

# PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系及び R<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(R=K or Na)ガラス中の VO<sup>2+</sup> の光吸収スペクトルと Pb 原子の存在形態の研究

古賀秀人・小池 隆\*・内山休男・羽坂雅之

(長崎大学 工学部 材料工学科)  
(\*九州電子金属(株))

## Studies on Optical Absorption Spectra of VO<sup>2+</sup> Ions in PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and R<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R=K or Na)Glasses and Bonding Mode of Pb Atoms in these Glasses

Hideto KOGA, Takashi KOIKE\*, Yasuo UCHIYAMA and Masayuki HASAKA

(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University  
1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852  
\*Kyushu Electronic Metal Co., Ltd.)

*The optical absorption spectra of VO<sup>2+</sup> ions dissolved in PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and R<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses (R=K or Na) have been measured. By using the spectral results, the bonding mode of Pb in the glasses has been discussed. Judging from the dependence of peak position for B<sub>2</sub><sup>\*</sup>-E<sub>g</sub><sup>\*</sup> transition on the glass composition, it is suggested that although Pb behaves as a network modifier in the glasses, a part of Pb contributes to the formation of glass network. This relation is discussed on the basis of the relation between the peak wave number and ratio of four-coordinated B atoms to the total B atoms (N<sub>4B</sub>). On the assumption that the Pb ratio used in the formation of the glass network is α(x-0.2) in xPb(1-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses and (x+y-0.2) in xR<sub>2</sub>OyPbO(1-x-y)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, the value of α is calculated to be 2.04. [Received December 29, 1985]*

**Key-words** : PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, R<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, Glass structure, Optical spectra, Vanadyl ion, Color indicator, Bonding mode (Pb and R (=K and Na))

### 1. 緒言

R<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス(R:アルカリ金属原子)においては、アルカリ含有量の変化に伴い、3配位ホウ素(B<sub>3</sub>)と4配位ホウ素(B<sub>4</sub>)の存在割合が変化することが知られている。すなわち、Brayら<sup>1),2)</sup>はこの系のガラスについてのNMRによる研究結果において、R<sub>2</sub>O濃度がゼロの場合B<sub>3</sub>のみが存在するが、R<sub>2</sub>O濃度の増加とともにB<sub>4</sub>の割合が増加するが、その濃度が30~40 mol%を超えるとB<sub>4</sub>の割合が減少に転じている。また、PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにおいても、Brayら<sup>3),4)</sup>のNMRの測定結果によると、PbO濃度の変化に伴ってB<sub>3</sub>とB<sub>4</sub>の存在割合が変化する。すなわち、PbO約20 mol%まではPb-O結合はイオン性であるためにB<sub>4</sub>の存在割合が増加するが、更にPbO含有量が増加するにつれてPb-O結合の共有性が強くなるためにB<sub>4</sub>の存在割合はあまり増加しない。B<sub>4</sub>の割合が最大になるのはPbO 50 mol%で、その後再びB<sub>4</sub>の割合が減少する。

ガラスに添加される遷移金属としてはNi, Cu, V, Co, Mo, Feなどが用いられているが、中でもVを用いた場合、ガラス組成や雰囲気の違いによる色調や原子価の変化が顕著であることが知られている<sup>5)-9)</sup>。Kuman<sup>6)</sup>, Johnston<sup>7)</sup>, 及びKakabadseら<sup>8)</sup>によると、Vはガラス

中でV<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>の3種の原子価をとり、複数の原子価のVが共存することもあることが示されている。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加したNa<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系についてBamford<sup>5)</sup>は、酸化雰囲気で作製したガラスの色はNa<sub>2</sub>O含量の増加に伴い薄い緑色から、より薄い緑色となり、還元雰囲気ではNa<sub>2</sub>O量の増加によって薄い青色から薄い緑色、更に薄い黄褐色となると報告している。

頓行ら<sup>10)-17)</sup>は微量のNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>を着色剤として調整した種々のホウ酸系ガラスについて、ガラス中のVがC<sub>4v</sub>対称の配位子場中にVO<sup>2+</sup>の形で溶存し、それに基づく光吸収スペクトルのピーク波数の組成依存性からガラス構造に関する知見が得られることを示している。

本研究では、PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系及びR<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(R=K or Na)ガラスをNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>で着色し、ガラス中のVO<sup>2+</sup>イオンの光吸収スペクトルを測定することにより吸収ピーク波数の組成依存性を調べ、ガラス中のホウ素の配位数変化及び鉛の存在状態について考察した。

