

PbO-SiO₂ 及び PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O 系ガラス中の Mn³⁺ イオンの光吸収スペクトル及びガラスの屈折率

小山田了三・古賀秀人*・星野朝則**

(長崎大学 教育学部
現在：東京電機大学 工学部
*長崎大学 工学部
**長崎大学大学院)

PbO-SiO₂ 系及び PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O 系ガラス中の Mn³⁺ イオンの光吸収スペクトルとガラスの屈折率を測定し、ガラス組成と吸収ピーク波数及び屈折率の関係を調べた。PbO-SiO₂ 系に MnO₂ を添加したガラス中の Mn³⁺ の吸収ピーク波数は MnO₂ 添加量が増加するとともに低波数側へシフトした。屈折率は MnO₂ 添加量が 1.0 mol% まではほぼ一定となった。PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O 系ガラス中の Mn³⁺ の吸収ピーク波数は $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ の値の増加とともに低波数側へシフトし、混合アルカリ効果ははっきりとは現れない。屈折率は $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ の値の増加とともに直線的に減少し、混合アルカリ効果は明確には認められない。

(1984年3月14日受付)

Optical Absorption Spectra of Mn³⁺ Ions in PbO-SiO₂ and PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O Glasses and Refractive Indices of These Glasses

Ryozo OYAMADA, Hideto KOGA* and Tomonori HOSHINO**

(Faculty of Education, Nagasaki University
1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852
Now with Tokyo Denki University
* Faculty of Engineering, Nagasaki University
** Graduate School of Engineering, Nagasaki University)

Absorption spectra of Mn³⁺ ions in PbO-SiO₂ and PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O glasses and refractive indices of these glasses were measured, and the effect of chemical composition was studied. The peak wave numbers of Mn³⁺ ion shifted toward the lower wave numbers with increasing MnO₂ addition in PbO-SiO₂ glasses. The refractive indices of PbO-SiO₂ glasses were nearly constant. The peak wave numbers of Mn³⁺ ions in PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O glasses shifted toward the lower wave numbers with increasing $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ ratio. The mixed alkali effect was not observed in the relation between peak wave number of Mn³⁺ and composition. The refractive indices shifted linearly toward the lower values with increasing $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ ratio. No mixed alkali effect was observed clearly in the refractive index.

[Received March 14, 1984]

Key-words : Absorption spectra of Mn³⁺, Refractive index of glass, Mixed alkali effect, PbO-SiO₂ glasses, PbO-SiO₂-K₂O-Na₂O glasses

1. 緒 言

2種のアルカリイオンを含むガラスの物性値は、2種の単一アルカリガラスの物性値から加成性に基ついて求めた値から離れた値を示すことがある。これは混合アルカリ効果と呼ばれる。この効果は、電気伝導¹⁾、イオン

拡散²⁾、誘電損失³⁾、化学的耐久性⁴⁾、粘度⁶⁾等、多くの物性に比較的明らかに現れるが、一方、密度⁶⁾、モル体積⁷⁾、屈折率⁸⁾、硬度⁹⁾等の物性にはほとんど現れないことが知られている。

このようにガラスのほとんどの物性についての混合

アルカリ効果は広く研究されているが、遷移金属イオンによる光吸収に関するものは少なく、 Cu^{2+} ^{10),11)}と Ni^{2+} ^{12),13)}についてのみの報告がなされ、これらの結果から、光吸収についての混合アルカリ効果は顕著ではないと報告されている。しかし、著者らが先に行った PbO-SiO_2 系に $(1-x)\text{K}_2\text{O}+x\text{Na}_2\text{O}=15\text{ mol}\%$ を添加したガラスの Cu^{2+} イオンによる吸収では、ピーク波数の組成依存性に混合アルカリ効果が現れ、 $[\text{PbO}/\text{SiO}_2]$ の比が大きいガラスの方が混合アルカリ効果が著しかった。

