文 献

- 1) 山口明良, 窯協, **88**, 24-30 (1980).
- 2) K. Schwerdtfeger, *Trans. Met. Soc., AIME*, **289** [9] 1432-38 (1967).
- 3) ASTM 27-127.
- 4) P. Ettmayer, *Monatsh. Chem.*, **97**, 1248-57 (1966).
- 5) S.K. Storms, "The Refractory Carbide", Acad. Press N.Y. (1967).
- 6) H. Lux and L. Elerle, *Chem. Ber.*, **94**, 1567-71 (1961).
- 7) H.E.N. Stone, *Metallurgia*, [4] 152-54 (1968).
- 8) N. Toker and L. S. Darken, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, 874-52 (1975).

論文・Paper

Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃, CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 及び Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラス中の Cu²⁺ イオンの光吸収及び ESR スペクトル

作 花 済 夫・西 雪 敏 紀

(三重大学 工学部 工業化学科)

Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃, CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 及び Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラス中の Cu²⁺ 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の関係を調べた. その結果, アルカリ酸化物の Na₂O は Cu²⁺ の吸収ピーク波数に最も著しく影響し, ガラス中の Na₂O の含有量が 40 mol% をこえるとピーク波数は著しく増大すること, アルカリ土類酸化物である CaO 及び MgO の吸収ピーク波数に対する効果はアルカリ酸化物より小さいことが分った. また Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 及び CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスについて Cu²⁺ の ESR スペクトルを測定し, これらのガラスにおける ESR パラメーターのガラス組成による変化の様子は, 吸収ピーク波数の変化の様子とほぼ対応していることを明らかにした.

(1980 年 1 月 7 日受付)

Optical Absorption and ESR Spectra of Cu²⁺ Ions in Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃, CaO-Al₂O₃-B₂O₃ and Na₂O-MgO-B₂O₃ Glasses

Sumio SAKKA and Toshiki NISHIYUKI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu-shi 514)

Absorption spectra of Cu²⁺ ions were measured in Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃, CaO-Al₂O₃-B₂O₃ and Na₂O-MgO-B₂O₃ glasses. All the glasses exhibited a broad absorption band peaking at 12300~15200 cm⁻¹. The following correlations between glass composition and absorption peak wave number were obtained. Na₂O had the most significant effect on the peak wave number, causing the shift of the peak position towards higher wave numbers with increasing Na₂O content. The shift was especially large when the Na₂O content increased beyond 40 mol%. This was interpreted by the change of coordination of Cu²⁺ ions and consistency or disruption of glass network. CaO and MgO had less effect on the peak wave number. ESR spectra of Cu²⁺ ions were also measured in Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ and CaO-Al₂O₃-B₂O₃ glasses, which gave parameters $g_{||}$ and $A_{||}$. The Na₂O content affected these ESR parameters considerably but Al₂O₃ and CaO had no pronounced effect. This indicated that the variation of ESR parameters with the glass composition resembled that of the peak wave number.

[Received January 7, 1980]

Key-words : Absorption spectra, ESR spectra, Cu²⁺ ions, Borate glasses, Free anions, Glass structure, Jahn-Teller effect

1. 緒 言

不完全な 3d 電子かく(殻)を有する遷移金属イオンを含むガラスの光吸収及び ESR 特性は、組成変化に伴うガラスの構造あるいは酸性、塩基性の変化を反映し、したがって遷移金属イオンはガラス構造のインディケーターとなる。遷移金属イオンのうち、 Cu^{2+} イオンのガラス中の光吸収スペクトルは、ケイ酸塩ガラス^{1)~3)}やホウ酸塩ガラス^{1), 2), 4)~7)}について研究されているが、広い組成範囲にわたって系統的に組成の影響を調べた研究は少ない。著者らは先に 2 成分ホウ酸塩、ケイ酸塩、ゲルマン酸塩ガラスについて、系統的に組成を変化させたときの Cu^{2+} イオンの ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ 遷移による吸収スペクトルを測定し、組成による吸収ピーク波数の変化を調べた²⁾。そしてホウ酸塩でもケイ酸塩でも、ガラス中のアルカリ酸化物含有量が 40 mol% 以上となるとピーク波数は著しく高波数側に移行すること、また 30 mol% のアルカリ酸化物を含むケイ酸塩及びゲルマン酸塩ガラスにおいて、アルカリの種類が $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ と変化するにつれてピーク波数は次第に減少することを明らかにした。

