

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	X線光電子分光法による酸化物ガラス中のO1s電子の状態の解析
Title(English)	
著者(和文)	瀬川浩代
Author(English)	Hiroyo Segawa
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4306号, 授与年月日:2000年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山根正之
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4306号, Conferred date:2000/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

X線光電子分光法による酸化物ガラス中の O1s電子の状態の解析

瀬川 浩代

目次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 ガラス中の酸素の結合様式	2
1.2.2 塩基度の概念	4
1.2.3 X線光電子分光	9
1.3 本研究の目的	13
1.4 本研究の概要	14
第2章 アルカリケイ酸塩ガラス中の O1s 電子の状態	21
2.1 序	21
2.2 実験	22
2.2.1 ガラスの作製	22
2.2.2 測定	22
2.3 結果	24
2.4 考察	33
2.4.1 ガラスと結晶の光電子スペクトル	33
2.4.2 O1s 光電子スペクトルの評価	33
2.4.3 アルカリ種の影響	35
2.5 まとめ	38
第3章 ナトリウムホウ酸塩ガラス中の O1s 電子の状態	41
3.1 序	41
3.2 実験	42
3.2.1 試料の準備	42
3.2.2 測定	43
3.3 結果	44

3.4	ピーク分離	48
3.5	考察	52
3.5.1	各種酸素に帰属された O1s ピークの検討	52
3.5.2	ガラス組成とケミカルシフト	54
3.5.3	カチオンサイトの検討	55
3.6	まとめ	58
第 4 章	アルカリリン酸塩ガラス中の O1s 電子状態	65
4.1	序	65
4.2	実験	66
4.2.1	試料の準備	66
4.2.2	測定	67
4.3	結果	68
4.4	考察	77
4.4.1	ガラス組成とケミカルシフト	77
4.4.2	アルカリ種の影響	77
4.5	まとめ	80
第 5 章	リン酸塩ガラス中の O1s 電子に関する分子軌道計算	85
5.1	序	85
5.2	実在分子の分子軌道計算	86
5.2.1	計算手法	86
5.2.2	結果と考察	87
5.3	リチウムリン酸塩ガラスの分子軌道計算	101
5.3.1	モデルと計算方法	101
5.3.2	結果	106
5.3.3	考察	112
5.4	まとめ	116
第 6 章	総括と今後の課題	123
6.1	本研究の総括	123
6.2	今後の課題	125
付 録 A	種々の量子計算	127

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

酸化物ガラスは、 SiO_2 や B_2O_3 のように単独で3次元網目を形成しうる網目形成酸化物と単独で網目を形成することが出来ないがガラスの一成分として網目形成酸化物が作る網目中に入り、性質に影響を及ぼす網目修飾酸化物と呼ばれる二種類の酸化物、または単独ではガラス形成が出来ないが、網目形成酸化物の一部と置き換わって網目形成に加わるとともに修飾酸化物としての役割も果たす中間酸化物を加えた三種類の酸化物によって形成されている [1]。このような酸化物ガラスは、アルカリケイ酸塩ガラスの構造を表す図 1.1 の様に、ランダムな網目構造をとっていることが知られている [2]。

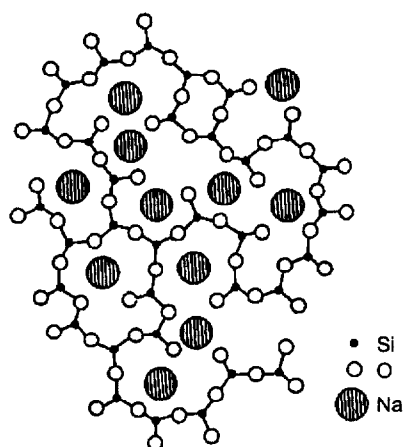


図 1.1: アルカリケイ酸塩ガラスの構造

ガラス中に共通に含まれる酸素に注目すると、網目形成酸化物中にもともと存在している架橋酸素、アルカリイオンと結合している非架橋酸素など結合様式の異なる酸素が存在している。ガラス中の酸素の結合様式の違いは、酸素の電子供与性に影響を与え、ガラスの物理的・化学的性質を大きく影響を及ぼすことが古くから知られている。従って、ガラス科学において、酸素の結合様式やその電子供与性についての知見を得るために、例えば Lewis の酸・塩基の概念に基づいてブローブイオンの性質の変化から求められる「塩基

度」の測定などの様々な方法が試みられてきた。

酸素の電子供与性は酸素の有効電荷と言い換えることも出来、酸素が結合している原子との電気陰性度の差を考えることによって、定性的には有効電荷の大小を理解することが出来る。しかしながら、連続的に組成が変化する酸化物ガラスではそれらを定量的に見積もることは困難であり、非常に重要な課題の一つとなっている。

各種原子の有効電荷は各軌道にある電子の結合エネルギーを光電子スペクトルとして測定できる X 線光電子分光法 (XPS) を用いることで推定できることが知られており、酸化物ガラス中の酸素の有効電荷を知るためには、内殻軌道の酸素 1s(O1s) 軌道の光電子スペクトルの測定が非常に重要である。酸化物ガラスの光電子スペクトルの測定に関しては、ガラスが絶縁体であることから厳密にその結合エネルギーを決定することがこれまでは困難であった。近年では、その測定技術が改良され、精度よく電子状態を測定することが可能になってきた。しかしながら、各種ガラスの O1s 電子の状態の解析は十分に行われておらず、ガラス中の酸素の結合様式の変化と結合エネルギーの変化の対応関係は明らかになっていない。

以上のようにガラス中の O1s 電子の状態を XPS で厳密に測定し、ガラス中の結合様式の変化との対応関係を明らかにすることはガラス科学において重要な役割を果たすものと思われる。

1.2 既往の研究

1.2.1 ガラス中の酸素の結合様式

ガラス中の化学結合状態に関しては、XPS を用いる以外に、核磁気共鳴 (NMR) や赤外吸収及び Raman 散乱測定による振動解析、X 線や中性子線を用いた回折線からの動径分布曲線などによって様々な手法を併せることによって解析されている。

代表的な網目形成酸化物である SiO_2 にアルカリを添加することによって形成されるアルカリケイ酸塩ガラスでは、図 1.2(a) に示すように、ケイ素を中心とした SiO_4 四面体を 1 単位として 3 次的に結合しており、ガラス中には 2 つケイ素に結合している架橋酸素とケイ素とアルカリに結合している非架橋酸素の二種類がある。これらの二種類の酸素は XPS の O1s 光電子スペクトルを測定することで、異なる結合エネルギーを有するピークに分離できることが古くから知られている [3]。また、 ^{29}Si MAS-NMR を測定することによって、 SiO_4 四面体中に存在している架橋酸素の数が分かり、これらの酸素がどの様にケイ素に結合しているかを理解することが出来る [4]。

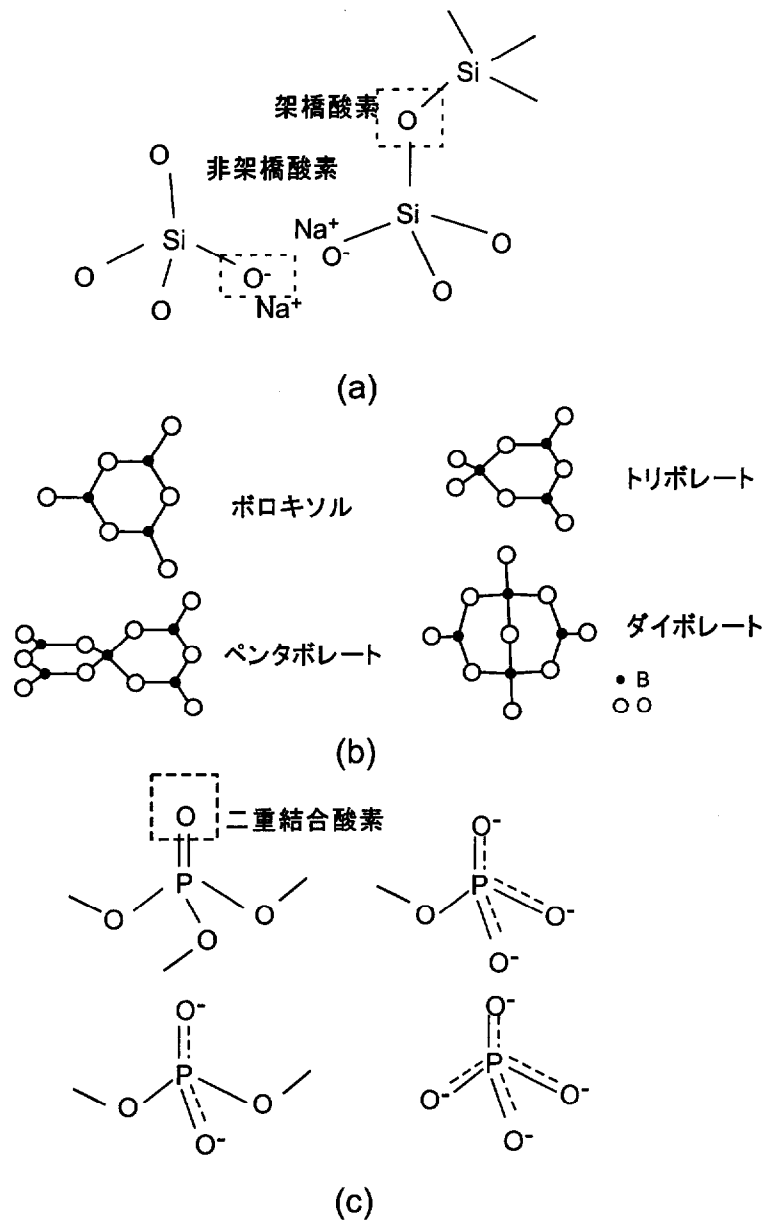


図 1.2: 代表的な酸化物ガラスの構造体 ; (a) ケイ酸塩ガラス, (b) ホウ酸塩ガラス, (c) リン酸塩ガラス

その他の網目形成酸化物としては、 B_2O_3 及び P_2O_5 が挙げられる。

B_2O_3 ガラスはホウ素が平面 3 配位を有することから、図 1.2(b) に示したボロキソル環及び環状構造を有していない BO_3 ユニットの結合した構造となっている。アルカリ添加に伴ってホウ素の配位数は 3 配位から 4 配位に変化し、Bray らの NMR 測定 [5, 6, 7] や Konijnendijk らのラマン散乱測定 [8] の結果から、アルカリホウ酸塩ガラスは図 1.2(b) に示すような 4 種類のボレート環構造に代表される構造体によって形成されていることが明らかになっている。

ガラス中の酸素の結合様式に注目すると、ほとんどの酸素は架橋酸素であるが、その架橋酸素は 3 配位ホウ素同士に結合している B_3-O-B_3 、3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素に結合している B_3-O-B_4 、4 配位ホウ素同士に結合している B_4-O-B_4 の 3 種類に区別できる。

リン酸塩ガラスでは、リンは 5 価であるにも関わらず、4 配位をとることが知られており、図 1.2(c) に示すような 4 種類の PO_4 四面体が結合した構造を有している [9]。 P_2O_5 ガラスでは、3 つの架橋酸素と 1 つの二重結合酸素を持つ図中の左上の PO_4 ユニットの 3 次元的に結合しており、アルカリが添加されるにつれて、架橋酸素が非架橋酸素へと変化し、アルカリが 50mol% になると左下の 2 個の架橋酸素を持つ PO_4 ユニットのみに形成される直鎖状の構造となることが NMR 測定 [10, 11, 12, 13] や、ラマン散乱 [14, 15, 16] や IR [17] などの分光測定から明らかになっている。これらの測定から、アルカリ添加によって作製される非架橋酸素は図 1.2(c) に示したように、二重結合酸素との間で共鳴状態となっているものと考えられている。

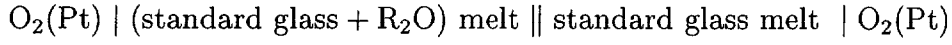
1.2.2 塩基度の概念

酸化物ガラス中の酸素の電子供与性の尺度として古くから「塩基度」が用いられてきた。塩基度の尺度としては、実験的に測定される二種類の方法 (融体の起電力を測定する方法、プローブの光吸収を測定する方法) が挙げられる。また、計算によって塩基度を見積もる方法も提案されており、これらを概説する。

融体の起電力変化から求める塩基度 [18, 19]

Lewis によって提案されている酸・塩基の定義によれば、2 個の電子対を受け取るものと供与するものであり、酸化物ガラスでは、陰イオンである酸素 (O^{2-}) イオンの濃度である、酸素イオン活量が塩基度の尺度となる。酸素イオン活量は、次のような電池の起電力

測定によって求められる [20]。

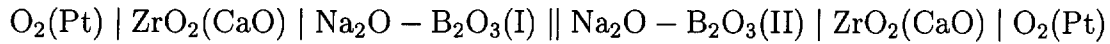


(R=Li, Na, K)

$$V = \frac{RT}{n'F} \ln \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{O}^{2-}}^0} \quad (1.1)$$

ここで、 $a_{\text{O}^{2-}}^0$ は、標準ガラスの酸素イオン活量である。(1.1) 式には、イオンの輸率 n' が含まれており、 R_2O の活量は求められるが、酸素活量を知るためには n' を知ることが不可欠となってくる。

また、酸素電極に安定化ジルコニアを用いた例もある [21]。



このときの起電力は

$$V = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{I})}{a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{II})} \quad (1.2)$$

であるから Na_2O 活量 $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ を求め、これを塩基度の指標として、 $a_{\text{O}^{2-}}$ と同等の値として利用出来ることも報告されている。

しかしながら、 Na_2O を含まないようなガラス系に対する適用が出来ない上、1000 ～ 2000°C での高温での測定を行うためには、その実験に合致した雰囲気下で使える発熱体、容器などが必要となり非常に困難を伴う。このため、限られたガラス系に対しての報告しかなく、実用ガラスについてはほとんど報告されていない。

プローブイオンを用いた電子状態の解析

ガラス中にドーパされたプローブイオンと酸素イオンとの間で電子の授受が行われ、酸素の電子供与性の程度とプローブイオンの光学物性または磁気物性の間に対応関係があるという前提に立つと、磁気共鳴、光吸収などの応答を見ることによって、プローブイオン自身の情報とそれに配位しているアニオン(酸素イオン)の情報を得ることが出来る [22]。このようなプローブイオンに配位している酸素の電子供与性の程度を、Lewis の酸・塩基の概念に従ってガラスの塩基度としてきた [23]。プローブイオンの物性を測定する場合には、冷却したガラスを対象にしているため、室温での測定が可能であり、上記の融体の起電力を測定する方法に比べると簡便であるのが特徴である。

代表的なものとしては、 Ti^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} といった p ブロックイオンをプローブイオンとしてそれらの光吸収のピーク波数の変化から求める光学的塩基度 (optical basicity)[24] や、 Cu^{2+} イオンをプローブイオンとして ESR から求める塩基度 [25] などがある。

ここでは、より多くのガラス系について検討された光学的塩基度 [24] を取り上げる。 Ti^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} などの p ブロックイオンは $d^{10}s^2$ 型の電子配置を持ち、 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ の殻間遷移に帰属される [26] 強い吸収を紫外域に持つ。図 1.3 に Pb^{2+} イオンの場合を例として、ガラスの塩基度と Pb^{2+} イオンの電子雲の変化を模式的に示した。ガラス中の酸素イオンの電子密度が大きくなり、塩基度が増加するに従って、過剰の電子は Pb^{2+} イオンの 5d 軌道の周りに流れ込む。その結果、さらに外側にある 6s 及び 6p 軌道の再配列が起こり、6s 軌道が膨張し (電子雲膨張効果 [27])、6s と 6p の間のエネルギー準位差が狭まり、6s $\rightarrow$ 6p の電子遷移による吸収ピークが低エネルギー側にシフトする。

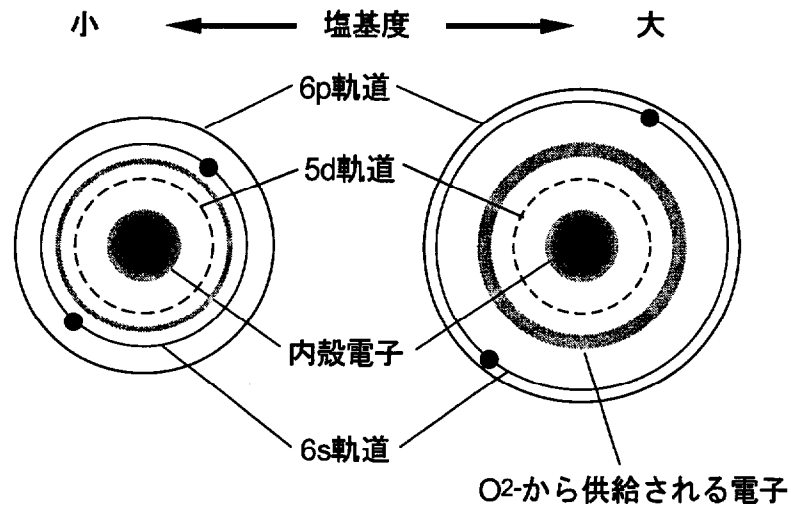


図 1.3: ガラスの塩基度と Pb^{2+} イオンの電子雲の変化

プローブイオンが M である場合、 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 間の電子遷移による吸収を表すピークを ν_{glass} (cm^{-1}) とし、電子が供与されない真空中のプローブイオンの吸収ピーク ν_{free} (cm^{-1}) と、電子の供与が最大となる完全にイオン化した O^{2-} 中でのプローブイオンの吸収ピーク $\nu_{\text{O}^{2-}}$ (cm^{-1}) を用いて、光学的塩基度 Λ_M は次式で定義される。

$$\Lambda_M = \frac{\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{glass}}}{\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{O}^{2-}}} \quad (1.3)$$

ν_{free} (cm^{-1}) は H_2O や Cl^- 、 Br^- などの配位子固有の電子供与性を表す h-関数 [27] とこれらがプローブイオンに配位した場合の吸収波数が直線関係を持つことを利用して、 $h \rightarrow 0$

に外挿した時の吸収波数として求められる。また、 $\nu_{O^{2-}}$ (cm^{-1}) はイオン性の強い CaO 中にプローブイオンが存在するときの吸収波数に代表される。プローブイオンが Pb^{2+} イオンの場合、 ν_{free} は 60700cm^{-1} [28]、 $\nu_{O^{2-}}$ は 29700cm^{-1} [29] となることが報告されている。

代表的な網目形成酸化物を含む二成分ガラスを中心にガラス組成の変化に伴う光学的塩基度の変化が測定されてきたものの、ガラス組成によっては網目修飾酸化物の添加量に対して急激な変化が生じる系もあることが調べられている [24]。また、この方法はプローブイオンの吸収が紫外域にあるため、遷移金属イオンなどの着色イオンを含むガラスや、吸収端が長波長側にあるガラスに関してはプローブイオンの吸収が測定出来ず、多成分で作られる種々の実用ガラスについて光学的塩基度を決定することが出来ない。

計算で求められる塩基度

より多くの系で塩基度を推定するために、Duffy らは、代表的な網目形成酸化物を含むアルカリホウ酸塩ガラス、アルカリケイ酸塩ガラス、リン酸カルシウムガラスなどについて光学的塩基度を測定し、得られた値がガラスを構成する各酸化物ごとに決定される塩基度の加成性で表されるという前提のもとに簡便に計算から塩基度を求める方法を提案している [30]。

上記の計算で求められる塩基度は理論的光学的塩基度と呼ばれ [24]、次式で計算される。

$$\Lambda_{\text{th}} = \sum \frac{z_i r_i}{2\gamma_i} \quad (1.4)$$

ここで z はガラスを構成するカチオンの酸化数、 γ は塩基度調整パラメータ、 r は酸化物イオンに対する相対濃度比である。 γ は Pauling の電気陰性度 χ との間で経験的に次式の関係が成り立つことが調べられている [31]。

$$\gamma = \frac{4\chi - 1}{3} \quad (1.5)$$

塩基度調整パラメータの逆数 $1/\gamma$ がガラスを構成する各酸化物の塩基度になり、それらの値は表 1.1 のようになる。

計算で求められる塩基度は、アルカリ量やアルカリ種を変化したときの遷移金属イオンの可視紫外吸収スペクトルの変化 [32] や、イオン伝導の活性化エネルギー [33] を解釈する場合など物性変化を定性的に理解するために利用されている。また、アルカリケイ酸塩ガラスの多原子価イオンの酸化還元平衡比に関しては、計算で求められる塩基度とアルカリ種によらず直線的な相関関係を示すことも報告されている [34, 35]。

表 1.1: 各酸化物の理論的塩基度 [31]

	γ	Λ
Li ₂ O	1.00	1.0
Na ₂ O	0.87	1.15
K ₂ O	0.73	1.4
MgO	1.28	0.78
CaO	1.00	1.00
SrO		1.1
BaO	0.87	1.15
Al ₂ O ₃	1.65	0.60
SiO ₂	2.09	0.48
B ₂ O ₃	2.36	0.42
P ₂ O ₅	2.50	0.40

このように計算で求められる塩基度の変化はいくつかの物性変化を説明する尺度として利用できるものの、ガラス系によっては、塩基度の実測値と計算値が一致しない組成域が存在すること [36, 37, 38] が報告されている。例えば、 $x\text{R}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%; R = Li, Na, K) 系ガラスの R_2O 量に対する光学的塩基度の変化を図 1.4 に示す [38]。 R_2O 量が増えるに従って、酸素の電子密度が大きくなり塩基度は実測値、計算値とも大きくなるが、破線で示されている計算値が連続的に増加しているのに対して、実測値は $x = 15 \sim 25$ (mol%) の所で急激に増加している。このようなステップ状の増加に関して、いくつかの報告がなされており [36, 39, 40]、これを理解するための概念として、酸素がどのような原子と結合しているかを考慮した微視的光学的塩基度が提案されている [24]。また、Easteal らは、構造因子を取り入れたモデルを検討することで実測値の変化を説明し、アルカリと非架橋酸素間のクーロン力が影響を与えることを示唆している [36]。実験的には遠赤外線分光法により光学的塩基度が増加した Na_2O 量 15 ~ 25mol% の組成域を境にプローブイオンが異なるサイトに入っている可能性が示唆された [39, 40]。

このガラス系と同様に、ソーダライムシリケート、ソーダアルミノシリケート、ソーダボロシリケートガラスなどの三成分ガラスにおいても実測値と計算値が異なっており、非架橋酸素の比率の変化との対応関係からプローブイオンのサイトが塩基度の実験値と計算値の間の相違に影響を及ぼしていることが示唆されている [37]。

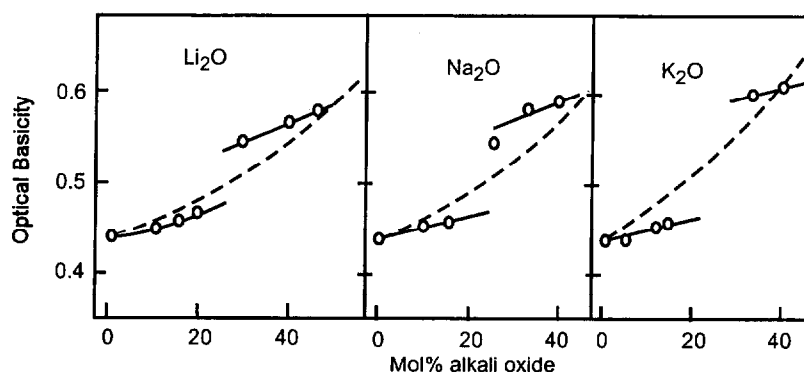


図 1.4: $xR_2O \cdot (100 - x)B_2O_3$ (mol%; $R = Li, Na, K$) ガラスのアルカリ酸化物の量に対する塩基度の変化

これまでに概説してきた塩基度の概念においては、上述した様な測定上の困難を伴う上、さらにガラス中に混在する種々の結合様式の酸素を別々に取り扱うわけではないために、ガラス中に存在する結合様式の異なる酸素についてそれぞれ電子供与性を明確に定義することは出来ないのが現状である。

1.2.3 X線光電子分光

XPSを用いて測定できる酸素の内殻軌道の結合エネルギーはその有効電荷と密接な関係があることが知られており [41]、塩基度の概念を用いずに直接酸素の電子供与性を表すことが出来るものと思われる。

一般に、紫外線またはX線を光源として、電子がイオン化される際のイオン化ポテンシャルを測定する方法は光電子分光法と呼ばれる。測定される結合エネルギー E_B は、各軌道にある電子のイオン化に必要なエネルギーを表しており、次式によって決定される [42, 43]。

$$E_B = h\nu - \Delta\phi - E_k \quad (1.6)$$

$h\nu$: 照射する紫外線またはX線のエネルギー

$\Delta\phi$: 試料及びアナライザーの仕事関数から求められる表面電位差

E_k : 真空中の電子のエネルギー準位から測った光電子の運動エネルギー

*binding energy。化学結合の結合エネルギーと紛らわしいため、束縛エネルギーとも呼ばれるが、ここではあまり大きな影響はないことから電子の結合エネルギーの意味で用いる。

光源に紫外線を用いた場合には、そのエネルギーは余り大きくないため、得られる情報は価電子帯に関する情報であり、気体分子を対象に使用される。この場合には、真空紫外光電子分光 (vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) と呼ばれる。

一方、X線を光源とした場合には、物質内の種々の内殻電子をイオン化するのに十分なエネルギーを持っており、物質の内殻電子の結合エネルギーが結合様式を反映することから種々の物質を対象として使用される。この場合、X線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) や ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) と呼ばれる。

上述したように酸素の有効電荷に注目する際には、内殻電子の情報が有用であり、本研究においては XPS を用いる。

内殻軌道の結合エネルギーと有効電荷の対応関係については、近似的に Charge Potential Model[41] が成り立つことが知られている。Charge Potential Model は Siegbahn らによって提案されたモデルであり、結合エネルギーに及ぼす周囲の化学環境の影響は、主として静電相互作用によるものと考えられることから、このモデルを用いると注目している原子 A の結合エネルギーのシフト (ケミカルシフト) ΔE_A が次式で表される。

$$\Delta E_A = kq_A + V_A + l \quad (1.7)$$

ここで、 q_A は原子 A の有効電荷、 k, l は原子の種類に固有な定数、 V_A は原子 A と周囲の原子との間の原子間ポテンシャルである。第一項は注目した原子 A の電荷によるポテンシャル、第二項は原子間相互作用によるポテンシャル、第三項は系統的な誤差を補償するために付け加えた項である。

酸化物ガラスの O1s 光電子スペクトル

酸化物ガラス中の酸素に注目すると、酸素の 1s 軌道 (O1s) の電子の放出確率は高く、O1s 光電子スペクトルが有用である。(1.7) 式より、酸素の電子密度が大きな場合には、第一項めがより負になるためケミカルシフトは小さくなり、結合エネルギーはより低エネルギーとなることが推定される。

Brückner らは、アルカリケイ酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトルを測定しており、そのスペクトルは図 1.5 に示したものである [3]。この図から分かるように、スペクトルは異なる 2 つのピークを有しており、それぞれ高エネルギー側のピークが架橋酸素に、低エネルギー側のピークが非架橋酸素に帰属されている。酸素の有効電荷は非架橋酸素の方がより負であることが電気陰性度から推定され、Charge Potential Model に基づくと結合エネルギーの帰属がよく一致していることが分かる。また、ガラス中のアルカリ量が増加す

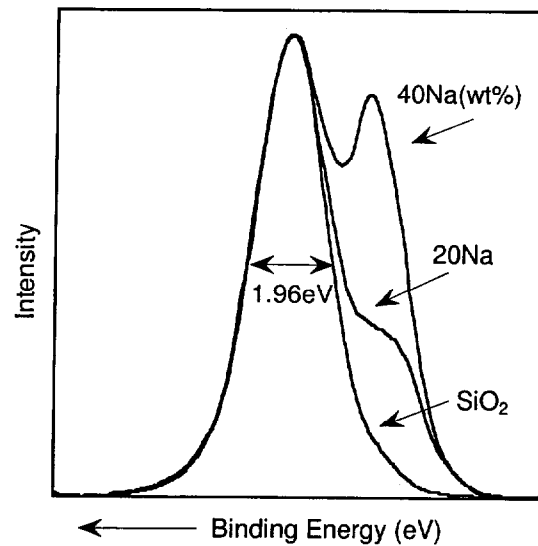


図 1.5: アルカリケイ酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトル [3]

ると、非架橋酸素に帰属されるピークが増大し、各ピークの面積比がガラス中のそれぞれの酸素の存在比率に一致することを明らかにした。

このようにアルカリケイ酸塩ガラスが異なる2つのピークを有しているのに対し、アルカリホウ酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトルはほとんどのガラス組成において1つのピークとして観測される [44, 45]。

また、アルカリリン酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトルは、2つのピークを有しており、高エネルギー側のピークを架橋酸素、低エネルギー側のピークは非架橋酸素または二重結合酸素、それらが共鳴状態となっている酸素に帰属できるものとされている [46, 47, 48]。

このように様々な研究者によって、O1s 光電子スペクトルが測定されているものの、その測定手法が異なるために、スペクトル形状や結合エネルギーは測定者によって異なる。

アルカリケイ酸塩ガラスを例にとると、酸化物ガラスの XPS 測定をはじめて行った Brückner らの報告では、サンプルを 10^{-9} Torr の高真空下で破断した清浄面の測定を対象としている。しかしながら、図 1.5 に示したように、スペクトルは架橋酸素のピークを基準に重ね合わせたものであり、結合エネルギーは決定出来ていない [3]。これは、XPS 測定の際には光電子が放出するが、ガラスが絶縁体であるために表面が帯電し、結果として結合エネルギーを正確に求めることが出来なかったためであると推定される。

一方、同時期に金子らは研磨したガラス表面に金蒸着を施すことによって測定時の帯電補正を行い結合エネルギーを決定している [49]。しかしながら、Brückner らの報告 [3] と

比較すると、スペクトルはブロードで形状も異なっている。

高真空下での破断面に対しての測定を行うことの効果は、三浦によって最近まとめられており、アルカリ金属及びアルカリ土類金属酸化物を含むガラスについては、大気にさらした表面に対する測定では炭酸塩 (時には水酸化物) の影響をうけ、スペクトル形状が破断面を測定した場合と大きく異なることが報告されている [50]。

最近 Matsumoto らによって提案された方法では、Flood Gun による帯電中和、 10^{-9} Torr の真空下で破断した表面に対する測定及び光源に用いる X 線の単色化が行われた結果、 $\pm 0.2\text{eV}$ の精度で光電子スペクトルを正確に測定できることが示された [51]。

この測定手法によって得られる O1s 結合エネルギーを評価すれば、ガラス中の酸素の有効電荷の違いを理解することが出来、酸素の結合様式の変化と対応づけることができるものと思われる。

この測定手法によって測定されたガラス系の O1s 光電子スペクトルについての既往の研究を以下に概説する。

Matsumoto らは、アルカリケイ酸塩ガラス [51]、アルカリホウ酸塩ガラス [45] について、また、Himei らはアルカリテルル酸塩ガラス [52] について O1s 光電子スペクトルを測定し、結合エネルギーの組成依存性を検討している。

アルカリケイ酸塩ガラスに関しては、アルカリがナトリウムの場合についての組成依存性を検討しており、アルカリ量の増加に伴い O1s 結合エネルギーは低エネルギー側へシフトし、そのシフト量は非架橋酸素に比べて架橋酸素のシフトが大きいことが明らかになっている。また、同量のアルカリを含む場合に、アルカリのイオン半径の増大に伴って、非架橋酸素が大きくケミカルシフトすることを報告している。さらに理論的光学的塩基度 [24] と光電子スペクトルの面積重心に相当する結合エネルギーとの間に直線関係を見いだしている [51]。

アルカリホウ酸塩ガラスに関してはアルカリ種によって含有量には多少の違いはあるが、アルカリ量が 35mol% より少ない場合に、O1s 光電子スペクトルは 1 つのピークとして観測され、この組成範囲ではアルカリ量の増加に伴い、ピークは低エネルギー側にシフトすることが確認されている [45]。Matsumoto らはガラス中の構造ユニットに対して定義されている微視的光学的塩基度 [24] から各ガラス組成での塩基度を算出し、アルカリ量の増加に伴って、O1s 結合エネルギーが低エネルギー側へシフトするのと同様にこれらの塩基度は増加することを示している [45]。また、その塩基度と O1s 光電子スペクトルの面積重心を表す結合エネルギーとの間には、アルカリケイ酸塩ガラスで見られた直線関係とほぼ等しい直線関係が得られている [51]。しかしながら、ガラス中に存在する各種結合様式

の酸素と結合エネルギーの対応関係に関しては十分な議論が行われていない。

Himei らはアルカリテルライトガラスの塩基度と O1s 結合エネルギーの対応関係を検討し、理論的光学的塩基度の増加に伴って直線的に低エネルギー側にケミカルシフトする様子が観測されているものの、上記のアルカリケイ酸塩ガラスやアルカリホウ酸塩ガラスとは異なる直線となることを示している [51]。これらのガラス中には架橋酸素と非架橋酸素が存在すると考えられるにも関わらず、測定されたピークは1つであり、酸素の電子密度が価電子帯において平均化されたと解釈している [52]。

Miura らは上記のガラス系以外にも、リン酸塩ガラスやゲルマン酸塩ガラス、ビスマス酸塩ガラスを取り上げて、厳密に測定された O1s 光電子スペクトルの面積重心に相当する結合エネルギーと理論的光学的塩基度 [24] との対応関係を検討している [53]。全てのガラス系において、網目形成酸化物が同じ場合には塩基度が高くなるほど、O1s 結合エネルギーは直線的に低エネルギーとなり、アルカリテルル酸塩ガラスも含めた重金属酸化物を網目形成酸化物とするような系やリン酸塩ガラスを除いたガラス系に関しては系によらない直線で関係づけできることが示されている。さらに、ガラスを構成する各酸化物に関してケミカルパラメータを提案しており、加成性によって O1s 結合エネルギーを算出できること及び新しい塩基度としての O1s 結合エネルギーの利用を提案している。

このように結合エネルギーは代表的な網目形成酸化物を含む系について測定された結果が報告されはじめ、酸素の電子供与性を反映したパラメータであることが示されたものの、ガラス中の酸素の結合様式と結合エネルギーの対応関係を明らかにした報告は非常に少ないのが現状である。

1.3 本研究の目的

以上のように、XPS で測定される O1s 光電子スペクトルを詳細に解析することによって結合様式や有効電荷などのガラス中の酸素の状態を理解できるものと思われるにも関わらず、十分な解析は進んでいない。

本研究では、酸化物ガラスの種々の物性に影響を及ぼす酸素の結合様式とその電子供与性をより定量的に理解するために、代表的な網目形成酸化物を含む二成分酸化物ガラスの O1s 電子の状態と酸素の結合様式との関係及びその組成依存性を X 線光電子分光法を用いて解析することを目的とする。

1.4 本研究の概要

図 1.6 に本研究の概要を示し、以下で具体的に説明する。

第1章「緒論」では、種々の酸化物ガラス中の酸素の結合様式及びその電子供与性についての既往の研究を概説した。酸素の有効電荷に注目して、XPSの有用性とXPSを用いた酸化物ガラス中の酸素の状態の解析についての既往の研究を示し、その到達点を明らかにすることで本研究の目的と意義を示した。

第2章「アルカリケイ酸塩ガラス中のO1s電子の状態」では、アルカリケイ酸塩ガラスについてXPSを用いて、O1s光電子スペクトルをはじめとして、ケイ素(Si2p)及びアルカリ(Li1s,Na1s,K2p)についての測定を行い、O1s結合エネルギーの組成依存性に関して、アルカリ種の違いによってどのような影響をうけるかをCharge Potential Modelに基づいて検討する。

第3章「ナトリウムホウ酸塩ガラス中のO1s電子の状態」では、ナトリウムホウ酸塩ガラスについてXPSを用いて、O1s,B1s,Na1sの光電子スペクトルの測定を行う。アルカリホウ酸塩ガラスでは、O1s光電子スペクトルは1つのピークとして観測されることが知られているが、ガラス中に存在する酸素には3種類の架橋酸素が存在すると考えられる。これらの酸素の各結合様式とO1s電子の状態の対応関係を明らかにする。

