた。赤外光の領域の定義は必ずしも明確ではないが、波長 $0.7\sim 2.5\mu\text{m}$ の領域を近赤外、 $2.5\sim 25\mu\text{m}$ を赤外、 $25\sim 1000\mu\text{m}$ を遠赤外光とすることが現在では一般的である。これらの領域の吸収スペクトルは波長に対して表示することもできるが、通常、波長 λ の逆数である波数 ν ($=1/\lambda$) (単位 cm^{-1}) を横軸とし、縦軸に吸収の大きさを取った曲線として描かれる。波数は 1cm 当たりの赤外光の波の個数に相当し、振動数を光速で割ったものである。スペクトルの横軸に波数を用いる理由は、波数 $\nu(\text{cm}^{-1})$ が赤外光の光子(フォトン) 1個のエネルギー $E(\text{eV})$ と次式で与えられる密接な関係を持つからである。

$$E(\text{eV}) = hc\nu = 1240 \times 10^7 \times \nu(\text{cm}^{-1}) \quad (3-1)$$

波数で表すと、近赤外領域が約 $14,000\sim 4,000\text{cm}^{-1}$ 、赤外領域が $4,000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 、遠赤外領域が $400\sim 10\text{cm}^{-1}$ である。

光が試料中を通過する際に起こる光の吸収について考える。図3のように厚さ L の試料に赤外光(波数 ν での強度を I_0 とする)が直角に入射すると、試料による吸収がない場合はそのまま試料を通過する。試料が光を吸収する場合は、光の強度は光が試料を通過するに従って減少する。薄い試料層 dL での吸収を $-dI$ とすると(負の符号をつけるのは dI が吸収に対して負の量であるため)、

$$-dI = \alpha I dL \quad (3-2)$$

の関係(Lambert-Beerの法則)が成立する。ここで、 α は吸収の強さに対応する比例係数、 I は試料層 dL に入射する直前の光の強度である。この式を積分すると、 $\ln I = -\alpha I + C$ となり、 $x=0$ で $I=I_0$ であることから積分定数 C は $\ln I_0$ に等しい。従って、

$$\ln(I_0/I) = \alpha L \quad (3-4)$$

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (3-5)$$

の関係が得られる。赤外吸収スペクトルの縦軸に用いられる $A = -\log_{10}(I/I_0)$ は吸光度という量であり、Absorbance と書かれる。一方、 $-\ln(I/I_0)$ は光学密度(Optical Density; OD)と呼ばれ、これらはどちらも無次元量である。

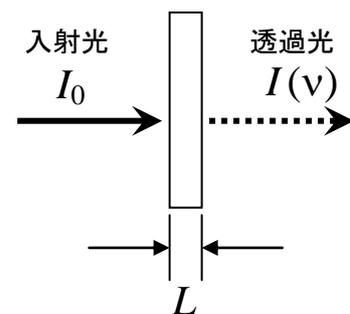


図3. 物質による光の吸収

比例係数 α は上式から、

$$\alpha = -L^{-1} \log_e(I/I_0) \quad (3-6)$$

より求めることができ、**吸収係数(Absorption Coefficient)**と言って区別する。試料厚さ L は cm の単位を用いることから、 α の単位は cm^{-1} である。

3-1-2. 赤外吸収スペクトル測定における注意点

正確なスペクトルは、試料の調整と測定条件が適正でなければ得られない。装置の調整が不適當でスリットが広すぎたり、掃引速度(スキャンスピード)が速すぎるとブロードなスペクトルになり、ノイズが大きすぎると吸収の先端を見誤ることになる。また、試料の準備が不適當な場合もよいスペクトルは得られない。また、空気中の CO_2 は 2439cm^{-1} と 667cm^{-1} に吸収を持っているので、 CO_2 を吸収しやすい試料の場合は特に注意しなければならない。

吸収の位置はスペクトルの透過率が最低部になる位置の波数(または波長)で示される。測定データには、しばしば縦軸の表記として“**吸光度(Absorbance)**”(式(2-2)参照)も用いられる。この場合は、吸光度の極大値の位置の波数で吸収位置は示される。

得られた透過率や吸光度のデータから定量的解析を行うときにはいくつかの注意点が必要である。複数の試料を測定する場合、それらの相対的比較にはそれぞれの試料の厚さを考慮しなくてはならないということである。試料間の比較をする場合には解析データとして透過率や吸光度は適当でなく、一般には“**吸収係数(Absorption coefficient, $\alpha(\text{cm}^{-1})$)**”が用いられる(式(2-3)および(3-6)参照)。ここで、試料の厚さを cm 単位で評価すること、自然対数を用いることに注意が必要である。

3-2. ラマン分光法

3-2-1. 基本原理

物質に完全に吸収されない光を照射すると、波長が入射光と同じ光のほかにも僅かに異なる光が透過光および反射光以外の方向にもその物質から放出される。この光を**散乱光(Scattering light)**と呼ぶ。歴史的には、C.V.Raman が 1928 年に K.S.Krishnan とともに発見した光の波長変化を伴う散乱現象が初めてのものであり、それ故**ラマン散乱**と呼んでいる。この最初の発見は、フィルタでカットして作った青色の光を液体に照射すると緑色を帯びた光を出すというものであった。散乱光は微弱であり、それを検出するには強い入射光(以後、励起光と呼ぶ)が必要である。また、散乱光の波長シフトはかなり小さいので、それを入射光から分離する為には単色性のよい励起光が必要である。水銀灯しか利用できなかった時代には、励起光の強さ(フォトン数)も単色性も不十分であった為、散乱測定から必ずしも満足し得る成果は期待できなかったが、近年著しい発達を遂げたレーザー光はラマン光源として理想的であり、現在では通常の透過反射スペクトル測定と同程度の安易さで散乱測定ができるようになった。

