

論文・Paper

# Ni<sup>2+</sup> イオン含有 PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=K or Na) 系ガラスの 光学的性質

——可視域、赤外域の光吸収及び屈折率——

小山田了三・古賀秀人\*・下道 毅\*

( 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 材料工学科 )

PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=K or Na), PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O ガラス中の Ni<sup>2+</sup> イオンの吸収スペクトルを測定し、これを用いて配位子場強度、Racah パラメーター及び Ni<sup>2+</sup> イオンの配位状態を決定した。アルカリ含量によるこれらのパラメーターの変化をガラス構造と関連付けて検討した。PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO (R=K or Na) 系ガラスでは、アルカリ含量の増加に伴い配位子場強度を表すピークの位置は高波数側へ、Racah パラメーターは低波数側へシフトした。PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-NiO 系ガラスでは、配位子場強度及び Racah パラメーターは算出できなかった。PbO-GeO<sub>2</sub> マトリックスガラス中では、Ni<sup>2+</sup> は 6 配位が支配的であるが、アルカリ含量増加に伴い 4 配位と 6 配位の Ni<sup>2+</sup> が生成する。これらの測定結果から、この系のガラス中には GeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンが生成していることが示唆された。

PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO (R=K or Na), PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-NiO 系ガラスの IR 吸収スペクトルを測定し、これを用いて Ge の配位状態を決定した。結果として、この系のガラス中では Ge は 6 配位が支配的であり、アルカリの添加によって Ge の配位数はあまり大きい変化を受けないことが示された。

PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO (R=K or Na), PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-NiO 系ガラスの屈折率を測定した。PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO 系ガラスではアルカリ含量増加に伴い屈折率は低下し、加成型からのわずかなずれが見られた。PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-NiO 系ガラスでは、[K<sub>2</sub>O]/[K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O] の比の増加に伴い屈折率は直線的に低下し、混合アルカリ効果ははっきりとは現われなかった。

(1984 年 1 月 27 日受付)

## Optical Properties of PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=K or Na) Glasses Containing Ni<sup>2+</sup> Ions

——Optical Absorption in the Visible and Infra-Red Region, and Refractive Index——

Ryozo OYAMADA, Hideto KOGA\* and Tsuyoshi SHIMOMICHI\*

Faculty of Education, Nagasaki University

1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852

Now with Faculty of Engineering, Tokyo Denki University

\*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,  
Nagasaki University

Absorption spectra of Ni<sup>2+</sup> ions in PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=K or Na) and PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O glasses were measured. The ligand field strength and the Racah parameter were calculated from the absorption wave numbers. The state of coordination of Ni<sup>2+</sup> ions was elucidated from the peak positions. With increasing alkali content in PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO (R=K or Na) glasses, the peak wave number corresponding to the ligand field strength increased and the Racah parameter decreased. In PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-NiO glasses, the ligand field strength and the Racah parameter were not calculated. Ni<sup>2+</sup> ions were considered to be predominantly in the 6

coordinated state in PbO-GeO<sub>2</sub> glasses. The increase in alkali content in PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=K or Na) glass resulted in the tetragonal and tetrahedral structures. The result obtained suggests that GeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions are formed by adding alkali ions to the glass network.

[Received January 27, 1984]

**Key-words** : PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO glasses, Mixed alkali effect, Optical property (visible, IR, refractive index), Glass structure, Ligand field of Ni<sup>2+</sup> ion

## 1. 緒 言

ガラス中に添加された遷移金属イオンは、酸素イオンによって配位された錯体を形成していると考えられる。そのため、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バンド状態に変化が生じることが予想され、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これら配位子の状態を、また広くガラスの構造に関する知見を得ることができると考えられる。

ガラス構造に関する研究は多く行われているが、GeO<sub>2</sub>系ガラスについては密度<sup>1),2)</sup>、屈折率<sup>1),2)</sup>、赤外吸収<sup>3)</sup>、粘度<sup>4)</sup>、熱膨張<sup>5)</sup>についての研究が報告されており、Evstropiev ら<sup>6)</sup>は、GeO<sub>2</sub>系ガラスはアルカリ金属などの添加により4配位のGeの一部が6配位になるという説を示した。

しかしながら、GeO<sub>2</sub>系ガラス中の遷移金属イオンに関する研究は少なく、わずかにCu<sup>2+</sup>についての光吸収の研究が報告<sup>7)</sup>されているが、特に本研究で取り上げるGeO<sub>2</sub>系ガラスの光物性についての報告は少ない。GeO<sub>2</sub>ガラス中のCu<sup>2+</sup>イオンの近赤外光吸収スペクトルに及ぼすアルカリ金属の影響については作花らの報告<sup>7)</sup>があり、アルカリ金属イオンの半径増大に伴いピーク波長が長波長側へシフトしたことが報告されている。またAhmedらは同じCu<sup>2+</sup>の光吸収の研究を混合アルカリホウ酸ガラス(Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で行い、混合アルカリ効果はあまり現れないと報告した<sup>8)</sup>。更に混合アルカリホウ酸ガラス(Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)中のNi<sup>2+</sup>の光吸収(可視, 近赤外領域)の研究を行い、配位子場強度, Racahパラメーターなどには加成性による直線からのずれがほとんど見られず、単一アルカリの場合のみわずかなずれが見られたと報告<sup>9)</sup>している。また、作花らはNa<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラス中のNi<sup>2+</sup>の研究を行い、Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ではNa<sub>2</sub>Oの増加とともに $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ が減少し、40~50 mol%以上では $\nu_1$ が増加することを、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系では $\nu_1$ の変化はあまり現れないことを報告<sup>10)</sup>している。

