

高温ラマン分光法によるケイ酸塩融体の構造解析

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 助教授 矢野 哲司

1 はじめに

高温の無機溶融塩は、工業的にさまざまな分野で重要な役割を持っている。なかでもケイ酸塩融体は、鉄鋼精錬分野において、モールドパウダー（スラグ）、ガラス工業分野ではガラス製品として重要である。前者の鉄鋼分野では、溶鋼の酸化防止や鋳型と鋳片との間の潤滑などの種々の機能をもつことが必要とされており、融液の粘性など所望の物理的、化学的性質を有することが望まれている。実際、工業分野においてはさまざまな複雑な組成のケイ酸塩融体がい用いられており、主成分はもとより、これらに加えられる種々の添加物も融体の性質を考える上で重要である。しかし、溶融塩中でこれらの化学組成が、構造上どのような役割をもっているのかを定量的にあらわす構造解析結果は多くない。組成による融体中の化学変化の詳細やそれらの温度に対する変化を詳細かつ定量的に議論することができる解析結果があれば、実用に供されているケイ酸塩融体の再評価が可能となるとともに、新規の組成設計にも役立つものと思われる。

高温ケイ酸塩融体を評価するには、実際に取り扱われている温度を考えると、少なくとも 1000 ~ 1600 の温度域について検討を行わなければならない。これまで融体の構造に関する研究は、急冷固化してガラス状態とした材料に対するものが多い。それらの評価は、高温融液状態がガラス状態にそのまま凍結されるという仮定の下に行われているが、実際はそうではないことが近年明らかになりつつある。そのため、より詳細に融体を理解するには、高温での *in situ* 評価が必要不可欠である。

本研究は、ナノ秒のパルス幅を持つ Nd:YAG パルスレーザーの第 2 高調波を励起光とした高温融体専用のラマン分光測定装置による室温から最高温度 1500 までの評価を可能とするシステムを利用し、ケイ酸塩融体の評価を行った。これまでの単純 2 成分ケイ酸塩融体に対して第 3 成分のアルカリ土類金属酸化物を添加し、その融体の評価を行った。また、微量成分の評価として、硫酸塩の評価も行って、それらの化学状態変化と融体組成との関係について評価した。なお、これまでに、アルカリ土類酸化物を含むケイ酸塩ガラスの構造体の詳細な評価がきわめて限られていること [Jones *et al.* 2001, Lee and Stebbins 2003] から、ガラスについて ^{29}Si NMR (核磁気共鳴分光法) を行い、固体状態の Q^n (n : SiO_4 四面体の 4 つの酸素のうち架橋状態にある酸素の個数を示し、 $[Q^n]$ はその分率を表す) を求めた。

2 実験

2.1 試料の作製

$\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$ 系 ($R=\text{Mg, Ca, Ba}$)

$33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O-xRO}\}-67\text{SiO}_2$ ($R=\text{Mg, Ca, Ba}; x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) 組成のガラス試料を溶融・急冷法により作製した。高温ラマン散乱測定用の試料には、 $15 \times 50\text{mm}$ のロッド状に成形・加工した。また、 ^{29}Si NMR 測定用の試料として、各ガラスに緩和剤として 0.1wt% の Gd_2O_3 を添

加して再溶融したものを用意した。

Na₂O-CaO-SiO₂-SO₃系

$x\text{Na}_2\text{O}-(25.4-x)\text{CaO}-74.6\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ $x=10.7, 13.3, 20.1$ 組成のガラス試料で、ボウ硝 (Na_2SO_4) 添加・無添加のもの各 2 種類を溶融急冷法により作製した。寸法は、 $15 \times 50\text{mm}$ のロッド状とした。

硫酸溶融塩

高温融体中にある硫酸イオンの状態を理解する指標として、 R_2SO_4 ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $x\text{Na}_2\text{SO}_4-y\text{CaSO}_4$ 混合溶融塩[(x,y)=(100,0),(80,20),(60,40),(40,60),(20,80),(0,100)(mol%)]を白金るつぽで溶融し、ラマン測定試料とした。

2.2 ²⁹Si NMR 測定とスペクトルの解析

$33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}; x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) の ²⁹Si static-NMR 測定を行った。MAS (Magic angle spinning) 法によるスペクトル測定では、 Q^2, Q^4 の NMR シグナル強度が非常に弱くなり定量性の確保が困難となることから、static 測定とし、得られる広幅スペクトルから Q^n 定量を行うこととした。

