

^{125}Te NMR 分光法によるテルライトガラスの構造

岡山大学 環境管理センター

崎田 真一

Structure of tellurite glasses by ^{125}Te NMR spectroscopy

Shinichi Sakida

Environmental Management Center, Okayama University

1. はじめに

テルライトガラスは高屈折率，高赤外透過性，高誘電率，比較的優れた化学的耐久性，低融点という工学的に重要な特性を有しているため，非線形光学ガラス，アップコンバージョンデバイスホスト材料， $1.5\ \mu\text{m}$ 広帯域での一括増幅を可能にするホストガラス等の応用が期待されている。上記のようなテルライトガラスの興味深い物性は，ユニークな構造に由来していると考えられ，これまでも多くのテルライトガラスの構造が，X線¹⁻³⁾および中性子線回折^{4,5)}，赤外^{1,6,7)}およびRaman分光法⁷⁻¹⁵⁾， ^{125}Te NMR^{8,16,17)}，EXAFS^{2,3,18)}，Mössbauer分光法^{19,20)}によって広範囲に研究されている。この結果，(1) 純粋な TeO_2 ガラスは，1つのエカトリアルサイトが孤立電子対で占められる TeO_4 三方

両錐から成っている，(2) 純粋な TeO_2 ガラスに修飾酸化物を添加していくと， TeO_4 三方両錐から1つの孤立電子対をもつ TeO_3 三方錐へとテルルの局所構造が変化する，の2つが明らかになっている。しかし， TeO_4 三方両錐と TeO_3 三方錐の両方に存在する孤立電子対のため対称性が低く，ガラス構造を詳しく解析することは困難であるため，シリケートガラスやボレートガラスのようなコンベンショナルガラスに比べて詳しい構造上の知見が得られているわけではない。

本稿では，テルライトガラスの構造解析手法としては珍しい部類に属する ^{125}Te NMR 分光法を用いて二成分系テルライトガラスの構造を明らかにした結果について紹介する。

2. テルライトの構造単位とNMRパラメーターとの関係

構造既知のテルライト結晶を調べてみると，テルライト結晶中のテルライト構造単位は，図1のように5つのタイプに分類できる。括弧内

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1
TEL 086-251-7279
FAX 086-251-7279
E-mail: sakida@cc.okayama-u.ac.jp

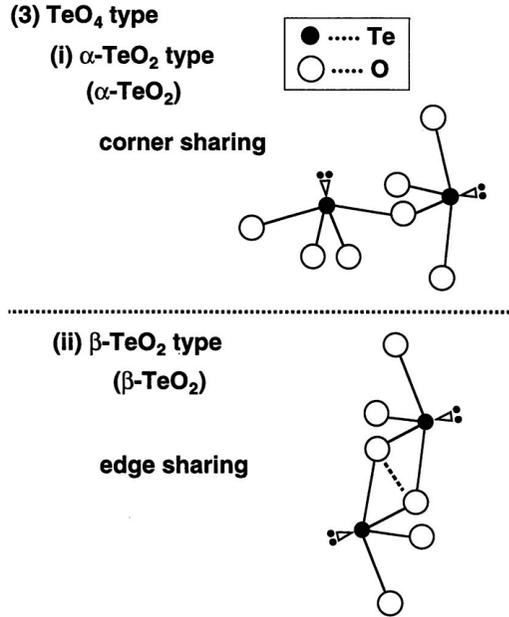
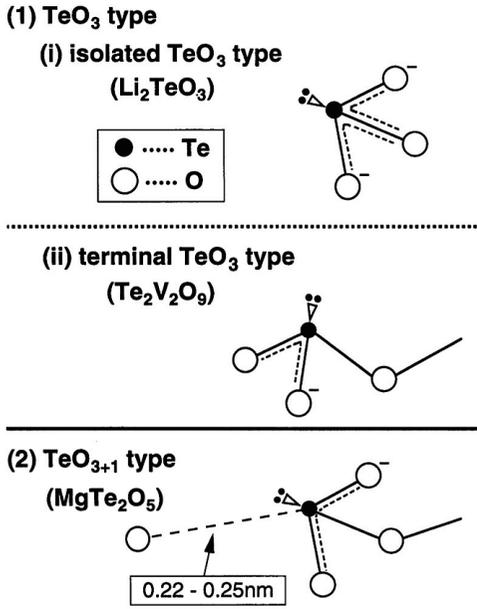