そこで、本研究では Cu^{2+} と類似の形式のエネルギー準位を持つ Mn^{3+} を添加した PbO-SiO_2 系及び $\text{PbO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系ガラスについて、 Mn^{3+} の光吸収スペクトル及びガラスの屈折率を測定し、それらの混合アルカリ効果を検討した。

2. 実験方法

実験には、 3PbO-2SiO_2 、 PbO-SiO_2 及び 39PbO-61SiO_2 に MnO_2 を $0.05\sim 1.0\text{ mol}\%$ 添加した組成のガラスと、それぞれの基礎組成に $15\text{ mol}\%$ の $(1-x)\text{K}_2\text{O}+x\text{Na}_2\text{O}$ と $0.1\text{ mol}\%$ の MnO_2 を添加した組成のガラスを使用した。ガラスの原料には、試薬特級の Pb_3O_4 (片山化学工業製)、 SiO_2 、 MnO_2 、 K_2CO_3 (中井化学薬品製)及び Na_2CO_3 (石津製薬製)を用いた。上記の組成になるように調合したバッチを白金るつぼに入れ、 SiC 発熱体電気炉中で $1000^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で約3時間熔融し

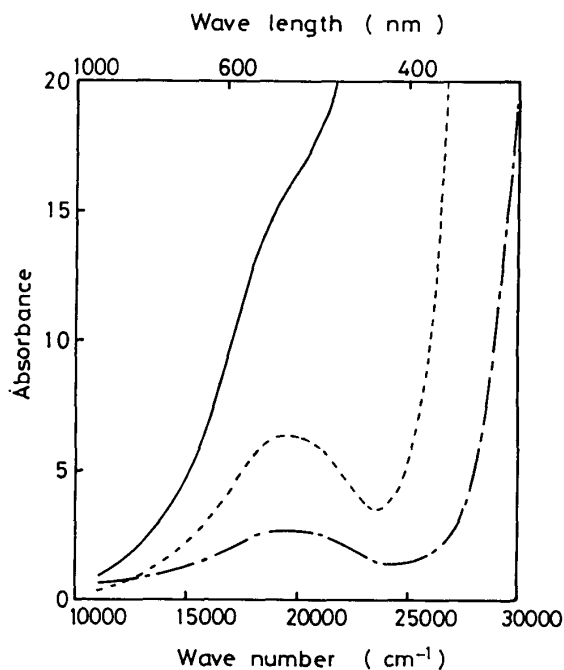


Fig.1. Absorption spectra of Mn^{3+} ions in PbO-SiO_2 glasses containing MnO_2 $0.25\text{ mol}\%$. The absorbance refers to 1 cm thickness.

— : $[\text{PbO}]/[\text{SiO}_2]=0.64$,
 - - - : $[\text{PbO}]/[\text{SiO}_2]=1.0$,
 - · - : $[\text{PbO}]/[\text{SiO}_2]=1.5$

た。融液をステンレス製の型に流し込み、厚さ約 2.5 mm 、直径約 20 mm のガラス板とし、これを研磨して厚さ $1\sim 2\text{ mm}$ の板状にして光吸収の測定に使用した。また、融液の一部をステンレス製のくさび型の鋳型に流し込んでガラス化し、表面を研磨して屈折率の測定に供した。

光吸収は、日本分光製 UVIDEC-420 型分光光度計を用い $300\sim 900\text{ nm}$ の範囲で測定した。吸収ピーク的位置は光吸収スペクトル上で求めた。屈折率は、島津製作所製、V-6 形分光計により、 Na のD線を光源として最小偏角法で測定した。

3. 結果と考察

3.1 光吸収

$\text{PbO-SiO}_2\text{-MnO}_2$ 系ガラスの光吸収スペクトルの例として MnO_2 を $0.25\text{ mol}\%$ 添加したものを図1に示す。図によると、吸光度は 11000 cm^{-1} 付近から波数の増加とともに増加し、その後いったん減少して、更に 23000 cm^{-1} 付近から急激に増加する。また、 MnO_2 の添加量は一定であるのに、 $[\text{PbO}]/[\text{SiO}_2]$ 比が大きい方がピークの吸光度が大きい。なお、この MnO_2 添加ガラスの色は赤紫色であり、 MnO_2 添加量が増加すると次第に濃くなる。この赤紫色は Mn^{3+} が存在することを示している¹⁴⁾。