本研究では、 Al_2O_3 を含む 3 成分系、すなわち $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 MgO を含む 3 成分系、すなわち $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて、広い組成範囲にわたり Cu^{2+} イオンの光吸収スペクトルを測定し、ピーク波数に対するアルカリ、アルカリ土類及び Al_2O_3 の影響を明らかにした。また $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについては ESR の測定も行なった。これらの測定結果と既に報告した Ni^{2+} イオンの吸収ピーク波数の組成依存性⁸⁾を考慮することにより、ガラス構造中の Cu^{2+} イオンの結合状態について考察した。

2. 実験方法

実験に使用した $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの組成をそれぞれ図 1~3 に示す。図には今岡⁹⁾によって求められたガラス化範囲も示してある。ガラスの調製には原料として特級試薬の Na_2CO_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaCO_3 、 MgO 及び一級試薬の CuO を用いた。 CuO の含有量はガラス 100 mol に対して 0.5 mol とした。調合した 40~60 g のパッチを白金つばに入れ SiC 発熱体電気炉で $1000^\circ\sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で 20~60 分間熔融した。熔融後融液を鉄板上に流し出し、迅速にプレス用アイロンで押さえて急冷した。得られたガラスの厚さは、0.4~3.4 mm であった。

光吸収スペクトルの測定には、バリアン社の Cary 14 型分光光度計を使用した。350~1600 nm ($6300\sim 28600\text{ cm}^{-1}$) の範囲で測定を行い、吸収曲線上で吸収ピークの波数を求めた。

Fig. 1. Glass compositions used (●) and glass formation region⁹⁾ (G) in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system.

Fig. 2. Glass compositions used (●) and glass formation region⁹⁾ (G) in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system.

Fig. 3. Glass compositions used (●) and glass formation region⁹⁾ (G) in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system.

光吸収測定用の試料は、研磨するのが普通であるが、本研究に用いたガラスの中には、湿気や極度に弱く、水の代わりに機械油を用いて研磨しても表面に異質の層が生じるガラスがあるので、本研究では研磨を行わずに成

形時の表面をもつ試料について測定を行った。表面での光の散乱をできるだけ除くため、クロルベンゼン、 α -クロルナフタリン及びこれらの混合物などのガラスと屈折率が似た液中に試料を浸漬して吸収スペクトルの測定を行った。しかし、試料の中には浸漬液を用いても完全には透明にならないものがあった。これは空气中で短時間でも表面が劣化して、ガラス内部と屈折率の異なる層が生じ、それが光の散乱の原因となるためと考えられる。このような場合、吸収曲線は光散乱による見掛けの吸収のため、高波数側ほどバックグラウンドが高い。そこで吸収曲線の形からバックグラウンドを推定して、それを差し引いて新しい曲線をつくり、吸収ピーク位置を求めた。

ESR スペクトルの測定は、東京都立大学に設置されている JEOL JES-PE-3 X ESR スペクトロメーターを用い、室温において Xバンドで行った。得られるスペクトルは 1 次微分スペクトルである。試料としては、2 mm 角程度に砕いたガラスを用いた。

3. 結 果

3.1 光吸収スペクトル

図 4～6 にそれぞれ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中の Cu^{2+} イオンの吸収スペクトルの例を示す。左右やや非対称であるが、 12500 cm^{-1} 付近にピークのある一つの滑らかな吸収帯が見られる。なお $70\text{ CaO}\cdot 10\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot 20\text{ B}_2\text{O}_3$ ガラスは緑色であったが、他はすべて青色を示した。

表 1～3 に、 Cu^{2+} イオンによる吸収ピーク波数を記す。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では、ピーク波数はほぼ Na_2O の含有量によって支配され、 Na_2O の含有量が増すとピーク波数が増大する。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では全般的に

Fig. 4. Absorption spectra of Cu^{2+} ions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. The extinction in this and the following two figures refers to 1 cm thickness and to 1 mol CuO per 100 mol glass.