図1 テルライト構造単位の分類。

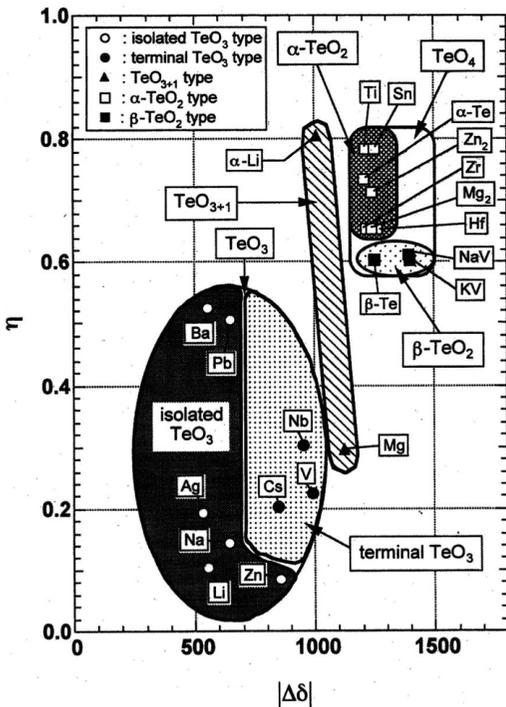


図2 種々のテルライト結晶における η と $|\Delta\delta|$ の関係。

はその構造単位をもつ代表的な結晶を示している^{21, 22, 24}。 TeO_3 三方錐は架橋酸素を持たない孤立 TeO_3 型、1つの架橋酸素を持つターミナル

TeO_3 型の2つに、 TeO_4 三方両錐は TeO_4 三方両錐どうしが頂点共有のみで連結する $\alpha\text{-TeO}_2$ 型と二つの TeO_4 三方両錐が稜共有してできた Te_2O_6 多面体を構造単位として含んでいる $\beta\text{-TeO}_2$ 型の2つに分けられる。最後の一つは TeO_3 三方錐中の Te 原子から $0.22\sim 0.25\text{ nm}$ の範囲に1つの酸素を持つ TeO_{3+1} 型である。

構造既知の21個のテルライト結晶について、静止法およびMAS法で¹²⁵Te NMR測定を行い、等方性化学シフト δ_{iso} 、化学シフト異方性 $\Delta\delta$ 、非対称パラメーター η と結晶中の Te 原子周辺の局所構造との関係をしらべたところ、 η を $|\Delta\delta|$ に対してプロットした図2によって、領域に区分してテルライトガラス中の構造単位を調べることが可能となった²¹。

3. TeO_2 ガラス及び $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ガラスの構造²²

TeO_2 ガラスと二成分系アルカリテルライトガラスの構造を¹²⁵Te 静止 NMR スペクトルによって調べた。 TeO_2 だけではガラス化しないと考えている方がいるかもしれないが、実は少量の TeO_2 ($50\sim 100\text{ mg}$) を急冷すればガラス

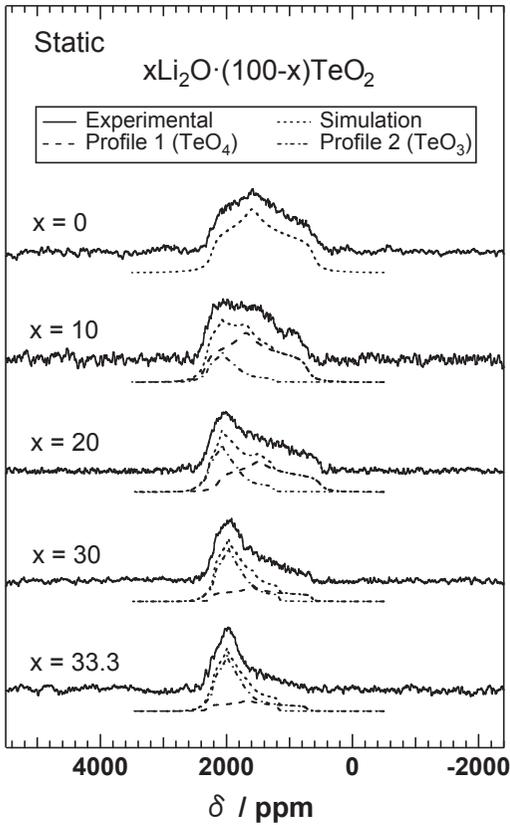


図3 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{TeO}_2$ ($x=0, 10, 20, 30, 33.3$) ガラスの実験およびシミュレーション ^{125}Te 静止 NMR スペクトル。

