

第一原理計算を用いたガラス中の Fe イオン着色機構

(日本電気硝子(株)) ○川本浩佑・西田晋作・中根慎護・山崎博樹

Study on absorption spectra of iron ion in glass
using first principles calculations

○ K. Kawamoto, S. Nishida, S. Nakane, H. Yamazaki (Nippon electric glass Co., Ltd.)

問合せ : e-mail kkawamoto@neg.co.jp

1. 背景

ガラス製造において、原料や製造ラインから混入する鉄(Fe)は意図しない着色を引き起こす。この Fe による着色はガラスの共存元素や還元状態により異なることで知られ、この着色変化の原因として酸素配位数の変化¹やクラスター化した Fe イオンの影響が指摘されている²。しかしながら、クラスター化した Fe イオンが着色に与える影響は十分には理解されていない。ここでいうクラスターとは、Fe イオンの第 2 近接に Fe イオンが存在するものを示す²。

そこで、本研究では、第一原理計算を用いて第二近接のイオンが Fe イオンの電子状態や吸収スペクトルに与える影響について調査を行った。

2. 第一原理計算

電子状態計算プログラムとして DV-X α 法を用いた³。DV-X α 法で得られた電子状態より、遷移金属元素の多重項状態及び多重項状態間の遷移による吸収スペクトルの計算⁴を行った。

計算結果の信頼性は、 α -ヘマタイト(Fe_2O_3)の吸収スペクトルを計算し、実測の吸収スペクトルと比較することにより確認した(Figure 1)。

シリカガラスの構造をもとにして、Fe イオンの第二近接のイオン種を変化させ(Figure 2)、Fe イオンの電子状態および吸収スペクトルの計算を行った。

3. 結果

Fe イオンの第二近接に Fe イオンや Ti イオンのような遷移金属が存在すると、電子状態が変化することが示された。吸収スペクトルについて計算すると、第二近接の遷移金属が Fe イオンの可視光の吸収を強めていることが確認された(Figure 3, 4)。

4. 参考

¹ W.A. Weyl; Coloured Glasses Society of Glass Technology 1951.

² Adelheid Schutz; et. al; *Glass Sci. Technol.* 2004, 77 No6, 295-305

³ Adachi, H.; Tsukada, M.; Satoko, C.; *J.Phys. Soc. Jpn.* 1978, 45, 875.

⁴ Ogasawara, K.; Ishii, T.; Ito, Y.; Ida, H.; Tanaka, I; Adachi, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998, 37, 4590.

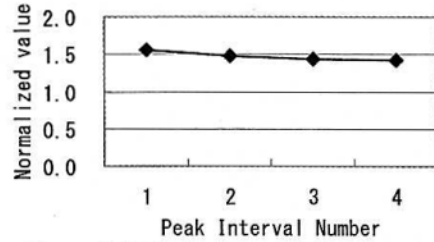


Figure 1. Relative intervals between calculated absorption peaks of α -Hematite (normalized by experimental intervals.)

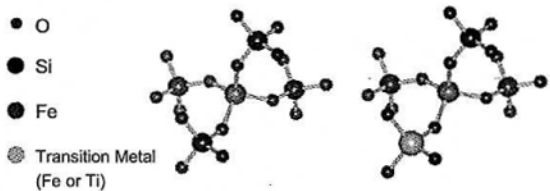


Figure 2. Iron ion in silica glass, which has Si (left) or transition metal (right) as the second nearest.

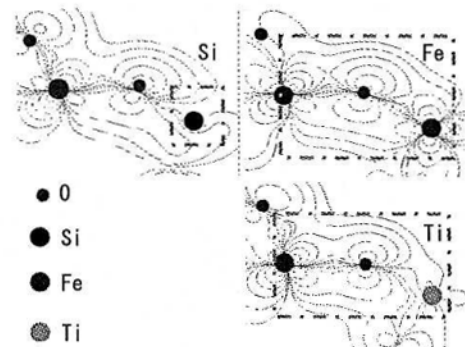


Figure 3. Calculated Fe-3d electron orbital for iron ion in silica glass, which has Si, Fe or Ti as the second nearest.

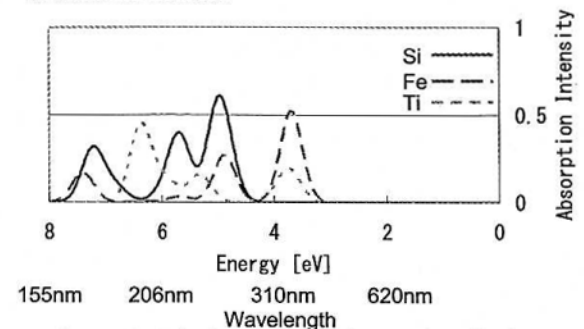


Figure 4. Calculated absorption spectra for iron ion in silica glass, which has Si, Fe or Ti as the second nearest.