

リング状ケイ酸クラスターとアモルファスシリカの構造 —半経験的分子軌道法の適用可能性について—[†]

長崎晋也^{††} 中田弘太郎^{††} 津島悟^{††} 田中知^{††} 鈴木篤之^{††}

リング状ケイ酸クラスターの構造, 具体的には Si-O-Si 結合の結合距離と結合角度, 生成自由エネルギー, 赤外吸収スペクトルの Si 数依存性について, 半経験的分子軌道法計算コード MOPAC を用いて評価した. また, アモルファスシリカの赤外吸収スペクトルを温度を変えて実測し, MOPAC により評価した吸収スペクトルと比較した結果, MOPAC がアモルファスシリカの構造推定に有効な手法となる可能性があることが示唆された.

Keywords: MOPAC, リング状ケイ酸クラスター, アモルファスシリカ, 赤外吸収スペクトル

By using the semi-empirical molecular orbital calculation code MOPAC, the structure of ringed silicate cluster such as the bond distance and bond angle of Si-O-Si, the formation free energy and infrared spectra were evaluated as a function of the number of Si. Infrared spectra of amorphous silica were experimentally observed at different temperatures, and compared with the evaluated ones by MOPAC. It was suggested that MOPAC is a useful tool for structure estimation of amorphous silica.

Keywords: MOPAC, ringed silicate cluster, amorphous silica, infrared spectra

1 序

放射性廃棄物の地層処分の安全評価を行う上で, シリカは下記の例に示すように重要な鉱物として注目されている.

- ・シリカ微粒子は無機系地下水コロイドの代表的なものであり[1], シリカ微粒子と放射性核種との相互作用ならびにシリカ微粒子の地層中における移行特性評価は安全評価上重要となる.
- ・シリカは地層を構成する鉱物の中でも主要なものであり, 地下水に溶存し移行する放射性核種を地層中のシリカがどの程度吸着し遅延させるかは重要な因子となる.
- ・近年その処分方法について議論され始めた TRU 廃棄物はセメントで固化され, また処分システムにおいてはバリア材としてセメント系材料の使用が検討されている. セメント系材料では, CaO とシリカを構造内に有する C-S-H がその主要な骨格成分となるため, シリカの溶解挙動やシリカに対する放射性核種の吸着挙動の解明が重要となる[2].
- ・高レベル放射性廃棄物処分システムにおける緩衝材の有力候補材であるスメクタイトは, 基本的にはシリカとアルミナから構成される層状構造を有しており, シリカの特性を理解することはスメクタイトからの微粒子放出挙動やスメクタイト表面における吸着あるいは表面電位特性などの理解につながる可能性がある.

これらのことから, これまでシリカ表面を対象とした核種の吸着や溶解, セメント特性, スメクタイトへの吸

着などが数多く実験的に研究され, また吸着に対しては表面錯体モデルが, 溶解については熱力学に基づいたいくつかのモデルが提唱され実験結果との比較検討が行われている[2-10]. しかし, 考えうる全ての対象や系に対して実験を行い, そこから例えば表面錯体形成安定化定数や溶解度積を導出することは不可能ではないが現実的ではない. また放射性廃棄物処分の安全評価が 1000 年を超える時間スケールを対象とすることにも, 実験室実験の限界を見ることができ. これに対して, 吸着や溶解などの特性のある部分は実験で明らかにし, ある部分は理論で補完する. またある場合には実験と理論の両面から特性を解明し, ある場合には理論によって公表されている数多くの熱力学的データの統合整理を行い最も妥当な値を選択するなど, 実験と理論の適切な組み合わせを通して特性を理解することが現実的であろう. そしてこの理論として, 原理的には実験に依存しない第一原理的手法としての分子軌道法が注目される.

本研究では, アモルファスシリカを取り上げ, アモルファスシリカの特性に関する実験結果を補完するもの, あるいは実験できない条件でのアモルファスシリカの特性を理解するための手段となる可能性の高い理論的手法としての分子軌道法の有効性を確認することを目的とした. とくにここでは, 赤外分光から得られるアモルファスシリカの構造情報に関して, 実験結果と分子軌道法による比較を行うこととした. ただし, 分子軌道法では取り扱うことのできる原子数に限界があるため, 計算体系はリング状のケイ酸クラスターとし, 実験はアモルファスシリカとした.