化する。ガラスのスペクトルシミュレーションによってピーク分離を行い (図3), 図2の Te 原子周辺の局所構造と NMR パラメータの関係に基づいてガラス中の構造単位の種類を決定した (図4)。図4より, TeO_2 ガラスは, TeO_4 三方両錐が $\alpha\text{-TeO}_2$ 結晶のような頂点共有によって連結する構造をしていることが明らかに分かる。また, アルカリテルライトガラス中の TeO_4 三方両錐は $\alpha\text{-TeO}_2$ 結晶型, TeO_3 三方錐はターミナル TeO_3 型に属していることが分かる。図5はアルカリテルライトガラスのアルカリ酸化物 (M_2O) 量に対する TeO_4 三方両錐の割合 N_4 と TeO_3 三方錐の割合 N_3 をそれぞれ示している。 M_2O 量の増大につれて, TeO_3 三方錐は増大し, TeO_4 三方両錐は減少した。

図中に破線で示されている理論曲線は, M_2O

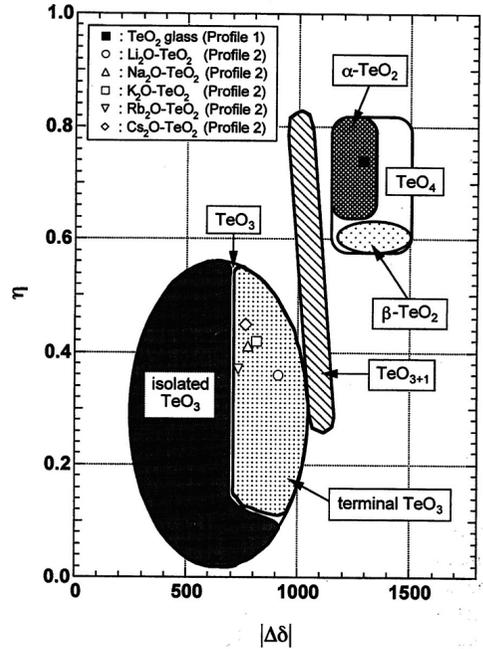


図4 テルライトガラスにおける η と $|\Delta\delta|$ の関係。Profile 1 は TeO_2 ガラス, Profile 2 は $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ガラス ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) から決定したピーク。

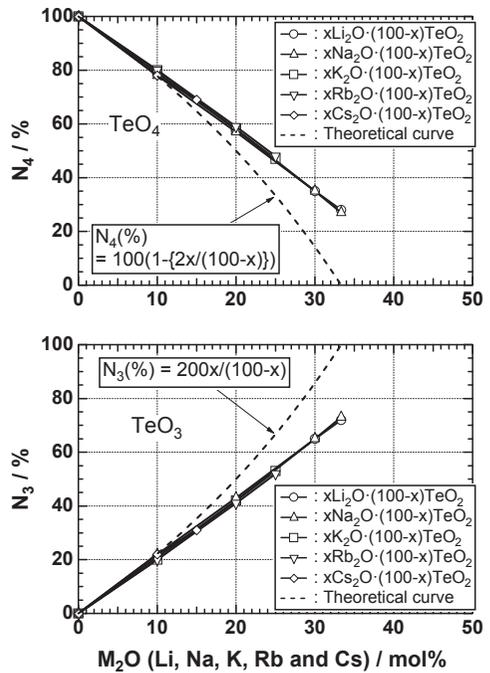


図5 $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ガラス ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) 中の M_2O 量に対する N_4 (上) と N_3 (下) の割合。破曲線は理論曲線。

を添加した分だけすべて TeO_4 三方両錐から TeO_3 三方錐に変化すると仮定した場合のものである。このときの TeO_3 三方錐の割合 N_3 は次の式で表される。

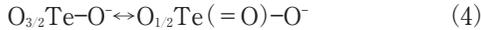
$$N_3(\%) = 200x/(100-x) \quad (1)$$

また、 TeO_4 三方両錐の割合 N_4 は次の式で表される。

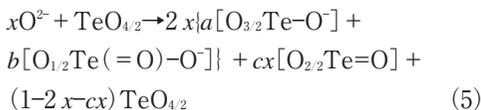
$$N_4(\%) = 100[1 - \{2x/(100-x)\}] \quad (2)$$

