

Regular Article

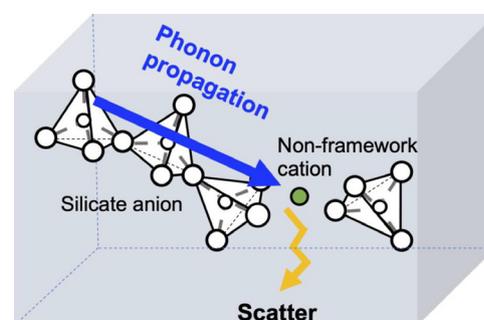
Phonon Mean Free Path of Silicate Glasses: A Useful Parameter to Distinguish between Framework and Nonframework Cations

Sohei SUKENAGA^{1)*} , Bunta OZATO²⁾, Yohei ONODERA³⁾ , Shinji KOHARA³⁾ ,
Masahiro SHIMIZU⁴⁾ , Tsuyoshi NISHI⁵⁾ , Rie ENDO⁶⁾ , Takaaki TOMAI^{1,7)} , Akira YOKO^{8,9)} ,
Sakiko KAWANISHI¹⁰⁾ , Hiroshi FUKAYA¹¹⁾ , Hiromichi OHTA⁵⁾  and Hiroyuki SHIBATA¹⁾ 

- 1) Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
- 2) Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University
- 3) Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science
- 4) Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University
- 5) Domain of Materials Science and Engineering, Faculty of Applied Science and Engineering, Ibaraki University
- 6) College of Engineering, Shibaura Institute of Technology
- 7) Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University
- 8) WPI-Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University
- 9) International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University
- 10) Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University
- 11) Graduate School of Engineering, Tohoku University

Abstract: Assuming that heat is transported by lattice vibrations (phonons) in silicate glasses, their thermal conductivity is correlated with the product of sound velocity, volumetric heat capacity, and phonon mean free path (MFP). The sound velocity and heat capacity have been studied extensively, but the origin of the composition-induced variation in the MFP remains unclear. The present study investigated MFP in $M_{2/n}O$ - SiO_2 (M^{n+} : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , or Pb^{2+}) glasses with a variation of $M_{2/n}O$ content. The MFP of the silica glass decreased with the addition of $M_{2/n}O$. The effect of the type of metallic cation on the MFP was minimal for the selected alkali and alkaline-earth silicate glasses. By contrast, the MFP of lead silicate glasses was higher than those of alkali or alkaline-earth silicate glasses when the metallic cation contents were comparable. Previous studies have demonstrated that alkali and alkaline-earth cations act as nonframework species that break the silicate network structure, whereas lead cations have inconclusive structural roles. Our data indicate that lead cations partly act as framework cations and that phonons tend to be scattered near nonframework cations in silicate glasses. Thus, the phonon MFP is a useful parameter for determining the structural role of metallic cations in silicate glass via phonon propagation.

Keywords: phonon mean free path; silicate glasses and melts; sound velocity; thermal conductivity; framework and non-framework cations.



Received February 14, 2025; Accepted May 7, 2025; Advance online published May 14, 2025; Published July 1, 2025; Originally published in ISIJ Int., Vol.64, 2024, No.15, pp.2245-2252 <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-141>

* Corresponding author. E-mail: sohei.sukenaga.d3@tohoku.ac.jp, Address: Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8577



© 2025 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程： 陽イオンの構造的役割の判別指標

助永 壮平^{1)*}  · 小里 文太²⁾ · 小野寺 陽平³⁾  · 小原 真司³⁾  · 清水 雅弘⁴⁾  ·
 西 剛史⁵⁾  · 遠藤 理恵⁶⁾  · 筈居 高明^{1,7)}  · 横 哲^{8,9)}  · 川西 咲子¹⁰⁾  ·
 深谷 宏¹¹⁾  · 太田 弘道⁵⁾  · 柴田 浩幸¹⁾ 

Phonon Mean Free Path of Silicate Glasses: A Useful Parameter
to Distinguish between Framework and Nonframework Cations

Sohei SUKENAGA, Bunta OZATO, Yohei ONODERA, Shinji KOHARA, Masahiro SHIMIZU, Tsuyoshi NISHI, Rie ENDO, Takaaki TOMAI,
Akira YOKO, Sakiko KAWANISHI, Hiroshi FUKAYA, Hiromichi OHTA and Hiroyuki SHIBATA

1. はじめに

金属や酸化物の熱物性値は、金属精錬^{1,2)}やガラス製造³⁾などの高温工業プロセスにおける伝熱設計に不可欠であり、これらのプロセスの効率や精度に直接影響する。例えば、鋼の連続鍛造プロセスでは、鍛片表面の欠陥形成を抑制するため、鍛片からの抜熱速度を制御することが重要である^{4,5)}。モールドフラックスは、鍛型と鍛片の間で断熱材として機能し、抜熱速度の制御に重要な役割を担っている^{4,6,7)}。一般にモールドフラックスは、ケイ酸塩ガラス、結晶および融液の少なくとも3つの相で構成されている⁸⁻¹⁰⁾。したがって、この多相系断熱材（すなわちモールドフラックス）を介した伝導伝熱および輻射伝熱を支配する様々な熱物性値（例：熱伝導度）を理解することが精密な抜熱速度の制御につながるはずである。酸化物の結晶相の熱物性支配因子については、多数の報告がなされている^{11,12)}。しかしながら、ケイ酸塩融体やガラスにおける熱伝導度の組成依存性発現機構は十分に理解されていない¹³⁾。そのため、モールドフラックスの熱伝導度を最適化するための組成設計指針がないのが現状である。これらの非晶質相中の熱のキャリアが主に格子振動すなわちフォノンであると仮定すると^{14,15)}、熱伝導度 λ [$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$] は、容積比熱 C_V

[$\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$]、音速 v [m s^{-1}] およびフォノンの平均自由行程 l [m] を用いて、式 (1) で表される¹⁶⁾：

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V v l, \dots \dots \dots (1)$$

したがって、これらの3つのパラメータの組成依存性の起源を解明できれば、非晶質の熱伝導度の理解につながると考えられる。ケイ酸塩ガラスや融体の C_V と v については、多数の報告があるが¹⁷⁻²⁰⁾、 l はこれら3つの中で最も組成依存性の理解が進んでいないパラメータである。ケイ酸塩ガラスや融体の l に関して、先行研究で得られた主要な知見は下記の2点にまとめることができる：

- ・一般にフォノンの平均自由行程 l は、0.3–0.7 nm の範囲に含まれる²¹⁻²³⁾。
- ・フォノンの平均自由行程 l は、金属酸化物（例えば Na_2O ）の添加により減少する^{15,24-26)}。