アモルファスシリカは, 放射性廃棄物処分システムが対象とする地下水とシリカとの固液界面において水と接触することで形成され(すなわち, 結晶性構造を有していたシリカ表面が水との化学反応によりアモルファス構造へと変化する), 放射性核種の吸着やシリカの溶解がこのアモルファス相において起こることから結晶相のシ

[†] Structure of Ringed Silicate Cluster and Amorphous Silica -Applicability of Semi-Empirical Molecular Orbital Calculation-, by Shinya Nagasaki (nagasaki@q.t.u-tokyo.ac.jp), Kotaro Nakata, Satoru Tsushima, Satoru Tanaka and Atsuyuki Suzuki

^{††} 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

リカよりも安全評価研究上重要な相と位置付けられること、ならびに実験室において容易に生成させられることから本研究の対象とした。

分子軌道法によるケイ酸の構造評価や赤外スペクトル、ラマンスペクトルの予測は非経験的分子軌道法[11-13]や半経験的分子軌道法[14-16]を用いて既に行われており、それまで実測されたスペクトルとの比較もされている。しかし、非経験的分子軌道法を用いた研究では、それが取り扱うことのできる原子数の制限(計算機の性能に依存する)により、対象としたケイ酸分子中に含まれる Si 原子数が 3 個にすぎない。また、半経験的分子軌道法による研究[14]では、Hartree-Fock-Roothaan 式中に登場する重なり積分の近似、つまり NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) 近似において van der Waals 距離にある原子間の反発エネルギーを過大評価するとされる MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) を用いていることから実験結果との良い一致がみられていない。同様に、アモルファスシリカフィルム中の Ar 不純物が反射率に及ぼす影響の研究[15]でも MNDO 法が適用されている。本研究では、より精度の高い近似法である PM3 法を採用した MOPAC を用いることで、上述した既往の研究では取り扱われてこなかった Si 数の多いクラスターでの計算を可能とした。一方、PM3 を用いた研究[16]は、Si 原子 1 個に 1 水分子が吸着する系を取り扱ったもので本研究体系とは異なる。

MOPAC によって評価できる物理的、化学的諸量の中で、実験によって容易に比較できるものとして、本研究では赤外スペクトルを取り上げ、その比較を通して MOPAC の有効性を検討した。

シリカの赤外スペクトルはこれまで多くの測定例が報告されており[17,18 ならびにそれらの引用文献]、本研究ではそれをそのまま流用することもできたが、本研究では赤外スペクトルの実測も合わせて行った。

本研究は、赤外スペクトルの実測を研究の焦点にあてたものではなく、分子軌道法計算が、将来的に放射性廃棄物地層処分の安全評価研究上重要となるアモルファスシリカの特性に関する実験的研究を補完し、あるいはサポートするのに有効な手法となる可能性があるか否かを、既存の生成自由エネルギー測定データや実測した赤外スペクトルとの比較を通して検討したものであり、このような比較は精度が向上した PM3 法を用い、Si 数が 6 個からなるリング状ケイ酸クラスターに対しては行われたことはない。しかし、後述するように、PM3 法を用いたとはいえ半経験的分子軌道法による各諸量評価結果には必ずしも定量性はないため、ここではあくまで定性的評価にとどまらざる得なかった。また実際には、半経験的分子軌道法を用いても、分子周辺の水和水分子までも取り込んだ計算は原子数が多すぎて現実的ではなく、計

算アルゴリズムの改良や計算機の性能の向上を図る必要があり、決して現状では完全に実験体系を模擬したものとはなっていない。したがって、真に分子軌道法計算だけで特性を予測したり、あるいは完全に補完し得るものであると断言するには、まだ数多くの実験的実証と分子軌道法コードの改良が必要であることは言を待たない。