第4章「アルカリリン酸塩ガラスのO1s電子の状態」では、アルカリリン酸塩ガラスのO1s,P2p及びアルカリの光電子スペクトルをXPSによって測定し、アルカリリン酸塩ガラスと同様に非架橋酸素と架橋酸素を有しているアルカリケイ酸塩ガラスに関する第2章の検討結果と比較することによって、O1s結合エネルギーの組成依存性に関してアルカリ種の違いが与える影響を検討する。

第5章「リン酸塩ガラス中のO1s電子に関する分子軌道計算」では、第4章において推定されたアルカリリン酸塩ガラス中の二重結合酸素と非架橋酸素が共鳴状態となっていることに関して、そのガラスのO1s光電子スペクトルどの様に解釈すべきかを分子軌道計算を用いて検討する。分子軌道計算には密度汎関数法を用い、種々の実在分子に関する計算結果を実測値と比較することによって計算精度の検証及びO1s電子の評価方法の検討を行う。さらにアルカリリン酸塩ガラスのモデルとして、リチウムメタリン酸塩クラスターを作製し、不規則構造を取り入れた計算によって、酸素の結合様式とその結合エネルギーの対応関係を明らかにする。

第6章「総括」では本研究を総括し、今後の検討課題を示す。

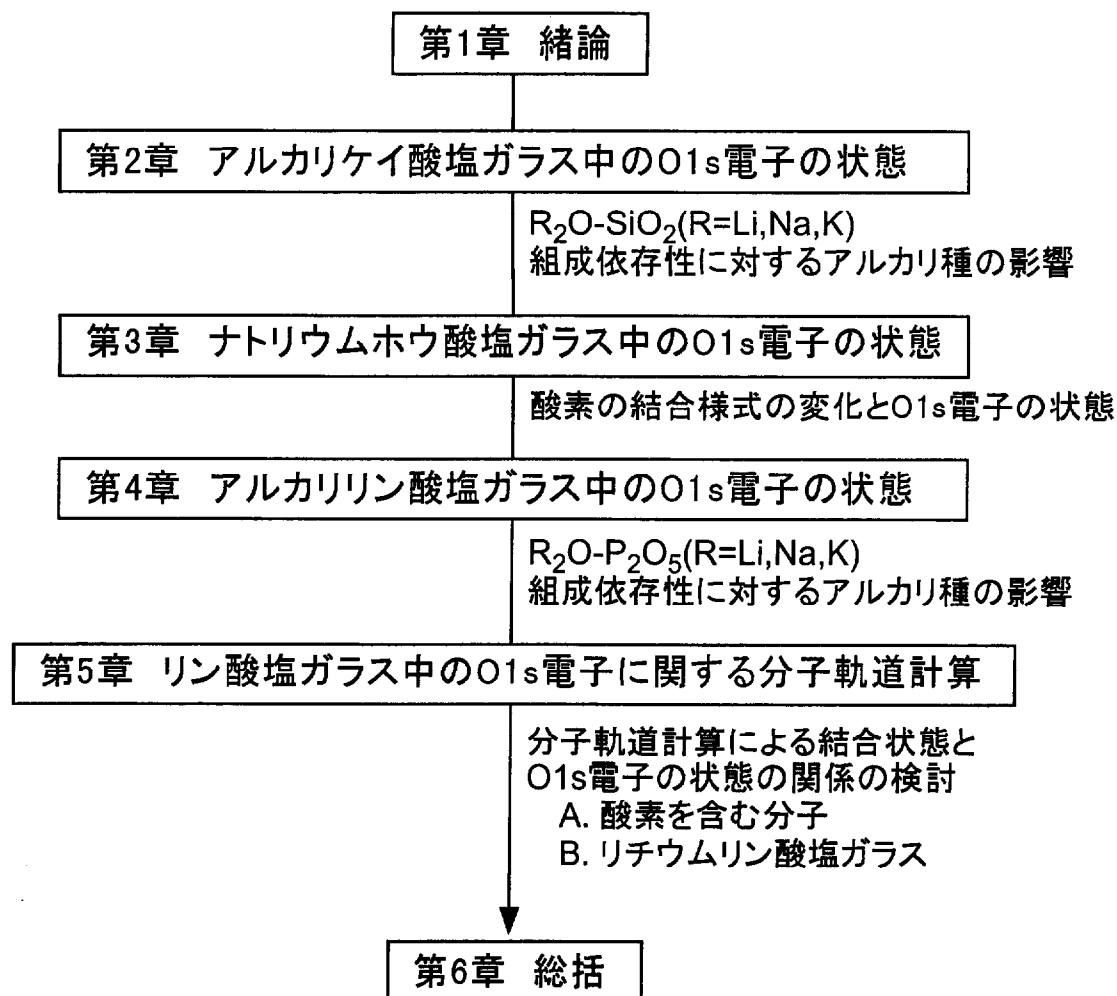


図 1.6: 本論文の概要

参考文献

- [1] 山根正之, 「はじめてガラスを作る人のために」, 内田老鶴圃 (1989).
- [2] B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* **21** (1938) 259-65.
- [3] R. Brückner, H.-U. Chun and H. Goretzki, *Glastechn. Ber.* **51** (1978) 1-7.
- [4] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **127** (1991) 53-64.
- [5] P.J. Bray and J.G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses* **4** (1963) 37-46.
- [6] G.E. Jellison, Jr. and P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **29** (1978) 187-206.
- [7] P.J. Bray, "NMR Studies of Borates", pp. 321-51 in *Borate Glasses: Structure, Properties, and Applications* (*Materials Science Research*, Vol. 17). Edited by L.D. Pye, V.D. Fehette, N.J. Kreidl. Plenum, New York, (1978).
- [8] W.L. Konijnendijk and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* **18** (1975) 307-31.
- [9] J.R. Van Wazer, *Phosphorous and its Compounds*, Interscience, New York, (1958).
- [10] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **5** (1995) 9-21.
- [11] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids* **116** (1990) 39-45.
- [12] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 221-28.
- [13] R.K. Sato, R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **143** (1992) 257-64.
- [14] C. Nelson, D.R. Tallant, *Phys. Chem. Glasses*, **26** (1985) 119-22.
- [15] M. Tatsumisago, Y. Kowada, T. Minami, *Phys. Chem. Glasses* **29** (1988) 63-66.

- [16] J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids* **223** (1998) 21-31.
- [17] J.J. Hudgens and S.W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 1691-96.
- [18] 横川敏雄, 「高温融体の化学」, アグネ技術センター (1998).
- [19] 山根正之編, 「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店 (1999).
- [20] R. Didtschenko, E.G. Rochow, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1991) 3291-94.
- [21] S. Sato, T. Yokokawa, H. Kita, K. Niwa, *J. ElectroChem. Soc.* **119** (1972) 1524-26.
- [22] P.C. Taylor, J.F. Baugher and H.M. Kritz, *Chem. Rev.* **75** (1975) 203.
- [23] W.B. Jensen, *Chem. Rev.* **78** (1978) 1.
- [24] J.A. Duffy, *J. Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 373-410.
- [25] H. Imagawa, *Phys. Stat. Sol.* **30** (1968) 469.
- [26] J.A. Duffy and M.D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses* **15** (1974) 34.
- [27] Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, New York (1962).
- [28] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 443-44.
- [29] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (1971) 6448.
- [30] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37** (1975) 1203-06.
- [31] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* **144** (1992) 76-80.
- [32] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses* **16** (1975) 119-23.
- [33] C.C. Hunter, M.D. Ingram, *Solid State Ionics* **14** (1984) 31-40.
- [34] F.G.K. Baucke, J.A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses* **32** (1991) 211-18.
- [35] J.A. Duffy, F.G.K. Baucke, *Phys. Chem Glasses* **38** (1997) 25-6.
- [36] A.J. Easteal and D.J. Udy, *Phys. Chem. Glasses* **14** (1973) 107-111.

- [37] R.M. Klein and P.I.K. Onorato, *Phys. Chem. Glasses* **21** (1980) 199-203.
- [38] J.A. Duffy and B. Harris, *Ironmaking Steelmaking* **22** (1995) 132-36.
- [39] E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, *Solid State Ionics* **105** (1998) 75-85.
- [40] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides and G.D. Chryssikos, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5807-13.
- [41] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne and Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules", North-Holland, Amsterdam, (1969).
- [42] 日本化学会編, 「電子分光」, 学会出版センター (1977).
- [43] 安盛岩雄, 染野檀編, 「表面分析」, 講談社サイエンティフィク (1976).
- [44] Y. Kaneko, H. Nakamura, M. Yamane and Y. Suginoara, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)* **90** (1982) 557-62.
- [45] S. Matsumoto, Y. Miura, C. Murakami, T. Nanba, *Proc. 2nd Int. Conf. on Borate Glasses, Crystals & Melts*, Abingdon, U.K. (1996) 173-80.
- [46] R. Brückner, H. -U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids* **42** 49-60 (1980).
- [47] R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids* **34** (1979) 127-36.
- [48] Y. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)* **88** (1980) 497-99.
- [49] Y. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)* **88** (1978) 330-33.
- [50] 三浦嘉也, 難波徳郎, 松本修治, 姫井裕助, *X線の進歩* **29** (1998) 165-89.
- [51] 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, *J. Ceram. Soc. Japan* **106** (1998) 415-21.
- [52] Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba, A. Osaka, *J. Non-Cryst. Solids* **211** (1997) 64-71.
- [53] Y. Miura, T. Nanba, *Int. Cong. Glasses XVIII*

第2章 アルカリケイ酸塩ガラス中のO1s 電子の状態

2.1 序

アルカリケイ酸塩ガラスのO1s光電子スペクトルについては第1章において示したように、2つのピークに分かれ、高エネルギー側のピークは架橋酸素に、低エネルギー側のピークは非架橋酸素に帰属され、各ピーク面積の比率がガラス中の酸素の存在比に等しいことが知られている[1]。また、アルカリ量が同じ場合に、それぞれのピークのエネルギー差がアルカリイオンの半径が大きくなるにつれて増大することも報告されている[1]。

結合エネルギーの変化に関しては、金子らが1978年にアルカリ量の添加に伴って、低エネルギー側にケミカルシフトする様子を観測している[2]が、ピークの半値幅は広く、架橋酸素と非架橋酸素に帰属されるピークの精度も十分ではない。

Sprengerら[3]や松本ら[4]はナトリウムケイ酸塩ガラスについてO1s光電子スペクトルをはじめ、O2s、Si2p光電子スペクトルなどをガラス表面の清浄さや、ガラス表面の帯電などに注意を払って測定しており、ガラス中のナトリウム量の増加に伴い、低エネルギー側にケミカルシフトすることを明らかにしている。

SprengerらはO1s結合エネルギーのケミカルシフトに関して、ガラス中のケイ素を中心とする SiO_4 ユニット中の架橋酸素の個数を n によって表す Q^n を用いた場合に架橋酸素は $Q^i\text{-O-Q}^j$ ($i, j = 1 - 4, |i - j| < 2$)、非架橋酸素は Na-O-Q^i ($i = 0 - 3$)で表されるが、各 Q^n に対する結合エネルギーは固有の値を持っており、それらの重ね合わせとして光電子スペクトルが測定されることが示している。 n の値が小さいケイ素に結合している酸素ほど、その結合エネルギーは低エネルギーとなるものとして帰属されており、ガラス中にアルカリ量が増加するにつれて非架橋酸素が増え、 n の値が小さいケイ素に結合している酸素が増加した結果として、O1s結合エネルギーのケミカルシフトを理解することが出来る[3]。

松本らは、ナトリウム量の増加に伴って、O1s結合エネルギーは低エネルギー側にケミカルシフトし、その量は架橋酸素の方が大きく、架橋酸素と非架橋酸素に帰属される結合エネルギーの差は小さくなっていくことを報告しており、架橋酸素のケミカルシフトが

Si3d 軌道を通した電子の逆供与に起因したものであるものとして説明している。さらに、アルカリが同量の場合にアルカリ種のイオン半径の増大に伴って、結合エネルギーは低エネルギー側にシフトするが、非架橋酸素に帰属されるピークのシフトが大きく、各ピークのエネルギー差は大きくなることを明らかにしており、それはアルカリ種の影響によって酸素の有効電荷が異なるためであることを推定している [4]。

このようにアルカリケイ酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトルに関しては、他のガラス系に比べると多くの報告例が存在している。しかしながら、特にアルカリ種がナトリウムの場合に絞って検討されている例が多く、アルカリ種の違いが光電子スペクトルの組成依存性に与える影響については十分な検討はなされていない。

そこで本章では、 $R_2O \cdot SiO_2$ ($R = Li, Na, K$) 系ガラスに対して XPS 測定を行い、O1s 電子がアルカリ種の違いによってどのような影響を受けるかを検討する。

2.2 実験

2.2.1 ガラスの作製

SiO_2 、 R_2CO_3 ($R = Li, Na, K$) を用いて、 $xR_2O \cdot (100 - x)SiO_2$ (mol%; $0 \leq x \leq 50$) ガラスを作製した。ガラス作製のフローチャートを図 2.1 に示す。ガラス 70g になるように秤量したバッチを混合した後、白金るつぼを用いて $1400 \sim 1600^\circ C$ の各組成にあった温度で 2 時間熔融しガラスを得た。ガラス組成の均質度を上げるために得られたガラスを約 2mm 角に粉碎後、同じ温度で 2 時間熔融した。ガラスはカーボン板に流し出した後、適当な温度で徐冷を行った。ただし、アルカリ種がナトリウムの場合において分相領域に属していることが知られている、 $x=15, 18$ (mol%) のガラスは、流し出したガラスをスチール板でプレスすることによって急冷し、 $x=5, 10$ (mol%) のガラスは、融液状態での粘性がより高いため白金封筒を用いた熔融後、白金封筒ごとプレス急冷し、ガラスを得た。

また、アルカリを含んでいないものについてはガラスと結晶の光電子スペクトルの違いを見るために市販の SiO_2 ガラス及び quartz を準備した。

2.2.2 測定

ICP 測定

作製したガラスの組成を確認するために、SHI SRS 1500VR を用いて、Inductively Coupled Plasma(ICP) 発光分析測定を行った。測定には、作製したガラスを粉碎し、HF10ml

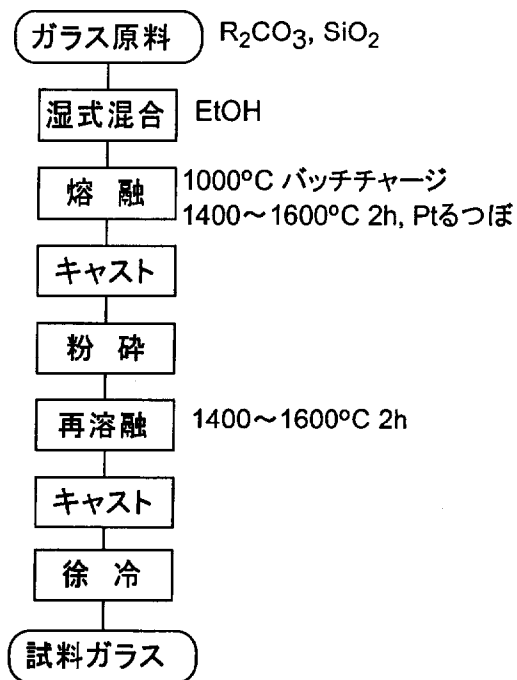


図 2.1: アルカリケイ酸塩ガラス作製のフローチャート

及び H_2SO_4 5ml と一緒に分解容器に入れ、溶液にしたものに対して各網目形成カチオンとアルカリの比率から、ガラス組成を決定した。

XPS 測定

得られたガラスの光電子スペクトルを PHI Model 5500MT により XPS 測定した。約 $2.5 \times 2.5 \times 16$ (mm) の棒状に加工したサンプルを 10^{-10} Torr の真空下で破断することによって得られた清浄面に対して測定を行った。光源には管電圧 14eV、出力 300W で発生させた $AlK\alpha$ 線 (1486.6eV) をモノクロメーターによって単色化したものを使用し、Pass Energy を 5.85eV、取り込み間隔を 0.025eV として、0.4mm 径の領域から放出された光電子を検出した。測定面から放出される光電子が脱出出来る深さは数 nm オーダーであり ($O1s$ 結合エネルギーが検出される 530eV 付近の結合エネルギーを有する電子の場合は約 1.5nm と見積もられる)、分光器が垂直な場合に最も深くなることから [5]、ガラス内部の酸素の状態についての知見を得るため分光器が測定面に対して垂直に近くなるように、サンプルの表面の角度を調製した。また、光電子の放出による表面の帯電の影響をなくすため測定中に Flood Gun を使用し、さらに測定後の炭素 1s 軌道の結合エネルギーが 284.6eV となるようにエネルギー値の補正を行った。

2.3 結果

ガラスと結晶の光電子スペクトルの違いを見るために SiO_2 ガラスと quartz の O1s 光電子スペクトルを図 2.2 に示す。この図より、ガラスの光電子スペクトルと結晶の光電子

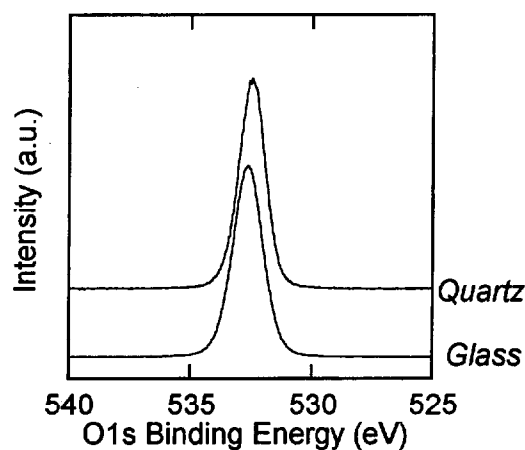


図 2.2: SiO_2 ガラス及び quartz の O1s 光電子スペクトル

スペクトルはそのスペクトル形状及び結合エネルギーにおいて一致していることが分かる。実際の各スペクトルの結合エネルギー及び半値幅は、ガラス、結晶の順にそれぞれ 532.7eV 及び 1.46eV、532.7eV 及び 1.34eV であった。

作製したアルカリケイ酸塩ガラスの組成を表 2.1 にガラス中の R_2O 量によって示した。ガラスの組成は、 R_2O 量が $x\text{mol}\%$ の場合には、 $x\text{R}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) と表すことが出来、以下では分析組成を用いて評価を行う。

表 2.1: 作製したアルカリケイ酸塩ガラスの目標組成と分析組成
(R_2O 量 (mol%) により表示)

	目標組成	分析組成
R=K	25	22.7±0.5
	35	29.5
R=Na	5	5.7
	10	11.2
	15	16.6
	18	19.6
	25	22.5
	28	26.2
	35	34.1
	40	39.1
R=Li	50	46.2
	28	27.5
	30	29.8
	33	33.2
	35	35.0
	40	40.5

ガラスについて測定した O1s 光電子スペクトルを図 2.3～図 2.5 に示した。

これらの図よりアルカリを含む全ての O1s 光電子スペクトルには 2 つのピークが観測されることが分かり、既往の研究に従うと、各ピークは高エネルギー側が架橋酸素 (BO) に低エネルギー側が非架橋酸素 (NBO) に帰属される。アルカリ量の増加に伴って非架橋酸素に帰属されている低エネルギー側のピークが相対的に大きくなることが分かる。

このスペクトルを 2 つの Gauss 型ピークに分離したところ、ピークの半値幅はアルカリ種による依存性はなく、BO、NBO に対してそれぞれ、 $1.55 \pm 0.15\text{eV}$ 、 $1.36 \pm 0.13\text{eV}$ となった。

また分離した各ピークの面積から低エネルギー側ピークの全面積に対する比率を算出した。これまでの報告に従うとその面積比は各酸素の存在比率に一致していることから、 $xR_2O \cdot (100 - x)SiO_2$ (mol%) ガラス中に存在しているとされる NBO の割合 $200x/(200 - x)(\%)$ に対して、スペクトルから求められたピーク面積比を図 2.6 に示した。図中の直線

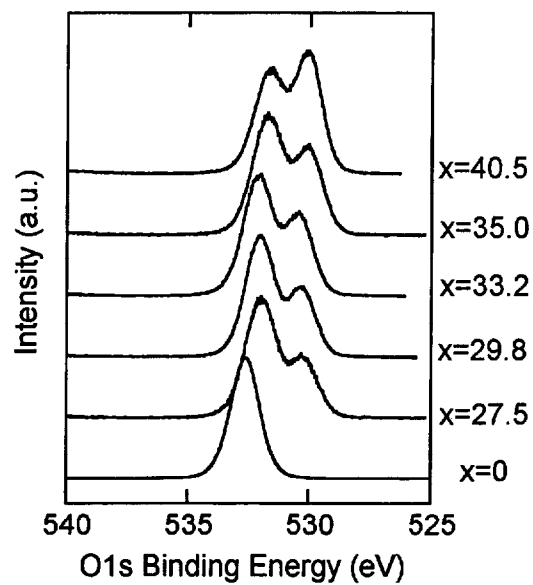


図 2.3: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

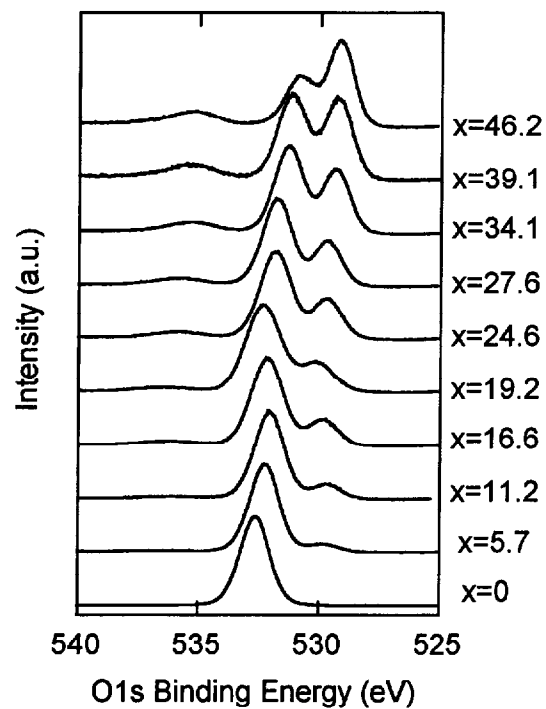


図 2.4: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

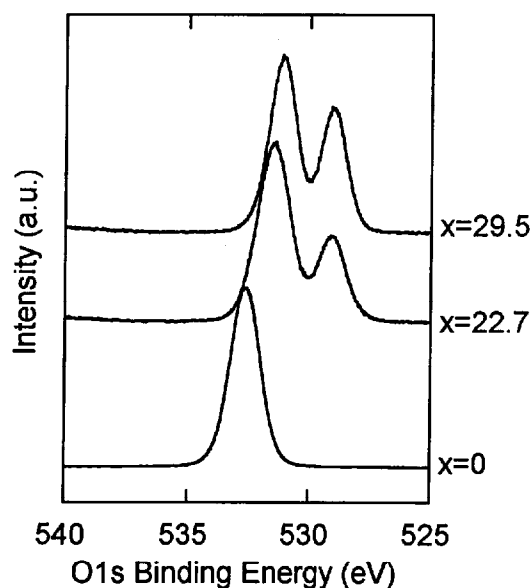


図 2.5: $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

は 1 対 1 を表しており、スペクトルから求められる NBO の存在比率が、組成から求められる値とおおよそ一致していると言える。

ピーク分離を行った各ピークの結合エネルギーの変化をアルカリ量に対して図 2.7 にプロットした。低エネルギー側の NBO のピークはアルカリ種によってその結合エネルギーは大きく異なっており、Li, Na, K の順に低エネルギーとなった。また、アルカリ量の添加に伴ってそのピークは非常に微量であるが低エネルギー側にシフトしており、図に回帰した直線の傾きは、アルカリ種が Li, Na, K の順に -0.011、-0.018、-0.010 となった。BO のピークも Li, Na, K の順に低エネルギーとなっており、直線の傾きはそれぞれ -0.021、-0.037、-0.051 であり、組成変化に対するケミカルシフトの大きさは Li と K で比較すると 2.5 倍程度 K の方が大きくなっていることが分かる。また、NBO のケミカルシフトはアルカリ種によらず BO のそれに比べて大きくなった。

Si2p 光電子スペクトルは図 2.8 ～図 2.10 に示した。

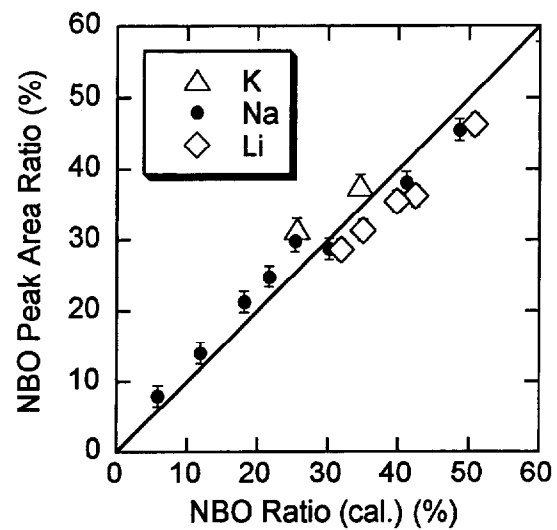


図 2.6: ガラス組成から求められる NBO の割合と
O1s 光電子スペクトルから求められる NBO の割合

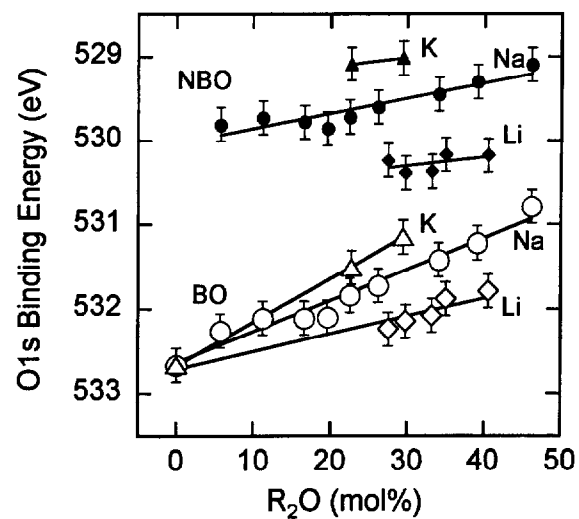


図 2.7: O1s 結合エネルギーのケミカルシフト

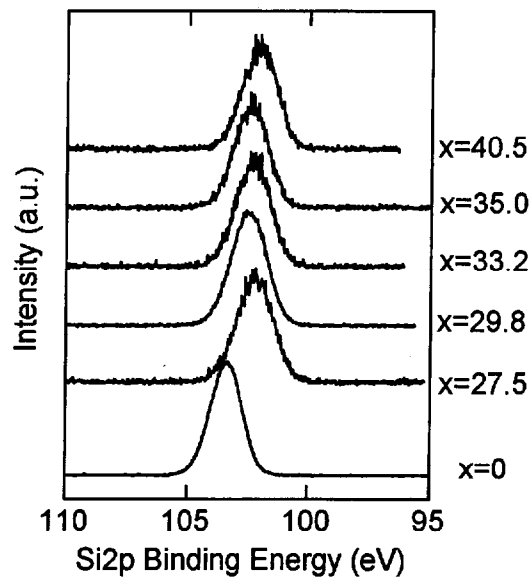


図 2.8: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの Si2p 光電子スペクトル

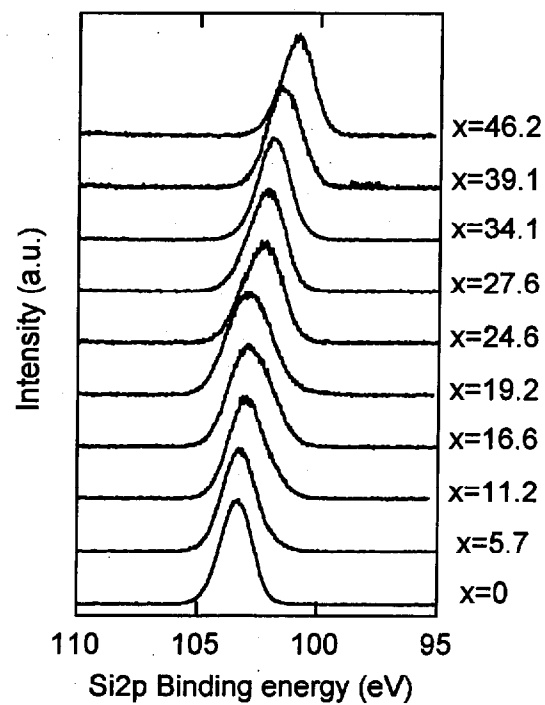


図 2.9: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの Si2p 光電子スペクトル

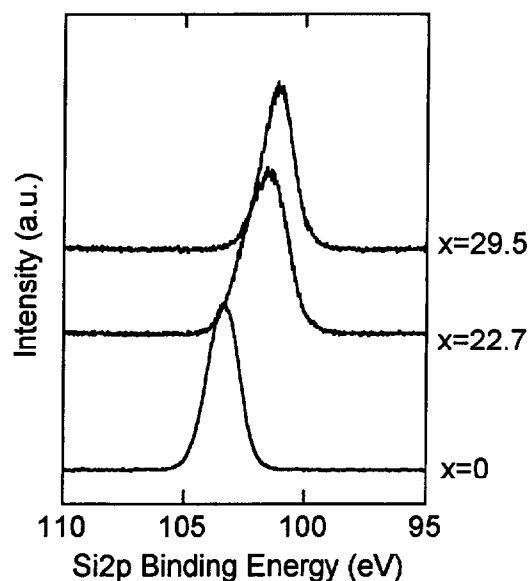


図 2.10: $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの Si2p 光電子スペクトル

これらの Si2p 光電子スペクトルを Gauss 型の関数によってフィッティングし、Si2p の結合エネルギーを決定した。図 2.11 にアルカリ量の増加に伴う Si2p 結合エネルギーの変化を示した。図 2.11 より、アルカリ量の増加に伴い Si2p 結合エネルギーは全てのアルカリ種において直線的に低エネルギー側にシフトしていることが分かる。回帰した直線の傾きは、Li、Na、K の順にそれぞれ -0.034、-0.051、-0.081 となっており、アルカリが Li、Na、K の順にケミカルシフトが大きくなることが分かる。

アルカリの光電子スペクトルに関しては図 2.12 ～図 2.14 に示したが、どのアルカリ種においてもアルカリ量の変化に伴うケミカルシフトは観測されていない。

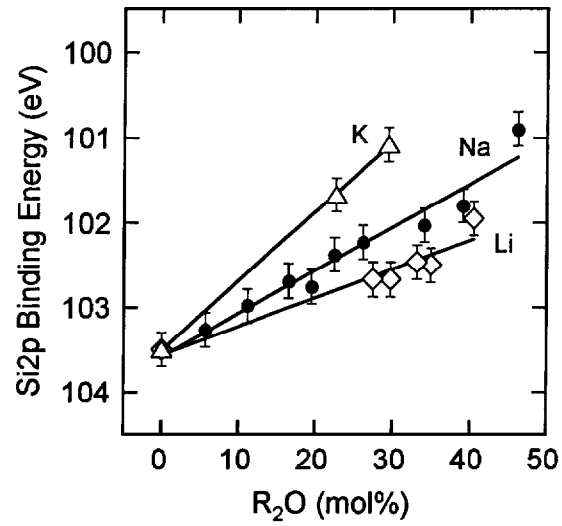


図 2.11: Si2p 結合エネルギーのケミカルシフト

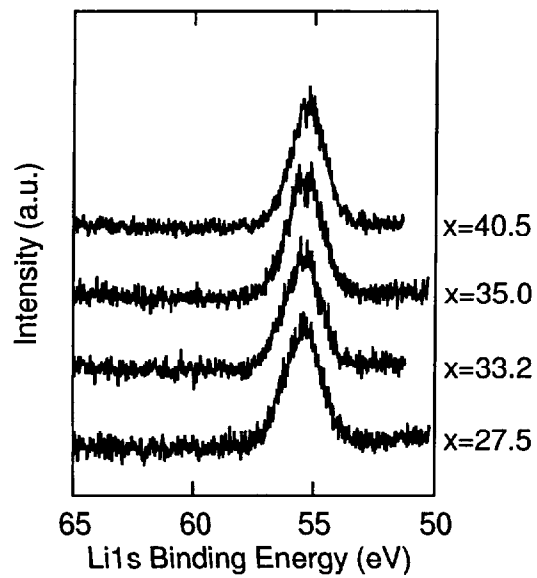


図 2.12: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの Li1s 光電子スペクトル

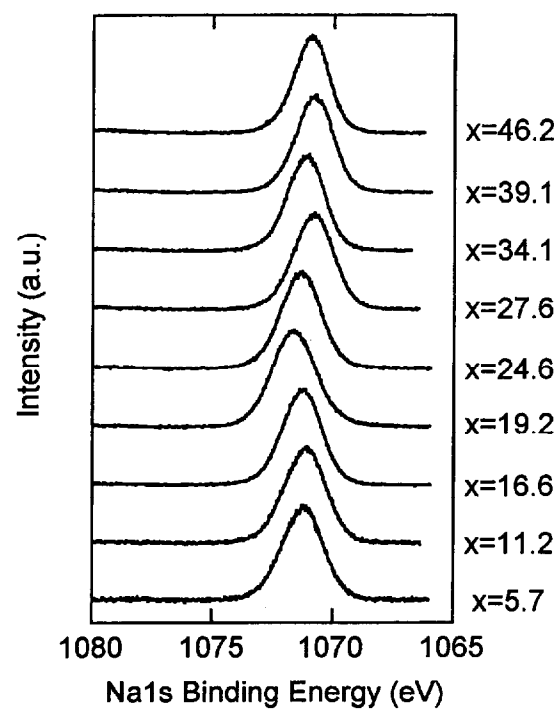


図 2.13: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの Na1s 光電子スペクトル

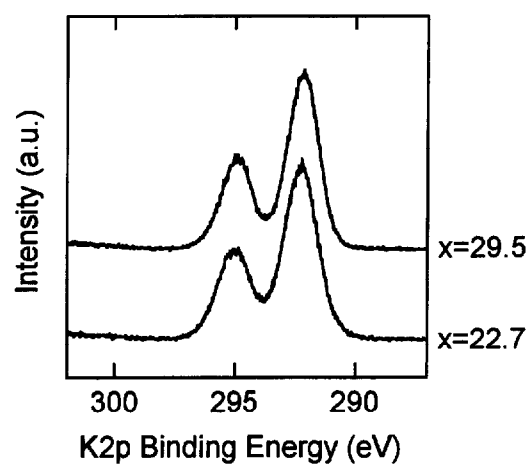


図 2.14: $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ (mol%) 系ガラスの K2p 光電子スペクトル

2.4 考察

2.4.1 ガラスと結晶の光電子スペクトル

図 2.2 に示したように、 SiO_2 の組成式で表されるガラスと結晶型の 1 つである quartz に関してその O1s 光電子スペクトルは結合エネルギーは等しく、またその半値幅はガラスの方が若干広くなった。

これらの構造に関しては、X 線回折によって明らかにされており、ガラス [6] 及び quartz [7] に関してそれぞれ Si-O 結合距離は 1.616 Å、1.609 Å、Si-O-Si 結合角は 147.0°、143.7°、O-O 距離は 2.637 Å、2.63 Å となることが報告されている。

結合エネルギーの測定において、Charge Potential Model が成り立つとすると、注目している酸素及び隣接ケイ素の電荷は、上記の局所構造の類似を踏まえるとほぼ一致していると考えることが出来、原子間ポテンシャルに影響を及ぼす酸素の最近接及び第二近接の原子との間の結合距離がガラスと結晶で一致していることから、ガラスと結晶の O1s 結合エネルギーが等しくなったことが説明できる。

Si-O-Si 結合角は、ガラスと結晶の両方において分布が存在することが明らかになっており [8]、その分布は SiO_2 ガラスが 120 ~ 180° であり、クリストバライト結晶では 125 ~ 160° 程度である。本測定では結晶としては quartz を用いたが、同様に結合角には分布が存在するものと推定される。Si-O-Si 結合角が 130 ~ 179° と変化するにつれて Si-O-Si の酸素の電荷が 0.2 程度減少することがジシロキサン ($\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$) の分子軌道計算によって明らかになっており [9]、 SiO_2 においても Si-O-Si の結合角の変化によって酸素の電荷は変化するものと考えられる。この結果として、O1s 結合エネルギーも変化するものと考えられ、各結合エネルギーを持つピークの重ね合わせとして光電子スペクトルが測定されていることから、より Si-O-Si 角が大きな分布を持つ SiO_2 ガラスの方が quartz よりも結合エネルギーの分布は広く、スペクトルの半値幅は広くなったものと理解することができる。

