

核共鳴散乱法による少量の酸化鉄を含有する
ガラス中の Fe イオンの構造解析
Structure Analysis of Fe Ion in Glass Containing Small Amount of Iron
Oxide by Nuclear Resonant Scattering

長嶋 廉仁^a, 岡田 京子^b, 櫻井 吉晴^b, 梅咲 則正^c
Yukihito Nagashima^a, Kyoko Okada^b, Yoshiharu Sakurai^b, Norimasa Umesaki^c

^a 日本板硝子(株), ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c兵庫県立大ニュースバル放射光施設
^aNippon Sheet Glass, ^bJASRI, ^cNewSUBARU

工業的に生産されるガラス中の鉄イオン(原料経由や製造工程経由で不可避に混入する微量な酸化鉄・着色のために意図的に添加する少量の酸化鉄)は、ガラスの特性・着色と透過率(近赤外域、可視光、近紫外域)を左右する。このため、ガラス中の鉄イオンの構造解明および制御がガラス分野での長年の課題である。ガラスの着色や透過率の細部までを説明するために、鉄イオンの様々な構造が提案されている。そこで我々は、核共鳴散乱法を用いてガラス中の鉄イオンの局所状態解析を行うことを目指し、さらには提案されている構造を検証することも目指し、今回の測定をおこなった。今回は、0.015 wt%から 5 wt%(実用ガラス中の鉄濃度のほぼ全範囲をカバーする濃度範囲)の ⁵⁷Fe からなる酸化鉄を添加した、FeO 比が 20%程度と予想されるソーダライム組成のガラスを作製した。そして、BL09XU において ⁵⁷Fe の核共鳴散乱(核共鳴前方散乱と核共鳴非弾性散乱)を常温で測定した。その結果、核共鳴散乱法では、0.015 wt%の微量鉄でも元素選択的な測定が可能であること、0.015 wt%から 5 wt%の広範囲でも同一セットアップ・同一条件で測定できることがわかった。また、核共鳴散乱法で観測できるスケール範囲(短距離秩序~サブナノスケール)では、常温の核共鳴非弾性散乱スペクトルに、⁵⁷Fe の濃度による明確な差が認められないこともわかった。つまり、この鉄濃度範囲(0.015-5 wt%、常温)では、ガラス中の鉄イオンの局所構造に明確な差が無いことがわかった。今回のこれらの測定結果から、核共鳴散乱法はガラス中の鉄イオンの状態解析に有効であることがわかった。

キーワード： ガラス、鉄イオン、局所構造解析、局所状態解析、放射光、核共鳴散乱

背景と研究目的：

ガラス中の鉄イオンは、大きく分けて、(i)微量酸化鉄(0.015-0.15 wt% 例:太陽電池基板(~0.015 wt%)、建築用窓ガラス(~0.1 wt%))と、(ii)少量酸化鉄(0.3 wt%程度以上 例:自動車用淡色ガラス(~0.5 wt%)、自動車用濃色ガラス(~1.5 wt%))の2つに分類できる。(i)の微量酸化鉄は、原料中や製造工程経由で不可避の不純物として入る。この微量酸化鉄では、構造解析・状態解析のための測定手法が限られている。最近ではガラスの XAFS 測定も行われるようになったが、ガラス中の鉄イオンの構造の複雑さのために、XAFS 法による解析・解釈は研究途上にある。(ii)の少量酸化鉄は、0.3 wt%程度以上を着色剤として意図的に添加する。この鉄が着色と透過率(近赤外域、可視光、近紫外域)を左右する。この程度の濃度になると、構造解析・状態解析にいくつかの手段があるが、それでも、鉄イオンの状態が十分解明されているとは言えない。微量酸化鉄においても少量酸化鉄においても、実用ガラス中の鉄イオンの構造解析・状態解析は重要であるが、鉄イオンの局所構造は未解明な部分が多い。

