

ガラスと分光法

岡山大学大学院環境学研究科 難波徳郎

tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

ガラスは結晶のような構造の秩序性を持たず、基本的に原子はランダムに配置していると言われている。ただ、シリケート系ガラスでは SiO_4 四面体が網目を形成していることは、本セミナーに参加している皆さんはほぼ全員が理解していると思う。 SiO_4 四面体は剛直であり、大きく歪むことはないと言える。しかし、多面体どうしのつながり、つまりガラス網目は比較的柔軟であるため、多面体間の結合角の分布が大きくなる。ガラスの特徴でもある構造のランダムネスは、ガラス網目を形成する多面体（構造ユニット）間の連結様式の多様性、つまり中、長距離域での低い秩序性によってもたらされたと言える。 SiO_2 系以外の典型ガラスの構造についても、近距離域での高い秩序性と中、長距離域での無秩序性は同様である。修飾酸化物を含まない B_2O_3 ガラスは BO_3 三角形、 P_2O_5 ガラスは PO_4 四面体、 GeO_2 ガラスは GeO_4 四面体が構造ユニットであり、これらが連結することにより網目が形成される。

ところで、これらのガラスの中で網目を形成するカチオンが酸素を三配位あるいは四配位しているということを、先人たちはどうやって知ったのであろうか？ SiO_2 結晶には多くの多形が存在するが、常圧の安定相（quartz, tridymite, cristobalite）はいずれも SiO_4 四面体で形成されている。 B_2O_3 結晶は BO_3 三角形、 P_2O_5 結晶は PO_4 四面体であり、結晶がそうだからという理由でガラスにも同じ配位多面体が存在すると考えることに問題はないと思われる。しかし、 GeO_2 結晶の多形には、 GeO_4 四面体からなる quartz（ 4.25 g/cm^3 ）、cristobalite（ 3.95 g/cm^3 ）相の他に、 GeO_6 八面体で形成されている rutile 型の結晶相（ 6.28 g/cm^3 ）もある。 SiO_2 結晶にも rutile と同形の stishovite 相が存在するが、10 万気圧以上の超高压下でなければ生成しない。 GeO_2 ガラスの密度は 3.65 g/cm^3 なので、密度の近い quartz あるいは cristobalite 相と同様に GeO_4 四面体によって網目が形成されているだろうと推察することができる。

さて、今回の主題である分光法で見るとどうだろう？図 1 に、 GeO_2 ガラスと結晶の赤外吸収およびラマン散乱スペクトルを示した。この図から、四面体と八面体を構造ユニットに持つ結晶は異なるスペクトルを示すことが分かる。また、ガラスのスペクトルは四面体からなる結晶と似ていることが分かる。

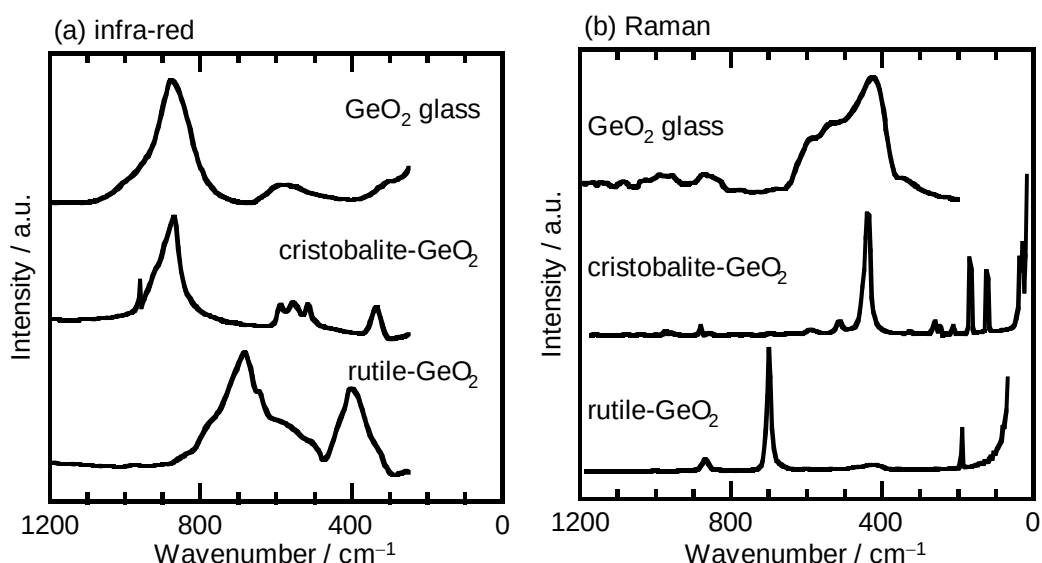


図 1 GeO_2 ガラスと結晶の(a)赤外吸収, (b)ラマン散乱スペクトル [1]

確かに似ているが、複数あるピークの中で、どのピークが GeO_4 四面体が存在する証拠となるのかは分からない。ピークの帰属が行われていなければ、具体的に構造のこういったところが似ているのか、説明することはできない。多くの場合、ピークの帰属は過去の文献を参考にすることになるが、文献に書かれている帰属が必ずしも正しいとは限らないことに注意する必要がある。また、ピークはシフトすることがあるので、文献に書かれている帰属は正しくても、実測スペクトルのピークの帰属を間違ってしまう可能性もある。分光法の原理や特徴をよく理解した上で利用することが必要であると言える。

本稿では、筆者の研究室で行ってきた研究成果を中心に、ガラスの構造や性質を理解するために分光法をどのように利用することができるか、紹介することとする。

2. スペクトル解析を行う際の注意点

$\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスでは、アルカリ酸化物 R_2O の添加によって非架橋酸素 NBO が生成する。NBO は反応性が高いため、NBO を多く含むガラスは化学的耐久性が低いとされている。 Al_2O_3 や B_2O_3 をガラスに添加することで NBO の生成を抑制し、ガラスの化学的耐久性を高めることができる。NBO がガラスの性質に影響を及ぼすことは誰もが理解できると思う。では、ガラスに NBO が存在するかどうか、どのようにして確かめればいだろうか。二成分系の $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスであれば、O/Si 比が 2.0 を超えていれば、また $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が 0.5 を超えていれば NBO がガラス中に生成するとされている。 SiO_2 と B_2O_3 が混在するボロシリケートガラスや Al_2O_3 を添加したガラスはどうだろうか？さらに複雑な組成のガラスではもはやお手上げで、実際に測ってみなければ分からないということになる。

例えば SiO_2 系ガラスでは、X 線光電子分光 (XPS) で O1s スペクトルを測ったり、 ^{29}Si NMR を測定したりすることで NBO 量を知ることができる (図 2)。XPS の O1s スペクトルでは、高束縛エネルギー側に架橋酸素 BO のピークが、また低束縛エネルギー側に NBO のピークが観測され、 Na_2O 含有量の増加と共に NBO のピーク強度が高くなっていく様子が見てとれる。 ^{29}Si MAS-NMR では、 SiO_4 ユニット中の架橋酸素 BO の数によって化学シフトが異なることが知られている。 n 個の BO を含む SiO_4 ユニットの Q_n と表すが、 Na_2O の添加により n の小さな Q_n ユニットの割合が高くなっていることが分かる。