Mn^{3+} イオンは電子配置が $3d^4$ であり、8面体型錯体中では図2に示すエネルギー準位を持つことが知られている¹⁵⁾。もし錯体が正8面体であれば $E_g \rightarrow T_{2g}$ の遷移が現れるはずであるが、 Mn^{3+} 錯体ではヤーン・テラー効果のため8面体の z 軸上の配位子が正8面体の頂点の位置からはずれており、そのため E_g 、 T_{2g} はそれぞれ二つの準位に分裂する。したがって配位子場の $10D_q$ に近い波数付近には $B_{1g} \rightarrow E_g$ と $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ の遷移による二つの吸収が存在すると考えられる^{16),17)}。このことから、本研究における 20000 cm^{-1} 付近の Mn^{3+} の吸収ピーク¹⁴⁾は2種の遷移による吸収が重なったものと考えられる。

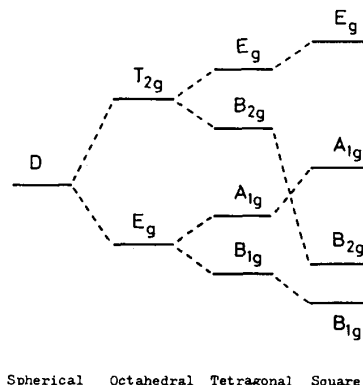


Fig.2. Energy level diagram of Mn^{3+} in octahedral, tetragonal and square planar fields.

なお Mn^{3+} の吸収スペクトルについて次のように考えた。図1において、 MnO_2 を添加したスペクトルの高波数側の吸収の立ち上がりの部分は、マトリックスの立ち上がりの部分とほぼ同じ形である。また、これは MnO_2 の量には関係しない。したがって、成分の違うマトリックス中の Mn^{3+} の吸収スペクトルをそのまま用いて、成分の異なる系を相互に対比することができる。

これから得られたスペクトルからマトリックス部分を引くと、本系では 20000 cm^{-1} 付近にピークを持つブロードなスペクトルと 25000 cm^{-1} 付近にピークを持つ小さなスペクトルが存在することが分る。この 20000 cm^{-1} 付近にピークを持つスペクトルは、 Mn^{3+} によるものであり、 25000 cm^{-1} 付近のものは Mn^{2+} によるものである。ここで、 Mn^{3+} のピークは Mn^{2+} のものよりも極めて大きいので、以下の議論では、測定した 20000 cm^{-1} 付近の吸収ピーク波数を Mn^{3+} のものとして取り扱うこととした。

Mn^{3+} のピーク波数と MnO_2 添加量の関係を図3に示す。図によると $[PbO]/[SiO_2]$ 比が1.0の場合、ピーク波数は 20820 cm^{-1} から 20190 cm^{-1} へと MnO_2 添加量の増加とともに低波数側へシフトする。この傾向は $[PbO]/[SiO_2]$ 比が異なっても同様である。なお、この場合ピーク波数は $[PbO]/[SiO_2]$ 比が大きい系の方が高波数側に存在する。

Mn^{3+} 錯体の最近接配位子酸素は、ヤーン・テラー効果により z 軸方向に引き離されているが、起分極作用の大きい Pb^{2+} が存在すると最近接配位子酸素の電子は Pb^{2+} の方に一層引きつけられた形となり、 Mn^{3+} 錯体のひずみの度が増加した状態になると考えられる。一方 $PbO-SiO_2$ 系ガラスの $Pb-O$ 結合については、大野ら¹⁸⁾