ガラスに酸化鉄を添加した場合、鉄イオンは Fe²⁺、Fe³⁺の両方がある一定の割合で存在する[1]。これらの内、Fe²⁺は主に 1 μm 付近に吸収を持ってガラスに青色の色調を与え、Fe³⁺は主に紫外域に強い吸収を持って黄色の色調を与える[1]。Fe²⁺は酸素 6 配位構造を取ってネットワークモディファイアーになり、Fe³⁺は酸素 4 配位構造を取ってネットワークフォーマーになる、と一般に考えられている[1]。このため、ガラスの色調あるいは近赤外、近紫外透過率などの光学特性の制御は、これら 2つの鉄イオン Fe²⁺、Fe³⁺のそれぞれの量を調整することで行なう。しかしながら、酸

化鉄を含むガラスが示す光吸収には、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} それぞれの吸収だけでは説明できない吸収も存在する。このため、上記の一般に考えられている構造やメカニズムの他に、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が近接して存在して別の吸収を示す可能性、 Fe^{2+} の4配位が存在する可能性[2]、 Fe^{3+} の6配位[3]や5配位[4]が存在する可能性、あるいは Fe^{3+} が集まって存在するクラスタリングの可能性[5]、などが提案されている。また、複数の吸収からなる1 μm 帯のそれぞれのピークの帰属が提案されている[6]。

複数の元素が入っている物質中での鉄イオンの状態を“元素選択的”に調べる方法としては、核共鳴散乱法やXAFS法がある。XAFS測定では、鉄のK端の化学シフトと構造に起因する信号がXANES部分に重畳されるために、これらをきれいに切り分けられないという根本的なデメリットがある。一方、核共鳴散乱では異性体シフトと核四極子相互作用は独立した相互作用であるために、これらを完全に分離することができるというメリットがある。それ故、鉄イオンの局所状態の解明には、核共鳴散乱法がより有効である。また、酸化鉄含有量がより少ないガラス中の鉄イオンの状態を調べるには、核共鳴同位体 ^{57}Fe (自然界存在比 $\sim 2\%$)を富化した出発物質を添加してガラス試料を作成すれば良い[7, 8]。そこでBL09XUにおいて、 ^{57}Fe からなる酸化鉄を含有するガラスについて ^{57}Fe の核共鳴散乱測定(核共鳴前方散乱測定と核共鳴非弾性散乱測定)を行った。今までに、メスバウアー線源を用いてガラス(ソーダガラス以外も含む多数のガラス)中の \sim 数十%の高濃度鉄の構造を調べた例(核共鳴散乱法と同じ原理のメスバウアー効果を用いる手法)[9]や、放射光において核共鳴散乱法を用いてガラスの基礎物性を調べた例[10]はある。しかしながら、工業的に生産される実用ガラス中の微量鉄に関して、核共鳴散乱法を利用して研究した例はまだ無い。

今回の測定の目的は次の5点である。測定の目的の1番目は、①核共鳴散乱法(核共鳴前方散乱法・核共鳴非弾性散乱法)で、(1)数 wt%(自動車用のガラスなどの用途、工業的な実用ガラスに含まれる鉄濃度としては最大量・上限; 上述)の少量酸化鉄を含有するガラスや、(2)0.01 wt%(太陽電池基板や建築用窓ガラスなどの用途、身の回りにある工業的な実用ガラスに含まれる鉄濃度としては最少量・下限; 上述)の微量酸化鉄を含有するガラスから信号が取れるかを検討すること、である。また、測定の目的の2番目は、②核共鳴散乱法(核共鳴前方散乱法・核共鳴非弾性散乱法)で0.01 wt%から数 wt%の広範囲の ^{57}Fe 濃度のガラス試料に対して、同一のセットアップかつ同一の測定条件で測定ができるかを検討すること、である。核共鳴非弾性散乱法では、着目する特定原子固有の振動状態・フォノン状態密度を選択的に直接的に観測する。また、核共鳴前方散乱法では、(1)原子核の励起状態の寿命に対応する指数関数的な自然崩壊、(2)原子核の周りの電子との相互作用によって分裂した原子核準位間の干渉効果に起因する振動成分、(3)核共鳴同位体の厚みの効果、が重畳された核共鳴前方散乱スペクトルを観測する。そこで、測定の目的の3番目は、③核共鳴非弾性散乱法と核共鳴前方散乱法をガラス中の鉄に適応することで、実際にどの程度の強度のどのような信号が得られ、実験データから上記の重畳された効果を切り分けられるのかを具体的に調べること、である。さらに、今回の実験の目的としては、さらに次の2点、④核共鳴散乱法がガラス中の鉄の局所状態解析に有効かどうかを見極めること、⑤XAFS測定に対して核共鳴散乱法での測定に明確なメリットがあるかどうかを見極めること、もあった。

