

Ni²⁺ イオンを含有する PbO-B₂O₃-R₂O (R=Na or/and K) 系 ガラスの光学的性質——可視域, 赤外域光吸収及び屈折率

小山田了三・古賀秀人*・小池 隆**

(東京電機大学 工学部
*長崎大学 工学部
**長崎大学 工学部大学院生)

PbO-B₂O₃-R₂O (R=Na or/and K) 系ガラス中の Ni²⁺ イオンの吸収スペクトルと、本系ガラスの赤外吸収スペクトル及び屈折率を測定した。この結果から配位子場強度及び Racah の *B* パラメーターを算出した。これらの結果を総合して、ガラス構造に及ぼすアルカリ金属酸化物の組成割合の変化による影響及び PbO 比の変化の影響等を検討した。900 cm⁻¹ の付近に現れる赤外吸収スペクトルの強度は、アルカリ含有量の増加に伴い減少する傾向が見られた。これはアルカリ含有量の増加に伴って BO₄ 単位の一部が BO₃ 単位に変化していくためであると考えた。この傾向は、Na と K のアルカリの種類が違って、また混合アルカリガラスにおいても、その差異は認められなかった。アルカリ含有量の増加に伴って屈折率は低下した。これはアルカリ含有量の増加とともに Pb²⁺ の割合が減少したためであると考えられる。また混合アルカリガラスの屈折率は、アルカリ含有量の変化に伴ってほぼ直線的に変化し、混合アルカリ効果はほとんど見られなかった。Ni²⁺ イオンの吸収スペクトルから求めた配位子場強度は、単一アルカリガラスの場合はアルカリ含有量の増加に伴い高波数側へシフトし、また PbO の割合が大きい場合にはその強度の変化は小さいことが認められた。更に混合アルカリガラスの場合は、Na と K のモル比が 1:1 付近が極小となるゆるやかな曲線を示した。Racah の *B* パラメーターは (100-x) (PbO·2 B₂O₃) + xK₂O + (16-x) Na₂O 系ガラス及び 76(PbO·2 B₂O₃) + xK₂O + (24-x)Na₂O 系ガラスにおいて K₂O の濃度の増大に伴って低波数側へ大きくシフトし、これ以外の系では、アルカリ含有量の増加に伴って低波数側へ直線的にシフトした。

(1984 年 11 月 17 日受付)

Absorption Spectra of Ni²⁺ Ions in PbO-B₂O₃-R₂O (R=Na or/and K) Containing NiO and IR Absorption Spectra and Refractive Indices of These Glasses

Ryozo OYAMADA, Hideto KOGA* and Takashi KOIKE**

(Faculty of Engineering, Tokyo Denki University
2-2, Nishikicho, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101
* Faculty of Engineering, Nagasaki University
** Graduate Student of Faculty of Engineering, Nagasaki University)

Absorption spectra of Ni²⁺ ions in PbO-B₂O₃-R₂O (R=Na or/and K) glasses containing NiO and their IR absorption spectra and refractive indices were measured. The ligand field strength and the Racah's *B* parameter were calculated from the absorption wavenumbers of Ni²⁺ ions. The effect of alkali metal oxide contents and of the ratio of PbO/B₂O₃ on the state of Ni²⁺ ions and glass structure was discussed on the basis of these results. Intensity of IR absorption spectra around 900 cm⁻¹ of these glasses was decreased with increasing alkali content, suggesting that a part of BO₄ units was transformed to BO₃ units with increasing alkali content. The refractive indices of those glasses decreased with increasing alkali content. This was ascribed to the decrease of the ratio of Pb²⁺ with increasing alkali content. The variation of refractive indices of mixed alkali glasses with alkali ratio showed no clear mixed effect. The ligand field strength calculated from the absorption spectra of Ni²⁺ shifted toward high wavenumber with increasing

alkali content in single alkali glasses, and the variation became small with increasing PbO content. In mixed alkali glasses the variation of refractivity with that of alkali content indicated 1:1. Racah's B parameter in $84(\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (16-x)\text{Na}_2\text{O}$ glasses and $76(\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (24-x)\text{Na}_2\text{O}$ glasses shifted toward low wavenumber with increasing K_2O content.

[Received November 17, 1984]

Key-words : Absorption spectra of Ni^{2+} ions, Refractive index of glass, IR spectra of glass, Mixed alkali effect, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ glasses

1. 緒 言

ガラス中に添加した遷移金属イオンは、配位酸素によって錯体を形成すると考えられ、これら酸素イオンの配位状態の変化によって遷移金属イオンのエネルギー準位に変化が生じることが予想される。したがって、これを示唆する光吸収スペクトルを測定することにより、配位子酸素の状態に関する知見と、更に広くガラス構造に関する知見を得ることができると考えられる。

光吸収スペクトルを用いたホウ酸塩ガラスの構造の研究は少なくない。例えば、 $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス ($\text{R}=\text{アルカリ}$) では、 R_2O 含有量の増加に伴い、ホウ素配位数が変化することが知られている^{1),2)}。Juzaら³⁾は、 $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 系ガラスの光吸収の研究を行い、 Ni^{2+} の配位数について、 R_2O の含有量が少ないと Ni^{2+} は6配位の構造をもち、 R_2O が増すに従って4配位の配置をとるものが増加することを示している。BerkesとWhite⁴⁾は Ni^{2+} を含む $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 組成のガラスについて、 R の種類の違いによって、 R_2O の含有量が同じであれば、 Li_2O の場合に、 Ni^{2+} イオンは最も6配位をとりやすく、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O の順にその傾向は減り、逆に4配位をとりやすくなると報告している。

