Na₂O-RO-SiO₂ガラス(R= Mg, Ca)中のFe²⁺イオンの構造

Investigation of the state of Fe^{2+} ions doped in Na₂O-RO-SiO₂ glass (R= Mg, Ca)

土屋博之* Hiroyuki Hijiya

一般的に、工業原料には不純物としての鉄が含まれるため、鉄を含まない工業用ガラスはほとん ど製造されていないと言ってよい。ソーダライムガラスに含まれる鉄は、紫外線から赤外線までの 広い波長範囲の光を吸収するが、鉄イオンによる光吸収と配位および周囲のイオンの構造との関係 についての報告は少ない。

本研究では、アルカリ土類イオンを含むソーダケイ酸塩ガラス中の鉄イオン周囲の構造を詳細に 解析する。Na₂O-RO-SiO₂ガラスのROをCaOまたはMgOとしたガラスにFeをドープし、Fe²⁺に焦 点を当てるために、ガラスは還元雰囲気下で作製した。Fe²⁺の周囲の構造は、分子動力学シミュレ ーション、X線吸収分光法によって調査した。その結果、アルカリ土類をCaOとした場合、Fe-O 間距離が増大するとともにFe²⁺の6配位の構造が歪むことが示唆された。

Due to iron impurities in the raw materials, it is typically difficult to produce industrial glass without iron. From ultraviolet to infrared light, iron in soda-lime glass absorbs light over a broad wavelength range. However, reports on the relationship between the optical absorption and structure of the surrounding ions are few.

Herein, the structure of the surrounding ions of iron in simplified soda silicate glass with MgO or CaO is examined in detail. The glasses composed of Na₂O, SiO₂, and alkaline earth oxides (MgO or CaO) doped with FeO were strongly reduced to focus on the investigation of Fe²⁺. The surrounding structure of Fe²⁺ was examined using light, X-ray absorption spectroscopy, and molecular dynamics simulation. The results suggest that Fe²⁺ ions in Na₂O-CaO-SiO₂ glass show the longer Fe-O bond length and the higher degree of distortion of FeO₆ octahedra as compared with those in Na₂O-MgO-SiO₂ glass.

*AGC株式会社 材料融合研究所(hiroyuki.hijiya@agc.com)

1. 緒言

ソーダライムガラス(工業的にはNa₂O-CaO-SiO₂系 をベースとしたガラスの総称であり、Al₂O₃やMgOな どの成分も含んでいる。)は、高い耐候性を有し、光 透過性が良好であり、量産性に優れていることから開 口部材としての建築用途、自動車用途、太陽電池用途 として幅広く用いられている。大量生産する場合は高 純度な試薬ではなく工業原料を使用するため、必ず鉄 が不純物としてガラス中に混入し吸収(着色)を与え てしまう。このため、例えば太陽電池のカバーガラス として用いる場合は、太陽電池に到達する光量が減少 する観点から好ましくない。一方で自動車や建築用途 の熱マネージメントの観点からは、積極的に鉄を添加 し赤外域の吸収を高めることもある。

ソーダライムガラス中では、鉄はFe³⁺とFe²⁺の2つ の価数を取ることが昔から知られている。Fe³⁺はd-d 遷移による400nm付近に吸収があり、ガラスに黄色 味を与える。Fe²⁺は同様にd-d遷移による1100nmを 中心とした700nmから2500nmにブロードな吸収が現 れ、可視にまで広がった吸収の裾野が薄い青色の原因 となる。通常はこれらがある比率で混在するためにソ ーダライムガラスは緑色をしていることが多い。

ガラス中の鉄イオンの吸収係数および吸収波長の変 化をもたらす要因について**Table 1**にまとめた。吸収 に影響がある要因について6種類に分類することがで きる。ガラス中の鉄量や鉄イオンのクラスタリングに よる着色の変化については、長嶋らが報告を行ってい る⁽¹⁾。また、母ガラスの塩基度でスペクトルが変化 することも知られている⁽²⁾。これは配位数や配位子 場が変化したものと考えられる。さらにソーダライム ガラス中のFeイオン周辺の局所構造の組成による定 性的な変化は、X線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure : XAFS)⁽³⁾⁻⁽⁶⁾、電子スピン共鳴 (Electron Paramagnetic Resonance : ESR)⁽⁷⁾を用 いた測定により報告されている。ガラス中の鉄イオン (Fe²⁺) 周辺の変化については、筆者⁽⁸⁾ がMössbauer 分光法を用いて議論を行っており、Galoisyらによっ て鉄イオンの酸素配位数の報告もなされている⁽⁹⁾。