Fig. 5. Absorption spectra of Cu^{2+} ions in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Fig. 6. Absorption spectra of Cu^{2+} ions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Table 1. Glass compositions and peak wave numbers for the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system (CuO , 0.5 mol%).

No.	Glass compositions (mole%)			Peak wave numbers (cm^{-1})
	Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3	
1	10	0	90	12500
2	15	0	85	12500
3	20	0	80	12700
4	25	0	75	12800
5	70	0	30	15200
6	10	10	80	12700
7	15	10	75	12800
8	20	10	70	12800
9	25	10	65	12800
10	30	10	60	13000
11	40	10	50	13300
12	50	10	40	14600
13	60	10	30	15200
14	65	10	25	15000
15	10	20	70	12500
16	15	20	65	12700
17	20	20	60	12800
18	25	20	55	13000
19	30	20	50	13200
20	40	20	40	13500
21	50	20	30	13700
22	20	30	50	12800
23	30	30	40	13000
24	40	30	30	13500
25	45	30	25	13500

Table 2. Glass compositions and peak wave numbers for the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system (CuO , 0.5 mol%).

No.	Glass compositions (mole%)			Peak wave numbers (cm^{-1})
	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	
31	25	0	75	12600
32	30	0	70	12600
33	40	0	60	12900
34	45	0	55	12900
35	10	10	80	12600
36	20	10	70	12700
37	30	10	60	12800
38	40	10	50	12900
39	50	10	40	13000
40	60	10	30	13000
41	70	10	20	13300
42	10	20	70	12300
43	20	20	60	12500
44	30	20	50	12900
45	40	20	40	13000
46	50	20	30	12900
47	60	20	20	13200
48	20	30	50	12500
49	30	30	40	12800
50	40	30	30	13000
51	50	30	20	13300

Table 3. Glass compositions and peak wave numbers for the $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ system (CuO , 0.5 mol%).

No.	Glass compositions (mole%)			Peak wave numbers (cm^{-1})
	Na_2O	MgO	B_2O_3	
61	5	5	90	12700
62	15	5	80	13000
63	25	5	70	13000
64	35	5	60	13000
65	65	5	30	15100
66	10	10	80	12800
67	20	10	70	13000
68	30	10	60	13000
69	60	10	30	15000
70	5	15	80	12800
71	10	20	70	13000
72	20	20	60	13200
73	30	20	50	13500
74	40	20	40	14300
75	50	20	30	14500
76	5	25	70	12800
77	20	25	55	13300
78	10	30	60	13000
79	15	30	55	13200
80	20	30	50	13300
81	30	30	40	13700
82	40	30	30	13900
83	50	30	20	14500
84	5	35	60	13000
85	15	35	50	13300

ピーク波数の変化は少ない。 $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系では Na_2O の影響が大きいが、 MgO 含有量が増してもピーク波数は増大している。

このようなピーク波数の各成分による変化をより明確に表すため、図7~9に、アルカリ酸化物(Na_2O)あるいはアルカリ土類酸化物(CaO , MgO)の含有量の関数としてピーク波数をプロットしたものを示す。

Fig. 7. The peak wave numbers of Cu^{2+} bands as a function of Na_2O or CaO content in glasses. The symbol $\odot$ represents data from Ref. 2.

Fig. 8. The peak wave numbers of Cu^{2+} bands as a function of Na_2O or CaO content in glasses. The symbol $\odot$ represents data from Ref. 2.

Fig. 9. The peak wave numbers of Cu^{2+} bands in $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses as a function of MgO content.

図7から、 Al_2O_3 含有量が10 mol%の $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス(曲線b)、 MgO 含有量が10 mol%の $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス(曲線d)のピーク波数の Na_2O 含有量による変化は、 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス(曲線a)の場合と似ており、ガラス中の Na_2O 含有量が40~60 mol%付近となると、ピーク波数が著しく増大することが分る。アルカリ酸化物の代わりにアルカリ土類酸化物を含む $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス(曲線c)で

は、CaO の含有量が 40~70 mol% に達してもピーク波数はあまり増大しない。

図 8 は Al_2O_3 含有量及び MgO 含有量が 20 mol% の場合であるが、この場合 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス (曲線 b) のピーク波数変化は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスと似ており、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス (曲線 c) でピーク波数が余り変化しないことは、 Al_2O_3 含有量が 10

Fig. 10. ESR spectra of Cu^{2+} ions in 30 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{B}_2\text{O}_3$ (a) and 60 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30 \text{B}_2\text{O}_3$ (b) glasses.