ガラスに2種のアルカリを添加したガラスでは、混合アルカリ効果が現れることが知られている。これが最も顕著に現れる電気抵抗では、混合アルカリガラスが単一アルカリガラスと同様のモル数を含みながら、数けたに及ぶ電気抵抗の増加を生じることが示されている⁵⁾。この混合アルカリ効果は、現在までに電気抵抗以外に、比重、分子容、転移点、熱膨張、誘導体損、化学的耐久性、イオン拡散係数等、非常に多くの性質に影響を与えていることが知られている⁶⁾。しかし、ガラス中の遷移金属による光吸収特性から混合アルカリ効果について研究したものは少なく、混合アルカリガラス中の Ni と Cu に関する文献が見られるのみである⁷⁾⁻¹¹⁾。これについてTurnerとTurner⁷⁾及び川副ら⁸⁾は、混合アルカリケイ酸塩ガラス中の Ni^{2+} の吸収スペクトルを、作花ら⁹⁾は混合アルカリケイ酸ガラス中の Cu^{2+} の吸収スペクトルをそれぞれ測定し、光吸収スペクトルに明確な混合アルカリ効果を見いだせないとした。またAhmedら^{10),11)}も、混合アルカリホウ酸塩ガラス中の Cu^{2+} 及び Ni^{2+} の吸収スペクトルを測定し、混合アルカリ化により、ガラス

網目は大きな変化を受けないと報告している。

本研究では $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ガラスを取り上げた。この系のガラスは低融点、低粘度のはんだガラスと呼ばれ、異種のガラス間や、ガラスと金属の接合等にも使われるものである¹²⁾。現在、この系のガラス中の遷移金属の光吸収スペクトルに関する報告はまだ見られないので、本研究では、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスに、アルカリ金属酸化物 K_2O 及び Na_2O の混合比率を系統的に変化させて加え、これに、遷移金属酸化物 NiO を添加し、 Ni^{2+} の光吸収スペクトルから配位子場強度及びRacahの B パラメーターを算出し、更に赤外吸収、屈折率を測定して、これらの結果から、ガラス構造に及ぼすアルカリ金属添加物の組成割合の変化の影響、 $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ 比の変化の影響等を解明しようとした。

2. 実験方法

ガラス原料として特級試薬の Pb_3O_4 、 H_3BO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、及び NiO を用いた。ガラス組成は単一アルカリガラスの場合 $(100-x)(\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{R}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt \% NiO}$ ($x=0\sim 24$)、 $(100-x)(\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + x\text{R}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt \% NiO}$ ($x=0\sim 16$)、 $(100-x)(3\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{R}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt \% NiO}$ ($x=0\sim 9$) とした。また混合アルカリガラスの場合は $(100-N)(\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (N-x)\text{Na}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt \% NiO}$ (N 及び $x=24, 20, 16, 9$)、 $83.1(\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (N-x)\text{Na}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt \% NiO}$ (N 及び $x=0\sim 16.9$)、 $81(3\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (9-x)\text{Na}_2\text{O} + 0.5 \text{ wt \% NiO}$ ($x=0\sim 9$) とした。これらをひょう量後、白金るつぼに入れ、 $850^\circ\sim 920^\circ\text{C}$ で約3時間保持し、途中数回かくはんを行った。この熔融物をその組成に適した温度に加熱した鋳型に流しこみ、厚さ約3mmのガラス板及び屈折率測定用のくさび形試料とし、これらの両面を研磨した。

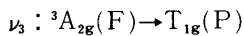
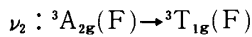
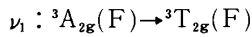
光吸収スペクトル(近赤外を含む)は、日本分光製、UVIDEC-420型及び590型を用い、 $2500\sim 320 \text{ nm}$ ($4000\sim 31300 \text{ cm}^{-1}$)の範囲で測定した。赤外吸収スペクトルは、日立製作所製287型分光光度計を用い、 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲でKBr法を用いて測定した。屈折率は島津製作所製、V-6型を用い、最小偏角法により算出した。

3. 結 果

3.1 光吸収スペクトル

図1にPbO-B₂O₃系ガラス中のNi²⁺の光吸収スペクトルを示す。図より吸収ピークは低波数側から、約7300~8000 cm⁻¹, 12800~12900 cm⁻¹及び23500~23800 cm⁻¹に現れることが分る。また、PbO-B₂O₃系ガラス中のNi²⁺の吸収ピークは、低波数側から約7300~9600 cm⁻¹, 1200~12900 cm⁻¹及び22400~23000 cm⁻¹に現れた。作花ら¹³⁾のNa₂O-Al₂O₃-B₂O₃, CaO-Al₂O₃-B₂O₃系ガラス中のNi²⁺の光吸収スペクトルの報告を参考にすると、これらのスペクトル中の3個の吸収帯は、主に酸素6配位のNi²⁺によるものと思われ、低波数側からν₁, ν₂, ν₃に対応すると考えられる。

作花らに従えば、Ni²⁺イオンの3個の独立した吸収ピーク、ν₁, ν₂, ν₃はそれぞれ次のように帰属される。



しかし、ここでν₃の低波数側のショルダー部分にあるとされるν₄(4配位のNi²⁺によるものとされている)⁴⁾、及びν₅(6配位のNi²⁺のスピンの遷移によるものとされている)^{4), 14)}の吸収ピークは、本系のガラスでは強度が弱くほとんど観測されなかった。

図2, 図3, 図4に、マトリックスがそれぞれPbO·2B₂O₃, PbO·B₂O₃, 3PbO·2B₂O₃の場合の単一アルカリガラス中のNi²⁺の吸収ピークのアルカリ含有量に対