M_2O 量が増大するにつれて、理論曲線からのずれが大きくなっていることが分かる。これは、 M_2O を添加した分だけすべて TeO_3 三方錐になるという反応モデルが成立しないことを示している。

テルライトガラスの修飾酸化物の導入による構造変化に基づいた構造モデルが姫井らによって提案されている¹³⁾。その構造モデルは以下のように記述できる。構造単位である TeO_4 三方両錐が TeO_3 三方錐に変化するとき、次の平衡反応がガラスの中で考えられる。



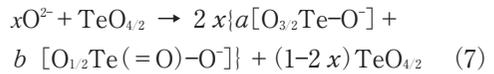
ここで、 $\text{O}_{3/2}\text{Te}-\text{O}^-$ と $\text{O}_{1/2}\text{Te}(=\text{O})-\text{O}^-$ とはいずれも $1/2[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ で示される典型的なテルライト結晶の基本構造単位である。 $\text{TeO}_{4/2}$ と $\text{O}_{2/2}\text{Te}=\text{O}$ 単位は TeO_2 で表せる。このモデルにおけるガラス化反応は、次式で表せる。



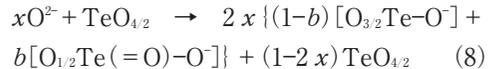
ここで a, b, c は 1 以下のパラメーターであり、 $a+b=1$ である。(5)式は $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲で成立する。 $x > 0.5$ になると、(5)式での $\text{TeO}_{4/2}$ 単位の係数が負になるため(5)式は適用できない。なお、(5)式では二個の非架橋酸素をもつ TeO_4 型の $[\text{O}_{2/2}\text{Te}(\text{O})_2]^{2-}$ 及び孤立 TeO_3 型の TeO_3^{2-} は、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲ではほとんど生成しないものと考えられるので考慮していない。(5)式から $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ のモル比は b, c, x の関数として次のように表される。

$$\frac{[\text{TeO}_3]}{[\text{TeO}_4]} = \frac{(2b+c)x}{1-(2b+c)x} \quad (6)$$

内野らは Raman スペクトルの分子軌道計算の結果より、もし $\text{O}_{2/2}\text{Te}=\text{O}$ の $\text{Te}=\text{O}$ 振動が存在するならば、Raman スペクトルの 900 cm^{-1} 付近にピークが現れるはずであるということを目指した²³⁾。しかし、実際には 900 cm^{-1} 付近にピークは現れない。従って、 $\text{O}_{2/2}\text{Te}=\text{O}$ は存在しないものと考えられる。よって、 $c=0$ とみなすことができる。故に(5)式は次のように書ける。



$a+b=1$ より、



従って、 $\text{TeO}_3/\text{TeO}_4$ は次式で表される。

$$\frac{[\text{TeO}_3]}{[\text{TeO}_4]} = \frac{2xb}{2x(1-b) + (1-2x)} = \frac{2xb}{1-2xb} \quad (9)$$

x の値は組成より決まり、 M_2O 量が 10 mol% のとき $x=1/9$ 、20 mol% のとき $x=1/4$ 、30 mol% のとき $x=3/7$ である。本研究の結果か

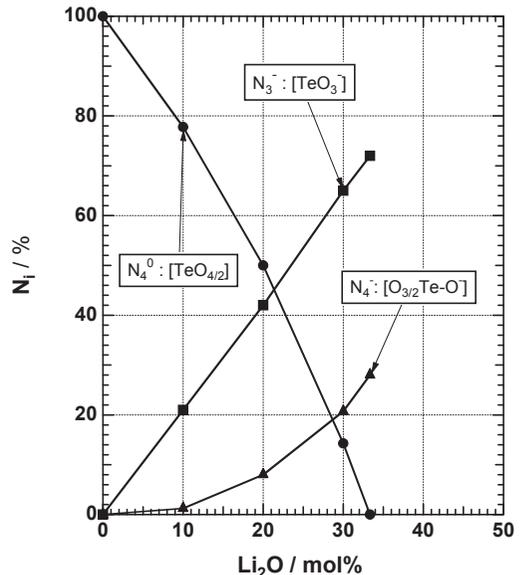


図6 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ガラス中の Li_2O 量に対する N_4^0, N_4^+, N_3^0 の割合。