Fig.1にケイ素原子とその第二近接ケイ素原子の範囲の構造 ($\text{Si-Si}_{2\text{nd}}$) を模式的に示した。図に示したように、前者は l がケイ素原子とその第二近接原子（ケイ素または金属原子）までの距離²⁷⁾と同程度のスケールであることを意味している。また、後者は金属陽イオン近傍の非調和的な振動がフォノンを散乱し、ケイ酸塩ガラスや融体におけ

原著論文：ISIJ Int., Vol.64 (2024), No.15, pp.2245-2252 <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-141>

2025年2月14日受付 2025年5月7日受理 2025年5月14日早期公開 2025年7月1日発行 (Received February 14, 2025; Accepted May 7, 2025; Advance online published May 14, 2025; Published July 1, 2025; Originally published in ISIJ Int., Vol.64, 2024, No.15, pp.2245-2252)

- 1) 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
- 2) 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻 (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University)
- 3) 物質・材料研究機構マテリアル基盤研究センター (Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science)
- 4) 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 (Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University)
- 5) 茨城大学応用理工学野物質科学工学領域 (Domain of Materials Science and Engineering, Faculty of Applied Science and Engineering, Ibaraki University)
- 6) 芝浦工業大学工学部 (College of Engineering, Shibaura Institute of Technology)
- 7) 東北大学学際科学フロンティア研究所 (Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)
- 8) 東北大学材料科学高等研究所 (WPI-Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University)
- 9) 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター (International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University)
- 10) 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻 (Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University)
- 11) 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

* Corresponding author. E-mail: sohei.sukenaga.d3@tohoku.ac.jp, Address: Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8577



© 2025 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>).

る l が減少することを示している。しかしながら、 l がケイ酸塩ガラス中の金属陽イオンの濃度や種類に依存するかどうかは明らかにされていない。加えて、金属陽イオン近傍でのフォノン散乱の起源も不明である。著者らの一部は、前報¹⁵⁾でケイ酸塩融体における l の組成依存性が同ガラスのそれと同様の傾向を示すことを明らかにしている。したがって、ケイ酸塩ガラスにおける l の組成依存性を詳細に調査することが、同融体における l の組成依存性の理解につながると考えることができる。

本研究では、ケイ酸塩ガラス・融体における金属陽イオン起因のフォノン散乱挙動に関する基礎的研究として、様々な種類の金属酸化物を含む二元系ケイ酸塩ガラスを対象にフォノンの平均自由行程 l の組成依存性を調査した。なお、ケイ酸塩ガラスに添加した金属酸化物の種類は、モールドフラックスや精錬スラグ、ガラス材料等の構成成分として重要な酸化物を選定した。

2. フォノンの平均自由行程の導出原理

ガラス試料の熱伝導度 λ と熱拡散率 α [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] は、式 (2) により関連付けることができる²⁸⁾：

$$\lambda = \alpha \rho C_p, \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ρ [kg m^{-3}] は密度、 C_p [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] は比熱である。比熱と密度の積が容積比熱 ($C_v = \rho C_p$) であるため、式 (1) と式 (2) からフォノンの平均自由行程 l は、式 (3) で表すことができる：

$$l = \frac{3\alpha}{v}, \dots\dots\dots (3)$$

本研究ではガラス試料の熱拡散率 α と音速 v を実測し、式 (3) より l を決定した。

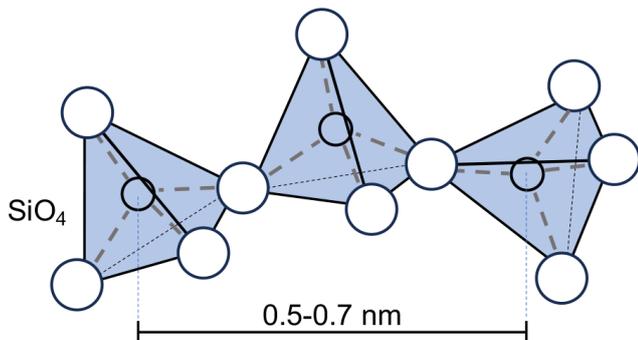


Fig. 1. Schematic illustrations of the linkage of SiO_4 tetrahedra with its length scale. A typical range of $\text{Si-Si}_{\text{2nd}}$ interatomic distance is described according to a reported value²⁷⁾. (Online version in color.)

3. 実験方法

3・1 試料作製

試料の配合組成および分析組成を Table 1 に示す。 $x \text{ mol\%}$ $\text{M}_{2n}\text{O}-(100-x) \text{ mol\%}$ SiO_2 (M : Li, Na, Ca, Sr, or Pb) 系ガラスを試料として選定した。ここで、 n は金属陽イオン M の価数であり、試料名は MS_x と表すこととした。ガラス試料は溶融急冷法により作製した。試薬粉末の SiO_2 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation), Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich Co. LLC), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich Co. LLC), CaCO_3 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) および SrCO_3 (Sigma-Aldrich Co. LLC) をムライト製乳鉢および乳棒を用いて混合し、得られた混合粉末をアルカリまたはアルカリ土類ケイ酸

Table 1. Nominal and analyzed compositions of the samples in mol%. The analyzed compositions are shown in parentheses. $f_{\text{Si-O-M}}$ values were calculated using eq. (7) with the analyzed compositions.

Samples	SiO_2	Li_2O	Na_2O	CaO	SrO	PbO	$f_{\text{Si-O-M}}$
S	100	-	-	-	-	-	0
LiS28	72.0 (71.3)	28.0 (28.7)	-	-	-	-	(0.34)
LiS33	67.0 (66.8)	33.0 (33.2)	-	-	-	-	(0.40)
LiS36	64.0 (64.0)	36.0 (36.0)	-	-	-	-	(0.44)
NaS18	82.0 (81.5)	-	18.0 (18.5)	-	-	-	(0.20)
NaS23	77.0 (77.6)	-	23.0 (22.4)	-	-	-	(0.25)
NaS28	72.0 (72.2)	-	28.0 (27.8)	-	-	-	(0.32)
NaS33	67.0 (67.5)	-	33.0 (32.5)	-	-	-	(0.39)
NaS36	64.0 (64.5)	-	36.0 (35.5)	-	-	-	(0.43)
CaS42	58.0 (59.2)	-	-	42.0 (40.8)	-	-	(0.51)
CaS45	55.0 (55.4)	-	-	45.0 (44.6)	-	-	(0.57)
SrS40	60.0 (63.4)	-	-	-	40.0 (36.6)	-	(0.45)
PbS33	67.0 (66.7)	-	-	-	-	33.0 (33.3)	(0.40)
PbS50	50.0 (48.0)	-	-	-	-	50.0 (52.0)	(0.70)
PbS60	40.0 (43.1)	-	-	-	-	60.0 (56.9)	(0.80)