HFS-//: Parallel orientation hyperfine structure.

HFS-⊥: Perpendicular orientation hyperfine structure.

Fig. 11. ESR spectra of Cu^{2+} ions in 30 $\text{CaO} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{B}_2\text{O}_3$ (a) 70 $\text{CaO} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{B}_2\text{O}_3$ (b) glasses.

HFS-//: Parallel orientation hyperfine structure.

HFS-⊥: Perpendicular orientation hyperfine structure.

mol% の場合と似ている。 MgO を 20 mol% 含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス (曲線 d) では、 Na_2O 含有量が 40 mol% 以下の場合でも既にピーク波数が $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスよりもかなり高波数側に偏っている。

図 9 は Na_2O 含有量を一定とした場合の MgO 含有量によるピーク波数の変化を示したものである。図から、 MgO の含有量が増すとピーク波数が増すことが分る。

3.2 ESR スペクトル

図 10, 11 に ESR スペクトルの例を示す。スペクトルの線形は 2 成分ホウ酸塩ガラス中の Cu^{2+} イオンについて、これまでに報告されているスペクトル^{10), 11)}とよく一致している。ガラス組成による線形の大きな変化は見られない。スペクトルは次のハミルトニアン¹⁰⁾を用いて解析した。

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (1)$$

このハミルトニアンの解は次の式で表される¹²⁾。

$$h\nu = g_{\parallel} \beta H + m A_{\parallel} + \left(\frac{15}{4} - m^2 \right) \frac{A_{\perp}^2}{2 g_{\parallel} \beta H} \quad (2)$$

$$h\nu = g_{\perp} \beta H + m A_{\perp} + \left(\frac{15}{4} - m^2 \right) \frac{A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2}{4 g_{\perp} \beta H} \quad (3)$$

Table 4. Glass compositions and ESR parameters for the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system (CuO , 0.5 mol%).

No.	Glass compositions (mole%)			$g_{\parallel}$	$ A_{\parallel} \times 10^4$ (cm^{-1})
	Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3		
1	10	0	90	2.357	138
3	20	0	80	2.320	153
26	30	0	70	2.317	151
5	70	0	30	2.249	174
10	30	10	60	2.307	155
13	60	10	30	2.263	167
15	10	20	70	2.325	152
17	20	20	60	2.312	156
19	30	20	50	2.308	153
20	40	20	40	2.288	160
21	50	20	30	2.279	160
23	30	30	40	2.314	149
24	40	30	30	2.287	158

Table 5. Glass compositions and ESR parameters for the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system (CuO , 0.5 mol%).

No.	Glass compositions (mole%)			$g_{\parallel}$	$ A_{\parallel} \times 10^4$ (cm^{-1})
	CaO	Al_2O_3	B_2O_3		
32	30	0	70	2.322	149
35	10	10	80	2.320	157
37	30	10	60	2.316	152
41	70	10	20	2.294	144
44	30	20	50	2.316	153
49	30	30	40	2.316	149

Fig. 12. Variation of $g_{||}$ in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Fig. 13. Variation of $|A_{||}|$ in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

ここで第3項は無視できるほど少ない(第1項の 10^{-5} 程度)ので省略し、核磁気量子数 $m=-3/2$ と $m=-1/2$ のピーク位置より $g_{||}$, $|A_{||}|$ を求めた。

結果を表4, 5に示す。図12, 13に $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて, $g_{||}$, $|A_{||}|$ の値をそれぞれ Na_2O の含有量に対してプロットしたものを示す。図には, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 2成分系ガラスについて, 川副ら¹³⁾によって報告された $g_{||}$, $|A_{||}|$ の値も同時に示してある。図より, Na_2O の含有量が増すにつれて $g_{||}$ は減少し, $|A_{||}|$ は増加するが, Na_2O の含有量が 10~20 mol% と 30 mol% 以上の場合に, Na_2O が 20~30 mol% の場合よりいくらか大きく変化することが分る。この傾向は同時に示した川副ら¹³⁾のデータともほぼ一致している。 Al_2O_3 の含有量の影響はほとんど見られない。図14に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて, $g_{||}$, $|A_{||}|$ の値を CaO 含有量に対してプロットしたものを示す。図より, CaO 含有量が 10~70 mol% まで変化しても, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスとは異なり, $g_{||}$, $|A_{||}|$ はほとんど変化していないことが分る。

Fig. 14. Variation of $g_{||}$ and $|A_{||}|$ in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses.

