

# ガラスにおける化学結合状態と塩基度

岡山大学環境理工学部 難波徳郎  
tokuro\_n@cc.okayama-u.ac.jp

## 1. はじめに

XPS (X線光電子分光) 装置が岡山大学に導入されたのは1992年のことであった。それ以来、我々の研究グループではガラスの化学結合状態の解析や考察に塩基度という概念を利用するようになった。導入当初はピークシフトを説明するために塩基度を使っていたが、最近ではガラスの構造や物性変化の考察に塩基度を利用している。実は、岡山大学の尾坂研究室でお世話して頂いた2001年の若手セミナーで「ガラスの化学結合状態の解析と計算機化学」と題して話をさせて頂いた[1]。この時も話の中心は塩基度であった。今回、また同じ話をするわけにもいかないの(しかし、同じ記述がかなり残った)、2001年の若手セミナー以降、化学結合状態や塩基度について、我々のグループでどのような研究を行ってきたのか、紹介させて頂くことにする。

## 2. ガラスの塩基度と算定式

ケイ酸塩ガラスやホウ酸塩ガラスという言葉からも分かるように、ガラスはケイ酸やホウ酸などの酸とアルカリ酸化物のような塩基との反応によって得られる塩である。Lewisの提唱した概念では、酸は電子の受容体であり、塩基は供与体である。したがって、塩基度とは電子供与性の尺度であると言える。酸化物ガラスの場合、供与される電子は酸素が過剰に有する電子であり、過剰電子が存在するのは価電子帯、あるいはその周辺の外殻軌道である。したがって、外殻軌道の電子密度の高いガラスが塩基度の高いガラスと言える。XPS測定により求められる内殻電子の束縛エネルギーは、外殻軌道の電子密度の変化にもとづいてシフトする。これより、我々の研究グループでは、酸化物ガラスの塩基度としてO1s軌道の束縛エネ

ルギーを利用できると考えた。

ガラスの塩基度を実験的に求める方法には、酸化物イオンの活量を測定する方法、光吸収スペクトルを測定する方法、電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを測定する方法などがある。DuffyとIngram[2]の提案した光学的塩基度は二番目の手法に分類される。彼らは、 $Tl^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ イオンなどの $ns^2$ 電子配置を持つイオンの $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 遷移による紫外光吸収ピークがガラス組成に対して敏感に変化することに注目した。吸収ピーク波数の化学シフトはプローブイオンの外殻電子密度の変化にもとづく現象であり、マトリックスガラスからプローブイオンに供与される電子の量的変化に対応する。このような考え方にもとづいて、彼らは吸収ピーク波数の化学シフトをマトリックスガラスの光学的塩基度 $\Lambda$ と定義した。

DuffyとIngram[3]はさらに単純酸化物 $M_mO_n$ の $\Lambda$ とカチオンのPauling電気陰性度 $\chi$ の間に $\Lambda = 0.75/(\chi - 0.25)$ なる関係が成り立つことを見出し、これを多成分系に拡張した次式を提案した。

$$\begin{cases} \Lambda(\chi) = 1 - \sum_i \frac{z_i r_i}{2} \left( 1 - \frac{1}{\gamma_i} \right) \\ \gamma_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \end{cases} \quad (1)$$

ここで、 $z_i$ は*i*種カチオンの原子価、 $r_i$ は酸素1個当たりで表現したときの*i*種カチオンの数(カチオンと酸素の比、 $m/n$ )である。また、 $\gamma_i$ はbasicity moderating powerと呼ばれるパラメータで、単純酸化物の光学的塩基度の逆数、 $1/\Lambda$ に相当する。

このように、ガラスの塩基度をガラスの組成から直接見積もることができれば便利である。塩基度の算定式をいくつか紹介しておく。

Duffy[4]は光学的塩基度と酸化物イオンの分極率 $\alpha(O)$ の間に次のような関係があると唱えた。

$$\Lambda(\alpha) = 1.67 \left( 1 - \frac{1}{\alpha(O)} \right) \quad (2)$$

さらに、DimitrovとSakka[5]は次式により $\alpha(O)$ を

与えた。

$$\alpha(\text{O}) = \left[ \left( \frac{V_m}{2.52} \right) \left( \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) - c(\text{M})\alpha(\text{M}) - c(\text{R})\alpha(\text{R}) \right] \frac{1}{c(\text{O})} \quad (3)$$

ここで、 $V_m$  はモル容積、 $n_0$  は屈折率、 $c$  はアルカリ(R)金属(M)酸化物を  $R_{c(\text{R})}M_{c(\text{M})}O_{c(\text{O})}$  で表したときの原子比である。