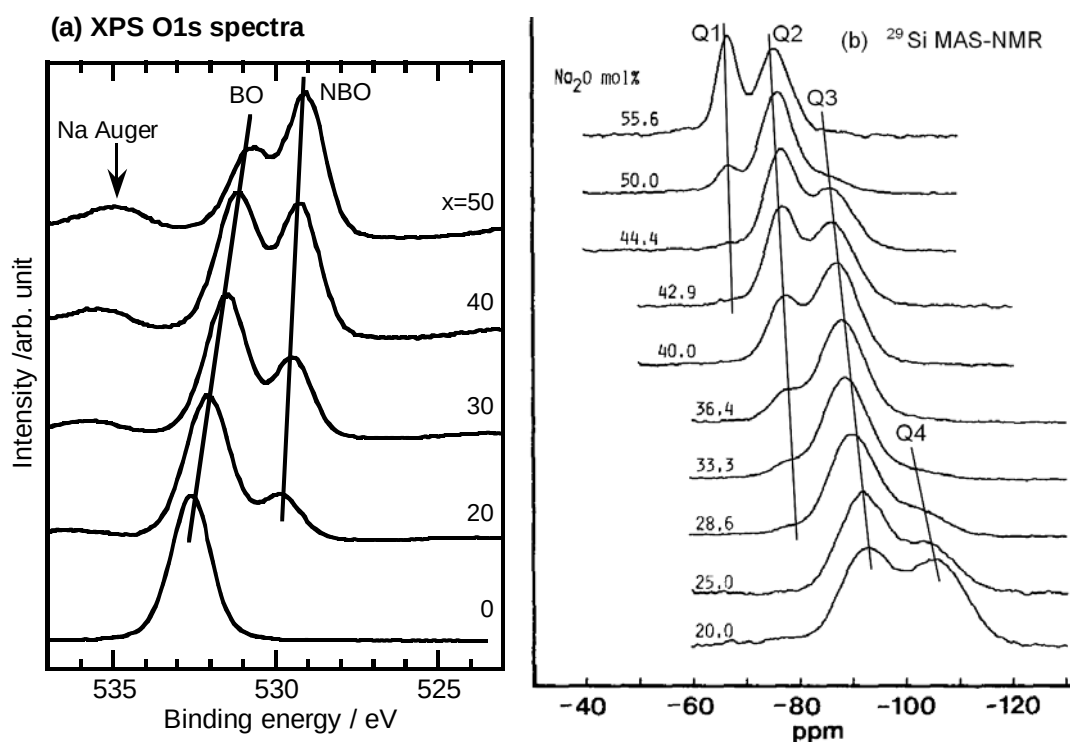


図2 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ ガラスの(a) XPS O1s [2], (b) ^{29}Si MAS-NMR [3] スペクトル

図2では、ピークの強度変化の他に、ピークがシフトしていることが分かる。XPSのピークシフトは外殻軌道の電子密度に対応している。XPSのO1sスペクトルはNa₂Oの割合の増加につれて、BOとNBO成分共に低束縛エネルギー側にシフトしていることが分かる。これより、BOとNBOはそれぞれ外殻電子密度が常に一定というわけではなくて、ガラスの組成によって変化すると言える。NMRの化学シフトにはいくつかの要因があるが、核周辺の電子による磁場の遮蔽の大きさの変化によって説明されることが多い。ガラスの組成変化に対して外殻電子密度が変化するのはBOやNBOだけではなく、Siについても同様に電子密度が変化する。それによって内殻電子とSi核の距離が変化することによって、同じQ_nユニットであっても異なる化学シフトを示すことになる。高Na₂O組成のQ₃と低Na₂O組成のQ₂ピークの化学シフトは接近しているため、ある組成のガラスのスペクトルを見た際に、Q₃とQ₂ピークを間違えて帰属してしまう可能性があると言える。

上述の通り、Si NMRでは架橋酸素数の異なるSiO₄ユニットを分離定量することができる。しかし、ボロシリケートガラスやアルミノシリケートガラスでは注意が必要で、BOのみ配位したQ₄ユニットであっても、隣接する四配位のBやAlの数によってSiの化学シフトが異なってくる[4,5]。図3aに示したボロシリケートガラスの²⁹Si MAS-NMRでは、-90 ppm 近辺に強度は小さいが無視できないピークが現れている。図2bに示したアルカリシリケート系のスペクトルに照らし合わせれば、-90 ppmのピークはNBOをひとつ配位したQ₃ユニットに帰属される。しかし、このガラスではNa₂O/B₂O₃比は0.2であり、NBOは生成しないとされている組成である。最終的に、図3aの-90 ppmピークはQ₃ユニットではなく、BO₄ユニットが隣接するQ₄ユニットによるものと結論付けた[4]。

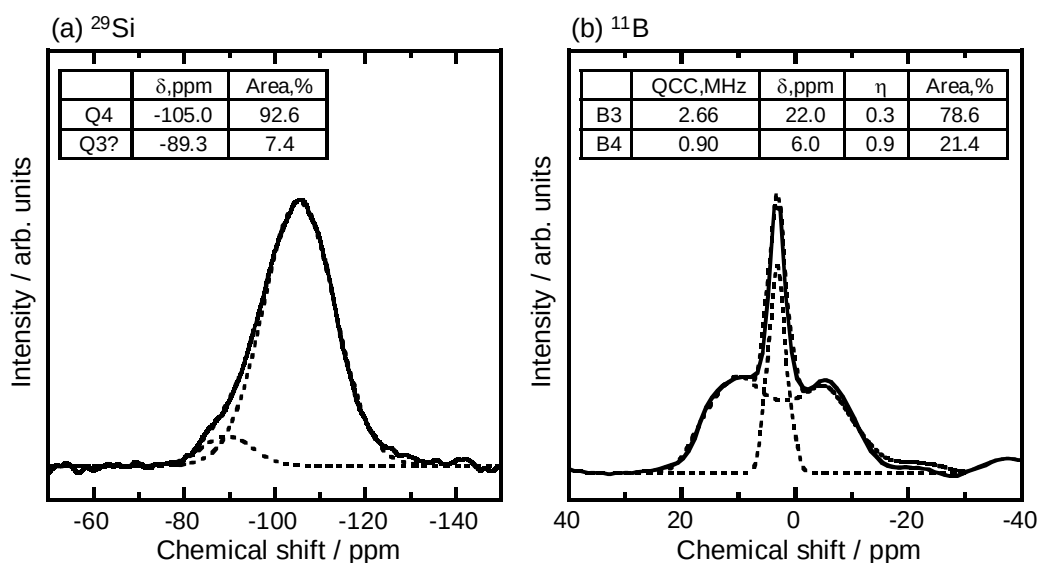


図3 0.2Na₂O·B₂O₃·0.5SiO₂ ガラスの²⁹Si, ¹¹B MAS-NMR スペクトル (7.05 T) [4]

図2aに示したように、O1s束縛エネルギーも大きく化学シフトするので、NBOの有無の判断には十分な注意が必要である。XPSは原子の価数の評価に用いられることも多いが、同じ原子価であっても組成によって束縛エネルギーは変化するので、特に遷移金属の価数評価には注意が必要である。Na₂O-SiO₂系ガラスでは、Na₂O量の変化と共に、O1s束縛エネルギーだけが変化するのではなく、Si2pとNa1sの束縛エネルギーも変化する。当然ながら、この時SiやNaの価数が変化しているわけではない。

表1に各種分光法から得られる情報をまとめた。表を見ると、構造情報以外に原子価を与える分光法が多いことに気付く。分光法はエネルギー準位間の遷移にもとづく電磁波の吸収、放出現象を利用している。原子価が異なるとエネルギー準位も変化するため、吸収や放出される電磁波のエネルギーも変化する。多くの分光法で原子価を求めることができるとされているのは、このような理由による。しかし、

原子価を調べることを目的として分光法を利用する場合は、特に注意が必要である。ピークシフトが観測されたことから価数変化が起こったと結論付ける学術論文が非常に多いが、ピークシフトは価数変化によってのみ起こるものではないことは上述の通りである。原子配列、電子状態の変化はそれぞれ単独で起こるものではなく、互いに影響を及ぼしあっている。分光スペクトルのピークシフトを価数変化だけに関連付けるのは避けるべきであり、特に遷移金属元素を含む材料では注意を払う必要がある。価数評価を目的とする場合、基準物質を用いることが多いと思うが、基準物質の選定についても充分注意する必要があると言える。