2.4.2 O1s 光電子スペクトルの評価

O1s 光電子スペクトルに関して、図 2.6 から各スペクトルを 2 つに分離した場合の NBO に帰属されるピーク面積の全面積に対する比率が組成から求められる NBO の割合によく一致していることが分かるが、この結果は本測定精度がピークを分離するのに十分なものであることを表しているといえる。

O1s 光電子スペクトルの NBO に帰属されるピークは BO に帰属されるピークに比べ

て低エネルギー側に常に測定されることは、古くから知られているが、Charge Potential Model を利用すると以下のように説明される。Charge Potential Model では O1s 結合エネルギー E_{O1s} は次式で表すことが出来る。

$$E_{O1s} = \frac{q_O}{r_O} + V_O + E \quad (2.1)$$

ここで、第一項目は酸素の電荷密度、第二項目は酸素のその周囲の原子によって作られる原子間ポテンシャル、第三項目は結合エネルギーの基準値である。

NBO は BO とは異なり、アルカリと結合しているが、アルカリとケイ素の電気陰性度はそれぞれ 0.8 ～ 1.0 と 1.8 となっており、酸素との電気陰性度差はアルカリとの間で非常に大きくなっている。電気陰性度の差が大きいほどその結合性はイオン性となることから、BO に比べて NBO はイオン性の強い結合を有していることとなる。従って電子は酸素上に局在化しており、NBO は BO より電子を多く持っているため (2.1) 式に従うと q_O がより減少し、NBO は BO に比べて低エネルギーとなることを説明することが出来る。

各ピークの半値幅に関しては、松本らの報告においては BO が $1.68 \pm 0.06 \text{ eV}$ 、NBO が $1.44 \pm 0.08 \text{ eV}$ となっており [4]、本結果とよく一致していることが分かる。このように半値幅は BO の方が NBO に比べて小さくなる傾向が見られる。BO では Si-O-Si 結合は NBO に比べて共有結合性が強く、SiO₂ ガラスの半値幅と同様に Si-O-Si 結合角の分布を反映して O1s 結合エネルギーに分布が存在するものと思われる。一方、NBO では BO に比べて電子は酸素上に局在化しているために、最近接原子との結合角の違いによって O1s 結合エネルギーはあまり大きな影響は受けないものと推定される。このような結合性の違いが O1s 光電子スペクトルの半値幅の違いとして観測されたものと理解することが出来る。

O1s 光電子スペクトルから見積もられた結合エネルギーは R₂O 量の増加に対して、直線的なケミカルシフトを示しており、図 2.7 に示したように直線によって回帰することが出来た。しかしながら、より多くのガラス組成に関して測定を行っているナトリウムケイ酸塩ガラスの Na₂O 量が 5 ～ 20mol% 付近の組成域に注目すると、図 2.7 において直線に対して BO、NBO とともに若干低エネルギーとなっており、盛り上がっているように見える。XPS の測定精度を考慮すると、十分に直線で回帰できると言えるが、この組成域においてナトリウムケイ酸塩ガラスでは分相が起こることが知られており [10]、何らかの関係を持っているものと推定できる。

分相領域には液相線以上の温度域での不混和領域と、液相線以下の温度域で準安定な不混和領域があり、アルカリケイ酸塩ガラスは後者の不混和領域のみを持つ [11]。この場合においては、融液では単一相であり、急冷によって得られるガラスも単一相であるが、不混和領域である温度域で保持すると単一相が二相に分離する [12]。不混和領域に属してい

る Na_2O 量が 5 ～ 20mol% のナトリウムケイ酸塩ガラスはプレス急冷によって作製したものの、分相構造を有している可能性があり、また有していない場合にも潜在的には不混和傾向に対応した組成ゆらぎが存在するものと推定できる。

ガラス組成によって電導性が異なるため、測定時の帯電中和に必要な電子の量も影響を受ける。従って、このようなガラス組成が不均一になっている状態では、相によって帯電を補正するために必要な電子の量が異なっており、本研究で用いた Flood Gun による帯電補正では、表面に対して同量の電子を与えることから、相ごとの帯電補正を十分に行えていないものと推定される。分相領域での結合エネルギーの直線性からの逸脱は組成ゆらぎを反映した帯電中和の違いに起因するものと考えられる。最近の測定技術では、Ar ガスによって測定表面に電子を這わせるような方法も知られており、このような方法をとることによって μm オーダーで異なる相が存在している場合にはその違いを識別することが可能である。しかしながら、透明なガラス体の分相構造は非常に小さく、それに起因する電子状態の違いを測定によって識別することは出来ず、これらの組成域での結合エネルギーの評価が難しいことを示唆している。

2.4.3 アルカリ種の影響

NBO の $\text{O}1\text{s}$ 電子にアルカリ種が与える影響としては、図 2.7 に示したように、結合エネルギーがアルカリ種によって大きく異なることが挙げられる。NBO の場合 (2.1) 式の第二項原子間ポテンシャルの項は、より近接の原子に注目すると次式のように表すことが出来る。

$$V_{\text{O}} = \frac{q_{\text{R}^+}}{r_{\text{O-R}}} + \frac{q_{\text{Si}}}{r_{\text{O-Si}}} + \sum \frac{q_{\text{O}'}}{r_{\text{O-O}'}} \quad (2.2)$$

ここで、R はアルカリを表し、O' は注目している NBO 以外の酸素を示す。アルカリ種が Li, Na, K と変化すると、その電気陰性度は 1.0, 0.9, 0.8 と減少する。酸素の電気陰性度が 3.5 であることからその差を考えると、アルカリのイオン半径の増加に伴ってアルカリ-酸素間の結合はよりイオン性となり q_{O} が減少する。また、イオン半径が増加することによって、分極能が大きくなることから酸素の電荷がより小さくなることが推定され、アルカリ-酸素間の結合距離も増加する。実際に Misawa らは $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成で表されるダイシリケートガラスの R が Li の場合の Li-O 距離は $2.0\text{\AA}$ 、Na の場合の Na-O 距離は $2.4\text{\AA}$ であることを報告している [13]。

上記の考察より、アルカリ種が Li, Na, K と変化し、そのイオン半径が増加する場合においては、 q_{O} の減少に伴い、(2.1) 式の第一項目が減少する。また、 $r_{\text{O-R}}$ の増加に伴い、(2.2) 式の第一項目が減少し、(2.1) 式の第二項目は減少する。結果として、アルカリ種が

Li, Na, K と変化するにつれて、結合エネルギーは低エネルギーになることが説明できる。このように、NBO の O1s 結合エネルギーはその隣接原子であるアルカリの影響を強く受け、決定されることが分かる。

図 2.12 ～図 2.14 から、全てのアルカリの内殻電子に帰属される結合エネルギーはガラス中のアルカリ量の変化によってほとんどケミカルシフトしないことが明らかになった。これは、アルカリ量が増加するだけでは、アルカリの電子密度には変化は生じないことを表している。この影響は隣接している NBO の O1s 結合エネルギーのアルカリ量に対するシフトにも表れているものと考えることが出来る。アルカリの電荷は (2.2) 式の第一項目に対応しており、アルカリ量の変化によってこの項が影響をうけないことが分かる。また、NBO の電荷は隣接するアルカリによって左右されることから、(2.1) 式の第一項目は変化しない。アルカリ量の増加は、ガラス中の NBO を増加させ、その結果 (2.2) 式の第三項目の $q_{O'}$ が小さな酸素が周囲に増加し、(2.1) 式の第二項目が小さくなり、O1s 結合エネルギーは低エネルギー側へケミカルシフトする。しかしながら、 $r_{O-O'}$ 距離は r_{O-Si} 距離や r_{O-R} 距離に比べて長いため、結合エネルギーのケミカルシフトに与える影響は小さく、図 2.7 に示したようにそのケミカルシフトは小さくなったと考えることが出来る。

次に、BO の O1s 結合エネルギーの変化を考える。図 2.7 より、アルカリ種が Li, Na, K の順に低エネルギーとなっており、 R_2O 量の増加に伴うケミカルシフトはその順で小さくなっている。BO の周囲に存在する原子を検討すると、(2.1) 式において

$$V_O = \sum_2 \frac{q_{Si}}{r_{O-Si}} + \sum \frac{q_{O'}}{r_{O-O'}} + \frac{q_{R+}}{r_{O-R}} \quad (2.3)$$

となる。アルカリ種の変化による r_{O-Si} の変化に関しては、ダイシリケートガラスの場合において、アルカリ種が Li の時には $1.624\text{\AA}$ 、Na の時には $1.631\text{\AA}$ であることが報告されており [13]、その影響は小さい。また、松本らは、BO のケミカルシフトに関して、BO-Si-NBO の間で空の軌道である Si3d と O2p の π 結合を通じて電子が逆供与 ($O \rightarrow Si$) される機構を提案しており、アルカリ種によって (2.1) 式の第一項が大きく変化するものと推定される。Si-O-Si の結合角が変化した場合の電子配置に関しては、 sp^2 混成軌道を形成する際には Si-O-Si 結合角は 120° となり、 sp 混成軌道を形成する際には 180° となることが知られており、 SiO_2 ガラス中では Si-O-Si が $120 \sim 180^\circ$ となっていること [14] を考慮すると酸素は sp 混成から sp^2 混成の間の混成軌道を形成しており、これらの混成軌道において酸素の 2p 軌道とケイ素の空の d 軌道が π 結合を有している [15]。その軌道を利用して、NBO から過剰の電子が逆供与されるものとする、アルカリが Li, Na, K の順に NBO の電荷は小さくなることからより逆供与される電子は多くなり、BO の O1s 結合エネルギーがその

順に低エネルギーとなっていることが理解できる。この場合において、Siの電荷に対しても何らかの影響が及ぼされるものと考えられるが、図 2.11 より、アルカリ種が Li,Na,K と変化すると低エネルギーとなっており、NBO からの電子の逆供与によって Si の有効電荷も減少していることが推定できる。このため、(2.3) 式の第一項が Li,Na,K の順に小さくなり、O1s 結合エネルギーは低エネルギーとなったことが理解できる。

アルカリ量の増加に伴うケミカルシフトに関しては、アルカリ量が増加するに従って、NBO が増加し、結果として BO に逆供与される電子は増加したためであるとすると理解できる。上記のアルカリの効果によってその供与される電子の量は Li,Na,K の順に多くなることから、ケミカルシフトの大きさもそれを反映していると考えることが出来る。

Sprenger によって、ナトリウムケイ酸塩ガラスに関して、酸素が結合しているケイ素の Q^n ごとにその O1s 結合エネルギーが決定され、その値はナトリウムの量によらないことが提案されている [3]。本研究においては、酸素の種類による細かいピーク分離は行っていないものの、同様の傾向が成り立つものと思われる。しかしながら、上記の考察を踏まえると、アルカリ種の影響によって BO、NBO の電荷は異なるものと考えられるので、ナトリウムケイ酸塩ガラスに対して推定される各酸素の O1s 結合エネルギーは直接結合に関与している NBO だけでなく、BO もアルカリ種によって異なる値となることが推定できる。Si2p についても Q^n ごとの結合エネルギーを提案しているが、その値もアルカリ種に依存するものであることが図 2.11 より示唆される。実際にはピーク分離を行っていないので正確な値は分からないが、図 2.11 から全て BO が結合している Q^4 については Si2p 結合エネルギーは同じであるが、アルカリ種により Q^n ($n = 1 \sim 3$) に帰属される結合エネルギーは Li,Na,K の順に低エネルギーとなることが推定できる。

ケイ素の結合エネルギーの変化と ^{29}Si MAS-NMR のケミカルシフトの対応関係を [16] 検討する。NMR のケミカルシフトは注目している核の遮蔽定数を知ることと同じ意味になることが知られており [17]、その遮蔽定数は反磁性項と常磁性項からなり、ケイ酸塩のケミカルシフトにはその常磁性項が効くことが報告されている [18]。 ^{29}Si NMR のケミカルシフトと光学的塩基度の対応関係から常磁性項を表す関係式を検討し、アルカリ量が増加するにつれて、Si の電子密度の増加することが推定されている。

図 2.11 よりアルカリ量の増加につれて Si2p 結合エネルギーが低エネルギー側にケミカルシフトしていることから、ケイ素の電荷はアルカリ量の増加に伴って小さくなっているものと推定することが出来、アルカリ量の増加に伴う ^{29}Si NMR のケミカルシフトを説明することが出来る。しかしながら、NMR のケミカルシフトにはアルカリ種依存性はほとんどなく、電荷以外の項 (例えば平均の励起エネルギー) を考慮する必要があることが推定された。NMR と XPS の結果を比較することによって、ケイ素自身の電荷と原子間が

テンシャルの寄与を区別することが可能になるものと思われる。

2.5 まとめ

アルカリケイ酸塩ガラス中の O1s 電子の状態に関して以下のことが明らかになった。

- (1) アルカリシリケートガラスに関して測定された O1s 光電子スペクトルは、2つのピークが観測され、従来の帰属に従い、高エネルギー側が架橋酸素、低エネルギー側が非架橋酸素のピークであることが判断された。アルカリ量の増加に従って、各ピークが低エネルギー側へのケミカルシフトし、非架橋酸素のピーク面積の増大が確認された。
- (2) 非架橋酸素に帰属される O1s 結合エネルギーはアルカリ種が Li,Na,K の順に低エネルギーとなっており、アルカリ量の増加に伴い低エネルギー側にケミカルシフトしたものの、そのシフトは非常に小さかった。そのケミカルシフトを決定する因子としては、非架橋酸素に結合しているアルカリであることが示唆された。
- (3) 架橋酸素に帰属される O1s 結合エネルギーも同様にアルカリ種が Li,Na,K の順に低エネルギーとなり、アルカリ量の増加に伴ってケミカルシフトは大きく観測された。そのケミカルシフトに大きく影響する因子として、Si3d 軌道を通じた非架橋酸素からの電子の逆供与が考えられた。

参考文献

- [1] R. Brückner, H.-U. Chun and H. Goretzki, *Glastechn. Ber.*, **51** (1978) 1-7.
- [2] 金子泰成, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **86** (1978) 38-41.
- [3] D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel and P. Gütlich, *J. Non-Cryst. Solids* **159** (1993) 187-203.
- [4] 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, *J. Ceram. Soc. Japan* **106** (1998) 415-21.
- [5] 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘, 「固体表面分析 I」, 講談社サイエンティフィック, (1995).
- [6] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1905-09.
- [7] Y. Le Page, G. Donnay, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32** (1976) 2456-59.
- [8] 山根正之ら編集, 「ガラス工学ハンドブック」, 朝倉書店 (1999) 28-34.
- [9] J.B. Nicholas, R.E. Winans, R.J. Harrison, L.E. Iton, L.A. Curtiss, A.J. Hopfinger, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 7958-65.
- [10] 作花済夫ら編集, 「ガラスハンドブック」, 朝倉書店 (1975) 793-806.
- [11] M. Tomozawa, V. McGahay, J.M. Hyde, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 197-207.
- [12] 作花済夫編集, 「ガラスの事典」, 朝倉書店, (1985) 406-09.
- [13] M. Misawa, D.L. Price, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **37** (1980) 85-97.
- [14] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 164-72.
- [15] I. Fanderlik ed., *Glass Science and Technology vol. 11, "Silica Glass and Its Application"*, Elsevier (1991).

- [16] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids **127** (1991) 53-64.
- [17] 宗像恵, 北川進, 柴田進, 「多核 NMR 入門」, 講談社サイエンティフィック, (1991).
- [18] J.A. Tossell, Phys. Chem. Miner. **10** (1984) 137.

第3章 ナトリウムホウ酸塩ガラス中の O1s 電子の状態

3.1 序

XPS を用いた O1s 光電子スペクトルは Kaneko ら [1, 2] 及び Matsumoto ら [3] らによって報告されており、アルカリ量が 40mol% 付近までは半値幅が 2.3 ~ 2.6eV [1] の 1 つのピークで測定されること及びピーク位置がアルカリ酸化物の含有量とともに低結合エネルギー側にシフトすることが報告されている。

しかしながら、これらのガラス構造に関しては、Krogh-Moe [4] のモデル及び Bray らの NMR 測定 [5, 6, 7] や Konijnendijk らのラマン散乱測定 [8] の結果から、ボロキソル、テトラボレート、ダイボレートに帰属される構造単位が存在し、それらの割合が組成によって異なることによるものであると理解されており、酸素の結合形態としては、3 配位ホウ素同士に結合している B_3-O-B_3 、3 配位ホウ素と 4 配位ホウ素に結合している B_3-O-B_4 、4 配位ホウ素同士に結合している B_4-O-B_4 の 3 種類の架橋酸素が混在していることが明らかになっている。

第 2 章に示したように、アルカリケイ酸塩ガラスの O1s 電子の XPS スペクトルでは、架橋酸素と非架橋酸素の O1s 電子の結合エネルギーは明確に分離されたピークを与え、しかも半値幅 (本研究では 1.5eV 程度) もアルカリホウ酸塩ガラスのそれより小さい [9, 10, 11] ことを踏まえると、アルカリホウ酸塩ガラスの O1s 電子の XPS スペクトルを酸素の結合形態ごとに帰属されたピークに分離することが可能であるものと思われる。

アルカリホウ酸塩ガラスに関しては、アルカリケイ酸塩ガラスやアルカリリン酸塩ガラスと異なり、アルカリの導入に伴うホウ素の配位数変化に起因する多くの特異現象を示すことがよく知られており [12]-[16]、例えば、 $Na_2O \cdot B_2O_3$ 二成分系ガラスのガラス転移点 [12, 13]、 $10^{11} Pa \cdot s$ となる温度 [14] や密度 [15] 等が Na_2O 含有量の増加とともに上昇または増大し、約 20mol% 付近で極大に達し、その後低下或いは減少する。また、Duffy らはアルカリホウ酸塩ガラスにプローブとして Pb^{2+} イオンを微量添加して、 1S_0 から 3P_1 への電子遷移に伴う光吸収スペクトルを測定し、そのピーク波数を用いて算出したガラスの光学的塩基度 [17] の組成依存性が、アルカリ酸化物が 18 ~ 28mol% 付近で急激に増大す

ることを見だし、これはガラス中で Pb^{2+} イオンの占めるサイトが組成に依存して異なるためであると推定している [18, 19, 20]。

このような異常性に関しては、Kamitsos らはアルカリホウ酸塩ガラスの遠赤外線分光測定から、アルカリの Cation-Motion 振動に帰属される吸収バンドが2つのガウス型のバンドに帰属でき、アルカリ酸化物が 20mol% 付近を過ぎるとプローブイオンが電子密度の大きな酸素によって形成されるサイト存在するようになることを推定している [21, 22, 23]。このように電子密度の高い酸素の存在が種々の物性変化に影響を及ぼしていると推定されているものの、どの程度の電子密度の違いが存在するかといったことに関してはこれまで明らかにされていないのが現状である。

そこで本章では、アルカリホウ酸塩ガラスの中からよりガラス化範囲の広い $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを取り上げ、O1s 電子の光電子スペクトルを精密に測定し、3種類の酸素に帰属されるピークを確定し、それらがガラス組成に応じてどの様に変化するかを明らかにすることを目的とする。

3.2 実験

3.2.1 試料の準備

B_2O_3 ガラス作製のフローチャートを図 3.1 に示す。原料には和光純薬 (株) 製の特級試

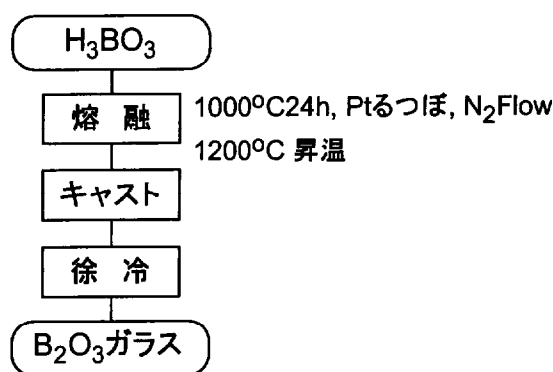


図 3.1: B_2O_3 ガラスの作製フローチャート

薬 H_3BO_3 を用いた。アルカリを含有した場合のように炭酸塩を含んだバッチの場合には、熔融時に炭酸が抜ける際に同時に水分の揮発が起こるが、この場合には通常の熔融のみでは十分な水分の揮発が起こらないため、1000°C で、 N_2 ガスを流しながら 24 時間保持す

ることでガラス中の水分の残存量を減らした。また、流し出しの際には、融液の粘性を下げるために 1200°C に昇温した。

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%, $5 \leq x \leq 35$) ガラスに関しては、 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 を原料として作製した。フローチャートを図 3.2 に示す。ガラス 70g になるように秤量した

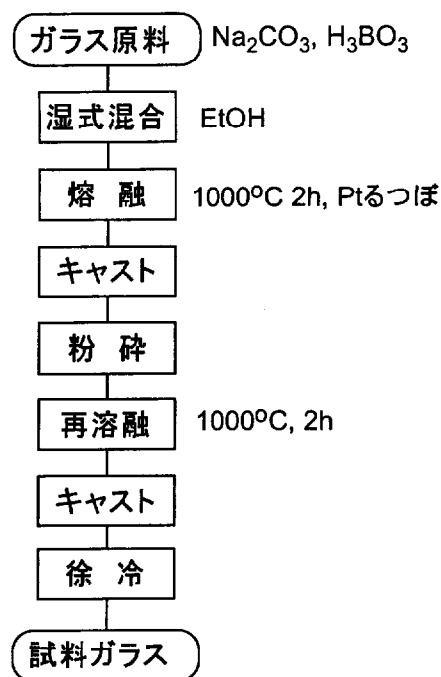


図 3.2: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%, $5 \leq x \leq 35$) ガラス作製のフローチャート

バッチを混合した後、白金るつぼを用いて 1000°C で 2 時間熔融し、得られたガラスを約 2mm 角に粉碎後、2 時間再熔融を行った。ガラスはカーボン板に流し出した後、適当な温度で徐冷を行った。

3.2.2 測定

ICP 測定

作製したガラスの組成を確認するために、ICP 発光分析測定を行った。ガラスを粉碎し、 HCl 10ml と H_2SO_4 5ml とともに分解容器に入れ、ガラスを溶液とし、各網目形成カチオンとアルカリの比率からガラス組成を決定した。

IR 測定

熔融法を用いて作製したガラス中には水が OH の形で残ることが古くから知られており [24]、経験的に水に弱いホウ酸塩ガラス中に残る水分量は時として、ガラス組成に大きな影響を与えるほどの量となる。水分 (OH) はガラス中で $3\mu\text{m}$ 付近の波長の赤外吸収を示すことから、作製したホウ酸ガラスについて、ガラスを $0.5 \sim 1\text{mm}$ 程度の厚さに研磨し、Shimadzu FTIR-8600PC を用いてガラス中に残存する水の量の半定量を行った。

XPS 測定

アルカリケイ酸塩ガラスと同様の測定方法を用いて O1s 及びホウ素 1s(B1s)、ナトリウム 1s(Na1s) の光電子スペクトルを測定した。

3.3 結果

作製したガラスの組成を表 3.1 に Na_2O 量として示した。なお、ガラス中の水分量は 0.1% 以下であったことから、以下ではガラス組成を Na_2O 量が $x\text{mol}\%$ の場合には $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) と表示することとする。

表 3.1: 作製したナトリウムホウ酸塩ガラスの目標組成と分析組成
(Na_2O 量 (mol%) により表示)

目標組成	分析組成
5	4.4 ± 0.5
10	10.0
15	14.0
20	20.3
22.5	23.0
25	25.8
30	29.9
35	35.1

それぞれのガラスについて測定した O1s 光電子スペクトルを図 3.3 に示す。O1s スペク

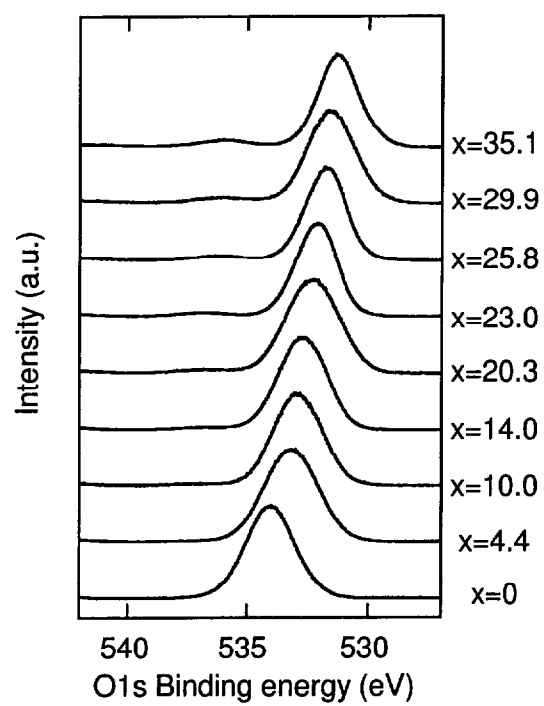


図 3.3: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

トルに関して、536eV 付近のピークは、Na のオージェピークに帰属されることから、O1s スペクトルは対称な 1 つのピークとして観測され、また Na_2O 量の増加に伴って低エネルギー側にシフトしていると言える。 B_2O_3 ガラスの半値幅は、 $2.34 \pm 0.08\text{eV}$ となっており、全てのガラスに対して、その半値幅は $2.27 \pm 0.27\text{eV}$ となった。

B1s、Na1s 光電子スペクトルは図 3.4、図 3.5 に示してあり、O1s 光電子スペクトルと同様にガラス組成の変化に応じてケミカルシフトしていることが分かる。

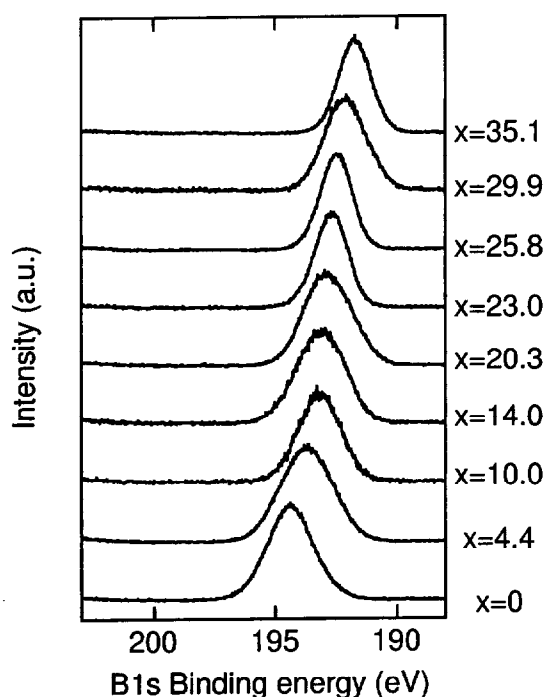


図 3.4: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) 系ガラスの B1s 光電子スペクトル

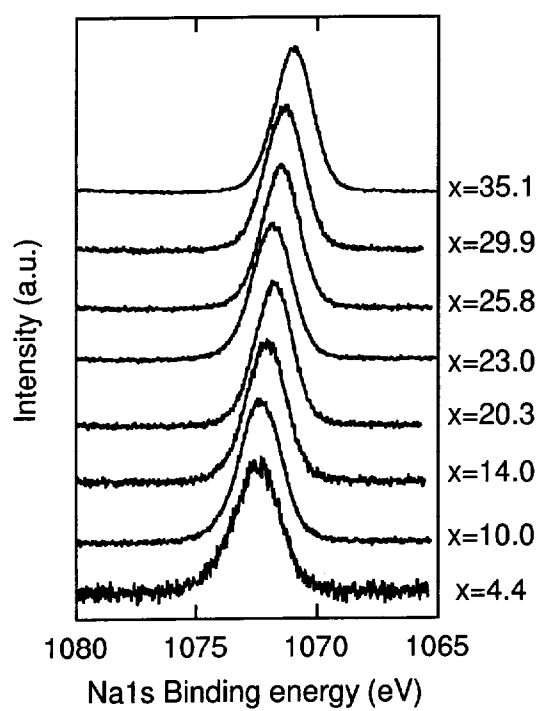


図 3.5: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) 系ガラスの Na1s 光電子スペクトル

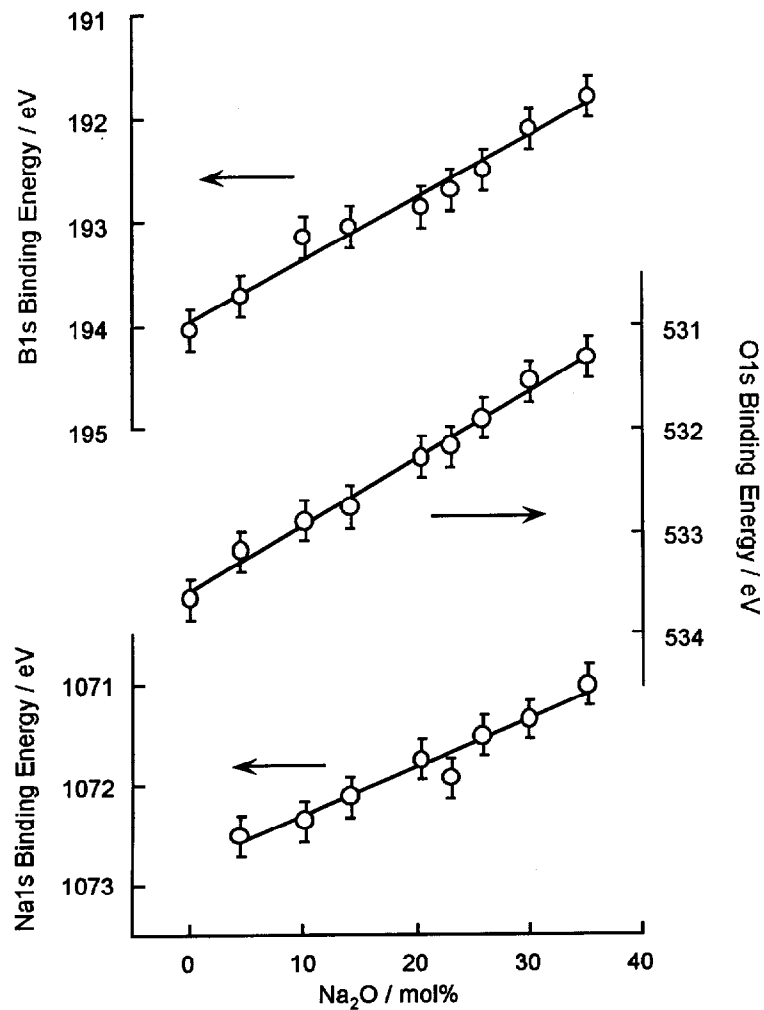


図 3.6: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの各スペクトルの結合エネルギー変化

各ピークの結合エネルギーを求め、 Na_2O 量に対する結合エネルギーの変化を図 3.6 に示した。それぞれの結合エネルギーは Na_2O 量の増加に伴って、直線的に低結合エネルギー側にケミカルシフトしていることが分かる。

3.4 ピーク分離

図 3.3 に示した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの O1s 光電子スペクトルをピーク分離するために、別の手法によって行われた構造解析の結果から各種酸素の存在比率を求める。

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) ガラスにおいて、作製した組成域ではガラス中には非架橋酸素が存在しないことが報告されており [6]、酸素の全数に関して次式が成り立つ。

$$N_{B-\emptyset-B} = N_{B_3-\emptyset-B_3} + N_{B_3-\emptyset-B_4} + N_{B_4-\emptyset-B_4} = \frac{300 - 2x}{100} \quad (3.1)$$

ただし、 $N_{B-\emptyset-B}$ は架橋酸素のモル数を表しており、B についている添え字はホウ素の配位数であり、3 配位ホウ素が B_3 、4 配位ホウ素が B_4 に対応している。

$N_{B_3-\emptyset-B_4}$ 及び $N_{B_4-\emptyset-B_4}$ は Jellison によって測定された、 ^{11}B NMR の結果 [6] を利用すると、次式より求めることが出来る。

$$N_{B_3-\emptyset-B_4} = \frac{D}{2} \times 6 \times \frac{100 - x}{100} + \frac{T_4}{2} \times 8 \times \frac{100 - x}{100} \quad (3.2)$$

$$N_{B_4-\emptyset-B_4} = \frac{D}{2} \times \frac{100 - x}{100} \quad (3.3)$$

ただし、 T_4 、 D はそれぞれ図 1.2 に示したテトラボレートグループに含まれる 4 配位ホウ素の割合及びダイボレートの割合 [6] である。

これらの式より $N_{B_3-\emptyset-B_3}$ 、 $N_{B_3-\emptyset-B_4}$ 、 $N_{B_4-\emptyset-B_4}$ が求まり、ガラス中の Na_2O 量に対して存在する各結合様式の酸素 $B_3-\emptyset-B_3$ 、 $B_3-\emptyset-B_4$ 、 $B_4-\emptyset-B_4$ の比率を図 3.7 に示した。

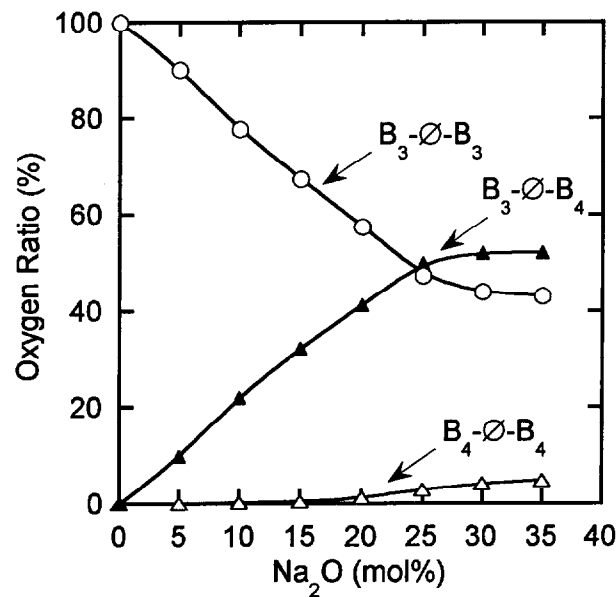


図 3.7: 各種結合様式を有する酸素の存在比率

この図より、 Na_2O 量の増加に伴ってガラス中に存在する $B_3-\emptyset-B_3$ は減少し、 $B_3-\emptyset-B_4$ が増加することが分かる。また、 $B_4-\emptyset-B_4$ は Na_2O 量が 15mol% 以下ではほとんど存在しておらず、20mol% を過ぎると増加しはじめる。

図 3.3 に示した O1s 光電子スペクトルを各種酸素の存在比率とピーク面積の比率が一致するようにそれぞれの酸素に帰属されるピークに分離した。この際に各ピークは Gauss 型と仮定した。B₂O₃ ガラスには B₃-Ø-B₃ の酸素しか含まれておらず、図 3.3 におけるピークの半値幅が $2.34 \pm 0.08 \text{ eV}$ であることから B₃-Ø-B₃ に帰属されるピークの半値幅がその値に誤差範囲内で常に一致するように制限した。また、図 3.7 より B₄-Ø-B₄ の酸素の存在比率が非常に少ないことが分かる Na₂O 量が 15mol% 以下のガラスに関して、その酸素は存在しないものとして、ピーク分離を行った。

フィッティング結果の一例として、35.1Na₂O・64.9B₂O₃(mol%) ガラスのフィッティング結果と実測の O1s 光電子スペクトルの比較を図 3.8 に示す。分離後のピークを重ね合わ