²⁹Si NMR 測定には、Chemmagetics 社製 CMX-300 FT-NMR (フーリエ変換型核磁気共鳴装置) を用いた。磁場強度は 7T で、²⁹Si 核の測定周波数は 59.65MHz である。測定試料はアルミナ乳鉢で粉砕したガラスを内径 $6 \times 30\text{mm}$ のジルコニア製セルに充填し、MAS 測定用プローブにセットした。パルス系列には、ソリッドエコー ($90^\circ_x-t-90^\circ_y-t$) を用いた。パルス幅は 5.5ms、遅延時間は 50ms、繰り返し時間は 15s で、積算回数は 2000 回以上とした。標準試料には TMS(tetra-methylsilane) 基準の化学シフトが -33.8ppm である PDMS (poly(di-methylsiloxane)) を用いた。

²⁹Si NMR 測定により得られた広幅スペクトルから、各 Q^n ユニットの化学シフト異方性の有無を利用して Q^n 定量を行うことができる [Stebbins 1987, 1988; Maekawa *et al.* 1991]。 Q^2, Q^3 のシグナルが化学シフト異方性を示すのに対し、 Q^4 のシグナルは異方性をもたずガウス型関数として現れる。異方性をもった Q^2+Q^3 ピークとガウス型関数で表される Q^4 ピークを分離し、それらのシグナル強度比からガラス中の Q^n 分布を求めた。広幅スペクトルのピーク分離は、NMR スペクトル解析プログラム dmfit [Massiot *et al.* 2002] により行った。

2.3 室温偏光ラマン散乱測定

$33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}; x=0.25, 0.5, 0.75$) ガラスについて、室温で HH, VH 偏光ラマン散乱測定を行った。励起光源に直線偏光した Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザーの第二高調波 (532nm)、検出系には 25cm ダブル分光器に直結した ICCD マルチチャンネル検出器を用いた。励起レーザー光は、 $1/2$ 波長板を通して偏光面を所望の角度に回転した後、ガラス試料に対して上面から入射させた。入射光に対して垂直方向に発したラマン散乱光をレンズにより集光し、分光器スリットへと導いた (90° 散乱配置)。スリット直前に設置した Gland-Thompson 偏光プリズムを通し水平方向の偏光成分のみが分光器へと導かれる。励起レーザー光の偏光面を $1/2$ 波長板により回

転させ、励起光とラマン散乱光の偏光面がそれぞれ平行、垂直となる条件でラマンスペクトルを測定した。

2.4 高温ラマン散乱測定

$33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67\text{SiO}_2$ ($R'=\text{Mg, Ca, Ba}$; $x=0.25, 0.5, 0.75$) ガラスについて、室温から 1500 までの高温ラマン散乱測定を行った。高温ラマン散乱測定装置は当研究室においてオリジナルに設計組み立てた高温ラマン測定専用装置を用いた。1500 から 800 までの温度範囲では、100 間隔のステップ型の降温過程においてラマン散乱測定を行った。700 以下では室温からの昇温過程で測定を行った。

256 ラマンスペクトルのピーク分離と Q^n 定量

得られたスペクトルには、光学系色感度補正、温度補正を施した。室温偏光ラマンスペクトルについて、高波数領域 $950, 1050, 1100, 1170\text{cm}^{-1}$ 付近の 4 バンドのピーク分離を行った。各バンドの中心波数と半値幅の両偏光スペクトル間での差が、分光器の分解能である 5cm^{-1} 以内で一致するという条件を設定した。こうして求めた各バンドの中心波数と半値幅の結果を考慮して、高温ラマンスペクトルについても高波数領域のピーク分離を行った。

Q^n の定量化は、 ^{29}Si NMR から求めた $[Q^2]/[Q^3]$ と室温での Q^2, Q^3 ラマンバンドの面積強度比 A_{950}/A_{1100} の比較から関係式を求め、高温ラマンスペクトルに適用して行った。の種類を無視できるものとして扱った。

