も Ta- 系列のガラスの屈折率が 0.11 高い。

3.4 光学ガラスの種類の相違と N_1 , f_0 および λ_0

図 9 に、光学ガラスの各ガラス系列における N_1 , f_0 , $N_1 f_0$, $1/\lambda_0$ および $N_1 f_0 \lambda_0$ の大きさの分布を示した。振動子強度 f_0 は F- および Cd- 系列で小さく、BK-, La-, SK- および Ta- 系列で大きい。また、単位体積中の分子数 (充填度) N_1 は F-, BK-, および SK- 系列で小さく、La-, Ta- および Cd- 系列で大きい。紫外域固有吸収波長 λ_0 は BK- 系列で小さく、SK-, La-, Cd- および Ta- 系列はほぼ同じ範囲にあり、F- 系列では Pb^{2+} が大量に入ることにより極端に大きいものまで広がっている。

4. 総 括

従来、光学ガラスの屈折率は、Drude-Voigt の分散式において、振動子強度 f_0 を一定と考え、紫外域固有吸収波長 λ_0 と単位体積中の分子数 N_1 によって論じられてきた。本研究では、Drude-Voigt の式において 1 つの振動子のみ考慮した式 $n^2 - 1 = (e^2 / \pi m c^2) N_1 f_0 / (1/\lambda_0^2 - 1/\lambda^2)$ が、大半の光学ガラスの分散の実測値によくあてはまることがわかったので、約 200 種類の光学ガラスについて、 λ_0 , N_1 および f_0 を計算し、屈折率に及ぼす振動子強度 f_0 の影響を調べたところ、つぎのことが明らかにされた。

1) 結晶において、 $N_1 f_0 \lambda_0$ が結晶構造別にそれぞれ一定であるのと同様に、光学ガラスにおいては、SK-, La- 系列等のようにガラス系列別に $N_1 f_0 \lambda_0$ はそれぞれほぼ一定である。

2) 屈折率 n_d は $N_1 f_0 \lambda_0^2$ との間にほぼ直線関係が成り立つ。一方、相対分散 ν_d は N_1 や f_0 の大きさには

Fig. 9. Distribution range of N_1 , f_0 , $N_1 f_0$, $1/\lambda_0$ and $N_1 f_0 \lambda_0$ for each type of optical glasses.

ほとんど関係なく、 $1/\lambda_0^2$ との間に直線関係が成り立つ。

3) λ_0 および N_1 がともに等しいガラスを比較した結果、振動子強度 f_0 のみ大きくなることによって、SK- 系列のガラスは F- や BK- 系列のガラスに比べ、屈折率 n_d が 0.07~0.10 高くなっている。

4) 振動子強度 f_0 は F- 系列では小さく、BK-, SK-, La- および Ta- 系列では大きい。La- および Ta- 系列では N_1 も大きい。

文 献

- 1) 泉谷徹郎, 大工試報告 No. 331 (1958).
- 2) F. Reitmayr, *Glastechn. Ber.*, **34**, 122 (1961).
- 3) K. Kordes, *ibid.*, **38**, 242 (1965).
- 4) M. DiDomenico, Jr., S.H. Wemple, *J. Appl. Phys.*, **40**, 720 (1969).
- 5) S.H. Wemple, M. DiDomenico, Jr., *Phys. Rev. Letters* **23**, 1156 (1969).
- 6) K. Fajans, N.J. Kreidl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 105 (1948).
- 7) "Hoya Optical Glass Catalogue", Hoya Glass Works, Ltd.
- 8) K. Osada, *J. Phys. Soc., Japan* **8**, 226 (1953).

(4/9/1976 受付)

論文・Paper

K₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスにおける Al-O 結合の性質

頓 行 宏

(大阪市立工業研究所)

The Nature of Al-O Bonds in K₂O-Al₂O₃-B₂O₃ Glasses

By

Hiroshi TOYUKI

(Osaka Municipal Technical Research Institute)

The nature of Al-O bonds in K₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glasses has been studied by using the

optical absorption spectra of VO^{2+} ions dissolved in the glasses. It has been found that the Al-O bonds in the glasses involve a double-bond character found only in the Al-O bonds in a structure unit containing a four-coordinated Al atom. The bonding mode of Al atoms in the glasses has been discussed in the light of the information obtained from the X-ray emission spectra for some aluminoborate glasses. Two modes have been suggested to be considered. In a mode, the only K^+AlO_4^- group is formed independently of the glass composition and, in the other, the $\text{K}^+(\text{K}^+\text{AlO}_6^-)$ group, together with an AlO_4 , is formed in the low K_2O region and the K^+AlO_4^- group is dominantly formed at the high K_2O content.