表 1 各種分光法と得られる情報

名 称	利用される電磁波	得られる情報
メスバウアー分光法	γ 線	原子価, 配位数, 結晶場の対称性
X 線吸収分光法	X 線	原子価, 結合距離, 配位数
光電子分光法 XPS, UPS	X 線, 紫外線	原子価, 非架橋酸素量, 電子構造
蛍光 X 線分光法	X 線	原子価, 配位数
紫外-可視分光法	紫外線, 可視光	遷移金属元素の原子価, 配位数
ラマン散乱法	可視光	原子団, 対称性, 配位数
赤外吸収法	赤外線	原子団, 結合距離, 配位数, 結合角
電子スピン共鳴法 ESR	マイクロ波+磁場	原子の種類, 不対電子の位置 (欠陥構造), 結晶場の対称性
核磁気共鳴吸収法 NMR	ラジオ波+磁場	配位数, 配位子の種類, 結合距離, 結合角

3. ガラスの塩基度と分光スペクトル

3.1 ガラスの塩基度と XPS スペクトル

ガラスの組成変化に対して、実験により求めた様々な数値、例えばピーク分離により求めた BO や NBO の O1s 束縛エネルギーや NBO の相対強度などをグラフにすることで変化の傾向を調べることができる。しかし、例えば SiO₂ 系と B₂O₃ 系のように異なるガラス系のデータを同じグラフにプロットしようと思っ、組成軸のとりかたに困ったという経験はないだろうか？アルカリ二成分系ならば、アルカリ含有量を横軸にとることもできるが、それで直接比較することができたと言えるのだろうか？多成分ガラスであっても、組成をひとつの変量で表すことができれば非常に便利だと言える。

筆者の研究室では、この変量として Duffy と Ingram の提案した光学的塩基度 Λ [6]を用いてきた。

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

ここで、 Λ が光学的塩基度、 c_i は化合物 i が持ち込む酸素の割合、 z_i はカチオンの原子価、 r_i は酸素 1 個当たりで表現したときのカチオンの数（化合物 i のカチオンと酸素のモル比）である。また、 γ_i は basicity moderating power と呼ばれるパラメータでカチオンの電気陰性度（Pauling の値） χ_i を用いて経験的に決められたものである。光学的塩基度は、Pb²⁺などのプローブイオンの紫外域での光吸収を測定することで、実験により求めることもできる。Duffy と Ingram は式(1)により、光学的塩基度を組成から直接見積もることができることを示した。塩基度の算定式は他にもいくつか提案されているが、図 4 に示すように、O1s 束縛エネルギーとの相関性が最も高い光学的塩基度を筆者は好んで用いている。

塩基度は物質の電子供与性の尺度である。酸化物では、電子のドナーである酸化物イオンの外殻電子密度が高ければ、塩基度が高いと言える。外殻の電子密度の変化は、内殻準位のエネルギーや核電荷の

遮蔽に変化をもたらすため、XPS や NMR のピークシフトなどとして観測される。図 4 には、様々なアルカリ二成分系ガラスの O1s 束縛エネルギーと光学的塩基度 Λ の計算値の関係を示した。図より、 Bi_2O_3 系を除いて、 Λ の増加と共に O1s 束縛エネルギーが減少していることが分かる。特に、典型ガラスでは異なるガラス系であっても、 Λ が同程度であれば O1s 束縛エネルギーも近い値になっていることが分かる。 TeO_2 系や Bi_2O_3 系については、典型ガラスとは異なる領域にプロット点が集まっている。図中には、 SiO_2 系ガラスの BO, NBO のデータをあわせて示したが、 TeO_2 系ガラスの O1s 束縛エネルギーは、 SiO_2 系ガラスの NBO と同程度の束縛エネルギーであることが分かる。これより、 TeO_2 系ガラスの酸化物イオンは、 SiO_2 系ガラスの NBO と同程度の電子密度をとっていることが示唆される。O1s 束縛エネルギーからは、 Bi_2O_3 系ガラスの電子密度は TeO_2 系ガラスよりも更に高いことが示唆されるが、光学的塩基度の算定値は低く見積られている。式(1)では電気陰性度を用いて塩基度を計算しているが、Te や Bi の実効的な電気陰性度は、Pauling の定めた値[8]よりも小さいことが示唆される。

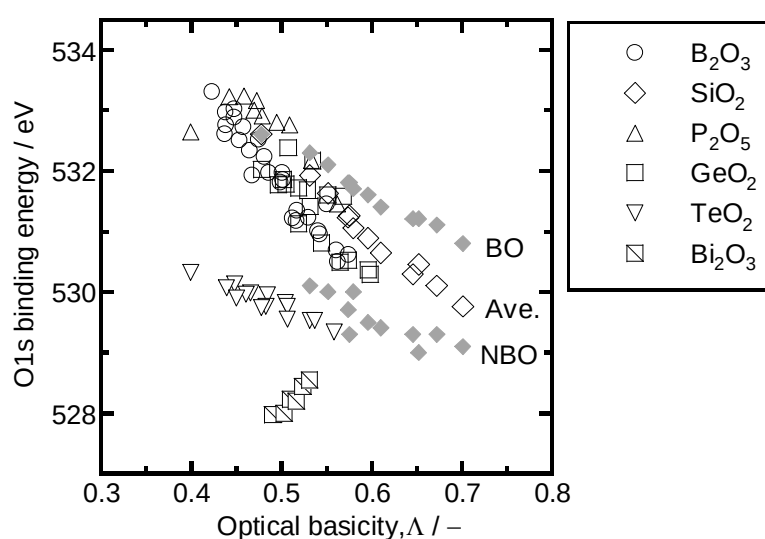


図 4 各種アルカリ二成分系ガラスの光学的塩基度 Λ と O1s 束縛エネルギーの関係 [7]
灰色マーカー： SiO_2 系ガラスの BO と NBO [2]

3.2 ガラスの塩基度と光学特性

TeO_2 系や Bi_2O_3 系ガラスの特異性に関しては、光学特性などの物性においても確認することができる。 Er^{3+} イオンの吸収や発光スペクトルは、ガラス系や組成の変化に対して大きく変化することが知られている。吸収スペクトル(図 5)では、線幅の狭い MD (磁気双極子) 遷移と線幅の広い ED (電気双極子) 遷移の成分が見られ、 B_2O_3 系ガラスでは両者の強度比が大きく変化していることが見てとれる。

図 5 のピーク幅を有効吸収線幅 $\Delta\lambda_a$ と呼び、様々なガラスについてまとめた結果を図 6 に示した。 Er^{3+} に配位する O^{2-} イオンの電子供与性が低いほど、ED 遷移の確率が高くなり線幅が広がるとされている[10]。 O^{2-} イオンの電子供与性＝塩基度なので、塩基度と線幅 $\Delta\lambda_a$ の関係を調べた。図 6a に示すように、全体としては右下がり、つまり塩基度の増加と共に線幅 $\Delta\lambda_a$ は減少する傾向が見てとれる。 TeO_2 系や Bi_2O_3 系については、光学的塩基度 Λ は最も小さな値であるにもかかわらず、それほど大きな線幅になっていないと言える。光学的塩基度 Λ はガラス全体の平均的な塩基度を表すが、 Er^{3+} に配位する O^{2-} イオンには選択性がある。例えば、 SiO_2 系など NBO を含むガラスでは、NBO が Er^{3+} に選択的に配位する[9]。ガラス組成から求めた光学的塩基度 Λ は Er^{3+} 周辺の局所的な塩基度を表すものではない。そこで、O1s 束縛エネルギーと線幅の関係を調べた結果を図 6b に示す。ここで、XPS スペクトルで NBO 成分が見られたガラスについては NBO 成分の O1s 束縛エネルギーを用いた。図より、 TeO_2 系や Bi_2O_3 系以外の典