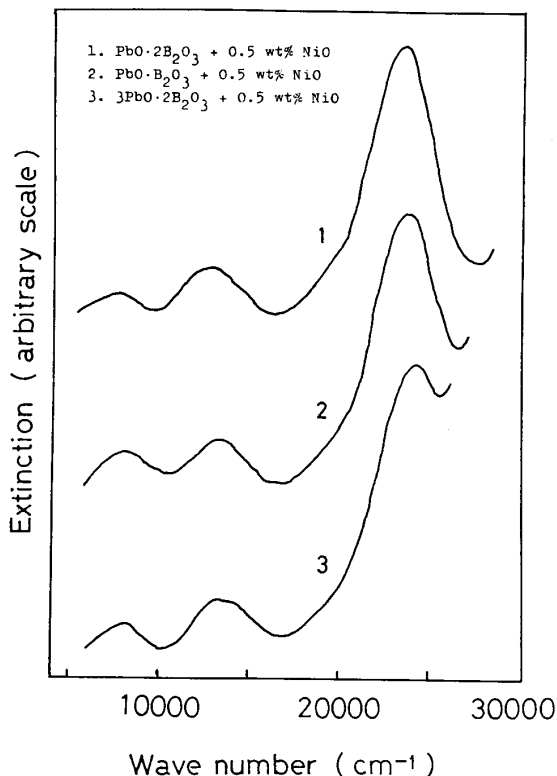


Fig. 1. Absorption spectra of Ni²⁺ ions in PbO-B₂O₃ glasses.

する変化を示す。なお、ここでマトリックスが3PbO·2B₂O₃の場合(図4), 図1に示したように、ν₃は吸収端に非常に接近するために、そのピークの位置を判定できなかった。

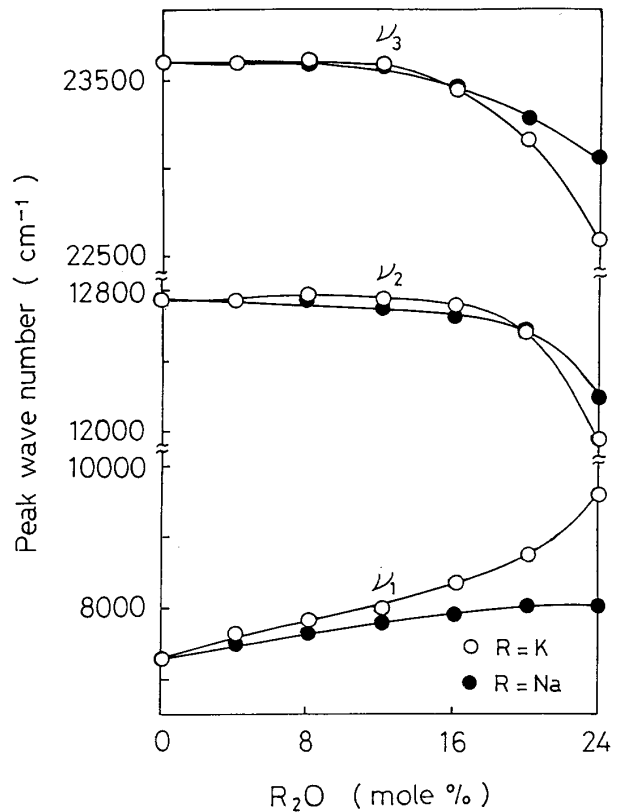


Fig. 2. Variation of the absorption peak wave number of Ni²⁺ for (100-x)(PbO·2B₂O₃) + xR₂O glasses with alkali metal oxide contents.

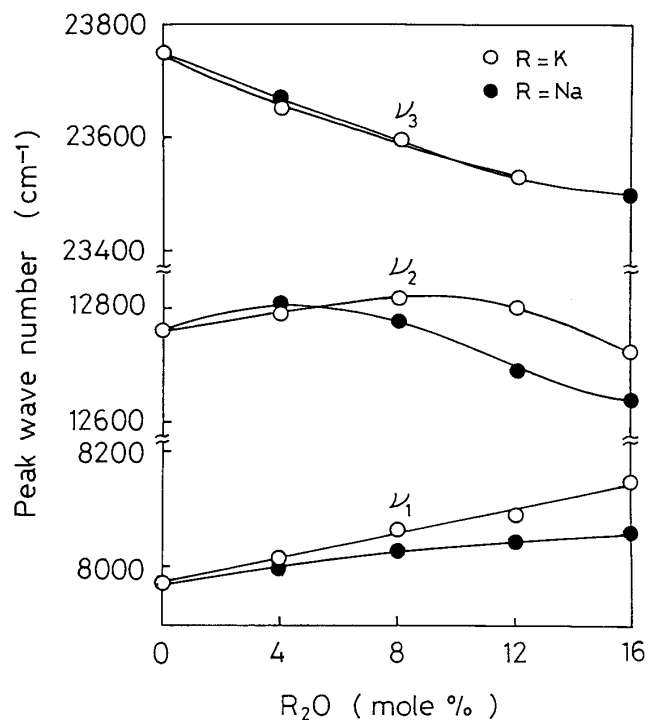


Fig. 3. Variation of the absorption peak wave number of Ni²⁺ for (100-x)(PbO·B₂O₃) + xR₂O glasses with alkali metal oxide contents.

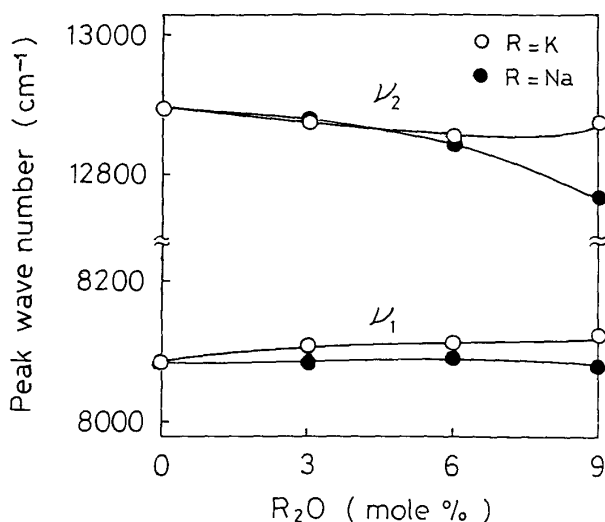


Fig. 4. Variation of the absorption peak wave number of Ni^{2+} for $(100-x)(3\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)+x\text{R}_2\text{O}$ glasses with alkali metal oxide contents.

