**１６．低融点ガラスの作製と遷移金属イオンの光吸収**

１．はじめに

　γ線、Ｘ線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波など種々の名称で呼ばれている放射線は、総称して電磁波と呼ばれている。物質にこの電磁波を照射すると吸収され、それぞれの波長に応じて分子の状態を変化させる。分子の状態は、回転、振動、電子の状態の変化に区分され、分子の回転は、マイクロ波、遠赤外部の比較的エネルギーの小さい波長で生じ、赤外および近赤外部では分子の振動が生じ、可視、紫外部になるとエネルギーが高くなり、分子の電子状態の変化を生じる。可視吸収を用いた分析は、古くは呈色の程度を眼で比較して行ったので比色分析といわれていたが、光電光度計が開発され、光電的に光の吸収を測定できるようになり、今では一般的に吸光光度分析法と呼んでいる（その中で紫外～可視光領域での分析を紫外可視吸収分析、そこで得られる吸光度の波長依存性をスペクトルと呼ぶ）。

本実験では「低融点ガラス」と呼ばれる、ガラス転移点が600℃以下のガラスを作製する。低融点ガラスは、一般的に薄型テレビや磁気ヘッドなどで絶縁、封止、接着の目的で使われる“縁の下の力持ち的存在”である。ホウケイ酸鉛系ガラスが多く用いられていたが、近年ではPbOなどの有害金属元素を使わないなどの環境対策が進められている。ここでは、SnCl2-P2O5系ガラスを取り上げ、そこに添加した遷移金属イオンの光吸収を可視吸収スペクトル測定法により調べることを目的とする。

２．解 説

２－１．光の吸収と物質の着色

一般に、ある物質が着色しているのは、その物質に電磁波をあてると、ある軌道の電子がエネルギーの高い空の軌道に遷移するからである。このとき両軌道エネルギー差 に相当するエネルギーの電磁波が吸収されるので、その補色が観測される。金属錯体分子の場合、可視光線（400～720nmの波長の、つまり波長25～14kcm**-1**の光）吸収することが多いので着色してみえる。われわれの眼には400～420nmの光は紫色にみえるが、その光が吸収されると補色である黄緑にみえる。420～490nmは青色（補色はオレンジ）、490～530nmは緑色（赤紫）、530～590nmは黄色（藍）、590～640nmは橙色（青）、640～720nmは赤色（青緑）にみえる。だから、それぞれの波長で吸収が起こればカッコ内に示した補色がみえる。可視光（Vis）よりエネルギーの大きい紫外（UV）あるいはエネルギーの小さい赤外（IR）の光を吸収する場合もあり、これらの領域だけで光吸収が起これば我々には着色してみえない。照射する光の波長あるいは波数を変化させたとき、どの程度光の吸収が起こるかを示したものが吸収スペクトルである。物質と光の相互作用のうち、吸収についてだけ考えると、吸収されたエネルギーはすべて分子のエネルギーを増加させる働きを持っているが、任意の波長を吸収し、エネルギーが増加するわけではなく、物質により決められた波長のエネルギーしか吸収されない。それゆえ、ある物質に白色光を入射したときに現れる吸収曲線すなわち吸収スペクトルは物質に固有である。このことが吸収スペクトルを定性分析に利用できる基礎になっている。



図１ 典型的な電子･振動･回転エネルギー準位図

　分子に吸収されたエネルギーは分子の電子遷移エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギーとして消費される。このうち電子遷移に影響を与えるエネルギーは振動・回転のエネルギーより大きなエネルギーを必要とし、次が振動のエネルギーで、最も小さいのが回転エネルギーである。いま、物質が遠赤外やマイクロ波の領域の光を吸収したとすると、分子がどのような状態にあっても、回転運動のみが変化する。赤外、近赤外域の光を吸収すると回転運動の他に分子振動に変化を生じる。さらに可視、紫外領域の光を吸収すると電子状態の変化が加わり、複雑な状態を呈するようになる。それぞれのスペクトルは、回転スペクトル、振動スペクトル、電子スペクトルと呼ばれている。

　一般に、小さい分子の気相の電子スペクトルは回転や振動スペクトルをともなうため微細構造を持つが、液相、特に極性溶媒中では溶質分子との会合などにより吸収帯の幅は広くなり、微細構造は現れない。光を吸収して励起された分子は、ある時間後に他の分子との衝突などにより熱となってエネルギーを失うが、ときには光（蛍光、リン光）として再びエネルギーを放射することもあり、また、分子が遊離基をもったり、イオン解離することもある。