### 2. 実験方法

PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス(PbO=20~40 mol%), 及びPbOとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比を1:4と定めR<sub>2</sub>O含有量を変化させたR<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスを作製した。ガラスの

原料として  $\text{PbO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  の各特級試薬を用いた。ガラスの作製に際しては、所定量の各試薬をよく混合した後、白金るつぼに入れ、SiC 発熱体電気炉で約  $900^\circ\text{C}$  で約 3 時間溶融し、途中数回かくはんした。ここで、着色剤の  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  を  $\text{V}_2\text{O}_5$  として 0.5 wt% となるように添加した。その後、融液をステンレス鋳型上で急冷し、厚さ約 4 mm、直径約 4 cm のガラス板とし、両面を研磨した後、光吸収スペクトルを測定した。

光吸収スペクトルは日本分光製 UVIDEC-420 型及び 590 型を用い、波数  $4000\sim 32000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定した。

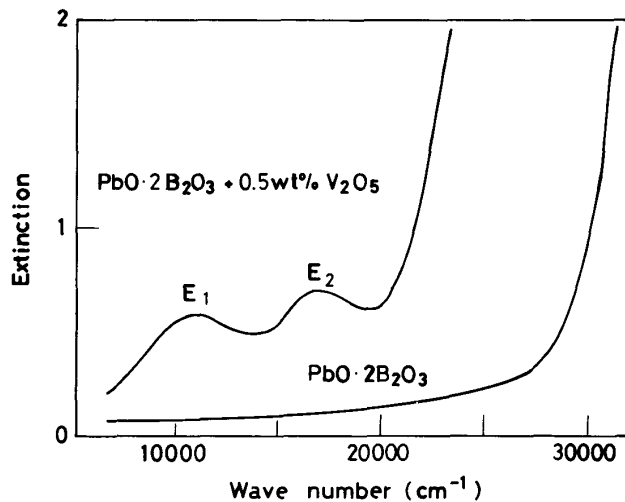
### 3. 結果

$\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系及び  $\text{R}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$  系ガラスに  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  を添加したガラスの色は、 $\text{PbO}$  及び  $\text{R}_2\text{O}$  含有量が比較的少ないときは緑色であるが、 $\text{PbO}$  及び  $\text{R}_2\text{O}$  含有量が増加するほど緑色が薄くなり、ついには薄い黄色となる。

光吸収スペクトルの代表例として図 1 に  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

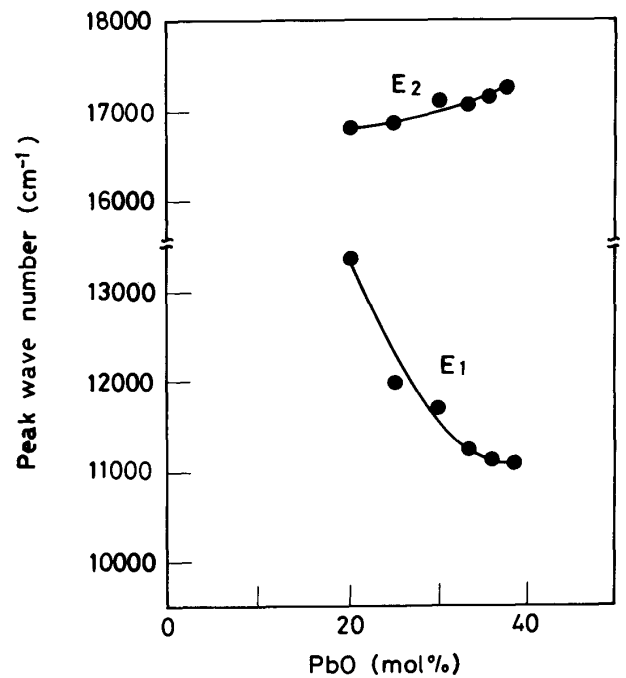
**Table 1.** The results of optical absorption spectra observed for  $\text{R}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$  glasses ( $\text{R}=\text{Na}, \text{K}$ ) containing  $\text{VO}^{2+}$  ions.