また、Dimitrov と Komatsu[6]は次式により与えられる相互作用パラメータ  $A$  を新しい塩基度の尺度として提案した。

$$A = \frac{\{\alpha(\text{O}_f) - \alpha(\text{O})\}}{2\{\alpha(\text{M}) + \alpha(\text{O}_f)\}\{\alpha(\text{M}) + \alpha(\text{O})\}} \quad (4)$$

ここで、 $\alpha(\text{M})$  と  $\alpha(\text{O})$  はカチオンと酸化物イオンの分極率であり、 $\alpha(\text{O}_f)$  は相互作用のないフリーな酸化物イオンの分極率 ( $3.921 \text{ \AA}^3$ ) である。相互作用パラメータ  $A$  は酸化物イオンと隣接カチオンの軌道の重なりを表すもので、 $A$  と  $\Lambda(\alpha)$  の間に直線関係が認められる。

Morinaga[7]は塩基度をカチオンと酸化物イオンのクーロン力の逆数に比例する量と考え、次式で表される塩基度パラメータ  $B$  を提唱した。

$$\left\{ \begin{array}{l} B'_i = \left[ \frac{z_i \times 2}{(r_i + 1.40)^2} \right]^{-1} \\ B_i = \frac{B'_i - B'_{\text{SiO}_2}}{B_{\text{CaO}} - B_{\text{SiO}_2}} \\ B = \sum_i n_i B_i \end{array} \right. \quad (5)$$

ここで  $z_i$  はカチオン  $i$  の電荷、 $r_i$  はイオン半径 ( $\text{\AA}$ )、 $n_i$  はカチオン  $i$  の組成比である。

### 3. XPS 化学シフトと塩基度[8]

前節では、塩基度の算定式を紹介したが、冒頭にも書いたように、我々のグループが塩基度という概念に着目したのは、XPS のピークシフト (化学シフト) を説明するためであった。XPS 化学シフトについては、理論的な取扱いがなされており、Siegbahn の提唱した charge potential model[9]が最も広く用いられてきた。本来、XPS 化学シフトは配位数や原子間距離など、物質の構造に依存する

が、いくつかの仮定を用いると、XPS 化学シフトと原子の電荷の間に比例関係が得られる[10]。さらに、Nordberg ら[11]は注目している原子  $i$  の電荷  $q_i$  を結合  $i-j$  で移動する電荷  $q_{ij}$  の和  $\sum q_{ij}$  で与えることができると考え、 $q_{ij}$  を Pauling の示した電気陰性度差にもとづくイオン性の尺度で表現した。

$$\left\{ \begin{array}{l} q_i = \sum_{j \neq i} q_{ij} \\ q_{ij} = 1 - \exp\{-0.25(\chi_i - \chi_j)^2\} \end{array} \right. \quad (6)$$

ここで、 $\chi_i$  が Pauling の電気陰性度である。こうして求められる電荷  $q_i$  は charge parameter あるいは Pauling charge と呼ばれている。

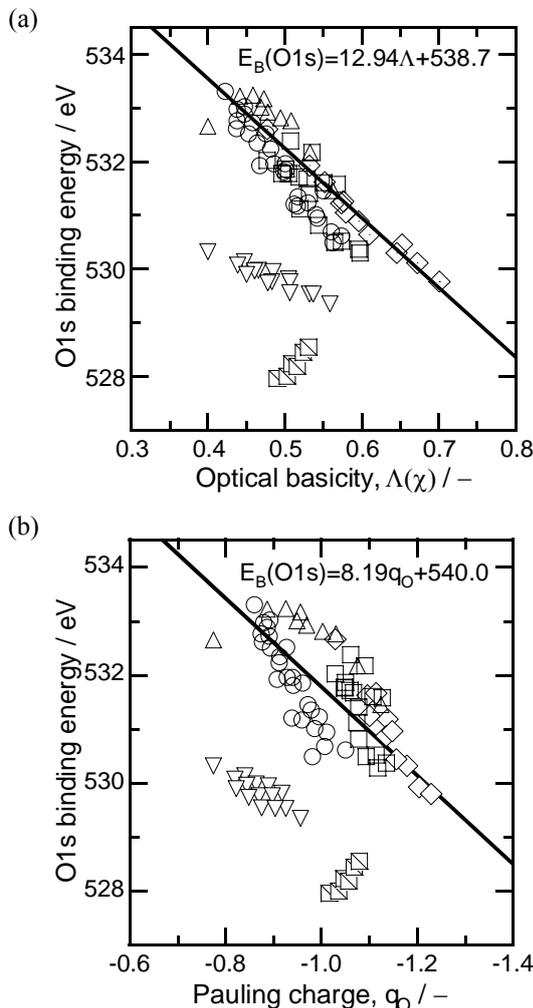
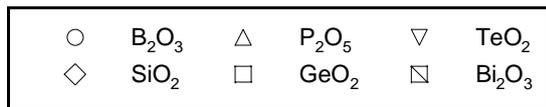
式(6)による電荷の見積りには、原子  $i$  に配位する原子  $j$  の種類と数、つまり配位数が必要になる。しかしガラスでは、特定の原子の周辺構造をガラス組成から直接見積もるのは容易ではない。そこで、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Na}_2\text{O}$  といったガラスを構成する化合物が持ち込む酸化物イオンの電荷を、100%イオン性の-2に対してイオン結合性の尺度を掛けることによって見積もり、組成に応じて加重平均をとることによりガラス全体の酸化物イオンの電荷  $q_0$  を算定することとした。