２－２．光の表し方

　紫外可視吸収分析の対象となる波長範囲は190nm～1200nmでこれは可視光線を中心として赤外線および紫外線の一部を含む。紫外可視吸収分析では、光を波長で表現することが一般的であるが、波の特性を「波数(*k*)」または「振動数(**)」で表すこともある。それらと波長との関係を以下に示す。

波数*k* [cm**-1**] ＝ 107 / 波長  [nm] (1)

振動数** [sec**-1**] ＝ ｃ / 波長  [m] (2)

ここで、*c*は電磁波の速度で*c* ＝（2.997925±0.000003）×108 m/secである。また、エネルギー[eV]で表すと、*E* = *hν* = *hc* /の関係式より（*h*はplank定数といわれるもので、*h* ＝（6.6256±0.0005）×10**-**34 J･secで表される）以下のようになる。

エネルギー[eV] ＝　波数*k* [cm**-1**] × 1.23981×10**-**4 ＝ 1240 / 波長  [nm] (3)

特に、式(3)は重要であり記憶すべき関係式である。

尚、本実験では波長の単位をnm（＝10**-**9 m）を用いるが、歴史的にはmという表現も用いられることがある。これらは全く同じものであるので、古い文献を読むときには留意すること。

２－３．ガラスの光吸収、着色

　ガラスに光が入射するとガラスを構成している成分がいろいろな形でその光のエネルギーを吸収して高いエネルギー状態に移行する。紫外部、可視部および近赤外部の光が吸収される場合はガラスの構成分子の電子のエネルギー状態の変化がもたらされ、赤外部の光の吸収によっては成分イオンの振動の変化が伴う。これが光の吸収がおこる真因である。

無色透明なガラスといえどもすべて紫外部に吸収端があり、これより短波長の光は透過しない。吸収端は一般にホウ酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩の各ガラスの順に短波長側にある。この吸収はガラス中の単結合酸素の外殻電子が励起状態に移行することによると考えられる。着色成分の入ったガラスなどはとくに可視部（400nm～700nm）の吸収が顕著になるのでガラスの着色がおこる。ガラスが着色するのは着色イオン（遷移金属イオンや希土類イオン）が含まれているときや、ある種のコロイドが含まれるとき、および紫外線や放射線が照射された場合に大別される。これらの光吸収の現象は実用上重要であるのみならず、ガラス構造の基礎的な研究に対して貴重な情報を与えるものである。

３．実 験

３－１．作製するガラスの組成

　低温合成が可能なSnCl2-P2O5系ガラスを作成する。組成は、

60SnCl2-40P2O5

とし、収量は10ｇである。原料試薬は、SnCl2, NH4H2PO4を用いることとする。また、このガラスに、CoO, CuO, Cr2O3を0.2wt%添加した試料も作成せよ。４人グループでは、２人ずつの班に分かれて実験を行うこと（１，２班と以下言う）。３人グループでは皆で協力して実験を行うこと。

「１班」

　　（ガラス試料１）60SnCl2-40P2O5（無添加試料）

　　（ガラス試料２）60SnCl2-40P2O5にCoOを添加

「２班」

　　（ガラス試料３）60SnCl2-40P2O5にCuOを添加

　　（ガラス試料４）60SnCl2-40P2O5にCr2O3を添加

３－２．試料作製

Ａ．坩堝の洗浄

① 坩堝（ルツボ）を洗浄し、乾燥機（100~120℃）で乾燥させる。

② 数１０分経過したら、乾燥状態を確認し、軍手を用いて乾燥機から坩堝を取り出しておく。

Ｂ．調合計算／後述の＜参考＞欄も見よ。

原料は、SnCl2, NH4H2PO4, CoO, CuO, Cr2O3である。この中でSnCl2は特に湿気に弱いので、使用後は蓋を速やかに閉めること。

まず、各原料SnCl2, P2O5の分子量を確認する。それぞれ(a), (b)とする。

作成するガラスを1つの巨大分子と考え、全分子量Ｍを計算する（単位：g/mol）

　　　M = 0.60 ×（　 　(a) ）＋ 0.40 ×（　 　(b) ）

 = （　 　(c) ）

ここで、各原料の分子量はSnCl2：（　　　(a) ）, NH4H2PO4：（　 　(d) ）である。

|  |
| --- |
|  |

収量10gのガラスを作るのであるから各原料の計算は以下のようになる。整数が入る。

SnCl2 = 10 g / （　 (c) ）×（ (a) ）× 0.60 = g

|  |
| --- |
|  |

NH4H2PO4 = 10 g / ( (c) ) ×（ (d) ）× ×0.40 = g

となる。最後にガラス合成に用いる各原料の純度（Assay）を考慮して、量り取るべき各原料の重量を決定する。カッコ内には実際に量り取った重量を入れる。もちろん両者は測定精度内で一致すること！