Fig. 15. Approximate energy level diagram of the d^9 system in spherical, octahedral and tetragonal (elongated in the direction of z -axis) fields¹⁾.

4. 考 察

4.1 吸収ピークの帰属

Cu^{2+} イオンは電子配置が d^9 であり, 8 面体型錯体中で図15に示すエネルギー準位をもっている。もし錯体が正 8 面体であれば ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ の遷移が一つ観察されるだけで, それに対応するエネルギーが配位子場の強さ ($10 Dq$) に等しいはずであるが, Cu^{2+} 錯体では, ヤーン-テラー効果が著しく, そのため 2E_g , ${}^2T_{2g}$ は, それぞれ二つの準位に分裂し, 合計四つのエネルギー準位が生じる¹⁴⁾。そして配位子場の強さ $10 Dq$ に近い波数付近には, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ と ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ の遷移による二つの吸収が存在することが考えられる。本研究において問題としている吸収ピークは, そのピークの非対称性から考えて, これら二つの遷移による吸収が重なり合ったものと考えられる^{4), 6), 7)}。したがって, 吸収ピーク波数は直接配位子場の強さ $10 Dq$ を表しているとは言えない。

4.2 ガラス組成による Cu^{2+} イオンの吸収ピークの変化

Cu^{2+} イオンの吸収ピーク波数とガラス組成の関係をまとめると次のようになる。

(1) Al_2O_3 の影響. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのいずれにおいても, Al_2O_3 の添加は Cu^{2+} のピーク波数にほとんど影響しない.

(2) CaO 及び MgO の影響. 修飾酸化物としてアルカリ土類酸化物を含む $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいては, CaO のピーク波数に対する効果が Na_2O の効果に比べて極めて小さい. しかし $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは, MgO 含有量が増すと Cu^{2+} のピーク波数が増大している.

(3) Na_2O の影響. B_2O_3 をガラス形成酸化物とするガラス中の Cu^{2+} の吸収ピーク波数に確実に影響するのは, Na_2O である. ただし, Na_2O 含有量が 40 mol% まではその影響は小さく, 40 mol% 以上となると, ピーク波数は著しく増大する.

以上の実験結果を説明するには, Cu^{2+} 錯体のスペクトルの本性が明らかでなければならないが, この点に関する研究はまだ十分でないので, ここではガラス構造や Cu^{2+} 錯体について, これまで知られている知見を参考にして考察する.

Duffy⁵⁾ は, $68 \text{Na}_2\text{O} \cdot 32 \text{B}_2\text{O}_3$ 組成の高アルカリホウ酸塩ガラス中の Cu^{2+} のピーク波数が, $38 \text{Na}_2\text{O} \cdot 62 \text{B}_2\text{O}_3$ 組成のホウ酸塩ガラス中のピーク波数と著しく異なることを説明するために, 高アルカリホウ酸塩ガラス中の Cu^{2+} の配位状態は通常のガラス中と異なっているとした. すなわち, 高アルカリガラス中では, 化学量論的に考えて $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ などのような遊離イオンが生じており, そのようなイオンが Cu^{2+} に配位するために, ピーク波数が高波数側に移行するとした. 著者らは前報⁸⁾において, Ni^{2+} について錯体の分子軌道¹⁵⁾ (図 16) を考えて考察し, 上記のような高アルカリガラス中で, Ni^{2+} の吸