Batch composition (mol%)				peak wave number ( $\text{B}_2\text{O}_3$ trans.) ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	
0	-	20	80	13350
4	-	19.2	76.8	12397
8	-	18.4	73.6	11771
12	-	17.6	70.4	11378
16	-	16.8	67.2	11525
0	4	19.2	76.8	12471
0	8	18.4	73.6	12014
0	12	17.6	70.4	11762
0	16	16.8	67.2	11881

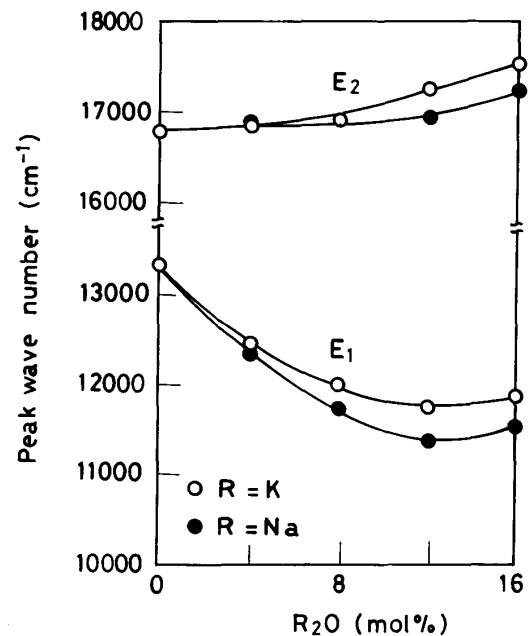


**Fig. 1.** Absorption spectra of  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.5\text{ wt}\% \text{V}_2\text{O}_5$  glasses.

マトリックスガラスとそれに  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  を添加したガラスの場合を示す。 $\text{NH}_4\text{VO}_3$  を添加したガラスでは、 $11000\text{ cm}^{-1}$  付近 ( $\text{E}_1$ ) 及び  $17000\text{ cm}^{-1}$  付近 ( $\text{E}_2$ ) にピークを持つ二つの吸収バンドが認められる。これらの  $\text{E}_1$  及び  $\text{E}_2$  のピーク波数の組成による変化を  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系ガラスについては図 2 に、 $(100-x)(\text{PbO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{R}_2\text{O}$  ガラスについては図 3 及び表 1 に示す。図 2 及び図 3 より、 $\text{PbO}$  及び  $\text{R}_2\text{O}$  含有量の増加とともに、 $\text{E}_1$  は顕著に低波数側へシフトする。また、 $\text{E}_2$  は  $\text{PbO}$  及び



**Fig. 2.** Variation of the peak wave number of  $\text{VO}^{2+}$  absorption for  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  glasses. 0.5 wt%  $\text{V}_2\text{O}_5$  is added to all glasses.



**Fig. 3.** Variation of the peak wave number of  $\text{VO}^{2+}$  absorption for  $(100-x)(\text{PbO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{R}_2\text{O}$  glasses. 0.5 wt%  $\text{V}_2\text{O}_5$  is added to all glasses.

$R_2O$  含有量がある程度多くなるとわずかに高波数側へシフトする。なお、 $PbO-B_2O_3$  系及び  $R_2O-PbO-B_2O_3$  系ガラスでは、図に示した組成以上の  $PbO$  及び  $R_2O$  を含むガラスでは吸収バンドの強度が非常に弱くなるためピーク位置の決定ができなかった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 吸収ピークの帰属

種々の  $B_2O_3$  系ガラス中の  $V$  による光吸収スペクトルの研究<sup>10)~17)</sup>結果を参考にすると、本研究で得られた光吸収スペクトルの吸収バンドは  $VO^{2+}$  に基づくものであり、 $C_{4v}$  対称の配位子場中における  $VO^{2+}$  の分子軌道エネルギー準位図<sup>9)</sup>において、低波数側の吸収  $E_1$  は  $B_2^*-E_g^*$  遷移に、高波数側の吸収  $E_2$  は  $B_2^*-B_1^*$  遷移に帰属できる。なお、本研究のガラスで、 $PbO$  及び  $R_2O$  含有量が多くなると  $VO^{2+}$  に基づく吸収バンドが前述のように認められなくなるが、これは  $V$  の +4 から +5 への価数変化によるものと考えられる。ところで、頓行らは  $R_2O-B_2O_3$  系ガラス ( $R=Li, Na, K, Cs$ ) 中の  $VO^{2+}$  による光吸収スペクトルに  $B_2^* \rightarrow A_1^*$  遷移に帰属される吸収バンドのピークを報告しているが<sup>10)</sup>、 $PbO-B_2O_3$  系及び  $R_2O-PbO-B_2O_3$  系ガラスでは図 1 に示した光吸収スペクトルから判断すると、 $B_2^* \rightarrow A_1^*$  遷移の吸収は  $Pb^{2+}$  に基づく吸収ピーク ( $45000\text{ cm}^{-1}$ )<sup>18)</sup> 及び 5 価の  $V$  に基づく吸収と重なり合った吸収端として現れていると考えられる。