$$\left\{ \begin{array}{l} q_0 = \sum_j c_j q_j \\ q_j = -2 \left[ 1 - \exp\{-0.25(\chi_0 - \chi_j)^2\} \right] \end{array} \right. \quad (7)$$

このようにして求めた塩基度や酸化物イオンの電荷と XPS 測定より求めたピークシフトの相関関係を調べた。Fig. 1a には、種々のアルカリ二成分系ガラスの O1s 束縛エネルギーの実測値 (面積重心) と式(1)より電気陰性度から求めた塩基度  $\Lambda(\chi)$  の関係をプロットした。また Fig. 1b には、同じく種々のガラスの O1s 束縛エネルギーと式(7)より求めた酸化物イオンの電荷の関係をプロットした。

$\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  系ガラス、いわゆる典型ガラスについては、プロット点が同じ領域に集まっており、塩基度や電荷と O1s 束縛エネルギーの間には 1 対 1 の対応関係が認められる。それに対して、 $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスは他のガラス系と異なる領域に位置していることが分かる。このように、 $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスがそれ以外のガラス系と異なる領域に位置するという傾向は、式(5)の塩基度パ

ラメータ  $B$  についても確認された。

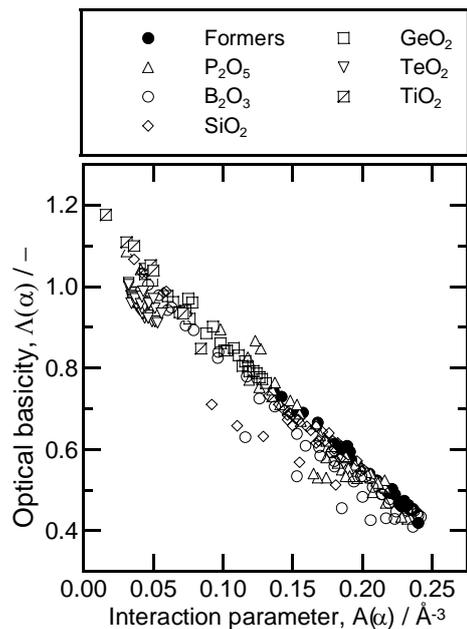


**Fig. 1** Correlation between experimentally obtained XPS O1s binding energy of various glasses and mathematical expressions of (a) optical basicity  $\Lambda(\chi)$  and (b) Pauling charge of oxide ion  $q_O$ .

$TeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ 系ガラスの異常な挙動については、既に2001年の若手セミナーのテキストにも書いたが、TeやBiの空のd軌道の影響ではないかと考えた。例えば $TeO_2$ 系ガラスでは、 $Te5d-O2p$   $\pi$ 軌道を介した $O \rightarrow Te$ 方向の電子の逆供与により電子が非局在化し[12]、酸素の価電子殻には最近接Teに配位した別の酸素（第二近接酸素）からも電子が流れ込み、電子密度は非常に高くなると考えた。TeとBiの電気陰性度 $\chi$ はそれぞれ2.1と1.9であり、P(2.1)やB(2.0)と同程度で、Si(1.8)やGe(1.8)より高い値となっている。Fig. 1に示した塩基度 $\Lambda(\chi)$