[Received May 6, 1976]

1. 緒 言

結晶中のアルミニウム原子が、四面体型4配位、あるいは、八面体型6配位の構造配置をとることから、アルミニウム含有ガラスの物性とそのガラス構造との関係が議論される場合、ガラス中のアルミニウム原子に配位する酸素原子数が、しばしば問題にされる。しかし、これを明らかにし得る決定的な方法は、いまのところ見当らない。例えば、ガラス中のアルミニウム原子の配位数を最も直接的に知る方法として、X線動径分布曲線を解析する方法があるが、その解析過程でかなりの誤差を伴うことが指摘されており¹⁾、配位数の判別に、あまり有効ではないように思われる。赤外ならびにラマン分光法も、測定試料がガラスの場合、基準振動が不明確なため有効に利用出来ない。また、NMR法も、ガラス中のアルミニウム原子の配位数決定に、有効でないことが報告されている²⁾。唯一つ、有効と考えられている方法として、X線発光分光法があるが、これも現在のところ、アルミニウム原子の配位数を経験的に推定しているに留まっている。このような事情により、今日なお、ガラス中のアルミニウム原子の配位数に関する議論は絶えない。

アルカリおよびアルカリ土類アルミノ硼酸塩ガラス中のアルミニウム原子の配位数に言及した報告も数多くなされており、通常、ガラス化範囲、諸物性あるいは4配位硼素量の組成依存性等を検討することによって、これらガラス系におけるアルミニウム原子が4配位状態にあると考えられているが^{3), 4), 7)}、X線発光分光法に基づく結果は、ガラス中の B_2O_3 含有率の増加と共に、アルミニウム原子の配位数が増大する傾向を示し、6配位状態のアルミニウム原子を含む単位構造群が形成されることを示唆している⁵⁾。このため、前述した従来の方法とは異なる分光学的手段で、アルミノ硼酸塩ガラス中のアルミニウム原子の存在状態について、検討を加えることは意味があると思われる。

最近、メタバナジン酸アンモニウムを着色剤として調製されたアルカリ硼酸塩および $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラス中のバナジウムは、 VO^{2+} の形で C_{4v} 対称の配位子場中に存在することが EPR 法で確かめられ、さらに、ガラス組成変化に基づく光吸収帯のシフトは、これらガラス系における B-O-B 網目結合中の酸素原子上の π 電子密度の変化を反映したものであり、その網目結合の性質につい

ての知見を与えることが示された⁹⁾。そこで本研究ではメタバナジン酸アンモニウムを用いて調製された $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの光吸収スペクトルを測定し、化学結合論の立場から、このガラス系におけるアルミニウム原子の結合状態について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

$\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中における K_2O と B_2O_3 のモル分率比を一定とする試料ガラス(系列-A)は、オルト硼酸カリウムと酸化アルミニウムから、 K_2O と Al_2O_3 のモル分率比を一定とする試料ガラス(系列-B)は、アルミン酸カリウムと酸化硼素から、 K_2O 含有率一定の試料ガラス(系列-C)は、無水炭酸カリウム、酸化硼素および酸化アルミニウムを用い、それぞれ調製した。なお、着色剤としてのメタバナジン酸アンモニウムは、試料ガラス中で V_2O_5 として約 0.5 wt% になるように添加した。各試薬を所定量秤取混合したのち、蓋付き白金坩堝を用いて電気炉(1100~1300°C)中で2時間熔融して、試料ガラスの調製を行った。

各試料ガラスの光吸収スペクトルは、500~1200 nm の波長範囲にわたって、記録速度一定のもとで、島津製 MPS-5000 型自記分光光度計により、室温(20±1°C)下で測定した。なお、この測定波長領域では、バナジウムを含有しない $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスは、光吸収を示さなかったため、標準物質は空気とした。

光吸収スペクトルの測定後、各試料ガラス中のカリウムとアルミニウムを原子吸光分光分析法で定量し、微量のバナジウムの存在を無視し、計算により残部を B_2O_3 として、各ガラスの組成を求めた。

3. 実験結果

A, B, C の各試料系列に対して観測された光吸収スペクトルを、図 1, 2, 3 に示す。これらの各スペクトル曲線は、いずれも 500~1100 nm の波長領域に、 VO^{2+} に基づく2つの吸収帯をもち、 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から¹⁰⁾、590 nm 付近の吸収帯は $\text{B}_2^*-\text{B}_1^*$ 遷移に、それより長波長側に現われ、ガラスの組成変化と共に顕著なシフトを示す吸収帯は、 $\text{B}_2^*-\text{E}_g^*$ 遷移に帰属出来ることがわかる。

Fig. 1. Curves of optical spectra of the VO^{2+} ion in glasses of the series A.