型ガラスについては、O1s 束縛エネルギーと線幅 $\Delta\lambda_a$ の間に高い相関性が認められる。図 6b では、 TeO_2 系や Bi_2O_3 系ガラスは図 6a とは逆に高い塩基度を有しているように見えるが、そのわりには広い線幅になっていると言える。 TeO_2 系や Bi_2O_3 系ガラスの特異性については、4 章で再び紹介する。

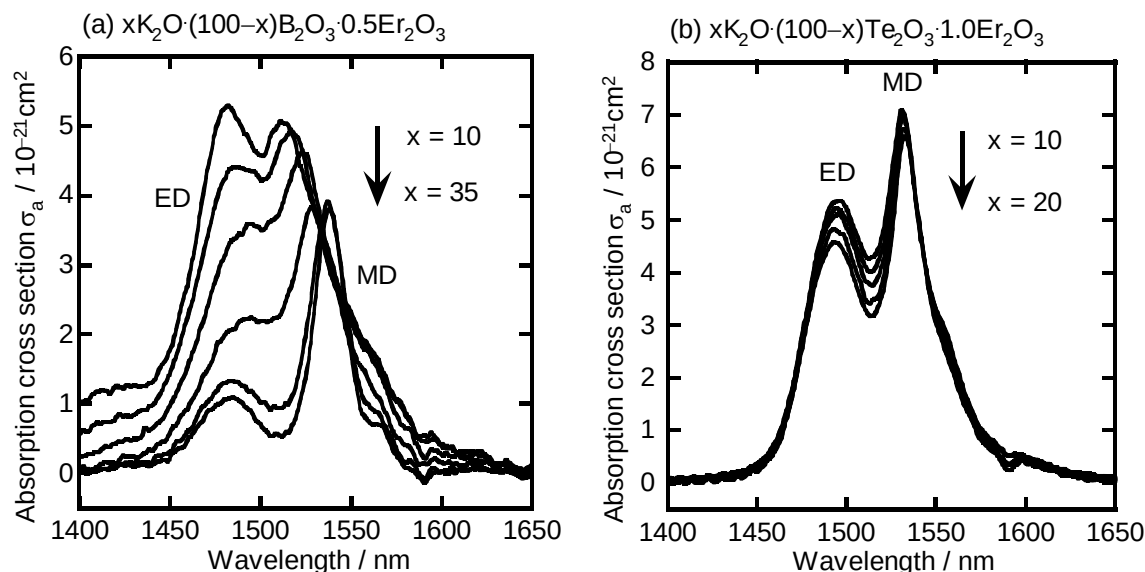


図5 Er^{3+} イオンを含有した B_2O_3 系ガラスの $1.5\ \mu\text{m}$ 帯の吸収スペクトル [9]

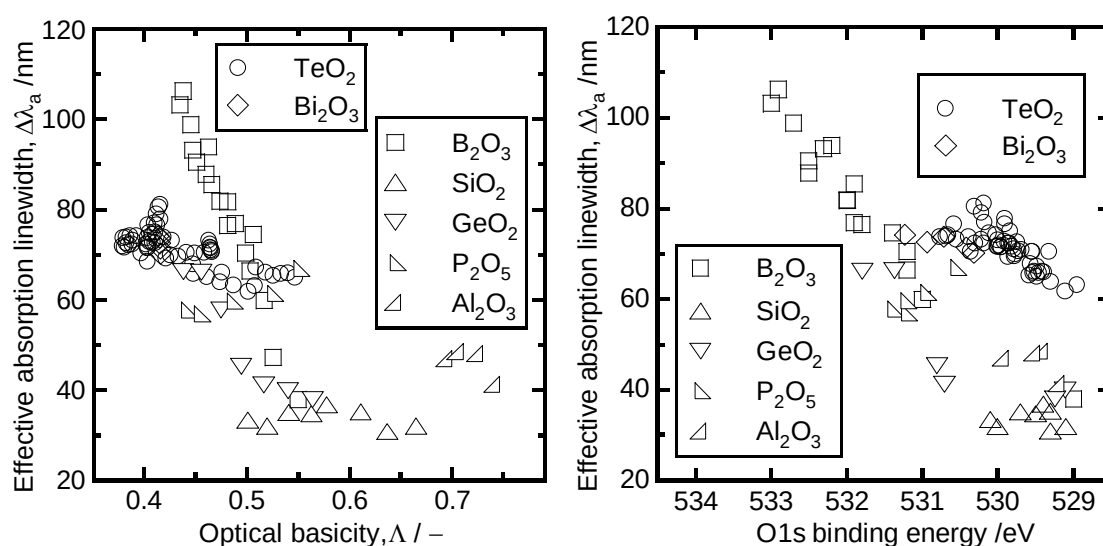


図6 Er^{3+} イオンの $1.5\ \mu\text{m}$ 帯有効吸収線幅 $\Delta\lambda_a$ と
光学的塩基度(左)および O1s 束縛エネルギー(右)の関係 [9]

3.3 ガラスの塩基度と構造（四配位ホウ素の分率）

2008 年の若手セミナーでも、上述の Er^{3+} の光学特性とこれから紹介するボロシリケートガラス中でのホウ素の配位数変化について採りあげた[11]。ここでは、ホウ素の配位数変化の続きの話を紹介したい[12]。ホウ素の配位数は、図 3b に示したような ^{11}B MAS-NMR スペクトルのピーク分離により求めることができる。ボロシリケートガラス中のホウ素の配位数変化については Dell らのモデル[13]が有名で、図 7a に示すように、 B_2O_3 に対する Na_2O 成分のモル比 R と SiO_2 成分のモル比 K に依存して四配位ホウ素 B4 の分率 N_4 が決まる。当研究室では、塩基度の影響を受けてガラス構造が変化すると考え、塩基度の関数として B4 の割合を求める方法を考えた。その結果、図 7b に示すように、B4 の割合を SiO_2 量も

含めた $B_4/(B+Si \times f)$ で表すことで、塩基度 Λ に対して B_4 量を一義的に求めることができるようになった。ここで、係数 f は Λ と B_4 量の相関係数が最も高くなるように、経験的に定めたものである。アルカリやアルカリ土類によって異なる値をとるが、イオンの場の強さ Z/r (Z : 電荷, r : イオン半径) と係数 f の間には直線関係が認められた (図 8a)。

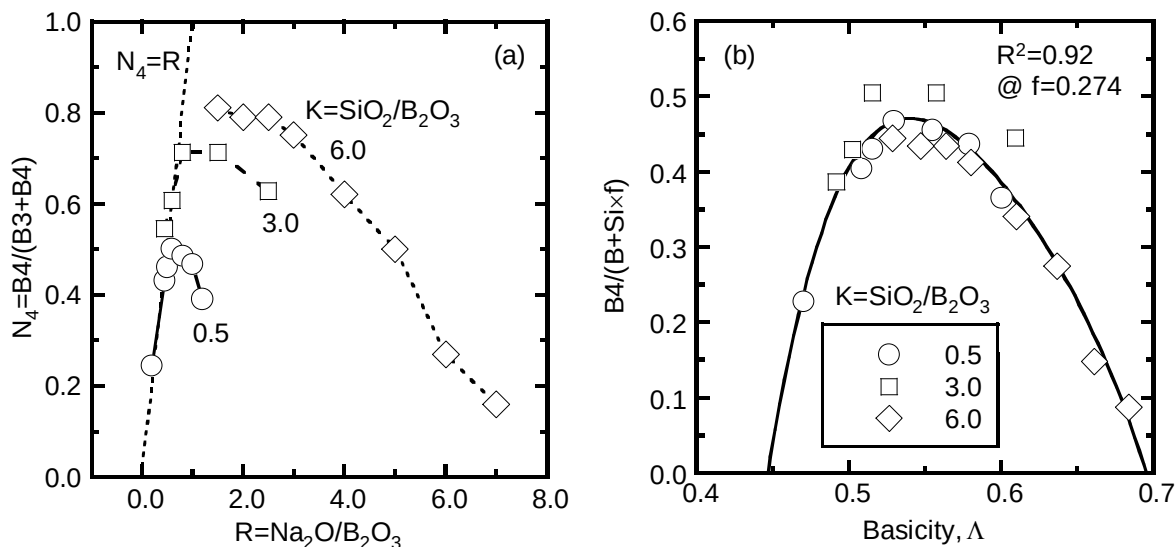


図 7 $R \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot K \text{ SiO}_2$ ガラス中の四配位ホウ素 B_4 の分率 [14]