SnCl2：　　　　　　　g（　　　　　　g）, NH4H2PO4：　　　　　　　g（　　　　　　g）

添加剤となるCoO, CuO, Cr2O3は純度も考慮すると、

CoO：　　　　　g（　　　　g）, CuO：　　　　　g（　　　　g）, Cr2O3：　　　　　g（　　　 　g）

となる。

Ｃ．低融点ガラスの作製

① ホットプレートのスイッチをＯＮにしステンレス板および10mmφ鋳型を加熱しておく（設定温度：120℃）。

② 原料を秤量し乳鉢に入れ、粉砕・混合する（粉砕する際こぼしたらすぐに拭き取っておく）。十分混合したら、坩堝に移し取る。なお、フィルムを使って乳鉢の内壁に付着している原料をできるだけ除去すること。

③ 坩堝に各試料のバッチをタッピングしながら充填する。

④ 三脚にマッフル（三角架）を置き、マッフル（三角架）の中に坩堝を置く。

⑤ バーナーの小さな炎で徐々に加熱し次第に炎を大きくする。最終的には、最も強い炎で加熱する｡

⑥ 加熱粉体からガスが出なくなったらマッフル（蓋）をがぶせる。さらに、レンガ（板）をマッフル（蓋）の上にのせて全閉する。

⑦ 時々、レンガを退けて溶けたかどうか確認する。この際、坩堝内を直接覗かないで鏡を使う。

⑧ 坩堝ばさみ（トング）の先端をホットプレートで温めておく。

⑨ 試料が完全に溶けたら、トングで掴んで振り回し撹拌する。その後、そのまま５～10分間放置する。

⑩ ガラスが十分に溶けたら、トングで坩堝を持ちステンレス板に溶解物を流し出す。この際、坩堝の左縁をトングで持ち、坩堝の右縁（はさみで持っていない方）から溶解物をステンレス板上の10mmφ鋳型に流し出す。

⑪ 上記⑤～⑩を繰り返し、残りの各試料２～３を作製する。

⑫ ホットプレートの電源を切り、冷めるまで放置する（約30分間）。

⑬ 用いた器具は洗い、ドラフト、実験台および秤量台を片づける。こぼした薬品は必ず拭き取り、きれいにして行程Cを終了する。

Ｄ．ガラスの研磨および洗浄

光学実験のために、試料を1.0～1.5mm程度の平行平板に整形して両面を光学研磨する。

自動研磨装置がある場合は、それを使用する（TAの指示に従うこと）。但しこの場合も、仕上がりを速くするため、手研磨を併用する。

自動研磨では、以下のように作業を行う。

・まず、ガラスの一面を耐水サンドペーパーで平坦にし、光学研磨の状態にする（教員・ＴＡから判断基準を学び取る）。

・研磨用台座はホットプレート上に置き、100℃程度に加熱しておく。ロウを使って、ガラスを（できれば４つともに）貼り付ける。台座は、ホットプレートからはずして冷却する。

・十分熱が冷めたら台座を自動研磨装置に装着して、他面を研磨していき、所定の厚さにする。

・研磨装置から台座を取り外し、よく洗浄した後、再びホットプレートに乗せ、ガラス試料を剥がし外す。

・他面はまだ光学研磨となっていないので、目の細かい耐水サンドペーパーで仕上げ研磨する。

手研磨のみで仕上げる場合は、以下のように作業を行う。

・放冷後、ハンマー、やすりを用いて、ガラス試料を8×8 mm程度の平板が磨き出せる大きさに分割する。

・ 耐水サンドペーパーを用いて、それぞれの試料の厚さを0.5～0.7mmにする。まず、♯1500耐水サンドペーパーを用いて荒削りを施し、順々に目の細かいサンドペーパーに変えて最終的に表面を光学研磨する(目視で透き通っており、反射光を見たとき表面に目立った傷がない状態まで)。これができないと光透過率測定は不可能。できるだけ両面の平行度が出るよう努力する。

洗浄工程

洗浄では、50mlビーカーに少量(10ml程度)のエタノールもしくはアセトンを入れ、ビーカーを手で支持しながら試料を有機溶媒中で約１分程度超音波洗浄する。洗浄後、ピンセットで試料を注意して取り出し、きれいな紙タオル上で自然乾燥させる。

