

急冷MnO-SiO<sub>2</sub> スラクの Ligand field 吸収曲線に及ぼす酸素分圧、  
硫黄分圧および CaO 添加の影響

Max-Planck-Institut  
(Stuttgart)

○ 後藤 和弘,

J. Lodde, および W. Pluschkell

**研究目的** 遷移金属イオンは可視光線域でそれぞれ特有の吸収スペクトルを示す。この光吸収の原因は 3d-あるいは 4f-shell にある電子が異なるエネルギー準位間を移動することにあるが、このエネルギー準位は配位にあるイオン、すなわち Ligands の静電気場の強弱と symmetry によって影響を受ける。故に急冷スラクの Ligand field 吸収を研究することはスラクの液体構造に多少の知見を与える。本研究の目的は MnO-SiO<sub>2</sub> 急冷スラクの Mn<sup>2+</sup> による光吸収が P<sub>O<sub>2</sub></sub> と P<sub>S<sub>2</sub></sub> によっていかに影響を受けるかを測定することにある。

**液体スラクとガス相間の平衡および光吸収測定** 用いたスラクは 59wt% MnO-41wt% SiO<sub>2</sub> と 55.3wt% MnO-38.5wt% SiO<sub>2</sub>-6.16% CaO の二種類である。1350° にて Pt ルツボ中に CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> ガスを供給しながら 10~24 時間保持し平衡に達せしめた。P<sub>O<sub>2</sub></sub> は 10<sup>-11</sup> atm, 10<sup>-9</sup>, 10<sup>-6</sup>, 10<sup>-3</sup> の 4 種、P<sub>S<sub>2</sub></sub> は 10<sup>-2</sup> atm, 10<sup>-3</sup> を用いた。急冷スラクは 0.15mm~0.07mm 厚さにみがいた後、モノクロメーター 2 個装着の Zeiss の分光器を用いて測定した。平衡硫黄含有量は燃焼法にて決定した。

**測定結果** 図 1 は P<sub>S<sub>2</sub></sub>=0, %CaO=0 の場合の吸収スペクトルが P<sub>O<sub>2</sub></sub> によって如何に変化するかを示している。図中の 23,900 cm<sup>-1</sup> と 28,200 cm<sup>-1</sup> にある 2 つのピークは電子が <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> の ground state からそれぞれ <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>-<sup>4</sup>E<sub>1g</sub> レベルと <sup>4</sup>E<sub>2g</sub> に移動するために測定される。波長が小なると、ろで吸収が非常に大になっているのは charge transfer band である。図 2 は MnO-SiO<sub>2</sub> が S<sup>2-</sup> を含有する場合の吸収スペクトルを示している。研究結果を要約すると; ① P<sub>O<sub>2</sub></sub> の増加によって Mn<sup>2+</sup> イオンの配位にある O<sup>2-</sup> イオンは octahedral symmetry から tetrahedral symmetry へ変る傾向にある。② P<sub>O<sub>2</sub></sub> の増加は Mn<sup>2+</sup> を増加し、Mn<sup>2+</sup> と Mn<sup>3+</sup> 間の電子の交換のためと考えられている charge transfer band を低エネルギー方向に移動せしめる。③ P<sub>S<sub>2</sub></sub> の増加は Mn<sup>2+</sup> と S<sup>2-</sup> 間の電子交換による charge transfer band を低エネルギー移動させる。④ P<sub>S<sub>2</sub></sub> と CaO の増加は tetrahedral symmetry の割合を増加せしめる。⑤ 0.9% と 25% の S<sup>2-</sup> により <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>-<sup>4</sup>E<sub>1g</sub> ピークが大きく移動することから S<sup>2-</sup> イオンは大部分 Mn<sup>2+</sup> イオンの配位に存在すると推察される。⑥ CaO の添加は charge transfer band を高エネルギー方向に移動せしめる。⑦ スラクの急冷速度による測定結果への影響は無かった。Peak Positions の測定の再現性は、±50 cm<sup>-1</sup>, molar extinction coefficient の測定値の相対誤差は 15% 程度であった。(以上)

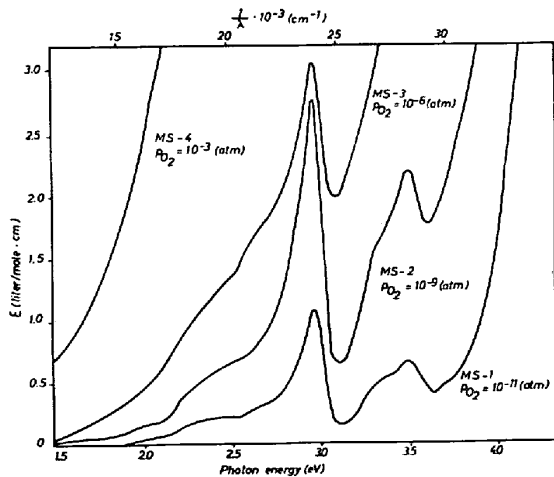


図 1. 吸収スペクトルと P<sub>O<sub>2</sub></sub> の関係 (MnO-SiO<sub>2</sub> 系)

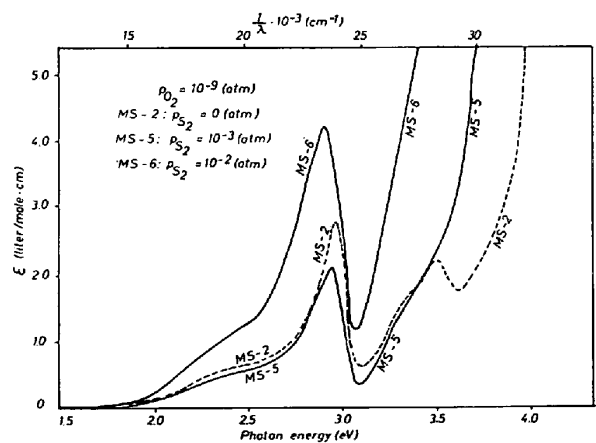


図 2. 吸収スペクトルと P<sub>S<sub>2</sub></sub> の関係 (MnO-SiO<sub>2</sub> 系)