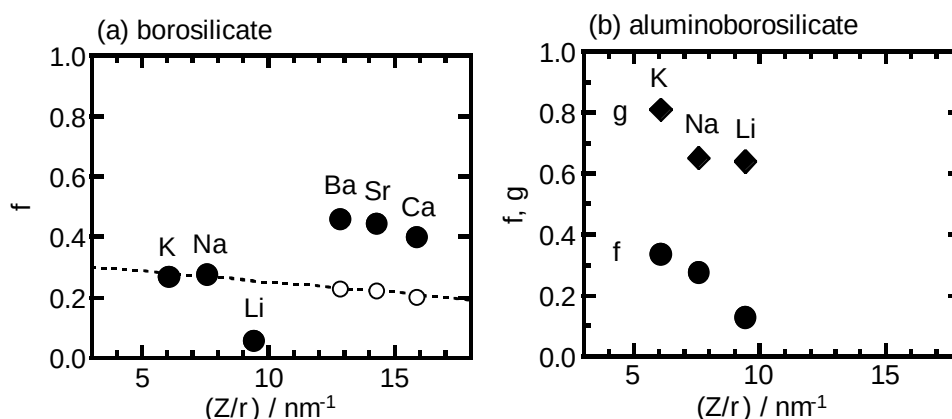


図 8 ポロシリケートガラス(a)とアルミノポロシリケートガラス(b)の係数 f , g と場の強さ Z/r の関係 (○はアルカリ土類の係数 f を半分にしたもの) [12,14]

ここからが続きの話になる。上述の通り、 Al_2O_3 添加により NBO が消費され、ガラスの化学的安定性が向上する。アルカリ成分は Al の四配位化 ($[\text{AlO}_4]^-$ の電荷補償) に優先的に消費されると言われているので、アルミノポロシリケートガラス中の B_4 の割合を見積もるのは簡単だと考えていた。しかし実際には、 Al の四配位化に消費されるアルカリ量を単純に減じただけでは、塩基度と B_4 の割合の間に図 7b に示したような高い相関関係を得ることができなかった。そこで、 SiO_2 成分に対して係数 f を導入したのと同様に、 Al_2O_3 成分に対して係数 g を導入することとした。その結果、図 9a に示すように B_4 の割合を $(B_4 + \text{Al} \times g) / (B + \text{Si} \times f + \text{Al} \times g)$ で表すことで、塩基度 Λ と B_4 割合の間に図 7b と同様の相関関係を得ることができた。しかし、相関係数 R^2 は 0.7 程度であり、それ程高い値とは言えない。

どうすればよいか考えた。アルミナを含まないポロシリケートガラスの場合と比較してみると、低塩基度領域のデータのバラつきが高く感じられた。係数 f や g を変えることで、グラフの上下方向の値を

変えることはできるが、左右方向の値、つまり塩基度を調整することはできない。塩基度を調整するには電気陰性度 χ の修正が必要である。最終的に、Alの電気陰性度をBの電気陰性度と同じ値に変えて塩基度を計算したところ、図9bに示したような高い相関関係を得ることができた。

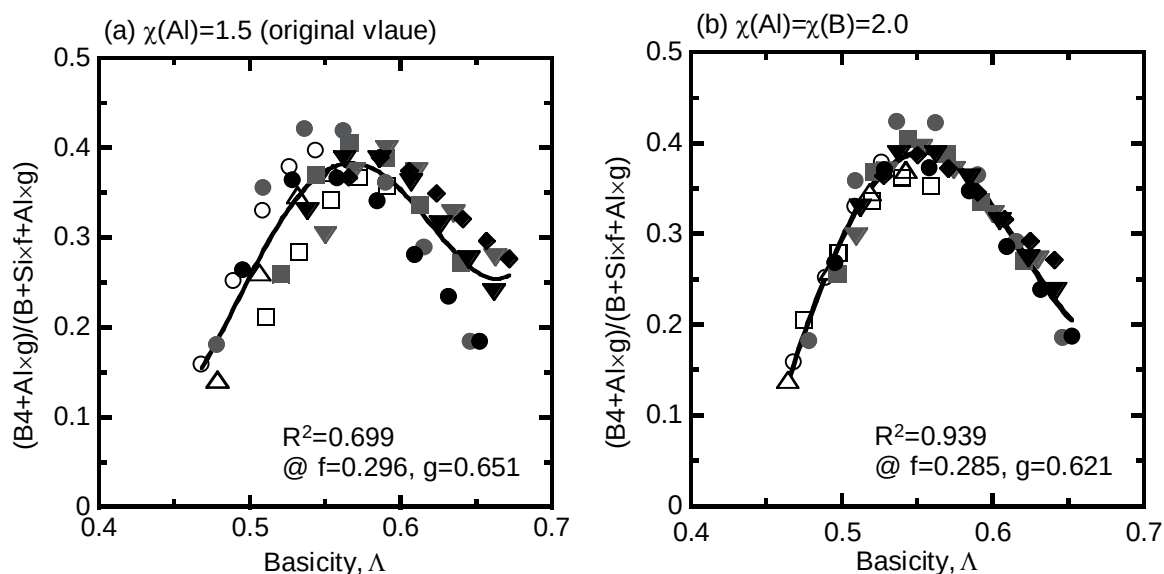


図9 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの中の四配位ホウ素 B4 の分率 [12]
Alの電気陰性度 χ : (a) Paulingの値[8], (b) Bと同じ値

アルミナボロシリケートガラスについて求めた係数 f と g を図8bに示した。係数 f や g はB4の生成に関与する SiO_2 や Al_2O_3 の割合と考えることができる。例えば、係数 g が1であれば、すべてのAlがB4の生成に関与していることを意味する。図8bより、係数 g の方が f より高く、1に近い値をとっていることから、B4の生成に対するAlが関与する割合が高いと言える。しかし、係数 g が1に届いていないということは、すべてのAlがB4生成に関与しているわけではないということでもある。なお、Alの配位状態についてNMRを用いて調べたところ、Alはすべて四配位であることを確認している[12]。係数 f と g の意味合いについては未だ謎のままで、解明を目指して研究を続けているところである。

4. 重金属酸化物ガラスの特異的な性質

4.1 TeO_2 系ガラスの特異性

アルカリあるいはアルカリ土類二成分系テルライトガラスでは、アルカリやアルカリ土類成分の添加と共にTeの酸素配位数が4から3に減少し、NBOが生成することが知られている。図10に示したラマン散乱スペクトルで、720および780 cm^{-1} ピークが TeO_3 三方錐に、また460, 610, 665 cm^{-1} ピークが TeO_4 三方両錐に帰属される。720と665 cm^{-1} ピークの強度比は、O/Te比の増加、つまりアルカリやアルカリ土類成分の添加と共に増加しており、 TeO_4 三方両錐が TeO_3 三方錐に変化することが分かる[15]。