##### 4.2 $VO^{2+}$ の吸収ピークの変化について

頓行らは、 $VO^{2+}$  による  $R_2O-B_2O_3$  系 ( $R=Li, Na, K, Cs$ )<sup>10)</sup> 及び  $KF-B_2O_3$  系<sup>11)</sup> 着色ガラスの光吸収スペクトルの研究において、 $B_2^*-E_g^*$  遷移に帰属される光吸収ピークの低波数側へのシフトの原因が、ガラス網目結合中の酸素原子における  $\pi$  電子密度の増大にあることを示している。図 2 より  $PbO-B_2O_3$  系ガラスでは、 $PbO$  の含有量の増加によって  $B_2^*-E_g^*$  遷移に帰属した  $E_1$  のピーク波数は低波数側へ顕著なシフトを示す。これはガラス網目結合中の酸素の  $\pi$  電子密度の増大、すなわち  $\pi$  電子の局在化に寄与し得る 4 配位ホウ素の増加によるものと考えられる。また、図 2 で  $PbO$  約 30~40 mol% にかけて  $E_1$  のピーク波数のシフトの割合が減少しているのは、 $Pb$  の結合の共有性の増加によるもので、3 配位ホウ素の 4 配位ホウ素への変化の割合が減少するためであると考えられる。次に、図 3 のマトリックスの組成が  $PbO \cdot 4 B_2O_3$  で  $R_2O$  含有量を変化させたガラスでは、 $R_2O$  含有量の増加によるガラス網目結合中の酸素の  $\pi$  電子密度の増大、すなわち 4 配位ホウ素の増加によるものと考えられる。また、 $R_2O$  が約 10 mol% 以上になると  $E_1$  のピーク波数がわずかな増加を示すのは、図 2 の  $PbO-B_2O_3$  系ガラスの場合と同様  $Pb$

の結合の共有性の増加に対応した 3 配位ホウ素の 4 配位ホウ素への変化割合の減少によるものと考えられる。

##### 4.3 $B_2^*-E_g^*$ 遷移によるピーク波数対 $N$ 値の関係

頓行らは  $VO^{2+}$  による  $R_2O-B_2O_3$  系<sup>10)</sup>、 $KF-B_2O_3$  系<sup>11)</sup>、 $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$  系<sup>12)</sup> 及び  $K_2O-AlF_3-B_2O_3$  系<sup>13)</sup> の各着色ガラスの光吸収スペクトルより、 $B_2^*-E_g^*$  遷移によるピーク位置のガラス組成による変化を検討し、その変化がガラス網目結合中の酸素原子に  $\pi$  電子を局在化させる原子群の存在割合を示す  $N$  値と関係付けられることを示した<sup>13)</sup>。すなわち、 $R_2O-B_2O_3$  系と  $KF-B_2O_3$  系の場合には、これらのガラス系において  $\pi$  電子を局在化させ得る原子群は 4 配位ホウ素群だけであるため、ガラス中の 3 配位ホウ素 ( $B_3$ ) と 4 配位ホウ素 ( $B_4$ ) に基づく総ホウ素量に対する  $B_4$  の割合を示す  $N_{4B} = \Sigma B_4 / (\Sigma B_3 + \Sigma B_4)$  値を  $N$  値として、また、 $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$  系と  $K_2O-AlF_3-B_2O_3$  系の場合には、 $\pi$  電子の局在化に寄与し得る原子群が  $Al$  と  $B_4$  の原子群であることから、 $(\Sigma B_4 + \Sigma Al) / (\Sigma B_3 + \Sigma B_4 + \Sigma Al)$  を  $N$  値として各ガラス系の  $B_2^*-E_g^*$  遷移によるピーク位置 (本研究における  $E_1$  値) の  $N$  値依存性を調べ、いずれのガラス系の場合も  $B_2^*-E_g^*$  遷移による吸収ピーク位置を  $E_1$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) とすると、

$$N = 2.38 \times 10^{13} \times E_1^{-3} - 6.01 \times 10^9 \times E_1^{-2} + 5.10 \times 10^5 \times E_1^{-1} - 14.22 \quad (1)^\dagger$$

で近似できるとした。よって頓行が求めた (1) 式を基に  $PbO-B_2O_3$  系及び  $R_2O-PbO-B_2O_3$  系ガラスの構造について考察を行うこととする。