実験:

SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O からなる典型的なソーダライムガラス($\text{SiO}_2=72.25$ wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3=1.75$ wt%、 $\text{MgO}=4.00$ wt%、 $\text{CaO}=8.00$ wt%、 $\text{Na}_2\text{O}=14.00$ wt%)をベースに測定ガラスを作成した。96%(純度96%、残りの成分はガラス構造に影響を及ぼさないと考えられる元素群)以上が ^{57}Fe からなる酸化鉄を重量で0.015、0.1、0.5、1.5、5.0 wt%含有し、酸化鉄中のFeO比($\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$)が約20%の測定ガラスを作製し、測定用の試料とした。測定ガラスは数 cm 角 \times 1-5 mm厚(核共鳴前方散乱測定の最適厚みを探すために、厚みは各種)で作製し、切断(1/4円)と研削(両面粗研磨)を行い、測定用の試料ガラスとした。

作製した試料ガラスに、信号強度を優先する核共鳴散乱に最適なCモード(11 bunch train \times 29)のパルスX線を照射した。入射X線エネルギーは、 ^{57}Fe の原子核が共鳴吸収するエネルギーの14.4 keVとした。ビームラインモノクロメーター(光学ハッチ内に設置)の下流の実験ハッチ内に追加で設置した ^{57}Fe 専用的高分解能モノクロメーター(今回は2.5 meVのエネルギー分解能)も用いて、パルスX線をより単色化して試料ガラスに照射して ^{57}Fe 原子核を励起した。パルスX線の照

射後ただちに観測される電子系による散乱 X 線は避け、照射後に原子核の励起状態の寿命(^{57}Fe の場合には ~ 100 ns)によって遅れて観測される核共鳴散乱による X 線のみを検出する。X 線の検出には高速 APD(Avalanche Photo Diode)検出器を用いた。今回の測定には核共鳴散乱測定に典型的なデータ取得セットアップ一式(BL09XU に既設)を用い、実験は大気中・室温で行った。

核共鳴散乱実験では、実験目的および測定核種(核共鳴同位体)に最適なバンチモードを選択して測定する。試料からの信号強度の見積もりと最適な試料厚みの検討を行うために、今回は、核共鳴散乱での信号強度が最も稼げる C モード測定を選択した。通常の核共鳴前方散乱測定では時間スペクトルを取ることを優先とし、 ^{57}Fe の励起寿命 ~ 100 ns に最適な D モード(A 期)ないしは F モード(B 期)で測定する。一方、核共鳴非弾性散乱測定ではこれらのどのバンチモードでも良いが、得られる信号強度の面で最適な C モードを選択した。核共鳴散乱(核共鳴前方散乱・核共鳴非弾性散乱)の実験セットアップを図 1 に示す。