2 MOPAC

半経験的分子軌道法では、Schrödinger 方程式を Hartree-Fock-Roothaan 法により解くとき、重なり積分行列が単位行列に等しいとの近似を取り、Fock 行列要素中に登場する多くの積分計算を、あらかじめ実際の分子の諸性質を再現できるように定めた経験的なパラメータとして与えることで、計算量の激減と大きな分子に対しても計算できるように工夫されたものである。

MOPAC は、J.J. Stewart によって開発・改良されてきた半経験的分子軌道法であり、若干のアルカリ金属と d 軌道を含む元素を除いたほぼすべての元素を取り扱うことが出来る。他の計算コードと比較して、Eigenvector Following 法の採用などにより構造最適化が強化されるとともに、静電ポテンシャル法による有効正味電荷の計算も可能となっている。

PM3 法とは MNDO-PM3 (Modified Neglect of Diatomic Overlap, Parametric Method 3) 法の略であり、Stewart[19,20]によってパラメータの決定方法と通常の分子 657 個とハイパーバレントな原子を含む分子 106 個に対する性能評価が示されている。PM3 法の開発にあたっては、(1)上記 763 個の分子を相手に 12 個の原子 H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I についてのパラメータを同時に決め、(2)その際にハイパーバレントな分子も考慮に入れ、パラメータの最適化が行われている。その結果、構造、双極子モーメント、イオン化ポテンシャルの計算精度を落とすことなく生成自由エネルギー(各構成元素から対象分子が生成するに要するエネルギー)の誤差を小さくすることができ、またハイパーバレントな原子を含む分子についても通常の分子と同程度の精度で計算が可能となっている。

MOPAC による Hartree-Fock-Roothaan 式の計算により、以下の物理量、化学量が評価される。

- ・ 1 電子軌道エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力、励起エネルギー
- ・ フロントティア電子密度、局在化軌道、電子密度、結合次数、正味電荷、Mulliken Population 解析
- ・ 平衡構造、遷移状態の構造、反応座標の追跡
- ・ 結合エネルギー
- ・ ポテンシャル曲面
- ・ 構造の変形

- ・力の定数 (結合の強さ), 基準振動 (赤外, ラマン), 零点振動エネルギー, エンタルピー, エントロピー, 比熱, 生成自由エネルギー, 分配関数, 反応速度定数
- ・1次元高分子の最適化構造, 強度, ヤング率, 2次元 (層状)・3次元 (固体) のバンド構造
- ・分極率, 静的および周波数依存の超分極率
- ・Electrostatic Potential 法による有効正味電荷
- ・溶媒効果

そして MOPAC による計算精度については, 中性分子の生成自由エネルギーに関しては 6-31G を基底関数とした非経験的分子軌道法計算結果に匹敵する精度が得られている。ただし, 分光スペクトルなどに対する絶対的定量性は乏しく, 定性的な情報を与えるに過ぎないが, 例えば各振動スペクトルのピーク位置に対応する波数の相対的な順序などは正しいとされている。また, MOPAC では生成自由エネルギーや力の定数, 基準振動数はすべて 25°C での値であって絶対零度ではない。諸量に対する精度ならびに PM3 法の優位性など MOPAC の性能については別書[21-23]に詳細に述べられている。

3 計算体系

本研究では, IBM CAChe システムに導入されている MOPAC を, IBM ワークステーション RISP6000/590 上で使用した。

アモルファスシリカはその構造が小さいとき, Si 原子を 2 個から 6 個含有するリング構造を取ることが知られている[15,24]。本研究では, MOPAC による現実的な計算が総原子数 100 個以内 (100 個で計算した場合, 構造最適化に要する時間は IBM ワークステーションで 70 時間程度である) であることを考慮してリング状のケイ酸を取り上げた。Si 数を 2 個から 6 個の範囲とし, リングを構成する Si 原子間を酸素原子で結合させ, また各 Si 原子には OH 基が結合するとして考慮すべきリング構造の設定を行い, MOPAC によって構造の最適化を行った。