本稿では、Na₂O-RO-SiO₂(ただし、ROはアルカリ 土類金属酸化物を示す)ガラスでアルカリ土類金属の 違いが、鉄イオン(Fe²⁺)周囲の構造に与える影響を 調べた。鉄イオン周囲の構造を調べるためにXAFSで の鉄の吸収端の測定を行うとともに、XAFSから計算 される動径分布と分子動力学法(molecular dynamics: MD法)を用いて作製したガラス中の鉄 イオンの動径分布を比較することで、配位環境の変化 について考察した。

Table 1 Parameters which affect iron absorption

吸収に影響がある要素	パラメータ	
Fe の量	多い、少ない	
Feイオンの価数	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	
他イオンとの相互作用	Fe-Fe, Ti ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ ,	
配位子の種類	O ²⁻ , S ²⁻ , SO ₄ ²⁻	
配位数	4, 5, 6,	
配位子場の強度	Fe-O の距離	
	歪み具合	

2. 方法

2.1. 実験方法

Na₂CO₃、CaCO₃、MgO、SiO₂、Fe₂O₃を用いて母 ガラスを16Na₂O-10RO-74SiO₂ (mol%) (R=Mg, Ca) として外割で0.185Fe₂O₃ (mol%) を添加して調合を 行った。カーボン坩堝を用いて窒素雰囲気下の電気炉 で1500 ℃、60分間溶融し、急冷することでガラスを 得た。以下では、R=MgのガラスをガラスM, R=Ca



Fig. 1 Comparison of the absorption spectrum of Fe²⁺ in Na₂O-RO-SiO₂ glass with the Tanabe-Sugano diagrams. (a) Absorption spectrum of Fe²⁺ in Na₂O-RO-SiO₂ glass (R =MgO, CaO). The horizontal axis is the value standardized at the peak top. (b) Tanabe-Sugano diagram d⁶ (oct) spreadsheet (B = 1000 cm⁻¹) (c) Tanabe-Sugano diagram d⁶ (tetra) spreadsheet (B = 1000 cm⁻¹)

のガラスをガラスCと表記する。ガラス中でのFeの価数については、ソーダライムおよびホウケイ酸ガラス の化学分析のための標準試験方法(ASTM C169-16) に従って測定を行いFe²⁺が100%であることを確認し た。紫外可視赤外(UV-Vis.-IR)の分光測定はUV-Vis.-IR分光光度計(パーキンエルマー:ラムダ950) を用いて測定を行った。XAFSの測定については、 SPring-8のBL08B2を用いてFeのK端でEXAFSの測 定を行った。

2.2. 計算方法

XAFSから求めたFeの動径分布とMD計算による動 径分布を比較するためにDuのポテンシャルを用いて MD計算を行った。総粒子数は20000原子、内Fe²⁺イ オンは14原子とした。

各ガラスモデルの作製は、まず、20000個の原子から 成るランダム構造を3500 Kまで昇温し、3500 Kで500 ps間、初期構造の影響がなくなるよう溶解した。次に、 1 K/psの冷却速度で、300 Kまで線形に温度を下げた のち、300 Kで100 ps間構造を緩和させた。構造解析 には、最後の100 ps間のデータを用いた。すべての MD計算は、温度・圧力が一定となるように、能勢の 方法^{(10),(11)}を用いて制御した。なお、圧力は0.1 MPa 一定とした。MD計算にはLAMMPS⁽¹²⁾を用い、1 fs の時間刻みで時間積分を実行した。原子間相互作用に はBuckingham型のTeter Potential⁽¹³⁾を採用した。

3. 実験結果と考察

3.1. UV-Vis.-IR分光测定

Fig. 1(a) に各組成の吸収スペクトルを示す。縦軸 にエネルギー(波数)、横軸に規格化した吸収係数を 示した。Fe²⁺が周囲に酸素を6個配位し、これらが正 八面体構造をなしているとすると、田辺菅野ダイヤグ ラムから、一光子励起可能なd-d遷移のエネルギーは Fig. 1(b) で表される。ここで、横軸はOの作る配位 子場の強さを表している。図を簡便にするために記載 は5重項と3重項の表記のみとし1重項を省略した。こ れは基底状態が5重項であり1重項への遷移確率が低 いためである。また、同様にFe²⁺が周囲に酸素を4個 配位し、これらが正四面体構造をなしているとする と、田辺菅野ダイヤグラムはFig. 1(c) で表される。