収ピーク波数が高波数側に移行することについて, 次のように解釈した. すなわち, 高アルカリガラス中で生成した $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ などの遊離イオンは, 網目中の酸素と比べ, より強く Ni^{2+} と結合し, そのため非結合性分子軌道 t_{2g}^n と反結合性分子軌道 e_g^a 間のエネルギーレベル差 (配位子場の強さ $10 Dq$ に相当する) が大きくなるためと考えた. この考えを Cu^{2+} の場合にも適用すれば, Na_2O 含有量が 40 mol% 以上になると, 次第に遊離イオンが増加し, そのためにピーク波数の移動が急激になることを説明できる. また Na_2O の含有量が 60 mol% をこえると, 配位子のほとんどが既に遊離イオンとなり, それ以上の Na_2O の増大によって特に配位子が変化することはなく, したがって吸収ピーク波数もそれ以上増大しないことが説明できる. ただし, Na_2O の含有量が 40 mol% 以下であっても, Na_2O の含有量の増加に伴い吸収ピーク波数がわずかではあるが増大している. これは Cu^{2+} 錯体がヤーン-テラー効果により, ひずんだ錯体を形成していることに起因していると考えられる. すなわち, Cu^{2+} 錯体はヤーン-テラー効果により z 軸方向の配位子が引きのばされた正方変形をうけた錯体の形をとっており^{14), 16)}, エネルギー準位図は図 15 に示すように分裂している. そして配位子酸素の塩基性が増加すると, 正方変形の程度は増加し, その場合 d_{xz} , d_{yz} と $d_{x^2-y^2}$ 間のエネルギー差は広がり, この間の電子遷移 (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) による吸収ピーク波数は高波数側に移動すると考えられる. 一方 d_{xy} のレベルは正方変形の増大により上昇すると考えられるので, この d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ 間の電子遷移 (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$) による吸収ピーク波数の変化は少ないと考えられる. したがって Na_2O の含有量が 40 mol% までの範囲において, Na_2O の含有量の増加に伴う Cu^{2+} の吸収ピーク波数の増加は, 主に Cu^{2+} 錯体の正方変形の増大に起因するものとして説明することができる.

Al^{3+} は B^{3+} を置換して網目を形成するイオンであるから, その添加によって $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ のような遊離イオンの生成が起こることはなく, したがって吸収ピーク波数に対する影響は小さいと考えられる.

ガラス中において, Na^+ と同様に網目修飾イオンと考えられる Ca^{2+} が, 無アルカリホウ酸塩ガラス ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系) において, Na^+ と異なりピーク波数にほとんど影響しないのは, 前報⁸⁾でも述べたように Ca^{2+} が 2 価で, 例えば幾つかの $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ イオンを連結するため, 事実上遊離イオンが存在しない状態をつくりだすためであると考えられる. したがって, CaO 含有量の増加に伴う吸収ピーク波数のわずかな増加は, 前に述べたように Cu^{2+} 錯体のヤーン-テラー効果による正方変形の増大に起因すると考えられる.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて, MgO は吸収

Fig. 16. Molecular orbital energy level diagram for an octahedral complex¹⁵⁾. Notations a, n and b represent anti-bonding, non-bonding and bonding orbital, respectively.

ピーク波数をいくらか増大させる働きをするが, Na_2O に比べるとその効果は小さかった. なお川副ら¹⁷⁾は, $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける Cu^{2+} の ESR スペクトルの測定により, Cu^{2+} の ESR スペクトルからみたガラスの均一領域は従来のガラス化範囲よりもかなり狭いことを報告した. したがって, 本研究で用いた $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについても, 外見的には均一であっても, かなり広い範囲にわたって不混和によるガラス組成の不均一が起こって, それが Cu^{2+} の吸収スペクトルに影響する可能性があるが, この問題については今後更に詳しい研究が必要である.

4.3 Ni^{2+} イオンの吸収との比較

Ni^{2+} と Cu^{2+} のガラス組成による吸収ピーク波数の変化を比較する. 図 17 に $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中の Ni^{2+} のピークの最も低波数側のピークの波数⁸⁾ (配位子場の強さ $10 Dq$ を表す) と Cu^{2+} の吸収ピーク波数を $\text{Na}_2\text{O}(\text{CaO})$ 含有量に対してプロットしたものを示す. 図から $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系及び Na_2O の含有量が 40 mol% までの $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のどちらにおいても, ピーク波数のガラス組成による変化の方向が, Ni^{2+} と Cu^{2+} では逆になっていることが分る. これは Ni^{2+} と Cu^{2+} のつくる錯体の形に起因するものと考えられる. つまり Ni^{2+} の場合はガラス中で正 8 面体型錯体を形成しており, 配位子酸素の塩基性が増加すると, π 型結合に関係する t_{2g}^n 軌道 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 軌道より成る) が影響をうけ, そのエネ