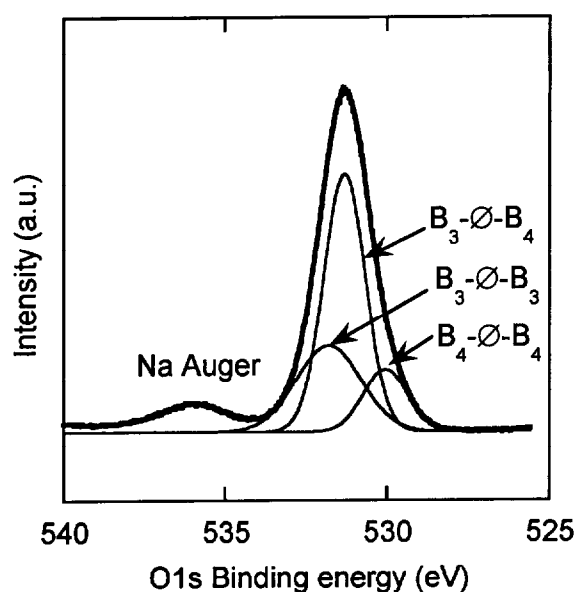


図 3.8: 35.1Na₂O・64.9B₂O₃(mol%) ガラスの O1s 光電子スペクトルピーク分離結果

せると、実測ピークと一致しており、それぞれの結合様式の酸素に帰属されるピークにスペクトルの分離が出来たと言える。

このようにして分離された、各種の結合様式の酸素の O1s 結合エネルギー及び半値幅を表 3.2 に示し、Na₂O 量と O1s 結合エネルギーの関係を図 3.9 に示した。

各種酸素に帰属されたピークの半値幅の平均値は、B₃-Ø-B₃、B₃-Ø-B₄、B₄-Ø-B₄ の順にそれぞれ、 $2.35 \pm 0.06 \text{ eV}$ 、 $1.96 \pm 0.40 \text{ eV}$ 、 $1.81 \pm 0.19 \text{ eV}$ となっており、この順で半値幅が小さくなる事が分かる。図 3.9 より、各結合様式の酸素の O1s 結合エネルギーは B₃-Ø-B₃、B₃-Ø-B₄、B₄-Ø-B₄ の順で低結合エネルギーとなっており、特に、B₃-Ø-B₄、B₄-Ø-B₄

表 3.2: 各種結合様式を有する酸素の O1s 結合エネルギー (単位 : eV)

Na ₂ O (mol%)	B ₃ -Ø-B ₃		B ₃ -Ø-B ₄		B ₄ -Ø-B ₄	
	B.E. ¹⁾	FWHM ²⁾	B.E.	FWHM	B.E.	FWHM
0	533.6	2.34				
4.4	533.3	2.40	532.7	2.09		
10.0	533.0	2.36	532.6	2.15		
14.0	533.1	2.35	532.3	2.19		
20.3	532.7	2.29	532.1	2.17	531.4	2.00
23.0	532.3	2.36	532.1	1.61	531.1	1.60
25.8	532.3	2.36	531.8	1.88	530.6	1.91
29.9	532.0	2.37	531.6	2.06	530.4	1.90
35.1	531.8	2.32	531.4	1.56	530.2	1.62

¹⁾B.E.: 結合エネルギー、²⁾FWHM : 半値幅

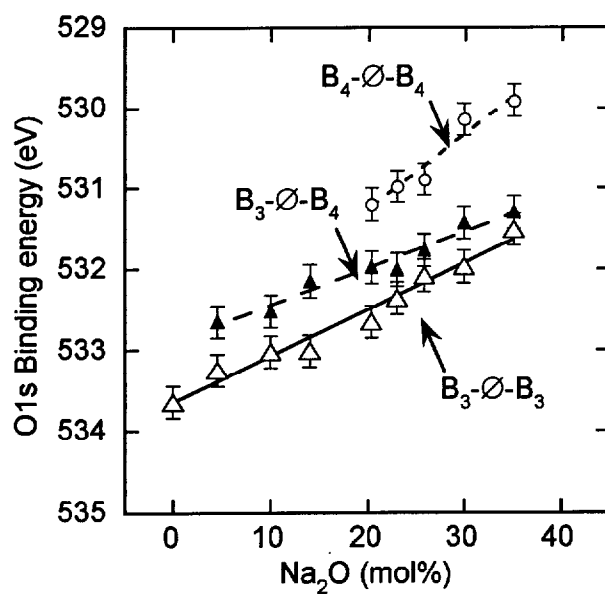


図 3.9: 各種酸素の結合エネルギー変化

のエネルギー差は大きく、例えば Na_2O 量が 29.9mol% の場合には 1.3eV の差が観測された。また、各種酸素の O1s 結合エネルギーは Na_2O 量の増加に伴って、全て低結合エネルギー側に直線的にケミカルシフトしており、直線で回帰したところ、 $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_3$ 、 $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ 、 $\text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ の変化に帰属される直線の傾きはそれぞれ -0.057、-0.045、-0.094 となり、相関係数は 0.986、0.981、0.971 となった。特に $\text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ に帰属される O1s 結合エネルギーのケミカルシフトが大きくなっていることが分かる。

3.5 考察

3.5.1 各種酸素に帰属された O1s ピークの検討

結合エネルギーの絶対値に関しては、図 3.9 に見られるように、 $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_3 > \text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_4 > \text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ の順に低結合エネルギーとなっている。内殻の結合エネルギーのケミカルシフトに関して、Charge Potential Model[25] を仮定すると、電荷の増加に伴って低結合エネルギー側に直線的にケミカルシフトするという相関関係が成り立つことが知られていることから、各種結合様式の酸素の O1s 結合エネルギーの大小は、酸素上の電子密度の違いを反映していると見なして良く、4 配位ホウ素に結合した酸素の方が 3 配位ホウ素に結合した酸素よりも電子密度が高いと言える。

3 配位ホウ素は sp^2 混成軌道を形成しているが、この場合ホウ素には、空軌道が 1 つ存在している。また、酸素は非共有電子対を 1 つ持っており、このホウ素の空軌道に電子を供与することが可能となる。結果として、3 配位ホウ素と酸素の間には、 $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ 結合を形成する。

一方、4 配位ホウ素は Na^+ イオンの電荷補償のために形成され、 BO_4 ユニットで -1 の電荷を持っている。従って、1 つの $\text{B}_4\text{-}\emptyset$ 結合において、その酸素は -1/4 電荷を持つことになる。

また、Kawazoe らはアルカリホウ酸塩ガラス中の酸素の電子状態について、クラスターを用いた半経験的分子軌道計算から、4 配位ホウ素は平面 3 配位ホウ素に比べて非結合性が強く、そのため 3 配位ホウ素と酸素との間で非局在化している π 結合に使用されている電子が 4 配位ホウ素と酸素の間では空間的に狭められ酸素の上の電子密度が大きくなることを明らかにしている [26]。

これらを考慮すると、3 配位ホウ素に結合している酸素は π 結合に電子を使用しているために電子密度が小さく、4 配位ホウ素に結合している酸素は過剰な電子が供与されているために電子密度が大きく、O1s 結合エネルギーが $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_3 > \text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_4 > \text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ の順

に低エネルギーとなることを理解することが出来る。

Duffy らはガラス中に存在する各種結合様式の酸素の電子供与性を表すために、各種網目形成カチオンの種類及び配位数に応じて電気陰性度から算出できる微視的光学的塩基度として B_3-O-B_3 、 B_3-O-B_4 、 B_4-O-B_4 に対して、それぞれ 0.42、0.50、0.57 を提案している [17]。塩基度の大きな酸素が O1s 光電子スペクトルにおいて低結合エネルギー側のピークに帰属されていることから、計算で求めた各種酸素の塩基度が実際の酸素の電子密度の大きさに対応していることが分かる。しかしながら、本結果からは、 B_4-O-B_4 と B_3-O-B_4 の O1s 結合エネルギーの差は B_3-O-B_3 と B_3-O-B_4 のそれに比べて非常に低エネルギーとなることが明らかになっており、この提案されている塩基度よりも B_4-O-B_4 に帰属される塩基度は大きいことが推定される。また、測定結果より各種酸素の結合エネルギーは Na_2O 量の増加に伴ってケミカルシフトしており、各酸素の塩基度はガラス組成に応じて変化するものと考えることができる。

各種酸素に帰属されたピークの半値幅は、 B_3-O-B_3 、 B_3-O-B_4 、 B_4-O-B_4 の順に小さくなることが表 3.2 より分かる。 B_2O_3 ガラスは B_3-O-B_3 の酸素のみであるが、その半値幅は $2.27 \pm 0.27 eV$ であり、同様に単一酸化物である SiO_2 ガラスで $1.46 eV$ であったという第 2 章の結果と比較すると、 B_3-O-B_3 の酸素の光電子スペクトルの半値幅が大きく、電子密度に分布が存在しているものと思われる。

上述したように B_3-O 結合には、 π 結合が含まれるが、 B_3-O-B_3 が同一平面に存在している場合には、その π 結合は両側の B_3-O 結合に含まれており、酸素の電子密度は非常に低下すると考えられるのに対し、これらが同一平面上にない場合には、片側にしか π 結合を形成することが出来ないため、前者に比べて酸素の電子密度は高くなっているものと推定される。結果として、 B_3-O-B_3 の酸素の電子密度には分布が生じ、半値幅が大きくなったと考えることが出来る。

B_3-O-B_3 しか存在しない B_2O_3 ガラスの ^{17}O NMR スペクトルには、最低でも 2 つのピークが観測されている [27, 28]。Jellison らはガラス中の酸素のサイトとして異なる二種類、ボロキソル環中にある場合と環構造を有していない Loose な B_3 に結合している場合とがあることを推定しており [27]、Youngman らは、最近、 ^{17}O MAS NMR を用いて、3 種類の酸素；ボロキソル環中に存在する酸素、2 つのボロキソル環を架橋している酸素、Loose な BO_3 ユニットを架橋した酸素のケミカルシフトが異なることを示している [28]。Tossell は、それぞれの構造単位に含まれる ^{17}O NMR のケミカルシフトについて分子軌道計算を用いて遮蔽定数の見積もりを行い、ボロキソル環中の酸素が Loose な B_3 と結合している酸素よりケミカルシフトが大きく、遮蔽定数は小さいことを報告している [29]。これらの

NMR 測定結果からも、 B_3-O-B_3 しか存在しない B_2O_3 ガラスであっても、少なくとも異なる結合様式として区別出来る 2 種類の酸素があることが推定され、これらの酸素が異なる電子密度を有しているために O1s 光電子スペクトルの半値幅が広がったことが理解出来る。

3.5.2 ガラス組成とケミカルシフト

酸素の各種結合様式の O1s 結合エネルギーの組成依存性に注目すると、図 3.9 より Na_2O 量の増加に伴って全てのピークが低結合エネルギー側にケミカルシフトしており、酸素上の電子密度が増加することが分かる。

Charge Potential Model に基づくと、低エネルギー側へのシフトを説明するためには、注目している酸素自身の電子の増加、注目している酸素以外の原子上の電子の増加、注目している酸素との原子間距離の増加を考える必要がある。

注目している酸素の電荷に関しては、前章で取り上げたアルカリケイ酸塩ガラスの架橋酸素の O1s 結合エネルギーのケミカルシフトの検討の際には、ケイ素が 3s、3p 軌道によって結合していることから、BO-Si-NBO の間で空の軌道である Si3d と O2p の π 結合を通じて電子が逆供与 ($O \rightarrow Si$) するために、架橋酸素自身の電荷がより小さくなるという機構が考えられた。しかしながら、アルカリホウ酸塩ガラスのホウ素の結合性軌道を考えると、ケイ素とは異なりホウ素が第 2 周期の原子であるために、2s 及び 2p 軌道により結合性の軌道を形成しており、Si の様な空の d 軌道がホウ素-酸素間の混成に寄与する可能性はほとんどない。従って、アルカリ量の増加に伴う酸素の電荷の変化に関して、電子密度の高い B_4-O-B_4 の酸素からの電子の供与を考えることは難しい。しかしながら、アルカリ量の増加に伴うケミカルシフトは大きく、酸素上の電子が増加し、電荷が小さくなっているものと思われる。

注目している酸素以外の原子の電荷の減少に関しては、アルカリ量の増加に伴い、より近くに電荷の小さな酸素が増加すると考えられその効果が見られるものと推定できる。ホウ素に関しても、図 3.6 に示したようにアルカリ量の増加に伴う B1s 結合エネルギーの低エネルギー側へのケミカルシフトが観測されており、電荷は小さくなっていることが推定される。また、図 3.6 において、Na1s 結合エネルギーも Na_2O 量の増加に伴ってケミカルシフトを示していることから、ナトリウムの電荷も小さくなっているものと思われる。アルカリケイ酸塩ガラスではアルカリの内殻軌道の結合エネルギーは組成によってほとんどケミカルシフトはしなかったにも関わらず、ナトリウムホウ酸塩ガラスではケミカルシフトした。ナトリウムホウ酸塩ガラスではナトリウムの電荷は BO_4 ユニットによって補

償されており、非架橋酸素とのイオン性の結合を考えればよいアルカリケイ酸塩ガラスとは異なり、直接相互作用している BO_4 ユニット以外の BO_4 ユニットからの影響も受けやすいものと考えられる。従って、 Na_2O 量の増加に伴って BO_4 ユニットが増加し、それらの過剰な電子によって価電子有効殻内の電子が増加したならば、 Na1s のケミカルシフトを理解することが出来る。

Na_2O 量の増加に伴い、原子間距離が大きく変化するという事は考えにくく、実際に中性子散乱の結果からも隣接原子間の結合の大きな変化は観測されていない[30]。

これらの検討から考えると、このように酸素の周囲に存在している原子の電荷は Na_2O 量の増加に伴って小さくなるために周囲の原子によって作られる原子間ポテンシャルが減少すること及び、周囲の原子の持つ電子が酸素の価電子有効殻内の電子を増加させ、注目している酸素の電荷は小さくなったという機構を考えることによって、各種酸素の結合エネルギーの低エネルギー側へのシフトを説明できるものと思われる。

Sprenger はナトリウムケイ酸塩ガラスに対して O1s 結合エネルギーについて "Discrete Bond Model" を提案しており、ケイ素が結合している架橋酸素の数を Q^n で表すと、 $Q^i\text{-O-}Q^j$ 及び $\text{Na-O-}Q^i$ に帰属される O1s 結合エネルギーが i, j の値によって固有であり、ガラス中の各種酸素の存在比率が変化することによって O1s 結合エネルギーのケミカルシフトが起こることを報告している [11]。しかしながら、ホウ酸塩ガラスでは各種酸素の O1s 結合エネルギーはガラス組成によって変化していることを考慮すると、同様の解釈はできないことが分かる。これは、アルカリケイ酸塩ガラスでは、非架橋酸素の存在及びケイ素が d 軌道を含んだ結合をするために、アルカリの影響がそれが結合している SiO_4 ユニット内で完結するのに対し、ホウ酸塩では非架橋酸素の様な強いイオン性を有する結合状態が存在していないために、酸素の電子は一つの酸素だけに局在化することが出来ず、電荷補償を一つの BO_4 ユニット内だけで完結できないものと推定される。その結果、図 3.6 における B1s 及び Na1s の結合エネルギーのケミカルシフトに表されるように、ホウ素やナトリウムの電荷が変化したとすれば、それらと相互作用することによって各種酸素の O1s 結合エネルギーは、ガラス組成によって変化したことが理解できるものと思われる。

3.5.3 カチオンサイトの検討

上記の様な電子密度の高い酸素の存在は、アルカリホウ酸塩ガラスの種々の物性に影響を及ぼし、ホウ酸異常の理解にも役立つもののと思われる。アルカリホウ酸塩ガラスの物性変化の異常性として、Duffy らは微量に添加した Pb^{2+} イオンの $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 遷移に伴う光吸収を用いて算出した光学的塩基度が、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて、 Na_2O 量が 18

～28mol%の組成域で急激に増大することを見いだしている。この変化に対して、ガラス中での Pb^{2+} イオンの占めるサイトが組成に依存して異なるためであることを推定している[19, 20]。 Pb^{2+} イオンのこの光吸収は、周囲の酸素の電子供与性の変化によってシフトし、電子供与性が大きい場合には、吸収ピーク位置が低波数側へシフトし、光学的塩基度は大きくなることが知られている[17]。従って、 Pb^{2+} イオンのサイトの変化は周囲の酸素の電子状態の変化に対応しており、光学的塩基度の特異性は、各種結合様式を有する酸素のO1s結合エネルギーの変化から、 Pb^{2+} イオンが優先的に占有するサイトを推定することで理解できるものと思われる。

ガラス組成に対する Pb^{2+} イオンの吸収より求められた光学的塩基度の変化[19]、及び各種結合様式の酸素のO1s結合エネルギーの変化を図 3.10 に示す。実測の光学的塩基度は、

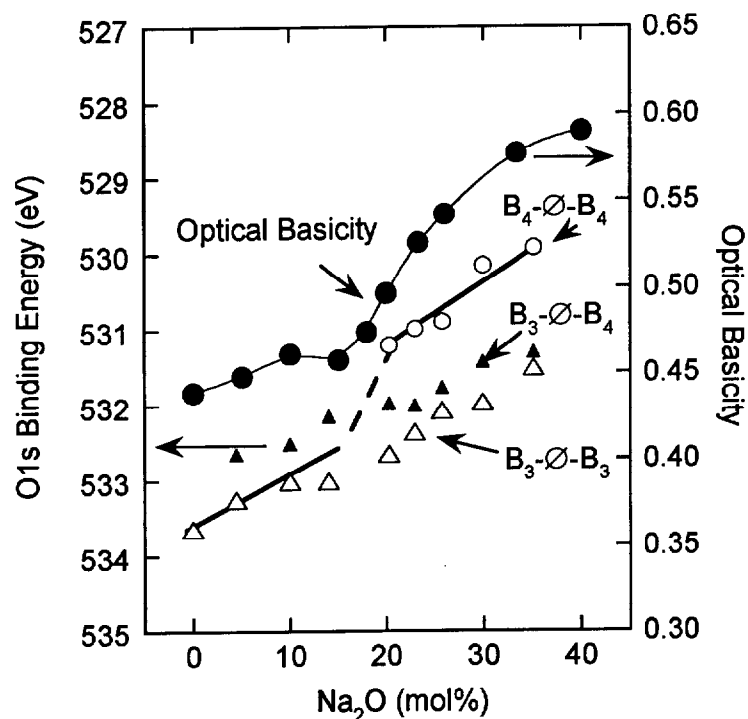


図 3.10: 各種酸素の結合エネルギーと光学的塩基度

Na_2O 量が15mol%以下では、あまり大きな変化はなく、15～25mol%の間で急激に増加し、それ以上ではなだかな増加となる。この変化をO1s結合エネルギーと対応させ、光学的塩基度の測定に用いられる Pb^{2+} イオンの $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 遷移には、 Na_2O 量が15mol%以下ではより電子密度の小さい $\text{B}_3\text{-O-B}_3$ または $\text{B}_3\text{-O-B}_4$ の酸素の影響が、また20mol%以上ではより電子密度の大きい $\text{B}_4\text{-O-B}_4$ または B-O-Na^+ の酸素の影響が図に太い実線で示した様に表れていると考え、実測の光学的塩基度の組成依存性が理解出来る。

Duffy らは遠赤外線分光法によって、この組成域で Pb^{2+} イオンが低い塩基度のサイトから高い塩基度のサイトに移る可能性を示唆しており [18]、本結果を考慮することで、低い塩基度のサイトは $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_3$ または $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ で作られ、高い塩基度のサイトが $\text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ で作られることが分かる。

高塩基度サイトを形成する $\text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ は図 3.7 より他の酸素の絶対量と比較して少ないが、これらの酸素の $\text{O}1s$ 結合エネルギーは他の酸素と比べると低エネルギーとなっており、高い電子密度を持つことから、カチオンである Pb^{2+} イオンの周りに配位しやすく、これらの酸素がある程度の量形成される 20mol% 付近でサイトが変化したものと考えられる。

Hosono らは $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{PbO} \cdot (95-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%; $5 \leq x \leq 30$) 系ガラスについて、ESR を用いることによって Pb^{2+} イオンの配位環境に関して検討している [31]。 Pb^{2+} の配位状態には、Pb の $6s$ の原子軌道成分の大きさ (s 性) の違いから、配位 I (ほぼ球対称の配位子場を持っている) と配位 II (三角錐または四角錐状の配位子場をもち、その頂点方向に、非共有電子対の占有軌道が突き出している) との 2 種類があることを示しており、低アルカリの場合には配位 I が、高アルカリの場合 ($x=20\text{mol\%}$ 以上) には配位 II が主体的になることが報告されている。

本結果により、低アルカリ側で支配的な配位 I が $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_3$ 及び $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ によって作られ、高アルカリ側で支配的な配位 II が $\text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ によって作られていることが推測される。

鉛と酸素の間の結合は鉛の電子配置を考慮すると σ 性の結合を作っており、Kawazoe らのホウ酸塩中の酸素の $2p$ 軌道の HOMO への寄与率に関する計算から、 σ 結合を作る酸素の P_x 及び P_y の原子軌道の寄与率の和はほぼ一定であることが明らかになっていること [26] を踏まえると、 $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_3$ と $\text{B}_3\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ に帰属される酸素の結合エネルギーが 0.6eV 程度異なっている、鉛に対しては等方的に電子供与を行うことが出来、低アルカリ側では配位 I を形成するものと考えることが出来る。

一方、高アルカリ側で支配的な配位 II は、 $\text{B}_4\text{-}\emptyset\text{-B}_4$ のような他の酸素に比べて低エネルギーの $\text{O}1s$ 結合エネルギーを有し、電子密度の高い酸素が Pb^{2+} イオンの周囲に存在することによって、サイトの非等方性が強くなるために形成されるものと考えられる。また、配位 II は、配位 I に比べて共有結合性が大きいことが示されている [31] が、電子密度の高い酸素の存在が鉛酸素間の結合に使われる電子密度を増加させ、それに起因して共有結合性が大きくなると理解できる。

これまでは、非架橋酸素はガラス中には全く存在しないものとして検討を行ってきたが、実際には、アルカリホウ酸塩ガラス中において、アルカリ添加は 4 配位ホウ素の生成または非架橋酸素を有する 3 配位ホウ素の間で以下の平衡が成り立つことを Araujo が報

告しており [32, 33]、非架橋酸素は微量に存在しているものと思われる。



最近、Sen らは $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) 系ガラスに関して高温まで昇温した際の In situ での NMR 測定を行い、 Na_2O 量が 5mol% では上記の平衡の移動は観察されないものの、30mol% では上記の平衡が移動して、高温ほど 4 配位ホウ素の分率が少なくなることを報告している [34, 35, 36]。

また、Yano らは室温から 1200°C までの高温域における $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのラマン散乱測定を行い、 $1200 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 付近のスペクトルをピーク分離することにより、4 配位ホウ素と非架橋酸素を 1 つ有する 3 配位ホウ素の分率を求めた [37]。その結果、 Na_2O 量が 20mol% 以下では高温になっても 4 配位ホウ素の分率はほとんど変化しないのに対し、20mol% 以上では高温になるにつれ上式の平衡が右にずれ、4 配位ホウ素が大きく減少し、非架橋酸素を有する 3 配位ホウ素に変化することを見いだしている。

これらを考慮すると、 Na_2O 量が 20mol% 以上ではガラス融液中で非架橋酸素が多く存在しているものと考えられる。 Na_2O 量が 20mol% 以上においては、 Pb^{2+} イオンのサイトが変化することから、ガラス融液中に存在する非架橋酸素がガラス中での Pb^{2+} イオンのサイトの決定にも大きく影響しているものと推定される。非架橋酸素に帰属される O1s 結合エネルギーは架橋酸素と比較して低エネルギーとなっていることが推定できるが、室温で非常に微量にしか存在していない非架橋酸素の結合エネルギーを帰属することは非常に困難である。

従って、カチオンサイトを形成している酸素の種類とその有効電荷を詳細に理解するためには、これらの酸素の電子密度を分子軌道計算などの量子論的な解析手法により検討することや、構造の凍結過程を考慮した解析を行うことが必要であると思われる。

3.6 まとめ

ナトリウムホウ酸塩ガラス中の O1s 電子状態に関して以下のことが明らかになった。

- (1) ナトリウムホウ酸塩ガラスに関して測定された O1s 光電子スペクトルは、 Na_2O 量が 35mol% 以下の組成において、ただ一つのピークとして観測され、 Na_2O 量の増加に対して低結合エネルギー側へとケミカルシフトした。
- (2) 半値幅の広い 1 つのピークとして測定された O1s 光電子スペクトルをピーク分離し、これまでに報告されている各種ボレート群の割合に基づいてガラス中に存在してい

ると考えられる3種類の架橋酸素の各結合エネルギーを帰属した。異なる結合様式にある酸素のO1s結合エネルギーは $B_3-O-B_3 > B_3-O-B_4 > B_4-O-B_4$ の順で低結合エネルギーとなり、ピークの半値幅は小さくなった。同じ結合様式の酸素のそれは Na_2O 量の増加に伴って直線的に低結合エネルギー側へケミカルシフトした。

- (3) 各結合様式の酸素の結合エネルギーの変化をDuffyらによって報告されている Pb^{2+} イオンの吸収から求められる光学的塩基度の変化と対応させたところ、 Pb^{2+} イオンへ強く電子供与する酸素は、 Na_2O 量が15～20mol%で結合エネルギーがより高エネルギーの B_3-O-B_3 からより低エネルギーの B_4-O-B_4 に変化することが推定され、これらの酸素が Pb^{2+} イオンの占有する低塩基度サイトと高塩基度サイトをそれぞれ形成するものと見なすことが出来た。

参考文献

- [1] Y. Kaneko, J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi) **88** (1978) 38-41.
- [2] Y. Kaneko, H. Nakamura, M. Yamane and Y. Suginoara, J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi) **90** (1982) 557-62.
- [3] S. Matsumoto, Y. Miura, C. Murakami and T. Nanba, Proc. Second Int. Conf. od Borates Glasses. Crystals and Melts, 173-80.
- [4] J. Krough-Moe, Phys. Chem. Glasses **3** (1962) 101-10.
- [5] P.J. Bray and J.G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses **4** (1963) 37-46.
- [6] G.E. Jellison, Jr. and P.J. Bray, J. Non-Cryst. Solids **29** (1978) 187-206.
- [7] P.J. Bray, "NMR Studies of Borates", pp. 321-51 in Borate Glasses: Structure, Properties, and Applications (Materials Science Research, Vol. 17). Edited by L.D. Pye, V.D. Fehette, N.J. Kreidl. Plenum, New York, 1978.
- [8] W.L. Konijnendijk and J.M. Stevels, J. Non-Cryst. Solids **18** (1975) 307-31.
- [9] R. Brückner, H.-U. Chun and H. Goretzki, Glastechn. Ber. **51** (1978) 1-7.
- [10] 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, J. Ceram. Soc. Japan **106** (1998) 415-21.
- [11] D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel and P. Gütlich, J. Non-Cryst. Solids **159** (1993) 187-203.
- [12] J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. **66** (1983) 225-27.
- [13] G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, J. Non-Cryst. Solids **196** (1996) 244-48.
- [14] C.M. Kuppinger, J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. **68** (1985) 463-67.

- [15] M. Shibata, C. Sanchez, H. Patel, S. Feller, J. Stark, G. Sumcad, J. Kasper, J. Non-Cryst. Solids **85** (1986) 29-41.
- [16] K. Matusita, T. Watanabe, K. Kamiya, S. Sakka, Phys. Chem. Glasses **21** (1980) 78-84.
- [17] J.A. Duffy and M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids **21** (1976) 373-410.
- [18] J.A. Duffy, E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos and A.P. Patsis, Phys. Chem. Glasses **34** (1993) 153-157.
- [19] J.A. Duffy and B. Harris, Ironmaking Steelmaking **22** (1995) 132-36.
- [20] A.J. Easteal and D.J. Udy, Phys. Chem. Glasses **14** (1973) 107-111.
- [21] E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, Solid State Ionics **105** (1998) 75-85.
- [22] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, A.P. Patsis and J.A. Duffy, J. Non-Cryst. Solids **196** (1996) 249-54.
- [23] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides and G.D. Chryssikos, J. Phys. Chem. **91** (1987) 5807-13.
- [24] 作花済夫, 「ガラス科学の基礎と応用」, 内田老鶴圃 (1997).
- [25] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne and Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland, Amsterdam, (1969).
- [26] H. Kawazoe, H. Hosono, T. Kanazawa, J. Non-Cryst. Solids **29** (1978) 159-71.
- [27] G.E. Jellison, Jr., L.W. Panek, P.J. Bray, G.B. Rouse, Jr., Chem. Phys. **66** (1977) 802-12.
- [28] R.E. Youngman, S.T. Haubrich, J.W. Zwanziger, M.T. Janicke and B.F. Chmelka, Science **269** (1995) 1416-20.
- [29] J.A. Tossell, J. Non-Cryst. Solids **215** (1997) 236-43.
- [30] N. Umesaki, Y. Kita, T. Kiriara, T. Iida, T. Fukuyama, M. Misawa, J. Non-Cryst. Solids **177** (1994) 200-07.

- [31] H. Hosono, H. Kawazoe and T. Kanazawa, J. Ceram. Soc. Japan **90** (1982) 544-51.
- [32] R.J. Araujo, Phys. Chem. Glasses **21** (1980) 193-96.
- [33] R.J. Araujo, J. Non-Cryst. Solids **58** (1983) 201-8.
- [34] S. Sen, J. Non-Cryst. Solids **253** (1999) 84-94.
- [35] S. Sen, Z. Xu and J.F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids **226** (1998) 29-40.
- [36] J.F. Stebbins and S.E. Ellsworth, J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 2247-56.
- [37] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, to be Submitted.

第4章 アルカリリン酸塩ガラス中のO1s 電子状態

4.1 序

アルカリリン酸塩ガラスのO1s電子の状態については、Brücknerら[1]、Greschら[2]、Kanekoら[3]によって測定されている。O1s光電子スペクトルは異なる2つのピークとして観測されており、高エネルギー側のピークに関しては架橋酸素に帰属されているが、低エネルギー側のピークに関しては異なる2通りの取り扱いが行われている。Greschら[2]及びKanekoら[3]は、非架橋酸素と二重結合酸素が共鳴状態を取っており、1つのピークとして帰属できるものと解釈している。一方、Brücknerら[1]は、ガラスの組成から架橋酸素、非架橋酸素、二重結合酸素の量比を計算して、低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素の2種類の酸素に帰属している。しかしながら、これらの報告において、その測定精度は十分なものではなく、結合エネルギーの変化に関する定量的な評価はされていないのが現状である。

アルカリリン酸塩ガラスは、アルカリケイ酸塩ガラスなどと比較すると大気中で不安定であり、作製方法によってはガラス中に多量の水分を残していることも知られている。このようにガラス作製が難しいためO1s電子の状態を精密に測定した報告例はない。

しかしながら、アルカリリン酸塩ガラスは他のガラス系では見られない様々な特性、例えば、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラスにおいて、 Na_2O 量を増加すると、高粘度域での粘性流動のための活性化エネルギーの大きさは減少し、50mol%で最小となった後、また増加すること[4]や、ガラスの延伸による複屈折の大きさは増加し、50mol%で最大になった後減少すること[5]などを有しており、古くからガラス構造についての知見を得るための試みがなされている。特に最近では、NMR測定[6]-[9]や、ラマン散乱[10, 11, 12]やIR[13]などの分光測定による短距離構造に関する検討が行われている。

例えば、 ^{31}P NMRを用いると、図 1.2 に示したような四種類の PO_4 ユニットを区別することが出来る。これらの各 PO_4 ユニットはリンが結合している架橋酸素の個数が n であるとすると Q^n によって表される。 P_2O_5 ガラスは3つの架橋酸素を持つ Q^3 のみによ

て形成されており、アルカリ量が増加するにつれて次の様な反応式によって、



各 PO_4 ユニットは Q^2 、 Q^1 へと変化することが明らかにされている [6]-[9]。

種々の構造解析の結果から、アルカリの添加に伴って、形成される非架橋酸素は図 1.2 に示したように、 P_2O_5 ガラス中に存在していた二重結合酸素と共鳴状態となっていることが推定されている。

また、上記の方法以外にもアルカリを 50mol% 含んだメタ組成のガラスを対象として、中性子線及び X 線回折を用いた構造解析も行われており [14, 15, 16]、二重結合酸素は取り扱われておらず全て非架橋酸素として帰属されている。

本章では、アルカリリン酸塩ガラスを作製し、精密に光電子スペクトルを測定することでアルカリ種及びアルカリ量により $O1s$ 電子の状態がどのような影響を受けるかに関して明らかにすることを目的とする。

4.2 実験

4.2.1 試料の準備

P_2O_5 ガラス作製のフローチャートを図 4.1 に示した。ガラス中に水分が残存しないよ

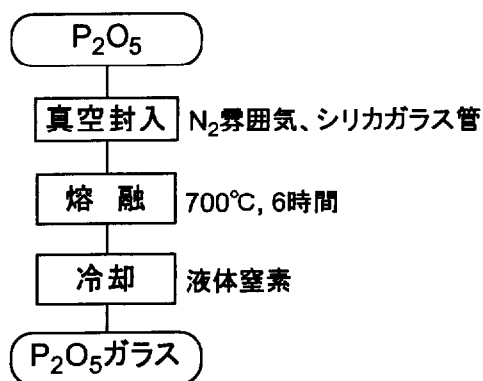


図 4.1: P_2O_5 ガラス作製フローチャート

うに原料には (株) レアメタリック製の P_2O_5 を用いた。 P_2O_5 は非常に吸水性が大きいため、乾燥窒素雰囲気のグローブボックス中でシリカガラス管に入れ減圧封入を行い、ガラス管を管状炉で 700°C、6 時間以上熔融した。ガラスを冷却する際に表面に水分が多量に

吸着するのを防ぐため、シリカガラス管を 700°C の管状炉から取り出した直後にガラス管ごと液体窒素で冷却し、 P_2O_5 ガラス表面を凍結させた。

$xR_2O \cdot (100-x)P_2O_5$ (mol%; $20 \leq x \leq 60$) ガラスは和光純薬(株)製特級試薬 $NH_4H_2PO_4$ 、 R_2CO_3 ($R = Li, Na, K$) を原料として作製した。フローチャートを図 4.2 に示した。ガラ

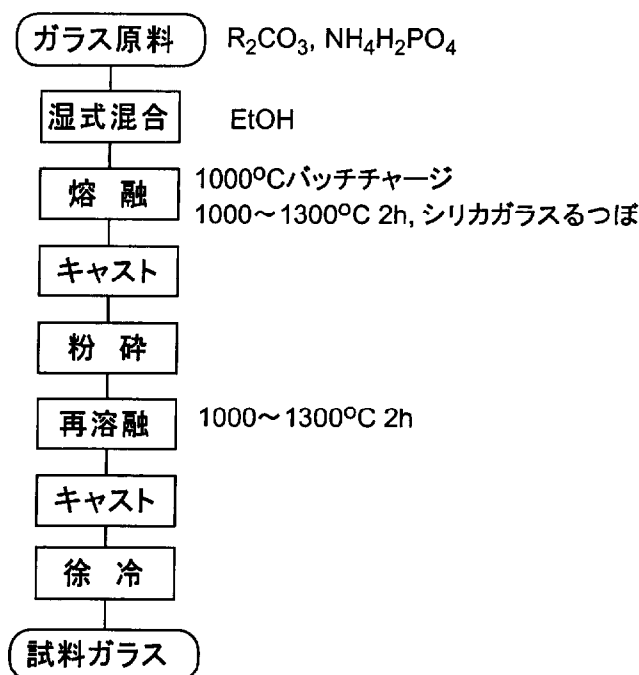


図 4.2: $xR_2O \cdot (100 - x)P_2O_5$ (mol%; $20 \leq x \leq 60$) ガラス作製
フローチャート

スが 50g になるように秤量したバッチを混合した後、シリカるつぼを用いて 1000°C で 2 時間溶かし、流し出したガラスを約 2mm 角に粉碎後、同様の条件で 2 時間再熔融した。ガラスはカーボン板に流しだした後、適当な温度で除冷を行った。

4.2.2 測定

ICP 測定

得られたガラスの組成を確認するために、SII SRS 1500VR を用いて、ICP 発光分析測定を行った。ガラスを粉碎し、 HCl 10ml と H_2SO_4 5ml とともに分解容器に入れてガラスを溶液として各網目形成カチオンとアルカリの比率から、ガラス組成を決定した。

IR 測定

作製したガラス中の水分量をナトリウムホウ酸塩ガラスと同様にガラスを 0.5 ～ 1mm 程度の厚さに研磨し、Shimadzu FTIR-8600PC を用いて半定量を行った。