マトリックスが $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の場合 (図2), アルカリ含有量の増加に伴い ν_1 ピークは高波数側へ, ν_2 及び ν_3 は低波数側へそれぞれシフトし, K_2O の場合の方が Na_2O の場合よりもシフトの割合が大きいことが分る. また ν_2 はアルカリ含有量が約 16 mol %, ν_3 は約 12 mol % まではほぼ一定であることが認められた. マトリックスが $\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の場合 (図3) は, アルカリ含有量の増加に伴い, ν_1 は高波数側へ, ν_3 は低波数側へ単調にシフトし, ν_2 は Na_2O の場合約 4 mol % から低波数側へ, K_2O の場合約 12 mol % から低波数側へわずかにシフトしているのが認められた. マトリックスが $3\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の場合 (図4) は, アルカリ含有量の増加に伴い

ν_1 はほぼ一定か, 高波数側へわずかにシフトを示し, ν_2 はほぼ一定か, あるいは Na_2O の場合に低波数側へシフトを示すことが認められた.

次に混合アルカリガラスの Ni^{2+} の吸収ピークのアルカリ含有比に対する変化の例として, $76(\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)+x\text{K}_2\text{O}+(24-x)\text{K}_2\text{O}$, 及び $84(\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3)+x\text{K}_2\text{O}+(16-x)\text{Na}_2\text{O}$ 組成ガラスの結果をそれぞれ図5, 図6に示す. これらのガラスの ν_1 , ν_2 及び ν_3 の3つのピークは $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 比の変化に伴い, その比の値が0と1のときの各ピーク波数を結んだ直線からずれたゆるやかな曲線を描いてシフトすることが認められた. この直線からのずれは, 図5に示した組成の場合, ν_1 は $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 比の値が0.6付近で下方へ 370 cm^{-1} , ν_2 は0.6付近で上方へ 150 cm^{-1} , ν_3 は0.5付近で 150 cm^{-1} なり, それぞれ最大値も示した. 図6に示した組成の場合には, ν_1 , ν_2 ともに $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 比と値が0.5付近で下方へ約 60 cm^{-1} の下方へのずれが認められた.

3.2 赤外吸収スペクトル

$\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ 系及び $\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの赤外吸収スペクトルの例を図7に示す. 図より 700 cm^{-1} 付近に1個の吸収バンドが, また $770\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 及び $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ にかけて幅広い吸収バンドが認められた.

$\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについては, BO_4 及び BO_3 単位が考えられ¹⁵⁾, BO_4 単位は4面体構造で, その振動型は図8に示す4種であり, 一方, BO_3 単位は平面三角形の構造で, その振動型は図9に示す4種である¹⁶⁾. ガラ

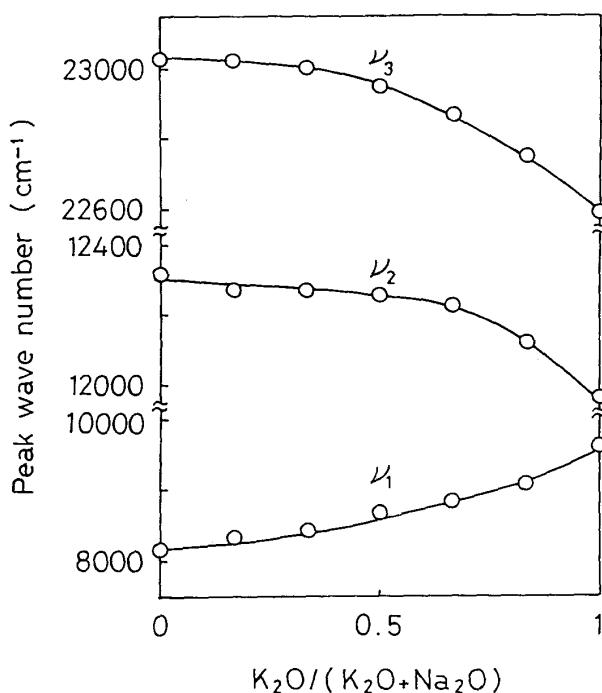


Fig. 5. Variation of the absorption peak wavenumber of Ni^{2+} for $76(\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)+x\text{K}_2\text{O}+(24-x)\text{Na}_2\text{O}$ glasses with alkali metal oxide contents.

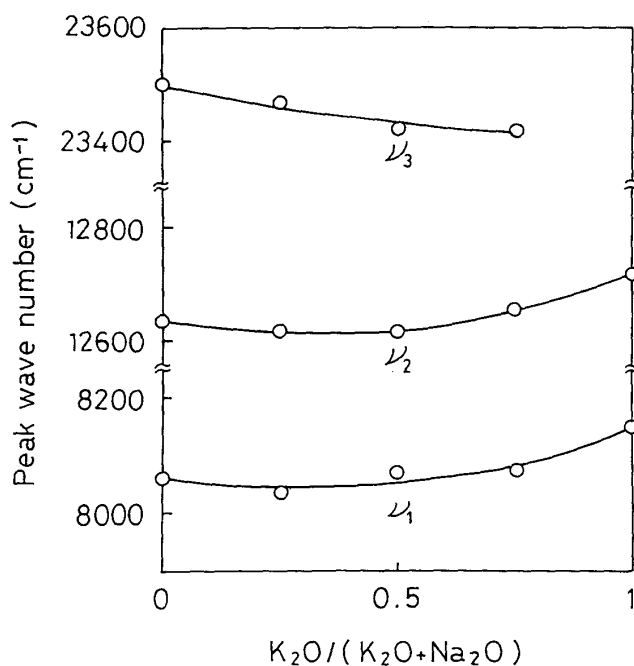


Fig. 6. Variation of the absorption peak wave number of Ni^{2+} for $84(\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3)+x\text{K}_2\text{O}+(16-x)\text{Na}_2\text{O}$ glasses with alkali metal oxide contents.