3 結果

3.1 ^{29}Si NMR スペクトル

Fig.1 に、 $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}\}-67\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) ガラスの ^{29}Si 広幅スペクトルを、 Q^2+Q^3 と Q^4 のピーク分離結果とともに示す。Fig.1 の広幅スペクトルにおいて、 -50ppm 付近のピークは Q^2+Q^3 の化学シフト異方性をもったシグナルで、 -100ppm 付近のピークが Q^4 のガウス関数型のシグナルである。 Q^2+Q^3, Q^4 のシグナル強度比から各ガラスの Q^n 分布を求めた。 Na_2O の RO 置換量 x の増加にともない反応(1)の平衡は右シフトした。



この効果は、置換するアルカリ土類のイオン半径が小さいほど顕著で、 $R=\text{Mg}$ の場合、ガラス中の Q^3 ユニットの置換率 $x=0.25$ で 10%、 $x=0.75$ では 20%減少した。 $R=\text{Ca, Ba}$ の場合に Q^3 ユニットの 10%の減少を示す置換率は、それぞれ $x=0.50, 0.75$ であった。

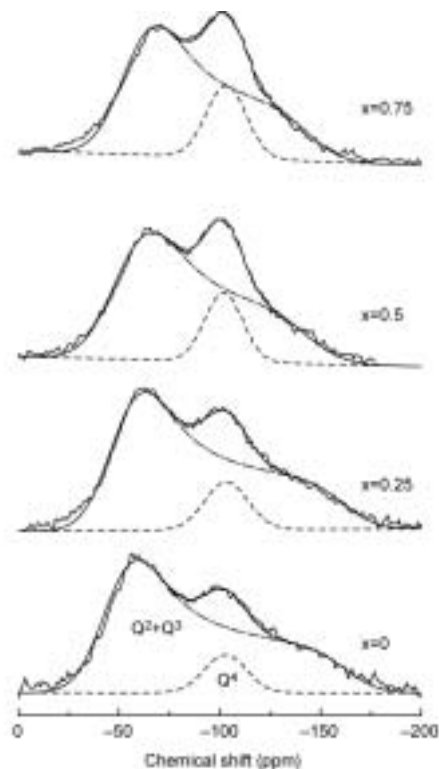


Figure 1 ^{29}Si static-NMR spectra of $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}\}-67\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) glasses. Deconvolution results are superimposed.

Table 1 Q^n distribution of $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}\}-67\text{SiO}_2$ glasses.

	R=Mg		R=Ca		R=Ba	
	$[Q^2]=[Q^4]$	$[Q^3]$	$[Q^2]=[Q^4]$	$[Q^3]$	$[Q^2]=[Q^4]$	$[Q^3]$
$x=0$	0.9	0.82	0.9	0.82	0.9	0.82
$x=0.25$	0.14	0.72	0.11	0.78	0.10	0.80
$x=0.50$	0.17	0.66	0.14	0.72	0.11	0.78
$x=0.75$	0.19	0.62	0.18	0.64	0.14	0.72

3.2 偏光ラマンスペクトル

Fig.2 に、 $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}\}-67\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) ガラスの HH, VH 偏光ラマンスペクトルを示す。スペクトルはすべて 1100cm^{-1} 付近のピーク高さで規格化してある。低波数領域 600cm^{-1} 付近のバンドは、Si-O-Si 結合の変角振動に帰属される [McMillan 1995]。高波数領域 $950, 1100\text{cm}^{-1}$ のバンドは、それぞれ Q^2, Q^3 ユニットの Si-O 対称伸縮振動に帰属される [McMillan 1995]。両偏光スペクトルにおいて、RO 置換によるスペクトルの変化は各ピークの強度と幅のみであり、スペクトルを構成するバンド成分の変化は特にみられなかった。