XPS 測定

試料表面に大気中の水分が吸着しやすい P_2O_5 ガラスに関しては、以下のように測定した。シリカガラス管ごと液体窒素で冷却したサンプルを、XPS ホルダーにのせることの出来る大きさまで液体窒素中で破壊し、そのシリカガラス管に付着した P_2O_5 ガラス表面に対して破断を行わずに、第 2 章に示した測定条件で XPS 測定を行った。

作製したアルカリリン酸塩ガラスについては第 2 章に示した方法で O1s、リン 2p 軌道 (P2p)、アルカリの内殻軌道 (Li1s, Na1s, K2p) 光電子スペクトルを測定した。

4.3 結果

作製したアルカリリン酸塩ガラスの組成を表 4.1 に R_2O 量を用いて示した。各ガラス中の水分量は 0.2mol%以下であったことから、 R_2O 量が x mol% の場合にはガラス組成を $xR_2O \cdot (100 - x)P_2O_5$ (mol%) と表示することとする。

それぞれのガラスについて測定した O1s 光電子スペクトルを図 4.3 ～図 4.5 に示す。

O1s 光電子スペクトルは 2 つの異なるピークとして観測された。従来の報告に従うと高エネルギー側のピークが架橋酸素 (BO) に、低エネルギー側のピークが非架橋酸素、二重結合酸素またはこれらが共鳴状態を取っている酸素 (これらはまとめて末端酸素 (TO) と見なせる) に帰属される。アルカリ量の増加に伴って TO に帰属される低エネルギー側のピークが相対的に増大することが分かる。

得られたスペクトルを 2 つの Gauss 型ピークに分離したところ、ピークの半値幅はバラツキはあるものの組成による依存性はほとんどなく、平均値で比較するとそれぞれ 1.76 ± 0.27 eV、 1.57 ± 0.23 eV となった。

分離した各ピークの面積から低エネルギー側ピークの全面積に対する比率を算出した。このピーク面積比が末端酸素の存在比率に一致していることから、 $xR_2O \cdot (100 - x)P_2O_5$ (mol%) ガラス中に存在している TO の割合、 $200 \times 100 / (500 - 4x)$ (%) に対してスペクトルの低エネルギー側ピークの面積比を図 4.6 にプロットした。図中の直線は 1 対 1 を表しており、スペクトルから求められる TO の存在比率が組成から求められる値と一致していると言える。

表 4.1: 作製したアルカリリン酸塩ガラスの目標組成と分析組成
(R_2O 量 (mol%) により表示)

	目標組成	分析組成
R=Li	30	31.3±0.5
	40	39.5
	50	50.6
	60	60.4
R=Na	30	32.3
	40	40.6
	45	45.0
	50	50.1
	55	55.0
	60	59.7
R=K	20	25.7
	30	28.0
	40	35.5
	50	47.2

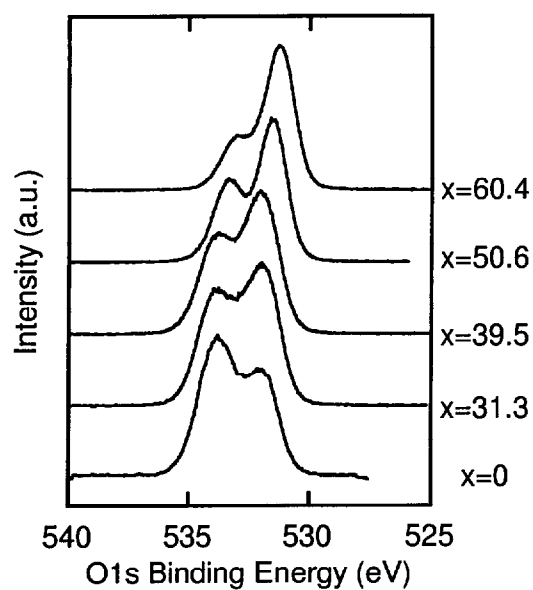


図 4.3: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

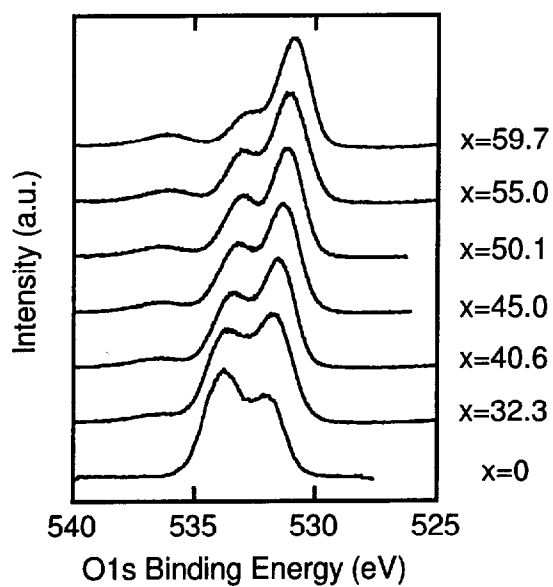


図 4.4: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

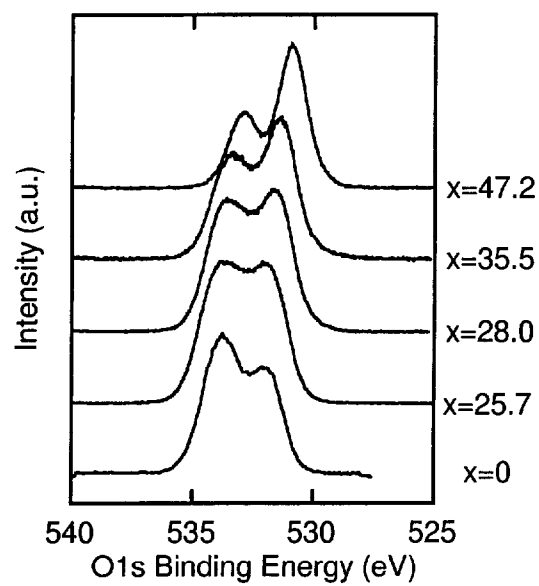


図 4.5: $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの O1s 光電子スペクトル

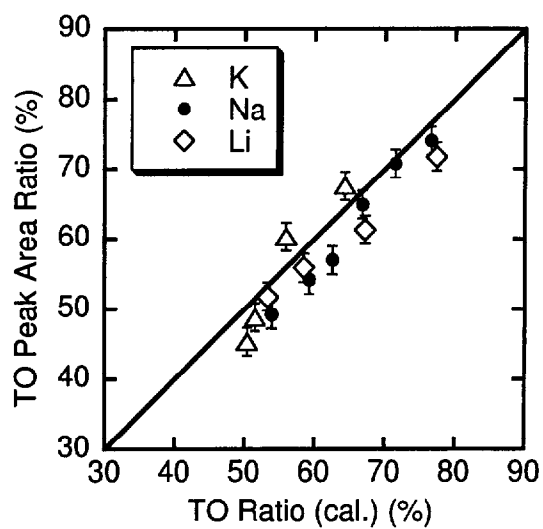


図 4.6: ガラス組成から求められる TO の割合と O1s 光電子スペクトルから求められる TO の割合

ピーク分離によって得られた各ピークの結合エネルギー変化をアルカリ量に対して図 4.7 にプロットした。図 4.7 より、各酸素に帰属される O1s 結合エネルギーはどちらもアルカ

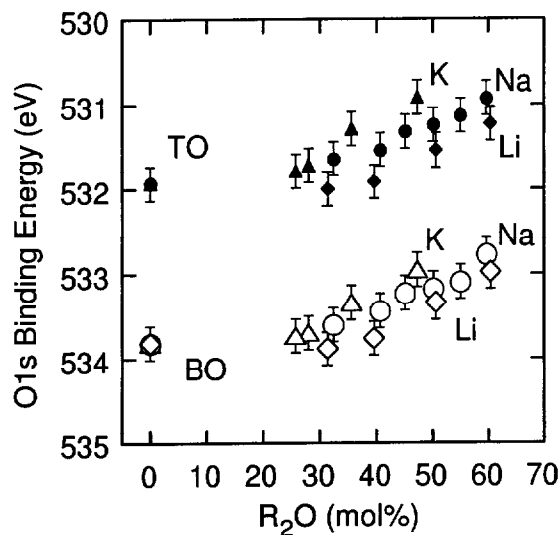


図 4.7: O1s 光電子スペクトルのケミカルシフト

リ量の増加に伴って低エネルギー側にケミカルシフトすることが分かる。ケミカルシフトは R_2O 量が 20mol%以上のガラスに関しては、アルカリ量の増加に対して直線的に低エネルギー側へケミカルシフトしているものの、 P_2O_5 ガラスまでを含めると直線的な変化とは言えない。また、アルカリ量の増加に伴うシフトは Li, Na, K の順に大きくなっていることが分かるが、アルカリ種が異なる場合の結合エネルギーの違いは余り大きくない。

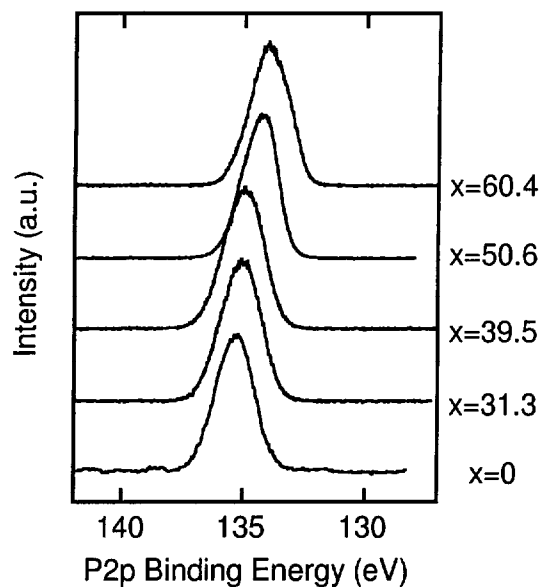


図 4.8: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの P2p 光電子
スペクトル

図 4.8～図 4.10 には P2p 光電子スペクトルを示し、これらの図よりアルカリ量の増加に伴って低エネルギー側にケミカルシフトすることが分かる。また、ピーク形状はほとんどの組成域において対称なピークであるが、アルカリ量が 60mol% 程度になった場合には非対称になった。これらのピークの結合エネルギーの変化を図 4.11 に示した。

アルカリ量の 20mol% 以上のガラスでは、アルカリ量の増加に伴ってほぼ直線的に低エネルギー側にケミカルシフトしているものの、 P_2O_5 ガラスを含めた直線と見なすことは出来ないと言える。シフトの大きさはアルカリ種による差は小さいものの、Li, Na, K の順に大きくなっていることが分かる。

アルカリの光電子スペクトルを図 4.12～図 4.14 に示したが、どのアルカリ種においてもガラス組成が変化してもほとんどケミカルシフトが観測されていない。

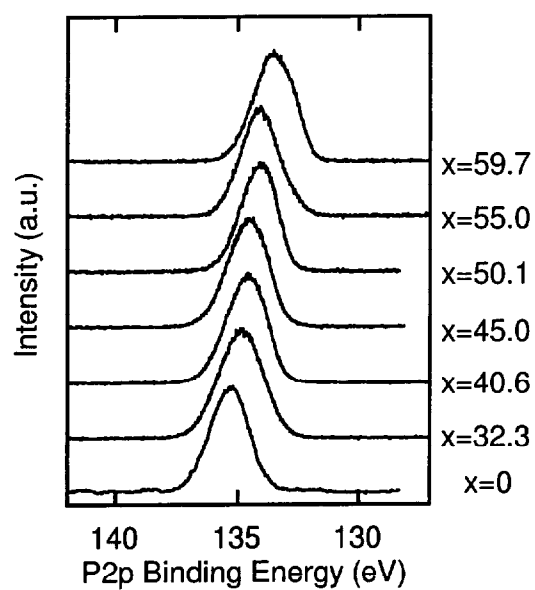


図 4.9: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの P2p 光電子スペクトル

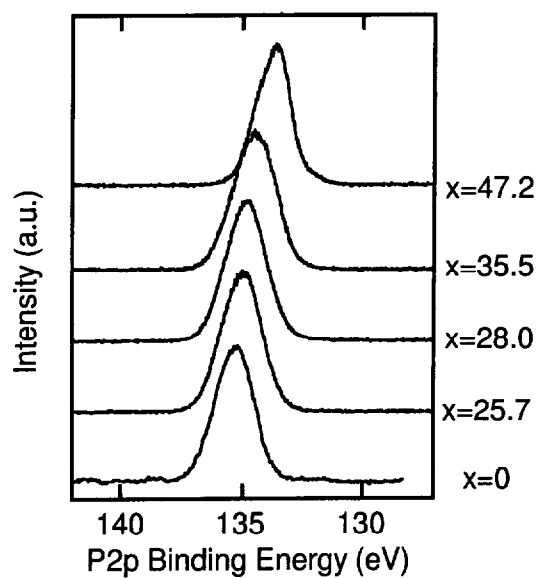


図 4.10: $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの P2p 光電子スペクトル

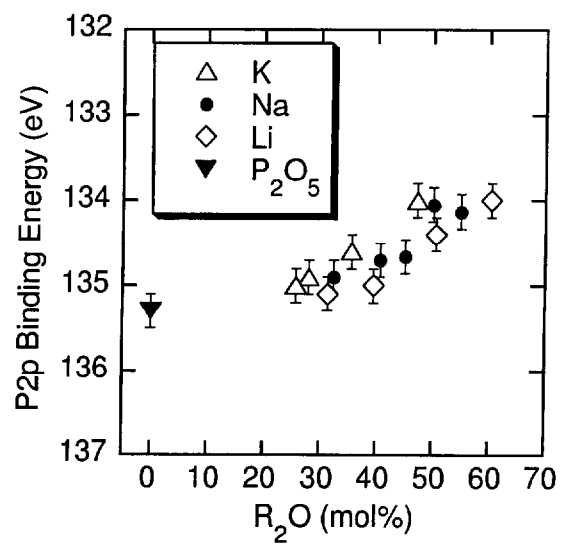


図 4.11: P2p 結合エネルギーのケミカルシフト

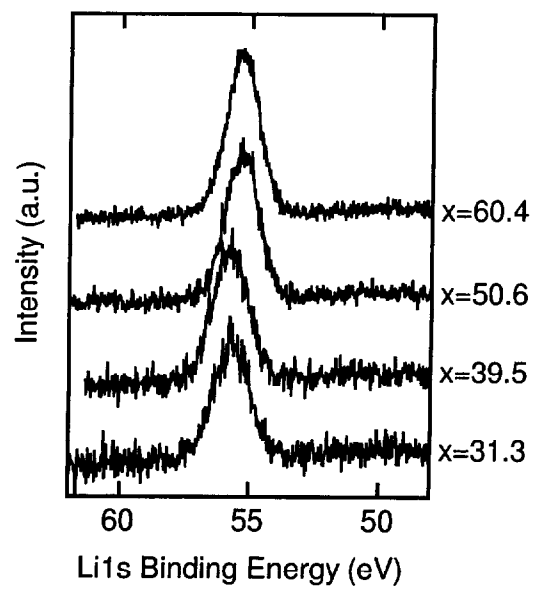


図 4.12: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの Li1s 光電子スペクトル

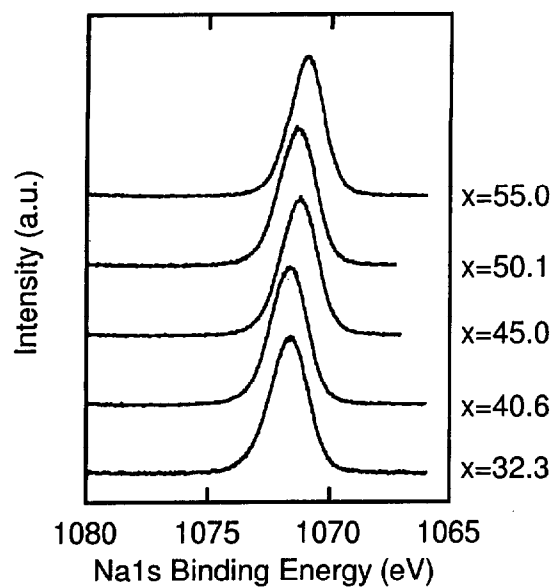


図 4.13: $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの Na1s 光電子スペクトル

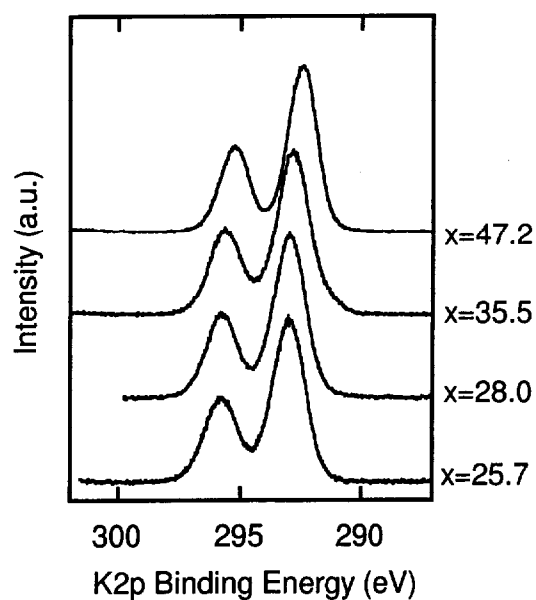


図 4.14: $x\text{K}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系ガラスの K2p 光電子スペクトル

4.4 考察

4.4.1 ガラス組成とケミカルシフト

これまでの報告では、アルカリリン酸塩ガラスに関して正確な結合エネルギーが決定されていない [1, 2, 3]。本測定においては、サンプルの作製から測定に至るまで注意を払っており、O1s 光電子スペクトルをピーク分離した面積比がガラス中に存在する各酸素の存在比率とほぼ一致し、もっとも精度よく測定されていると見なせる Kaneko らの報告したスペクトル [3] と比較するとその半値幅が狭くなっており、測定した結合エネルギーが正確なものであると言える。

リン酸塩ガラスは PO_4 四面体が結合してガラス骨格を形成しており、構造的には SiO_4 四面体が結合することによってガラス構造を作っているアルカリケイ酸塩ガラスと比較的類似しているが、それらのガラス系でのケミカルシフトの傾向は異なっている。これらを比較することでアルカリリン酸塩ガラス中の O1s 電子の状態に関する知見を得ることができるのと思われる。そこで、各 TO_4 ($\text{T}=\text{P}, \text{Si}$) 四面体 1 個あたりに配位しているアルカリ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) の個数が O1s 結合エネルギーに与える影響を比較するために、図 4.15 に、 R/T に対する O1s 結合エネルギーの変化をプロットした。これらを比較すると、明らかにその結合エネルギーはリン酸塩ガラスの方が高エネルギーであることが分かる。それぞれの酸素の電荷に関しては、Si 及び P の電気陰性度がそれぞれ 1.8 及び 2.1 であることから、酸素との電気陰性度差は Si の方が大きく、有効電荷はより小さな値になっていると考えられる。Charge Potential Model に従って (2.1) 式より O1s 結合エネルギーが架橋酸素及び非架橋酸素 (末端酸素) に対して Si と結合している方が P と結合しているよりも低エネルギーとなることが説明できる。

4.4.2 アルカリ種の影響

TO の O1s 電子にアルカリ種が与える影響としては、アルカリ種の影響については図 4.15 に示したように、アルカリケイ酸塩ガラスと比較すると、Li, Na, K の順に低エネルギーとなることに関しては同じであるが、アルカリ種の違いによるエネルギー差は小さく、ケミカルシフトの大小にはアルカリ種依存性がある点は異なっている。この点に関して、Charge Potential Model により考察する。

アルカリリン酸塩ガラスの (2.1) 式の原子間ポテンシャルの項は次式によって書き表すことが出来る。

$$V_{\text{O}} = \frac{q_{\text{R}^+}}{r_{\text{O}-\text{R}}} + \frac{q_{\text{P}}}{r_{\text{O}-\text{P}}} + \sum \frac{q_{\text{O}'}}{r_{\text{O}-\text{O}'}} \quad (4.2)$$

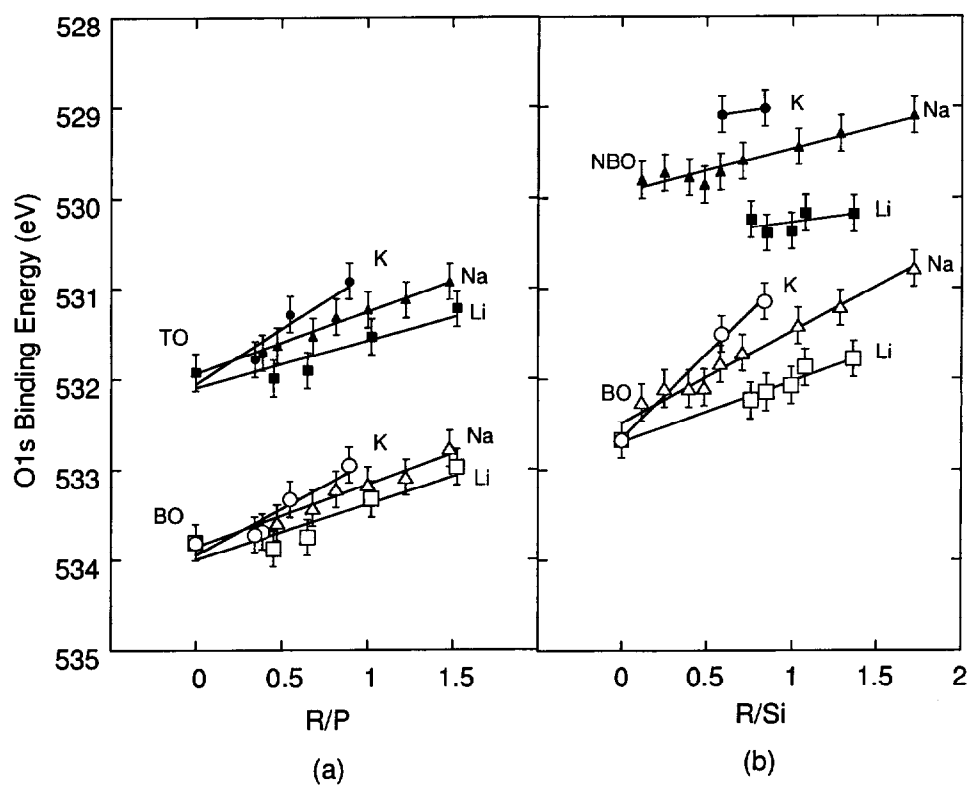


図 4.15: 各 TO_4 (T=P, Si) ユニット 1 個あたりのアルカリの個数と O 1s 結合エネルギー

アルカリケイ酸塩ガラスの (2.2) 式と同じ式で表される。従って、(4.2) 式の第二項目の絶対値は異なるものの、アルカリ種が Li, Na, K と変化する場合には、その影響を及ぼさないことから、アルカリケイ酸塩ガラスの NBO が直接結合しているアルカリの強い影響を受けたのに対して、リン酸塩ガラス中の TO はケイ酸塩ガラスほどはアルカリの影響が強いことが推定できる。アルカリリン酸塩ガラスの非架橋酸素は共鳴構造をとっていると考え、アルカリは 1 個の酸素とイオン結合をしているのではなく、局所的には二重結合酸素とも相互作用し、アルカリの影響が小さくなっているものと思われる。

R/P=1 のメタ組成のアルカリリン酸塩ガラスのアルカリの配位数に関しては、X 線または中性子散乱によって推定されており、アルカリが Li, Na, K の場合にそれぞれ 4.0[17]、5.7[14]、6.7[16] であるとされている。このときの酸素の結合様式に注目すると TO/BO がほぼ 2 となっている。一方、同様に Na/Si=1 の場合においては、その配位数はおおよそ 6 または 7 であることが報告されており [18]、酸素の存在比率は NBO/BO=2/3 である。

このように配位数はほとんど変わらないものの、酸素の存在比率は大きく異なり、実際に LiPO_3 結晶において Li に最近接に配位している酸素は全て NBO である [19] ことも考慮すると、リン酸塩ガラスではアルカリに配位しているのはほとんどが TO であることが類推される。一方、ケイ酸塩ガラスでは、アルカリに配位できる NBO はほとんどなく、BO も配位していると考えられている。リン酸塩ガラス中に存在している DBO と NBO は、アルカリに優先的に配位していると考えられ、アルカリの影響は配位しているこれらの酸素に分配されているのに対し、ケイ酸塩ガラスでは直接イオン結合している NBO に及ぼされるものと推定される。このように、リン酸塩ガラス中の TO へのアルカリの影響は、ケイ酸塩ガラス中の NBO へのそれに比較すると小さくなっており、結果として、 q_0 の電荷はアルカリの種類による影響をほとんど受けず、O1s 電子の結合エネルギー差が小さくなったものと推定される。

アルカリ量の増加に伴って、ケイ酸塩ガラスでは近接原子はほとんど変わらず、周囲に NBO の割合が増加するために、原子間ポテンシャル項が若干小さくなり低エネルギー側にケミカルシフトすることが推定された。リン酸塩ガラスでは、共鳴状態となっている非架橋酸素は共鳴状態となっていない二重結合酸素の電荷よりも大きな負電荷を持つことが分子軌道計算により報告されており [20]、1mol のアルカリに対して形成される NBO1mol とそこに存在していた DBO1mol の負電荷が大きくなることになり、アルカリ量の増加に伴って注目している TO の周囲には大きな負電荷を持つ酸素がケイ酸塩ガラスの 2 倍の割合で形成されるものと推定され、ケミカルシフトがケイ酸塩ガラスと比較して大きくなることが説明できる。

BO の O1s 電子にアルカリ種が与える影響も、NBO と同様にアルカリケイ酸塩ガラスと比較すると小さくなっていることが分かる。アルカリケイ酸塩ガラスの BO のケミカルシフトに関しては、Si の 3d 軌道を通じて NBO から BO への電子の逆供与の機構を第 2 章で検討してきた。P と Si が同周期であることを考慮すると、P3d 軌道を利用した電子の逆供与の機構がアルカリリン酸塩ガラスの BO においても考えることが出来る。実際には、原子番号の大小を考慮すると、P3d の原子軌道の方が Si3d に比べて深いために、混成軌道の形成に多く寄与することが可能となり、リン酸塩ガラスの PO_4 ユニットにおいて sp^3 混成軌道を作る際に形成される二重結合酸素とリンの間の π 結合には、3d 軌道が含まれている。従って、TO からの電子の逆供与も大きくなることが推定されるが、実際にはアルカリ種の違いによる結合エネルギーの違いは小さく、ケミカルシフトもケイ酸塩ガラスに比べて小さくなったことが図 4.15 より分かる。上記のように TO とのアルカリの相互作用はケイ酸塩ガラスに比べて小さくなっているものと思われ、結果として逆供与される電子へのアルカリ種の影響は小さくなるために結合エネルギーのアルカリ種による違いは小さくなったと考えられる。

アルカリの影響がケイ酸塩と比較して小さいために TO 上の電子はアルカリケイ酸塩ガラスの NBO に比べると小さくなっていることが予想される。従って、アルカリ量の増加に伴い TO が増加しても BO に対して逆供与される電子はケイ酸塩ガラスより少なく、ケミカルシフトが小さくなったことが理解できる。

このように、これまでの NMR[6]-[9] や IR[13]、ラマン散乱 [10, 11, 12] などの測定によって行われたアルカリリン酸塩ガラスの構造解析の結果から推定されている PO_4 四面体中の NBO と DBO が共鳴状態を取っている構造を仮定すると O1s 電子のケミカルシフトを説明することが出来る。

4.5 まとめ

アルカリリン酸塩ガラスの光電子スペクトルをガラス組成及び測定条件に注意して精密に測定したところ以下のことが明らかになった。

- (1) アルカリリン酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトルは 2 つのピークとして観測され、高エネルギー側のピークを架橋酸素、低エネルギー側のピークを末端酸素 (非架橋酸素、二重結合酸素、それらが共鳴状態を取っている酸素) に帰属することが出来た。
- (2) O1s 光電子スペクトルの各ピークはアルカリ量の増加に伴って低エネルギー側にケミ

カルシフトしており、アルカリケイ酸塩ガラスの結果と比較することによって、アルカリリン酸塩ガラス中の非架橋酸素は二重結合酸素と共鳴状態を取っていることが推定された。

参考文献

- [1] R. Brückner, H. -U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, J. Non-Cryst. Solids **42** (1980) 49-60.
- [2] R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, J. Non-Cryst. Solids **34** 127-36 (1979).
- [3] Y. Kaneko, J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi) **88** (1980) 497-99.
- [4] P.E. Gray, L.C. Klein, Phys. Chem Glasses **27** (1986) 241-44.
- [5] R. Wäsche, R. brückner, Phys. Chem. Glasses **27** (1986) 80-86, 87-94.
- [6] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, Solid State Nuclear Magnetic Resonance **5** (1995) 9-21.
- [7] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, J. Non-Cryst. Solids **116** (1990) 39-45.
- [8] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, J. Non-Cryst. Solids **177** (1994) 221-28.
- [9] R.K. Sato, R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids **143** (1992) 257-64.
- [10] C. Nelson, D.R. Tallant, Phys. Chem. Glasses **26** (1985) 119-22.
- [11] M. Tatsumisago, Y. Kowada, T. Minami, Phys. Chem. Glasses **29** (1988) 63-66.
- [12] J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, J. Non-Cryst. Solids **223** (1998) 21-31.
- [13] J.J. Hudgens and S.W. Martin, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 1691-96.
- [14] U. Hoppe, G. Walter, Phys. Chem. Glasses **33** (1992) 216-221.
- [15] U. Hoppe, D. Stanchel, D. Beyer, Physica Scripta **T 57** (1995) 122-26.
- [16] U. Hoppe, G. Walter, D. Stachel, A.C. Hannon, Z. Naurfosch. **51a** (1996) 179-86.

- [17] J. Swenson, A. Matic, A. Brodin, L. Börjesson, W.S. Howells, Phys. Rev. **B 58** (1998) 11331-37.
- [18] X. Xue, J.F. Stebbins, Phys. Chem. Minerals **20** (1993) 297.
- [19] P.J. Guitel, I. Tordjman, Acta Cryst. **B 32** (1976) 2960-66.
- [20] T. Uchino, Y. Ogata, J. Non-Cryst. Solids **181** (1995) 175-88.

第5章 リン酸塩ガラス中のO1s電子に関する分子軌道計算

5.1 序

第4章より、アルカリリン酸塩ガラス中の非架橋酸素及び二重結合酸素は共鳴構造をとっていると考えることでO1s結合エネルギーのケミカルシフトを理解することが出来た。これまでのO1s光電子スペクトルの取り扱いとしては高エネルギー側のピークは架橋酸素に帰属されているが、低エネルギー側のピークに関しては第2章に示したように異なる2つの扱いがなされている。Greshら[1]及びKaneko[2]は、非架橋酸素と二重結合酸素が共鳴状態を取っており、1つのピークに帰属できるものとして解釈している。一方、Brücknerら[3]は、ガラスの組成から架橋酸素、非架橋酸素、二重結合酸素の量比を計算して、低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素の2種類の酸素に帰属し、さらに計算上では、非架橋酸素と二重結合酸素の量比が同じであるメタ組成の場合においても、これらの酸素の結合エネルギーは約0.4eV異なった、区別できるものであることを報告している。ガラス中の酸素の結合様式とO1s電子の状態の対応関係がリン酸塩ガラスでは十分になっていないと言える。

これまでの報告例[4]-[10]から考えると、化学結合状態と電子状態の検討には分子軌道計算が有効な手段となりうると考えられることから、前章において、密度汎関数法を用いて酸素を含む種々の実在分子に対してO1s電子の状態について検討し、O1s軌道エネルギーを用いることでO1s結合エネルギーを議論できる可能性を示した。また、Uchinoらは、アルカリリン酸塩ガラスに関してHF法を用いた分子軌道計算を適用し、計算で得られたデータと各種分光法での実測値との対応関係が得られることを報告しており、XPSに関してもO1s軌道エネルギーとO1s光電子スペクトルとの対応関係を確認している[9, 10]。彼らは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスに関するO1s光電子スペクトルの二重結合酸素と非架橋酸素の解釈についてO1s軌道エネルギーを用いて記述しており、 PO_4 四面体2個から成る小さなクラスターを用いた計算結果から、これらの酸素を明らかに区別するような構造的な違いは存在せず、そのO1s軌道エネルギーの差も0.02eVと非常に小さいことを示している[10]。しかしながら、実際のガラス中に存在するような不規則性に伴ってどの様に

酸素の電子状態に影響を及ぼすかに関しては記述されておらず、また、メタ組成における Brückner ら [3] のピーク分離結果で得られた約 0.4eV のエネルギー差との相違についての議論はなされていない。

本章では、密度汎関数法を用いた分子軌道計算により酸素の結合様式と電子状態の対応関係を明らかにするために、酸素を含む各種実在分子について計算を行い、その計算精度の検証を行った後、リチウムリン酸塩ガラスのモデルを作製し、O1s 光電子スペクトルの低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素に分けて帰属すべきか、または共鳴状態として本来 1 つのピークとして解釈すべきかを検討する。

5.2 実在分子の分子軌道計算

5.2.1 計算手法

酸素を含む実在分子に関しては密度汎関数法 [11] を用いて構造最適化を行い、それらの分子構造及び O1s 結合エネルギーを実測値と比較することによって計算の精度を確認した。密度汎関数法の計算において、原子軌道を表す基底関数及び電子相関を取り入れるための交換相関汎関数を変えることによってその計算精度に影響を及ぼすことから、これらを変えたいくつかの計算レベルに対して計算を行った。取り上げた計算レベルは以下の通りである。

- (1) 基底関数に triple-zeta を用い、交換相関汎関数には Slater の交換関数 [12] 及び Volk, Wilk, Nauslar の相関関数 [13] を用いた TZ-SVWN
- (2) 基底関数は triple-zeta で、交換相関汎関数に Becke の交換関数 [14] 及び Lee-Yang-Parr の相関関数 [15](BLYP) を用いた TZ-BLYP
- (3) 基底関数は double-zeta を用い、交換相関汎関数には BLYP を用いた DZ-BLYP

(1) と (2) から交換相関汎関数の影響を、(2) と (3) から基底関数の影響を検討した。triple-zeta 基底関数は TZ94P(以下 TZ と表記) と呼ばれる Gauss 型関数で、H には (5s,1p)/[3s,1p]、C,N,O,F には (10s,6p,1d)/[4s,3p,1d]、S には (13s,9p,1d)/[5s,4p,1d] で表される関数を用いた。double-zeta 基底関数は DZVP(以下 DZ と表記) と呼ばれる関数で、H には (5s)/[2s]、C,N,O,F には (9s,5p,1d)/[3s,2p,1d]、S には (12s,8p,1d)/[4s,3p,1d] で表される関数を用いた。

また、最適化構造に対して、各軌道のエネルギー及び Mulliken 電荷を算出した。計算には DGauss[16] を用いた。

さらに、基底状態の全エネルギー $E(M)$ 及び O1s 軌道の電子がイオン化された状態の全エネルギー $E(M^+)$ を計算し、 Δ SCF 法に基づいて、構造最適化を行ったそれぞれの分子に対して次式に従って O1s 結合エネルギーを算出した。

$$\text{B.E.}(\text{O1s}) = E(M^+) - E(M) \quad (5.1)$$

5.2.2 結果と考察

計算した各分子の構造因子を表 5.1 ～ 5.4 に示した。基底関数を同じにした場合の結合距離は、平均偏差は BLYP を用いた場合に SVWN を用いた場合より 0.01Å 長く、またそれぞれの分子毎に比較してもほとんどの分子で BLYP を用いたもののほうが SVWN を用いたものより長くなることが確認された。

結合角に関しては平均偏差で比較した場合、BLYP の方が SVWN より 0.1° 大きめに見積もられた。

表 5.1: 計算された各構造因子 #1
(r:結合距離 (Å)、a:結合角 (deg.))