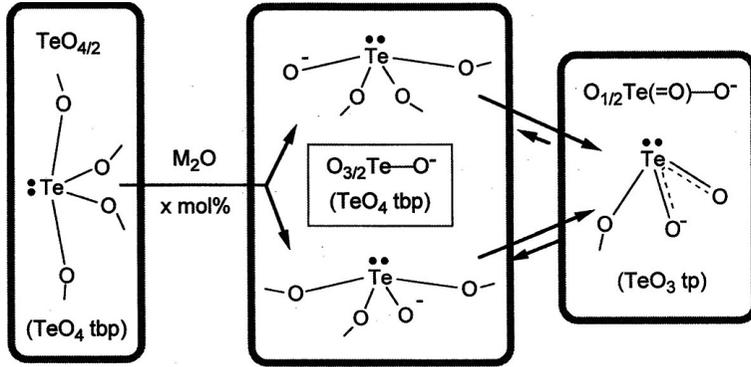


図7 M₂Oの添加によるテルライトガラスネットワークの構造変化モデル。

ら TeO_3/TeO_4 の値を計算できるので、(9)式は b についての簡単な一次方程式になり、この方程式を解くことにより b の値が求められる。 b の値から非架橋酸素のない TeO_4 三方両錐 $TeO_{4/2}$ の割合 N_4^0 、非架橋酸素のある TeO_4 三方両錐 $O_{3/2}Te-O^-$ の割合 N_4^- 、非架橋酸素のある TeO_3 三方錐 $O_{1/2}Te(=O)-O^-$ の割合 N_3^- をそれぞれ求めることができる。

図6は Li_2O-TeO_2 ガラスの N_4^0, N_4^-, N_3^- の値を Li_2O 量に対してプロットしたものである。他のアルカリテルライトガラスも同じような傾向を示した。アルカリ酸化物量が增大するにつれて、 N_4^0 は減少し、 N_4^- と N_3^- が增大することが分かる。その結果に基づいて、アルカリ酸化物がテルライトガラスに加わると、まず $TeO_{4/2}$ の一部が $O_{3/2}Te-O^-$ に変化し、形成した $O_{3/2}Te-O^-$ が $O_{1/2}Te(=O)-O^-$ に組成に応じて変化するという図7のような構造変化モデルを考えることができる。

4. MO-TeO₂ (M = Mg, Zn, Sr, Ba, Pb) ガラスの構造²⁴⁾

MO-TeO₂ ガラスはアルカリテルライトガラスよりもガラス化範囲が広いものも多く、MOが45 mol%まで入るものもある。MO-TeO₂ (M = Mg, Zn, Sr, Ba, Pb) ガラスを¹²⁵Te 静止 NMR 法で測定した結果得られた MO 量に対する N_4 と N_3 を図8に示す。MO量が33.3 mol

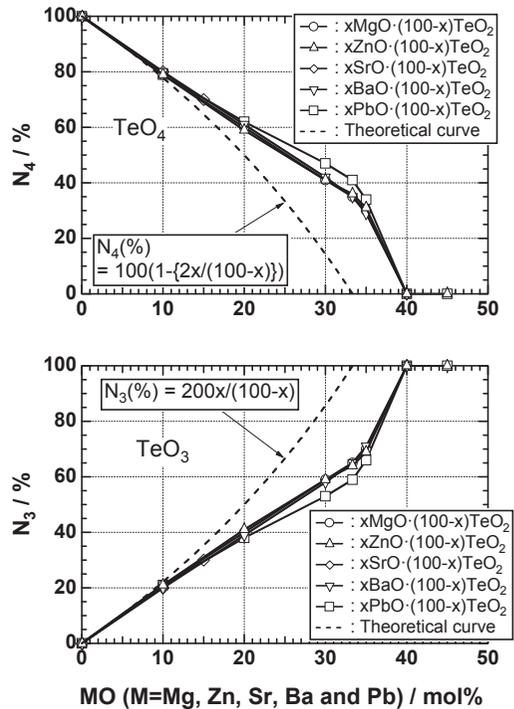


図8 MO-TeO₂ ガラス (M = Mg, Zn, Sr, Ba, Pb) 中の MO 量に対する N_4 (上)と N_3 (下)の割合。破曲線は理論曲線。

%までは、アルカリテルライトガラスと良く似た組成依存性を示すが、33.3 mol%を超えると TeO_3 三方錐、 TeO_4 三方両錐は急増、激減し、40 mol%以上では TeO_3 三方錐のみが存在するという結果を示した。前項と同様に N_4^0, N_4^-, N_3^- を計算した結果、図9に示したように33.3 mol% ZnOまではZnO量の増大とともに、 N_4^0