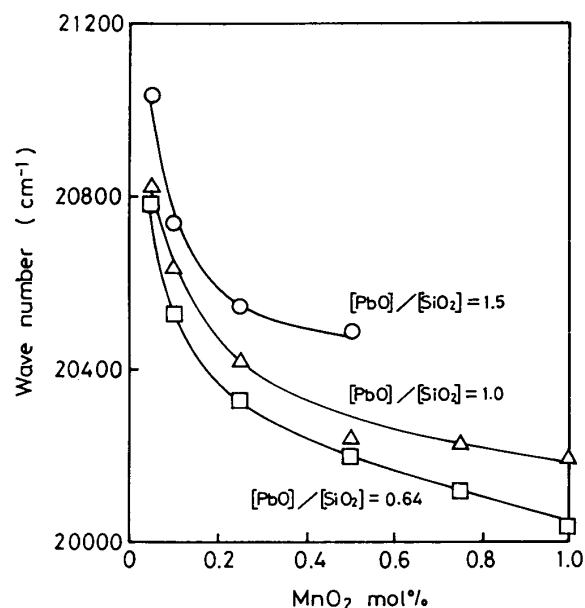


Fig. 3. The peak wave number of Mn^{3+} bands as a function of MnO_2 content in $PbO-SiO_2$ glasses.

は PbO 濃度が減少するとともに $Pb-O$ 結合のイオン性の割合が増加するとしている。したがって、図3におけるピーク波数の変化は、 MnO_2 添加量が増加すると Pb^{2+} の共有結合性が増加して Mn^{3+} 錯体の配位子酸素への Pb^{2+} の影響が小さくなり、 Mn^{3+} 錯体のひずみの程度が低下したことによるものと推定される。

次に、 $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O-MnO_2$ 系ガラスの光吸収スペクトルの例として $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]=0.64$, 1.0, 及び1.5の場合を図4に示す。図より $[PbO]/[SiO_2]=0.64$ 及び1.0の場合はアルカリを添加しなかった場合と同様に 11000 cm^{-1} から波数の増加とともに吸光度が増加し、 20000 cm^{-1} 付近にピークを示した後 24000 cm^{-1} 付近から急激に増加する。しかし、 $[PbO]/[SiO_2]=1.5$ の場合には、吸収の立ち上がりの部分にピーク位置が重なった単調かつ急激な増加を示している。

これを、図1の $PbO-SiO_2-MnO_2$ 系の光吸収スペクトルと比較すると、図4のアルカリ含有ガラスの方が MnO_2 添加量が少ないにもかかわらず吸光度が大きい。成瀬¹⁹⁾は、ガラス中の Mn は網目形成及び修飾の両性を持つ Mn^{2+} の形で存在するとしている。したがって上記の吸光度の結果は、アルカリ含有ガラスでは Mn^{3+} の割合が増加していることを示唆している。

ピーク波数と $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ 比の値の関係を図5に示した。図によると $[PbO]/[SiO_2]=1.0$ の場合