Molecules			Exp.	TZ-SVWN	TZ-BLYP	DZ-BLYP
R-C=O group						
1	HCHO	r(O=C)	1.208	1.228	1.243	1.225
		a(O=C-H)	121.8	121.7	121.3	122.2
2	CH ₃ CHO	r(O=C)	1.210	1.234	1.248	
		a(O=C-C)	124.1	123.4	123.5	
		a(O=C-H)		119.6	119.7	
3	(CH ₃) ₂ CO	r(O=C)	1.214	1.239	1.234	1.234
		a(O=C-C)		121.4	121.6	121.8
4	CH ₃ COC ₂ H ₅	r(O=C)	1.219	1.240	1.254	
		a(O=C-C)	121.9	121.0	120.7	
5	C ₆ H ₁₀ O	r(O=C)		1.250	1.254	
		a(O=C-C)		122.5	122.2	
6	CH ₃ CFO	r(O=C)		1.204	1.214	
		a(O=C-C)		129.8	130.5	
		a(O=C-F)		119.7	119.2	
7	NH ₂ CHO	r(O=C)	1.212	1.239	1.254	
		a(O=C-N)	125.0	124.1	124.2	
		a(O=C-H)		124.1	122.5	
8	CH ₂ CO	r(O=C)	1.161	1.187	1.199	1.188
9	CO ₂	r(O=C)	1.160	1.186	1.199	

表 5.2: 計算された各構造因子 #2

Molecules			Exp.	TZ-SVWN	TZ-BLYP	DZ-BLYP
R-OH group						
10	H ₂ O	r(O-H)	0.958	0.974	0.974	0.980
		a(H-O-H)	104.5	105.8	105.5	104.4
11	CH ₃ OH	r(O-C)	1.421	1.445	1.489	1.445
		r(O-H)	0.963	0.972	0.974	0.979
		a(C-O-H)	108.0	106.5	108.4	107.5
12	C ₂ H ₅ OH	r(O-C)	1.431	1.450	1.494	
		r(O-H)	0.971	0.975	0.975	
		a(C-O-H)	105.0	108.8	108.2	
13	C ₆ H ₅ OH	r(O-C)	1.374	1.383	1.420	
		r(O-H)	0.957	0.976	0.976	
		a(C-O-H)	108.8	110.1	109.6	
14	(CH ₃) ₂ CHOH	r(O-C)		1.457	1.505	
		r(O-H)		0.975	0.976	
		a(C-O-H)		108.9	108.4	
15	C ₅ H ₉ OH	r(O-C)		1.445	1.490	
		r(O-H)		0.975	0.975	
		a(C-O-H)		109.3	108.3	

表 5.3: 計算された各構造因子 #3

Molecules			Exp.	TZ-SVWN	TZ-BLYP	DZ-BLYP
R-COOH group						
16	HCOOH	r(O=C)	1.195	1.216	1.228	
		r(O-C)	1.352	1.369	1.405	
		r(O-H)	0.956	0.980	0.979	
		a(O=C-O)	122.1	120.7	121.5	
		a(O-C-H)	114.6	114.1	113.7	
		a(O=C-H)	109.7	110.9	109.8	
		a(C-O-H)	123.2	124.3	124.9	
17	CH ₃ COOH	r(O=C)	1.212	1.221	1.233	1.220
		r(O-C)	1.361	1.381	1.419	1.389
		r(O-H)		0.977	0.977	0.983
		a(O=C-O)		119.3	118.8	109.7
		a(O=C-C)	126.6	125.3	125.4	125.5
		a(O-C-C)	110.6	115.4	118.8	119.5
		a(C-O-H)		111.3	111.0	109.7
18	C ₂ H ₅ COOH	r(O=C)		1.224	1.235	
		r(O-C)		1.379	1.418	
		r(O-H)		0.978	0.977	
		a(O=C-O)		119.2	118.9	
		a(O=C-C)		124.2	124.8	
		a(O-C-C)		116.6	116.2	
		a(C-O-H)		111.0	109.7	
R-O-R' group						
19	(CH ₃) ₂ O	r(C-O)	1.415	1.435	1.473	1.434
		a(C-O-C)	111.8	114.2	112.7	111.5
20	CH ₃ OC ₂ H ₅	r(O-C)	1.418	1.436	1.479	
		a(O-C-C)	109.4	113.0	113.5	
		a(C-O-C)	109.0	108.5	108.8	
21	(C ₂ H ₅) ₂ O	r(O-C)		1.440	1.484	
		a(C-O-C)		113.8	115.3	

表 5.4: 計算された各構造因子 #4

Molecules			Exp.	TZ-SVWN	TZ-BLYP	DZ-BLYP
Others						
22	CO	r(O≡C)	1.128	1.151	1.162	1.155
23	N ₂ O	r(O=N)	1.184	1.220	1.248	
24	NO ₂	r(O=N)	1.195	1.235	1.262	
		a(O=N=O)	133.9	133.9	133.2	
25	O ₂	r(O=O)	1.208	1.272	1.300	
26	NO	r(O=N)	1.151	1.190	1.209	
27	CH ₃ NOO	r(O=N)	1.224	1.262	1.290	
		a(O=N=O)	125.3	125.1	124.9	
		a(O=N-C)		117.5	117.6	
28	O ₃	r(O-O)	1.272	1.327	1.363	
		a(O-O-O)	117.8	117.7	117.6	
29	C ₄ H ₄ O	r(O-C)	1.362	1.381	1.413	
		a(C-O-C)	106.6	107.2	110.0	
		a(O=C-C)	110.7	109.6	109.9	
30	OF ₂	r(O-F)	1.405	1.448	1.492	
		a(F-O-F)	103.1	104.2	104.8	
31	SOF ₂	r(O=S)	1.420	1.544	1.567	
		a(O=S-F)	106.2	105.9	105.9	
32	SO ₂	r(O=S)	1.431	1.584	1.615	
		a(O=S=O)	119.3	114.3	114.2	
Bond distance						
average deviation				0.019	0.026	0.007
average error				0.032	0.054	0.019
Bond angles						
average deviation				1.482	1.646	2.542
average error				0.261	0.477	1.225

交換相関汎関数の違いによる影響を見るために、計算値と実測値の比較を結合距離に関しては図 5.1 に結合角に関しては図 5.2 に示した。

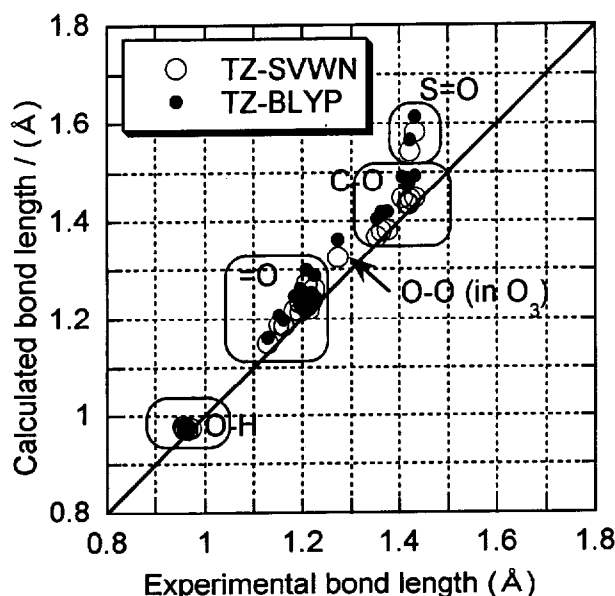


図 5.1: 結合距離への交換相関汎関数の影響

図 5.1 から、実際の結合距離が長くなるにつれて、BLYP を用いた場合の方が SVWN を用いた場合よりも長く見積もられていることがわかり、S=O 結合や C-O 結合などの結合において BLYP が SVWN に比べて過大評価する傾向があるものと理解された。BLYP を汎関数として用いたときの特徴であり、この汎関数は多くの結合距離を長めに見積もることはこれまで Johnson ら [17] や Andzelm [18] らによって報告されている。酸素原子の結合に関しても同様の傾向があることが分かる。実測値との比較では、S=O 距離は若干長い、全体的にはほぼ一致していると言える。

図 5.2 より結合角の変化は、C-C-O 角、C-O-C 角が BLYP を用いた場合にだけ SVWN を用いるよりも BLYP を用いた方が大きく計算されているものの、各計算レベルで得られた値はよく一致した。BLYP レベルでのみ大きくなった、結合角はどちらもフラン (C₄H₄O) 分子に帰属されており、この分子は環状構造を有しており、またその構造中に結合距離が長くなる傾向がある C-O 結合を有しているために結合角にその影響が表れたことが推定できる。実測値との比較においては、S=O=S 角は小さく、またフラン分子の C-C-O 角、C-O-C 角が大きくなっているものの、全体的には実測値とよく一致した。

交換相関汎関数の影響はあまり大きくないが、汎関数の小さな SVWN の方が構造因子を正確に再現しているものと言える。

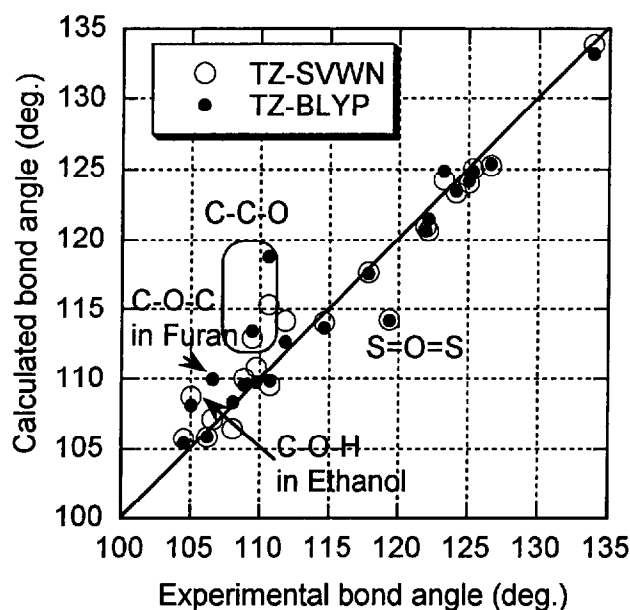


図 5.2: 結合角への交換相関汎関数の影響

基底関数の違いが構造因子に与える影響を結合距離について図 5.3 に、結合角について図 5.4 に示した。

図 5.3 より、DZ を用いた場合には TZ を用いた場合よりも若干短めに計算されており、実測値と比較した場合に長めに算出された C-O などの結合距離を TZ より精度良く算出できているといえる。

図 5.4 より、DZ と TZ の結合角の計算結果はほぼ一致しており、基底関数の影響はほとんどないことが分かる。実測値との比較においては、C-C-O 角が大きく見積もられているが、その差も 10% 以内では一致しており、精度良く再現されたとと言える。

基底関数の構造因子への影響はほとんどないが、結合距離においては若干 DZ レベルの方が良い精度で結果を与えるものと思われた。

計算された O1s 結合エネルギーの精度を算出するために、各計算レベルで得られた O1s 結合エネルギーの値を実測のそれに対して図 5.5 にプロットした。

図中の $X\alpha$ 、DZ-Snull は Stener の結果 [19] である。Stener らは $X\alpha$ 法を用いており、Slater の交換汎関数 [20] を用いた相関汎関数のない密度汎関数法として理解できるため、本結果との比較に用いた。Stener らは本計算とは異なるものの、double-zeta 型の基底関数を用いている。最小二乗法によって計算された直線の傾き DZ-BLYP, TZ-BLYP, TZ-SVWN レベルにおいて 1.054, 1.011, 1.075 であり、相関係数は 99.4%, 99.0%, 99.5% となった。また、

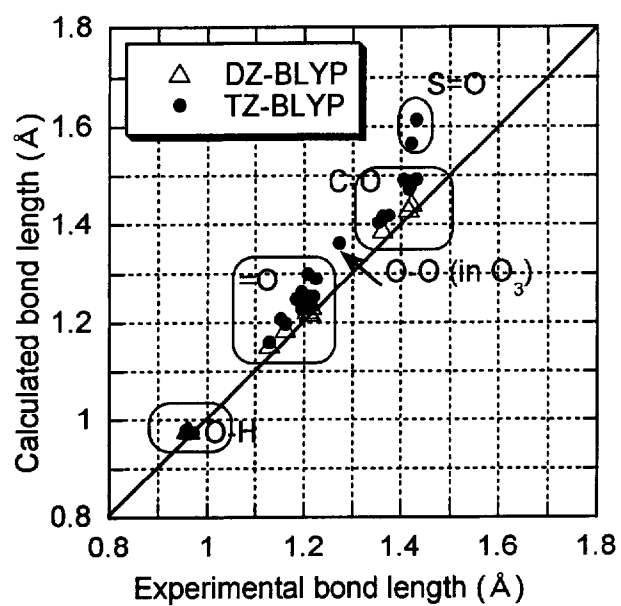


図 5.3: 結合距離への基底関数の影響

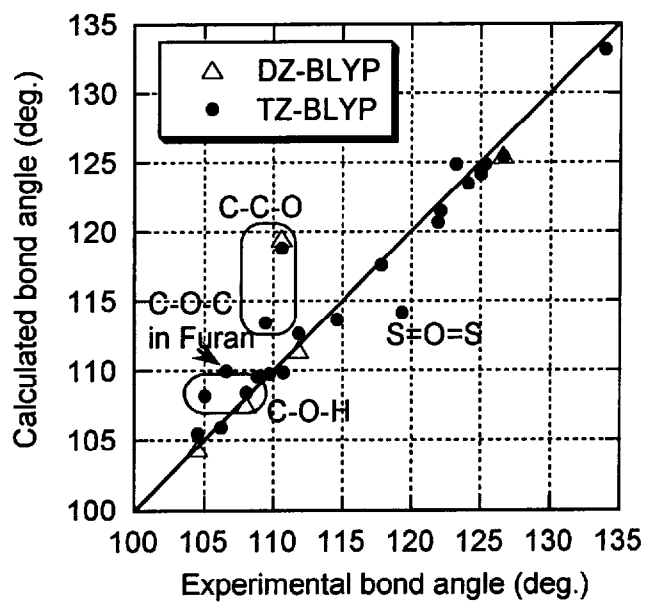


図 5.4: 結合角への基底関数の影響

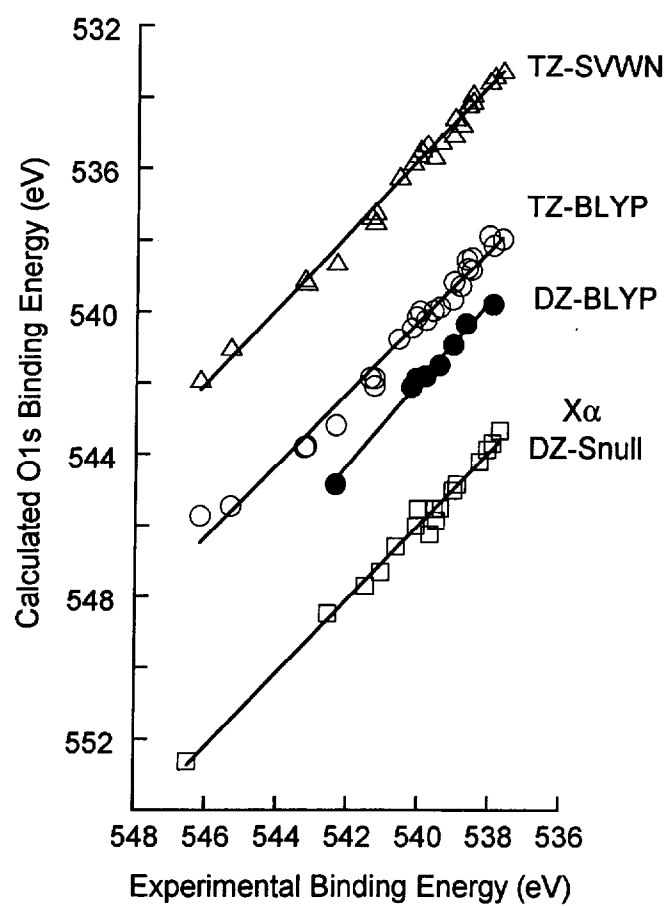


図 5.5: 各計算レベルで算出された O1s 結合エネルギー

実験値との平均のずれはDZ-BLYP,TZ-BLYP,TZ-SVWN レベルにおいて1.92eV、-0.26eV および4.29eV である。

実測値と比較した場合の計算精度はどの計算レベルにおいても1%以下で一致しており、どの計算手法でも精度良く計算できることが分かる。計算の際に用いた Δ SCF法を考慮すると、基底状態とイオン化状態での状態の違いから算出しているため、O1s軌道が内殻であることからイオン化に伴ってその軌道より上の軌道にある電子が軌道緩和される際に、汎関数、基底関数によらずポテンシャルの形状は同じ形状に安定化することを示唆している。すなわち、O1s結合エネルギーにおいては相関エネルギーや交換エネルギーの効果は小さくなく、そのポテンシャルを決定する、電子間及び核間のポテンシャルエネルギー及び、核-電子間のクーロン相互作用のみでエネルギーが決定されることを示唆している。

交換相関汎関数の影響に関して、TZ-BLYPとTZ-SVWNの結果及びDZ-BLYPとDZ-Snullを比較するとその計算精度においては影響は小さいものの、絶対値の比較を行うとBLYPの方が実測値とよく一致したと言える。特に、TZ-BLYPを用いた場合において実測値と最も近くなった。この原因としては、最も汎関数が大きく、基底関数も大きいためTZ-BLYPレベルにおいて、系の全エネルギーが最も安定になっており、エネルギー的にはすべての分子において実際の系に近いと思われる。

基底関数の影響に関してはTZ-BLYPとDZ-BLYPを比較すると、TZの方が実測値に近いが、DZ-BLYPとTZ-BLYPのエネルギー差は2eV程度であり、交換相関汎関数を変えた場合の4eVの差に比べて小さく、基底関数の影響は交換相関汎関数の影響より小さいといえる。しかしながら、今回の計算ではdouble-zetaとtriple-zetaの違いしか検討していないので分極関数やdiffuse関数を取り入れることによってもう少し改善されることが考えられる。実際の例としては、2つの分極関数を加えたTZ2P基底関数を用いた場合の最適化構造と6-31G**、6-31G*及びDZPを用いた場合の最適化構造及び振動数の比較がMurrayらによっていくつかの分子に関して行われており、分極を2つ含む6-31G**とTZ2Pの結果を比較した場合にはほとんど見られていないが、分極関数を1つしか含まない6-31G*との比較では1%程度は改善されることが示されている[21]。

また、Chongらの一般化遷移状態法を用いた報告にはcc-pV5Z基底関数を用いることによって結合エネルギーが精度よく計算できることが示されており、B88/P86交換相関汎関数を用いた場合に平均偏差が0.23になった[22]。本計算においては、計算を行った分子の種類は異なっているものの、TZ-BLYPで0.26eVになっており、さらに大きくcc-pVZの様な電子相関を取り入れる基底関数を用いることによって改善されることが期待される。

このようにO1s結合エネルギーはこれらの分子に対して、 Δ SCF法を用いることによって精度よく計算できることが分かった。しかしながら、-COOH基のように酸素を2個含

む分子に対しては、よりエネルギーの低い軌道の電子についてしか計算できず、酸化物ガラスのモデルのように酸素を数多く含む系にこの方法を適用することは困難であるものと思われる。

そこで、以下では、より簡便に算出出来、O1s 電子の状態を表す O1s 軌道エネルギーについて検討する。図 5.6 に実測の O1s 結合エネルギーと TZ-SVWN レベル及び TZ-BLYP レベルで計算された O1s 軌道エネルギーの関係を示した。図より系統的な分子形状を有

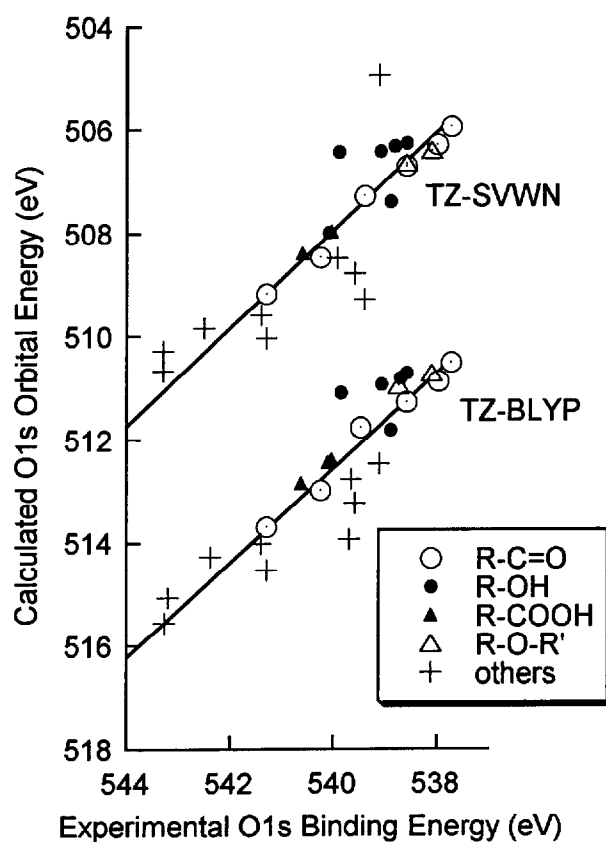


図 5.6: TZ-SVWN レベル及び TZ-BLYP レベルで計算された O1s 結合エネルギーと軌道エネルギーの関係

していない「others」に分類されている分子についてのばらつきは大きいものの、それ以外の分子に関しては実測の結合エネルギーと計算で得られた軌道エネルギーが強い直線的な相関を示していることが分かる。それぞれの計算レベルで得られた相関を直線によって回帰してみると、TZ-SVWN、TZ-BLYP のそれぞれのレベルにおいて、傾きは 0.949, 0.920 であり、相関係数は 0.949, 0.956 となっており、厳密にケミカルシフトが一致しているわけではないが、おおよそのケミカルシフトの傾向を予測するために有効なパラメータ

であると言える。密度汎関数法の軌道エネルギーは HF 法の軌道エネルギーとは異なり、光電子スペクトルとの対応関係が理論的には証明されていない。しかしながら、図 5.6 を踏まえると O1s 軌道エネルギーを用いて O1s 結合エネルギーがおおよそ評価できると言える。

また、酸素の電子状態を表す電荷について検討するために酸素の Mulliken 電荷を計算し表 5.5 及び表 5.6 に示した。

TZ-BLYP 及び TZ-SVWN においては R-C=O グループの HCHO から C₆H₁₀O 分子において官能基のサイズが大きくなるに従って、酸素の負電荷は 0.1 程度減少することが確認された。また、これら以外の R-C=O グループの分子及び CO に関しては -0.5 以上の大きな負電荷になった。一方、R-COOH 及び R-O-R' グループにおいてはサイズが大きくなるにつれて、酸素の負電荷は 0.6 程度増加した。R-OH グループにおいては系統的な変化は見られず、特に R が環状構造を取っていない CH₃OH、C₂H₅OH、(CH₃)₂CHOH においてはほぼ一定の電荷になった。

このように電荷の値は計算レベルによって異なっており、図 5.7 に TZ-BLYP で計算された電荷に対して DZ-BLYP 及び TZ-SVWN で計算された電荷を示した。この図より基

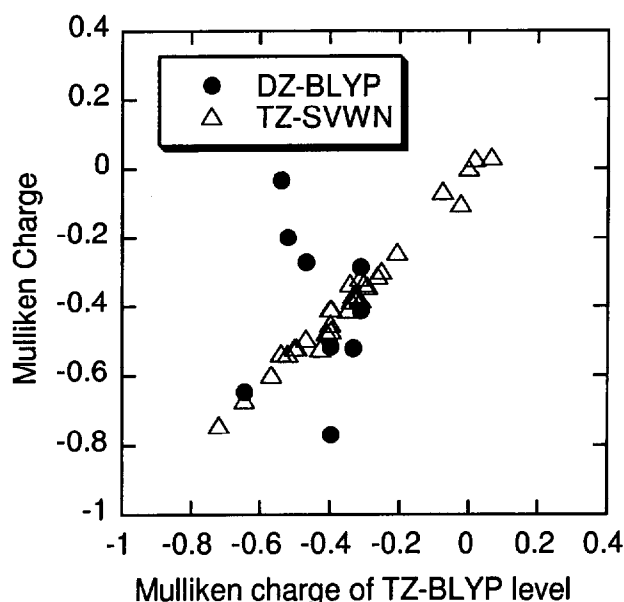


図 5.7: TZ-BLYP レベルの Mulliken 電荷と TZ-SVWN 及び DZ-BLYP レベルの Mulliken 電荷

底関数が同じ場合には、その電荷の大小は同じ対応関係を示しているのに対して、基底関数が異なるとその大小関係も逆転しており、電荷を議論する際には注意を払う必要がある

表 5.5: 各計算レベルで算出した Mulliken 電荷 #1

Molecules		TZ-SVWN	TZ-BLYP	DZ-BLYP
R-C=O group				
1	HCHO	-0.535	-0.521	-0.197
2	CH ₃ CHO	-0.516	-0.493	
3	(CH ₃) ₂ CO	-0.492	-0.468	-0.269
4	CH ₃ COC ₂ H ₅	-0.405	-0.398	
5	C ₆ H ₁₀ O	-0.405	-0.395	
6	CH ₃ CFO	-0.516	-0.500	
7	NH ₂ CHO	-0.597	-0.568	
R-OH group				
8	H ₂ O	-0.468	-0.397	-0.768
9	CH ₃ OH	-0.366	-0.333	-0.519
10	C ₂ H ₅ OH	-0.369	-0.322	
11	(CH ₃) ₂ CHOH	-0.383	-0.337	
12	C ₅ H ₉ OH	-0.450	-0.398	-0.514
13	C ₆ H ₅ OH	-0.520	-0.426	
R-COOH group				
14	HCOOH	-0.339	-0.293	
15	CH ₃ COOH	-0.379	-0.313	-0.410
16	C ₂ H ₅ COOH	-0.409	-0.349	
R-O-R' group				
17	(CH ₃) ₂ O	-0.315	-0.313	-0.284
18	CH ₃ OC ₂ H ₅	-0.370	-0.320	
19	(C ₂ H ₅) ₂ O	-0.331	-0.342	

表 5.6: 各計算レベルで算出した Mulliken 電荷 #2

	Molecules	TZ-SVWN	TZ-BLYP	DZ-BLYP
	Others			
20	CO	-0.533	-0.540	-0.034
21	CH ₂ CO	-0.668	-0.645	-0.645
22	CO ₂	-0.740	-0.719	
23	N ₂ O	-0.241	-0.207	
24	NO ₂	-0.295	-0.252	
25	O ₂	0.000	0.000	
26	NO	-0.331	-0.303	
27	CH ₃ NO ₂	-0.309	-0.264	
28	O ₃	-0.101	-0.024	
29	C ₄ H ₄ O	-0.474	-0.408	
30	OF ₂	0.035	0.065	
31	SOF ₂	0.029	0.018	
32	SO ₂	-0.066	-0.075	

ものと思われた。電荷に関しては、CO 分子において炭素が負電荷、酸素が正電荷を持つことが実験的に調べられており [23]、本結果では、どの計算レベルにおいても酸素は負電荷となっており、実験値と異なっている。しかしながら、DZ レベルにおいては非常に 0 に近い値となっており、電荷を計算する際には TZ レベルよりは DZ レベルの方がよいものと思われる。

上記の議論より、構造因子に関しては、あまり関数の影響はなく、O1s 電子の状態を再現するためには、大きな交換相関汎関数である BLYP を用いた方がよいことが分かった。O1s 軌道エネルギーを用いることによっても O1s 結合エネルギーが推定できると思われた。酸素の電荷に関しては、密度汎関数の影響はないものの、基底関数の影響は大きく、TZ 関数に比べると DZ 関数を用いた方が精度よく計算できるものと思われた。

5.3 リチウムリン酸塩ガラスの分子軌道計算

5.3.1 モデルと計算方法

ガラスに対して分子軌道計算を行う場合には、用いるモデルがどの程度実際の系を反映しているかが重要である。多くの計算は結晶構造に基づいてモデル作製が行われており、本節では同組成の結晶が存在するリチウムメタリン酸塩を取り上げ、酸素の結合様式と O1s 電子の状態の対応関係を検討する。リチウムメタリン酸塩は、結晶とガラスに関してラマンスペクトルが測定されており、どちらも鎖状構造を有していることが確認されている [24]。ガラスが結晶の構造 [25, 26] と類似していることが明らかになっているこの組成においては、結晶構造から推定すると、構造的に非架橋酸素と二重結合酸素の区別がない共鳴状態であると考えられる。

このような構造を有するモデルとしては、リチウムと酸素の間の結合状態において次のようなものが考えられる。同じ鎖上にある異なる酸素が Li^+ イオンと共鳴状態を取っている場合及び別の鎖上にある異なる酸素が Li^+ イオンと共鳴状態を取っている場合である。同じ鎖上での共鳴状態では、1 個の PO_4 四面体ユニット内で共鳴状態になっているものと同じ鎖上にある異なる PO_4 ユニット間で共鳴状態になっているものが考えられる。本論文中においては、 PO_4 ユニット 2 個という小さいサイズのモデルでもその電子状態を検討することができ、またそれぞれの PO_4 ユニットをつなぎ合わせていくことで長鎖状の構造を容易に作ることもできるという理由から、1 個の PO_4 四面体ユニット内で共鳴状態になっている構造を取り上げる。計算では、非架橋酸素と二重結合酸素の区別を検討する必要性から、分子軌道計算を行う際の初期の構造においてこれらの酸素を区別し、1 個

の PO_4 のユニット中に Li^+ イオンに結合した非架橋酸素及び Li^+ イオンには結合していない二重結合酸素をそれぞれ1個ずつ含むモデルを用いた。

実際にはリチウムリン酸塩鎖状構造を形成する PO_4 四面体ユニット間の結合位置の変化により、非架橋酸素、二重結合酸素がどのような影響を受けるかを調べるために PO_4 ユニット2個のモデルを取り上げた。さらに、 PO_4 ユニットの個数を2,4,5個と増やしたモデルによる鎖長依存性の検討、5ユニット鎖を用いた二面角依存性の検討を行った。

まず、隣接する二つの PO_4 ユニットの結合位置の変化に伴って、各ユニットに対して1つずつ割り当てた Li^+ イオンがどのような結合状態を形成するかについて、 PO_4 ユニットの2個を含む $\text{P}_2\text{O}_7\text{Li}_2\text{H}_2$ モデルを用いて検討した。計算に用いた4通りのモデルを図5.8に示す。これらのモデル中の水素は擬原子として酸素のダングリングボンドを終端するために用いた。(a) Li2-a モデルは、低温型 LiPO_3 結晶 [25, 26] における PO_4 ユニットの位置関係と同様であり、 $\text{O}_2=\text{P1}-\text{O1}-\text{P1}'=\text{O}_2'$ を同一平面上に束縛した。このモデルをもとにして、図5.8(a)に示すように、中央の $-\text{P1}-\text{O1}-\text{P1}'-$ について $\text{P1}-\text{O1}$ 軸を中心にして $\text{P1}'$ を含む $-\text{P1}'(\text{O}_2')(\text{O}_3'\text{Li1}')\text{OH}$ ユニットの回転させることで他のモデルとした。(b) Li2-b モデルは $\text{Li1}-\text{P1}-\text{O1}-\text{P1}'-\text{Li1}'$ が同一平面上になるように回転させたモデルとした。(c) Li2-c モデルはさらに回転させた状態を示し、 $\text{P1}-\text{O1}-\text{P1}'$ 平面に対して二重結合になっている酸素 O_2 、 O_2' が上下に垂直に飛び出している。(d) Li2-d モデルは $(\text{H})\text{O}_4-\text{P1}-\text{O1}-\text{P1}'-\text{O}_4'(-\text{H})$ が同一平面上になるように束縛した。これらのモデルを初期構造とした構造最適化では、両側の PO_4 ユニットが中央の酸素 O1 を中心として構造的に等しくなるように結合距離及び結合角に束縛を与えるとともに、Li2-b 以外のモデルにおいては架橋酸素に対して C_2 対称を仮定した。系統的に PO_4 ユニットの位置を変化させてあるため、 PO_4 ユニット間のねじれ配置が最適化後の構造に与える影響を明らかにすることができる。

次に PO_4 ユニット数を大きくし、鎖長依存性について検討した。それぞれのモデルを図5.9に示す。 PO_4 ユニットの2個を含むモデルとしては Li2-a モデルを用い、終端している H を PO_4 ユニットに置き換えることによって鎖長をのばした。4個の PO_4 を含む Li4 モデルでは、低温型 LiPO_3 結晶中の四面体の位置関係 [25, 26] に基づいて、隣り合った2個の PO_4 ユニット間の $\text{O}_2=\text{P1}-\text{O1}-\text{P1}'=\text{O}_2'$ は同一平面上にあるように束縛した。このとき、中心の酸素 O1 に対して C_2 対称を仮定した。さらに5個の PO_4 ユニットの含む Li5 モデルでは Li4 モデルの最適化構造の中心部に PO_4 ユニットの挿入し、両側の $-\text{P}_2\text{O}_6\text{Li}_2\text{H}$ は Li4 モデルで最適化された構造をそのまま利用し、中央の LiPO_4 ユニットのみを最適化した。

最後に、鎖構造の変化に伴って構造最適化された電子状態がどのように変化するかを調べるために、構造最適化された Li5 モデルを用い、中央の LiPO_4 ユニットに含まれる酸素

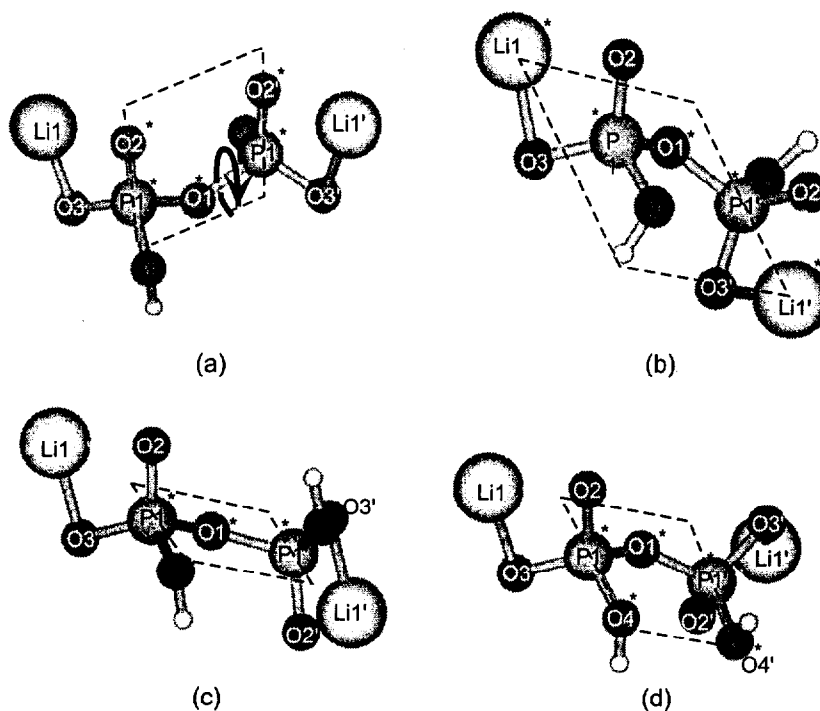


図 5.8: PO_4 ユニット 2 個クラスターモデル

についてそれぞれ検討した。Li5 モデルの中央の LiPO_4 ユニットと両側の $-\text{P}_2\text{O}_6\text{Li}_2\text{H}$ ユニットの間の面角を変化させて鎖構造を変化させた。具体的には図 5.10 に示すように、中央の $\text{O1-P1(O2)(O3Li1)-O1'}$ -ユニットに対して、両側の $-\text{PO}_2\text{LiOPO}_3\text{LiH}$ を O2-P1-O1 面と P1-O1-P1' 面の 2 面角が $30, 60, 90^\circ$ となるように反対方向に回転させた場合 (Li5-A グループ、図 5.10(a)) と、 $-60, -30, 30, 60^\circ$ となるように同一方向に回転させた場合 (Li5-B グループ、図 5.10(b)) について計算を行った。これらのモデルに関しては、電子状態を評価することに主眼をおき、構造の最適化は行わずに一点計算のみで評価した。

計算には密度汎関数法 [11] を用い、プログラムにはクレイコンピュータ上の Gaussian94 [27] を用いた。この計算における交換相関汎関数は BLYP をさらに改良した B3LYP [28] を使用した。