試料ガラス中の K_2O と B_2O_3 のモル分率比を一定 ($\text{K}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \div 0.43$) とした系列-A の場合, $\text{B}_2^*-E_\pi^*$ 遷移吸収帯は, Al_2O_3 含有率の増加と共に短波長側へシフトする (図 1). また, このガラス系における K_2O と Al_2O_3 のモル分率比を一定 ($\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \div 1$) とした系列-B の場合も, B_2O_3 含有率の増加と共に, その吸収帯が短波長側へのシフトを示す (図 2). 試料ガラス中の K_2O 含有率を一定 (約 20 mol%) にし, B_2O_3 成分を Al_2O_3 で置換していくと, その置換が進むにつれて, $\text{B}_2^*-E_\pi^*$ 遷移吸収帯は僅かに短波長側へシフトする (図 3). これらの光吸収スペクトルの結果を, 各試料ガラスの組成と共に, 表 1 にまとめて示す.

4. 考 察

VO^{2+} によるアルカリ硼酸塩および $\text{KF}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの EPR と光吸収スペクトルの研究において, それらガラス系における B_2O_3 含有率の減少に伴い, $\text{B}_2^*-E_\pi^*$ 遷移吸収帯が長波長側へシフトし, そのシフトの原因は, ガラス中の 4 配位酸素群の増加と共に, VO^{2+} に配位するところの $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 網目結合における酸素原子上の π 電子密度の増大にあることが示された⁹⁾. したがって, VO^{2+} による $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの組成変化に基づく $\text{B}_2^*-E_\pi^*$ 遷移吸収帯のシフトも, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$, あるいは $\text{B}-\text{O}-\text{Al}$ の網目結合における酸素原子上の π 電子密度の変化を反映したものと考えられる.

いま, このガラス系で観測された $\text{B}_2^*-E_\pi^*$ 遷移に対する吸収波長を, VO^{2+} による $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの測定値⁹⁾と共に K_2O 含有率に対してプロットすると, その吸収帯の K_2O 含有率増加に伴うシフトの傾向が, 両系とも極めて良く似ており, その吸収波長変化は, 主

Fig. 2. Curves of optical spectra of the VO^{2+} ion in glasses of the series B.

Fig. 3. Curves of optical spectra of the VO^{2+} ion in glasses of the series C.

Table 1. The results of chemical analyses and optical spectra.

No.	Glass composition (mol%)						Wave length(nm)	
	K ₂ O		Al ₂ O ₃		B ₂ O ₃			
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	B ₂ *-B ₁ *	B ₂ *-E _π *
A 1	33.3	31.0	0	0	66.7	69.0	593	995
A 2	30.6	27.6	8.2	7.7	61.2	64.7	592	970
A 3	29.2	26.6	12.4	11.0	58.4	62.4	592	957
A 4	27.1	25.1	18.7	17.3	54.2	57.6	588	890
B 1	10.0	9.1	10.0	9.6	80.0	81.3	579	652
B 2	20.0	19.3	20.0	19.4	60.0	61.3	588	725
B 3	30.0	26.2	30.0	27.8	40.0	46.0	589	953
C 1	20.0	19.6	0	0	80.0	80.4	592	780
C 2	20.0	19.6	5.0	5.0	75.0	75.4	593	777
C 3	20.0	19.2	10.0	9.8	70.0	71.0	593	770
C 4	20.0	19.4	15.0	15.8	65.0	64.8	588	750
C 5	20.0	19.9	20.0	19.9	60.0	60.2	588	725

Fig. 4. The shift of optical absorption band assigned to the $B_2^*-E_g^*$ transition as a function of K_2O content.

▲; series A, ●; series B, ○; series C, △; cited from Ref. 9.