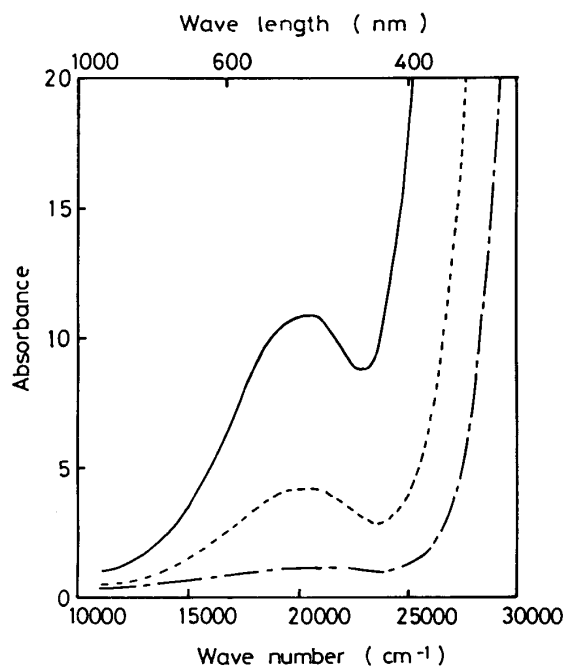


Fig. 4. Absorption spectra of Mn^{3+} ions in $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O$ glasses containing MnO_2 0.1 mol% in a case of $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]=0.6$. The absorbance refers to 1 cm thickness.
 - - - : $[PbO]/[SiO_2]=0.64$,
 : $[PbO]/[SiO_2]=1.0$,
 — : $[PbO]/[SiO_2]=1.5$

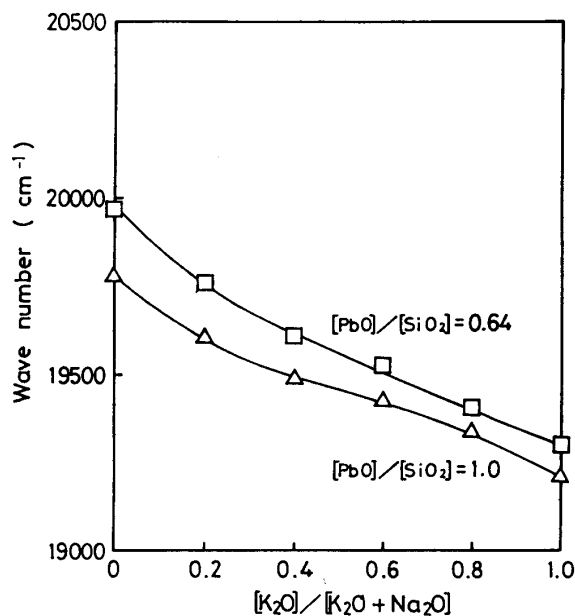


Fig. 5. The peak wave number of Mn^{3+} bands as a function of $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ ratio in $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O$ glasses.

のピーク波数は $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ 比の値の増加とともに 19790 cm^{-1} から 19200 cm^{-1} へと低波数側へシフトする。この傾向は $[PbO]/[SiO_2]=0.64$ の場合も同様である。また、これらのピークの変化は、単一アルカリのピーク波数に基づいて加成性から推測した値からわずかにずれていることが分る。

以上から、本研究での Mn^{3+} イオンの光吸収の混合アルカリ効果については次のように考えられる。 $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O-MnO_2$ 系では Na^+ (1.02 \AA)²⁰⁾ が K^+ (1.38 \AA)²⁰⁾ で置き換えられ、 K^+ の割合が増すと $Pb-O$ 結合の共有結合性が強くなり、 Mn^{3+} 錯体の配位子酸素への Pb^{2+} の影響が小さくなって、 Mn^{3+} 錯体のひずみの程度が小さくなり Mn^{3+} のピーク波数が低波数側へシフトする。

3.2 屈折率

$PbO-SiO_2-MnO_2$ 系ガラスの屈折率と MnO_2 添加量の関係を図 6 に示した。 $[PbO]/[SiO_2]=1.5$ では、屈折率は MnO_2 添加量の増加とともにわずかに減少するが、 $[PbO]/[SiO_2]=1.0$ では逆にわずかに増加し、 $[PbO]/[SiO_2]=0.64$ ではほぼ一定である。ここで、 MnO_2 添加量の変化による屈折率の変化はほとんど認められず、また、 $[PbO]/[SiO_2]$ 比が大きいと、その屈折率は大きくなることが分る。

$PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O-MnO_2$ 系ガラスの屈折率と $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ の値の関係を図 7 に示す。 $[PbO]/[SiO_2]=1.0$ では、屈折率は $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ の値の増加とともに 1.865 から 1.833 へと直線的に減少する。また、 $[PbO]/[SiO_2]=1.5$ 及び 0.64 の場合でも同様に $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ 比の値の増加とともに直線