GeO<sub>2</sub>を含むガラス系については前述のような若干の研究がなされているが、PbO-GeO<sub>2</sub>系ガラス中に含有されるNi<sup>2+</sup>のスペクトルに関する報告はまだ見られない。また本系で添加剤として用いたNi<sup>2+</sup>は現在まで報告されたCu<sup>2+</sup>と比較してヤーン・テラー効果の影響を

受けないため、バンド状態がより正確に検討できる特長を持つものである。

そこで、本研究ではPbO-GeO<sub>2</sub>系ガラスに系統的にアルカリ金属酸化物を加えたガラスについてNi<sup>2+</sup>の光吸収スペクトルの情報を得ようとした。そしてこれから配位子場強度、及びRacahパラメーターを算出し、また赤外吸収、屈折率等を測定して、これらの結果からガラスの構造変化とそれに及ぼすアルカリ酸化物の与える影響を解明することとした。

## 2. 実験方法

ガラス組成はPbO·2GeO<sub>2</sub>、及びPbO·1.6GeO<sub>2</sub>をマトリックスとして単一アルカリの場合は(100-x)(PbO-GeO<sub>2</sub>)+xR<sub>2</sub>O (R=K or Na)+0.2 wt% NiOとし、混合アルカリの場合は80(PbO-GeO<sub>2</sub>)+xK<sub>2</sub>O+(20-x)Na<sub>2</sub>O+0.2 wt% NiOとした。これらをひょう量後、白金るつぽに入れ、1100°Cで約3時間保持した後、均一性を良くするために一度急冷ガラスにし、これを砕いて再度1時間溶融した後、その組成に適した温度に加熱した鋳型に鋳込み、この両面を研磨して試料厚約1~2 mmとした。

近赤外、可視光吸収スペクトルは日本分光製UVIDEC-420、及び590を用い、2500~320 nm (4000~31300 cm<sup>-1</sup>)の範囲で行い、赤外吸収スペクトルは日立製作所製285型赤外分光光度計を用いて、KBr法で25000~2500 nm (400~4000 cm<sup>-1</sup>)の範囲で行った。屈折率はNaのD線(589.3 nm)を光源として島津製作所製の分光計V-6型を用い、最小偏角法により算出した。

## 3. 結 果

### 3.1 可視, 近赤外吸収スペクトル

PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O系ガラス(R=K or Na)中のNi<sup>2+</sup>の光吸収スペクトル(4000~31300 cm<sup>-1</sup>)を測定し、その結果を図1に示した。

PbO-GeO<sub>2</sub>系マトリックスガラスのNi<sup>2+</sup>のスペクトルの独立したピークは低波数側より、約8000 cm<sup>-1</sup>、12000 cm<sup>-1</sup>、23000 cm<sup>-1</sup>付近にそれぞれ現れた。またPbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O系ガラス(R=K or Na)のNi<sup>2+</sup>のスペクトルのピークは低波数側より5000~6000 cm<sup>-1</sup>、8000~10000 cm<sup>-1</sup>、10000~12000 cm<sup>-1</sup>、21000~23000

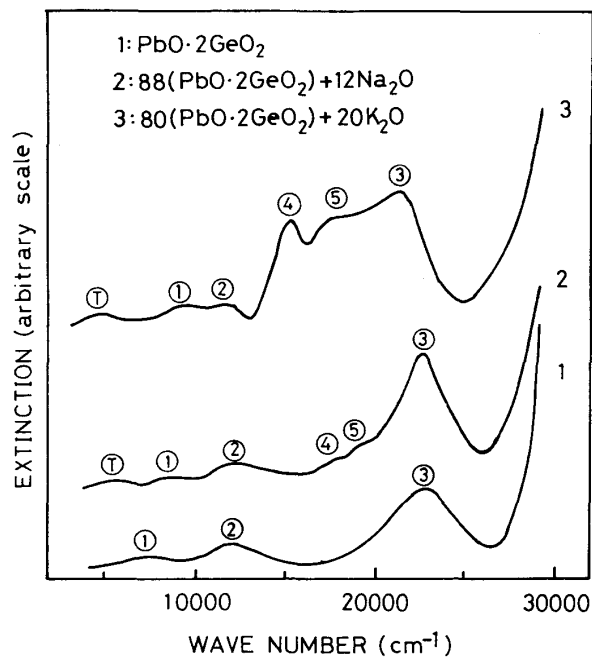


Fig. 1. Absorption spectra of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the  $(100-x) (\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2) + x\text{R}_2\text{O} + 0.2 \text{ wt\% NiO}$  glasses.