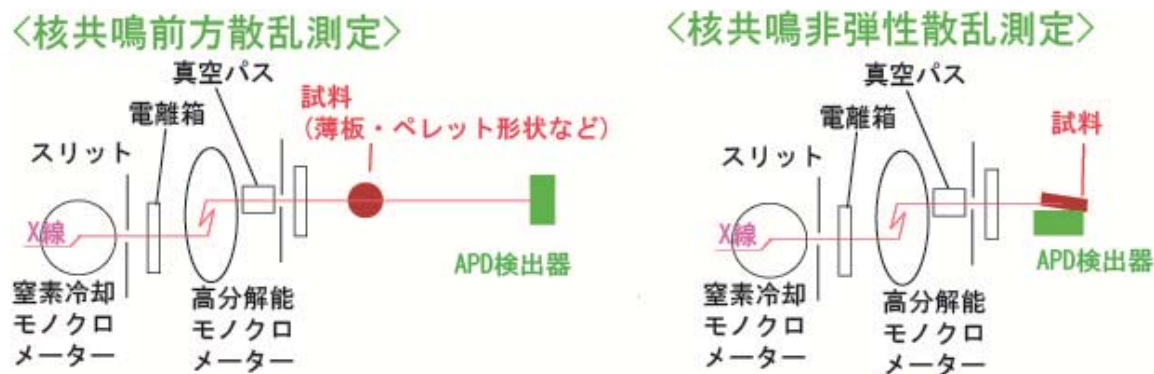


図 1. 核共鳴散乱(核共鳴前方散乱・核共鳴非弾性散乱)の実験セットアップ

結果および考察：

核共鳴前方散乱強度には、測定する温度での、試料内の ^{57}Fe の有効厚み(X 線透過方向の鉄の厚み・濃度)と、共鳴エネルギー近辺での測定試料による X 線の吸収・散乱が寄与する。測定試料の最適な厚みを原理計算だけで導出するのは難しいため、実際の試料ガラスを用いた強度測定を行なった。そして、試料ガラス中の酸化鉄濃度および試料ガラスの厚みと、核共鳴前方散乱強度の関係を調べた。結果を図 2 に示す。核共鳴前方散乱強度の試料厚み依存性はガラス中の酸化鉄濃度によって異なることがわかった。鉄濃度 0.1 wt%程度までは、散乱強度は厚さ 3 mm で最大となった。一方、鉄濃度 0.5 wt%程度以上では厚さが最も薄い 1 mm の時に散乱強度が最大であると考えられ、ガラスの厚みの増加と共に核共鳴前方散乱強度は低下した。今回の測定により、実験的に、各酸化鉄濃度に対する最適な試料ガラスの厚みを求めることができた。また、この測定結果から、今回は測定しなかった酸化鉄濃度のガラス試料のおよその最適厚みを推定することもできた。

核共鳴非弾性散乱法は、核共鳴準位(14.4 keV)を中心に前後 80 meV 程度の範囲で入射 X 線のエネルギーを変えながら核共鳴散乱 X 線強度を測定する。その結果、 ^{57}Fe 由来の部分状態密度を反映した核共鳴非弾性散乱スペクトルを得ることができる。この手法では、特定の原子核の共鳴励起過程を利用することにより、着目する特定原子固有の振動状態・フォノン状態密度を選択的に直接的に観測できる。今回は、0.015、0.1、1.5、5 wt%の酸化鉄を含有するガラス中の、 ^{57}Fe の核共鳴非弾性散乱スペクトルを測定した。結果を図 3 に示す。0.015 wt%から 5 wt%までの酸化鉄濃度の範囲で、 ^{57}Fe の核共鳴非弾性散乱スペクトルに明確な差は認められなかった。つまり、酸化鉄濃度が、(1)0.015 wt%と低い場合＝ガラス中の鉄イオンがクラスタリング[6]していないと考えられている濃度の場合、と(2)5 wt%と高い場合＝ガラス中の鉄イオンがクラスタリング[6]を起こすと推定されている濃度の場合で、核共鳴非弾性散乱スペクトルに大差はなかった。つまり、常温で、この核共鳴散乱法で観測できるスケール範囲(\sim サブナノスケール)では鉄の局所構造に明確な差は認められなかった。今回の常温での測定では、少なくともこの鉄濃度範囲(0.015 \sim 5 wt%)でガラス中の鉄イオンの構造・存在状態に大差が無いという実験結果を得た。