として K_2O 含有率によって支配され、図 4 に示される様な一つの曲線が得られる。このことは、一定の K_2O 含有率のもとでは、この 3 成分系ガラスの網目結合における酸素原子上の π 電子を局在化させる単位構造群が、 $K_2O-B_2O_3$ 系ガラス中の $K^+BO_4^-$ 群の数と同程度形成されることを示し、さらに、この 3 成分系ガラスが、 K_2O を網目修飾化合物とし、 Al_2O_3 と B_2O_3 を網目形成化合物として、見掛け上 2 成分系として取扱われ得るとした NMR からの結果⁹⁾ を支持するものと考えられる。したがって、この 3 成分系ガラス中で考えられる単位構造群として、表 2 に示されるような、6 種類の構造群が考えられているが⁹⁾、網目結合における酸素原子上の π 電子の局在化に寄与する単位構造群として、 $K^+BO_4^-$ および $K^+AlO_4^-$ 群だけがこのガラス系に存在すると考えれば、 K_2O 含有率増加に伴う $B_2^*-E_g^*$ 遷移吸収帯の波長変化は容易に理解される。しかし、 $K^+BO_4^-$ および $K^+AlO_4^-$ 群に加えて、もし $K^+(K^+AlO_6)^-$ 群が共存していると

Table 2. Possible structure units in $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ system glasses⁹⁾.

すれば、この単位構造群と同数の K^+ を伴わない AlO_4 群の同時存在を考えねば、 K_2O 含有率増加に伴うその吸収波長変化は理解し難い。一方、図 3 に示された様に、 $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラス中の K_2O 含有率を一定にして、 B_2O_3 を Al_2O_3 で置換していくと、その置換が進むにつれて、 $B_2^*-E_g^*$ 遷移吸収帯は短波長側へ僅かなシフトを示す。この結果は、このガラス系におけるアルミニウム原子の単位構造群が、 $K^+BO_4^-$ 群とは異なった機能、すなわち、網目結合における酸素原子上の π 電子を僅かに非局在化させる能力を持つことを示唆している。したがって、このガラス系の網目構造を形成する $Al-O$ 結合に、多重結合性があると考えられる。

Pauling は、珪酸塩中の $Si-O$ 、磷酸塩中の $P-O$ 、硫酸塩中の $S-O$ 、塩素酸塩中の $Cl-O$ の各結合に対する実測結合原子間距離が、これら各結合を形成する原子の一重結合半径の和に、異種原子間の電気陰性度の差に基づく結合の部分イオン性を考慮して求めた一重結合原子間距離より、なお短いことから、それら各結合に多重結合性を考える必要があるとした¹¹⁾。この多重結合性が生じるのは、 σ 結合における部分イオン性により、 Si , P , S , Cl の各原子上に有効核電荷が生じ、これを補償するために、酸素原子上の孤立電子がそれら各原子の $3d$ 空軌道に流入して、 $2p_x-3d_x$ 結合が形成されることによると考えられている¹²⁾。

いま、 Si , P , S , Cl と同じ第 3 周期元素であるアルミニウム原子の一重結合半径 ($r_{Al}=1.248 \text{ \AA}$) と酸素原子の一重結合半径 ($r_o=0.74 \text{ \AA}$) の各値を用いて¹³⁾、Schomaker-Stevenson の式¹⁴⁾から $Al-O$ 一重結合原子間距離を求めると、 $1.808 \text{ \AA}$ となる。この値は、International Table for Crystallography¹⁵⁾ 所載の 4 配位状態のアルミニウム原子がとる $Al-O$ 距離 ($1.77\sim 1.80 \text{ \AA}$) より僅かに大きく、6 配位状態のアルミニウム原子が示す距離 ($1.85\sim 1.98 \text{ \AA}$) より小さいことから、4 配位状態のアルミニウム原子が形成する $Al-O$ 結合にのみ、 π 結合形成の可能性があると考えられる。したがって、 $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラスの場合、そのガラス系におけるアルミニウム原子が、ガラス組成に関係なく、単一な状態で存在しうるものであるとすれば、 $Al-O$ 結合に π 性が認められたことから、その存在可能な単位構造群として、 $K^+AlO_4^-$ 群が考えられる。勿論この場合、アルミノ硼酸塩系ガラスの X 線発光スペクトルに認められている、ガラス組成変化に伴う AlK_{α} 線のピークシフト⁸⁾ の原因を、そのガラス系におけるアルミニウム原子の配位数変化に求めることは出来ず、全く別の原因、例えば $Si-O$ 結合原子間距離変化に伴う SiK_{β} 線のピークシフトの場合¹⁶⁾と同様な、 $Al-O$ 結合原子間距離の変化といったものを考えねばならない。また、もし、その X 線発光スペクトルにおける AlK_{α} 線のピークシフトが、4 配