単一の振動数 ν_i を持つレーザー光を物質に照射し、入射方向と異なる方向に散乱されてくる微弱な光を分光器を通して観測すると、構造を持ったスペクトルが得られる。これら散乱光スペクトルの振動数を整理すると、 ν_i 、 $\nu_i \pm \nu_1$ 、 $\nu_i \pm \nu_2$ 、 \dots のような関係が成立する。入射光と同じ振動数を与える光散乱を**レイリー散乱(Rayleigh scattering)**、 $\nu_i \pm \nu_R$ ($\nu_R > 0$) を与える光散乱を**ラマン散乱(Raman scattering)**と呼ぶ。ラマン散乱のうち $\nu_i - \nu_R$ の振動数をもつ成分を**ストークス(Stokes)散乱**、 $\nu_i + \nu_R$ の成分を**反ストークス(anti-Stokes)散乱**と呼んで区別する。入射光とラマン散乱光の振動数差 $\pm \nu_R$ を**ラマンシフト(Raman Shift)**という。ラマンシフトは物質の種々の運動状態に対応する量であり、これにより物質の特性および状態を評価することができる。

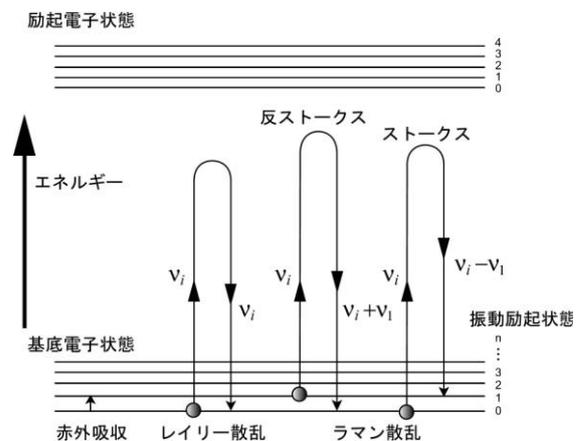


図4. ラマン散乱の概念

赤外吸収では入射した光の吸収が振動状態間での遷移により起こるが、散乱現象では入射した光の実効的な光吸収は起こらない点が大きく違う。

ラマンスペクトルは縦軸に散乱光の強度、横軸にラマンシフトを目盛ったグラフとして表示されることが多い(図5参照)。横軸は左方向にラマンシフトが大きくなるように目盛るのが IUPAC (国際純正・応用化学連合) が定めた標準である。このような表示を用いると赤外吸収スペクトルとの対応がつけやすい。縦軸の強度は特殊な場合を除いて任意スケールで目盛る。これはラマン散乱光の絶対強度を高い確度で測ることが事実上不可能であるからである。横軸のラマンシフトの目盛りには種々の物理量を用いることができる。最も普通に用いられるのは振動数を光速 c で割った“波数(wavenumber)”である。波数は波長 λ の逆数でもあり、1cm の長さの中に入る波の数に等しい。その単位はしたがって cm^{-1} である(カイザーと呼ぶ)。

振動数と波数は $1/c$ の係数分だけ違うが比例関係にある物理量であることから、記号 ν

をつかって波数をあらわすことが広く行なわれる(これまでの説明で波数に記号 ν を用いていたのはこの理由に寄る)。また、波数はエネルギー $E = (\text{プランク定数}) \times (\text{振動数})$ に比例する量であるから、 $1\text{meV} = 8.066 \text{ cm}^{-1}$ のエネルギー換算式もよく用いられる。

(参考) 分子のラマン散乱の古典論

真空中に置かれた1個の分子に光が入射した場合を考えよう。入射光は一定の偏りを持った平面波であるとすると、入射光電磁波は、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-7)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \cos(2\pi\nu t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-8)$$

と表せる。ここで ν は光振動数、 \mathbf{k} は波数ベクトルである。ベクトル \mathbf{k} は平面波の進行方向を向き、その大きさ $|\mathbf{k}|$ は振動数 ν と、

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi\nu}{c} \quad (3-9)$$

の関係がある(ここで定義した波数は光の運動量に対応するベクトル量であり、前節まで用いていた波数と 2π だけ定義が異なることに注意しておくこと)。光電場 \mathbf{E} と光磁場 \mathbf{B} は互いに直交し、かつ両方とも \mathbf{k} と直交している。真空中では \mathbf{B} は \mathbf{E} と独立でなく、式(3-7)と(3-8)の電磁波は2つのベクトル \mathbf{k} と \mathbf{E}_0 を与えれば一意に決まってしまう。

分子に光電場 $\mathbf{E}_i = E_{i0} \mathbf{e}_i \cos 2\pi\nu t$ (\mathbf{e}_i : 入射光の偏光ベクトル) がかかると分子の電子分布はごくわずかに変化し、電気双極子モーメントが誘起される。この現象を分子の分極と呼ぶ。電場が十分に弱いときには、誘起電気双極子モーメントは電場に比例する。