３－３．透過スペクトル測定

① ４つの試料とピンセット、マイクロメータ、試料用透明袋を用意し、測定室に移動する（TAの指示に従うこと）。

② ガラスの可視紫外領域での透過スペクトルを測定する(測定波長範囲：250～900nm, 1nmステップ)。測定については装置マニュアルを参照のこと。実験データはコンピュータ内の指定フォルダ内に保存し、プリンタで各スペクトルを印刷する。

③ 測定後、各試料の厚さをマイクロメーターで測定する（必ず３点以上測定し平均値を算出する）。

④ 試料用透明袋にグループ番号･作製日を記載し、測定に用いた試料を入れて指導教員に提出する。

４．データの整理

**(1)** 測定した波長 [nm] vs.透過率*T* () [%]の曲線上の点を30～40点、トレース紙を用いてなるべく正確に読みとり、透過率データ*T*() [%]を吸収係数 () [cm-1]に変換する。変換式は次式で与えられる。

() = －d**-1** log*e*( *T* () / 100 ) (4)

ここで、dは試料の厚さでcm単位を用いる。ちなみに、吸光光度分析でよく用いられる吸光度(Absorbance)の定義は次のようになる。

Absorbance = －log10( *T* () / 100 ) (5)

**(2)** ３つのガラスのデータに対してそれぞれ上記のデータ処理を行い、得られた vs.() の３つの曲線を１つのグラフ上に重ね書きする。※このとき縦軸スケールの取り方に注意すること。また、このグラフについては基本的に縦書きとする。

**(3)** 各試料の吸収端波長、厚さおよび呈色の観察結果を表(Table)にまとめる。

表１　作製したガラスの組成・呈色・試料厚・吸収端波長

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ガラス試料 | 組 成 | 呈 色 | 厚さ(mm) | 吸収端波長(nm) |
| １ |  |  |  |  |
| ２ |  |  |  |  |
| ３ |  |  |  |  |
| ４ |  |  |  |  |

５．レポート課題　（すべての課題を行うことが前提）

① ガラス形成能を支配する因子とは何か。

② 本実験で「ガラスを流し出した後は、暖めておいたホットプレート上に移し、カーボンの蓋を上にのせ、ホットプレートの電源を切りそのまま約30分程度放冷する」といった作業（”アニール”と呼ばれる）を行わないとガラスが割れてしまうことが多い。原因について説明せよ。

③ 低融点ガラスとしてはこれまでPbOを含む組成が使われることが常識であった。しかしながら、近年の環境保全の動きからPbOを含まないが低温で溶解する組成が使われてきている。この課題では低融点ガラスについて調べ、その工業的な位置づけ、応用例を述べよ（***“文献”を引用しながら記述せよ。インターネットのＨＰでの説明文は責任の所在がはっきりしないことから文献とは認めない***）。

④ 一般のガラスにおける着色の原因を挙げ説明せよ。また、今回作成した試料の遷移金属による着色を価数、配位数、電子遷移に注意して論ぜよ。

⑤ 遷移金属の*d*電子軌道（*dxy*, *dyz*, *dzx*, *dx*2*-y*2, *dz*2）の概略図を描け。

⑥ ４．データの整理(3)の表（上記の表に訂正）を完成させよ。ガラスの吸収端波長は何により決定されるか、測定結果を例として述べよ。

⑦ SnCl2, NH4H2PO4を原料としてSnCl2-P2O5系ガラスを作成する際、多量のガスが発生するのを観測したであろう。このとき、発生したガスは何か？反応式を用いて説明せよ。

６．参考文献

１）アトキンス，「物理化学（上，下）」，東京化学同人．

２）山根正之，「はじめてガラスを作る人のために」，内田老鶴圃．

３）作花済夫，「ガラス科学の基礎と応用」，内田老鶴圃．

４）B.U.Kingery, “*Introduction to Ceramics*”, John Wiley & Sons.（日本語訳あり）

５）鯉沼秀臣編，「酸化物エレクトロニクス」，培風館．

**＜参考＞調合(バッチ)計算**

使用する原料を決め次にそれらを使用量秤量し、よく混合してバッチを得る。秤量すべき各原料の重量は以下のような手順で算出する。

★ まず作るべきガラスの組成を各酸化物のモル％で表示する。

★ 次にモル％で表示した組成を重量％に換算し、ガラス１００ｇ中に含まれる各酸化物の重量を得る。次いで各原料中に含まれる成分の量をもとにガラス１００ｇを得るのに必要な各原料の重量を算出し、最後に作製すべきガラスの重量に応じて比例配分により各原料の必要量を算出する（このとき各原料の純度も考慮すること）。