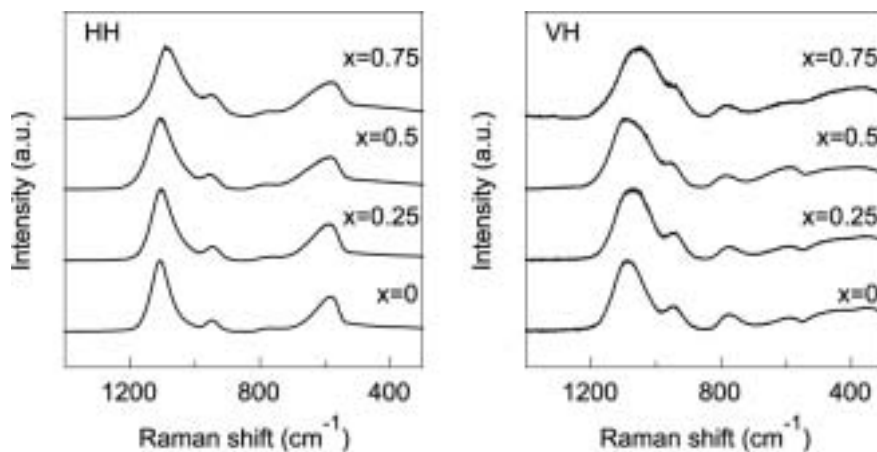


Figure 2 Polarized Raman spectra of $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}\}-67\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) glasses.

3.3 高温ラマンスペクトル

Fig.3 に、 $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}\}-67\text{SiO}_2$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) の室温から 1500 までの高温ラマンスペクトルを示す。スペクトルはすべて 1100cm^{-1} 付近のピーク高さで規格化してある。これらの高温ラマンスペクトルに共通する特徴は、温度上昇にともなう各ピークのブロード化と、 1100cm^{-1} 付近の Q^3 バンドに対する 950cm^{-1} 付近の Q^2 バンドの相対強度の増加である。各温度について高波数領域のピーク分離結果を行った。すべてのスペクトルについて、 $R > 0.997$ 以上の精度で分離することができた。

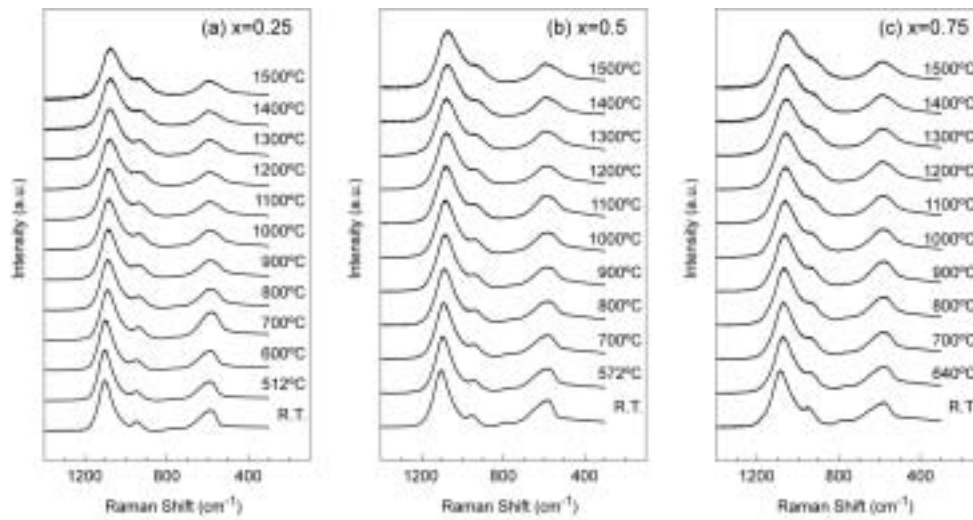


Fig. 3 High-temperature Raman spectra of $33[(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}]-67\text{SiO}_2$. (a) $x=0.25$; (b) $x=0.5$; (c) $x=0.75$.

得られた Q^n 分布の結果を、平衡定数 K の温度依存性として Fig. 4 に示す。ここに、 K は、

$$K = \frac{[Q^2][Q]}{[Q^4]} \quad (2)$$

である。全組成に共通する特徴は、温度上昇にともなう平衡定数 K の増加であり、高温融液中では反応 (1) の平衡が右にシフトし、幅広い Q^n 分布をもつ。 K の温度依存性に対する RO 置換率 x の効果は、アルカリ土類種により大きく異なった。例えば、1500 における K の値に注目すると、 $R=\text{Mg}$ の場合、 $x \geq 0.25$ での K は $x=0$ よりも 1 桁以上大きな値となっている。一方、 $R=\text{Ca}$, Ba の場合、 K の x 依存性は極めて小さい。