①:  $\nu_1$ , ②:  $\nu_2$ , ③:  $\nu_3$ , ④:  $\nu_4$ , ⑤:  $\nu_5$ , T:  $\nu_T$

$\text{cm}^{-1}$  付近に現れ,  $\text{R}_2\text{O}$  8~12 mol% ( $\text{K}_2\text{O}$  8 mol%,  $\text{Na}_2\text{O}$  12 mol%) 以上では新しいピークが  $13000 \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18000 \text{ cm}^{-1}$  付近にも現れた.  $\text{K}_2\text{O}$  が 20 mol% になると  $13000 \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18000 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が著しく大きくなり, 吸収スペクトルの形は大きく変わることが認められた.

これらのスペクトルは  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラス中の  $\text{Ni}^{2+}$  について行った作花らの報告<sup>10)</sup>を参考にすれば,  $\nu_1$  ( $8000 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $10000 \sim 12000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $21000 \sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_4$  ( $13000 \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_5$  ( $18000 \text{ cm}^{-1}$  付近) に当たる. これらのバンドのうち,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  は 6 配位  $\text{Ni}^{2+}$  に関するものとされ, また  $\nu_4$  は 4 配位  $\text{Ni}^{2+}$  のものとされており, それぞれ次のように帰属されている.

$$\nu_1: {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$$

$$\nu_2: {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$$

$$\nu_3: {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$$

$$\nu_4: {}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$$

$\nu_5$ : Spin-forbidden transition to the G term

また本系で認められた  $5000 \sim 6000 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は混合アルカリホウ酸ガラスについて Ahmed が報告<sup>9)</sup>した  $4800 \text{ cm}^{-1}$  付近にわずかに認められた 4 配位  $\text{Ni}^{2+}$  の  ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$  の遷移 (図 2) に当たるものと考えられ, これを以下では  $\nu_T$  と呼んで取り扱うこととする.

図 3, 図 4 に単一アルカリガラス中の  $\text{Ni}^{2+}$  の吸収バンドのアルカリ含量変化に伴う波数変化を, また図 5, 図 6 に混合アルカリガラス中の  $\text{Ni}^{2+}$  の吸収バンドのア

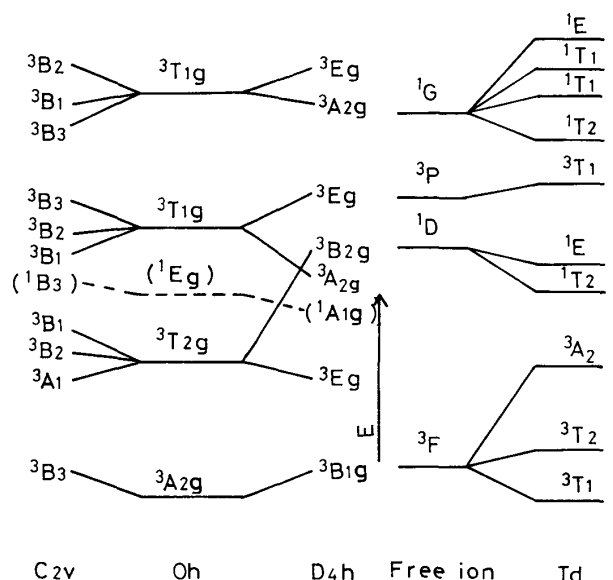


Fig. 2. Energy level diagrams for  $\text{Ni}^{2+}$  in octahedral and tetrahedral fields.

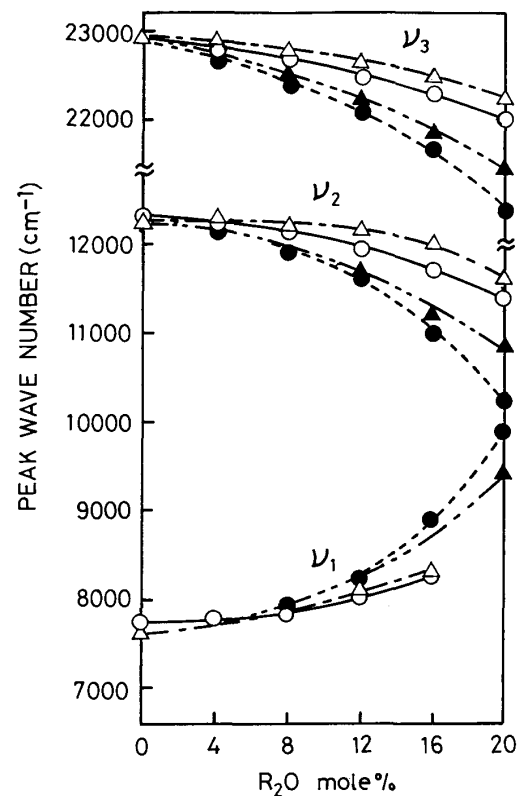


Fig. 3. Variation of the peak wave number of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the  $\text{PbO}-\text{GeO}_2-\text{R}_2\text{O}$  glasses. R is K or Na.

○:  $\text{PbO} \cdot 1.6\text{GeO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ , ●:  $\text{PbO} \cdot 1.6\text{GeO}_2 + \text{K}_2\text{O}$ , △:  $\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ , ▲:  $\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2 + \text{K}_2\text{O}$

ルカリ含量変化に伴う波数変化を示した.