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}_i = E_{i0} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_i \cos 2\pi\nu t \quad (3-10)$$

ここで \mathbf{P} と \mathbf{E}_i は共にベクトルであるから $\boldsymbol{\alpha}$ は $3 \times 3 = 9$ 個の独立成分を持つ2階のテンソルである。 $\boldsymbol{\alpha}$ を分極率テンソル(polarizability tensor)という。各成分は次式のように表せる。

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3-11)$$

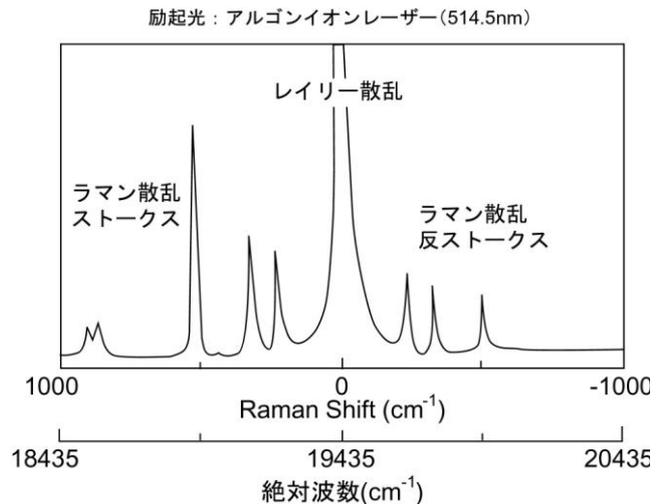


図5. ラマン散乱データの例

レーザー光としてアルゴンイオンレーザーの 514.5nm を用いた場合。

レーザー光としてアルゴンイオンレーザーの 514.5nm を用いた場合。

分子が振動数 ν_R の周期運動（回転、振動、電子の運動）としているとしよう。そうすると、分子の分極は変調を受けて、 α も振動数 ν_R で周期的に変化する成分を持つ。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_R t \quad (3-12)$$

ここで α_0 は分極率の時間に依存しない成分、 α_1 は振動数 ν_R で時間変化する成分の振幅である。入射電磁波のつくる電場中に置かれた分子の誘起双極子モーメントは式(3-12)を(3-10)に代入することで求まる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & E_{i0} \alpha_0 \mathbf{e}_i \cos 2\pi\nu_i t \\ & + \frac{1}{2} E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos 2\pi(\nu_i - \nu_R) t \\ & + \frac{1}{2} E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos 2\pi(\nu_i + \nu_R) t \end{aligned} \quad (3-13)$$

この式は \mathbf{P} が振動数 ν_i で周期的に変化する成分に加えて、 $\nu_i - \nu_R$ や $\nu_i + \nu_R$ で変化する成分を含むことを示している。周期的に変化するモーメントを持つ電気双極子は自身と同じ振動数をもった電磁波を放射する（電気双極子放射）。入射電磁波によって誘起された双極子からの放射を特に2次放射という。分子に誘起された電気双極子からの2次放射電磁波が分子によって散乱された光の電磁気学的表現である。すなわち、式(3-13)の第1項がレイリー散乱、第2項がストークス・ラマン散乱、第3項が反ストークス・ラマン散乱を表している。

2次放射波は式(3-7)で表される平面波ではなく、分子の置かれた座標原点を中心とした球面波である。図6に示すように、原点から十分離れた位置 \mathbf{R} における2次放射波の電場ベクトル \mathbf{E}_S は、ベクトル \mathbf{R} に垂直な平面内にある。波数ベクトル \mathbf{k}_S は必然的に \mathbf{R} と平行になる。誘起双極子ベクトル $\mathbf{P} = E_{i0} \alpha \mathbf{e}_i \cos 2\pi\nu_S t$ が作り出す、 \mathbf{R} に垂直な平面内の任意の単位ベクトル \mathbf{e}_S 方向の2次放射電場成分は、 \mathbf{P} の \mathbf{e}_S 方向への射影に比例し、 \mathbf{R} の絶対値 R に反比例する。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_S = & E_{S0} \mathbf{e}_S \cos(2\pi\nu_S t - \mathbf{k}_S \cdot \mathbf{R}) \\ = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{k_S^2}{R} (\mathbf{e}_S \cdot (\alpha \mathbf{e}_i)) E_{i0} \mathbf{e}_S \cos(2\pi\nu_S t - \mathbf{k}_S \cdot \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3-14)$$

ここで ν_S は2次放射波の振動数で、レイリー散乱では $\nu_S = \nu_i$ 、ラマン散乱では $\nu_S = \nu_i \pm \nu_R$ である。2次放射波の強度は \mathbf{E}_S の振幅の2乗に比例する。式(3-14)からモード $\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i$ の入射光に対するモード $\mathbf{k}_S, \mathbf{e}_S$ の散乱光の単位立体角当たりの光散乱強度 I_S は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} I_S d\Omega = & \frac{1}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{k_S^4}{R^2} (\mathbf{e}_S \cdot (\alpha \mathbf{e}_i))^2 I_{k_i, e_i} d\Omega \\ = & \frac{\pi^2 \nu_S^4}{\epsilon_0^2 c^4 R^2} \left(\sum_{\rho, \sigma} (\mathbf{e}_S \cdot \boldsymbol{\rho})(\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}) \alpha_{\rho\sigma} \right)^2 I_{k_i, e_i} d\Omega \end{aligned} \quad (3-15)$$