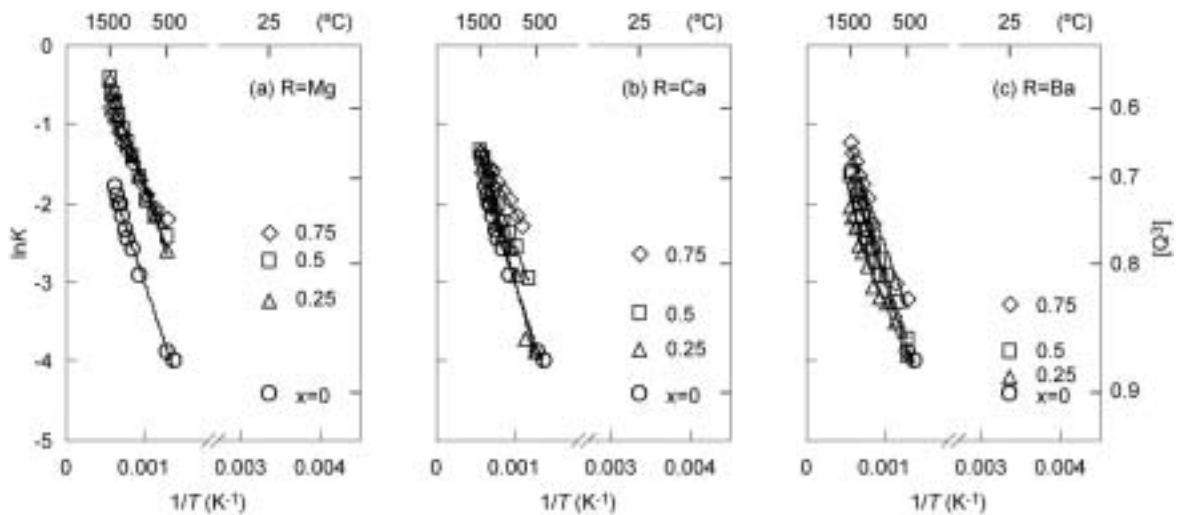


Fig. 4 Plots of $\ln K$ vs. $1/T$ for $33[(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{RO}]-67\text{SiO}_2$ glasses and melts. (a) $R=\text{Mg}$; (b) $R=\text{Ca}$; (c) $R=\text{Ba}$.

3.5 硫酸塩からのラマン散乱シグナル

各組成の硫酸塩混合物に対して測定した 1300 °C でのラマンスペクトルを Fig. 5 に示す。 SO_4^{2-} 四面体の S-O 対称伸縮振動に帰属される 1000cm^{-1} 近傍のバンドが明瞭に観測されている。各組成の固相、液相で高温になるほどピーク位置が低波数側へシフトし、融点において大きな変化が認められた。また、ピーク位置を比較した場合、 Na_2SO_4 の割合が低下するにつれてピーク位置が高波数側へシフトしていくのが確認できる。

3.6 ソーダ石灰ガラスおよび融液からの硫酸イオンのラマンシグナル

Fig. 6 に、ソーダ石灰ガラス融液に対してラマンスペクトルを測定し、ボウ硝含有ガラスのスペクトルからボウ硝を含まないガラスのスペクトルを差し引いたラマン差スペクトルを示す。S-O 対称伸縮振動に帰属される 1000cm^{-1} 近傍のバンドが明瞭に認められ、ガラス中に溶解している SO_4^{2-} を検出できていることがわかる。各組成の各温度におけるピーク位置をプロットしたものを Fig. 7 に示す。温度の上昇によりどの系においてもピークは低波数側にシフトする。ガラス状態のピークの組成依存性は、熔融硫酸塩中の硫酸イオンのシフトによく類似している。しかし、高温ケイ酸塩融体中の硫酸イオンのピークシフトは、Na/Ca 比の変化に対して変化が小さく、高温において顕著である。つまり、高温ケイ酸塩融体では温度が高いほど硫酸イオンのピークは修飾酸化物イオンの量比に敏感ではなくなり、Na が多い組成に近い状態にあるように変化していく。