$PbO-B_2O_3$  系のガラス中で、仮に  $Pb$  原子が網目修飾イオンとしてのみ振る舞い、 $PbO$  成分すべてが 3 配位ホウ素 ( $B_3$ ) の 4 配位ホウ素 ( $B_4$ ) 化に寄与しているものとする、 $xPbO(1-x)B_2O_3$  の組成の場合、 $N$  値は  $(\Sigma B_4) / (\Sigma B_3 + \Sigma B_4)$  を与える式

$$N = \frac{x}{1-x} \quad (2)$$

で表すことができる。(2) 式によって求めた  $N$  値と吸収ピーク  $E_1$  値の実測値との関係を示すと図 4 中にプロットした点のようになり、図中の (1) 式からの曲線とははっきりとしたずれが認められる。このずれは  $Pb$  原子の共有結合性を考慮しなかったためのものであると考えられ、これを考慮して (2) 式を修正する必要がある。

頓行は  $R_2O-MO-B_2O_3$  系 ( $R_2O$  はアルカリ金属酸化物、 $MO$  はアルカリ土類金属酸化物) ガラスについては<sup>15)~17)</sup>  $MO$  成分の  $A\%$  がガラス網目結合の形成に使われ、残りの  $(100-A)\%$  が  $B_3$  の  $B_4$  化に使われて網目修飾酸化物として振る舞うものとし、 $A$  の値が単純に

<sup>†</sup> (1) 式は頓行が波長について求めた式を波数について書き直した式である。

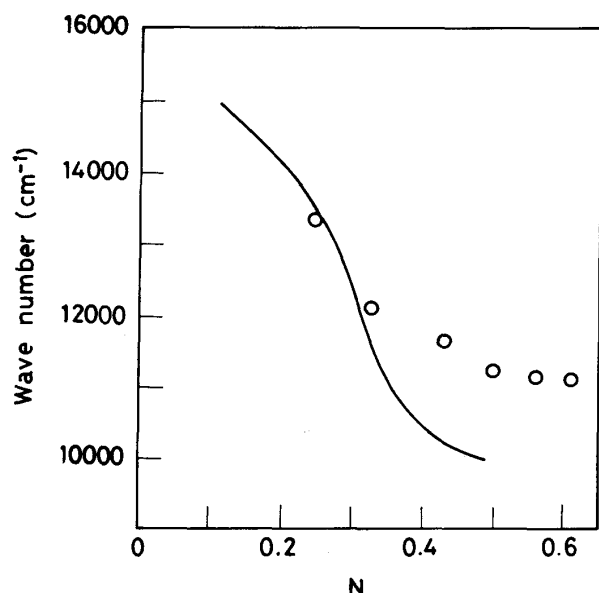


Fig. 4. The wave number of  $B_2^*-E_\pi^*$  transition band vs.  $N$  calculated from Eq. (2) in  $PbO-B_2O_3$  glasses (The curve in figure is cited from Ref. 13)).

$R_2O$  と  $MO$  の合計量に比例するものとして  $xR_2OyMO(1-x-y)B_2O_3$  の組成の場合、

$$\frac{A}{100} = \alpha(x+y) \quad (\alpha: \text{比例定数}) \quad (3)$$

で近似した。また、網目形成酸化物として振る舞う  $MO$  成分が網目結合中の酸素原子上の  $\pi$  電子を非局在化させるものとして  $N$  値を求めると、(1) 式の曲線で吸収ピーク対  $N$  値の関係がよく表されるとしている。よって  $PbO-B_2O_3$  系ガラスの場合も  $PbO$  成分を  $MO$  成分と同様な振る舞いをすると考えて  $N$  値に関する式を求めたが、(1) 式の曲線で  $E_1$  値対  $N$  値の関係を表すことはできなかった。

Bray ら<sup>3),4)</sup> は NMR 測定により、 $xPbO(1-x)B_2O_3$  の組成のガラスは、 $PbO$  20 mol% までは  $PbO$  成分は網目修飾酸化物として振る舞い、実験により求めた  $N_{4B}$  値は  $x/(1-x)$  とよく一致し、 $PbO$  が 20 mol% 以上になると  $PbO$  成分の一部が網目形成酸化物として振る舞い、その割合は  $PbO$  成分の増加量に比例するとしている (比例定数は 2.0)。そこで、 $xPbO(1-x)B_2O_3$  の組成のガラスでは網目形成酸化物として振る舞う  $PbO$  成分を  $A\%$  としたとき、(3) 式を

$$\frac{A}{100} = \alpha(x-0.2) \quad (x > 0.2) \quad (4)$$

で表すことができる。よって  $N_{4B}$  値は、

$$N_{4B} = \frac{x - \alpha x(x-0.2)}{1-x} \quad (5)$$

となる。次に  $N$  値を求めるに当たり、 $PbO-B_2O_3$  系ガラスの場合、吸収ピーク  $E_1$  値は網目結合中に入った  $Pb$  原子 ( $Pb_{net}$ ) 量にも影響を受けることが考えられ、そのとき  $Pb_{net}$  原子が  $B_4$  と同様ガラス網目結合中の  $\pi$