ここで I_{k_i, e_i} はモード $\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_i$ の入射光強度を示す。また $\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\sigma}$ は x, y, z のいずれかの方向の単位ベクトルを表す。散乱光の強度 I_S は、分極率テンソル成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ の2乗に比例し、散乱光の振動数 ν_S の4乗に比例することが分かる。

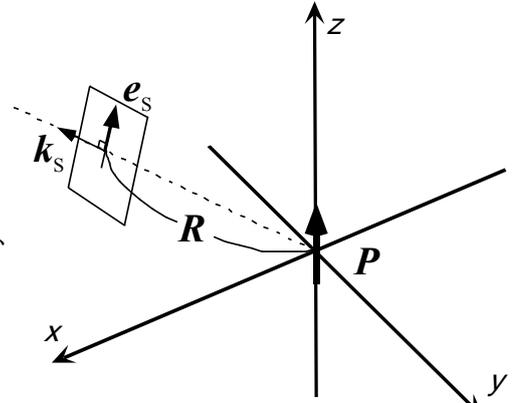


図6. 誘起電気双極子 P により放射された球面波の電場ベクトル

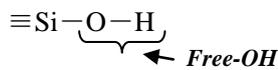
4. 実験

4-1. 実験(I)ケイ酸塩ガラス中での“水”の状態

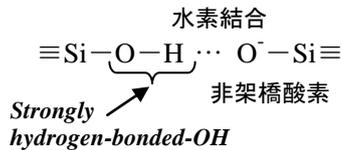
4-1-1. 解説

一般に、通常の大気中の高温の熔融-急冷法によって作られるガラス中には、多かれ少なかれ必ず不純物として水が残っている。ここでは、酸化物ガラス中の水の形態あるいは結合状態について系統的に研究した Scholze の結果について見ていくことにしよう。それによれば、通常の方法によって作られるガラス中には分子状の水はほとんど存在せず、水酸基 (-OH) グループとして不純物的にガラス構造中に残留している。ガラス板の赤外吸収スペクトルから-OH グループに起因する吸収帯として、自由な水酸基によるもの (*Free-OH*, band-1: 約 3,600 cm⁻¹) と、強く水素結合しているプロトンをもつ水酸基によるもの (*Strongly hydrogen bonded-OH*, band-2: 約 2,900cm⁻¹) があるとされている。

ガラス中の酸素は架橋酸素と非架橋酸素に分類される。石英ガラスは前者のみから成り、したがって石英ガラスのプロトンは酸素と結合し終端構造を作る。これが *Free-OH* に相当し、ガラス表面や、多孔性ガラスの場合は細孔表面に存在している。



一方、アルカリ酸化物などのガラス修飾酸化物を含むガラスでは非架橋酸素が生じ、*Strongly hydrogen bonded-OH* による band-2 の赤外吸収バンドが現れる。



-OH グループ振動の吸収帯の位置は O-H 間の結合力に依存すると考えてよい。水素結合しているプロトンと酸素からなる結合は *Free-OH* の結合よりも弱くなり、それがゆえに band-2 は低波数側（低エネルギー側）に現れる。ガラス構造と-OH グループによる赤外吸収との関係をもっとも明瞭に表した例として Scholze が報告した 20Na₂O-xAl₂O₃-(80-x)SiO₂ 組成のガラス板の赤外吸収スペクトル測定結果がある。ガラス組成の変化とともに band-1 と band-2 との吸収強度の比が変化する。本実験ではこれを検証し、ガラス構造の変化を赤外吸収スペクトルから考察する。なお、水はラマン不活性であるので赤外吸収分光法の 1 つであるフーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) 法を用いる。

4-1-2. ケイ酸塩ガラス中の非架橋酸素割合

実験に先立って、ケイ酸塩ガラスでの非架橋酸素の割合を次のような考察により求めてみよう。ガラス網目形成-陽イオン（この場合 Si⁴⁺）1 個に対する平均酸素イオン数を R とすると、12Na₂O-10CaO-78SiO₂ (mol%) ガラスの場合、

$$R = (156 + 12 + 10)/78 = 2.28 \quad (4-1)$$

である。Z 個の酸素によってガラス網目形成-陽イオンが囲まれていると考え、そのうち X 個が非架橋酸素、Y 個が架橋酸素であるとする、

$$X + Y = Z, \quad X + 0.5Y = R \quad (4-2)$$

と書けるであろう。前述したように、ケイ酸塩ガラスの場合、基本構造として SiO₄ 四面体が形成されているから、Z = 4 であり、上の式を連立して解くことにより、SiO₄ 四面体中の架橋酸素数、非架橋酸素数が、

$$X = 2R - 4, \quad Y = 8 - 2R \quad (4-3)$$

より求まる。表 2 に代表的なガラスの R, X, Y の値を示した。ケイ酸塩ガラスのパラメータ R 値は 2.25~2.75 であり、アルカリ/アルカリ土類酸化物を加えると、石英ガラスの 2 よりも大きくなっていく。これはネットワーク形成に関与しない非架橋酸素数が増加していくことと対応している。中間酸化物 Al₂O₃ を含むガラスを考えるには、配位数に注意を払う必要がある。Al₂O₃ よりも多くのアル