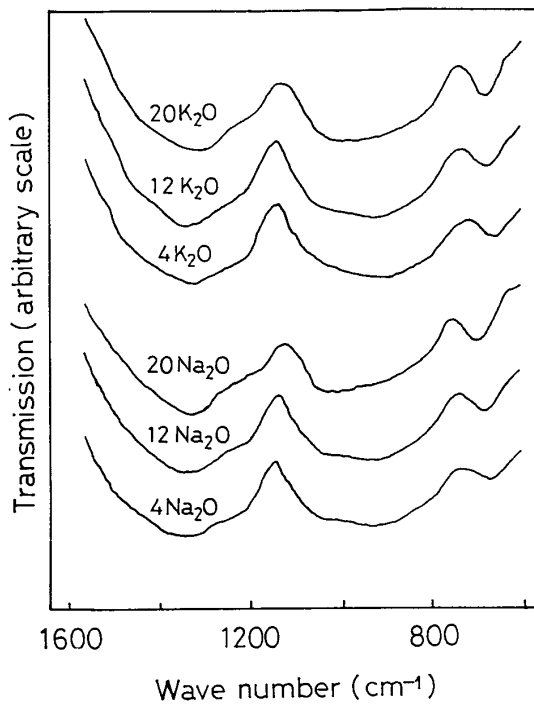


Fig. 7. Infrared transmission spectra in $(100-x)(\text{PbO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3) + x\text{R}_2\text{O}$ glasses.

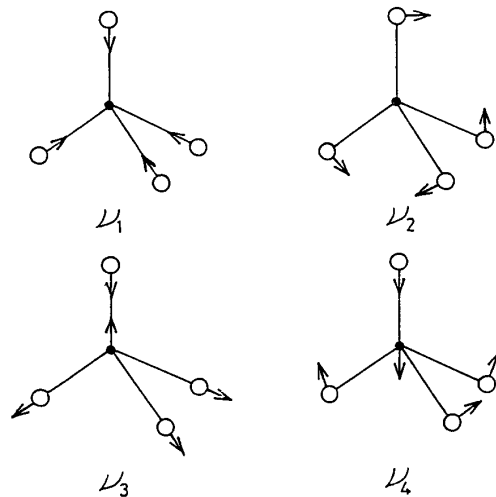


Fig. 8. Normal modes of vibration of BO_4 .

ス状及び結晶状 B_2O_3 の赤外線スペクトルは、本測定波数の範囲内では 8 個の吸収バンドをもつことが知られており¹⁷⁾、本研究により得られた赤外吸収スペクトルの幅広い吸収バンドは、これらが重なり合ったものと考えられる。

萩原ら¹⁸⁾は $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの赤外吸収スペクトルを測定し、 B_2O_3 ガラスでは BO_3 単位が支配的であり、これに PbO が添加された場合には、 PbO 濃度 50 mol% 付近まで BO_3 単位が増加していくと考え、 PbO を添加した際に現れる $770 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ にかけての広い吸収バンドは、 PbO 濃度 50 mol% まで強度を増し、その後減衰消滅することより、この吸収バンドを BO_4 単位に関連するものとしている。

上記の考え方を参考にすると、本系ガラスの $770 \sim$

1100 cm^{-1} の赤外線吸収バンドで、 $4 \text{ K}_2\text{O}$ のとき現れた 900 cm^{-1} 付近の $\text{PbO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ の吸収が K_2O 量の増大とともに弱まっていることと、アルカリ添加量の増大によってガラス中の全体の酸素の数が減少することとを合わせ考えると、本系ガラスではアルカリ含有量の増加に伴い、 BO_4 単位の一部が BO_3 単位に変化していくものと考えられる。なお赤外吸収スペクトルでは、 K_2O と Na_2O による傾向はほぼ同じである。また混合アルカリガラスに対しても同様の傾向が見られる。

3.3 屈折率

$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスの屈折率を図 10 に、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスの屈折率を図 11、図 12 に示した。

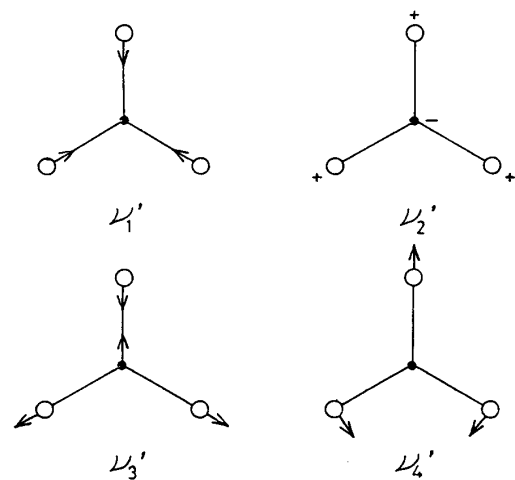


Fig. 9. Normal modes of vibration of BO_3 .

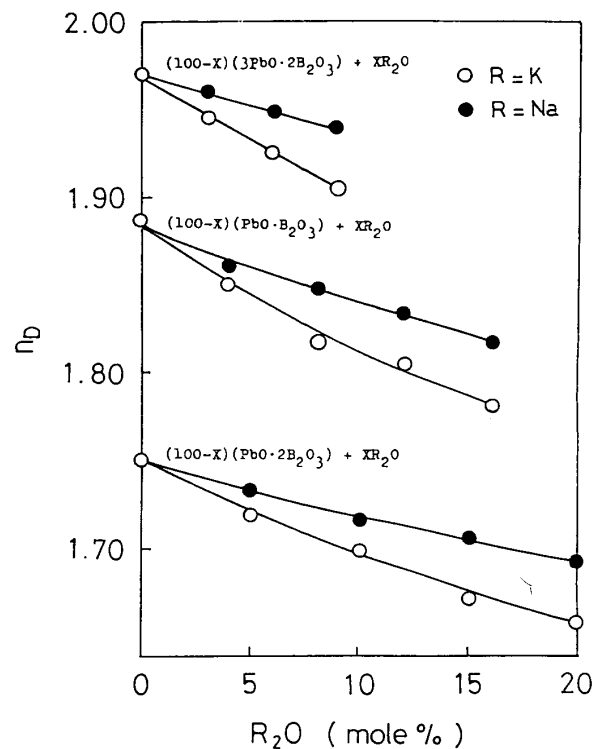


Fig. 10. Variation of the refractive index for $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ glasses containing NiO .