MOPAC の計算では, 各原子の位置する座標とどの原子とどの原子が結合されるかを設定すると, 各原子間の結合距離と結合角度をパラメータとして, まず生成自由エネルギーが最小になるように距離と角度が決定され構造の最適化が行われる。したがって, 最初に設定した座標が最終的な最適構造から解離しているほど収束時間を要することになるが, 既に単結合から 3 重結合までの代表的な結合に関しては結合距離と結合角の推奨初期設定値が与えられており[21], それを参考にして配置することになる。構造最適化に際しての生成自由エネルギー評価方法は別書[21-23]に詳しい。その最適構造に基づき, Hessian 行列 (系内の全原子対の xyz 座標表現による差

分に基づくエネルギーの 2 次微分 (すなわち力の定数) 行列) が計算され, これを対角化することによって分子の力の定数が得られる。これを原子量で加重すると Fock 行列となり, これから分子の振動数が計算される。双極子モーメントは原子の有する電荷と対電子対から評価される。これらの計算はすべて MOPAC コードに最初から含まれている FORCE プログラムによって実行, 計算され, 赤外活性な振動の波数と力の定数, 分子内の全原子対における各原子からの結合エネルギーへの寄与率から赤外吸収強度が評価される。赤外吸収ピーク波数とその強度を求めた後, 各ピーク位置に対し半値幅 50cm^{-1} のガウス関数が重ね合わされて赤外吸収スペクトルとされる。この評価方法については別書[21-23]にその物理的根拠と数学的取り扱いとともに詳細に記載されている。

4 赤外吸収スペクトル測定

テトラメトキシシランを用いたゾルゲル法[17]により作成したアモルファスシリカの微粒子を空気中で乾燥させ, その後 200°C, 1000°C, 1200°C へと昇温させた。この操作によってアモルファスシリカの密度は温度の上昇にともなって増加した (それぞれ 1.2, 1.5, 2.1g/ml)。その後, 試料温度を室温まで下げてから KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した (Shimadzu FTIR-8600PC)。

ゾルゲル法で生成したアモルファスシリカは, それぞれ Si 原子を 2 個から 6 個含有するリング状構造をしているが, 温度の上昇にともないリング状構造が成長する (Si 数の増加) とともに全体としてはさらに大きな会合分子となる[17,18]。本研究では, 各温度による会合度や分子内の Si 数は測定していないが, Si 数の増加と脱水が起こって密度の増加が起こっていると考えた。

測定された赤外吸収スペクトルの各ピークに対応する振動モードの同定には, Kirk の研究[25]やその他の研究によって報告された研究結果[18,26,27]を用いた。

5 結果と考察

Fig.1 に最適化されたリング状ケイ酸クラスターの構造を示す。また Fig.2 には, Si-O-Si 結合の結合角 (リングの内角) ならびに結合距離の Si 数依存性を示す。本研究の MOPAC による計算結果では, Si-O-Si 結合角は Si 数 4 個の場合に最大 139° となることがわかった。Galeener[15]による既存の分子軌道法計算では, Si-O-Si 結合の内角は Si 数の増加にともない 70° (Si 数 2) から 190° (Si 数 6) へ単純に増加するとされており, Mozzi and Warren[28]による XRD の実測結果 (Si 数の増加に伴い結合角は上昇してその後減少し, 最大結合角は 144° と