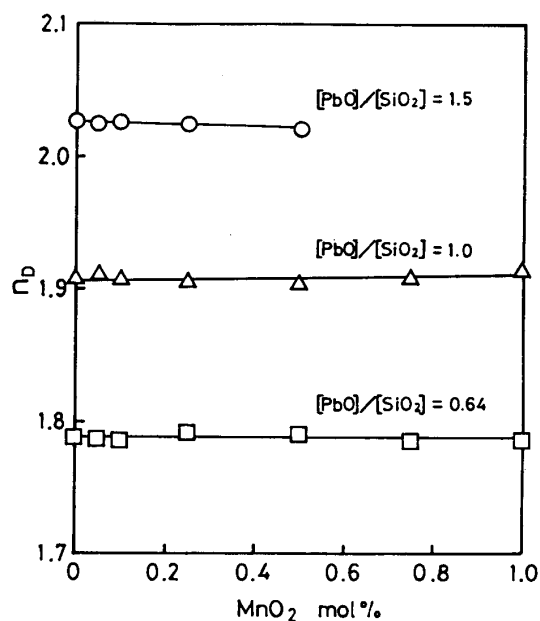


Fig. 6. The refractive index as a function of MnO_2 content in $PbO-SiO_2$ glasses.

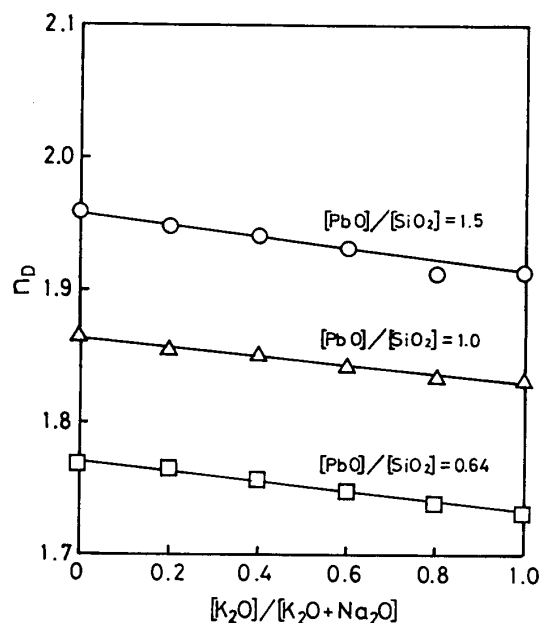


Fig. 7. The refractive index as a function of $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ ratio in $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O$ glasses.

的に減少することが認められる。これらの系では混合アルカリ効果は明確には現われた。

この結果を屈折率に関する Gladstone-Dale の式²¹⁾

$$n-1=R/V \quad (1)$$

を用いて考察する。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、屈折率は分子屈折が大きくなるが分子容が小さくなれば高くなることが分る。音在²²⁾は分子屈折について次の 3 点を指摘した。① 一般に酸化物ガラスでは、その分子屈折に対して最も寄与の大きいものは O^{2-} であり、隣接イオンの影響を最も大きく受けるものである。②イオン屈折は非架橋酸素

の方が架橋酸素よりも大きいので、修飾イオンの多いガラスほど分子屈折は大きくなる。③修飾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近接 O^{2-} 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。

これを参考にすると、本研究の $PbO-SiO_2-MnO_2$ 系ガラスの場合には、まず、 MnO_2 添加量が 1.0 mol% と少ないので、Mn の屈折率に対する影響は小さく、屈折率がほぼ一定になると考えられる。

次に、 $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O-MnO_2$ 系ガラスの場合には Na^+ と K^+ の数の合計は一定であるから、両者の割合が変わっても非架橋酸素の数は変化しない。したがって、屈折率の変化は非架橋酸素の数によるものとは考えにくい。そこで、イオン半径とイオン屈折の効果について考えると、 Na^+ では各々 1.02 \AA^{20} と、 0.7^{22} であり、 K^+ は各々に 1.38 \AA^{20} 、 2.85^{22} である。