も酸化物イオンの電荷 $q_O$ も、この電気陰性度の値を元に算出しているのので、 $TeO_2$ や $Bi_2O_3$ 系ガラスの $\Lambda(\chi)$ や $q_O$ が典型ガラスと同程度になるのは当然の結果と言える。O1s束縛エネルギーが実際の塩基度や酸化物イオンの電荷を反映しているのであれば、 $TeO_2$ ガラスの $\Lambda(\chi)$ は0.7程度の値を、また $q_O$ は-1.3程度の値をそれぞれとるべきであると言える。TeとBiの電気陰性度がそれぞれ1.5, 1.2程度であれば、Fig. 1中の実線に近い値になる。

しかし、そもそも $TeO_2$ や $Bi_2O_3$ 系ガラスの塩基度は本当に高いのだろうか？今回紹介した塩基度では、酸化物イオンの分極率 $\alpha$ から算定する光学的塩基度 $\Lambda(\alpha)$ とイオン間相互作用パラメータ $A$ については $TeO_2$ 系ガラスの塩基度が高くなる。**Fig. 2**には、DimitrovとKomatsu[13]の報告した各種酸化物ガラスについての $\Lambda(\alpha)$ と $A$ の相関を示した。これより、 $TeO_2$ 系ガラスは塩基度が非常に高いことが分かる。

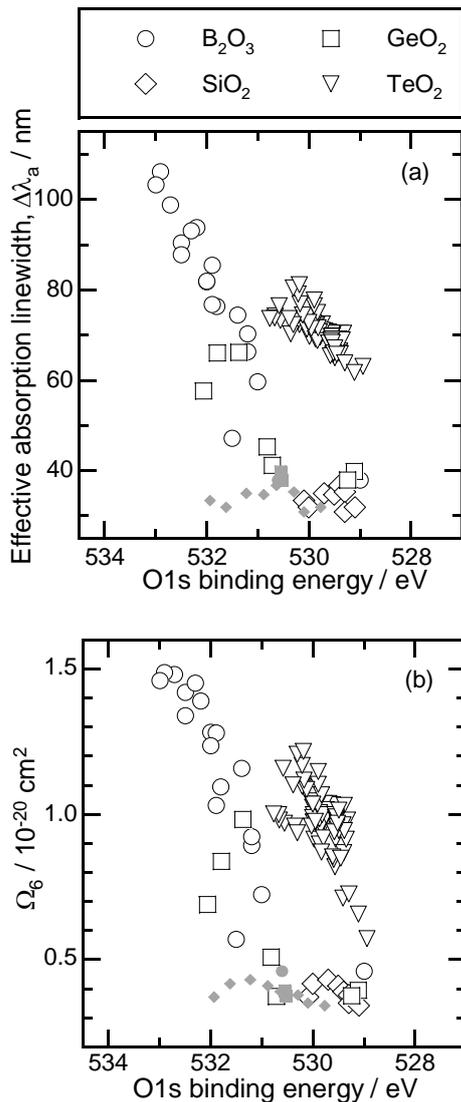


**Fig. 2** Correlation between optical basicity  $\Lambda(\alpha)$  and interaction parameter  $A$  estimated from polarizability of oxide ion  $\alpha(O)$  [13].

#### 4. ガラスの塩基度と光学特性[14]

前節に示したように、 $TeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ 系ガラスについては、電気陰性度から見積もった塩基度は高いとは言えず、典型ガラスと同程度の塩基度を示した。それに対して、分極率から見積もった塩基度

は典型ガラスより高い値を示し、XPS 測定より求めた O1s 束縛エネルギーの序列と一致していた。TeO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスの光学吸収端は可視光域にかかっているため、光学的塩基度の実測値を得るために必要なプローブイオンの紫外光吸収ピークを観測することができず、塩基度の算定方法の妥当性を検証することができない。そこで、ガラスの塩基度が関与する他の光学特性と O1s 束縛エネルギーの相関関係について検討した。



**Fig. 3** Correlation between experimentally obtained XPS O1s binding energy of various glasses containing Er<sup>3+</sup> ions and (a) effective absorption linewidth  $\Delta\lambda_a$  at 1.5  $\mu\text{m}$  and (b) omega parameter  $\Omega_6$  [14]. The colored symbols represent the average O1s binding energy of the glasses in which NBO component is separately observed, and the open symbols of these glasses indicate O1s binding energy of the NBO component.