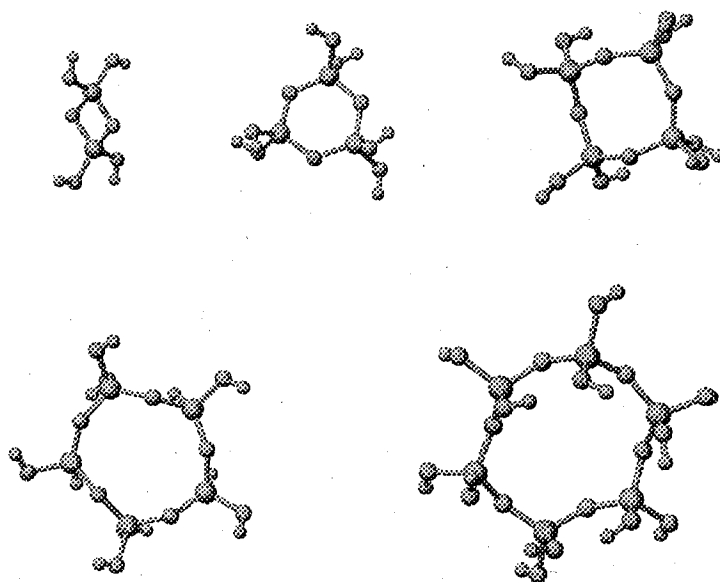


Fig.1 Optimized structure of ringed silicate cluster

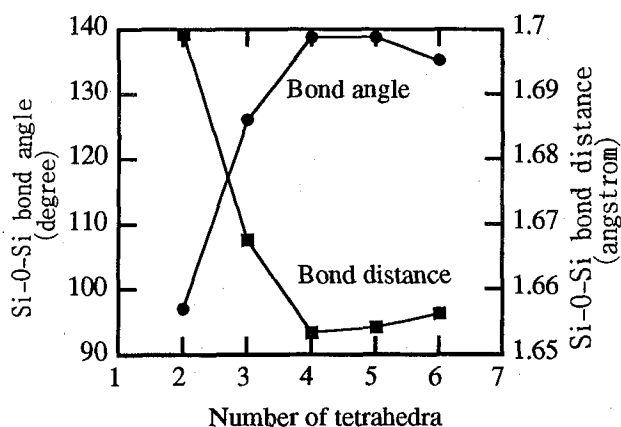


Fig.2 Dependence of bond angle and distance on number of tetrahedra

される)と矛盾が指摘されていた。より精度の高いPM3法を適用した構造の最適化により、定性的にはあるがXRDの実測結果と一致する結果が得られた。現状の実験では、試料中に含まれるシリカ分子全てのSi数を単一に制御することには困難が伴うため、XRDでの最大結合角がSi数4に対応するか否かは決定できないが、将来的にはSi数を制御した実験結果との比較を通して、より精度の高い分子軌道法計算が可能になることが期待される。

またFig.2中に示すSi-O-Si結合距離のSi数依存性から、Si数5および6に比べてその差はわずか0.01Å以下ではあるが、Si数が4のときに最小値を取ることがわかった。結合角度と結合距離のSi数依存性が正反対の関

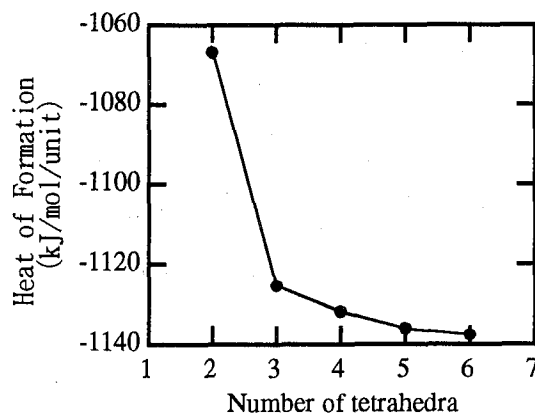


Fig.3 Dependence of heat of formation on number of tetrahedra

係にあるが、これは結合距離が増加するにしたがってSi-O-Siリングの酸素原子間の反発力が減少し結合角度が増加することによる。このような結合距離のSi数依存性に関する計算結果はこれまでには報告されていない。また、Mozzi and Warren[28]のXRDの結果では、結合距離の平均値は1.62Åとされており本計算結果と比較的よい一致を見せている。また、Si-OH結合の結合距離については、Si数2:1.68Å, Si数3~5:1.69Å, Si数6:1.70Åであった。

単位シリカ当たりの生成自由エネルギー(全生成自由エネルギーをSi数で割った値)をFig.3に示す。Si数が2のシリカでは単位シリカ当たりの生成自由エネルギーが60kJ/mol以上大きい、Si数が3以上ではその差は