Fig. 1(a) では各組成で9000~10000 cm⁻¹をピーク トップとするブロードな吸収が確認できる。このピー クはアルカリ土類金属の種類をMgからCaに変えるこ とで高エネルギーから低エネルギーにピークシフトと している。また、5000 cm⁻¹付近に小さい鋭いピーク が確認できた。ソーダライムガラス中のFe²⁺は6配位 が100%であることが報告⁽¹⁴⁾ されているが、Fig. 1 (b) の配位子場を10000cm⁻¹と考えると5000cm⁻¹付近 には準位がなく、6配位のFeのd-d遷移によるこのよ うな低エネルギーピークが存在するとは考えにくい。 一方で、Volotinenら⁽¹⁵⁾ はNa₂O-CaO-SiO₂ガラス中 でのFe²⁺の遷移準位の帰属として、10000 cm⁻¹付近を 6配位の⁵F→⁵E、5000 cm⁻¹付近を4配位の⁵E→⁵T₂とし、 スペクトルはそれらの重ね合わせであると報告してい る。また、Vercamerら⁽⁶⁾ らはFe²⁺の四面体構造を 持つStauroliteの光吸収について第一原理計算を行 い、その遷移準位を⁵E→⁵T₂であると報告している。 したがって、Fe²⁺の赤外の吸収は6配位の⁵F→⁵Eの遷 移(10000 cm⁻¹)と4配位の⁵E→⁵T₂の遷移(5000 cm⁻¹) の重ね合わせであると考えることは妥当である。Fig. 1 (a) において、ガラスCの6配位Fe²⁺の⁵F→⁵Eの遷 移エネルギーが、ガラスM中のそれに比べて小さくな るのは、Fe-Oの結合距離が長くなり(次節参照)、配 位子場強度が低下したためと言える。

3.2. XAFS

これらガラスについてXAFSの測定を行った。その 結果についてFig. 2に示す。Fig. 2の挿入図は、Feの pre-edgeに相当する7100—7120 eVの範囲を拡大して 示したものである。ガラスCとガラスMでは、preedgeに差はあるもののEXAFS領域の振動にはほとん ど差が確認できない。そこで、解析ソフトAthenaに Fig. 2のXAFSスペクトルを入力し、Feを中心とした 各原子の動径分布関数を求めFig. 3に示した。なお、 Fig. 3では、同時に測定したFe-film中のFe-Fe距離を 用いて横軸を補正しているが、参考文献⁽⁸⁾の図2では そのような補正を行っていない点に留意いただきたい。

Fig. 3では、いずれのガラスについても1.5, 2.0, 2.8, 3.5Å付近にピークが観測された。このうち、1.5Åは 解析による偽のピークと考えられる。偽ピークとは EXAFSスペクトルをフーリエ変換したときに打切り による誤差として余分な振動が生じたものであり、本 質的なピークではない。2Å付近のピークがFeに最も 近いFe-Oの距離を表すピークと考えられる。そこで、 このピーク位置をTable 2にまとめた。Table 2に示す ようにガラスMが2.00Å、ガラスCが2.03Åと組成によ る差がわずかみられた。また、同時に測定したFeO (Wüstite)の結晶はFe-Oの距離は2.16Åであり、ガラ ス中のFe-Oの距離が結晶よりも小さいことが判った。



Fig. 2 Fig. 2 XAFS spectra of MgO (Glass-M) and CaO glass (Glass-C).



Fig. 3 Radial distribution functions of Fe in Glass-M and Glass-C.

Table 2 Distance of Fe-O of the first coordination

手法	Fe-O(Å)	
	ガラス M	ガラスC
XAFS	2.00	2.03
MD 計算	2.01	2.04

一方でXANES領域のpre-edgeからバックグランド を取り除いたスペクトルをFig. 4に示した。Fig. 4の スペクトルには、7113.8、7115.1、7117.1 eVの3つの ピークがあることがわかった。また、最も高エネルギ ーの7117.1 eVのピークにアルカリ土類による差が見 える。Vercamerら⁽⁶⁾はFe²⁺を含む結晶のXAFSの 測定結果と第一原理計算との比較を行い、これらがよ く一致することを報告している。この論文中で、 Fe²⁺の6配位の結晶(Siderite: C_{3v})は3つのピーク (7112, 7113, 7114.5 eV)を示すことが報告されいる。 本報告との絶対値のずれはあるが、低エネルギー側の 2つのピークのエネルギー差(~1 eV)は、本報告の それと同等である。しかし、高エネルギー側のピーク (本報告の7117.1 eV) は、本報告のピークが高エネル ギー側にシフトしており、これは配位子場の対称性が 低下することが原因ではないかと考える。また、ガラ スCで高エネルギー側のピークが不明瞭になるのは、 より対称性が低下することを示唆する。これらの検証 のために、今後モデル計算により配位多面体の歪みが XAFSスペクトルに与える影響を評価していく予定で ある。