**Fig. 3** には、Er<sup>3+</sup>イオンを添加した種々のガラスの 1.5  $\mu\text{m}$  帯の有効吸収線幅 $\Delta\lambda_a$ と Judd-Ofelt 解析より求めた $\Omega_6$  パラメータの結果を示した。Sugimoto と Tanabe[15]によれば、Er<sup>3+</sup>イオンの 1.5  $\mu\text{m}$  帯の吸収および発光の線幅はホストガラスの屈折率と塩基度に影響され、線幅を広げるにはホストガラスの高屈折率、低塩基度化が有効である。また、 $\Omega_6$  は電気双極子遷移の線強度を評価するフィッティングパラメータであり、Er の 4f-5d 軌道の混成の度合いを表す。ホストガラスの塩基度が低い、つまり Er の配位子である酸化物イオンの電子供与性が低いと、Er6s-O2p 間の軌道の重なりが小さくなり、Er の 4f-5d 間の相互作用を遮蔽する Er6s 軌道の電子密度が低下する。これより、塩基度が低いほど $\Omega_6$  は大きくなり、線幅の広い電気双極子遷移の強度も高くなり、相対的に線幅の狭い磁気双極子遷移の強度が低下し、スペクトル全体の線幅が増加する。

Figs. 3a と 3b を比較すると、いずれも右下がりの傾向が見てとれる。つまり、O1s 束縛エネルギーが減少すると、有効吸収線幅 $\Delta\lambda_a$ と $\Omega_6$  パラメータは共に減少しており、これはいずれも塩基度の増加を反映した結果と言える。しかし、Figs. 3a と 3b を詳細に観察すると、TeO<sub>2</sub>系ガラスの変化の傾向は他の典型ガラスとは異なっていることが分かる。Fig. 3a では TeO<sub>2</sub>系ガラスとそれ以外のガラスは傾きが異なっており、また Fig. 3b では TeO<sub>2</sub>系ガラスとそれ以外のガラスでは傾きはほぼ同じだがプロット点は異なる領域に位置している。TeO<sub>2</sub>系ガラスの特異性は依然残されたままと言える。

## 5. ガラスの塩基度と構造[16]

網目形成体と網目修飾体の中間的な役割を果たすことで知られているアルミニウムはガラス組成に応じて酸素配位数が変化する。配位数変化の要因として様々な考え方が提案されているが、Kawazoe[17]の提案した塩基度に基づく解釈が合理的である。塩基度が高く電子密度の高い酸素、つまり高い負電荷を有する酸素では、少ない数の酸素で陽イオンの正電荷を中和することができ

る。結果的に、Al の正電荷を少ない数の酸素で補償することが可能になり、4 配位という低い配位数を Al はとることになる。しかし、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$  系ガラスの構造変化はもっと複雑であり、組成変化、つまりガラスの塩基度の変化に対して非直線的な変化を示す。ここでは我々のグループで取り組んでいるボロシリケート系ガラスの構造と塩基度の関係について紹介する。

$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  系ガラス中のホウ素量に対する 4 配位ホウ素の割合  $N_4$  ( $= B_4/(B_3+B_4)$ ;  $B_3$  と  $B_4$  はそれぞれ 3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素を表す) を Fig. 4 に示した。なお、ここで  $N_4$  値は  $^{11}B$  MAS NMR 測定により求めた実測値である。図には、 $SiO_2$  成分と  $B_2O_3$  成分の混合比 ( $SiO_2/B_2O_3$ ) を一定とし、 $Na_2O$  成分の混合比を変化させた場合の結果を示した。図より、 $SiO_2/B_2O_3$  比が異なるガラスであっても、4 配位ホウ素の割合  $N_4$  は塩基度が約 0.55 で極大を示していることがわかる。同様に、 $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$  系および  $K_2O-B_2O_3-SiO_2$  系ガラスにおいても塩基度が約 0.55 で  $N_4$  が極大を示すことを確認した。このように、アルカリの種類が異なるガラスにおいても 4 配位ホウ素の割合は塩基度が約 0.55 で極大をとることから、4 配位ホウ素の量的変化が塩基度の影響を受けていることが明らかとなった。

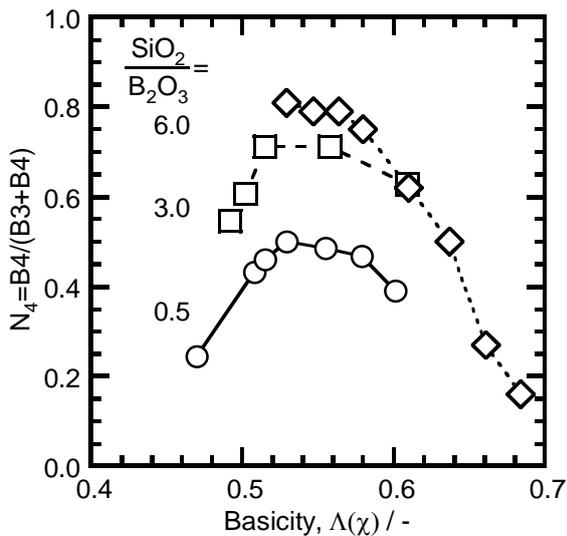


Fig. 4 Fraction of four-fold coordinated boron atoms to total boron atoms  $N_4$  in  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  system determined from  $^{11}B$  MAS NMR.  $SiO_2/B_2O_3$  indicates the molar ratio in the glass composition.