単一アルカリガラスでは, アルカリ含量増加に伴い  $\nu_1$  バンドは高波数側へ ( $\text{K}_2\text{O}$  20 mol% で約  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  16 mol% で約  $5000 \text{ cm}^{-1}$ ) シフトすることが認められ, 一方  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  バンドは低波数側へシフトし, その大きさは  $\text{Na}_2\text{O}$  20 mol% で両者とも約  $800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  20 mol% で両者とも約  $2000 \text{ cm}^{-1}$  であり, シフトの傾

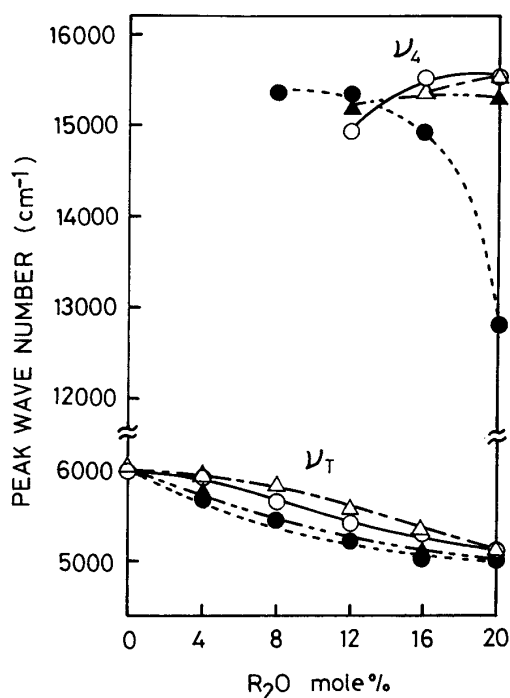


Fig. 4. Variation of the peak wave number of Ni<sup>2+</sup> ions in the PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O glasses. R is K or Na.  
 ○ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O, ● : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O,  
 △ : PbO·2GeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O, ▲ : PbO·2GeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O

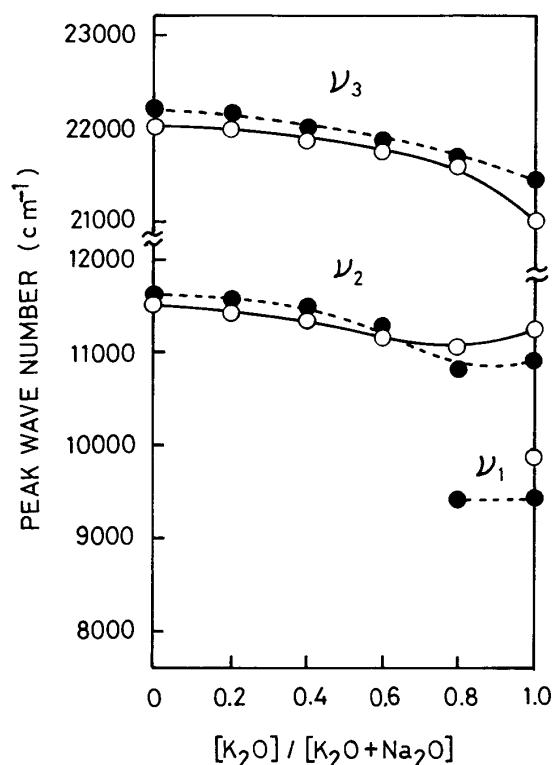


Fig. 5. Variation of the peak wave number of Ni<sup>2+</sup> ions in the PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O glasses.  
 ● : PbO·2GeO<sub>2</sub>, ○ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>

向はKの場合がNaの場合よりも大きいことが分る。またν<sub>4</sub>バンドはアルカリの含量8~12 mol% (K<sub>2</sub>O 8 mol%, Na<sub>2</sub>O 12 mol%)以上で現れ、K<sub>2</sub>O 20 mol%で吸収強度がν<sub>3</sub>バンドの3/4程度となることが認められ

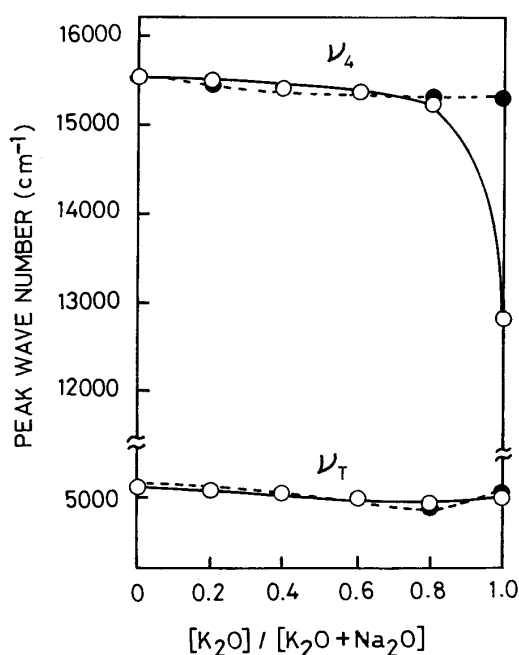


Fig. 6. Variation of the peak wave number of Ni<sup>2+</sup> ions in the PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O glasses.  
 ● : PbO·2GeO<sub>2</sub>, ○ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>