カリ／アルカリ土類酸化物を含むガラスでは、 Al^{3+} イオンは AlO_4 四面体の中心位置を占めていると信じられている。このような場合、 Al_2O_3 を加えることでガラス網目形成-陽イオン Al^{3+} に対して1.5個の酸素が導入されるのみであり、例えば $Na_2O-Al_2O_3-2SiO_2$ ガラスを考えると、平均酸素イオン数 R は、

$$R = (1 + 3 + 4)/(2+2) = 2 \quad (4-4)$$

となる。パラメータ Y は1つの酸素多面体に注目したときの、その近傍にある多面体との平均的な結合数を示し、ガラスの化学的安定性の指標となる。また、これが2よりも小さくなると3次元網目構造は形成されなくなり、鎖状やシート状の形態をとるようになる。

表2. 代表的なガラスでのネットワークパラメータ R, X, Y

| Composition | R | X | Y |
|---|------|-----|-----|
| SiO_2 | 2 | 0 | 4 |
| $Na_2O \cdot 2 SiO_2$ | 2.5 | 1 | 3 |
| $Na_2O \cdot 1/2 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ | 2.25 | 0.5 | 3.5 |
| $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ | 2 | 0 | 4 |
| $Na_2O \cdot SiO_2$ | 3 | 2 | 2 |
| P_2O_5 | 2.5 | 1 | 3 |

4-1-3. 実験手順

用意されたガラス板($20Na_2O-xAl_2O_3-(80-x)SiO_2$)の赤外吸収スペクトルをFT-IR法により測定する。以下の手順により各試料の透過スペクトルを得よ。

重要:ガラスを破損することがないように。

なお、破損した場合は作り直してもらいます(溶融 1680°C、光学研磨)

- (1) 各ガラスを袋から取り出し、ガラスの厚さ L を測る (cmの単位を用いる)。3回測定の平均値として評価すること。
- (2) ビーカーにいれたアセトン溶液 (10ml程度) に、ガラス試料1つをいれ1分程度超音波洗浄を行う。その後、時計皿に取り出し、時計皿ごと120°Cの乾燥機内で10分間乾燥させる。次いで他のガラス試料も1つずつ洗浄・乾燥を行う。なお、ガラスを扱うときはピンセットを用いて手で触れることがないように注意する。
- (3) 試料の乾燥工程の間、FT-IR測定装置 (Jasco, FT-IR400) を立ち上げ、バックグラウンド測定を行っておく (装置は別室にあるのでTAの指示に従い移動すること)。測定パラメータは以下を参照して決定する (必ず測定パラメータは確認し各自ノートに記載しておくこと)。

測定モード: %T (透過)

測定範囲: 4000~400 cm^{-1}

スリット幅^{*1}: 1 nm

スキャンスピード^{*2}: 100 nm/min 注意) FT-IRでは原理上このパラメータは必要としない。

※1 スリット幅を広げると分光器に入射する光が多くなり信号/ノイズ比 (S/N比) の高く、明瞭なスペクトルを測定することができるが、本来鋭い吸収線を示すスペクトルであっても全体的にブロードになり、正確な測定でなくなる (“波長分解能が低い”という)。スリット幅は信号強度とスペクトル線の幅により決定する。

※2 スキャンスピードが速いと実験は短時間で終了するが、スペクトルが引きずられたようになり、これも正確な測定とならない。通常は上記の値にすること。

- (4) 再び実験室に戻りガラス試料の準備を続ける。乾燥機内はとても熱いので軍手などにより手を保護して、試料は落とさないように注意深くガラス試料の乗った時計皿を取り出す。3つのガラス試料は区別できるようにし、白い広口トレイ上に置く。
- (5) 試料の入った広口トレイとピンセットを持ってFT-IR測定装置まで移動する。

- (6) 試料をピンセットで1つ取り、試料ホルダー(長方形の平板の中心に測光用の穴(アパーチャー)が開けてある)にセットする(両面テープにより試料を測光用アパーチャーを覆うように取り付ける)。測定室の扉を閉じ、測定の準備が整ったら「測定ボタン」を押して測定を開始する。
- (7) 得られたスペクトルは横軸: $4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ (波数)、縦軸: $0\sim 100$ (%T) として印刷する(印刷方向は縦とする)。また、データは G3-1 (番号 G3 のグループが $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ ガラスの測定をした場合) などのように名称をつけて、ファイル形式 .jws にて保存をする(学生実験用のフォルダが作成されているのでそこに保存すること)。
- (8) ガラスを元の袋に収納する。残り2つの試料についても(6)～(8)を行う。
- (9) 得られたスペクトル図からトレース紙を用いてデータを数値化していく。読み取りデータ点数は20～25点程度として変化が激しい箇所はデータ間隔を適宜狭くすること。有効数字は可能な限り3桁とする。
- (10) 読み取った透過率データを

$$\alpha(\nu) = -L^{-1} \ln(T(\nu)/100) \quad (4-5)$$

を用いて吸収係数 $\alpha(\nu)$ に変換する。このとき、試料の厚さ L (cm) として工程(1)の値を用いる。指導教員もしくはTAに波数 ν - 透過率 T - 吸収係数 α の表(各物理量の単位も明記すること!)を提示し、後片付けの確認を受けて実験(I)の終了とする。