Fig. 4 より 4 配位ホウ素の割合が塩基度の影響を受けていることは明白であるが、 $SiO_2/B_2O_3$  比が異なるガラスでは異なる  $N_4$  値を示しており、塩基度と  $N_4$  値の間に 1 対 1 の相関関係は認められない。Fig. 4 に示したものと同一ガラスについて、XPS 測定より求めた非架橋酸素量を塩基度に対してプロットすると (Fig. 5), 4 配位ホウ素の割合の場合とは異なり、 $SiO_2/B_2O_3$  比が異なるガラスを含めたガラス全体について、1 対 1 の相関関係が得られていることが分かる。

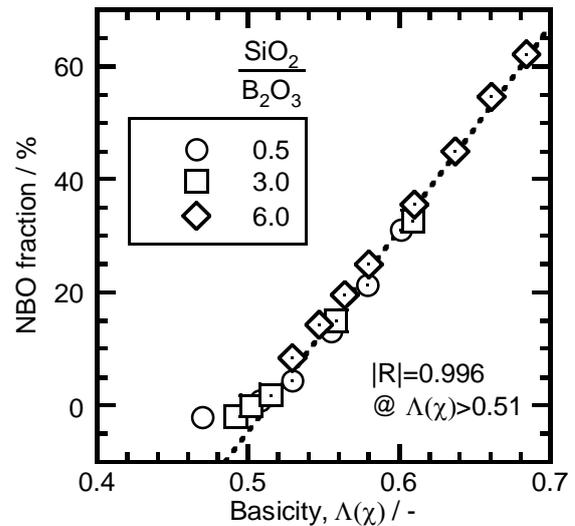


Fig. 5 Fraction of non-bridging oxygen, NBO in  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  system determined from XPS.  $R$  is the correlation coefficient between NBO fraction and basicity  $\Lambda(\chi)$  shown by the dotted line.

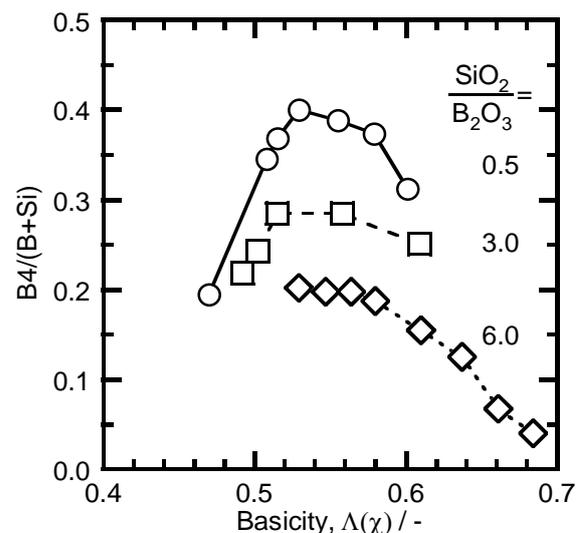


Fig. 6 Fraction of four-fold coordinated boron atoms to the total network forming atoms in  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  system.

ホウ素の NMR 測定から直接得られる情報は、3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素の比率である。ボロシリケート系ガラスにおけるアルカリの役割は大きく分けてふたつであり、 $\text{BO}_4$  ユニットの電荷補償と NBO の電荷補償である。さらに NBO も Si に配位しているものと B に配位しているものの 2 種類に区別できる。つまり、アルカリはガラス網目全体の電荷補償を担っていると言える。そこで、4 配位ホウ素量に対する見方を変えて、ガラス中の全ホウ素量に対する割合  $\text{B4}/(\text{B3}+\text{B4})$  ではなく、ガラス中のすべての網目構成元素、すなわちホウ素とケイ素の総量に対する 4 配位ホウ素の割合  $\text{B4}/(\text{B}+\text{Si})$  を算出してみた。