塩ガラスの原料として用いた。また、鉛ケイ酸塩ガラスを溶製する際には、金属鉛の生成を防ぐため²⁹⁾、試薬粉末の PbO (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation), Pb(NO₃)₂ (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) および SiO₂ (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) を混合し、同混合粉末を原料とした。混合粉末を Pt-5mass%Au 製 (鉛ケイ酸塩系はシリカ製) の坩堝に入れ、1073–1273 K の温度域で焼 (30 分間) した。得られたか焼体をケイ酸塩融体との濡れ性が低い Pt-5mass%Au 坩堝³⁰⁾ を用いて、1273–1873 K の温度で熔融した。その後、融液を黒鉛製の鋳型に流し込んだ。得られた急冷ガラスはガラス転移温度^{31,32)} 近傍の温度域でアニールし、アニール後のガラス試料を物性測定に使用した。純粋なシリカ (SiO₂) を実験室で熔融することは困難であったため、シリカ組成の熱拡散率測定には市販の標準石英ガラス (5809-a, 産業技術総合研究所)³³⁾ を用いた。また、熔融急冷法により作製した試料の化学組成は湿式分析法により評価した。すなわち、試料中のリチウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウムおよび鉛の濃度は誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) で決定し、ケイ素濃度は重量法により分析した。

3・2 熱拡散率および音速の測定

試料の熱拡散率 α は、キセノンフラッシュランプを用いたフラッシュ法により測定した。この方法では、短いエネルギーパルスによって試料の表面を加熱し、その結果生じる試料裏面の温度応答を赤外線検出器で測定する。本研究では、キセノンフラッシュアナライザー LFA 467 HyperFlash (NETZSCH, Japan) を用いて試料の α を求めた。今回、作製したガラス試料は直径 10 mm, 厚さ 1 mm の円柱

状である。試料は透明であるため、キセノンフラッシュランプから発生する光の透過を防ぐ必要がある。また、試料表面がエネルギーパルスを吸収し、高い放射率を示すことが不可欠である³⁴⁾。そのため、試料の上下面を鏡面研磨し、金のスパッタ (~100 nm) を施した後、炭素粉末 (FC-153) をスプレーコーティングした。試料裏面の温度応答は、各試料につき 298 K で 3 回測定を行った。得られた温度応答曲線から試料の熱拡散率を決定するため、Cape-Lehman モデル³⁵⁾ を用いた。同モデルは、試料裏面の温度変化に及ぼす面方向および半径方向の熱損失の影響を考慮しており、今回測定された温度応答曲線の再現性は良好であった。3 回の繰り返し測定におけるばらつきは、大半の試料で約 1% であった (Table 2 参照)。

ガラス試料の音速 v [m s⁻¹] は、下式 (4) で定義される³⁶⁾ :

$$v = \sqrt{\frac{E}{2\rho}}, \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 E はガラス試料のヤング率であり、 ρ [kg m⁻³] は試料の密度を表している。また、 E は式 (5) で表すことができる³⁷⁾ :

$$E = \rho v_T^2 \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{v_L^2 - v_T^2}. \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 v_L および v_T は、それぞれ縦波および横波の伝播速度である。本研究では、厚さ計 38DL PLUS (OLYMPUS corporation, Japan) を用いて、超音波パルスエコー法により試料の v_L および v_T を測定した。音速測定用ガラス試料は直径 10 mm, 高さ 10 mm の円柱状とし、測定前に上面お

Table 2. Measured thermophysical properties of the samples at 298 K.

Samples	$\alpha/10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$n_{\text{Si-O-M}}/\text{nm}^{-3}$	$v_L/\text{m s}^{-1}$	$v_T/\text{m s}^{-1}$	$v/\text{m s}^{-1}$	$E^\#/ \text{GPa}$	l/nm
S	0.824±0.005	2.187	0	–	–	4288*	80	0.58
LiS28	0.574±0.002	2.328	5.22	6160	3710	4090	78	0.42
LiS33	0.555±0.071	2.333	6.21	6283	3658	4079	78	0.41
LiS36	0.531±0.004	2.349	6.90	6372	3701	4130	80	0.39
NaS18	0.563±0.008	2.369	2.91	5404	3228	3569	60	0.47
NaS23	0.515±0.001	2.406	3.58	5386	3157	3513	59	0.44
NaS28	0.481±0.009	2.457	4.53	5352	3070	3439	58	0.42
NaS33	0.439±0.007	2.478	5.33	5410	3050	3433	58	0.38
NaS36	0.419±0.002	2.499	5.86	5381	3007	3393	58	0.37
CaS42	0.500±0.032	2.795	9.07	6298	3481	3938	87	0.38
CaS45	0.485±0.001	2.839	10.2	6325	3494	3954	89	0.37
SrS40	0.386±0.005	3.446	7.59	5366	2965	3355	78	0.35
PbS33	0.393±0.003	4.617	6.07	3720	2204	2444	55	0.48
PbS50	0.270±0.002	6.339	11.1	3109	1732	1956	49	0.41
PbS60	0.256±0.001	6.492	12.0	3030	1682	1901	47	0.40

* Value reported by Manghnani and Singh³¹⁾

E values calculated using eq. (4)

よび底面に鏡面研磨を施した。測定は、約298 Kにおいて5 MHzの周波数で行い、各試料に対して3回の測定を実施した。3回の測定値のばらつきは0.5%未満であり、得られた v_L および v_T の平均値を音速の算出に使用した。式(4)および式(5)より明らかなように、音速 v を決定する際に試料の密度 ρ は不要であるが、 v の組成依存性の起源を理解するためには、 ρ が不可欠である。本研究では室温(～298 K)において、エタノール(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)を浸漬液としたアルキメデス法により試料の ρ を計測した。試料の密度は5回計測し、得られた値の平均値を試料の密度として記録した。繰り返し測定におけるばらつきは1.2%以内であった。

4. 結果

4.1 熱拡散率

Fig.2およびTable 2に、298 Kにおけるガラス試料の熱拡

散率の組成依存性を示す。本研究の手法で測定したシリカガラスの熱拡散率($0.829 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)は、同推奨値($0.837 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)³³⁾に近く、本研究の熱拡散率評価方法は適切であったと考えられる。また、シリカガラスの熱拡散率は Na_2O の添加により減少した。この傾向は、レーザーフラッシュ法を用いて $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスの熱拡散率を測定した先行研究の結果^{14,15,23)}と一致している。同様に、今回選定したすべての種類の金属酸化物の添加により、シリカガラスの熱拡散率は減少することがわかった。