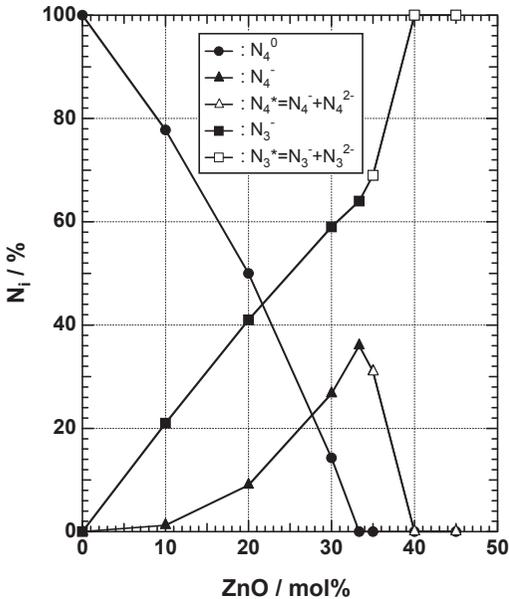


図9 ZnO-TeO₂ ガラス中の ZnO 量に対する N₄⁰, N₄⁻, N₄^{*} (=N₄⁻+N₄²⁻), N₃⁻, N₃^{*} (=N₃⁻+N₃²⁻) の割合。

は減少し、N₄⁻と N₃⁻が増大した。この傾向はアルカリテライトガラスのもの(図6)とよく似ており、33.3 mol% ZnOまでは、図7の構造変化モデルで示された構造変化をすることを示唆している。ZnO が 33.3 mol% を超える場

合、MO が O_{3/2}Te-O⁻と O_{1/2}Te(=O)-O⁻をそれぞれ O_{2/2}Te-O₂²⁻ (2つの非架橋酸素をもつ TeO₄ 三方両錐)と孤立 TeO₃²⁻ (3つの非架橋酸素をもつ TeO₃ 三方錐)に変化させると考えられるため、MO が 33.3 mol% を超える領域での TeO₃ 三方錐、TeO₄ 三方両錐の割合は孤立 TeO₃²⁻と O_{2/2}Te-O₂²⁻の割合 N₃^{*}と N₄^{*}をそれぞれ用いて N₃^{*}(=N₃⁻+N₃²⁻), N₄^{*}(=N₄⁻+N₄²⁻)と表記できる。ZnO が 33.3 mol% を超えると、ZnO 量の増大とともに、急激に N₃^{*}は増大し、N₄^{*}は減少した。40 mol% 以上の ZnO では N₃^{*}と N₄^{*}はそれぞれ 100 及び 0% であった。図9では ZnO-TeO₂ ガラスの結果を代表として載せているが、他のガラス系もほぼ同じ結果であった。

以上の結果に基づいて、MO が増加するにつれて 33.3~40 mol% の MO では O_{3/2}Te-O⁻の減少の代わりに TeO₃ 三方錐のみから成る孤立 Te₂O₅²⁻および TeO₃²⁻単位が生成し、40 mol% 以上の MO では Te₂O₅²⁻から孤立 TeO₃²⁻単位に変化すると考え、図7の構造変化モデルを拡張した形の構造変化モデルを図10のように考えた。

