

(98) 人工スラグ中のFe²⁺, Fe³⁺イオンのLigand field 光吸収スペクトル

東京工業大学

○伊東威安 後藤和弘

I 緒言 遷移金属イオンは可視域付近でそれぞれ特有のスペクトルを示す。この光吸収の原因は3d-あるいは4f-殻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周りにあるイオン、すなわちLigandsの静電場の強弱とSymmetryによって影響を受ける。故に遷移金属を含む急冷スラグのLigand field 吸収を研究することは遷移金属イオンの周りの液体構造に多少の知見を与える。本研究の目的はFe²⁺, Fe³⁺イオンを含むSiO₂-Na₂O系、あるいはP₂O₅-Na₂O系人工スラグの光吸収を酸素分圧、又は組成を変化させて測定することにある。

II 実験方法 用いたスラグ組成はnet work formerとしてSiO₂又はP₂O₅, net work modifierとしてNa₂O、これにFe₂O₃でFeを加えたものである。これらのスラグを白金ルツボ中でP₂O₅系は950°C、SiO₂系は1250°Cにて、純酸素ガス又は純アルゴンガスを供給しながら、6~8時間保持しガス相と平衡にした後、水冷銅板上に急冷した。この急冷したスラグを0.3~0.6cmの厚さにみがいた後、島津マルチパーパス分光器MPS-50Lにて波数28,500cm⁻¹(0.35μ)から4000cm⁻¹(2.5μ)まで吸収スペクトルを測定した。又計算に用いたスラグ密度はアルキメデス法により測定した。

III 測定結果 図1はSiO₂系スラグで酸素分圧を変化させた場合の吸収スペクトルの変化を示している。図中のA, B, CはFe²⁺イオンによるピークで各々⁶A_{1g}(g)の基底状態から⁴T_{2g}(D), ⁴A_{1g}-⁴E_g, ⁴T_{2g}(G)レベルへの電子の移動に対応している。

Dは八面体対称のFe²⁺のピークで、Eは四面体対称のFe²⁺のピークで各々⁴T₂→⁴E, ⁴E→⁴T₂に対応している。又波長が小なるところで吸収が非常に大きくなっているのはcharge transfer bandである。図2はSiO₂とFe₂O₃のモル比を一定にしてSiO₂とNa₂Oのモル比を変化させた時の吸収スペクトルを示している。

主要な結果を要約すると、

- ① SiO₂系スラグではFe³⁺の周りにあるO²⁻イオンは四面体対称をとり、P₂O₅系スラグでは八面体対称をとる。
- ② 酸素分圧が増加するとFe³⁺の量が増加し、Fe²⁺の量が減少する。又Charge transfer bandを低エネルギー側に移動させる。
- ③ Na₂Oの増加によりスラグ中のFe³⁺の量が増加し、Fe²⁺の量が減少する。又Fe³⁺の四面体対称のピークは低エネルギー側に移動し、Fe²⁺の八面体対称のピークは高エネルギー側に移動する。Charge transfer bandは低エネルギー側に移動する。

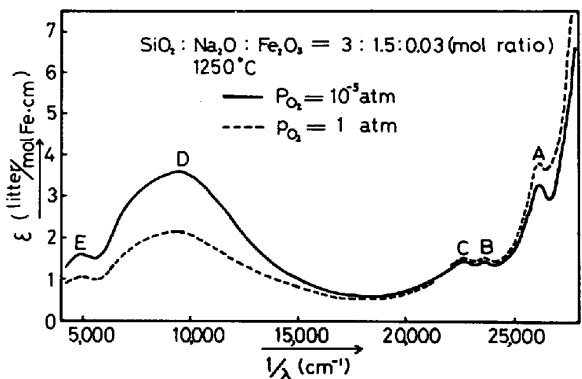


図1 酸素分圧による変化

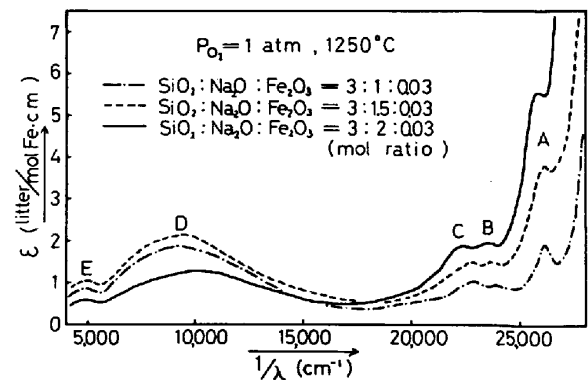


図2 組成による変化