4.2 音速

Fig.3に試料ガラスの音速に及ぼす金属酸化物添加の影響を示す。Manghnani and Singh³¹⁾は、シリカガラスとナトリウムケイ酸塩ガラスの音速を測定している。 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系における彼らの報告値と本研究の測定値をFig.3で比較した。両者のデータの相違は3-5%の範囲と小さく、彼らの報告値と本研究のデータは比較可能であると考えた。本研究において音速測定用のシリカガラス試料の作製は困難

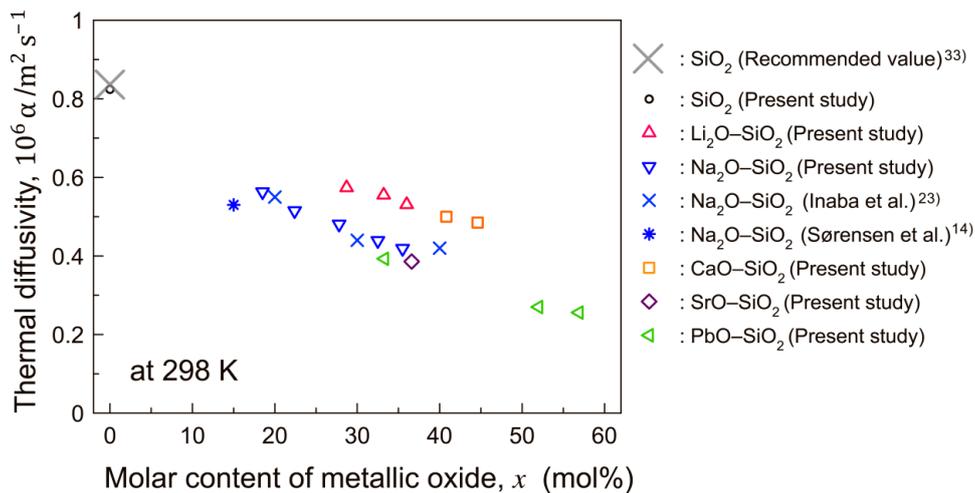


Fig. 2. The change in thermal diffusivity of the silicate glasses by adding metallic oxides. The horizontal axis shows the analyzed content of metallic oxides. (Online version in color.)

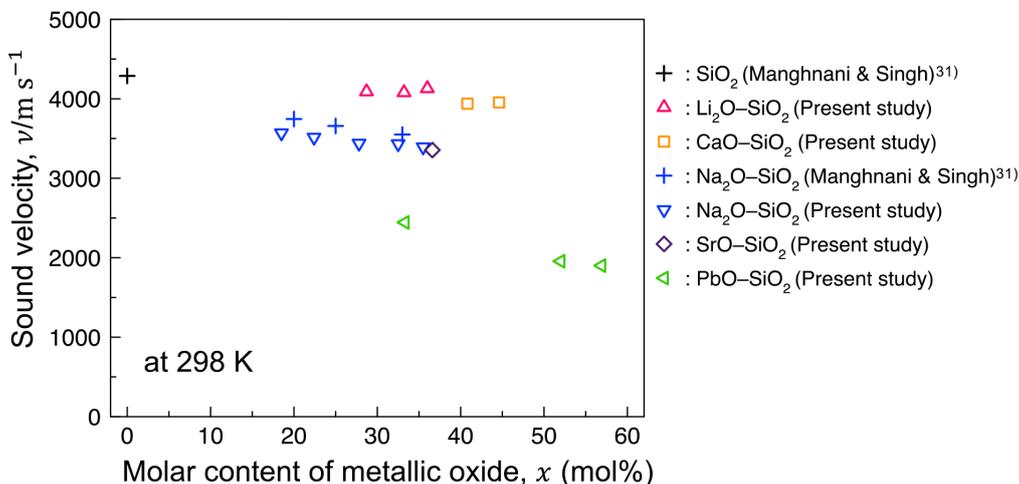


Fig. 3. Relationship between the sound velocity and the analyzed content of metallic oxides in the silicate glasses. (Online version in color.)

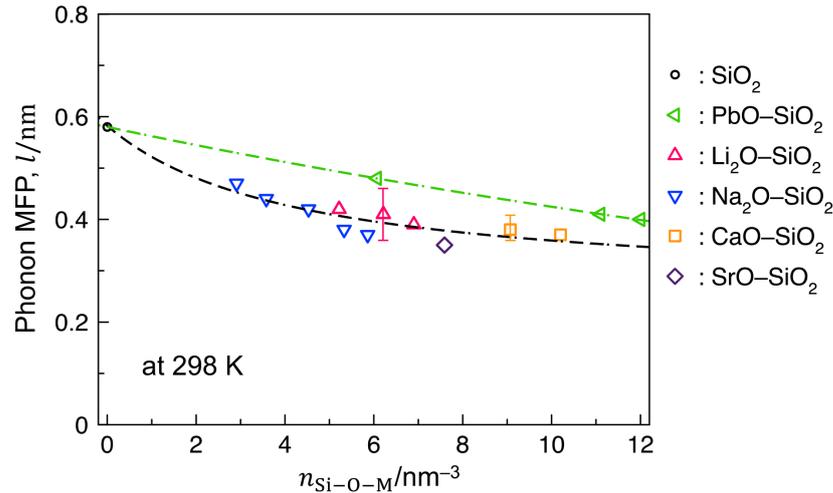


Fig. 4. Evolution of the phonon MFP with $n_{\text{Si-O-M}}$ for the glass samples. The possible error range of the phonon MFP was evaluated based on the scatter in the measured values of the thermal diffusivity and shown as the error bars. For the plots without an error bar, the error range was smaller than the size of the plots. The green and black dashed lines represent the fitting curves by eq. (8) for lead silicate and alkali or alkaline-earth silicate systems, respectively. (Online version in color.)

であったため、シリカガラスの音速は Manghnani and Singh の報告値を図中にプロットした。シリカガラスの音速は、 Li_2O または CaO を添加しても大きく変化しないが、 Na_2O または PbO の添加により音速は低下した。式 (4) に示したように、音速 ($=\sqrt{E/2\rho}$) は試料のヤング率と密度の比と関連付けることができる。したがって、低密度で高ヤング率なガラス (例えば、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$) の音速は高い傾向がある。一方で、Table 2 に示したように PbO-SiO_2 系ガラスは密度が高いため、音速が低いと考えられる。