Fig. 4 のように、全ホウ素量に対して 4 配位ホウ素の割合をプロットすると、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比が高いほうが 4 配位ホウ素の割合が高くなっているのに対して、Fig. 6 のように全網目構成元素量に対してプロットした場合は  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比が高いほうが 4 配位ホウ素の割合は逆に低くなっていることが分かる。これより、ガラス中のケイ素のすべてではなく一部が 4 配位ホウ素の生成に関与していると仮定し、ケイ素の関与の割合を適当に見積もることで、塩基度と 4 配位ホウ素の割合の間に  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  比に依存しない相関関係が得られるのではないかと考えた。

そこで、ガラス中のケイ素量に係数  $f$  を掛けた量とホウ素量の和  $(\text{B}+\text{Si} \times f)$  に対する 4 配位ホウ素の割合  $(\text{B4}/\text{B}+\text{Si} \times f)$  を塩基度に対してプロットした。さらに、相関係数が最大になるように係数  $f$  を最適化した。その結果、Fig. 7 に示したように  $f=0.274$  の時に最も高い相関係数  $|R|=0.96$  を得た。

$\text{Na}_2\text{O}$  以外のボロシリケート系ガラスについても同様の解析を行い、第 3 成分毎に係数  $f$  の最適値を定めた。アルカリ/アルカリ土類イオンの性質については、場の強さ  $Z/r$  で整理されることが多い。そこで、係数  $f$  と場の強さの相関を Fig. 8 にプロットした。場の強さが大きくなるにつれて係数  $f$  は減少する傾向が見てとれるが、アルカリとアルカリ土類では異なる領域に位置しており、すべてに共通な傾向を見出すことはできなかった。

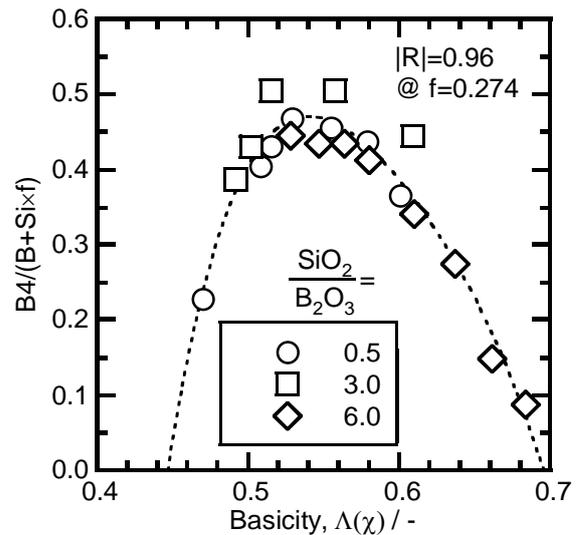


Fig. 7 Fraction of four-fold coordinated boron atoms given by  $\text{B4}/(\text{B}+\text{Si} \times f)$  ( $f = 0.274$ ) in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system.

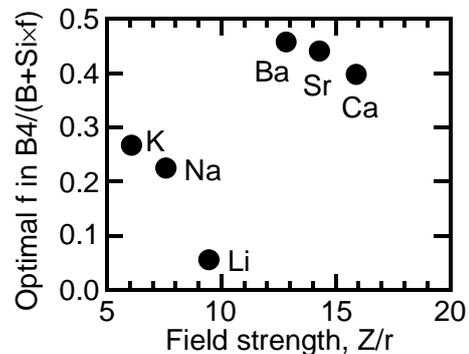


Fig. 8 Correlation between optimal coefficient  $f$  and field strength  $Z/r$  in  $(\text{R}_2\text{O},\text{MO})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses.  $Z$  and  $r$  indicate the charge and radius of respective ions.

読者の中には、 $\text{SiO}_2$  を含まない  $\text{B}_2\text{O}_3$  系ガラスの場合はどうなるのか、気になる方もおられるだろう。そこで、Fig. 9 に  $\text{SiO}_2$  を含まない  $(\text{R}_2\text{O},\text{MO})-\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスについて 4 配位ホウ素量の塩基度依存性を示した。塩基度  $\Lambda$  が 0.55 を越えるガラスがないため、高い塩基度領域の測定点がないが、少なくとも  $\Lambda < 0.55$  の塩基度範囲では高い相関係数を与える回帰式を得ることができた。現時点では、係数  $f$  の意味については、「4 配位ホウ素の生成に関与しているケイ素の割合を表す係数」という説明しかすることができない。実際、 $\text{Si} \times f$  で表される Si がどのような Si なのか、答えることができない。しかし、ガラスの構造や物性の予測にはこのような解析手法は非常に有効であると考えられる。