屈折率は一般に次の Lorentz-Lorentz の式で表され、構造原子の分極状態、ガラスの構造等と密接な関係をもっている。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{R}{V} \quad (1)$$

ここで、 n は屈折率、 R は分子屈折、 V は分子容である。この式より、分子屈折が大きくなるか、あるいは分子容が小さくなれば屈折率が大きくなることが分る。音在¹⁹⁾によると、酸化ガラスではその分子屈折に対して最も寄与の大きいのは O^{2-} であり、隣接場イオンの効果は O^{2-} の周囲に作られる電場の非対称性が大きいほど大きくなると考えられるので、非架橋酸素のイオン屈折の方が架橋酸素のそれよりも大きく、修飾酸化物の多いガラスほどガラスの分子屈折は大きい。また修飾陽イオンのイオン半径が増すと、それ自身のイオン屈折の増加と O^{2-} の周囲の電場の非対称性の増加によって、ガラスの分子屈折は増加する。

上記の説明から、本系ガラスでもアルカリ含有量の増加に伴い分子屈折が増し、屈折率が増加すると思われるが、図 10 に示すように屈折率は低下している。これは本系のガラスには、イオン屈折の値が大きい Pb^{2+} が含まれており (Pb^{2+} : 11.65, B^{3+} : 0.05, Na^+ : 0.7, K^+ : 2.85)²⁰⁾ アルカリ含有量の増加とともに、 Pb^{2+} の割合が減少した影響が一番大きく出るとためと思われる。また、

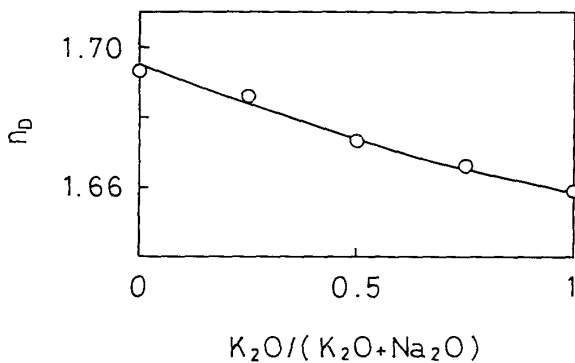


Fig. 11. Variation of the refractive index for $80(PbO \cdot 2 B_2O_3) + xK_2O + (20-x)Na_2O$ glasses containing NiO .

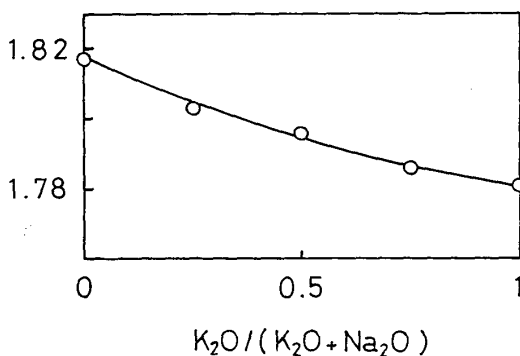


Fig. 12. Variation of the refractive index for $84(PbO \cdot B_2O_3) + xK_2O + (16-x)Na_2O$ glasses containing NiO .

K^+ の方が Na^+ よりもイオン半径が大きいため、(K^+ : 1.38 Å, Na^+ : 1.02 Å), 分子屈折が増し、屈折率は K^+ を含むガラスの方が Na^+ のそれよりも大きくなることが予想されるが、本系のガラスでは Na^+ を含むガラスの方が屈折率が大きかった。これは、 Na_2O を含む系が K_2O の場合よりも Pb^{2+} の影響が大きくなるためであると思われる。

また、本系の混合アルカリガラスの屈折率の変化を見ると (図 11, 図 12), アルカリ含有比の変化とともにほぼ直線的な変化を示し、混合アルカリ効果はほとんど認められなかった。

4. 考 察

4.1 配位子場強度

配位子場の強さを示す $10 Dq$ は直線光吸収スペクトルの ν_1 として求めるか、あるいは ν_2 及び ν_3 を用いて田辺-菅野の行列式から導くこともできるが²¹⁾、この場合 ${}^3T_{1g}(F)$ レベルが他のレベル (${}^1E_g(D)$) と接近しているため ν_2 の値が正確でないとされているので⁴⁾、以下 $10 Dq$ を問題にするときは ν_1 を $10 Dq$ として用いて議論する。

本系の単一アルカリガラスの場合 (図 2~図 4), アルカリ含有量の増加に伴い $10 Dq$ は単調な増加を示し、その増加の割合は、 K の場合が Na の場合より大きく、また同じアルカリ含有量で比較すると、 PbO の割合が大きいときには $10 Dq$ の変化が小さいことが認められた。この $10 Dq$ の増加については、作花ら¹³⁾ の $Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラスでの高アルカリ組成での考察を参考にすると、ガラスの網目構造が破壊されて弱体化し、網目中で束縛されていた Ni^{2+} が、より安定な位置をとるようになるためであると考えられる。これは Ni^{2+} 錯体の安定化により ν_1 の遷移準位間のギャップが広がったことと対応する。アルカリについては K と Na では、 K のイオン半径が大きく、網目構造の弱体化により大きく寄与するものと考えられる。また PbO の割合が大きいと $10 Dq$ の変化が小さいのは、ガラス化範囲の違いからも分るように、 PbO の割合が大きいと網目構造が破壊されており、最もゆるんだ構造の中にアルカリが入っているので、網目がアルカリ含有量の変化にあまり影響を受けなくなることを示すものと判断される。