4・3 フォノンの平均自由行程

気体の運動論では、平均自由行程は粒子が他の粒子と衝突するまでに移動する平均距離として定義され、一般に単位体積あたりの粒子の数密度の逆数 ($1/n_p$) と相関を持つ³⁸⁾。この運動論をフォノンの伝播に適用すると、フォノンの平均自由行程は散乱を伴わないフォノンの伝播距離として考えることができる。フォノンが金属陽イオンの近傍で散乱されると仮定すると、フォノンの平均自由行程はケイ素と金属陽イオンに結合した酸素原子の数密度 ($n_{\text{Si-O-M}}$) の関数として変化するはずである。ここで、 $n_{\text{Si-O-M}}$ [nm^{-3}] は、下式 (6) より導出できる：

$$n_{\text{Si-O-M}} = n_{\text{total}} \cdot X_{\text{O}} \cdot f_{\text{Si-O-M}}, \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 n_{total} 、 X_{O} および $f_{\text{Si-O-M}}$ はそれぞれガラスの原子数密度、酸素の原子分率、ケイ素および金属陽イオンと結合した酸素原子の割合を表している。本研究では、密度測定値 (ρ) とアボガドロ数 ($=6.02 \times 10^{23}$) から n_{total} ($=N_A \rho/Y$)³⁹⁾ を算出した。Y は試料の平均分子量である。 $f_{\text{Si-O-M}}$ は式 (7)^{40,41)} を用いて見積もった：

$$f_{\text{Si-O-M}} = \frac{2X_{\text{O}} - 4X_{\text{Si}}}{X_{\text{O}}}, \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 X_{Si} はケイ素の原子分率である。これまでの研究から、式 (7) を用いて得られた $f_{\text{Si-O-M}}$ の値は、ケイ酸塩ガラスを対象に分光学的手法で得られた実験値とよく一致することが実証されている⁴²⁻⁴⁴⁾。フォノンの平均自由行程 l は式 (3) により算出した (Table 2 参照)。 l と $n_{\text{Si-O-M}}$ の相関関係を Fig.4 に示す。純粋なシリカガラスにおける l の値はおおよそ 0.6 nm であり、Fig.1 に示したように、この距離はケイ素原子とその第二近接ケイ素原子までの距離 (Si-O-Si-O-Si) に近い²⁷⁾。また、 l は金属酸化物の添加 (すなわち $n_{\text{Si-O-M}}$ の上昇) により減少することが明らかになった。この結果はフォノンが金属陽イオン近傍で散乱されることを示している。 $n_{\text{Si-O-M}}$ が同程度のとき、フォノンの平均自由行程 l はアルカリ土類金属またはアルカリ金属イオンの種類によらずおおよそ一定であった (Fig.4 参照)。そこで、アルカリケイ酸塩およびアルカリ土類ケイ酸塩系における l の $n_{\text{Si-O-M}}$ に対する変化を式 (8) で表される単一の非線形曲線で近似した：

$$l = a + \frac{1}{b(n_{\text{Si-O-M}} + c)}, \dots\dots\dots (8)$$

式 (8) 中のフィッティングパラメータ a および c の物理的意味は不明である。一方で、パラメータ b ($=0.73$) は $n_{\text{Si-O-M}}$ の上昇に伴う l の変化の大きさを示しており、金属陽イオン近傍でのフォノンの散乱確率と相関があると考えられる。また、鉛ケイ酸塩ガラスのフォノン平均自由行程は、 $n_{\text{Si-O-M}}$ が同程度のアルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩ガラスの値よりも高いことが見出された。鉛ケイ酸塩系ガラスにおける l の $n_{\text{Si-O-M}}$ に対する変化も式 (8) により再現することができ、 b の値は 0.02 と決定された。この結果は、フォノンの散乱確率がアルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩系よりも鉛ケイ酸塩系の方が低いことを示している。以

下では、金属陽イオンと酸素イオンの結合性の観点から、ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程の組成依存性の起源について考察する。

5. 考察

ケイ酸塩ガラス中の金属陽イオンは、複数の酸素原子が配位した多面体 (MO_N) を形成している。これらの多面体は SiO_4 と様々な強度や様式 (例えば、頂点共有や稜共有) で連結する。このとき、ケイ酸塩ガラス中での $Si-O-M$ 結合近傍の格子振動の非調和性はその結合強度や連結様式に応じて変化するはずである。結合強度を評価するため、Pauling⁴⁵⁾ は静電原子価則を提案している。この法則に従うと、陽イオンと酸素の結合強度は陽イオンの価数と酸素配位数の比 (Z/N) が大きいほど高いことになる^{46,47)}。連結様式は、結合強度とは異なる結合の特徴であるが、金属陽イオンの Z/N の値から完全に独立したものではない。一般にケイ酸塩ガラス中には、Fig.5に模式的に示したような「頂点共有」と「稜共有」の二種類の連結様式が存在する。金属陽イオン (M^{n+}) の Z/N が高いとき、 $Si-M$ の原子間に働く斥力を弱めるため、原子間距離を長く保つ必要がある。そのため、高 Z/N の金属陽イオンが形成する MO_N 多面体は SiO_4 と頂点共有により連結しやすい⁴⁵⁾。一方で、 Z/N 比が低い金属陽イオンは、 $Si-M$ 原子間距離が短い原子配置が許容され、 SiO_4 と MO_N 多面体間に稜共有型の連結が起こることがある。 Si^{4+} , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} および Pb^{2+} の酸素配位数 (N) の報告値⁴⁸⁻⁵¹⁾ から Z/N 比を計算し、Table 3に示した。 Si^{4+} の Z/N 比は1と高い値であった。アルカリおよびアルカリ土類イオンの Z/N 比は小さく、0.17-0.33の範囲であることがわかった。 Z/N の計算結果は、アルカリおよびアルカリ土類イオンと酸素イオンの間の結合強度は、陽イオンの種類によって異なっていることを示している。しかしながら、 n_{Si-O-M} が同程度のとき、アルカリおよびアルカリ土類ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程は陽イオンの種類に大きく依存しない。この結果から、今回対象としたガラスの組成範囲においては、アルカリおよびアルカリ土類イオンと酸素イオンの間の結合強度がフォノンの平均自由行程に及ぼす影響は小さいと考えられる。

多面体の連結様式がフォノンの平均自由行程に及ぼす影響について検討する。酸化物結晶材料において、陽イオンが形成する多面体が稜共有で連結した場合、2つのイオン間に働く斥力が格子の熱振動モードに影響を与えることが知られている⁵²⁾。酸化物ガラスでは頂点共有が主な多面体の連結様式であるが⁵³⁾、多面体間の稜共有型連結が存在すれば、フォノンの平均自由行程に影響するはずである。 Z/N 比の計算結果から、 Pb^{2+} の形成する多面体 (e.g., PbO_4) は、アルカリまたはアルカリ土類陽イオンよりも稜共有型連結の割合が低いと推測できる。著者らの一部は、