4-1-4. データの整理

- (1) 本実験で用いたガラスの厚さはすべて異なっており、 $0.5 \sim 1.0$ mm である。作成した波数 ν - 透過率 T - 吸収係数 α の表をいいて、 $\Delta\alpha_\nu = \alpha_\nu - \alpha_{4000}$ (ここで α_ν は波数 ν での吸収係数を示す)を計算し、横軸: 波数 (cm^{-1})、縦軸: $\Delta\alpha_\nu$ (cm^{-1})のグラフ上に3つのスペクトルを重ね書きせよ。横軸範囲としては band-1, -2 を網羅する $4000\sim 2300 \text{cm}^{-1}$ とし、縦長のグラフとする。また、縦軸の値は $0 \sim 15 \text{cm}^{-1}$ とする。波数を横軸に用いる場合は、左側が値の大きくなるようにする。
- (2) 本実験で使用したガラスでのネットワークパラメータ R, X, Y を計算し、下の表3を完成させよ。また、測定した3つの吸収スペクトルから band-1 および band-2 の強度を読み取り、表3に記入せよ。

表3. 本実験で使用したガラスのネットワークパラメータ R, X, Y

| Composition | Al_2O_3 含有 量(mol%) | R | X | Y | Band-1 α (cm^{-1}) | Band-2 α (cm^{-1}) |
|---|---------------------------------------|-----|-----|-----|---|---|
| $20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 80 \text{SiO}_2$ | $x = 0$ | | | | | |
| $20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{SiO}_2$ | 10 | | | | | |
| $20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ | 20 | | | | | |

4-1-5. レポート作成のための課題

- (1) FT-IR 測定法について、その原理および特徴/利点を図や表を用いて概説せよ。
- (2) 架橋酸素、非架橋酸素とは何か説明せよ。
- (3) 一般に石英ガラスへの Na_2O (修飾酸化物)、 Al_2O_3 (中間酸化物) の導入はどのような役割を果たすか。ガラス構造および性質について調べよ。
- (4) 表3の結果を用いて、 Al_2O_3 の量が増えるとネットワークパラメータ R, X, Y と band-1 と band-2 の強度比がどのように変化しているかを述べよ。
- (5) 一般にリン酸塩ガラス中に存在する水はケイ酸塩ガラスに比べて多量に存在する。その理由をガラス構造の点から考察せよ。
- (6) プロトンに関する他の有力な測定手段として核磁気共鳴 (NMR) 分光法がある。その手段と特徴を述べよ。
- (7) セラミックス研究では、その多様な試料形態のためさまざまな工夫により赤外吸収スペクトルが測定される。その中で KBr 法、反射法、拡散反射法、ATR 法の4手法について、それぞれの方法

の原理、試料形態、特徴を1つの表にまとめよ。

4-2. (II)ホウ酸塩ガラスの構造

4-2-1. 解説

ホウ酸塩ガラス中でのホウ素イオン B^{3+} は酸素イオンと3および4の配位数をとることができ、それによりさまざまな構造グループを作ると考えられている (図7参照; 黒丸はホウ素、白丸は酸素元素を示している)。特徴的なものを挙げると、3配位ホウ素が3つ環状につながった boroxyl (ボロキシル) リング、この環状構造中のホウ素が1つ4配位に変化し2つのリングがつながった tetraborate (テトラボレート)、4配位ホウ素が2つ隣接した構造である diborate (ダイボレート) もしくはジボレート) である。これらの構造はラマン分光法で検出可能である。ここでは代表的な例として $Na_2O-B_2O_3$ ガラスを取り上げ、 Na_2O 含有量とホウ素構造グループとの関係をラマンスペクトルにより調べることとする。

B_2O_3 に Na_2O のようなアルカリ酸化物を加えると、ホウ素イオン B^{3+} の配位数は3配位 (BO_3) から4配位 (BO_4) へと変化する。

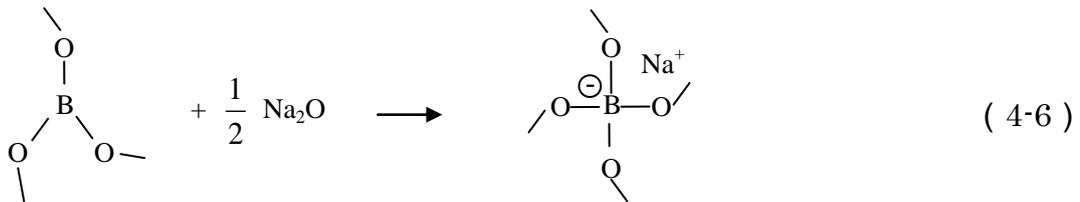


図8は P.J.Bray(1967)が NMR 分光法により調べた4配位ホウ素の割合 N_4 とアルカリ酸化物含有量 R_2O ($R = Li, K, Na, Rb, Cs$) の関係を示している。4配位ホウ素の割合はアルカリ酸化物が約30mol%の組成まで増加し続ける。ホウ素イオンは負に帯電した立体的な四面体構造をとり、電荷補償の関係からアルカリイオンがその近傍に配置し、安定なガラス構造の基礎となっている (この関係はケイ酸塩ガラスの場合と大きく異なる点に注意すること)。30mol%以上になると初めて非架橋酸素 (non-bridging oxygen; NBO) が生成され、4配位ホウ素の割合は減少する。図9は、J.E.Shelby がまとめたホウ素構造グループとアルカリ酸化物含有量との関係を示している。3配位ホウ素からなるボロキシルリングははじめ支配的な構造であるが、 R_2O の増加と共に減少し、テトラボレートへと変化していく。しかし、それも20mol%以上では減少し、30mol%ではほとんどなくなり、ダイボレートが支配的な構造となる。