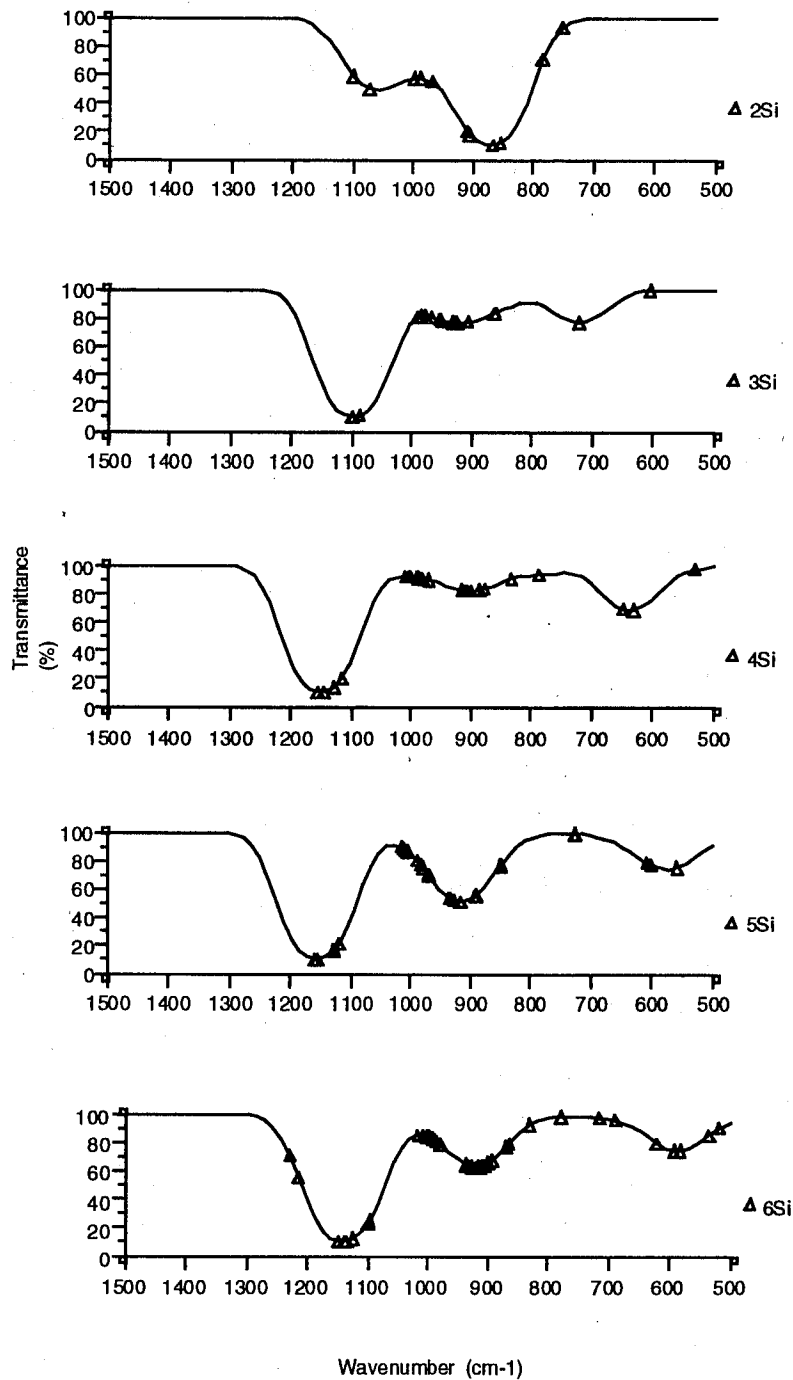


Fig.4 IR spectra calculated by MOPAC

小さい。単位シリカ当たりの生成自由エネルギー値が約 1130kJ/mol であるという本計算結果は、アモルファスシリカに対する実測値 1135kJ/mol[17]とよく一致している。

赤外吸収スペクトルの MOPAC による評価結果を Fig.4 に、また実測結果を Fig.5 に示す。Fig.4 中の△は MOPAC によって赤外活性な振動であると判定された振動モードの赤外吸収ピーク位置を示し、実線はそれらのピーク位置を既述したようにガウス関数で重ね合わせた結果を示