22.7Na₂O-77.3SiO₂ (mol%)⁵⁴⁾, 33PbO-67SiO₂ (mol%)⁵⁵⁾ および 50PbO-50SiO₂ (mol%)⁵⁵⁾ ガラスの原子配置を X線・中性子散乱実験と逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) モデリングによる計算機シミュレーションを組み合わせることにより明らかにしている。本研究において、RMC モデリングにより得られた原子配置を再解析し、稜共有により連結した SiO_4-MO_N の割合を Pb-Si および Na-Si の部分二体分布関数から求めた。その結果、22.7Na₂O-77.3SiO₂ (mol%) ガラスにおいて稜共有により連結された SiO_4-NaO_N の割合は9%であることがわかった。一方で、33PbO-67SiO₂ (mol%) および 50PbO-50SiO₂ (mol%) ガラスにおいて、 SiO_4-PbO_N における稜共有の割合は、それぞれ4%および

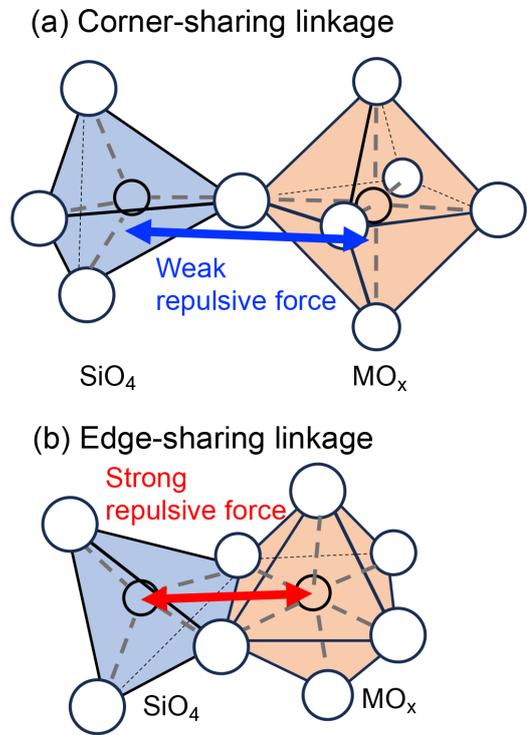


Fig. 5. Schematic illustrations of (a) corner-sharing and (b) edge-sharing SiO_4-MO_N linkages. (Online version in color.)

Table 3. Formal cationic valence (Z) and reported coordination number (N)⁴⁸⁻⁵¹⁾ for the chosen cationic species. The fraction of the edge-sharing linkage was categorized into three categories depending on our assumption based on the results of structural characterization: Non, Low, and High.

	Si^{4+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Na^+
Z	4	2	2	2	1	1
N	4	3.5*	6	7.5*	4	6
Z/N	1	0.57	0.33	0.26	0.25	0.17
Fraction of edge-sharing	Non	Low	High	High	High	High

*Intermediate values in the range of the reported coordination numbers^{49,51)}

2%であった。本研究で対象としたすべてのガラス系について、 $\text{SiO}_4\text{-MO}_N$ における稜共有の割合は調査できなかったが、Toyodaら⁵⁶⁾はリチウムケイ酸塩を主成分とした多成分系ガラス中において、稜共有により連結された $\text{SiO}_4\text{-LiO}_N$ の割合がおおよそ1割であることを報告しており、この値は本研究で再解析対象としたナトリウムケイ酸塩系ガラスの値と比較的近い。リチウム、カルシウムおよびストロンチウムケイ酸塩ガラス中の稜共有型連結の割合が同程度であると仮定すると、 Pb^{2+} が形成する多面体はアルカリやアルカリ土類陽イオンが形成する多面体よりも稜共有の割合が小さいと考えられ、この傾向は金属陽イオンの Z/N 比から推測される傾向と矛盾しない。稜共有により連結された $\text{SiO}_4\text{-MO}_N$ においては、ケイ素と金属陽イオン間に斥力が生じる。仮説の域を出ないものの、本研究で得られたフォノンの平均自由行程のデータから、同斥力が非調和的な振動モードの起源となり、ガラス構造中のフォノンの散乱に寄与していると考えられることができる。

ケイ酸塩ガラスや融体中の金属陽イオンはframework cationとnon-framework cationに分類される。Zachariasen⁵³⁾が提唱したように、前者は Z/N 比が高く、同イオンの形成する多面体(MO_N)が頂点共有により SiO_4 と連結されることによりケイ酸塩の網目構造を構成する。一方で、後者は一般的に Z/N 比が低く、網目構造を切断しやすい。金属陽イオンの構造的役割については、構造解析^{57,58)}や物性測定^{59,60)}により、多数の調査が行われてきた。ケイ素イオンはframework cationとして挙動し、アルカリやアルカリ土類陽イオンはnonframework cation^{61,62)}として挙動することはよく知られている。一方で、ケイ酸塩ガラス中での鉛イオンの構造的役割については結論が得られていない。Koharaら⁵⁵⁾は、鉛ケイ酸塩ガラスの自由体積(空隙の体積率)が一般的な二元系ケイ酸塩ガラス(例:アルカリケイ酸塩ガラス)に比較して極端に大きいことから、 Pb^{2+} の一部がframework cation(network former)として挙動するとの見解を示している。Kacemら⁶³⁾は、二元系ケイ酸塩ガラスにおけるガラス転移温度(T_g)に着目し、金属陽イオンの分類を試みた。彼らは、酸化鉛添加によるケイ酸塩ガラスの T_g 低下が酸化カルシウムの添加による低下よりも顕著であることから、鉛イオンがnonframework cation(network modifier)として挙動すると述べている。本研究では、 $n_{\text{Si-O-M}}$ が同程度のとき、鉛ケイ酸塩ガラスのフォノンの平均自由行程がアルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩ガラスの値よりも大きいことが見出された。この結果は、 T_g の組成依存性と矛盾しており、 Si-O-Pb 結合の方が Si-O-R (R :アルカリまたはアルカリ土類原子)よりもフォノンを伝播しやすいことを示している。すなわち、フォノンの伝播の観点から見ると鉛イオンの一部が網目構造を構成するframework cationとして挙動すると考えることができる。フォノンの平均自由行程から推測される鉛イオンの構造