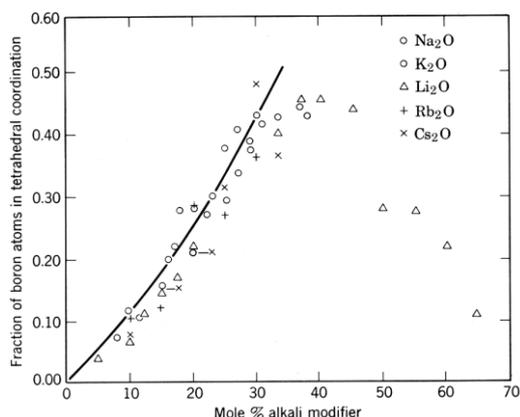


図8. アルカリホウ酸塩ガラスでの4配位ホウ素の割合 (P.J.Bray (1967))

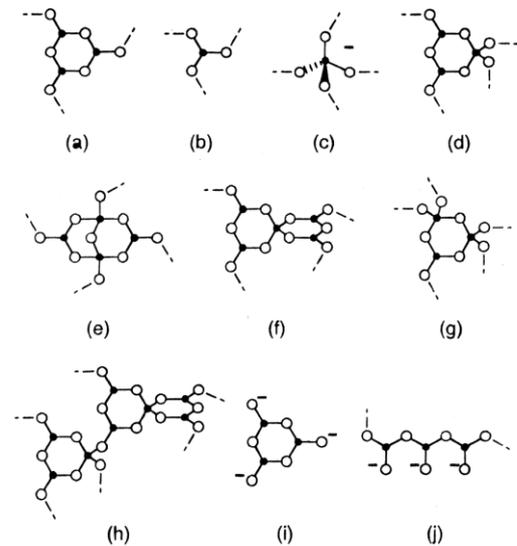


図7. ホウ酸塩ガラスおよび結晶で見出されている構造グループ: (a)ボロキシルリング、(b) BO_3 ; (c) BO_4 ; (d) トリボレート; (e) ダイボレート; (f) ペンタボレート; (g) ダイトリボレート; (h) テトラボレート; (i) リング状メタボレート; (j) 鎖状メタボレート。

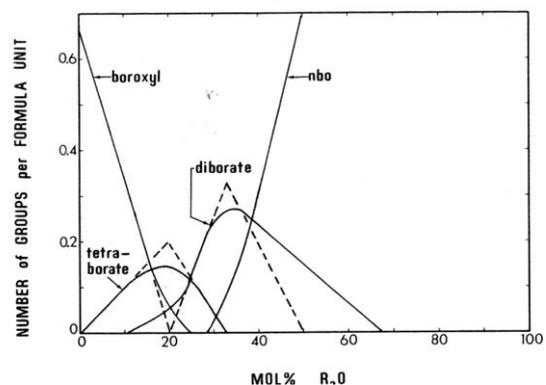


図9. アルカリホウ酸塩ガラスでのアルカリ酸化物含有量に対する構造モデルの比率 (J.E.Shelby (1983))

4-2-2. 実験方法

試料ガラスは $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 組成のガラス板である ($x=5, 15, 30$ /大切に扱うこと)。ガラス A ($x=5$)、ガラス B ($x=15$)、ガラス C ($x=30$) の3種類のガラスのラマンスペクトルを測定する。測定には顕微ラマン分光計 (Jasco, NRS-2000) を用いる。照射されるレーザー光は 517.5nm のアルゴンイオン (Ar^+) レーザーである。励起光強度は 10mW 程度とする。

ラマン分光装置の操作には測定以外にも注意すべき点が多い。

- ・レーザー光を用いるため、肉眼で光を見ることは大変危険である。そのため試料室にはドアが設けられている。測定中はドアを閉めておくこと。
- ・レーザーを用いるときは、循環冷却水がポンプで循環していること。
- ・顕微鏡システムにより光のスポットサイズ (~数 μm) の分解能で試料表面の構造を調べることができる。このことは顕微鏡の対物レンズの焦点をしっかりと合わせなければならないことを示している。

ラマン分光測定システムの詳細な使用方法については、「ラマンスペクトルとジルコニア微粒子」の項に記述されているので詳しくはそちらを参照すること。ここでは手順の概略を示すこととする。V. 試料の設置と測定 は実験者自身が行なうこと。

I. 検出器の冷却 (担当: TA)

※CCD 検出器にロートを差し込み、少しずつ液体窒素 Liq.N_2 を入れる。

※30分から1時間程度待ち、コントローラの緑色の LED が点灯することを確認する。

II. 測定システムのメインスイッチおよびコンピュータのスイッチを入れる (担当: TA)

III. Ar^+ レーザーの発振 (担当: TA)

※ 循環冷却水用栓を開けて、冷却水用ポンプのスイッチを入れる。循環冷却水が流れていることを確認する(重要!)