している。

- MOPAC による計算結果からは 3 つのピークが、また実測結果からも 3 つのピークが見られる。すなわち、
- (1) 1080~1150cm⁻¹: MOPAC の計算結果からも実験結果からも観測される Si-O-Si 非対称伸縮振動。
 - (2) 850~950cm⁻¹: MOPAC の計算結果からも実験結果からも観測される Si-O⁻ (Si-OH) 伸縮振動。
 - (3) 780cm⁻¹付近: 実験結果からは観測されるが MOPAC

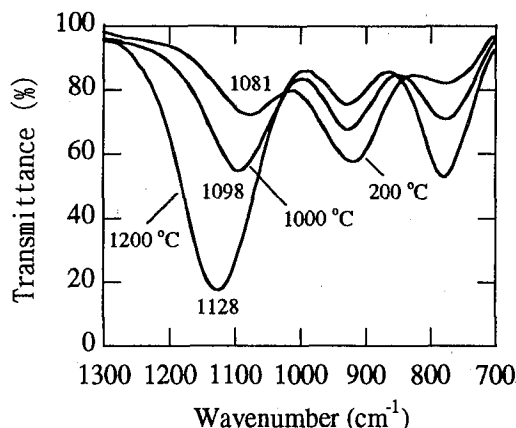


Fig.5 Measured IR spectra

の計算では Si 数 3 個のクラスターにおいてのみ評価された Si-O-Si 対称伸縮振動。

(4) 600~700 cm^{-1} : MOPAC によって Si 数 3 以上のクラスターで評価された Si-O $^{-}$ 変角振動。Fig.5 の実験結果には明示されていないが、実測はされなかった。

温度の上昇にともない試料密度が増加し Si 数の多い会合体になるため、そこでは Si-O $^{-}$ 基が互いに結合しあい Si-O-Si 結合を形成していく。Si-O $^{-}$ による吸収ピーク強度が減少し、代わって Si-O-Si 振動によるピーク強度が増加している様子が、実験結果のスペクトルから見て取れる。MOPAC による計算結果では、ピーク強度の Si 数による変化は実験結果とは一致していない。しかし、ピークの波数位置は実験結果とよい一致を見せることがわかった。

例えば、アモルファスシリカの表面におけるシラノール基密度は試料の pH 滴定を実施することで実測が可能である。今後、シラノール基の密度やシリカ会合体粒径と温度との関係、シラノール基上における電荷（吸着現象や表面電位に関係）などを実測し、その実験結果と整合性のある計算結果が得られるように MOPAC PM3 中の経験的パラメータの再評価を行ったり、さらには実際の系には存在する水和水分子の効果を取り込んだ評価（このためには計算アルゴリズムの検討も要する）を行うことで、半経験的分子軌道法がアモルファスシリカの構造特性や表面シラノール基の構造に関する知見について、実験的研究を補完できるようになる可能性があると考えられる。ただし、分子軌道法が対象とするクラスターに含まれる原子数は $10^2 \sim 10^3$ 個であり、一方アモルファスシリカなど我々が目にする現実の系に含まれる原子数はアヴォガドロ数 (10^{23} 個) のオーダーであり、原子数（あるいは空間的広がり）のギャップはまだ大きい。今後はマイクロからマクロへの空間的広がりギャップをどの

ように結び付けていくかを常に念頭に置いておく必要がある。

6 結論

PM3 法が組み込まれた半経験的分子軌道法 MOPAC を用いてリング状ケイ酸クラスターの構造 (Si-O-Si 結合角度と結合距離、生成自由エネルギー、赤外振動) について評価した結果、考慮した Si 数が少ない非経験的分子軌道法や MNDO 法を用いた半経験的分子軌道法による既存の計算結果よりも、アモルファスシリカに関する実験結果とよく一致したことから、将来的に経験的パラメータの再評価や計算機の性能の向上、計算アルゴリズムの検討などを行うことで、アモルファスシリカの構造特性を解明する上で、実験的研究を十分補完する有効な手法となる可能性があることが示唆された。