的役割は、自由体積の解析結果から導かれた見解と一致しているが、ガラス転移温度 T_g の組成依存性の解釈とは異なる。ガラス転移温度 T_g が構造緩和のため粘性流動が開始する温度であると仮定すると、 T_g は金属陽イオン近傍の酸素イオンの移動度の影響を受けるはずである^{64,65)}。ケイ素と鉛に結合した酸素イオン(Si-O-Pb)が二つのケイ素に結合した酸素イオン(Si-O-Si)よりも高い移動度を示すとき、ガラス転移温度近傍での粘性流動の観点からは Si-O-Pb 結合がケイ酸塩網目構造の切れ目として挙動すると解釈できる。一方で、フォノンの平均自由行程は多面体の連結性に支配されていると考えられ、頂点共有で連結された Si-O-Pb 結合はフォノンの伝播の観点からは網目構造の一部であると考えられることができる。ガラス転移温度とフォノンの平均自由行程から解釈される鉛イオンの構造的役割は一致しないが、これは分類の基準として用いる物性値の支配因子が異なるためと考えられる。Zachariasen⁵³⁾は、酸化物成分のガラス形成能についての経験則を提案している。彼の経験則によると、ガラス形成酸化物においては金属陽イオンが構成する多面体が稜共有や面共有ではなく、頂点共有により連結されることが条件とされている。興味深いことに、今回選定したガラス組成範囲においては、フォノンの平均自由行程による金属陽イオンの構造的役割の分類は、多面体の連結様式に関するZachariasen則⁵³⁾に適合していた。フォノンの平均自由行程の組成依存性の起源について完全に理解するには、本研究で対象としなかった様々な種類のframework cationおよびnonframework cationを含むガラスにおけるフォノンの平均自由行程評価と詳細な構造解析が望まれる。

6. 結論

本研究では、298 Kにおける二元系ケイ酸塩ガラスを対象とし、フォノンの平均自由行程に及ぼす M_{2n}O (Mn^+ : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , or Pb^{2+})添加の影響を調査した。ガラスの同平均自由行程は、 $\text{SiO}_4\text{-MO}_N$ の連結が増えることにより減少した。ケイ素と金属陽イオンと結合した酸素原子の数密度($n_{\text{Si-O-M}}$)が一定のとき、アルカリおよびアルカリ土類ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程は同程度の値を示した。この結果は、同平均自由行程がアルカリやアルカリ土類イオンの種類に強く依存しないことを示している。しかしながら、 $n_{\text{Si-O-M}}$ が一定のとき、鉛ケイ酸塩ガラスにおけるフォノンの平均自由行程は、アルカリまたはアルカリ土類ケイ酸塩ガラスの値よりも大きいことが見出された。この傾向は、フォノンの散乱起源と考えられる稜共有の割合の違いにより説明することができた。本研究で得られたフォノンの平均自由行程に関するデータは、鉛イオンの一部がフォノンの伝播の観点からはframework cationとして挙動していることを示している。

利益相反に関する宣言

本研究の遂行に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

謝辞

本研究は、日本鉄鋼協会 研究会I「溶融酸化物の熱伝導度計測高精度化 (2022-2024)」の活動成果の一部である。本研究について有益なご助言をいただいた研究会委員に感謝の意を表す。また、本研究はJSPS 科研費 (JP24K01153, JP21H01854)、「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス (MEXT)」および公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会の助成を受けたものである。組成分析および試料表面の研磨は、それぞれ鈴木茂氏 (日本製鋼所) および中村義浩氏 (東北大学) にご協力いただいた。また、本原稿について貴重なご意見をいただいた査読者および編集担当幹事の先生方に謝意を表す。

文 献

- 1) J.Yang, Z.Wang and I.Sohn: *Acta Mater.*, **234**(2022), 118014. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118014>
- 2) Y.Dong, Z.Jiang, Y.Cao, D.Hou, L.Liang and J.Duan: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 904. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.904>
- 3) L.Pilon, F.Janos and R.Kitamura: *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**(2014), 442. <https://doi.org/10.1111/jace.12768>
- 4) T.Kanazawa, S.Hiraki, M.Kawamoto, K.Nakai, K.Hanazaki and T.Murakami: *Tetsu-to-Hagane*, **83**(1997), 701 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.83.11_701
- 5) M.Hanao and M.Kawamoto: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1210. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.1210>
- 6) S.Takahashi, R.Endo, T.Watanabe, M.Hayashi and M.Susa: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 905. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-661>
- 7) Y.Kang, J.Lee and K.Morita: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 2008. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2008>
- 8) K.C.Mills and C.-Å.Däcker: *The Casting Powders Book*, Springer, Cham, (2017), 177. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53616-3_6
- 9) L.Liu, X.Han, D.Zhang, M.Li and Y.Wang: *ISIJ Int.*, **63**(2023), 1697. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-548>
- 10) D.Chebykin, I.Saenko, H.-P.Heller, R.Endo and O.Volkova: *J. Non-Cryst. Solids*, **622**(2023), 122644. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2023.122644>
- 11) M.Susa, N.Tsuchida, R.Endo and Y.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **95**(2009), 289 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.289>
- 12) Z.Zhang, D.-B.Zhang, K.Onga, A.Hasegawa, K.Ohta, K.Hirose and R.M.Wentzcovitch: *Phys. Rev. B*, **104**(2021), 184101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.184101>
- 13) A.K.Varshneya and J.C.Mauro: *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, (2019), 283. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816225-5.00012-2>
- 14) S.S.Sørensen, E.J.Pedersen, F.K.Paulsen, I.H.Adamsen, J.L.Laursen, S.Christensen, H.Johra, L.R.Jensen and M.M.Smedskjaer: *Appl. Phys. Lett.*, **117**(2020), 031901. <https://doi.org/10.1063/5.0013400>
- 15) S.Sukenaga, T.Endo, T.Nishi, H.Yamada, K.Ohara, T.Wakihara, K.Inoue, S.Kawanishi, H.Ohta and H.Shibata: *Front. Mater.*, **8**(2021), 753746. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.753746>
- 16) R.Peierls: *Ann. Phys. (Berlin)*, **395**(1929), 1055 (in German). <https://doi.org/10.1002/andp.19293950803>
- 17) J.F.Stebbins, I.S.E.Carmichael and L.K.Moret: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**(1984), 131. <https://doi.org/10.1007/BF00381840>
- 18) P.Richet: *Chem. Geol.*, **62**(1987), 111. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90062-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90062-3)
- 19) T.Sugawara, Y.Hamano, S.Yoshida and J.Matsuoka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**(2013), 972. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.972>
- 20) Y.Shi, A.Tandia, B.Deng, S.R.Elliott and M.Bauchy: *Acta Mater.*, **195**(2020), 252. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.047>
- 21) C.Kittel: *Phys. Rev.*, **75**(1949), 972. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.972>
- 22) Y.Hiroshima, Y.Hamamoto, S.Yoshida and J.Matsuoka: *J. Non-Cryst. Solids*, **354**(2008), 341. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2007.08.082>
- 23) S.Inaba, S.Oda and K.Morinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65**(2001), 680 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.8_680
- 24) F.Li, M.Susa and K.Nagata: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55**(1991), 194 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.55.2_194
- 25) K.Nagata, K.Ohira, H.Yamada and K.S.Goto: *Metall. Trans. B*, **18**(1987), 549. <https://doi.org/10.1007/BF02654267>
- 26) Y.Kim and K.Morita: *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**(2015), 1588. <https://doi.org/10.1111/jace.13490>
- 27) Y.Waseda and J.M.Toguri: *Metall. Trans. B*, **9**(1978), 595. <https://doi.org/10.1007/BF03257207>
- 28) A.M.Hofmeister: *Measurements, Mechanisms and Models of Heat Transport*, Elsevier, Amsterdam, (2019), 75.
- 29) H.Ohno, T.Nagasaki, N.Igawa and H.Kawamura: *J. Nucl. Mater.*, **179-181**(1991), 473. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90127-S](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90127-S)
- 30) S.Sukenaga, H.Unozawa, Y.Chiba, M.Tashiro, S.Kawanishi and H.Shibata: *J. Am. Ceram. Soc.*, **106**(2023), 293. <https://doi.org/10.1111/jace.18760>
- 31) O.V.Mazurin, M.V.Streltsina and T.P.Shvaiko-Shvaikovskaya: *Handbook of Glass Data, Physical Sciences Data, Vol.15*, Elsevier, Amsterdam, (1983), 186. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42215-6.50007-8>
- 32) O.V.Mazurin, M.V.Streltsina and T.P.Shvaiko-Shvaikovskaya: *Handbook of Glass Data, Physical Sciences Data, Vol. 15*, Elsevier, Amsterdam, (1983), 463. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42215-6.50008-X>
- 33) M.Li, M.Akoshima and N.Yamada: *Int. J. Therm. Sci.*, **165**(2021), 106955. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.106955>
- 34) H.Shibata, H.Ohta, A.Suzuki and Y.Waseda: *Mater. Trans. JIM*, **41**(2000), 1616. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1616>
- 35) J.A.Cape and G.W.Lehman: *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 1909. <https://doi.org/10.1063/1.1729711>
- 36) T.Rouxel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(2007), 3019. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01945.x>
- 37) J.-P.Guin and Y.Gueguen: *Mechanical Properties of Glass*, Springer Handbook of Glass, ed. by J.D.Musgraves, J.Hu and L.Calvez, Springer, Cham, (2019), 227. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_7
- 38) S.Chapman and T.G.Cowling: *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1990), 88. ISBN978-0521408448
- 39) S.Sukenaga and H.Shibata: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, Vol.1*, Elsevier, Amsterdam, (2021), 689. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00024-2>
- 40) B.Mysen and P.Richet: *Silicate Glasses and Melts*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, (2019), 109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63708-6.00004-1>
- 41) S.Sukenaga, T.Higo, H.Shibata, N.Saito and K.Nakashima: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1299. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1299>
- 42) J.F.Stebbins, E.V.Dubinsky, K.Kanehashi and K.E.Kelsey: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(2008), 910. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.018>