いま、イオン屈折の大きい K^+ の割合が増加すると、ガラスの分子屈折は増加する。またイオン半径の大きい K^+ の割合が増加すると O^{2-} の周囲の電場の非対称性が増加し、ガラスの網目構造がゆるみ分子容が増加する。したがって、これらの相互作用により $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O-MnO_2$ 系ガラスでは $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ 比の値の増加とともに、屈折率が減少したと考えられる。

4. 総括

$PbO-SiO_2$ 系及び $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O$ 系ガラス中の Mn^{3+} イオンの光吸収スペクトル及びガラスの屈折率を測定し、ガラス組成と Mn^{3+} の吸収ピーク波数及び屈折率の関係を調べた。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) $PbO-SiO_2$ 系ガラス中の Mn^{3+} イオンの吸収ピーク波数は MnO_2 添加量の増加とともに低波数側へシフトする。

(2) $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O$ 系ガラス中の Mn^{3+} イオンのピーク波数は $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ 比の値の増加とともに低波数側へシフトし、加成性から推測される値からのずれは小さく、混合アルカリ効果は顕著には現れない。

(3) Mn^{3+} イオンの吸収ピーク波数の変化は Mn^{3+} の錯体のひずみの程度により変化すると考えられる。

(4) $PbO-SiO_2$ 系ガラスの屈折率は、 MnO_2 添加量が 1.0 mol% まではこの添加量に対しほぼ一定である。

(5) $PbO-SiO_2-K_2O-Na_2O$ 系ガラスに MnO_2 を 0.1 mol% 添加したガラスの屈折率は、 $[K_2O]/[K_2O+Na_2O]$ の値の増加とともに減少し、混合アルカリ効果は明確には現れない。

文 献

- 1) D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, 343-72 (1976).
- 2) H. Hayami and R. Terai, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 102-06 (1972).
- 3) H. Namikawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **14**, 88-101 (1974).
- 4) L. S. Yastrebova and N. I. Antorova, *Inorg. Mater., Consult. Bur. Transl.*, **3**, 327-80 (1967).
- 5) R. Terai, *J. Non-Cryst. Solids*, **6**, 121-35 (1971).
- 6) J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 235-61 (1969).
- 7) H. M. van Ass and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **14**, 131-41 (1974).
- 8) J. E. Shelby and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 182-87 (1970).
- 9) L. Ainsworth, *J. Soc. Glass Technol.*, **38**, 501-35T (1954).
- 10) S. Sakka, K. Kamiya and H. Yoshikawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 289-93 (1978).
- 11) A. A. Ahmed, A. F. Abbas and F. A. Moustaffa, *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 43-46 (1983).
- 12) H. Kawazoe, H. Hosono and T. Kanazawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 567-69 (1978).
- 13) A. A. Ahmed and A. F. Abbas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 434-39 (1983).
- 14) 成瀬 省, “ガラス工学”, 共立出版 (1979) p. 318.
- 15) 作花済夫, “ガラス非晶質の科学”, 内田老鶴圃 (1983) p. 194, 202.
- 16) D. Sutton, “Electronic Spectra of Transition Metal Complexes”, McGraw-Hill (1968); 伊藤 翼, 広田文彦訳, “遷移金属錯体の電子スペクトル”, 培風館 (1971) p. 218.
- 17) C. R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 187-202 (1962).
- 18) 大野英雄, 五十嵐一男, 高木喜樹, 虎溪久良, 古川和男, 持永純一, 中村哲朗, 泉谷徹郎, 日本金属学会誌, **47**, 132-41 (1983).
- 19) 成瀬 省, “ガラス工学”, 共立出版 (1979) p. 316.
- 20) 桐山良一, 桐山秀子, “構造無機化学 I”, 共立出版 (1979) p. 237.
- 21) S. H. Gladstone and T. P. Dale, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **153**, 317 (1863).
- 22) 音在隆夫, “ガラスハンドブック”, 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, 朝倉書店 (1975) p. 613.