※ 遠隔操作パネルの MODE SELECTER を CURRENT CONTROL としてダイヤル値がゼロになっていることを確かめる。 Ar^+ レーザの波長を確認した後、キースイッチを ON、そして POWER の ON スイッチを押す。

※ 数十秒後自動的にレーザーが発振する。発振開始後30分間ウォーミングアップの時間を取り、レーザー出力が安定するまで待つ。

IV. NRS-2000 の起動 (担当: TA)

- (1) コンピュータ上でモニターソフト「ビデオキャプチャ」を起動させる。
- (2) ラマン散乱スペクトル測定プログラム「NRS-2000」および「CCD 測定」を順次起動させる。

V. 試料の設置と測定 (担当: 実験者) ※TA より適宜指示を受けながら行なうこと。

- (1) 試料室ウインドウを手動で開ける。試料の1つをガラス製試料ホルダーにのせ、ガラスプレートに平坦面を作った後、試料ホルダーを顕微鏡直下のステージ上に載せる。
- (2) [ADJUST]-[モニタ]を選び、試料平坦面に試料位置調整用のスポットライトが当たっていることを確認する。
- (3) モニターソフト「ビデオキャプチャ」により Ar^+ レーザー光が試料表面で焦点を結ぶようにステージを調整する。
- (4) 試料に照射される Ar^+ レーザー光 (514.5nm) のパワーを [ADJUST]-[パワーモニタ]にて測定する。パワー調整はレーザー遠隔操作パネル上の CURRENT CONTROL にて行う (遠隔操作パネルの上の電流指示値は 30 A を超えてはいけない)。出力は最大でも 50 mW とする。通常 10~20 mW で測定すること。
- (5) 以下に標準設定値を示す。これを参考とし測定最適条件を見出し、被測定試料のラマンスペクトルを測定・記録する (実験に用いた設定値はすべてレポートに記載すること)。

| | |
|--------|---|
| レーザー波長 | 514.5 nm (Ar^+ レーザー) |
| パワー | _____ mW |
| スリット幅 | S1: 100 μm 、 S3: 120 μm 、 S5: 300 μm |
| 積算回数 | 4 回 |
| 露光時間 | 30 sec |

測定範囲 100 ~ 1000 cm^{-1} (中心波数設定で 630 cm^{-1} とする)

- (6) 測定したスペクトルは「スペクトル解析」ソフトに自動的に転送される。[データ処理(D)]-[ピーク処理(P)]-[ピーク検出(F)]を選び、ピーク検出処理を行い、ピーク位置（ラマンシフト：単位 cm^{-1} ）の結果とともにスペクトルを印刷する。
- (7) 得られたスペクトルは jws 形式で、G3-A（番号 G3 のグループが 5Na₂O-95B₂O₃ ガラスの測定をした場合）などのように名称をつけて、保存をする。
- (8) 試料を交換する。各試料について同じ測定条件にてラマンスペクトルを測定・記録する。ピーク検出・データの印刷も同様に行う。

VI. 測定の終了（担当：TA）

- ※ レーザのパワーを最小にしてから遠隔操作パネルの POWER ボタンを OFF にする。続いてキースイッチを OFF にする。
- ※ レーザ用冷却水は 30 分程度流したままにしておく。冷却水用ポンプは止めてはいけない。
- ※ 30 分経過後コンピュータシステムを終了させ、全システムの電源を切る。冷却水用ポンプを止め、循環冷却水の Inlet 元栓を閉める。

4-2-3. データの整理

ガラス A,B,C それぞれについて得られたピークの位置およびピーク強度を表にまとめる。図 9 においてガラス A, B,C の位置に印を入れて、ホウ素構造グループの存在割合を見積もる。測定に用いた試料はデシケータ内に返却すること（TA の確認を受けること）。

4-2-4. レポート作成のための課題

- (1) ラマン分光法の原理・特徴について調べよ。また、赤外吸収分光法との違いを比較せよ。
- (2) 図 9 中の実線は $x\text{R}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ ガラス中の 4 配位ホウ素の割合 N_4 を示す理論曲線である。式 4-6 の反応を仮定し、理論式 $N_4 = f(x)$ を求めよ。
- (3) ホウ酸塩ガラスでは上述のようにホウ素の配位数変化により熱膨張係数・密度・粘度などの各種特性がアルカリ酸化物含有量に依存し極大・極小を持つことが知られている（歴史的には「**ホウ酸異常現象**」と呼ばれている）。ケイ酸塩ガラスの場合と比較し、この「**ホウ酸異常現象**」について説明せよ（このとき、アルカリ酸化物含有量と熱膨張係数・密度・粘度の関係を図示もせよ）。
- (4) 図 8 および 9 の関係をよく理解し、実験におけるラマンスペクトルのデータに解釈を与えよ。

5. 参考文献

- 1) 田中誠之・寺前紀夫, 「赤外分光法」(機器分析実技シリーズ), 共立出版.
- 2) 田隅三生, 「FT-IR の基礎と実際」, 東京化学同人.
- 3) 錦田晃一・岩本令吉, 「赤外法による材料分析—基礎と応用—」, 講談社サイエンティフィック.
- 4) 平石次郎 編, 「フーリエ変換赤外分光法~化学者のための FT-IR~」(日本分光学会 測定シリーズ 10), 学会出版センター.
- 5) 澤田嗣郎 他 (日本化学会編), 「分光分析化学」, 大日本図書.