★ 熱分解によりガスを発生する原料についてはガスの発生による重量減を考慮に入れる。また、複合酸化物を原料に用いる場合については、常にガラス中での含有量の少ない成分についての計算を先に行う。

バッチ計算の例

72 SiO2･ 15 Na2O･ 8 CaO･ 4 MgO･ 1 Al2O3(モル％)の組成のガラスを作ろうとする。

このガラスの平均化学式量は

M = 60.09×0.72 + 62.0×0.15 + 56.1×0.08 + 40.3×0.04 ＋ 101.9×0.01

= 59.66 g/mol

である。重量％による組成表示は、

 SiO2 : (100/59.66)×60.09×0.72 = 72.5

 Na2O : (100/59.66)×62.0×0.15 = 15.6

 CaO : (100/59.66)×56.1×0.08 = 7.5

 MgO : (100/59.66)×40.3×0.04 = 2.7

 Al2O3 : (100/59.66)×101.9×0.01 = 1.7

より、72.5 SiO2･ 15.6 Na2O･ 7.5 CaO･ 2.7 MgO･ 1.7 Al2O3(重量％)である。

（１）試料を原料としたバッチの計算例

上記組成のガラスを酸化ケイ素(SiO2, M = 60.09)と炭酸ナトリウム(Na2CO3, M = 105.99)、炭酸カルシュウム(CaCO3, M = 100.9)、酸化マグネシウム(MgO, M = 40.3)、水酸化アルミニウム(Al(OH)3, M = 78.0)から作製する場合の各原料の必要量は次の通りである。

酸化ケイ素と酸化マグネシウムはガラス化に際しての重量減はないから、それぞれ72.5gおよび2.7gであればよい。また、炭酸ナトリウム105.99gからは次の反応で62gのNa20が供給される。

 Na2CO3 → Na2O + CO2↑

よって、炭酸ナトリウムの所要量は

 15.6 × (105.99 ÷ 62.0) ＝ 26.67g

である。一方、炭酸カルシウム10.09gからは次の反応により56.1gのCaOが供給される。

 CaCO3 → CaO + CO2↑

炭酸カルシウムの所要量は

 7.5 × (100.9 ÷ 56.1) ＝ 13.38g

である。また、78.0gの水酸化アルミニウムからは次の反応により50.95gのAl2O3が供給される。

 Al(OH)3 → 1/2 Al2O3 + 3/2 H2O↑

従って、水酸化アルミニウムの所要量は

 1.7 × (78.0 ÷ 50.95) ＝ 2.60g

である。

（２）鉱物を原料としたバッチの計算例

この組成のガラス１００ｇを酸化ケイ素(SiO2, M = 60.09)、炭酸ナトリウム(Na2CO3, M = 105.99)、苦灰石(CaCO3･MgCO3, M = 184.42)、炭酸カルシウム(CaCO3, M = 100.9)および長石(Na2O･Al2O3･6SiO2, M = 524.26)から作製する場合の各原料の必要量は次のようにして算出される。

ガラス中で最も含有量の少ないAl2O3は長石から次の反応で101.9g供給される。

 Na2O･Al2O3･6SiO2 → Na2O + Al2O3 + 6 SiO2

従って、長石の所要量は

 1.7 × (524.26 ÷ 101.9) ＝ 8.75g

である。長石の中には60.09gのSiO2と62gのNa2Oも含まれているから、8.75gの長石からはAl2O3と同時に

 8.75 × (360.54 ÷ 524.26) ＝ 6.01g

のSiO2と

 8.75 × (62 ÷ 524.26) ＝ 1.03g

のNa2Oが供給される。従って、酸化ケイ素の所要量は

 72.5 – 6.02 ＝ 66.48 g

炭酸ナトリウムの所要量は

 (15.6 – 1.03) ×(105.99 ÷ 62.0) ＝ 24.913g

である。MgOの原料である苦灰石184.42gからは次の反応により40.3gのMgOと56.1gのCaOが供給される。

 CaCO3･MgCO3 → CaO + MgO + 2 CO2↑

従って、苦灰石の所要量は

2.7 ×(184.42 ÷ 40.3) ＝ 12.35g

である。また、炭酸カルシウムの所要量は苦灰石12.35gから持ち込まれる12.35×(56.1÷184.26)＝3.76gを差し引いた分の、

(7.5 – 3.76) ×(100.09 ÷ 56.1) ＝ 6.67g

である。