- 43) S.Sukenaga, P.Florian, K.Kanehashi, H.Shibata, N.Saito, K.Nakashima and D.Massiot: *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**(2017), 2274. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00465>
- 44) S.K.Lee and E.J.Kim: *J. Phys. Chem. C*, **119**(2015), 748. <https://doi.org/10.1021/jp509780f>
- 45) L.Pauling: *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(1929), 1010. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
- 46) I.D.Brown: *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, (2016), 27. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198742951.001.0001>
- 47) S.Sukenaga, K.Kanehashi, H.Yamada, K.Ohara, T.Wakihara and H.Shibata: *ISIJ Int.*, **63**(2023), 1263. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-398>
- 48) Y.Waseda and H.Suito: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **17**(1977), 82. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.17.82>
- 49) O.L.G.Alderman, A.C.Hannon, D.Holland, R.Dupree, G.Lehr, A.Vitale and S.Feller: *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**(2022), 938. <https://doi.org/10.1111/jace.18125>
- 50) Y.Waseda and J.M.Toguri: *Metall. Trans. B*, **8**(1977), 563. <https://doi.org/10.1007/BF02669331>
- 51) T.Charpentier, K.Okhotnikov, A.N.Novikov, L.Hennet, H.E.Fischer, D.R.Neuville and P.Florian: *J. Phys. Chem. B*, **122**(2018), 9567. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05721>
- 52) A.Nakatsuka, K.Sugiyama, A.Yoneda, K.Fujiwara and A.Yoshiasa: *Acta Crystallogr. E*, **71**(2015), 1109. <https://doi.org/doi:10.1107/S2056989015015649>
- 53) W.H.Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932), 3841. <https://doi.org/10.1021/Ja01349a006>
- 54) Y.Onodera, Y.Takimoto, H.Hijiya, T.Taniguchi, S.Urata, S.Inaba, S.Fujita, I.Obayashi, Y.Hiraoka and S.Kohara: *NPG Asia Mater.*, **11**(2019), 75. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0180-4>
- 55) S.Kohara, H.Ohno, M.Takata, T.Usuki, H.Morita, K.Suzuya, J.Akola and L.Pusztai: *Phys. Rev. B*, **82**(2010), 134209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134209>
- 56) R.Toyoda, K.Usui, T.Hirota, K.Kimura, Y.Onodera, M.R.Cicconi, R.Belli, M.Brehl, J.Lubauer, U.Lohbauer, H.Tajiri, K.Ikeda, T.Hayakawa, D. de Ligny, S.Kohara and K.Hayashi: *J. Non-Cryst. Solids*, **616**(2023), 122472. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122472>
- 57) F.Fayon, C.Landron, K.Sakurai, C.Bessada and D.Massiot: *J. Non-Cryst. Solids*, **243**(1999), 39. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00809-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00809-6)
- 58) B.Mysen: *ISIJ Int.*, **61**(2021), 2866. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-100>
- 59) J.O.Bockris and G.W.Mellors: *J. Phys. Chem.*, **60**(1956), 1321. <https://doi.org/10.1021/j150543a040>
- 60) H.W.Nesbitt and M.E.Fleet: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(1981), 235. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90168-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90168-X)
- 61) C.Le Losq, M.R.Cicconi, G.N.Greaves and D.R.Neuville: *Silicate Glasses*, Springer Handbok of Glass, ed. by J.D.Musgraves, J.Hu and L.Calvez, Springer, Cham, (2019), 441. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_13
- 62) G.S.Henderson: *Can. Mineral.*, **43**(2005), 1921. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.6.1921>
- 63) I.B.Kacem, L.Gautron, D.Coillot and D.R.Neuville: *Chem. Geol.*, **461**(2017), 104. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.030>
- 64) D.B.Dingwell and S.L.Webb: *Phys. Chem. Miner.*, **16**(1989), 508. <https://doi.org/10.1007/BF00197020>
- 65) S.Sukenaga, Y.Gueguen, F.Cerarie, T.Rouxel, M.Tashiro, S.Yoshida, N.Saito, K.Nakashima and H.Shibata: *J. Am. Ceram. Soc.*, **107**(2024), 3822. <https://doi.org/10.1111/jace.19722>