電子を局在化させるような原子群を形成しているものとする、そのときの  $N$  値は、 $N = (\sum B_4 + \sum Pb_{net}) / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Pb_{net})$  を与える式として、

$$N = \frac{x - \frac{\alpha}{2} x(x-0.2)}{1-x + \frac{\alpha}{2} x(x-0.2)} \quad (6)$$

となる。一方、 $Pb_{net}$  原子が  $B_3$  と同様  $\pi$  電子を非局在化させるような原子群を形成しているものとする、そのときの  $N$  値は、 $N = \sum B_4 / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Pb_{net})$  より、

$$N = \frac{x - \alpha x(x-0.2)}{1-x + \frac{\alpha}{2} x(x-0.2)} \quad (7)$$

となる。(6) 式及び (7) 式を用いて  $N$  値を求めたとき、 $E_1$  値と  $N$  値の関係は (6) 式の場合  $\alpha = 3.56$ 、(7) 式の場合  $\alpha = 2.04$  のとき (1) 式の曲線と最もよく一致する (図 5)。(7) 式を用いたときの比例定数  $\alpha = 2.04$  は Bray らが求めた値  $2.0^{3),4)}$  と同じ値である。よって  $PbO-B_2O_3$  系ガラスでは頓行の  $B_2^*-E_\pi^*$  遷移による吸収ピーク対  $N$  値に関する曲線を基に論じた場合、 $PbO$  成分が 20 mol% 以上になるとその増加量に比例して  $PbO$  成分の一部が網目結合中の酸素原子における  $\pi$  電子を非局在化させるような原子群を形成していると考えたときに、最もうまく実験結果を説明できる。

次に  $R_2O-PbO-B_2O_3$  系ガラスについて、網目形成酸化物として振る舞う  $PbO$  成分の構造形態及びその割合が  $R_2O$  及び  $PbO$  量にどのように依存するかが問題となる。

そこで、 $R_2O-PbO-B_2O_3$  系ガラス中での  $Pb$  原子について、四面体型 4 配位構造群の形成の可能性について

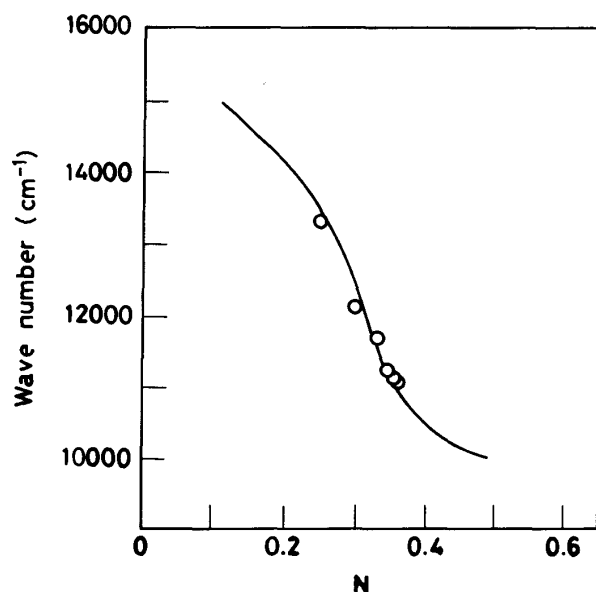
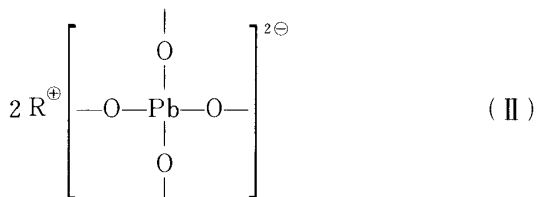
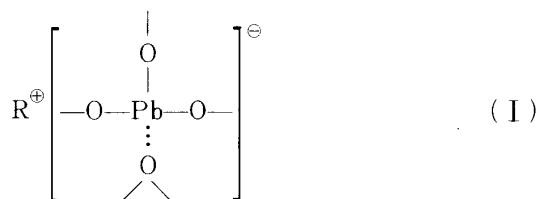


Fig. 5. The wave number of  $B_2^*-E_\pi^*$  transition band vs.  $N$  calculated from Eq. (7) in  $PbO-B_2O_3$  glasses (The curve in figure is cited from Ref. 13)).