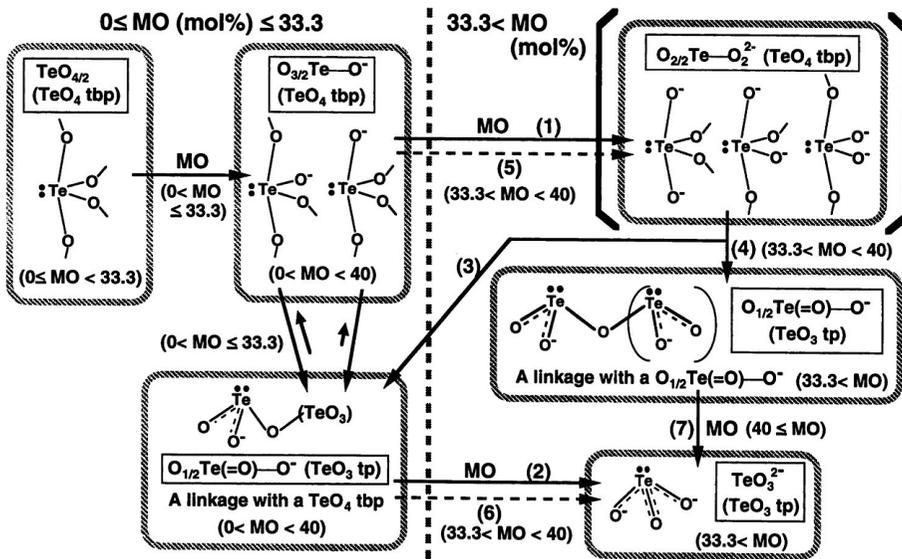


図10 MO の添加によるテライトガラスネットワークの構造変化モデル。

5. おわりに

ここで紹介したのは、私が学生時代に行った約10年前の研究の一部^{21, 22, 24)}をまとめたものである。大ざっぱに調べてみても、テルライトガラスの構造に関する論文がこの10年の間に多数出ている。Raman分光法を用いた論文^{14, 15)}が多いようであり、¹²⁵Te NMR法を用いた論文は1報しか見つけられなかった¹⁷⁾。

最近のガラス研究の状況を見ると、ガラス構造に関する研究自体が少なくなっているように感じており、ガラス構造研究に携わっている者としては寂しい限りである。これも時代の流れなのかもしれないが、少ないながらも、テルライトガラスに限らずガラス構造研究自体のさらなる進展を期待したい。

参考文献

- 1) Y. Dimitriev, V. Dimitrov, E. Gatev, E. Kashchieva, H. Petkov, *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96, 937-944 (1987).
- 2) Y. Shimizugawa, T. Maeseto, S. Suehara, S. Inoue, A. Nukui, *J. Mater. Res.*, 10, 405-410 (1995).
- 3) Y. Shimizugawa, T. Maeseto, S. Inoue, A. Nukui, *Phys. Chem. Glasses*, 38, 201-205 (1997).
- 4) S. Neov, V. Kozhukharov, I. Gerasimova, K. Krezhov, B. Sidzhimov, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12, 2475-2485 (1979).
- 5) K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids*, 95 & 96, 15-30 (1987).
- 6) N. Mochida, K. Takahashi, K. Nakata, S. Shibusawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 86, 316-326 (1978).
- 7) J. Heo, D. Lam, G. H. Sigel, Jr., E. A. Mendoza, D. A. Hensley, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 277-281 (1992).
- 8) T. Yoko, F. Miyaji, M. Fujika, S. Sakka, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 50, 158-165 (1992).
- 9) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 97, 1435-1440 (1989).
- 10) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 144, 128-144 (1992).
- 11) M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Kowada, H. Adachi, *Phys. Chem. Glasses*, 35, 89-97 (1994).
- 12) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, *J. Non-Cryst. Solids*, 168, 106-114 (1994).
- 13) Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba, Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids*, 177, 164-169 (1994).
- 14) M. Udovic, P. Thomas, A. Mirgorodsky, O. Durand, M. Soulis, O. Masson, T. Merle-Me'jean, J. C. Champarnaud-Mesjard, *J. Solid State Chem.*, 179, 3252-3259 (2006).
- 15) A. Kaur, A. Khanna, C. Pesquera, F. Gonzalez, V. Sathe, *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 864-872 (2010).
- 16) T. Yoko, M. Fujika, F. Miyaji, S. Sakka, *Chem. Expr.*, 5, 549-552 (1990).
- 17) D. Holland, J. Bailey, G. Ward, B. Turner, P. Tierney, R. Dupree, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 27, 16-27 (2005).
- 18) A. Osaka, Q. Jianrong, T. Nanba, J. Takada, Y. Miura, T. Yao, *J. Non-Cryst. Solids*, 142, 81-86 (1992).
- 19) T. Nishida, S. Saruwatari, Y. Takashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 4093-4097 (1988).
- 20) T. Nishida, M. Yamada, H. Ide, Y. Takahashi, *J. Mater. Sci.*, 25, 3546-3550 (1990).
- 21) S. Sakida, S. Hayakawa, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, 243, 1-12 (1999).
- 22) S. Sakida, S. Hayakawa, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, 243, 13-25 (1999).
- 23) T. Uchino, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, 204, 243-252 (1996).
- 24) S. Sakida, S. Hayakawa, T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, 395-402 (1999).