核共鳴前方散乱測定および核共鳴非弾性散乱測定の結果より、 ^{57}Fe の核共鳴散乱法は、酸化鉄

を含有するガラスの測定に適用できることがわかった。 ^{57}Fe を利用する核共鳴散乱法では、数 wt% の比較的少量の鉄のみならず、 ^{57}Fe に富化すれば 0.01 wt% 程度の微量の鉄にまで適用が可能であるとの結果も得た。核共鳴散乱測定を行えば、サブナノスケールでの情報が得られることも分かった。

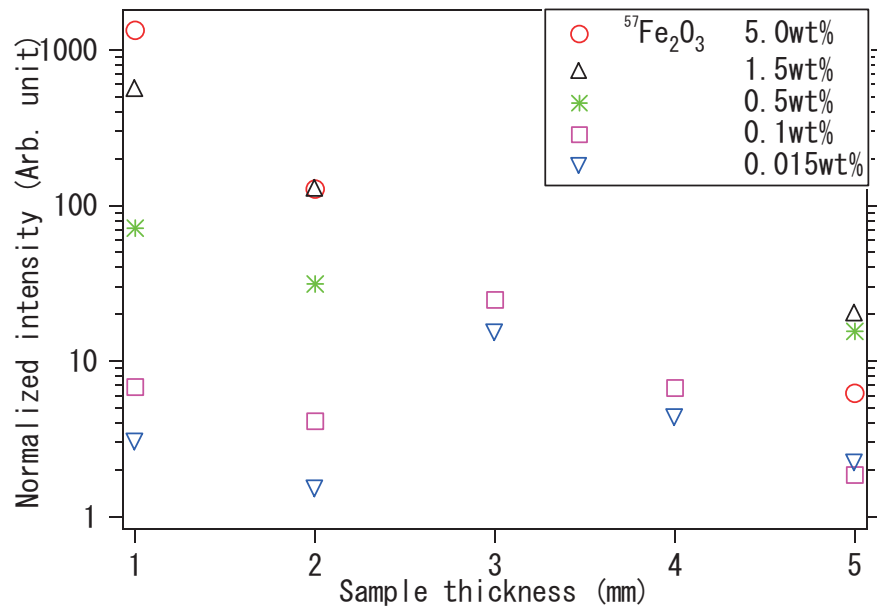


図 2. 試料ガラス中の酸化鉄濃度および試料ガラスの厚みと核共鳴前方散乱強度の関係

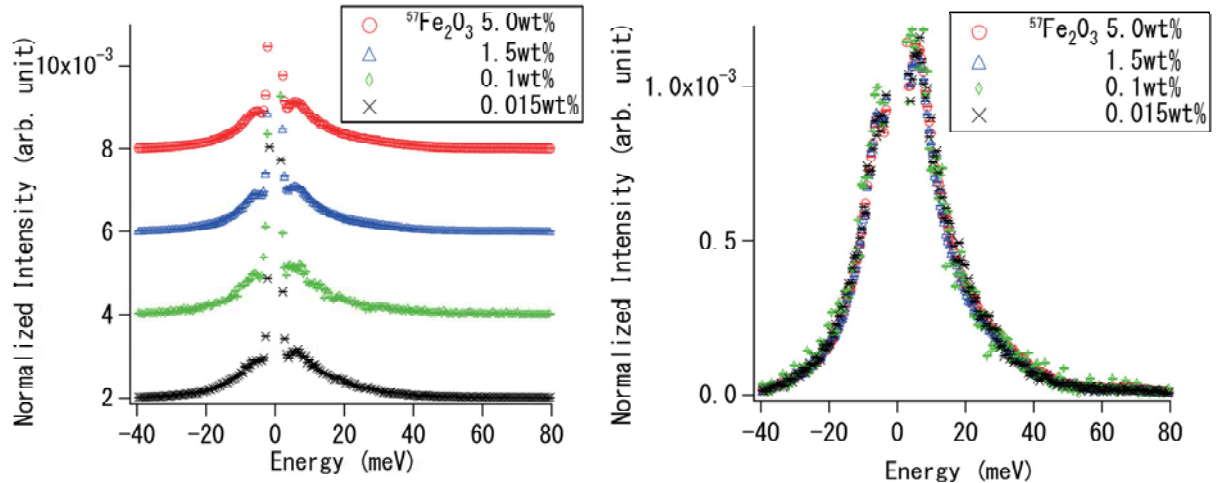


図 3. 0.015~5 wt% の酸化鉄を含有する試料ガラス中の ^{57}Fe の核共鳴非弾性散乱スペクトル

今後の課題：

今回の測定は、ガラス中の鉄イオンの局所状態解析に核共鳴散乱法を適用するための実験である。今回の測定において、実用ガラスでもっとも低濃度の 0.01 wt% 程度の鉄に対しても、 ^{57}Fe に富化すれば核共鳴散乱法で実験データが取得できることがわかった。また、核共鳴散乱法を用いれば、元素選択的に、サブナノスケールレベルで鉄の状態に関する情報が得られることもわかった。ガラス中の微量鉄に対して、核共鳴散乱法は有望な手段であることもわかった。今後は核共鳴散乱法を用いて、本試料の追加測定および他のガラス試料の新規測定の結果、あるいはその他の手法(XAFS など)での測定結果と合わせ、ガラス中の鉄イオンの構造・状態の解析をさらに深めていく予定である。

参考文献：

- [1] F. N. Steele et al., *Physics and Chemistry of Glasses*, **6** (6), 246-252 (1965).
- [2] C. Robert et al., *Physics and Chemistry of Glasses*, **52**, 53-58 (2011).,
J.A. Boon et al., *Chemical Geology*, **10**, 287-298 (1972).
- [3] T. Uchino, Y. Nagashima et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **261**, 72-78 (2000).,