Fig. 4 XAFS spectra after removing the background of the absorption edge of Glass-M and Glass-C

3.3. XAFSと古典MDの動径分布の比較

Fig. 5に、ガラスCについてMD計算によるFe-O, Fe-Si, Fe-Na, Fe-Caそれぞれのイオン間距離を示し た。Fe-Oは2Å, 3.6Å, 4.5Å付近にピークが見られる。 2Åは最近接の第一配位を表しており、3.6Å, 4.5Åは 第二配位Fe-Oを示していると思われる。第二配位の2 つのピークは酸素に配位している元素の違いであると 考えられる。Naに配位している酸素との結合が3.6Å、 SiまたはCaに配位している酸素が4.5Åのピークに対 応していると予想する。Fe-Na, Fe-Si, Fe-Caのイオ ン間距離については2.5~3.5Å付近に観察できる。 Table 2にそれぞれのガラスの第一配位のFe-Oの距離 を示した。

Fe-Oの距離について、XAFSと古典MDの結果を 比較するとよく一致していることがわかった。また、 Fig. 3の2.5~4.0Å付近に観察されているピークは、 Fig. 5からFe-Na, Fe-Si, Fe-Caであると考えられ る。一方で第二配位Fe-OはXAFSでは観察されてお らず、これはガラスのランダム性のためと思われる。

Fig. 6にガラスMとガラスCのMDによるFe-Oの動 径分布を示す。2Å付近の第一配位の距離については XAFSと合わせてTable 2に示した。Fe-Oの距離につ いてはXAFSとMDで同じ組成依存性を示している。 また、第一配位Fe-Oのピーク強度についてはガラス Mの方が低くなっており、これは第一配位の酸素数の 低下を示唆する。

3.4. Fe²⁺イオンの局所構造にアルカリ土類イオン が与える影響

ガラスMとガラスCを比較したところ、UV-Vis.-IR 測定においては10000 cm⁻¹付近のピークがシフトする こと、XANESのpre-edgeにおいては高エネルギー側 のピーク形状が異なることが分かった。これまでに筆 者は、これらのガラスについてFeのメスバウワー測 定でFe²⁺はさまざまな状態の6配位を形成しており、 ガラスMよりもガラスCの方がより歪んだ構造をして いることを報告⁽⁸⁾している。また同じ報告の中で、 いずれのガラスも一部のFe²⁺は4配位として存在して いることを定性的ではあるが報告⁽⁸⁾している。

一方で、MgOからCaOへの置換はガラスの光学的 塩基度を増加させる方向である。一般的には光学的塩 基度が上がると、中心にあるカチオンの酸化数が上が るか配位数を下げることが知られている。R₂O-SiO₂ 系のFe添加の系ではアルカリ種とアルカリ量を変化 させ光学的塩基度を上げた時に、Feの酸化数が上が ることが報告されている⁽¹⁶⁾。また、価数が変化しな いNi²⁺を含むK₂O-B₂O₃においてK₂O量を増加させて 光学的塩基度を上げた場合、6配位から4配位にNi²⁺の 酸素配位数が低下することが報告されている⁽¹⁷⁾。

本報告ではFeの価数はすべて2価であることを確認 しているが、光学的塩基度の増加に伴う4配位Feの増 加は確認できていない。逆に、3.3節で示したように光 学的塩基度の低いガラスMの方が第一配位の酸素数が 少ないことを示す結果も得られている。これらの結果 は、平均的な光学的塩基度からFeの配位多面体を予 想したり、Feの配位多面体として対称性の高い配位 多面体のみを考慮したりすることが、ガラス中の鉄イ オンについては適当ではないことを示唆しており、今 後より詳細なFe²⁺イオン周囲の構造解析が待たれる。 以上の結果から、ガラスMよりもガラスCの方が、 第一配位のFe-O間距離が大きく、かつ酸素6配位の Fe²⁺イオン周囲がより歪んだ構造を取ることが示唆さ れた。Fe²⁺イオンの配位数変化や配位多面体の歪みは p-d混成軌道形成の原因となるため、d-d遷移の禁制が 解け遷移確率が大きくなり、吸収するエネルギーが変 化する。したがって、これらのFe²⁺イオン周囲の構造 が光吸収特性に与える影響は大きいと考えられる。