図11に TeO_2 系ガラスのXPSスペクトルの一例[16]を示すが、 TeO_2 系ガラスのXPS測定には注意が必要である。大気に触れたガラス表面には炭酸基が存在し、O1sスペクトルでは高束縛エネルギー側に現れる。この炭酸基の酸素を TeO_2 ガラスの架橋酸素成分と誤って帰属してしまう可能性がある。真空中でガラスを破断し、破断面を測定することで、炭酸基の影響を取り除くことができる。ただし、 TeO_2 系ガラスにはBOとNBOが共に存在しているにもかかわらず、O1sスペクトルは単一の成分になるので更に注意が必要である。空のTe5dとO2pによる π 軌道を介して電子が非局在化することで、BOとNBOの電子密度が等しくなると考えている[16]。このように、 TeO_2 系や次に紹介する Bi_2O_3 系ガラスでは、 π 結合性が高いため様々な物性において典型ガラスとは異なる振る舞いを示すと考えられる。

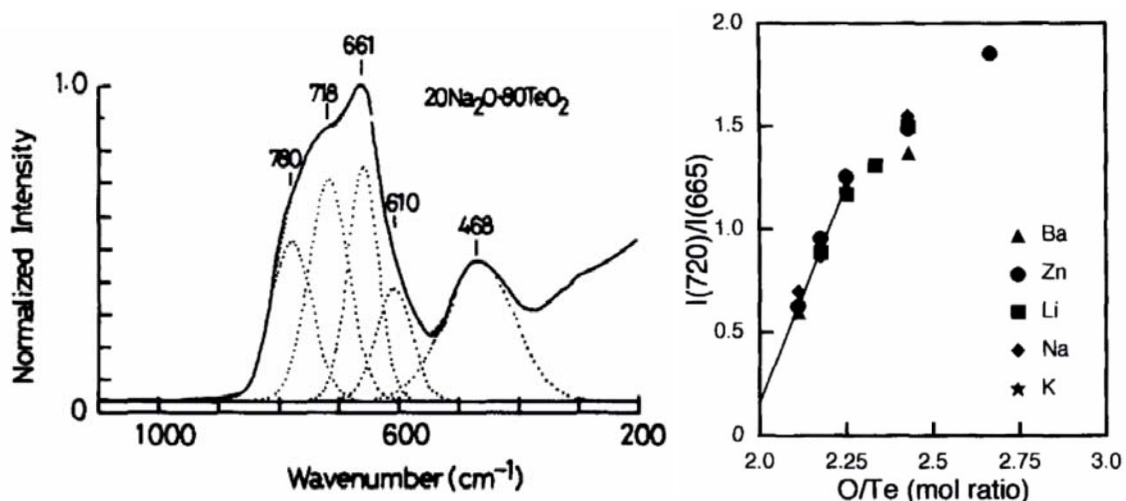


図 10 TeO₂系ガラスのラマン散乱スペクトル(左)と 720 および 665 cm⁻¹ ピークの強度比(右) [15]

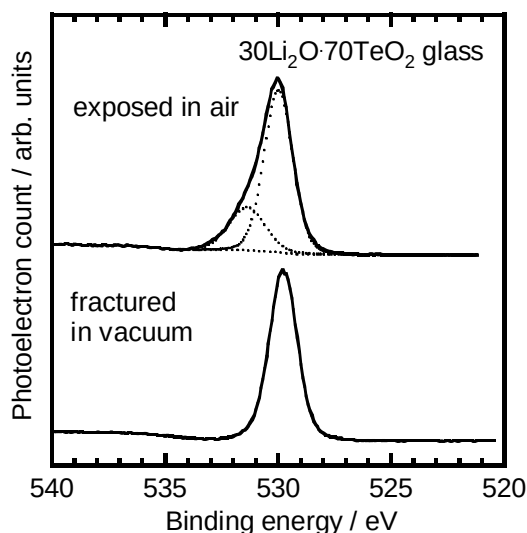


図 11 TeO₂系ガラスの XPS スペクトル [16]

4.2 Bi₂O₃ 系ガラスの特異性

図 12a に大気中および窒素雰囲気中で測定した 30Li₂O-70Bi₂O₃ ガラスの熱重量変化を示す[17]。大気中では温度の上昇とともに重量は増加しているのに対して、窒素中では逆に減量が認められる。この重量変化は Bi イオンの価数変化によるものと理解するのが自然である。しかし、光吸収スペクトルを測定し、関連結晶のスペクトルと比較したところ[17]、図 12b に示すようにガラスの吸収端は 3 価の Bi のみからなる Bi₂O₃ および LiBiO₂ 結晶と同じ位置に現れていた。熱重量変化から見積もった室温における 5 価 Bi の見かけの割合は 23%であり、この割合は 25%の 5 価 Bi を含む Bi₄O₇ 結晶とほぼ等しい。しかし、Bi₄O₇ 結晶とガラスの吸収端には 1 eV 程度の隔たりがある。これより、ガラス中の Bi イオンは 3 価の状態で存在しており、5 価の Bi は存在しているとしても微量であり無視できる程度でしかないと言える。

大気中で加熱した際の重量増加は Bi の 3+から 5+への酸化による酸素の吸収によるものとして、窒素中で加熱した際の重量減少の原因は何だろう？ Li イオンの価数が変化するとは考えにくいので、可能性としては残るのは酸素上の正孔ということになる。ガラスでは、非架橋酸素上の正孔が NBOHC (non-bridging oxygen hole center) としてよく知られている。本系ガラスの ESR スペクトル[18]を測定したところ、図 13a に示すように $g = 4.3$ と 2.1 (図中 0.16 と 0.33 T) に正孔がペアになった三重項中心によ

るシグナルを確認することができた。ここで、ESR スペクトルから見積もった正孔の量は熱重量変化から見積もった値とは全く異なるものであった。ESR で観測できるのは局在化した正孔あるいは正孔対に限られることから、今回のガラス中の正孔のほとんどは非局在化していると言える。図 13b については後ほど改めて説明する。

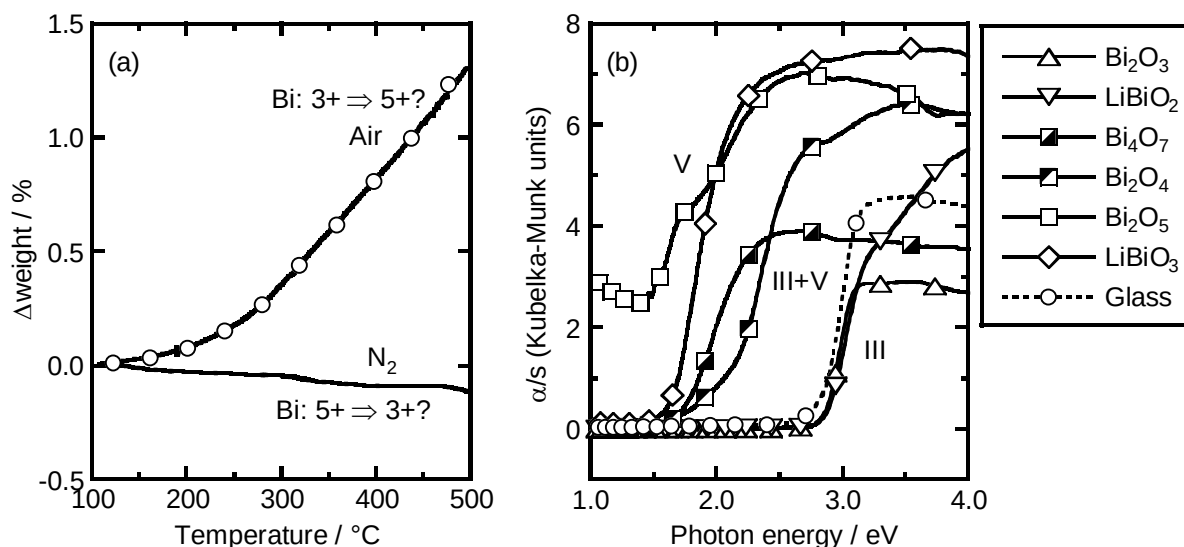


図 12 30Li₂O·70Bi₂O₃ ガラスの熱重量変化(a)と光吸収スペクトル(b) [17]