検討する。

もしも Pb 原子が  $R_2O$ -PbO- $B_2O_3$  系ガラス中で 2 価の原子状態で四面体型 4 配位構造群を形成していると考えれば、次のような二通りの結合形態を取るものと考えられる。



すなわち  $Pb_{net}$  が (I) の場合  $[ROPbO_3]$  群を、(II) の場合  $[R_2PbO_4]$  群を形成するとした場合である。

まず、(I) の場合はガラス網目結合中の Pb 原子が  $BO_3$  群的に  $\pi$  電子の非局在化に寄与するとしたときであり、このときの  $N$  値誘導式は  $N = (\sum B_4) / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Pb_{net})$  となる。そこで  $xR_2OyPbO(1-x-y)B_2O_3$  組成のガラスについて (4) 式に相当する式として

$$A/100 = \alpha(x+y-0.2) \quad (8)$$

を用いて  $N$  値を求めると次の式となる。

$$N = \frac{x+y-\alpha y(x+y-0.2)}{1-x-y+\frac{1}{2}\alpha y(x+y-0.2)} \quad (9)$$

[ $ROPbO_3$ ] 群

また、(II) の場合はガラス網目結合中の Pb 原子が  $BO_4$  群と同様に  $\pi$  電子の局在化に寄与するとしたときである。このときの  $N$  値誘導式は  $N = (\sum B_4 + \sum Pb_{net}) / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Pb_{net})$  となる。そこで  $xR_2OyPbO(1-x-y)B_2O_3$  組成のガラスについて、(8) 式を用いて  $N$  値を求めると次の式となる。

$$N = \frac{x+y-\frac{1}{2}\alpha y(x+y-0.2)}{1-x-y+\frac{1}{2}\alpha y(x+y-0.2)} \quad (10)$$

[ $R_2PbO_4$ ] 群

(9) 式及び (10) 式において、PbO- $B_2O_3$  系ガラスで求められた  $\alpha = 2.04$  を用い  $y(PbO \cdot 4 B_2O_3) + xNa_2O$  系ガラス及び  $y(PbO \cdot 4 B_2O_3) + xK_2O$  系ガラスについて  $N$  値を求め、これらとガラスの  $B_2^*-E_{\pi}^*$  遷移によるピーク値 ( $E_1$ ) の関係を頓行の求めた曲線と対応づけて図 6 及び図 7 に示す。

これらの図によると、 $R_2O$  含有量が 12 mol% 付近までは頓行の曲線との適合性が良い。すなわち  $R_2O$  が約

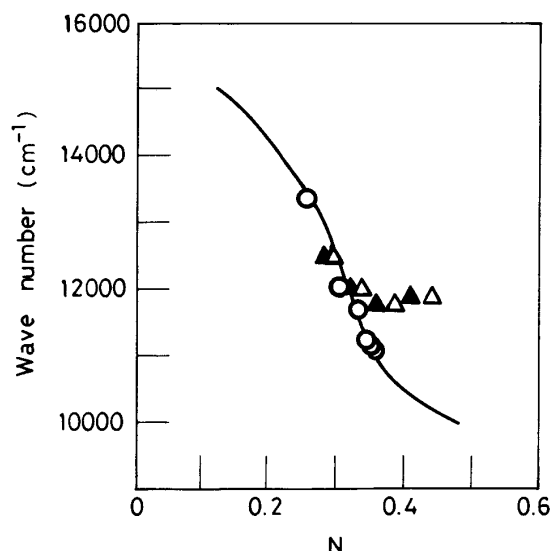


Fig. 6. The wave number of  $B_2^*-E_{\pi}^*$  transition band vs.  $N$  calculated from Eq. (9) and Eq. (10) in  $K_2O$ -PbO- $B_2O_3$  glasses (The curve in figure is cited from Ref. 13)).