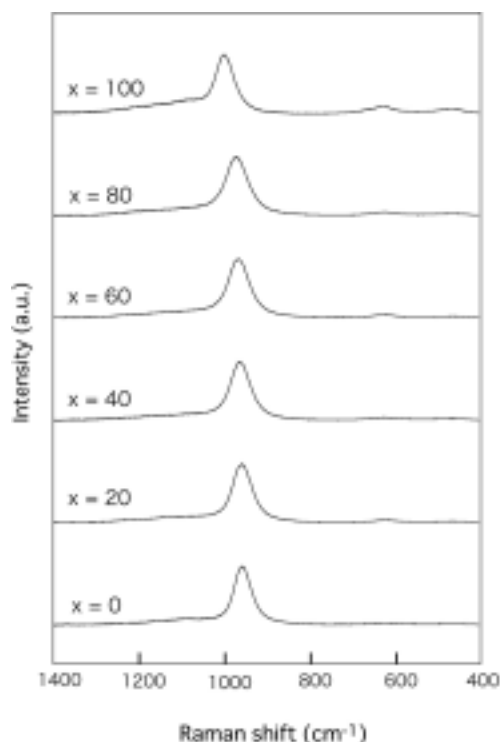


Fig.5 Raman spectra of the molten mixed-sulfate salts of $(100-x)\text{Na}_2\text{SO}_4-x\text{CaSO}_4$ at 1300°C.

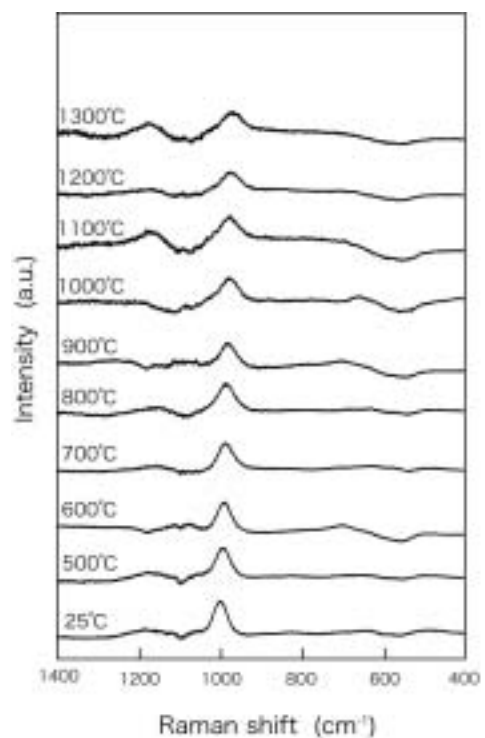


Fig. 6 Raman spectra of SO_4^{2-} ions solved in $10.2\text{Na}_2\text{O}-15.2\text{CaO}-74.0\text{SiO}_2$ glass and melts. These were derived from the subtraction of the normalized SO_4^{2-} -free spectra from SO_4^{2-} -containing spectra.

4 考察

4.1 $\text{Na}_2\text{O}\text{-RO}\text{-SiO}_2$ (R=Mg, Ca, Ba) 融液の冷却過程における構造変化

Table 1 に示した $33\{(1-x)\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{RO}\}\text{-}67\text{SiO}_2$ (R=Mg, Ca, Ba) ガラスの Q^n 定量結果より, ケイ酸塩ガラスへのアルカリ土類酸化物, 特に MgO, CaO の導入は反応 (1) の平衡を右にシフトさせ, Q^2, Q^4 の多い構造へと変化させることがわかった。2 成分 $\text{R}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ (R=Li, Na, K) 系, $\text{R}'\text{O}\text{-SiO}_2$ (R'=Mg, Ca, Sr, Ba) 系において, 安定・準安定に存在する結晶構造単位を調べると, イオン強度 Z/r が 1.4 より大きな修飾カチオンは, Q^3 ユニットのみにより構成される Si_2O_5 結晶構造をとれない。すなわち, $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ イオンは, ケイ酸塩ガラス及び融液中においても Q^3 サイトより Q^2 サイトを選択的に形成するものと考えられる。

Fig. 4 に示した平衡反応 (1) の K の温度依存性から, $\text{Na}_2\text{O}\text{-RO}\text{-SiO}_2$ 融液の冷却過程における構造変化について R の種類によってみられた平衡反応は以下のようにまとめられる。