ルギーレベルが上昇して, そのため反結合性軌道 e_g^a ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 軌道より成る) との差が縮まり, ピーク波数の減少が起こると考えられる. 一方, Cu^{2+} の場合は 4.2 節で述べたように, 配位子酸素の塩基性が増加するにつれて正方変形の増大が起こり, そのために吸収ピーク波数は高波数側へ移動すると考えられる. ただし, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて, Na_2O の含有量が 40 mol% 以上における Cu^{2+} , Ni^{2+} の吸収ピーク波数の急激な増大は, とくに遊離イオンの生成によるものである.

Ahmed ら⁴⁾は Cu^{2+} 錯体の正方変形の程度を Jørgensen¹⁸⁾ の提案により $\sigma_{\text{Cu}}/\sigma_{\text{Ni}}$ (σ_{Cu} : Cu^{2+} の 12500 cm^{-1} 付近の吸収ピーク波数, σ_{Ni} : Ni^{2+} の 10 Dq を示すピーク波数) の比によって表すことを報告している. しかしこの比は Na_2O 含有量が増加するにつれて 2 以上となることがある (例えば 25 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 75 \text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの場合 $\sigma_{\text{Cu}}/\sigma_{\text{Ni}}=12800/6300 \approx 2.03$). このような大きな比をとることは, Cu^{2+} 錯体の正方変形の程度を単純に $\sigma_{\text{Cu}}/\sigma_{\text{Ni}}$ の比によって表すことに疑問があることを示している. 単に比をとるだけでなく, Cu^{2+} と Ni^{2+} 錯体とでは, 中心金属イオンと配位子酸素との結合状態が異なる点も考慮することが必要であろう.

4.4 ESR パラメーター

図 12, 13 に示すように, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける ESR パラメーター $g_{\parallel}$, $|A_{\parallel}|$ は, Na_2O の含有量が, 10~20 mol% の間と 30 mol% 以上の範囲で大きく変化している. これを Cu^{2+} の吸収ピーク波数の変化と比較すると Na_2O が 40 mol% 以上における大きな変化は $g_{\parallel}$, $|A_{\parallel}|$ の変化と対応している. しかし 10~20 mol% の範囲においては, 吸収ピーク波数にほとんど変化が見られない. 川副ら^{13), 19)}は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて, Na_2O の含有量を 5 mol% から 73 mol% まで変化させ, Cu^{2+} の ESR パラメーター, 光吸収エネルギー, Cu^{2+} と配位子間の総合パラメーター Γ_{π} ($\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ の $\text{Pd}\pi$ バックボンディングの共有性) を測定し, その結果これらはいずれも Na_2O が 13~20 mol% と 37~45 mol% の間で急変し, 前者は pentaborate or triborate group $\rightarrow$ tetraborate group, 後者は diborate group $\rightarrow$ diborate ion という Cu^{2+} の配位子変化にそれぞれ対応している. 本研究の結果も図 12, 13 に示したように川副ら^{13), 19)}の報告と一致している. ただし光吸収スペクトルの吸収ピーク波数は Na_2O が 10~20 mol% の間では, ほとんど変化をしておらず, ESR パラメーターとやや異なる点が見られる.

Al_2O_3 は ESR パラメーターに対しても, 光吸収スペクトルの場合と同様にほとんど影響しない. このことは Al^{3+} は B^{3+} を置換してガラス網目を形成する働きをし, Cu^{2+} 錯体内の結合状態に影響を与えないものであるこ

Fig. 17. Variation of the peak wave number of Ni^{2+} and Cu^{2+} absorption for $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. The ranges represent distribution of peak wave numbers due to the different Al_2O_3 content.