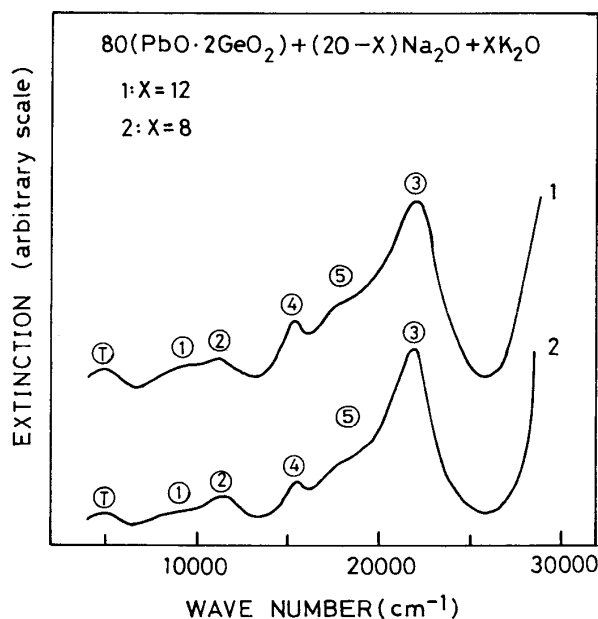


Fig. 7. Absorption spectra of Ni<sup>2+</sup> ions in the 80 (PbO·2GeO<sub>2</sub>)+(20-x)Na<sub>2</sub>O+xK<sub>2</sub>O+0.2 wt% NiO glasses.

① : ν<sub>1</sub>, ② : ν<sub>2</sub>, ③ : ν<sub>3</sub>, ④ : ν<sub>4</sub>, ⑤ : ν<sub>5</sub>, ① : ν<sub>T</sub>

た(図1)。

次にPbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O系ガラス中のNi<sup>2+</sup>の光吸収スペクトルを図7に示した。混合アルカリ系ガラスではν<sub>1</sub>バンドはν<sub>2</sub>バンドのショルダー部と重なっているため、部分的な測定しか行えなかった。図5, 図6に示すようにν<sub>2</sub>, ν<sub>T</sub>バンドのピーク波数は[K<sub>2</sub>O]/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O]=0.8の点で極小を示し、ν<sub>3</sub>バンドは[K<sub>2</sub>O]/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O]の増加に伴い低波数側へシフト(500~1000 cm<sup>-1</sup>)した。

### 3.2 赤外吸収スペクトル

PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R = K or Na), PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O 各系の赤外吸収スペクトルを図8に示した。

GeO<sub>2</sub> 結晶の Ge-O-Ge の伸縮振動の吸収は GeO<sub>4</sub> 群からなる α-碲型では 878 cm<sup>-1</sup> に, GeO<sub>6</sub> 群からなるルチル型では 688 cm<sup>-1</sup> に現れると報告<sup>3)</sup>されている. 本系のガラスでは吸収ピークは 760~740 cm<sup>-1</sup> 付近にあるので, これは GeO<sub>6</sub> 群に対応するものと考えられ, Ge の大部分が 6 配位化しているものと思われる.

単一アルカリガラスでは, アルカリ含量増加に伴いピーク波数はわずかに低波数側へシフト (K, Na とともに約 20 cm<sup>-1</sup>) し, アルカリの種類によるシフトの違いははっきりとは現れなかった (図9).

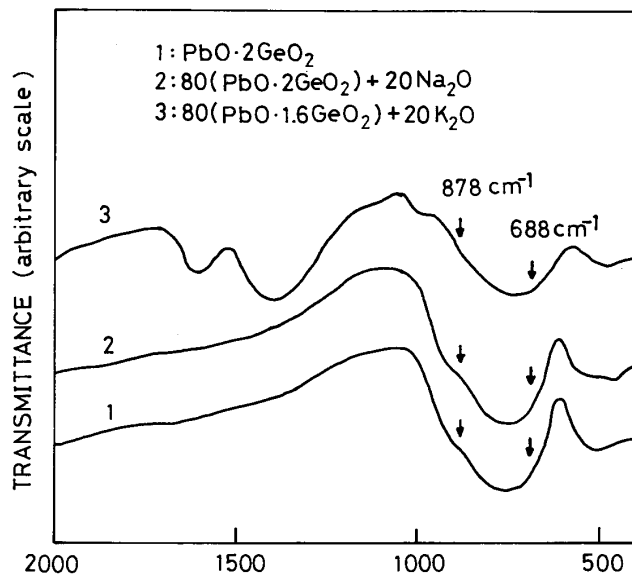


Fig. 8. IR spectra of PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO glasses.

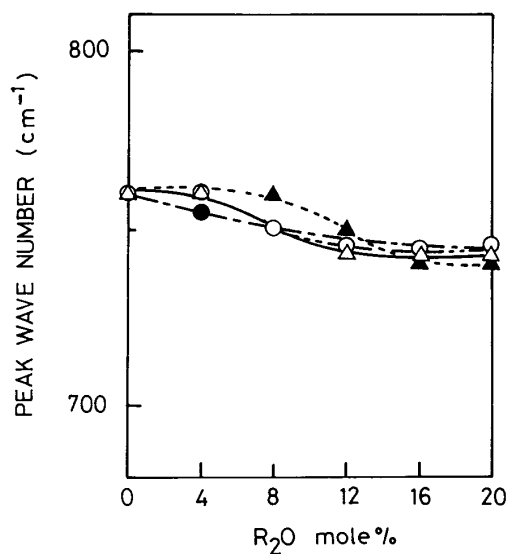


Fig. 9. Variation of the peak wave number of IR spectra of PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-NiO glasses. R is K or Na.

● : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O, ▲ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O  
○ : PbO·2GeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O, △ : PbO·2GeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O

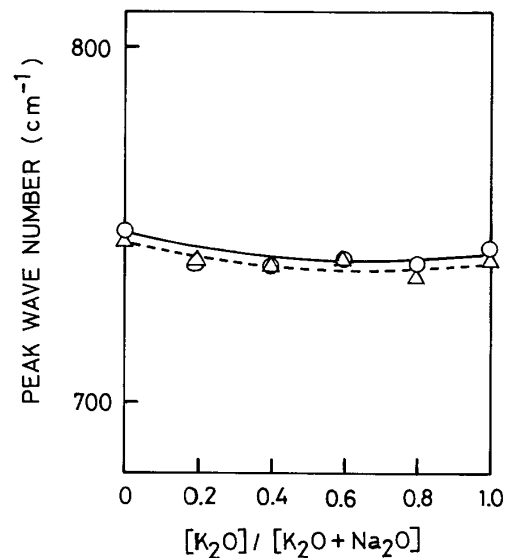


Fig. 10. Variation of the peak wave number of IR spectra of PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-NiO glasses.

△ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>, ○ : PbO·2GeO<sub>2</sub>

混合アルカリガラスでは, 混合したアルカリの比が変化するすると, ピーク波数はわずかな変化が認められた (図10). 以上の結果から, PbO-GeO<sub>2</sub> 系におけるアルカリ金属添加は Ge の配位数の変化にあまり影響を与えないものと思われる.

### 3.3 屈折率

屈折率は一般に次の Gladstone-Dale の式で表され, 構成原子の分極状態, ガラス構造と密接な関係を持っている.

$$n-1=R/V$$

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分子容が小さくなれば屈折率が高くなることが分る. 音在<sup>12)</sup>によると, 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<sup>2-</sup> であり, 隣接イオンの影響を最も大きく受けるのも O<sup>2-</sup> である. そして O<sup>2-</sup> に対する隣接陽イオンの効果は O<sup>2-</sup> 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ので, 非架橋酸素のイオン屈折の方が架橋酸素よりも大きく, 修飾イオンの多いガラスの方がガラスの分子屈折は大きいこと, また修飾イオンの半径が増すと, それ自身のイオン屈折の増加と O<sup>2-</sup> 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ことを報告している.

図11に単一アルカリガラスの, 図12に混合アルカリガラス系のアルカリ含量変化に伴う屈折率とその変化を示した.

上記の説明から, 本系ガラスでもアルカリ含量が増加するのに伴い分子屈折は増加するはずであるが, 本系ガラスでは図11に示すように単一アルカリの場合には屈折率の低下がみられた (Na<sub>2</sub>O 20 mol% で約 0.05, K<sub>2</sub>O 20 mol% で約 0.10). これはアルカリによる架橋酸素の

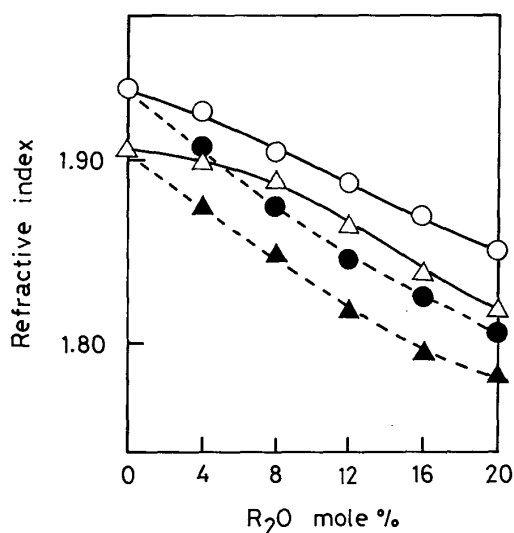


Fig. 11. Variation of the refractive index of PbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O glasses containing NiO. R is K or Na.

○ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O, ● : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O,  
△ : PbO·2GeO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O, ▲ : PbO·2GeO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>O

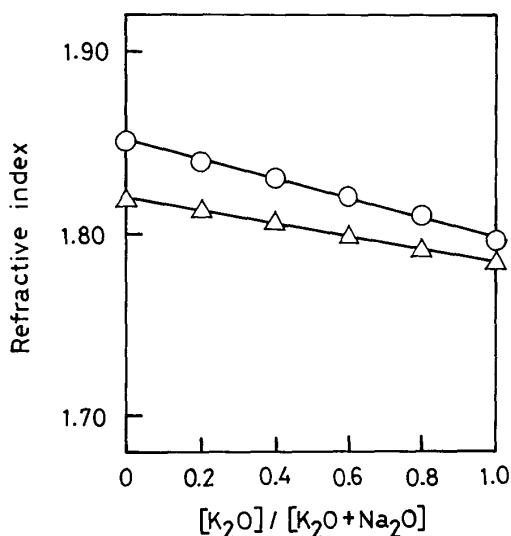


Fig. 12. Variation of the refractive index of PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O glasses containing NiO.