Fig. 5 Radial distribution functions of specific partial pairs obtained by MD calculation



Fig. 6 Comparison of RDF between Glass-M and Glass-C obtained by MD calculation

4. 総括

16Na₂O-10RO-74SiO₂ (mol%) (R=Mg, Ca) ガラス についてUV-Vis.-IR測定、XAFS、古典MDを用いて 比較した。どの手法においてもアルカリ土類をMgO からCaOに置換することで第一配位のFe-O間距離が 大きく、かつ酸素6配位のFe²⁺イオン周囲がより歪ん だ構造を取ることを示唆する結果が得られた。

—参考文献—

- (1) 長嶋廉仁,景山大輝,白木康一,岡田京子,大渕博宣,櫻井 吉晴,梅咲則正,XAFSで明らかにするソーダライムガラス中 の微量/低濃度/高濃度の鉄イオンの構造と光の吸収・着色の関 係,SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施 報告書2013A1640, (2013)
- (2) K. Sakaguchi, T. Uchino, Compositional dependence of infrared absorption of iron-doped silicate glasses, J. Non-Crystalline Solids, 353(52–54), (2007), 4753-4761 doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.058
- (3) 近藤裕己, 土屋博之, SPring-8利用報告書, 課題番号2010B3350(2010)
- (4) 近藤裕己, 土屋博之, SPring-8利用報告書, 課題番号2010B3236(2010)
- (5) 岡島敏浩,西田晋作,中根慎護,梅咲則正,ガラス中に含まれる 微量不純物評価への XANES スペクトル測定の適用, New Glass, 27(105), (2012), 8-14
- (6) V. Vercamer, M. Hunault, G. Lelong, M. W. Haverkort, G. Calas, Y. Arai, H. Hijiya, L. Paulatto, C. Brouder, M. Arrio, and A. Juhin, Calculation of optical and K pre-edge abso rption spectra for ferrous iron of distorted sites in oxide crystals, *Phys. Rev.* B 94, 245115 (2016) doi: 10.1103/Phys RevB.94.245115
- (7) V. Vercamer, Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses, Ph.D. thesis, Universit ' e Pierre et Marie Curie, (2015)
- (8) 土屋博之, ガラス中のFe²⁺の構造に関する考察, New Glass, 34
 (127), (2019), 14-17
- (9) L. Galoisy, G. Calas, M. A. Arrio, High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural infor mation from the pre-edge region, *Chemical Geology* 174, (2001), 307–319 doi:10.1016/S0009-2541(00)00322-3
- (10) S. Nose, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J Chem Phys.*, 81(1), (1984) 511–519 doi: 10.1063/1.447334
- (11) M. Tuckerman, J. lejandre, R. Lopez-Rendon, A. Jochim, G. Martyna, A Liouville-operator derived measure pre serving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble. J. Phys. A: Math. Gen., 39, (2006), 5629-5651 doi:10.1088/0305-4470/39/19/S18
- (12) Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. J Comput Phys. 117(1), (1995), 1–19.
- (13) Du, A. Cormack, The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation, *J. Non-Cryst. Solids*, 349, (2004), 66–79 doi: 10.1016/j.jnoncry sol.2004.08.264
- (14) M. Hayashi, M. Hori, M Susa, H. Fukuyama, K. Nagata, Oxidation states and coordination structures of iron ions in silicate melts during relaxation process and at equilibrium, *Phys. Chem., Glasses*, 2000, 41 (2), 49-54

- (15) T. T. Volotinen, J. M. Parker, P. A. Bingham, Concentra tions and site partitioning of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in a soda-lime-silica glass obtained by optical absorbance spec troscopy, *Eur. J. Glass Sci. Technol.* B, 49 (5), (2008) 258-270
- (16) F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses, *Phys. Chem. Glasses*, 32 (1991) 211-219
- (17) A, Paul and R. W. Douglss, Co-ordination equilibria of nickel (II) in alkali borate glasses, *Phys, Chem. Glasses*, 8 (6), (1967) 233-237