基底関数としては構造因子及び Charge が実測値を精度よく再現するダブルゼータ型の DZVP [16] を用いた。この関数を用いると、酸素は $(9s, 5p, 1d)/[3s, 2p, 1d]$ 、リンは $(12s, 8p, 1d)/[4s, 3p, 1d]$ 、水素は $(5s)/[2s]$ 、リチウムは $(9s, 1p, 1d)/[3s, 1p, 1d]$ で表される。

各モデルについて、酸素のマリケン電荷及び $\text{O}1s$ 軌道エネルギーの計算を行った。

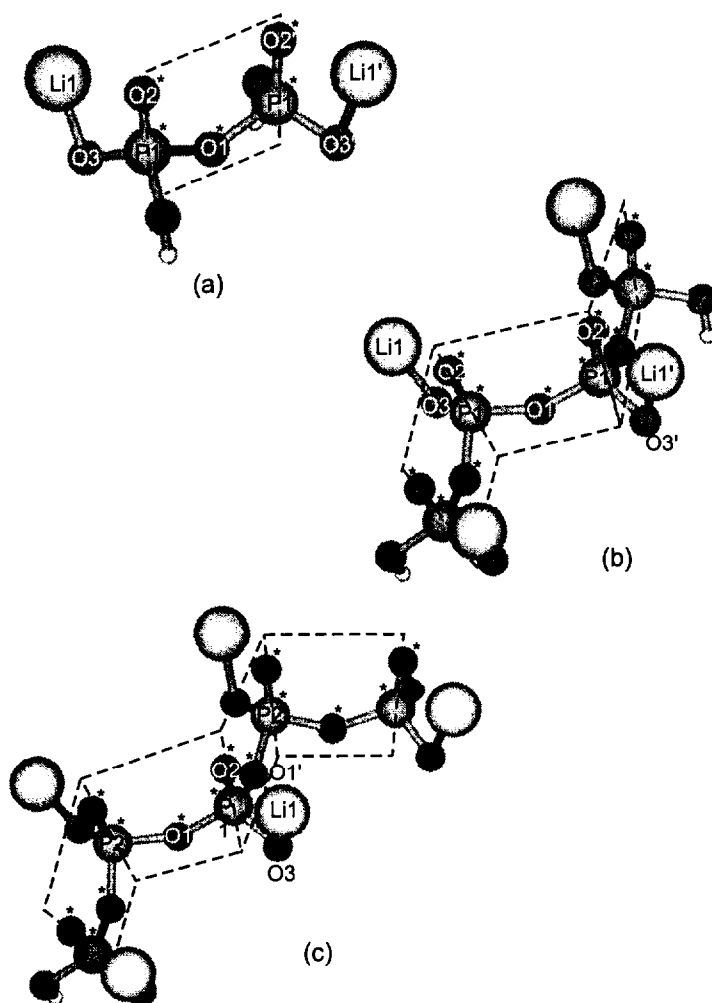


図 5.9: 異なる個数の PO_4 ユニットを有するモデル

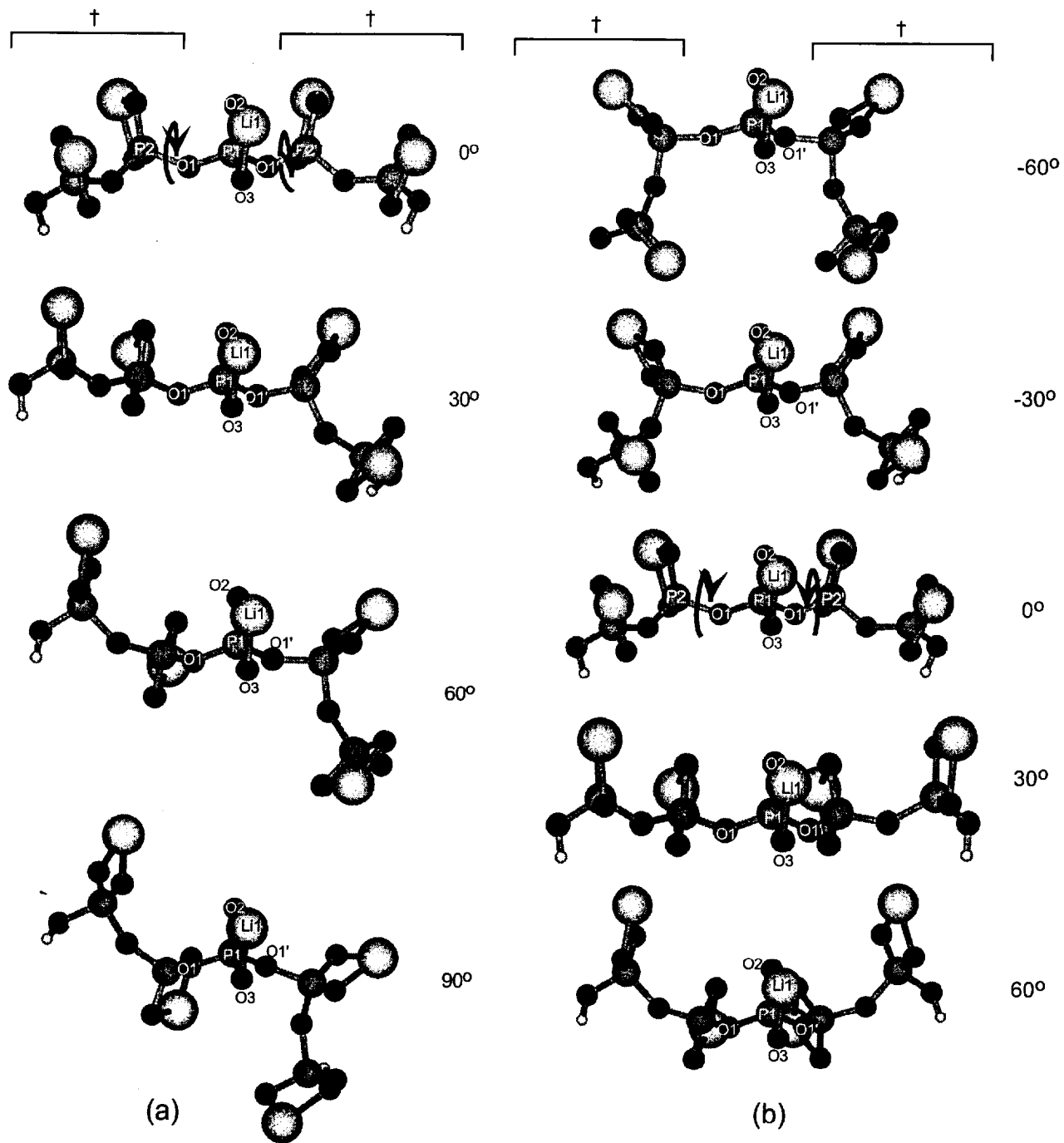


図 5.10: PO_4 ユニット 5 個のクラスターモデル

5.3.2 結果

PO₄ ユニット 2 個のクラスター

束縛条件を変えたときの局所構造と電子状態の関係を検討するために計算したモデル Li2-a、Li2-b、Li2-c、Li2-d についての結果を表 5.7 に示した。結合距離はモデルによらずほぼ一定の値を示した。一方、結合角 $\angle P1-O1-P1'$ は Li2-b モデルで最小、Li2-d モデルで最大になっており、これらのモデル間での差は 12° であった。それぞれのモデルにおいて二重結合酸素 O2、非架橋酸素 O3 について見てみると、結合距離 $r(P1-O2)$ 、 $r(P1-O3)$ および $r(Li1-O2)$ 、 $r(Li1-O3)$ は $0.015\text{\AA}$ 以内でよく一致した。また、結合角 $\angle Li1-O2-P1$ 、 $\angle Li1-O3-P1$ も 1° 以内で一致した。同様に表 5.7 から、計算したモデルの O2、O3 の電荷は比較的良く一致することが分かる。また、O1 の電荷は O2、O3 に比べてモデルに大きく依存し、0.05 程度の違いが生じた。

表 5.7 に示した O1s 軌道エネルギーをエネルギー準位図として図 5.11 に示した。この図より、架橋酸素である O1 に帰属される軌道エネルギーはモデルによらずほぼ一致し、O2、O3 と比べて深い位置に見られた。O2、O3、(O2'、O3') の軌道エネルギーもモデルによらずほぼ同じレベルになった。

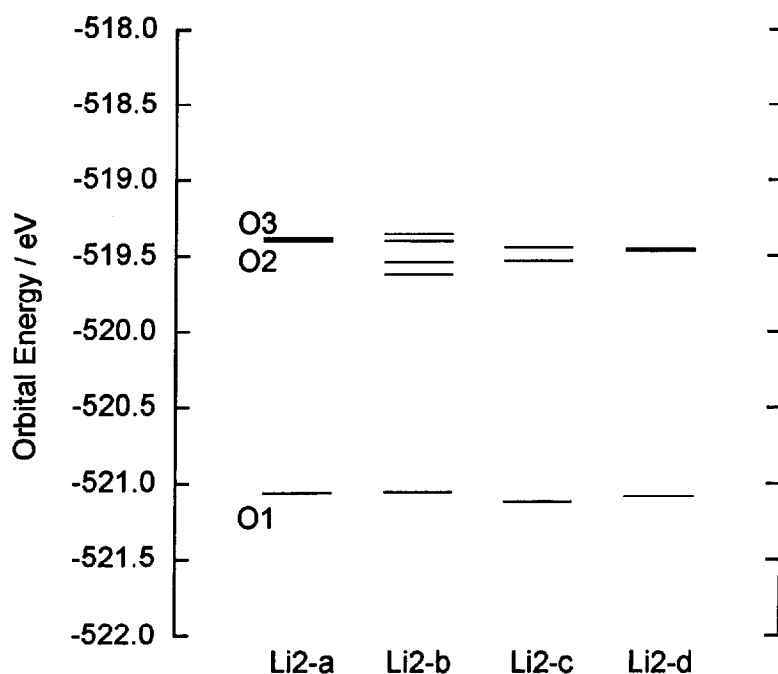


図 5.11: PO₄ ユニット 2 個モデル O1s 軌道エネルギー

表 5.7: PO₄ 2 個ユニットの計算結果

	Li2-a	Li2-b	Li2-c	Li2-d
Interatomic Distance (Å)				
P1-O1	1.633	1.632	1.635	1.628
P1-O2	1.514	1.518	1.521	1.516
P1-O3	1.524	1.523	1.521	1.521
Li1-O2	1.942	1.947	1.943	1.944
Li1-O3	1.955	1.950	1.943	1.949
Bond Angle (deg.)				
P1-O1-P1'	139.97	130.79	134.18	142.94
O2-P1-O1	114.37	109.92	110.70	110.75
O3-P1-O1	108.34	111.44	108.13	109.58
Li1-O2-P1	85.42	85.05	85.38	85.27
Li1-O3-P1	84.72	84.79	85.38	84.93
Mulliken Charge				
O1	-0.700	-0.652	-0.667	-0.657
O2	-0.768	-0.764	-0.792	-0.770
O3	-0.775	-0.789	-0.774	-0.778
O2'		-0.784		
O3'		-0.772		
O1s Orbital Energy (eV)				
O1	-521.06	-521.12	-521.06	-521.08
O2	-519.40	-519.54	-519.40	-519.45
O3	-519.38	-519.62	-519.35	-519.46
O2'		-519.35		
O3'		-519.40		

異なるサイズのクラスター

クラスターサイズを変化させたモデル Li2-a、Li4、Li5 の結果を表 5.8 に示した。クラ

表 5.8: 異なるサイズのクラスターの計算結果

	Li2-a	Li4	Li5
Interatomic Distance (Å)			
P1-O1	1.633	1.616	1.614
P1-O2	1.514	1.516	1.518
P1-O3	1.524	1.519	1.523
Li1-O2	1.942	1.935	1.925
Li1-O3	1.955	1.944	1.915
Bond Angle (deg.)			
P1-O1-P1'	139.97	143.56	142.92
O2-P1-O1	114.37	114.62	114.88
O3-P1-O1	108.34	110.25	105.83
Li1-O2-P1	85.42	85.51	85.71
Li1-O3-P1	84.72	85.10	85.90
Mulliken Charge			
O1	-0.700	-0.659	-0.660
O2	-0.768	-0.772	-0.777
O3	-0.775	-0.761	-0.768
O1s Orbital Energy (eV)			
O1	-521.06	-521.05	-521.11
O1'			-520.97
O2	-519.40	-519.33	-519.30
O3	-519.38	-519.23	-518.99

スターサイズの増加に従って、結合距離 $r(\text{P1-O1})$ 、 $r(\text{Li1-O2})$ 、 $r(\text{Li1-O3})$ は短くなる傾向が見られ、結合距離 $r(\text{P1-O2})$ 、 $r(\text{P1-O3})$ 及び結合角はサイズによらず一致した。また、それぞれのモデルについて二重結合酸素 O2、非架橋酸素 O3 に注目した場合、結合距離 $r(\text{Li1-O2})$ 、 $r(\text{Li1-O3})$ および $r(\text{P1-O2})$ 、 $r(\text{P1-O3})$ は $0.015\text{\AA}$ 以内でよく一致した。また、結合角 $\angle\text{Li1-O2-P1}$ と $\angle\text{Li1-O3-P1}$ も 1° 以内で一致した。O1 のマリケン電荷については、

0.04 異なっているが、クラスターサイズに依存した系統的な変化は見られなかった。クラスターサイズを変化させた全てのモデルにおいて O2、O3 の電荷はほぼ同じ値を示した。また、各モデルごとに比較した場合、O2 と O3 の電荷はよく一致した。

これらのクラスターモデルの O1s 軌道エネルギーをエネルギー準位図として図 5.12 に示した。計算された軌道エネルギーは O1、(O1')、O2、O3 の順に浅くなった。Li5 モデルに関して、隣接した原子との結合において O1 と O1' は結合距離及び結合角は等価であるにも関わらず、O1s 軌道エネルギーは 0.14eV の差が存在した。しかしながら、この差は XPS の測定精度を考慮すると小さく、O1 (O1') の軌道エネルギーはサイズによらずほぼ一定と見なすことができる。また、O2 の軌道エネルギーもサイズによらず、ほぼ一定になった。O3 の軌道エネルギーはサイズの増加に伴って、より浅いエネルギーにシフトした。このため、O2 と O3 のエネルギー差はクラスターサイズが大きくなるにつれて大きくなり、Li5 モデルで 0.31eV になった。

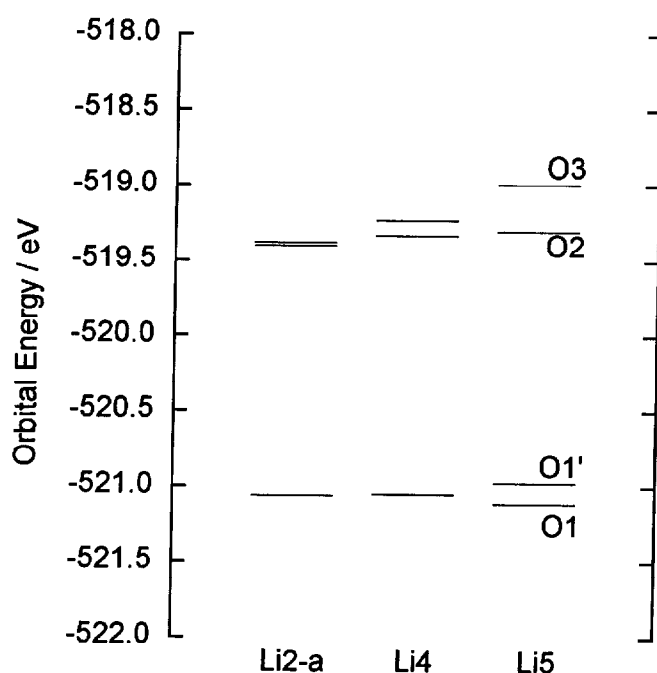


図 5.12: 異なるクラスターモデルの O1s 軌道エネルギー

鎖内結合の変化

PO₄ ユニットを 5 個有するグループ Li5-A、Li5-B のモデルを対象として、鎖内のねじれによって生じる不規則性を与える影響を検討した結果を表 5.9 に示した。鎖内の面角の変化が大きくなり、周囲の PO₄ ユニットとの位置関係が変化したどのモデルにおいても、

表 5.9: PO₄ ユニット 5 個の計算結果

Li5-A Group				
rotation angle (deg.)	0	30	60	90
Mulliken Charge				
O1	-0.660	-0.659	-0.658	-0.661
O1'	-0.660	-0.665	-0.675	-0.677
O2	-0.777	-0.783	-0.788	-0.778
O3	-0.768	-0.774	-0.786	-0.789
O1s Orbital Energy (eV)				
O1	-521.11	-521.14	-521.18	-521.09
O1'	-520.97	-520.96	-520.94	-520.88
O2	-519.30	-519.34	-519.42	-519.46
O3	-518.99	-519.01	-519.01	-518.95

Li5-B Group					
rotation angle (deg.)	-60	-30	0	30	60
Mulliken Charge					
O1	-0.667	-0.664	-0.660	-0.662	-0.667
O1'	-0.669	-0.665	-0.660	-0.659	-0.663
O2	-0.778	-0.781	-0.777	-0.784	-0.795
O3	-0.802	-0.782	-0.768	-0.767	-0.768
O1s Orbital Energy (eV)					
O1	-521.10	-521.11	-521.11	-521.14	-521.18
O1'	-520.94	-520.96	-520.97	-521.02	-521.06
O2	-519.42	-519.33	-519.30	-519.36	-519.49
O3	-518.91	-518.97	-518.99	-519.06	-519.34

O1 と O1' の電荷はほぼ一致した。また、モデルごとに比較した場合、構造的にはほぼ等価になっている O2 と O3 の電荷は、よく一致していた。

図 5.13 にこれらのモデルの O1s 軌道エネルギーをエネルギー準位図として示した。こ

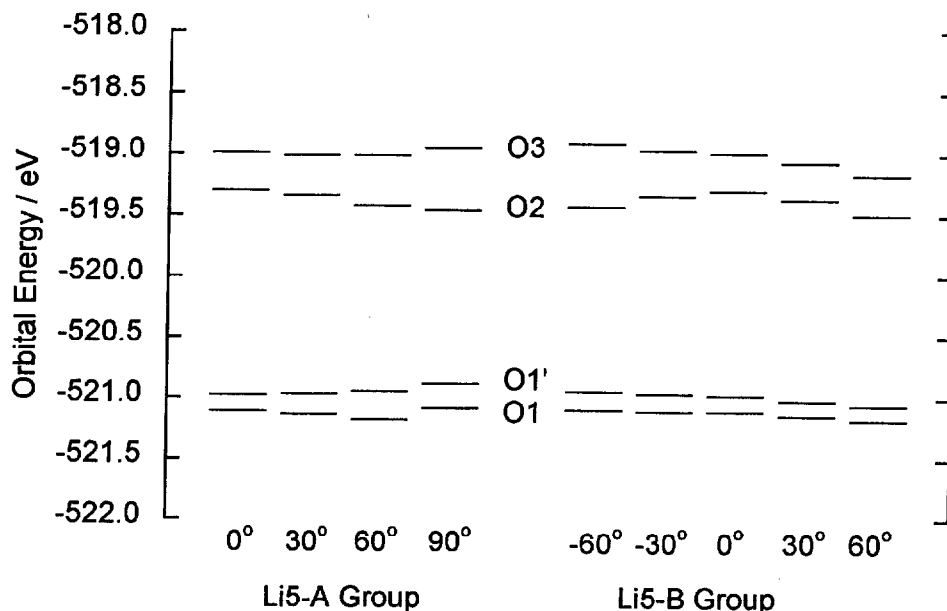


図 5.13: PO₄ ユニット 5 個モデルの O1s 軌道エネルギー

これらのモデルの軌道エネルギーは O1、O1'、O2、O3 の順に浅いエネルギーレベルになった。O1 と O1' の軌道エネルギーには最大で 0.18eV の差が存在するが、どのモデルもそのエネルギー差はほぼ一定であった。O2、O3 のエネルギー差はクラスターモデルによって異なっており、その差の平均はおおよそ 0.4eV となった。特に、Li5-A グループの 90° 回転モデル、Li5-B グループの -60° 回転モデルでエネルギー差は最大になっており、どちらも 0.51eV となった。また、Li5-A グループの 60° 回転モデルにおいてもエネルギー差は大きく、0.41eV を有した。図 5.14 にこれらのモデルに関して計算された系の全エネルギーを示した。計算される全エネルギーは深いほど系が安定していることを表し、本計算で用いたように同種、同数の原子から構成される場合において、全エネルギーの大小がモデルの相対的な安定性を示している。図より、Li5-A グループの 60° 回転したモデルの全エネルギーが最も小さく、安定であり、Li5-B グループの 60° 回転モデルが最も不安定であることが分かる。また、Li5-A グループの 90° 回転モデルや Li5-B グループの -60° 回転モデルも計算したこれらのモデルの中では安定であるといえる。

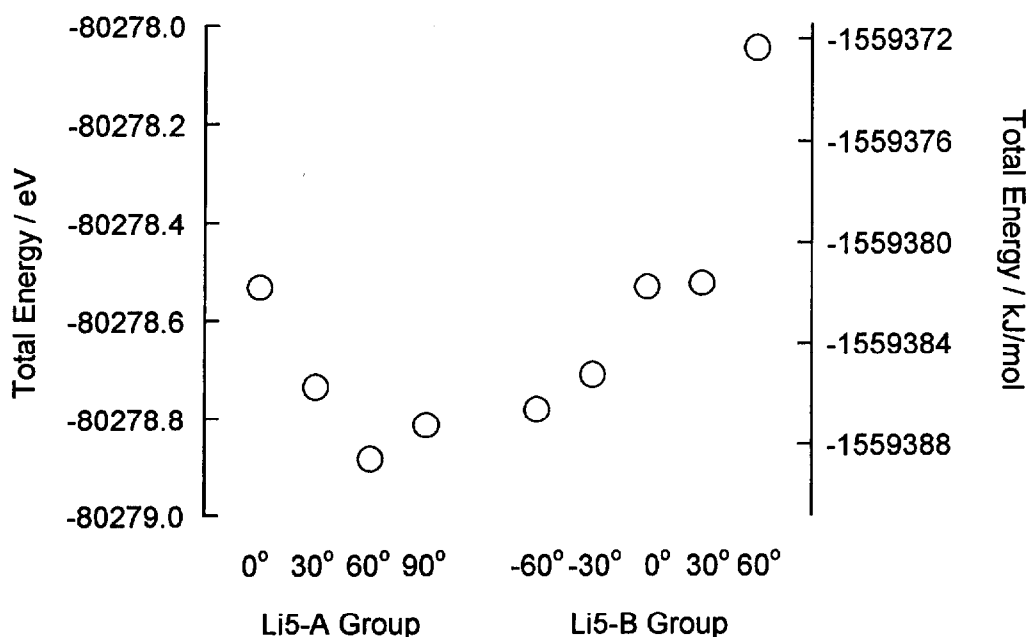


図 5.14: クラスター中の結合角と系の全エネルギー

5.3.3 考察

クラスターサイズ

PO_4 の個数を変化させた場合のモデル Li2-a、Li4、Li5 を用いて、鎖長の影響に関して考察した。これらのモデルの最適化構造に関して、実測のリチウムメタリン酸塩の構造パラメータと比較する。ガラスに関してはリンと架橋酸素及び非架橋酸素との間の厳密な結合距離の報告されていないため、局所構造がより詳細に調べられている高温型 LiPO_3 結晶と比べてみる。高温型 LiPO_3 結晶における架橋酸素とリンの結合距離は平均 $1.598\text{\AA}$ であり、非架橋酸素とリンの結合距離は平均 $1.481\text{\AA}$ であった。また、 Li^+ イオンの局所構造に注目すると、リチウムの配位数は 4 であり、非架橋酸素との結合距離は平均 $1.960\text{\AA}$ と測定されている [29]。表 5.8 より本計算により得られたクラスターモデル中の結合距離は、これらの全ての結合距離に関して、 $0.05\text{\AA}$ 以内で一致していることが分かる。これらの一致は、上記モデルにより局所構造はおおよそ再現できていることを表している。

最も小さい Li2-a モデルにおいて O2、O3 に注目した場合は、表 5.8 及び図 5.12 の結果よりこれらの酸素が構造的に等価であり O1s 軌道エネルギーのエネルギー差も 0.02eV と非常に小さいことが分かり、Uchino らによって行われた PO_4 ユニットを 2 個含む $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系クラスターの計算結果 [10] と良く一致した。クラスターサイズを大きくすると、O2、O3 は表 2 より構造的には等価であるといえるが、図 5.12 より O1s 軌道エネルギーのエネ

ルギー差は影響を受け、増加することが分かる。最もクラスターサイズの大きな Li5 モデルにおける O1s 軌道エネルギーの差は 0.31eV となっており、Brückner によるピーク分離によって得られた非架橋酸素と二重結合酸素に帰属される結合エネルギーの差と近い値を示している。クラスターサイズの効果は局所構造の違いには表れなかったものの、電子状態に影響を与えていることになる。クラスターサイズが増加するに従って、末端水素の影響は小さくなるため、大きなクラスターサイズを有するモデルはより固体中の状態に近くなっているものと考えられる。また、O2、O3 エネルギー差がクラスターサイズに依存して大きくなるのは、現実の固体状態に近くなるにつれて、隣接する原子からの影響のみではなく、周囲に存在する他の元素からの影響を受けるためとも考えられる。そこで、以下ではより固体状態に近い 5 個の PO₄ ユニットを含んだモデルについて、ユニット間の結合状態を変化させることによって酸素の電子状態がどの様に影響を受けるのかについて考察していく。

鎖内結合の変化

図 5.14 に示されているモデル毎の全エネルギーの差は、ガラス中に存在する鎖内に生じる鎖状構造の不規則性の一例と考えることができる。このエネルギー差がどの程度の大きさなのかは、規則的に配列した結晶と不規則構造を取っているガラスを比較することによって明らかになる。結晶とガラスの結合状態の違いによる安定性は実測の生成エンタルピーを用いることによって評価できる。ここではリチウムメタリン酸塩の結晶とガラスに関して、Li₂O と P₂O₅ からの生成する際の生成熱を用いて比較する。これまで、結晶及びガラスを塩酸を用いて溶解した時の溶解熱からこれらの生成熱が求められている [30]。この結果、結晶は $-211.3 \pm 3.8 \text{ kJ/mol}$ であり、ガラスは $-195.4 \pm 3.8 \text{ kJ/mol}$ であることから、これらの差は 15.9 kJ/mol である。不規則性を有するガラスに比べて、結晶は配列することによってその鎖内及び鎖間の結合状態が変化し安定になる。結晶とガラスの生成熱の差はこの結合状態の安定性がどの程度異なっているかを表している。

図 5.14 より LiPO₄ ユニット 1mol あたりのエネルギー差は最も安定なモデル (Li5-A グループの 60° 回転モデル) と不安定なモデル (Li5-B グループの 60° 回転モデル) の間で約 16 kJ/mol になることが分かる。このエネルギー差は鎖内の結合状態の変化しか考えていないため、生成熱の差によって表されたものとは厳密には異なっている。しかしながら、1000°C 以上の高温でのガラスの熔融生成過程を考えると、1000°C における熱エネルギーは $RT \simeq 8.3 \text{ kJ/mol}$ である。このエネルギーは鎖内の面角を変化させる程度の運動エネルギーであることから、鎖内のねじれによる結合状態の変化は実際のガラス作製過程におい

て起こりうると考えられる。すなわち、鎖内のねじれはガラス中に存在しうる不規則性の一つであるといえる。

PO_4 ユニットを5個含んだモデルにおいて、O2 と O3 の O1s 軌道エネルギーの差は常に一定ではなく、面角の変化に伴って変化することが図 5.13 から分かる。そのエネルギー差は、Li5-A グループの 90° 回転及び 60° 回転モデルや Li5-B グループの -60° 回転モデルで大きくなっている。図 5.14 による全エネルギーの比較から、これらのモデルはエネルギー的に安定であることが分かる。

PO_4 ユニット間の結合位置が与える影響に関して、 PO_4 ユニットを2個含むモデルの中で Li2-b 及び Li2-c モデルの結合角 $\angle\text{P1-O1-P1}'$ は Li2-a 及び Li2-d モデルと比較すると 10° 程度小さいことが表 1 より分かり、この大きさは高温型 LiPO_3 結晶の $\angle\text{P1-O1-P1}'$ に相当する角の大きさ (平均で 133.9° [29]) にほぼ一致している。Li2-b 及び Li2-c モデルにおいて、隣接している2個の PO_4 ユニット内にあるリチウムイオン同士や末端酸素同士の距離は、高温型 LiPO_3 結晶と同様に離れており、これらの反発は小さくなっていることを考慮すると、同種原子の反発が系の安定性に大きく影響していると考えられる。上述した PO_4 ユニットを5個含むモデルにおいても隣接する PO_4 ユニット間のリチウムイオン同士や末端酸素同士が離れており、面角を変化させることによってクラスターモデル中に生じた鎖内のねじれが O2 及び O3 の電子状態に大きな影響を与えるといえる。このように隣接する PO_4 ユニット間の位置関係によってリチウムイオン同士または末端酸素同士の反発の大きさが変化することから、鎖内に作られる不規則性には末端酸素、修飾イオンが重要な役割を持つとともに、末端酸素自身の電子状態に影響を与えることが分かる。

PO_4 ユニットを5個有するモデルにおいて、エネルギー的に安定になった Li5-A グループの 60° 回転モデルの場合、O2、O3 の軌道エネルギー差は 0.41eV となった。また、様々な結合状態を表している他のモデルにおいても軌道エネルギーの差は存在しており、O2 と O3 の軌道エネルギーの差は平均で約 0.4eV となった。表 5.9 の Li5 モデルの結果から、O2 と O3 は Li^+ イオンに対して等価な位置に結合していることが分かる。このように、構造的には等価な場合であっても、周囲に存在する原子によって O1s 結合エネルギーの目安となる O1s 軌道エネルギーに違いが生じることが分かる。これらのモデルについて計算された O2 と O3 のエネルギー的な違いは電子状態の違いが存在することを表している。

酸素の電荷と化学結合状態

これまで、内殻軌道の結合エネルギーのケミカルシフトを検討する上で、結合エネルギーが表している電子状態として電荷の概念との対応関係が検討されてきた [4]-[7]。本計

算によって求められたマリケン電荷と O1s 軌道エネルギーとの関係を図 5.15 に示す。負

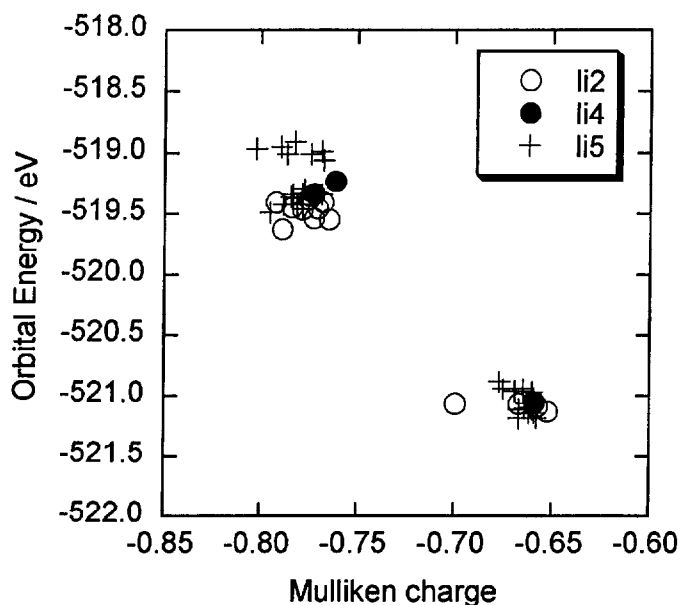


図 5.15: 電荷と O1s 軌道エネルギー

電荷の増加に伴って軌道エネルギーがより浅いエネルギーレベルにケミカルシフトした。この関係はこれまで報告されている負電荷の増加に伴って結合エネルギーが低エネルギーになるという関係 [4]-[7] とよく一致している。このことは電荷が O1s 軌道エネルギーを反映した値になっており、XPS で測定される O1s 光電子スペクトルを考える上でも重要な情報を与えてくれることを示唆している。

計算された O2 及び O3 の電荷は、各モデル毎でほぼ等しいことが表 5.11 ～表 5.13 から分かる。この結果から Li⁺ イオンがこれらの酸素の両方とほぼ等価な結合状態で結合していることが予測できる。すなわち、それぞれの酸素がリンとの間ではほぼ 1.5 重結合に近い結合を取っていると考えられる。これらの結果は、種々のリン酸塩に関して価電子帯の電子密度分布を tight-binding 法によって計算した結果 [31] によって裏付けられる。この計算では、非架橋酸素の 2p π 軌道とリンの 3d 軌道が価電子帯の上部を占めていることが表されており、リンと酸素の間での π 結合を形成していることを表しているといえる。このように考えると、XPS で区別される 2 つのピークは明確に異なる結合状態を持った、二重結合酸素と非架橋酸素なのではなく、構造的には等価なものであると考えられる。

以上のように、分子軌道計算よりリチウムメタリン酸塩ガラス中には、非架橋酸素と二重結合酸素として、構造的にも O1s 結合エネルギーについても区別をつけることができない酸素が存在することが示された。しかしながら、それぞれの末端酸素の O1s 軌道エネルギーは 0.4eV 程度異なって計算された。このエネルギー差は検出可能であると考えら

れるが、構造的に等価であること及びクラスターサイズが大きくなるにつれてエネルギー差が増加したことを考慮すると、このエネルギーの違いはガラス特有の不規則性に起因する、隣接する PO_4 ユニットの存在する原子との位置関係すなわち周囲の結合状態の違いによって生じるものと解釈できる。

本計算で用いたモデルはメタリン酸塩特有の無限遠の鎖状構造の一部を取り出したものとして位置づけており、これらのモデルの鎖状構造の変化を検討することで、ガラス中の網目構造の不規則性が酸素の電子状態に与える影響を推察できた。しかしながら、実際のガラス中での構造と計算で用いたモデルの対応という観点において、厳密にガラス中の不規則構造を議論していく際には、以下の2点に関する検討を行うことが重要であると考えている。第一点目は、 Li^+ イオンの配位状態である。計算結果では Li^+ イオンは2つの酸素に配位したが、結晶中の配位状態 [29] を考慮すると、ガラス中での配位数も2より大きくなっているものと予想され、実際、中性子線回折の結果から 4.0 ± 0.4 であることが報告されている [32]。他の鎖から受ける影響などを考慮した計算を行うことによって、固体中の配位数により近づけることができるものと思われる。第二点目としては、鎖状構造のモデルにおける束縛条件が考えられる。今回用いたモデルは無限遠の鎖の一部であるが、構造最適化において多くの束縛条件を用いており、実際のガラス中には計算で用いたモデル以外の鎖状構造も多く存在している。上記の2点を満たすモデルを構築することによって、鎖状構造の影響だけでなく、より複雑な実際のガラス系に近い不規則構造を再現できるものと考えている。

5.4 まとめ

リン酸塩ガラスの XPS で得られる $\text{O}1s$ 光電子スペクトルの低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素に分離して帰属することの妥当性を検討するため、分子軌道計算の一手法である密度汎関数法の計算精度を確認した後、それを用いてリチウムメタリン酸塩鎖状クラスターに関して、鎖長や鎖内結合のねじれが酸素の電子状態に与える影響について検討を行った。

- (1) 1 個の PO_4 ユニットのあたりに 1 個の Li^+ イオンを有する PO_4 ユニットの 2, 4, 5 個鎖状に結合したモデルにおいて、計算を行う際の初期構造における非架橋酸素と二重結合酸素は Li^+ イオンの周囲で鎖長や鎖内結合のねじれと関係なく、いずれの場合においても結合距離、結合角は等価であると判断された。

- (2) 鎖状クラスター中の鎖内結合のねじれを変化させることによって、隣接原子間の化学結合状態の変化がない場合でも末端酸素の O1s 軌道エネルギーは 0.4eV 程度のエネルギー差が生じることが明らかになった。このようなエネルギーの差は不規則性に起因する周囲に存在する原子との相互作用の変化によって生じるものであると考えられた。従って、XPS で測定される O1s 光電子スペクトルの低エネルギー側のピークは非架橋酸素、二重結合酸素といった異なる状態の酸素に分けて帰属するよりは、分布を持った共鳴状態として1つのピークになるものと解釈する方が妥当である。

参考文献

- [1] R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-Crystalline Solids* **34** 127-36 (1979).
- [2] Y. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)* **88** 497-99 (1980).
- [3] R. Brückner, H. -U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids* **42** 49-60 (1980).
- [4] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Héden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne and Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules," North-Holland, Amsterdam, (1969).
- [5] R. Nordberg, R.G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Henman, C. Nordling, K. Siegbahn and B.J. Lindberg, *Arkiv. Kemi.* **28** 257-78 (1967).
- [6] S. Sleigh, A.P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens and R.J. Meier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **77** 41-57 (1996).
- [7] B. Folkesson and R. Larsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50** 267-76 (1990).
- [8] D.P. Chong, *Chem. Phys. Lett.* **232** 486-90 (1995).
- [9] T. Uchino and Y. Ogata, *J. Non-Cryst. Solids* **191** 56-70 (1995).
- [10] T. Uchino and Y. Ogata, *J. Non-Cryst. Solids* **181** 175-188 (1995).
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864-871.
- [12] J.C.Slater, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [14] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.