とを示している。

CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスにおいて $g_{||}$, $|A_{||}|$ は図 14 に示すように、ガラス組成が変化しても大きな変化を示しておらず、光吸収スペクトルの吸収ピーク波数がガラス組成によりあまり変化しないという結果に対応している。このことは、Ca²⁺ イオンの増加によっても Cu²⁺ 錯体が余り影響を受けないことを示しており、4.2 節で述べたように Ca²⁺ イオンが遊離イオンが存在しないような状態をつくり出すこと、また Cu²⁺ に配位するホウ酸塩グループにほとんど影響しないことを示すものである。

5. 総 括

Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 系, CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系及び Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラス中の Cu²⁺ 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の関係を調べた。また Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 系及び CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスについては Cu²⁺ の ESR スペクトルを測定し、ESR パラメーターと吸収ピーク波数変化との関係を考察した。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) Cu²⁺ の吸収ピーク波数に最も著しく影響を与えるのはアルカリ酸化物である。Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスにおいて、Na₂O 含有量が 40 mol% 付近までは Na₂O 含有量増加に伴い、吸収ピーク波数はわずかに増大し、Na₂O の含有量が 40 mol% をこえると著しく増大する。

(2) CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスにおいて、CaO が 10~70 mol% の範囲で変化しても、ピーク波数の変化はわずかである。

(3) Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラスにおいて、MgO のピーク波数に対する効果は Na₂O のそれに比べて小さかった。

(4) Al₂O₃ はピーク波数にほとんど影響を及ぼさない。

(5) アルカリ含有量が高い組成において、ピーク波数が著しく高くなる理由は、Cu²⁺ が B₂O₃⁻ のような遊離イオンによって配位されるためであるとする Duffy の仮定に基づいて実験結果を説明することができた。

(6) Cu²⁺ と Ni²⁺ では、ガラス組成変化に対する吸収ピーク波数の変化の方向が逆となる場合がある。こ

の現象は Cu²⁺ 錯体のひずみを考えることにより説明できた。

(7) Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ 系及び CaO-Al₂O₃-B₂O₃ 系ガラスにおける ESR パラメーター $g_{||}$, $|A_{||}|$ のガラス組成による変化は、吸収ピーク波数の変化の様子とほぼ対応していることが分った。

謝 辞 ESR スペクトルの測定に便宜を図って頂き、解析法を御教示頂いた東京都立大学の金澤孝文、川副博司、細野秀雄の各氏に感謝致します。

文 献

- 1) C.R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 189-202, (1962).
- 2) S. Sakka, K. Kamiya and H. Yoshikawa, *J. Non-Crystalline Solids*, **27**, 289-93 (1978).
- 3) H. Hosono, H. Kawazoe and T. Kanazawa, *J. Non-Crystalline Solids*, **33**, 103-15 (1979).
- 4) A.A. Ahmed and G.N. Ashour, "Recent Advances in Science and Technology of Materials" (ed. A. Bishay) Vol. 2, Plenum Press (1974) p. 83.
- 5) J.A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 22-26 (1975).
- 6) H.G. Hecht, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 179-83 (1968).
- 7) R. Juza, H. Seidel and K. Tiedemann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **5**, 85-94 (1966).
- 8) 作花済夫, 西雪敏紀, 窯協, **88**, 151-58 (1980).
- 9) 今岡 稔, "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. 880-903.
- 10) H. Imagawa, *Phys. Stat. Sol.*, **30**, 469-78 (1968).
- 11) H. Kawazoe, H. Hosono and T. Kanazawa, *J. Non-Crystalline Solids*, **29**, 173-86 (1978).
- 12) P.C. Taylor, J.F. Baugher and H.M. Kriz, *Chem. Rev.*, **75**, 203-40 (1975).
- 13) 川副博司, 細野秀雄, 国米 洋, 西井準治, 金澤孝文, 第 20 回ガラス討論会講演要旨集 (1979) p. 37.
- 14) 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).
- 15) B.N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience (1966); 山田祥一郎訳, "配位子場理論", 南江堂 p. 180.
- 16) C.J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill (1962); 田中信行, 尼子義人訳, "配位子場理論入門", 丸善 (1967).
- 17) 国米 洋, 細野秀雄, 川副博司, 金澤孝文, 第 17 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1979) p. 47.
- 18) C.K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bondings in Complexes", Pergamon Press (1962) p. 123-24.
- 19) 細野秀雄, 川副博司, 金澤孝文, 第 17 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1979) p. 45.