○ : PbO·1.6GeO<sub>2</sub>, △ : PbO·2GeO<sub>2</sub>

切断により分子容が増大し、これが分子屈折の増大を上回ったことによるものと思われる。また、加成性からのずれはNaの方が大きく、屈折率の低下はKがNaよりも著しい。これはK<sup>+</sup>の方がNa<sup>+</sup>よりもイオン半径(K<sup>+</sup>: 1.38 Å, Na<sup>+</sup>: 1.02 Å)が大きいので、ガラス網目構造の破壊の度合いが大きく、分子容を増す効果が大いいためと考えられる。このことから混合アルカリガラスの場合(図12)の[K<sub>2</sub>O]/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O]比の増加による屈折率の低下([K<sub>2</sub>O]/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O]=1.0で約0.05)も同様に説明できる。混合アルカリガラスの場合、加成性からのずれはみられず、混合アルカリ効果はあまりはっきりと現れないものと考えられる。

#### 4. 考 察

以上の結果を用いてPbO-GeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O (R=K or Na), PbO-GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O系ガラスの構造を以下に考察する。

##### 4.1 10D<sub>q</sub> パラメーター

配位子場の強さを示す10D<sub>q</sub>は直接光吸収スペクトルのν<sub>1</sub>として求めるか、ν<sub>2</sub>とν<sub>3</sub>を用いて計算できるが、この場合ν<sub>2</sub>の値が正確に<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>(F)→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F)の準位間のエネルギーを表さないとされている<sup>10)</sup>ので、以下では10D<sub>q</sub>を考察する場合10D<sub>q</sub>=ν<sub>1</sub>を用いて議論を進めることとする。

単一アルカリガラスの場合、アルカリ含量増加に伴い10D<sub>q</sub>は増加し(K<sub>2</sub>O 20 mol%で約2000 cm<sup>-1</sup>)、その割合はKの場合がNaの場合よりも大きい(差はR<sub>2</sub>O 16 mol%で約800 cm<sup>-1</sup>)ことが認められた(図3)。この10D<sub>q</sub>の増加は、Ni<sup>2+</sup>錯体の共有結合性が増したことを示す。

混合アルカリガラスでは、ν<sub>1</sub>はν<sub>2</sub>のショルダー部に重なり、明確に現れないため10D<sub>q</sub>の挙動は検討できなかった。

##### 4.2 B パラメーター

Bパラメーターは電子間の反発の大きさを表し、その値がNi<sup>2+</sup>の自由イオン状態における値(1030 cm<sup>-1</sup>)と比べて、その減少の割合が大きいほど共有結合性が高いことを示唆するものであるとされている。Bの値は以下の式にν<sub>1</sub>及びν<sub>3</sub>を代入して求めることができる。

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

単一アルカリガラスの場合、アルカリ含量増加に伴いBパラメーターは減少を示し(K<sub>2</sub>O 20 mol%で約500 cm<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>O 16 mol%で約100 cm<sup>-1</sup>)、その傾向はKがNaよりも(差はR<sub>2</sub>O 16 mol%で約100 cm<sup>-1</sup>)大きい(図13)。混合アルカリガラスの場合、ν<sub>1</sub>が明確に現れないため、Bパラメーターの算出ができず検討できなかった。

以上の10D<sub>q</sub>の増加、及びBパラメーターの減少より、アルカリ含量増加に伴いNi<sup>2+</sup>錯体の共有結合性が増していくものと考えられる。一方、IRの測定においては、アルカリによるGeの配位数の変化はあまりみられないので、10D<sub>q</sub>の急激な増加はGeの配位数の変化には直接的には結び付かないものと思われる。したがって、Duffy<sup>11)</sup>のNa<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスに対する考察を参考にし、10D<sub>q</sub>の急激な増加はGeO<sub>4</sub><sup>6-</sup>イオンができたためであると考えた。また、ν<sub>1</sub>, ν<sub>3</sub>がアルカリ含量の増加に伴い吸収強度が大きくなることから、マトリックス中のNi<sup>2+</sup>は6配位が支配的であったものが、アルカリ含量の増加に従い4配位のものが増え、4配位のものが増え、これは試料の色が茶褐色(6配位)より紫色(4配