混合アルカリガラスの場合の $10 Dq$ の変化は、下方へ少しふくらんだ緩やかな曲線を描いている。この下方への小さなずれは、ガラス中で K^+ と Na^+ が混合することにより、網目構造を破壊する度合がわずかながら小さくなっていることを示すものと考えられる。

4.2 Racah の B パラメーター

d 電子間のクーロン相互作用を示す Racah の B パラメーターは、その値が Ni^{2+} の自由イオン状態における

値 (1030 cm^{-1}) と比べて、その減少の度合いが大きいほど共有結合性が大きいことを示唆するものであるとされ²²⁾、 B の値は以下に示す式に ν_1 及び ν_3 ピークの値を代入して求めることができる⁴⁾。

$$B = (\nu_3 - 2\nu_1)(\nu_3 - \nu_1) / 3(5\nu_3 - 9\nu_1) \quad (2)$$

$x\text{R}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスのアルカリ含有量

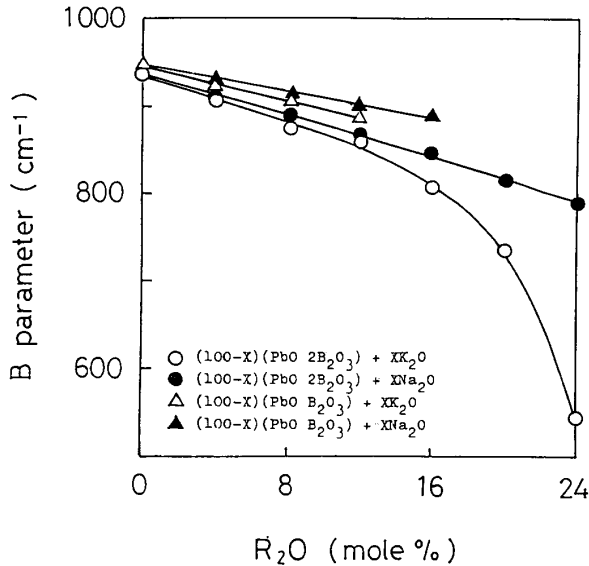


Fig. 13. Variation of Racah's B parameter of Ni^{2+} ions for $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ glasses.

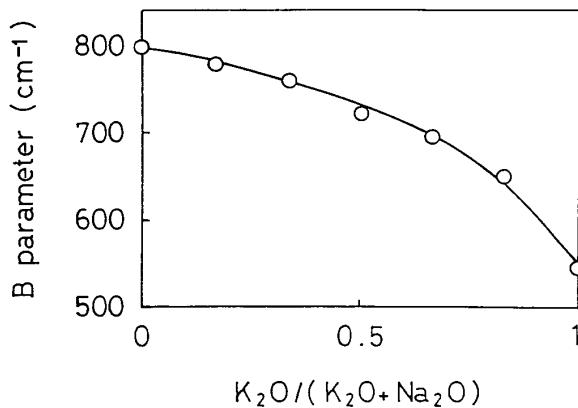


Fig. 14. Variation of Racah's B parameter of Ni^{2+} ions in $76(\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (24-x)\text{Na}_2\text{O}$ glasses.

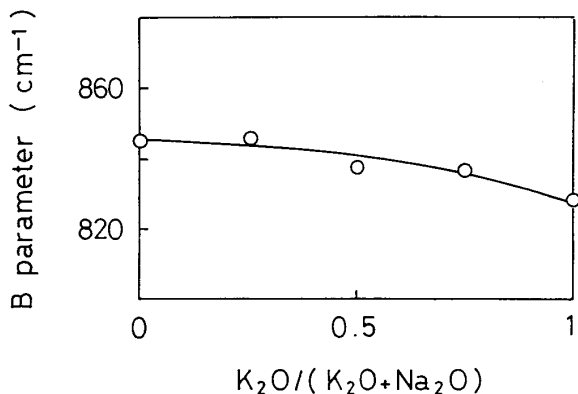


Fig. 15. Variation of Racah's B parameter of Ni^{2+} ions in $84(\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (16-x)\text{Na}_2\text{O}$ glasses.

に対する B の値の変化を図 13 に示した。図より B の値はアルカリ含有量の増加に伴い単調に減少し (マトリックスが $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の場合, $\text{K}_2\text{O} = 24\text{ mol \%}$ で -390 cm^{-1} , $\text{Na}_2\text{O} 24\text{ mol \%}$ で -140 cm^{-1} ; $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の場合, $\text{K}_2\text{O} = 16\text{ mol \%}$ で -45 cm^{-1} , $\text{Na}_2\text{O} = 16\text{ mol \%}$ で -30 cm^{-1})、減少する割合は K の場合が Na の場合よりも大きく、また PbO の割合が大きいときには B の値の変化が小さい。これらの挙動は 10 Dq の変化とよく対応している。したがって、アルカリ含有量増加による B パラメーターの減少は、 Ni^{2+} 錯体の共有結合性が弱められることを示唆するものと考えられる。

混合アルカリホウ酸塩ガラスの場合の含有比に対する B の値の変化の例として、 $76(\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (24-x)\text{Na}_2\text{O}$ と $84(\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + x\text{K}_2\text{O} + (16-x)\text{Na}_2\text{O}$ の組成のガラスについて、それぞれ図 14、図 15 に示した。なお図 14 に示した組成のガラス以外は、 B の変化はあまり明確でなかった。 B の値はアルカリ含有比の変化に伴い、上方へふくらんだ緩やかな曲線を描いている (図 14 の組成の場合、直線からのずれは $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ 比の値が 0.6 のとき $+65\text{ cm}^{-1}$)、これはガラス中で K^+ と Na^+ が混合することにより、 Ni^{2+} 錯体の共有結合性の割合がわずかながら小さくなっていることを示すものと考えられる。