参考文献

- [1] Kim, J.I.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochim. Acta* 52/53, 71-81 (1991).
- [2] Atkinson, A., Hearne, J.A., Knights, C.F.: Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO $_2$ -H $_2$ O gels, AERE R 12548, United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL (1987).
- [3] Tanaka, S., Nagasaki, S., Itagaki, H., Yamawaki, M.: Speciation and retardation phenomena of neptunium in underground environments, *Proc. 1989 Joint Inter. Waste Manag. Conf.*, vol.II, Kyoto, Japan, 1988, pp.375-381 (1989).
- [4] Nakayama, S., Arimoto, H., Yamada, N., Moriyama, H., Higashi, K.: Column experiments on migration behaviour of neptunium(V). *Radiochim. Acta* 44/45, 179-182 (1988).
- [5] 安俊弘他: 高レベル放射性廃棄物地層処分における多重バリア性能の定量的評価. *日本原子力学会誌* 37, 59-77 (1995).
- [6] Atkinson, A., Hearne, J.A.: An assessment of the long-term durability of concrete in radioactive waste repositories, AERE R 11465, United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL (1984).
- [7] Berner, U.R.: Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in radioactive waste repository environment. *Waste Manag.* 12, 201-219 (1992).
- [8] Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanides. *J. Nucl. Mater.* 244, 29-35 (1997).
- [9] 佐藤努: スメクタイトの吸着水の構造と性質. *スメクタイト研究会会報* 7, 2-13 (1997).
- [10] Ohe, T., Tsukamoto, M.: Geochemical properties of bentonite pore water in high-level-waste repository condition. *Nucl. Technol.* 118, 49-57 (1997).
- [11] Hess, A.C., McMillan, P.F., O'Keeffe, M.: Force fields for

- SiF₄ and H₄SiO₄: ab initio molecular orbital calculations. *J. Phys. Chem.* **90**, 5661-5665 (1986).
- [12] West, J.K., Zhu, B.F., Cheng, Y.C., Hench, L.L.: Quantum chemistry of sol-gel silica clusters. *J. Non-Crystalline Solids* **121**, 51-55 (1990).
- [13] West, J.K., Wallen, S.: Interactions of water with trisiloxane rings. II. Theoretical analysis. *J. Non-Crystalline Solids* **152**, 109-117 (1982).
- [14] Galeener, F.L.: Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Crystalline Solids* **49**, 53-62 (1982).
- [15] Takahashi, H., Kataoka, H., Nagata, H.: Influence of impurities on optical refractive index of sputter deposited a-Si films. *J. Mater. Res.* **12**, 1722-1726 (1997).
- [16] Zhmud, B.V., House, W.A., Sevastyanova, E.B.: Interaction of fluorine with the surface of silica and layer silicates. *Colloids Surf. A* **127**, 187-199 (1997).
- [17] Iler, R.K.: *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [18] Bergna, H.E.: *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington (1994).
- [19] Stewart, J.J.: Optimization of parameters for semiempirical methods I. *J. Comput. Chem.* **10**, 209-220 (1989).
- [20] Stewart, J.J.: Optimization of parameters for semiempirical methods II. *J. Comput. Chem.* **10**, 221-264 (1989).
- [21] 平野恒夫, 田辺和俊編: 分子軌道法 MOPAC ガイドブック—2 訂版—, 海文堂, 東京 (1994).
- [22] 日本化学プログラム交換機構: MOPAC マニュアル (1991).
- [23] Stewart, J.J.: *MOPAC Manual*, 6th edn. Frank J. Seiler Research Laboratory, United States Air Force Academy (1990).
- [24] Pantelides, S.T.: *The Physics of SiO₂ and its Interface*, Pergamon Press, New York (1978).
- [25] Kirk, C.T.: Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phys. Rev. B* **38**, 1255-1273 (1988).
- [26] Duran, A., Serna, C., Fornes, V., Fernandez Navarro, J.M.: Structure considerations about SiO₂ glasses prepared by sol-gel. *J. Non-Crystalline Solids* **82**, 69-77 (1986).
- [27] Almeida, R.M., Guiton, T.A., Pantano, C.G.: Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. *J. Non-Crystalline Solids* **121**, 193-197 (1990).
- [28] Mozzi, R.L., Warren, B.E.: The structure of vitreous silica. *J. Appl. Cryst.* **2**, 164-172 (1969).