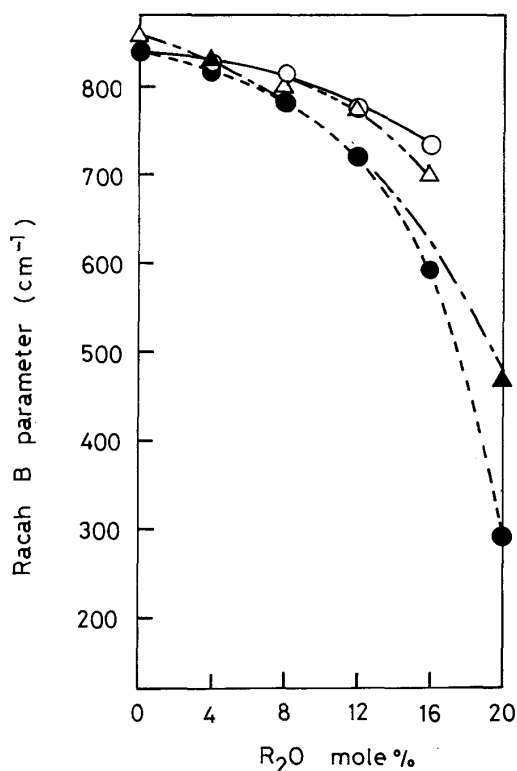


Fig. 13. Variation of Racah parameter for  $\text{Ni}^{2+}$  ions in  $\text{PbO-GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$  glasses. R is K or Na.

○ :  $\text{PbO}\cdot 1.6\text{GeO}_2\text{+Na}_2\text{O}$ , ● :  $\text{PbO}\cdot 1.6\text{GeO}_2\text{+K}_2\text{O}$ ,  
 △ :  $\text{PbO}\cdot 2\text{GeO}_2\text{+Na}_2\text{O}$ , ▲ :  $\text{PbO}\cdot 2\text{GeO}_2\text{+K}_2\text{O}$

位)に移行したことも対応している。

この  $\text{Ni}^{2+}$  の 6 配位から 4 配位への移行は、次のように考えられる。すなわち  $\text{PbO-GeO}_2$  系ガラスにアルカリ金属を加えたことにより塩基性の強い酸素が生成し、それが 6 配位の  $\text{Ni}^{2+}$  の一部を 4 配位化するためである。また、アルカリ金属が K であるか Na であるかによって 4 配位  $\text{Ni}^{2+}$  の現れ方が著しく異なり、K の方がより強いことが認められた。これは塩基性の違いのほかに、ガラス網目内での立体的な配位の大きさ（イオン半径 K : 1.38 Å, Na : 1.02 Å）によって影響を受けることによるものと思われる。

### 5. まとめ

$\text{PbO-GeO}_2\text{-R}_2\text{O-NiO}$  (R = K or Na) 及び  $\text{PbO-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-NiO}$  系ガラスについて、ガラス中の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの光吸収スペクトル、IR スペクトル、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)  $\text{PbO-GeO}_2\text{-R}_2\text{O-NiO}$  (R=K or Na) 系ガラスにおいて、6 配位  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの吸収である  $\nu_1$  (配位子場強度を表わす) は、アルカリ添加により著しく高波数側へシフトした。これはアルカリ添加により  $\text{Ni}^{2+}$  の配位子場強度が増加することを示す。この原因として、ガラス網目構造がアルカリにより著しく破壊され、 $\text{GeO}_4^{2-}$  が生成するためと考えた。また 4 配位  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの吸収と思われる  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  の吸収強度が大きくなったが、これは 4 配位  $\text{Ni}^{2+}$  が支配的になるためであると考えた。この  $\text{Ni}^{2+}$  の 6 配位より 4 配位への移行は  $\text{GeO}_4^{2-}$  の生成と関係付けられる。

$\text{PbO-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-NiO}$  系ガラスでは、配位子場強度を表す  $\nu_1$  は  $\nu_2$  のショルダー部と重なっており、部分的な測定しか行えなかった。

(2) IR スペクトルの測定から  $\text{PbO-GeO}_2$  系マトリックスガラスでは  $\text{GeO}_6$  群が大部分を占めており、アルカリ添加により Ge の配位数はほとんど変化しないことが認められた。

(3)  $\text{PbO-GeO}_2\text{-R}_2\text{O-NiO}$  (R=K or Na) 系ガラスでは、アルカリ含量増加に伴い屈折率は低下し、R=Na の場合、わずかに加成性によって予想される直線からのずれが認められた。

$\text{PbO-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-NiO}$  系ガラスでは  $[\text{K}_2\text{O}]/[\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}]$  比の増加に伴い屈折率は低下し、混合アルカリ効果は現れない。

### 文 献

- 1) M. R. Murthy and J. Aguayo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 444-47 (1964).
- 2) M. K. Murthy and J. Ip, *Nature*, **201**, 285-331 (1964).
- 3) M. K. Murthy and E. M. Kilby, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 144-46 (1964).
- 4) 関屋寛治, 森永健治, 柳ヶ瀬 勉, 窯協, **88**, 367-73 (1980).
- 5) J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.*, **46**, 193-96 (1975).
- 6) K. K. Evstropiev and A. O. Ivanov in "Advances in Glass Technology, Part 2", Edited by F. R. Matson and G. E. Rindone, Plenum Press, New York (1963) p. 78.
- 7) S. Sakka, K. Kamiya and H. Yoshikawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 289-93 (1978).
- 8) A. A. Ahmed, A. F. Abbas and F. A. Moustafa, *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 43-46 (1983).
- 9) A. A. Ahmed and A. F. Abbas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 434-39 (1983).
- 10) 作花済夫, 西雪敏紀, 窯協, **88**, 151-58 (1980).
- 11) J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 22-26 (1975).
- 12) 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.