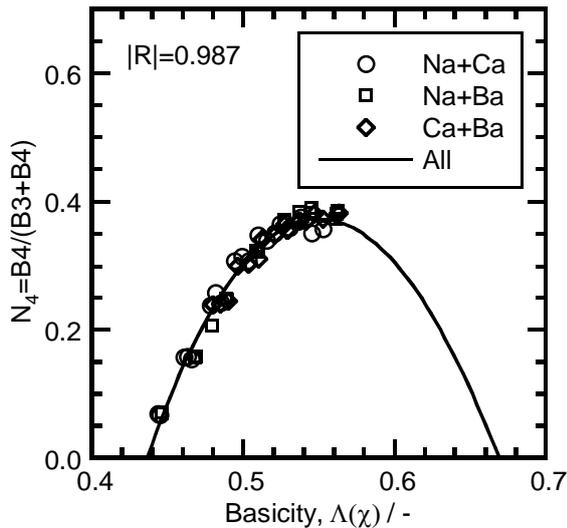


Fig. 9 Fraction of four-fold coordinated boron atoms  $N_4$  in  $(R_2O,MO)-B_2O_3$  glasses.  
 $N_4(\text{All}) = 11.9 \Lambda^3 - 47.3 \Lambda^2 + 41.1 \Lambda - 9.95$

## 6. おわりに

酸、塩基の概念はガラス以外にも様々な物質の構造や性質を考察する際に有効である。我々のグループでは、熔融スラグに対する耐侵食性の高い耐火煉瓦の開発においても塩基度を利用している。耐火物の世界でも塩基度という言葉をよく耳にするが、その際の塩基度は  $C/S$  という  $CaO$  と  $SiO_2$  の比率で表現される。 $Ca$  や  $Si$  を含まない物質については  $C/S$  を定めることができない。電気陰性度  $\chi$  を用いる光学的塩基度  $\Lambda(\chi)$  のように、組成から直接見積もることができる塩基度は非常に便利であり、使い勝手がよいと言える。ただ、 $TeO_2$  や  $Bi_2O_3$  のように、塩基度が高いのか低いのか、未だに判断がつかない化合物も残っている。もちろん、多変量解析のような力技を使えばよいという考え方もできるが、理屈（理論的裏付け）抜きではいずれ行き詰まる時が来るような気がする。その時になって慌てないように、 $TeO_2$  や  $Bi_2O_3$  の正体をなるべく早く明らかにしたいと考えている。

## 謝辞

第3節で採り上げた XPS データは、姫井裕助君、松本修治君、武田千亜紀さん、井上真也君、村田泰章君、田中俊克君を始めとする当研究室の

OB/OG 達の涙と汗の結晶である。また、第4節は立山祐資君、第5節は西村充智君、札幌誠司君、田中祐輔君の測定データをまとめたものである。さらに、塩基度なる概念をご教授頂いた三浦嘉也先生には特に感謝致します。

## 参考文献

- [1] 難波, セラ協第33回ガラス部会若手セミナー, (2001) pp.1-10. <http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/muki/Research/Papers/2001/wakate01.pdf>
- [2] J.A. Duffy, M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids 21 (1976) 373.
- [3] J.A. Duffy, M.D. Ingram, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1973) 635.
- [4] J.A. Duffy, Phys. Chem. Glasses, 30(1) (1989) 1.
- [5] V. Dimitrov, S. Sakka, J. Appl. Phys., 79(3) (1996) 1736.
- [6] V. Dimitrov, T. Komatsu, J. Ceram. Soc. Japan, 107 (1999) 1012.
- [7] K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takebe, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994) 3113.
- [8] T. Nanba, Y. Miura, S. Sakida, J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 44.
- [9] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA applied to free molecules", North-Holland Publ. Co., New York (1969) pp.104-109.
- [10] U. Gelius, P.F. Hedén, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, Physica Scripta, 2 (1970) 70.
- [11] R. Nordeberg, R.G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn, B.J. Lindberg, Arkiv för Kemi, 28 (1968) 257.
- [12] Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba, A. Osaka, J. Non-Cryst. Solids 211 (1997) 64.
- [13] V. Dimitrov, T. Komatsu, J. Ceram. Soc. Japan, 108 (2000) 330.
- [14] 立山祐資, 岡山大学修士論文 (2008).
- [15] N. Sugimoto, S. Tanabe, J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 120.
- [16] T. Nanba, S. Sakida, Y. Miura, Proc. in Materials Science & Technology 2006, Cincinnati, USA, 1, (2006) 535.
- [17] H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids, 42 (1980) 281.