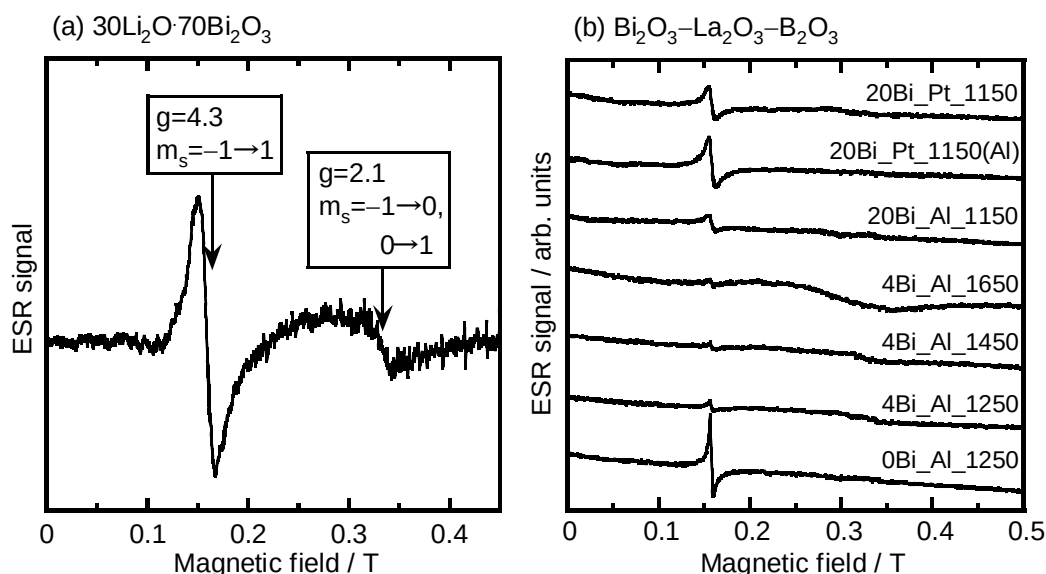


図 13 30Li₂O·70Bi₂O₃ ガラス(a)と Bi₂O₃-La₂O₃-B₂O₃ 系ガラス(b)の ESR スペクトル [18,19]

(b) : 0Bi, 4Bi は 22La₂O₃·78B₂O₃ ガラスに 0, 4 mol% の Bi₂O₃ を外割で添加したガラス。
20Bi は 20Bi₂O₃·15La₂O₃·65B₂O₃ ガラス。Pt, Al は使用した坩堝（白金, アルミナ）の種類。
数字は溶融温度。括弧書きの(Al)は外割で 6 mol% のアルミナを添加。

図 14 に Bi₂O₃-La₂O₃-B₂O₃ 系ガラスの光吸収スペクトル[20]を示す。Bi₂O₃-B₂O₃ 二成分系ガラスでは、Bi₂O₃ の添加量の増加にともない吸収端が長波長側にシフトしていることが分かる。La₂O₃ の添加により吸収端は短波長側にシフトしたが、この時 460 nm 近辺にピークが観測された。460 nm ピークの強度は La₂O₃ の添加により増加し、極大を示した後減少に転じ、Bi₂O₃ 含有量がゼロになるとピークは消失した。460 nm は 2.7 eV に相当し、図 12b に示した結晶の吸収スペクトルと比較すると、5 価の Bi を含

む結晶の最大吸収位置に近いことが分かる。この 460 nm ピークが現れる条件を詳細に検討した結果、坩堝に白金を用いると現れず、アルミナを用いた場合にのみ現れ、また Bi_2O_3 含有量が高いほど、さらに熔融温度が高いほどピーク強度が高くなるということが分かった[19]。先ほどの図 13b に $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの ESR スペクトルを示しているが、460 nm ピークの強度が高いガラスでは、正孔対の存在を示唆する $g = 4.3$ と 2.1 のピークが小さくなっていることが分かった。

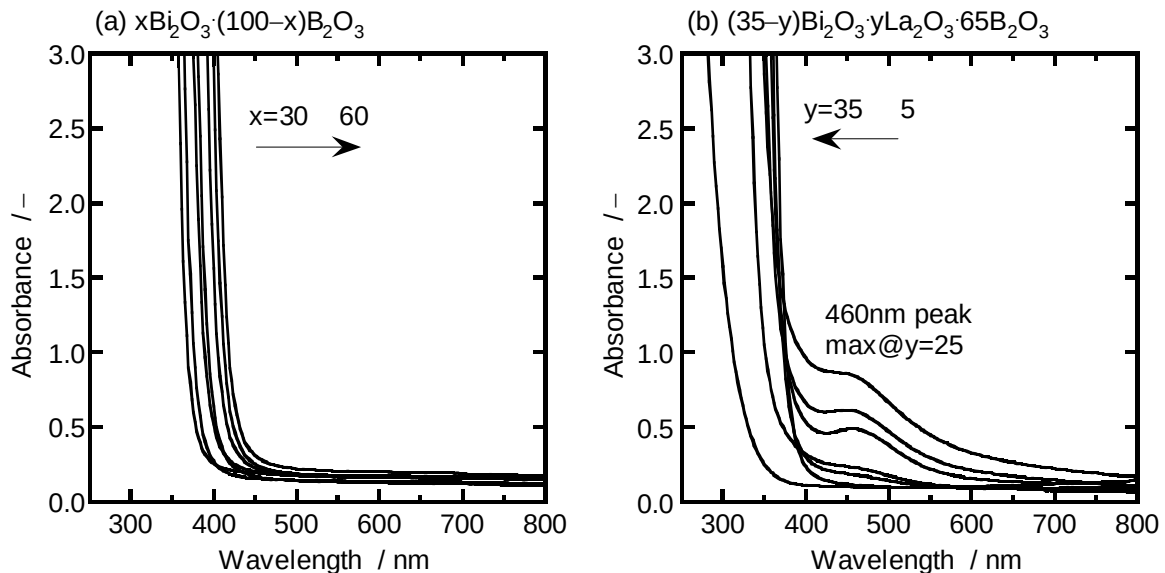


図 14 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの光吸収スペクトル [20]

図 15 に示すように、460 nm に吸収ピークを持つガラスは近赤外域に幅広い発光を示した[19]。近赤外域の発光種は Bi^{5+} [21]と Bi^+ [22]が提案されている。 Bi^{5+} の基底状態は $^1\text{S}_0$ で、 $^3\text{D}_{3,2,1}$ への遷移が 460 nm 吸収に相当する。図 15 に示した 800 nm 励起の発光は、 O^{2-} あるいは La^{3+} 、 La^{2+} から Bi^{5+} への電荷移動によるものと考えている。

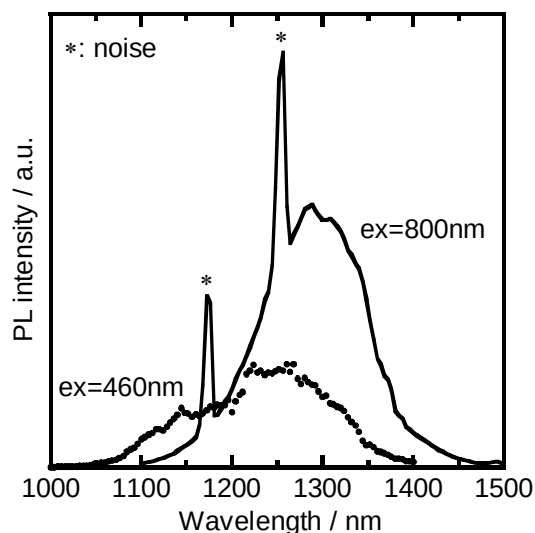


図 15 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの発光スペクトル [19]

5 価の Bi と酸素上の正孔の生成には関連があると考えている。上述の通り、460 nm 吸収ピークの強度が高いガラスでは、正孔対の存在を示唆する ESR シグナルの強度が小さくなっていたためである。X