J. E. Fenstermacher, *J. Non-Crystalline Solids*, **38-39**, 239-244 (1980).,
B. Hannoyer et al., *J. Non-Crystalline Solids*, **151**, 209-216 (1992).,
C. M. Wang et al., *Physics and Chemistry of Glasses*, **28**, 39-47 (1987).
- [4] F. Farges et al., *Physica Scripta*, **T115**, 957-959 (2005).,
Wilke et al., *Chemical Geology*, **213**, 71-87 (2004).,
F. Farges et al., *J. Non-Crystalline Solids*, **344**, 176-188 (2004).
- [5] C. Russel, *Glastech. Ber.*, **66**, 68-75 (1993).
- [6] C. Ruessel et al., *Phys. Chem. Glasses*, **47** (5), 563-568 (2006).,
M. Parker et al., *Phys. Chem. Glasses*, **49** (5), 258-70 (2008).
- [7] 三井隆也、瀬戸誠、放射光、**25** (3), 166 (2012).
- [8] M. Seto et al., *Phys. Rev. B*, **61** (17), 11420 (2000).
- [9] T. Nishida, *Hyperfine Interactions*, **95**, 23-29 (1995).,
T. Nishida et al., *J. Non-Crystalline Solids*, **177**, 257-268 (1994).,
T. Nishida, S. Kubuki, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **239**, 237-240 (2006).
- [10] A. I. Chumakov, *Hyperfine Interactions*, **207**, 107-108 (2011).,
A. I. Chumakov et al., *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 225561 (2011).