位および6配位の各状態にあるアルミニウム原子の存在比を反映し、その平均的配位数の変化を一般に示したものであるとすれば、アルミノ硼酸塩ガラス中の B_2O_3 含有率の増加と共に、アルミニウム原子の配位数が、4から6へと増大する傾向を示していることから⁹⁾、必然的に、網目修飾化合物の含有率が低い組成領域においても、6配位状態のアルミニウム原子の存在が考えられる。したがって、 $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラス中のアルミニウム原子の存在状態が、単一でないとするならば、そのガラス系の K_2O 含有率の低い組成領域では、主として、 $K^+(K^+AlO_4^-)$ および AlO_4^- の両群が、アルミニウム原子の単位構造群として形成され、 K_2O 含有率の増加、すなわち、それに付随しての B_2O_3 含有率の減少と共に、 $K^+AlO_4^-$ 群が形成されて、ガラス中のアルミニウム原子の平均配位数の減少をきたすと考えざるを得ない。このように、 $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラス中のアルミニウム原子の存在形態として2通り考えられるが、これらのうち、どちらの形態をアルミニウム原子がとっているかは、このガラス系のアルミニウム原子が、単一な存在状態をとり得るものか否かが明らかにされねば判別出来ない。したがって、この点については、X線発光スペクトルにおける AlK_{α} 線のプロファイルならびにピークシフトに対する今後のより一層の研究結果を待たねば議論出来ない。

5. 総 括

$K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラス中のアルミニウム原子の結合状態を、そのガラス系に溶存させた VO^{2+} の光吸収スペクトルの立場から検討した。その結果、ガラスの網目構造を形成する $Al-O$ 結合に π 性が認められること、また、ガラス中のアルミニウム原子がガラス組成と無関係に単一な状態で存在し得るものであるとすれば、アルミニウム原子は $K^+AlO_4^-$ 群を形成していると考えられ、もし、アルミノ硼酸塩ガラスのX線発光スペクトルにおける AlK_{α} 線のガラス組成に基づくピークシフト

が、ガラス中のアルミニウム原子の平均配位数を反映したものであるとすれば、このガラス系の K_2O 含有率の低い組成領域では主として $K^+(K^+AlO_4^-)$ および AlO_4^- の両群が形成され、 K_2O 含有率の増加と共に、 $K^+AlO_4^-$ 群の形成が進むとも考えられ、ガラス中のアルミニウム原子の存在形態として2通り考えられることが示された。

謝 辞 この研究を進めるにあたり、いろいろと御教示下さいました東京大学生産技術研究所 今岡 稔教授ならびに本実験に御協力下さいました大阪電気通信大学学生 池下恵一氏に心から感謝致します。

文 献

- 1) 作花済夫, 窯協, **79**, 181 (1971).
- 2) S.G. Bishop and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 73 (1966).
- 3) 今岡 稔, 窯協, **69**, 282 (1961).
- 4) A.E. Owen, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 87 (1961); *ibid.*, **2**, 152 (1961); *ibid.*, **3**, 134 (1962).
- 5) P. Beekenkamp, *ibid.*, **9**, 14 (1968).
- 6) H. de Waal, *ibid.*, **10**, 101 (1969).
- 7) 成瀬 省, 阿部良弘, 高見昭雄, 窯協, **79**, 226 (1971).
- 8) S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **49**, 349 (1971).
- 9) H. Toyuki and S. Akagi, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 15 (1972); *ibid.*, **15**, 1 (1974).
- 10) H.G. Hecht and T.S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **46**, 23 (1967).
- 11) L. Pauling, *J. Phys. Chem.*, **56**, 361 (1952).
- 12) H.H. Jaffé, *ibid.*, **58**, 185 (1954).
- 13) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" third ed. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, Chapter 7.
- 14) V. Schomaker and D.P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 37 (1941).
- 15) I.U.C., "International Tables for X-ray Crystallography" Kynoch Press (London) (1962) p. 257.
- 16) E.W. White and G.V. Gibbs, *Amer. Mineral.*, **52**, 985 (1967).

(5/6/1976 受付)