線や中性子を用いた回折法を用いた研究より、ガラス中で Bi は基本的に 6 配位の状態をとっていることが分かっている[17]。そこで、5 価 Bi と酸素上の正孔の生成について考察するために、分子軌道計算を行った[23]。ここでは、正八面体 (O_h 対称) の BiO_6 クラスターを用いた結果を紹介する。

図 16 に示すように、 $Bi^{3+}O_6$ では $Bi6s$ と $O2p$ 軌道からなる反結合性 $a1g^*$ 軌道が HOMO (0 eV) になっており、 $Bi^{3+}-O$ 結合の共有結合電荷 (BOP) が -0.372 と大きな負の値をとっていることが分かった。BOP が負の値をとるということは、結合が不安定で $Bi^{3+}O_6$ 八面体構造を維持することが困難であることを意味する。 $Bi^{3+}O_6$ の $a1g^*$ 軌道は、いわゆる Bi^{3+} の孤立電子対 $6s^2$ が占める非結合性の軌道に対応すると考えられる。ガラス中の $Bi^{3+}O_6$ 八面体は自らを歪ませることによって、 $a1g^*$ の高い反結合性を抑えているのだろう。 $6s$ が空になった Bi^{5+} で同様の計算を行うと、 $a1g^*$ から電子が抜けて LUMO になった。 $Bi-O$ 結合の BOP は正の値をとるようになり、 $Bi^{5+}O_6$ 多面体は安定であると言える。 $a1g^*$ に注目すると、 $Bi6s$ の寄与は $Bi^{3+}O_6$ で 72% と確かに高いが、注目したいのは $O2p$ の寄与で 24% と決して低くないと言える。 $Bi^{3+}O_6$ 八面体が歪まないで安定になるためには、 $a1g^*$ から電子が抜けて、反結合性の寄与を下げればよい。 $a1g^*$ に関与するのは $Bi6s$ と $O2p$ であり、 $Bi6s$ から電子が抜ければ Bi^{5+} が生成し、 $O2p$ から抜けると正孔が生成する。ひとつの酸素から 2 電子抜けるのではなく、異なるふたつの酸素から 1 電子ずつ抜ければ三重項の正孔対が生成することになる。こういった自己調整機能のような働きがあるのかどうか分からないが、実際に起こっているとすれば非常に面白い。

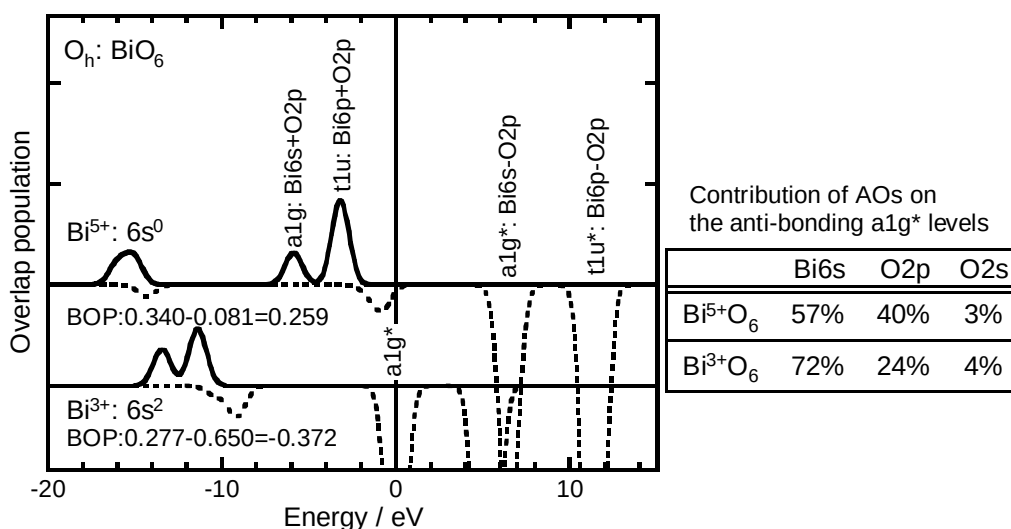


図 16 BiO_6 八面体 (O_h 対称) の分子軌道計算結果 [23]

5. 最後に

本稿では、筆者の研究室で行ってきた研究成果を中心に、分光法からどういった情報を得ることができるか紹介してきた。原稿を書きながら、2008 年の若手セミナーの時点と比較して、自分自身の知識があまり増えていないことに気づいてしまった。ただ、ガラスの構造解析を止めてしまったわけではなく、分光法から回折法や計算機シミュレーションを中心とした構造解析に再び戻っていることも、分光法で原稿を書きにくい理由として言い訳にしておきたい。研究室としては、廃棄物のリサイクルに関する研究にも力を注いでおり、そこでは組成分析に ICP や XRF を用いている。これらも分光法の一つかもしれないが、ガラスの構造と関連付けた話をしたいという想いがあったので、今回はとりあげなかった。

本文で書けなかったことをもうひとつ書き加えておきたい。現在、我々は様々な手法を利用することができるが、ひとつの実験手法だけでガラスの構造を議論することは避けるべきである。異なる手法を併用し、それぞれの長所、短所をよく理解した上で正しい結論を導くように心がけていただきたい。結晶とは異なり、ガラスの構造を正確に記述することは基本的に不可能である。ただ、いろんな角度から

見つめることで、間違った理解を避けることはできるはずである。

多面的なモノの見方や捉え方が重要なのは、構造解析に限ったことではない。そういった能力を身につけることができるよう、構造解析に限らず、普段から注意しながら研究に取り組んでいただきたい。

謝辞

本稿でとりあげたデータは、一部をのぞき筆者の研究室の OB や OG 達の努力の成果である。下記の参考文献に名前を記すことで謝辞の代わりとしたい。

参考文献

- 1 T. Nanba, J. Kieffer, Y. Miura, J. Non-Cryst. Solids, 277 (2000) 188.
- 2 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, J. Ceram. Soc. Japan, 106 (1998) 415.
- 3 H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids, 127 (1991) 53.
- 4 T. Nanba, M. Nishimura, Y. Miura, Geochim. Cosmochim. Acta, 68(24) (2004) 5103.
- 5 E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4992.
- 6 J.A. Duffy, M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, 21 (1976) 373.
- 7 T. Nanba, Y. Miura, S. Sakida, J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 44.
- 8 L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond", 3rd ed., Cornell Univ. Press, (1960) 98.
- 9 立山祐資, 岡山大学修士論文 (2008).
- 10 N. Sugimoto, S. Tanabe, J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 120.
- 11 難波徳郎, セラ協ガラス部会第 40 回夏季若手セミナー (新潟県津南町), (2008) 9.
- 12 田中祐輔, 岡山大学修士論文 (2009).
- 13 W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, J. Non-Cryst. Solids, 58 (1983) 1.
- 14 難波徳郎, 崎田真一, 紅野安彦, 三浦嘉也, NEW GLASS, 25 (2010) 28.
- 15 Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba, Y. Miura, J. Non-Cryst. Solids, 177 (1994) 164.
- 16 Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba, A. Osaka, J. Non-Cryst. Solids, 211 (1997) 64.
- 17 難波徳郎, 崎田真一, 三浦嘉也, NEW GLASS, 20 (2005) 35.
- 18 T. Watanabe, T. Nanba, Y. Miura, Chem. Lett., (2001) 156.
- 19 S. Sumimiya, S. Sakida, T. Nanba, Y. Miura, Proc. in Pacrim6, Maui, USA (2005) GOM-9.
- 20 山崎亜矢, 岡山大学卒業論文 (2003).
- 21 Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) L279.
- 22 例えば, M. Peng, J. Qiu, D. Chen, X. Meng, I. Yang, X. Jiang, C. Zhu, Optics Letters, 29 (2004) 1998.
- 23 T. Nanba, T. Watanabe, Y. Miura, Pacrim5, Nagoya (2003) 17O15.