MgO/ Na_2O 置換の場合, 置換率 x の多少にかかわらず, 高温融液中の Q^n 分布は大きく変化する。少量でも MgO を含んだケイ酸塩ガラス融液の構造は, Mg^{2+} イオンの影響を強く受けた Q^2, Q^4 ユニットの多いものとなる。一方, CaO/ Na_2O 置換では, 高温融液中での Q^n 分布は x に対してほとんど変化しておらず, Ca^{2+} イオンが共存する Na^+ と共通の Q^n サイト間をジャンプしていることが示唆される。しかし, 冷却にともないサイト滞在時間が長くなるにつれて, Ca^{2+} イオンは Q^2 サイトを形成していくため, ガラス固体は Q^2, Q^4 ユニットの多い構造として凍結される。BaO/ Na_2O 置換の場合には, 融液及び冷却して得られるガラス固体中の Q^n 分布の変化はどちらも小さいことから, Ba^{2+} イオンは共存する Na^+ イオンは共通した Q^n サイトに収まるものと考えられる。

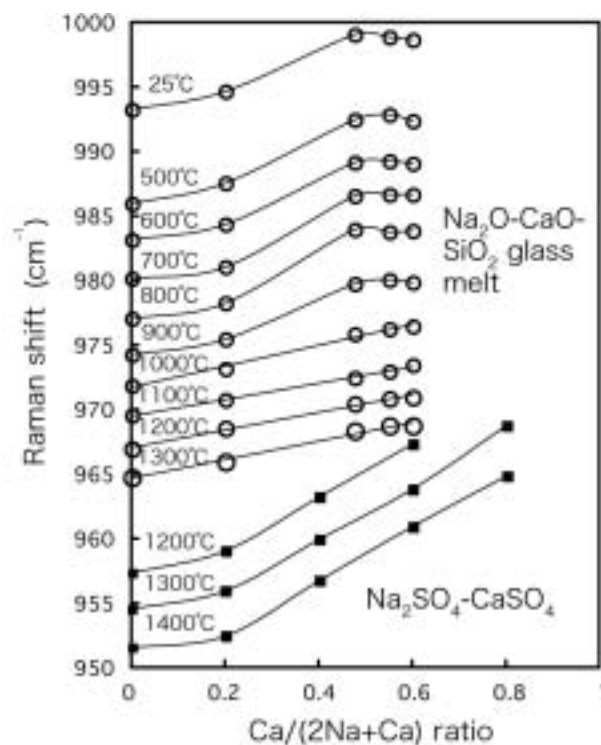


Figure 7 Raman shift of the peak of S-O stretching vibration of SO_4^{2-} ions in the respective melt. Lines were drawn as guides for only.

Table 2 Lists of the field strength parameters of Z/r and Z/r^2 ; Z =formal charge of metal cation; r =ionic radius in coordination (CN) specified.

Metal cation			
	CN	Z/r	Z/r^2
K^+	6	0.7	0.5
Na^+	6	1	1
Li^+	5	1.4	2
Ba^{2+}	8	1.4	1
Sr^{2+}	6	1.7	1.4
Ca^{2+}	6	2	2
Mg^{2+}	6	2.8	3.9

Na_2O と置換するアルカリ土類種の違いによるこうした傾向は、共存するそれぞれのカチオン（アルカリ土類金属イオン）固有の性質により特徴付けられるものと思われる。修飾金属イオンの影響を理解する上で、価数をイオン半径で割り込んだ Z/r あるいは Z/r^2 といったパラメータを用いるのが一般的である。前者はカチオンの静電ポテンシャルを、後者はカチオンの電場強度を表す。Table 2 に示した各種アルカリ、アルカリ土類の Z/r 、 Z/r^2 を比較すると、 RO/Na_2O 置換により Q^n 分布が変化しない Ba^{2+} イオンの Z/r^2 は Na^+ イオンの値と等しく、置換により Q^n 分布を大きく変化させる Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンの Z/r^2 は、 Na^+ イオンの値と比してはるかに大きい。すなわち、アルカリ・アルカリ土類の混合が Q^n 平衡反応に与える効果は、それぞれのカチオンの電場強度 Z/r^2 により特徴付けられることがわかる。すなわち、ケイ酸塩融液に導入する修飾金属イオンは、それぞれのイオンが持つ固有の性質の差により、 Q^n 分布（平衡反応）を移動させ、それらが融液の性質の変化を誘起していることが推察される。これらの構造に関する定量的な値と融液の物性との精密な比較検討により、ケイ酸塩融体物性の本質として働く構造因子が明らかとなり、組成設計への指針となるものと考えられる。