4.3 アルカリ含有量及び含有比の変化による構造変化について

本系ガラスの Ni^{2+} の光吸収スペクトルのピーク位置の組成依存性は、五嶋ら²³⁾の $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、作花ら¹³⁾の $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では、ピーク位置がアルカリ含有量の変化に対して極大値や極小値を持って変化しているのに対し、比較的単調であるので、本系のガラスの組成による構造変化は比較的単純であると思われる。ホウ素の配位数については、赤外吸収スペクトルの測定結果から、アルカリ含有量の増加に伴い 4 配位ホウ素の一部が 3 配位ホウ素に変化するものと考えられる。 Ni^{2+} の配位数については、主に 6 配位であると考えられ、4 配位の Ni^{2+} によるとされる ν_4 は、 R_2O が 20 mol \% 以上のときにだけ認められたが、強度は弱い。したがって本系のガラスでは、Paul ら²⁴⁾が $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて得た 4 配位型のスペクトルを示すような塩基性の大きい酸素は存在しないと考えられる。

アルカリ含有量の増加に伴う 10 Dq の増加や、 B パラメーターの減少は、マトリックスが $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスで、アルカリ含有量が多いと特に顕著である。これは Duffy²⁵⁾の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの高アルカリ組成での考察を参考にすると、網目構造がかなり破壊されて、 $\text{B}_2\text{O}_3^{4-}$ のような遊離イオンが生成しているために、 Ni^{2+} がより安定な錯体を形成することに起因するものと考えられる。

混合アルカリガラスの場合、ピーク位置や B パラメーターはアルカリ含有比の変化とともに、直線性からわずかにずれることが認められ、Ahmedら¹⁰⁾の $(30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ のガラスの光吸収測定の結果とほぼ同様な傾向が見られた。また、屈折率もアルカリ含有比の変化とともに直線的な変化を示した。以上から、本系のガラスの光吸収及び屈折率には、混合アルカリ効果はあまり明確に現れなかった。

5. 総括

NiO を含む $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$) 及び $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスについて、ガラス中の Ni^{2+} イオンの光吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル及び屈折率に及ぼすアルカリ金属酸化物の影響を調べた。得られた結果は次のようである。

(1) $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスでは、6配位の Ni^{2+} によるものと思われる ν_1 , ν_2 , ν_3 の三つの吸収ピークが認められ、アルカリ含有量の増加に伴い、 ν_1 は高波数側へ、 ν_2 及び ν_3 は低波数側へシフトする傾向が見られた。これは PbO の割合が大きいときには変化が小さかった。これらのピークの波数の変化と B パラメーターの変化から、アルカリ含有量の増加により、ガラス網目構造が破壊されて Ni^{2+} の配位子場強度及び共有結合性は増加することが推測された。 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスでは、ピーク及び B パラメーターは直線性からわずかにずれることが認められた。

(2) 赤外吸収スペクトルの測定では、アルカリ含有量の増加により、4配位ホウ素の一部が3配位化する。

(3) $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$) 系ガラスでは、アルカリ含有量の増加に伴い屈折率は低下した。これはイオン屈折の値が大きい Pb^{2+} イオンの割合が減少することによるものと考えられる。 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスでは、アルカリ含有比の変化に伴い、屈折率は

直線的に変化し、混合アルカリ効果は明確には認められなかった。

文 献

- 1) P. J. Bray and J. G. O. Keefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37-46 (1963).
- 2) P. J. Bray, *Interaction of Radiation with Solids*, A. Bishay, et al. Eds., 25-54 (1967).
- 3) R. Juza, H. Seidel and J. Tiedemann, *Angew. Chem. Internat.*, ed. 5 (1966) p. 85-94.
- 4) J. S. Berkes and W. B. White, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 191-99 (1966).
- 5) R. M. Hakim and D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 174-77 (1967).
- 6) J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 235-61 (1969).
- 7) W. H. Turner and J. A. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 201-07 (1972).
- 8) 川副博司, 細野秀雄, 金澤孝文, 窯協, **86**, 567-69 (1978).
- 9) S. Sakka, K. Kamiya and H. Yoshikawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 289-93 (1978).
- 10) A. A. Ahmed, A. F. Abbas, and F. A. Moustafa, *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 43-46 (1983).
- 11) A. A. Ahmed and A. F. Abbas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 434-39 (1983).
- 12) 大岡一夫, “ガラスハンドブック”, 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明編, 朝倉書店 (1975) p. 135-52.
- 13) 作花濟夫, 西雪敏紀, 窯協, **88**, 151-58 (1980).
- 14) 高橋克明, 五嶋康雅, 窯協, **78**, 370-74 (1970).
- 15) 功刀雅長, “無機材料科学”, 誠文堂新光社 (1972) p. 35.
- 16) 水島三一郎, 島内武彦, “赤外線吸収とラマン効果”, 共立出版 (1970) p. 160.
- 17) R. V. Adams and R. W. Douglas, *Glastech. Ber. Sonderband*, **32**, 12-24 (1959).
- 18) 萩原尚男, 小山田了三, 黒沢利夫, 電気化学, **41**, 13-16 (1973).
- 19) 音在隆夫, “ガラスハンドブック”, 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明編, 朝倉書店 (1975) p. 613.
- 20) 成瀬 省, “ガラス工学”, 共立出版 (1979) p. 296.
- 21) T. Bates, “Modern Aspect of the Vitreous State”, Vol. 2, Ed. J. D. Mackenzie (1962) p. 195-254.
- 22) C. K. Jorgensen, *Discuss. Farad. Soc.*, **26**, 110-15 (1950).
- 23) 五嶋康雄, 尾坂明義, 高橋克明, 窯協, **80**, 17-21 (1980).
- 24) A. Paul and R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 233-37 (1967).
- 25) J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 22-26 (1975).