○ : Eq. (7), ▲ : Eq. (9), △ : Eq. (10)

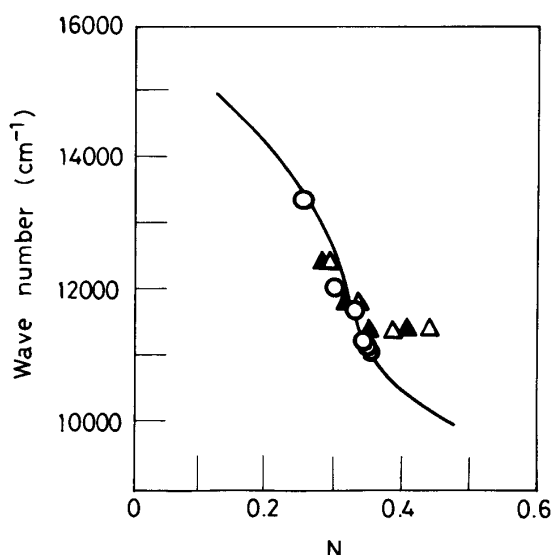


Fig. 7. The wave number of  $B_2^*-E_{\pi}^*$  transition band vs.  $N$  calculated from Eq. (9) and Eq. (10) in  $Na_2O$ -PbO- $B_2O_3$  glasses (The curve in figure is cited from Ref. 13)).

○ : Eq. (7), ▲ : Eq. (9), △ : Eq. (10)

12 mol% までは  $R_2O$ -PbO- $B_2O_3$  系ガラス中で網目形成酸化物として振る舞う PbO 成分の割合は  $2.04(x+y-0.2)$  で近似される。また (9) 式と (10) 式について、その適合性を比較すると (9) 式の方がより適合性が良いことより、その結合形態は PbO- $B_2O_3$  ガラス中と同様に  $Pb_{net}$  が網目結合中の  $\pi$  電子の非局在化に寄与する構造群形態  $[ROPbO_3]$  群をとっていると考えればスペクトルの組成依存性が理解できる。

## 5. 総括

PbO- $B_2O_3$  系及び  $R_2O$ -PbO- $B_2O_3$  系 ( $R=K$  or  $Na$ )

ガラス中の  $VO^{2+}$  イオンの光吸収スペクトルを測定し、ガラス組成と吸収ピーク波数との関係を調べるとともに、これらの系のガラス中におけるホウ素の配位数変化及び鉛の存在状態について、ピーク波数と  $N$  値を関連づけて検討した結果を要約すると次のごとくである。

(i)  $VO^{2+}$  イオンの低波数側の吸収  $E_1$  は  $B_2^*-E_g^*$  遷移に、高波数側の吸収  $E_2$  は  $B_2^*-B_1^*$  遷移に帰属され、 $PbO$  及び  $R_2O$  含有量の増加とともに  $E_1$  は顕著に低波数側へ、 $E_2$  は高波数側へシフトする。

(ii)  $PbO-B_2O_3$  系ガラスでは  $B_2^*-E_g^*$  遷移に帰属される吸収ピーク  $E_1$  が  $PbO$  含有量が 20 mol% 以上になると、 $PbO$  の増加に比例して網目形成酸化物として網目結合中に入り、この  $Pb$  原子はガラス網目結合中の酸素原子における  $\pi$  電子を非局在化する。

(iii)  $R_2O-PbO-B_2O_3$  系ガラスでは、ガラス組成が  $xR_2OyPbO(1-x-y)B_2O_3$  とすると、 $x$  が 12 mol% 以下では  $Pb$  原子が網目形成酸化物として参加する。量 ( $A\%$ ) は次の式で近似される。

$$A/100 = 2.04(x + y - 0.2)$$

## 文 献

- 1) A. H. Silver and P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **29**, 984-90 (1958).
- 2) P. J. Bray and J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37-46 (1963).
- 3) P. J. Bray, M. Leventhal and H. O. Hooper, *ibid.*, **4**, 47-66 (1963).
- 4) K. S. Kim and P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4459-65 (1976).
- 5) C. R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 189-202 (1962).
- 6) S. Kumar, *ibid.*, **5**, 107-10 (1964).
- 7) W. D. Johnston, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 608-11 (1965).
- 8) G. J. Kakabadse and E. Vassiliou, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 33-37 (1965).
- 9) H. G. Hecht and T. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **46**, 23-34 (1967).
- 10) H. Toyuki and S. Akagi, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 15-19 (1972).
- 11) H. Toyuki and S. Akagi, *ibid.*, **15**, 1-5 (1974).
- 12) 頓行 宏, 窯協, **84**, 439-43 (1976).
- 13) *ibid.*, **85**, 263-68 (1977).
- 14) *ibid.*, **86**, 536-40 (1978).
- 15) *ibid.*, **88**, 117-21 (1980).
- 16) *ibid.*, **88**, 168-75 (1980).
- 17) *ibid.*, **88**, 229-34 (1980).
- 18) 武藤俊之助, "物性物理学講座, 11" (1961) p. 124.
- 19) R. M. Klein and P. I. K. Onorato, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 199-203 (1980).