4.2 微量添加物 SO_4^{2-} イオンへの修飾金属酸化物の影響

前節で述べたように、修飾金属イオンの割合は、ケイ酸塩融体の Q^n 平衡反応、 Q^n 分布に影響を与える。 Na/Ca の置換は、 Na イオン、 Ca イオンの性質（電場強度）が異なるために、性質が異なってくる。一方、このケイ酸塩ガラス融液中に添加された微量成分の状態は、 SO_4^{2-} イオンの S-O 伸縮振動のピークシフトに観察されたように、ガラス固化された状態では、硫酸塩融体中の硫酸イオンの S-O 伸縮振動のピークシフトと同じように、組成（ Na/Ca 比）によって影響を受けたのに対し、高温融体中では、その影響がきわめて小さくなることが分かった。この違いは、微量添加されたものが、ガラスの組成を局所状態においてもそのまま同じ割合で影響を受けているのではなく、平均組成とは違う状態（具体的には作用している Na/Ca の割合がガラス組成の Na/Ca 比と異なっている）に存在していることによるものと考えられる。 Na イオンと Ca イオンとを比べると、高温状態では SO_4^{2-} イオンは Na イオンと強く相互作用し、冷却されて温度が低くなると Ca イオンとも相互作用するように変化していくことを意味している。このような微量成分の状態（配位環境）の変化は、 Q^n 分布の温度変化と

も深くつながっているものと思われる。現在、それらの間のつながりについては検討するまでには至っていないが、詳細に比較することで、微量成分の溶解やその化学状態変化、さらにケイ酸塩融体物性を構造の観点から理解することが出来るようになって見込まれ、より多くの実験データを収集することが必要である。

5. まとめ

本研究では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ (R=アルカリ土類金属イオン)系を対象として、 ^{29}Si NMR 測定によりガラス固体中の Q^n 分布を定量し、さらに 1500 までの高温ラマン散乱測定により Q^n 分布の温度依存性を明らかにした。また、微量添加物として硫酸イオン (SO_4^{2-}) を取り上げ、その振動状態を解析した。

1. 融液中の $\text{RO}/\text{Na}_2\text{O}$ 置換を行うと、R の種類 (電場強度) によって Q^n 分布は異なる影響を受けることが分かった。

MgO/ Na_2O の場合、置換率 x の多少にかかわらず、高温融液中の Q^n 分布は大きく変化する、少量でも MgO を含んだケイ酸塩ガラス融液の構造は、 Mg^{2+} イオンの影響を強く受けた Q^2 , Q^4 ユニットの多いものとなる。

CaO/ Na_2O 置換では、高温融液中での Q^n 分布は x に対してほとんど変化しないが、 x の増加にともない冷却過程の Q^n 分布の温度依存性は弱くなる。その結果、冷却して得られるガラス固体の Q^n 分布は x の増加にともない広いものとなる。

BaO/ Na_2O 置換の場合には、高温融液及び冷却して得られるガラス固体中の Q^n 分布の変化はどちらも小さい

2. 微量添加されている SO_4^{2-} イオンの状態変化を S-O 伸縮振動のシフトから見積もったところ、高温では修飾金属イオンの量比とは異なる配位環境にあり、Na イオンと Ca イオンとでは、Na イオンと強く作用し、温度の低下とともに Ca イオンとも相互作用するようになることが分かった。

引用文献

- Jones A. R., Winter R., Greaves G. N. and Smith I. H. (2001) *J. Non-Cryst. Solids*, **293**, 87.
- Lee S. K. and Stebbins J. F. (2003) *J. Phys. Chem. B* **107**, 3141.
- Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K. and Yokokawa T. (1991) *J. Non-Cryst. Solids*, **127**, 53.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Calve S. L., Alonso B., Durand J. O., Bujoli B. Gan Z. and Hoatson G. (2002) *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 70.
- McMillan P. F. (1995) *Structure, dynamics, and properties of silicate melts*, Edited by Stebbins J. F., McMillan P. F. and Dingwell D. B., Mineralogical Society of America, Washington D. C., chapter 8, pp. 247-315.
- Stebbins J. F. (1987) *Nature*, 330, 465.
- Stebbins J. F. (1988) *J. Non-Cryst. Solids*, **106**, 359.