- [15] C. Lee, R.G. Parr, and W. Yang, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [16] "UniChem Chemistry Codes APG-5505 3.0", Cray Research, Inc.
- [17] B.G. Johnson, P.M.W. Gill and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5612.
- [18] J. Andzelm and E. Wimmer, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1280.
- [19] M. Stener, A. Lisini, P. Decleva, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **69** (1994) 197-206.
- [20] J.C. Slater, *Advan. Quantum. Chem.* **6** (1972) 1.
- [21] C.W. Murray, G.J. Laming, N.C. Handy and R.D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992) 551.
- [22] D.P. Chong, *Chem. Phys. Lett.* **232** (1995) 486-490.
- [23] A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳, 「新しい量子化学」, 東京大学出版会 (1987).
- [24] M. Tatsumisago, Y. Kowada and T. Minami, *Phys. Chem. Glasses* **29** (1988) 63-66.
- [25] E. Thilo and H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **281** (1955) 262-283.
- [26] J.C. Grenier and A. Durif, *Z. Kristallogr.* **137** (1973) 10-16.
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.J. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K.B. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J.A. Pople, "Gaussian 94 Revision D", Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995).
- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648-52.
- [29] P.C. Gittel and I. Tordjman, *Acta. Cryst.* **B 32** 2960-66 (1976).
- [30] T.R. Meadowcroft and F.D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 1564-71.

- [31] A. Le Beuze, R. Lissillour, A. Quemerais, D. Agliz, R. Machard and H. Chermette, Phys. Rev. B **39** (1989) 11055-65.
- [32] J. Swenson, A. Matic, A. Brodin, L. Börjesson and W.S. Howells, Phys. Rev. B **58** (1998) 11331-37.

第6章 総括と今後の課題

6.1 本研究の総括

酸化物ガラスの網目を形成している酸素の結合様式とその電子供与性は、ガラス中のカチオンの状態と密接な関係を有しており、様々なガラスの物理的・化学的性質に大きく影響を及ぼすことが知られている。このため、ガラス科学の分野においてガラス中に存在する架橋酸素や非架橋酸素といった酸素の結合様式や、酸素の電子供与性に関する知見を得るために、様々な手法が試みられてきた。酸素の電子供与性は酸素の有効電荷とも見なすことが出来、電気陰性度を用いることによって定性的には推定することが可能であるが、連続的に組成が変化する酸化物ガラスではそれらを定量的に解析することは難しく、ガラス科学における主要な課題の一つとなっている。

各種原子の有効電荷は、各軌道にある電子の結合エネルギーを光電子スペクトルとして測定できる X 線光電子分光 (XPS) を用いて推定でき、酸化物ガラス中の酸素の状態を知る上で酸素 1s(O1s) 軌道の光電子スペクトルの測定が非常に有用である。光電子スペクトルの測定技術は、近年著しく改良され、精度よく電子状態を測定することが可能になってきた。

そこで、本研究は上記の網目形成酸化物を含むガラス中の O1s 電子の状態と酸素の結合様式との関係及びその組成依存性を XPS を用いて解析することを目的として行った。

第1章「緒論」では、種々の酸化物ガラス中の構造とそれに対応する酸素の結合様式の変化、さらに O1s 光電子スペクトルとの対応関係に関して既往の研究を概説した。また、既往の方法における到達点及びその問題点を明らかにすることで本研究の目的と意義を示した。

第2章「アルカリケイ酸塩ガラスの O1s 電子の状態」では、 $R_2O \cdot SiO_2$ ($R = Li, Na, K$) 系ガラスの O1s 光電子スペクトルを測定し、アルカリ種の組成依存性に対する影響を示した。アルカリケイ酸塩ガラスの O1s 光電子スペクトルはガラス中の架橋酸素と非架橋酸素に帰属される2つの異なるピークとして分離され、後者が低エネルギー側に観測され

た。各ピークの結合エネルギーは、 $\text{Li} \rightarrow \text{K}$ の順に低エネルギーとなっており、同一の系ではアルカリ量の増加に伴って低エネルギー側へシフトした。シフトの量は架橋酸素に帰属されるピークに関しては非常に大きく、非架橋酸素のそれは小さかった。この違いは、架橋酸素では結合性軌道への $\text{Si}3d$ 軌道の寄与の増加に伴って非架橋酸素からの電荷が逆供与されて結合エネルギーが変化するためアルカリの量に大きく依存するのに対し、非架橋酸素は第一近接のアルカリの影響を強く受け、その度合はアルカリ量にあまり依存しないためと推定された。

第3章「ナトリウムホウ酸塩ガラス中の $\text{O}1s$ 電子の状態」では、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを作製し、それらの $\text{O}1s$ 光電子スペクトルを測定することによって、ガラス中に存在する酸素の結合様式の変化と $\text{O}1s$ 電子の状態変化の対応関係を明らかにした。アルカリホウ酸塩ガラス中では、アルカリケイ酸塩ガラスとは異なり、ほとんどの酸素が架橋酸素として存在しており、 $\text{O}1s$ 光電子スペクトルは幅の広い1つのピークとして測定された。ホウ酸塩ガラスでは、アルカリ量の添加に伴ってホウ素が3配位 (B_3) から4配位 (B_4) へ変化することから、1つのピークとして観測された $\text{O}1s$ 光電子スペクトルを3種類の架橋酸素 ($\text{B}_3\text{-O-B}_3$, $\text{B}_3\text{-O-B}_4$, $\text{B}_4\text{-O-B}_4$) に帰属されるピークに分離し、各ピークの半値幅及び結合エネルギーの変化を明らかにした。その結果 $\text{B}_3\text{-O-B}_3$, $\text{B}_3\text{-O-B}_4$, $\text{B}_4\text{-O-B}_4$ の順に $\text{O}1s$ 結合エネルギーが低くなり、最も結合エネルギーが低い $\text{B}_4\text{-O-B}_4$ は Na_2O 量が 20mol% 付近から生成しはじめることが示唆された。

第4章「アルカリリン酸塩ガラス中の $\text{O}1s$ 電子の状態」では、 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 系ガラスの $\text{O}1s$ 光電子スペクトルを測定し、ガラス組成の変化との対応関係を検討した。リン酸塩ガラス中には、架橋酸素、非架橋酸素の他に二重結合酸素も混在していることが知られているが、 $\text{O}1s$ 光電子スペクトルは異なる2つのピークとして観測され、ピーク面積比から、高エネルギー側のピークを架橋酸素、低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素に帰属することが出来た。これらの酸素の $\text{O}1s$ 電子の結合エネルギーはケイ酸塩ガラスにおけるそれと同様に $\text{Li} \rightarrow \text{K}$ の順に低エネルギーとなったが、アルカリ種による違いは第2章で検討したアルカリケイ酸塩ガラスのそれよりは小さかった。アルカリリン酸塩ガラスとアルカリケイ酸塩ガラスの間のこのような相違は、前者では二重結合酸素と非架橋酸素が共鳴状態となっていると考えることによって理解することが出来た。

第5章「リン酸塩ガラス中の $\text{O}1s$ 電子に関する分子軌道計算」では、 $\text{O}1s$ 光電子スペクトルの低エネルギー側のピークに関して、アルカリリン酸塩ガラス中に存在すると推定さ

れた共鳴状態の酸素に帰属される1つのピークと見なすことの是非を分子軌道計算を用いることによって検討した。計算にはガラス中の不規則構造を再現するために有用であると考えられる密度汎関数法を用いた。酸素を含む種々の実在分子に関する計算から精度を確認し、O1s 軌道エネルギーが O1s 結合エネルギーの化学シフトに関して実際の系を再現できることが明らかになった。その上で、非架橋酸素と二重結合酸素の比率が同じであると考えられるリチウムメタリン酸塩ガラスを鎖状のクラスターモデルによって再現し、鎖内の結合状態に応じた O1s 軌道エネルギーを計算した。その結果、O1s 結合エネルギーは隣接原子との化学結合が同じ場合であっても、第二、第三近接の原子との相互作用によって変化することが明らかになり、O1s 光電子スペクトルの低エネルギー側のピークは、二重結合酸素と非架橋酸素として分離するよりは、共鳴状態として1つのピークに帰属する方が妥当であることが示唆された。

第6章では、各章で既述した研究成果を総括するとともに、今後の研究課題を示す。

6.2 今後の課題

本研究では、酸化物ガラス中の酸素の結合様式と O1s 電子の対応関係を実測及び計算に基づいて解析を行ってきた。

これまで、XPS で測定される内殻軌道の結合エネルギーの解析に古くから用いられている Charge Potential Model を用いて測定された結合エネルギーと酸素の有効電荷の変化を明らかにした。しかしながら、厳密には内殻軌道の光電子放出の際には軌道緩和が起こることから、その過程を考慮に入れることも必要になってくる。種々の分子に関しては、軌道緩和を考慮した計算までを行ったものの、クラスターモデル計算では、計算上の問題が解決できず、ガラスの O1s 電子の状態を解析する際には十分な解析を行うことができなかったものと言える。例えば、ホウ酸塩ガラスのピークの半値幅がケイ酸塩ガラスに比べて広いことに関する解析や、分相領域の結合エネルギーの変化など、理論計算を併用することによってより深い理解が進むものと思われる。最近では、分子動力学計算と分子軌道計算を併せた計算も行われるようになっており、様々な不規則構造を分子動力学によって作製し、それらを計算することによって様々な結合様式の酸素の O1s 電子の状態を推定することができるものと思われる。

また、第3章で示したようにガラス中にドーブしたイオンによって発現する光吸収や発光などに代表される物性と O1s 電子の状態の対応関係から酸素の局所構造と物性の関係を明らかにすることができる。特に遷移金属イオンの色の制御などに利用できるものと思

われ、比較的複雑なガラス系においても組成から酸素の結合様式に対応した結合エネルギーを明らかにすることで、どの様な結合様式の酸素が存在することが色の変化やイオンの価数制御に重要となるかについての知見が得られるものと思われる。

付 録 A 種々の量子計算[1]-[4]

本研究では、密度汎関数法を用いた計算を行ったが、物質の電子状態を記述する場合に量子計算が有用であることから物理学及び化学の両面から計算方法が検討されており、以下ではそれらを概説する。

多電子系の電子波動関数は $\Psi(r_1, r_2, \dots)$ の様に書くことができ、厳密な電子状態はSchrödinger方程式を満たす。しかしながら、Schrödinger方程式は1電子波動関数のみしか取り扱うことが出来ないため、この関数をそれぞれの軌道に対して近似し、その重ね合わせと考えると次式によって表すことができる。

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \quad (\text{A.1})$$

この1電子波動関数に対してHartree-Fock(HF)方程式を解くことによって電子の詰まっている軌道の情報を得ることができる。HF方程式を解く際には、最初に適当な Ψ_i の組を作っておき、系全体のエネルギーが安定になるまでその Ψ_i の組を変化させ、つじつまのあった(Self-Consistent)解を求めることとなり、SCF法として知られている。

系の全エネルギーの算出過程において、2電子反発積分を行う必要があり、それには膨大な時間が必要となる。HF法ではその計算を厳密に行っており、初めからという意味を持つ*ab initio*法と呼ばれる。また、HF法においては、電子間の運動は平均の場として考慮されているだけで、電子運動の相関は取り入れられていないといわれており、電子相関を取り入れたPost HF法として図A.1のような摂動法、配置間相互作用(CI)法、クラスター展開法へと発展している。これらの手法の中でも電子相関を取り入れる際の近似の度合いに応じて様々なレベルが存在している。

一方、HF方程式の中に出てくる2電子反発積分からくる項を、電子密度の汎関数として表すことによって簡単に計算してしまう方法が物理学の分野で発展してきており、それらは第一原理計算とよばれる。膨大な時間がかかる2電子反発積分を計算しないため、計算時間がHF法などと比べて短くなることが特徴である。第一原理計算の根底となる考え方は、Kohn-Sham(KS)方程式であり、その方程式を用いた密度汎関数理論に基づいた一連の計算手法及び同様の考え方に基づいているX α 法や、第一原理分子動力学法などが第一原理計算として知られている(図A.2参照)。KS法においては電子相関を表すために交

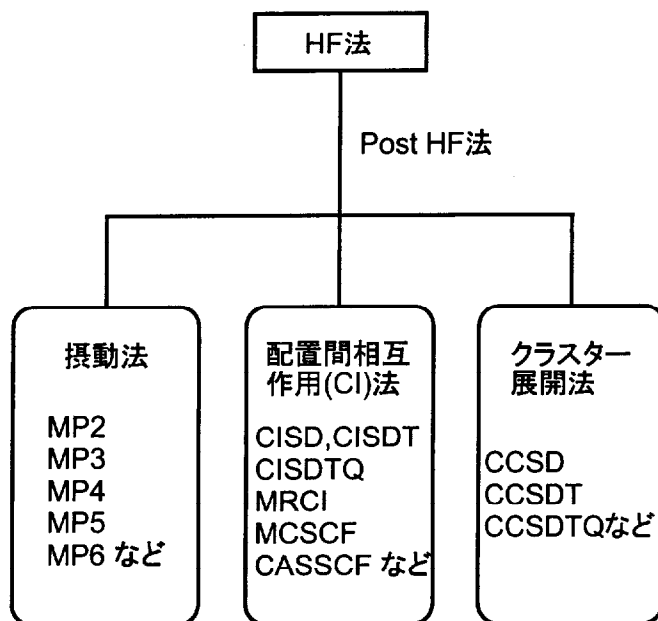


図 A.1: *ab initio* 法の流れ [1]

換相関汎関数が用いられており、その種類によって様々な計算レベルに分けられる。詳細は次章で述べる。

もともとは、化学の分野で発展してきた *ab initio* 法と、物理の分野で発展してきた第一原理計算は最近では両者の境はなくなってきており、得たい情報に応じて手法を選ぶことが重要であると思われる。

本研究では、酸化物ガラス中の電子状態を視野に入れており、比較的大きなクラスターの計算を電子運動の相関を考慮して行うために密度汎関数法を取り上げることとした。

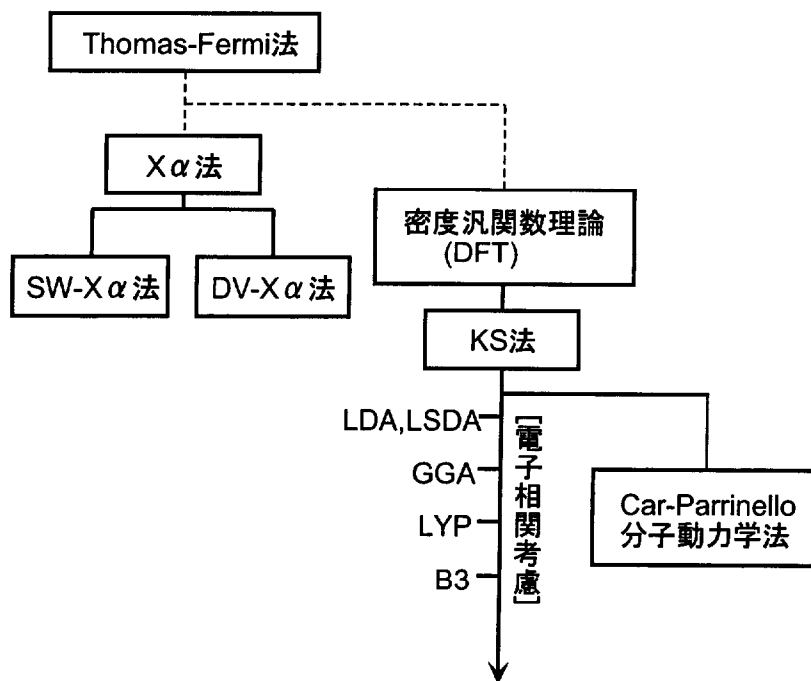


図 A.2: 第一原理計算法の流れ [1]

付 録 B 密度汎関数法 [5]-[7]

本研究で取り上げた密度汎関数法における基本的な事柄は次の通りである [8]。

- (1) 縮退のない多電子系の基底状態は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ で一義的に決まる。例えば、基底状態のエネルギーは

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.1})$$

と書くことができる。ここで与えられた系において、電子に及ぼされる核からのポテンシャルを v_{ext} とし、 F は v によらない関数系となる。このとき系の基底状態のエネルギー E_{GS} は $E[\rho]$ の下限になっている。

- (2) 基底状態のエネルギー E_{GS} は、基底状態の電子密度 ρ_{GS} の汎関数として、

$$E_{\text{GS}} = F[\rho_{\text{GS}}] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.2})$$

と与えられる。すなわち、系によらないユニバーサルな汎関数 $F[\rho]$ が得られたならば、系の特徴を示す $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ によって $E[\rho]$ を最小にする ρ_{GS} が決められることを表している。

この基本事項において、 $F[\rho]$ は次式で表されることが Kohn-Sham らによって導かれた [9]。

$$F[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (\text{B.3})$$

第1項は仮想的に電子間相互作用がなく、この系の基底状態の一電子密度が本物の系の一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に等しいような仮想的な系の基底状態の運動エネルギーである。第2項は古典的なクーロン相互作用エネルギーを表している。第3項は本物の系において第1項、第2項に含まれていない全ての多体効果を含んでおり、交換相関エネルギーと呼ばれる。

$T_{\text{S}}[\rho]$ は、密度を与えれば一意的に決定されるが、その値は真の運動エネルギーとは異なっており、それを導入することの意味は以下のように多電子問題を有効一電子問題にす

り替えることである。基底状態の一電子密度が $\rho(\mathbf{r})$ となるような相互作用のない系が、有効一電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ で実現されていると考える。つまり、

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m}\Delta + v(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.4})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{B.5})$$

である。ただし、 i についての和はスピンの自由度も考慮して ε_i の小さい順に電子数の分だけ行う。(B.4) 式の $v(\mathbf{r})$ が現実の系の相互作用とどの様に関係しているかを明らかにするのが Kohn-Sham の理論のポイントである。

(B.3) 式の第2項、第3項をまとめて $G[\rho]$ と置き、(B.1) 式に代入する。

$$F[\rho] = T_S[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + G[\rho] \quad (\text{B.6})$$

(B.6) 式が正しい基底状態の電子密度 $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ に対して最小値をとる時、 ρ_{GS} を単に ρ と書き、その周りでの微小変化 $\delta\rho(\mathbf{r})$ に対する全エネルギーの変分を計算し、それが0に等しくなることが多電子問題を有効一電子問題にすり替える際に必要となる。

運動エネルギー $T_S[\rho]$ は次式で表される。

$$T_S[\rho] = \sum \varepsilon_i - \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.7})$$

ここで、基底状態の電子密度 $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ から微少量 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ずれた次式の $\rho(\mathbf{r})$ を考える。

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{GS}}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{B.8})$$

ただし、電子数不変の条件として

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{B.9})$$

が成り立っている。微小パラメータ η を用いて $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \eta\rho(\mathbf{r})$ と表すと、全エネルギーに対する変分原理が成立するので、

$$T_S[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = T_S[\rho_{\text{GS}}] + \int v(\mathbf{r}) \rho_{\text{GS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + O(\eta^2) \quad (\text{B.10})$$

が成り立つ。すなわち、

$$\begin{aligned} \delta T_S[\rho] &= T_S[\rho] - T_S[\rho_{\text{GS}}] \\ &= - \int v(\mathbf{r}) \Delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + O(\eta^2) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

(B.1) 式は $E_{\text{GS}} + O(\eta^2)$ に等しくなるので、

$$T_S[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + G[\rho] = E_{\text{GS}} + O(\eta^2) \quad (\text{B.12})$$

を $\Delta\rho(\mathbf{r})$ で展開し、その1次までをとり、(B.11) 式を利用すると、

$$\begin{aligned} \delta T_S[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\delta G[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\Delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int \{v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - v(\mathbf{r})\}\Delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= 0 + O(\eta^2) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

となる。 $\delta G[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$ は $G[\rho]$ の $\rho(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分である。

(B.9) 式の条件下で (B.13) 式が成り立つには、 $\mathbf{r}$ によらない定数を除いて、

$$v(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.14})$$

$$\mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B.15})$$

となる。ここで、 $\mu_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャルと呼ばれる。(B.4), (B.5), (B.14) 式が Kohn-Sham (KS) 方程式と呼ばれており、Self-Consistent に解かれるべき連立方程式となっている [9]。多電子系の基底状態の一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が有効一電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ を持つ相互作用のない仮想的な系の基底状態の一電子密度と一致させることができるとすれば、KS 方程式は何ら近似を含んでいない。しかし、そのような $v(\mathbf{r})$ の存在が常に保証されているという証明はされていないということに注意する必要がある。

B.1 局所密度近似

KS 方程式は運動エネルギー $T_S[\rho]$ を正確に取り込んでいるが、交換相関エネルギー汎関数 $E_{\text{XC}}[\rho]$ は分からないままになっている。そこで、KS 方程式を決定するためには、 $E_{\text{XC}}[\rho]$ の明らかな値が必要である。

最も簡単な近似としては、局所密度近似 (Local density approximation, LDA と略) である。それによると、交換相関エネルギーは

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{B.16})$$

と表す。(B.16) 式は、適切と思われる一様電子ガスの関係式を局所的に適応して、電子状態の性質が電子密度の汎関数で与えられるとする近似である。そのため、交換相関エネルギー密度 $\epsilon_{\text{XC}}(\rho)$ としては、電子密度が ρ である一様電子ガスの交換相関エネルギーの結果を用いる。

交換相関エネルギーは局所密度近似にスピン分極の影響を取り込んだ局所スピン密度近似を用いて考えると、交換-相関の寄与は

$$E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (\text{B.17})$$

のように交換部分と相関部分に分離できる。この時の交換エネルギー汎関数は次式で表される。

$$\begin{aligned} E_X^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= 2^{\frac{1}{3}} C_X \int [(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}}] d\mathbf{r} \\ C_X &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

ここで、スピン分極のパラメータ ζ を

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (\text{B.19})$$

で定義すると、 $\rho^\alpha = 1/2(1 + \zeta)\rho$, $\rho^\beta = 1/2(1 - \zeta)\rho$ であり、交換エネルギーは

$$E_X^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2} C_X \int \rho^{\frac{4}{3}} [(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}}] d\mathbf{r} = \int \rho \varepsilon_X(\rho, \zeta) d\mathbf{r} \quad (\text{B.20})$$

となる。ここで、

$$\varepsilon_X(\rho, \zeta) = \varepsilon_X^0(\rho) + [\varepsilon_X^1(\rho) - \varepsilon_X^0(\rho)] f(\zeta) \quad (\text{B.21})$$

である。

スピン分極していない (常磁性) 一様ガスに対する交換エネルギー密度として、

$$\varepsilon_X^0(\rho) = \varepsilon_X(\rho, 0) = C_X \rho^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.22})$$

完全にスピン分極した (強磁性) 一様ガスに対する交換エネルギー密度として、

$$\varepsilon_X^1(\rho) = \varepsilon_X(\rho, 1) = 2^{\frac{1}{3}} C_X \rho^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.23})$$

さらに、

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} (2^{\frac{1}{3}} - 1)^{-1} [(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2] \quad (\text{B.24})$$

とする。

交換エネルギーに関する (B.18) 式は、KS 方程式以前に Slater により提案された $X\alpha$ 法 [10] における $\alpha = 2/3$ とした場合の式に一致しており、この場合の交換汎関数が Slater の交換の交換汎関数と呼ばれる。

相関エネルギーについては、異種のスピンをもつ電子間の相互作用の効果だけではなく、同種のスピンを持つ電子間の相互作用の効果も含むので、 $E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ を異なるスピン部分からの寄与に分解することは出来ない。一様電子ガスに対する相関エネルギー

$$E_C^{\text{LSD}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho \varepsilon_C(\rho, \zeta) d\mathbf{r} \quad (\text{B.25})$$

の最終的な形はまだ見いだされていないのである。

以下では、本研究で用いた Vosko, Wilk & Nusair によって導かれた式 [11] について説明する。Vosko, Wilk & Nusair らは、乱雑位相近似を詳細に解析して、より正確な式

$$\varepsilon_C^{\text{VWN}}(r_s, \zeta) = \varepsilon_C^0(r_s) + \alpha(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 + \beta(r_s) \zeta^4] \quad (\text{B.26})$$

を提案した。ここで、 $\alpha(r_s)$ はスピン剛性であり、スピン感受率に関する量である。また、 $\beta(r_s)$ は $\varepsilon_C(r_s, 1) = \varepsilon_C(r_s)$ を満たすように選ばれている。Vosko, Wilk & Nusair によって導かれ最終的な相関エネルギーの式は次のようになる。

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

$$\begin{aligned} x &= r_s^{\frac{1}{2}} \\ X(x) &= x^2 + bx + c \\ Q &= (4c - b^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

$$\varepsilon_C^0(r_s) : A = 0.0621814, x_0 = -0.409286, b = 13.0720, c = 42.7198$$

$$\varepsilon_C^1(r_s) : A = \frac{1}{2}(0.0621814), x_0 = -0.743294, b = 20.1231, c = 101.578$$

この公式が、最も正確な一様ガスの1粒子あたりの相関エネルギーとされている。

B.2 密度勾配補正

実際の所、局所密度近似では E_{XC} の評価に 10% 程度の誤差が生じることが原子の場合に知られている。また、交換相関ホールが核の周りに局在するため、核から遠く離れた所で電子の感じるポテンシャルは中性原子において $-1/r$ でなければいけないにも関わらず、局所密度近似では、交換相関ホールは常にその電子の位置の周りに球対称分布し、電子が核から遠く離れるとその分布は空間的に非常に広がってしまう。そのため、電子の感じるポテンシャルは核からの距離とともに指数関数的に零になってしまう。これは局所密

度近似において、ある電子がその分子中の他の電子とは Coulomb ポテンシャルを通じて相互作用するが自分自身とは相互作用しないということが満たされていないために起こるといわれている。

このことを解消するための方法としては、自己相互作用補正を行う方法 [12] や、非局所の効果を取り入れた式を用いることが必要になってくる。非局所の効果を取り入れるための方法として、「密度勾配補正」がある。

「密度勾配補正」は、これまで検討してきた電子密度の勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ を考慮することによって運動エネルギーについての補正を行う。特に、交換エネルギーが局所密度近似における誤差の原因であることが指摘されており [13, 14, 15]、密度勾配展開で与えられる近似的な正孔に対して、正しい交換正孔について成り立つ諸条件を課すことで Perdow らが交換エネルギーの誤差が 1% しかないモデルを提唱した [15]。このモデルはさらに簡略化されて [16]、一般化密度勾配近似 (GGA) と呼ばれるものになった。

さらにこれらの密度勾配展開の考え方を利用して、Becke が交換エネルギーの式を提案している [17]。

$$\begin{aligned} E_X &= E_X^{\text{LDA}} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d\mathbf{r} \\ x_{\sigma} &= \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \\ b &= 0.0042 \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

この交換エネルギーは B88 と呼ばれるが、それをさらに HF で求められる交換エネルギー E_X^{HF} と組み合わせることによって改良し、B3 と呼ばれる交換エネルギーが提案された [18]。この場合交換エネルギー E_X は次の式を満たす。

$$\begin{aligned} E_X &= (1 - a_0)E_X^{\text{LSD}} + a_0E_X^{\text{HF}} + a_X\Delta E_X^{\text{B88}} \\ a_0 &= 0.2, a_X = 0.8 \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

ここで、 E_X^{LSD} は局所スピン密度近似 (LSD) の交換エネルギーであり、 E_X^{HF} は実際の (Hartree-Fock) 交換エネルギーである。 ΔE_X^{B88} は交換関数の勾配の相関 [17] を表している。

相関エネルギーとしては、Colle と Salvetti [19] によって Hartree-Fock の 2 次の密度行列を用いた近似的な相関エネルギーの式が構築されている。その式から、電子密度についての明示的な汎関数が Lee、Yang、Parr によって導かれた [20]。その式は次のとおり。

$$E_C = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-\frac{2}{3}} \left[C_F \rho^{\frac{5}{3}} - 2t_W + \left(\frac{1}{9}t_W + \frac{1}{18}\nabla^2\rho \right) \right] \exp\left(-c\rho^{-\frac{1}{3}}\right) \right\} d\mathbf{r}$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{B.30})$$

$$t_W = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho$$

$$a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533, d = 0.349$$

B.3 密度汎関数法と Hatree-Fock 近似の比較

Hatree-Fock 法では、Koopmans の定理 [21] に従って一電子軌道エネルギーは i 番目の軌道から j 番の軌道への励起エネルギーには $\epsilon_j - \epsilon_i$ によって近似的に表される。しかしながら実際には、電子配置変化に対して他の電子配置やそれらの軌道の形が変化する軌道緩和と呼ばれる現象が起き、エネルギー値は厳密に Koopmans の定理で表すことが出来ない。それに対して密度汎関数法による一電子軌道エネルギーは、1 電子を取り去るあるいはつけ加えるエネルギーを意味しており、密度汎関数法と Hatree-Fock 法の軌道エネルギーの意味が異なり、また軌道緩和の意味も異なってくる。

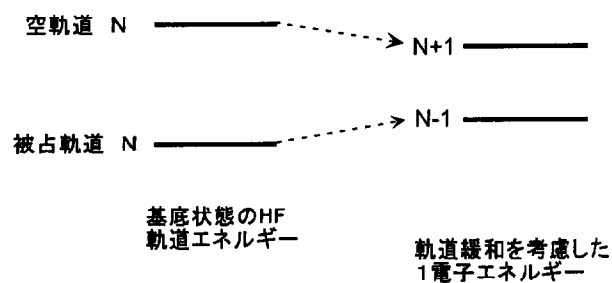
図 B.1 に示すように Hatree-Fock 法では、電子が詰まった軌道に対して電子を一個取り去ると $N-1$ 電子系になることに対応して軌道が変化し、全エネルギーは軌道緩和を考慮しないときの全エネルギーよりも上がる。従って一電子軌道エネルギーはエネルギーの高い方にシフトする。また電子が空の軌道に対して電子を 1 個つけ加えると、 $N+1$ 電子系に対して軌道が変化し、全エネルギーは軌道緩和を考慮しないときの全エネルギーより下がる。従って 1 電子軌道エネルギーはエネルギーの低い方にシフトする。

それに対して密度汎関数法では、軌道エネルギー ϵ_i に対して Janak の定理 [22] が成り立つことが知られており、全エネルギーを電子の個数 n_i で偏微分したものに ϵ_i が等しく、次式が成り立つ。

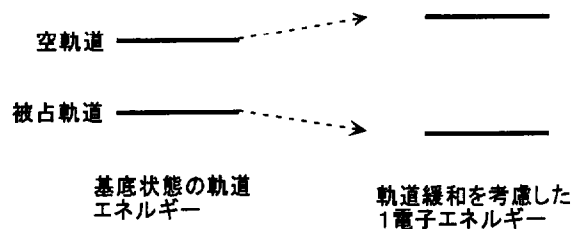
$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (\text{B.31})$$

微分した詰まった軌道から電子を 1 個取り去るエネルギー (空いた軌道に電子を 1 個つけ加えるエネルギー) は始状態終状態の平均の電子配置での一電子エネルギーにほぼ等しいことが知られている。そこで、詰まった軌道エネルギーは低い方に、空いた軌道エネルギーは高い方にシフトする。そのため終状態の軌道緩和を考慮すると、空いた軌道と詰まった軌道のエネルギー差は Hatree-Fock 近似では狭まり、密度汎関数法では広がる。す

なわち、基底状態でのバンドギャップは密度汎関数法では小さく、Hartree-Fock 法では大きく見積もることになる。



(i) HF近似



(ii) 密度汎関数法

図 B.1: HF 法と密度汎関数法の軌道エネルギー変化の比較

付 録 C XPS で測定される内殻の結合エネルギーの計算

XPS では、電子の存在する各軌道の情報が測定されることから、電子状態を取り入れた計算によって、XPS で測定される結合エネルギーについての知見を得ることが可能である。

上述した HF 法で求められる軌道エネルギーの意味を踏まえると、終状態での軌道の変化が全くないと仮定した場合 (凍結軌道近似) には Koopmans の定理 [21] に基づいて、その軌道エネルギーの符号を変えた値に等しいものとして計算できることが分かる。しかし、例えば Ne の 1s 結合エネルギーでは、20eV 程度軌道エネルギーと異なっており [23]、内殻軌道の電子を考える場合には、Koopmans の定理では厳密な評価を行うことは出来ない。

厳密には、k 軌道の結合エネルギー E_B^k は次式によって表される。

$$E_B^k = -\epsilon_k + E_{\text{relax}} + \Delta E_{\text{cor}} + \Delta E_{\text{rel}} \quad (\text{C.1})$$

ϵ_k : 電子の飛び出す軌道のエネルギー

E_{relax} : 内殻に生じたホールを中和するような他の電子の緩和エネルギー

ΔE_{cor} : 始状態、終状態の相関エネルギーの差

ΔE_{rel} : 相対論エネルギーの差

軌道エネルギーと実測の結合エネルギーが異なる大きな原因は E_{relax} であることが知られている [23]。

結合エネルギー測定の際の光電子放出過程において、光電効果を考慮するとエネルギー保存則が成り立ち、測定される結合エネルギーは瞬間近似を用いると、光電子放出前 (始状態) のエネルギーと放出直後のイオン化された状態 (終状態) の系の持つ全エネルギーの差で表すことができる。このような始状態と終状態の全エネルギー差から求める方法は ΔSCF 法と呼ばれ、多くの系で実測値を再現できることが示されている [24, 25]。

ΔSCF 法は、ポリマーなどの固体の結合エネルギーの算出にも適用されており、C1s や

O1s 結合エネルギーの実測値との比較がされている [26]。(C.1) 式の第二項め以降に含まれる緩和の効果などがキャンセルされるために比較的精度良く計算できる。

密度汎関数法を用いた場合の結合エネルギーの算出に関しては、軌道エネルギーの意味が HF 法とは異なっており、HF 法のように理論的に軌道エネルギーと結合エネルギーが対応関係を持っていることは確認されていない。 Δ SCF 法を用いる場合においても、イオン化状態の計算を行う際の理論的な裏付けが行われていない。しかしながら、密度汎関数法を用いた Δ SCF 法の計算は有機金属錯体に適用されており、2eV 程度との誤差で実験値を再現できることが報告されている [27]。

また、始状態から光電子 1/2 個分の電子を取り除いた状態を考慮する Slater の遷移状態法 [28] を改良した Williams らの一般化遷移状態法 [29] を用いて、非常に精度良く計算する方法も提案されており [30]、最近ではシリコンをベースにしたポリマーへの適用も行われている [31]。

参考文献

- [1] 田中一義, 化学 **54** (1999) 47-52.
- [2] 大野公一, 「量子化学」, 岩波書店 (1996).
- [3] A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳, 「新しい量子化学」, 東京大学出版会 (1987).
- [4] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治共著, 「量子化学入門」, 化学同人 (1983).
- [5] 菅野暁監修, 里子允敏, 大西梢平著, 「密度汎関数法とその応用」, 講談社 (1994).
- [6] 寺倉清之, 固体物理, **31** (1996) 823-27.
- [7] R.G. パール, W. ヤング著, 狩野覚, 関元, 吉田元二監訳, 「原子・分子の密度汎関数法」, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1996).
- [8] P.Hohenberg, W.Kohm, Phys. Rev. **136** (1964) 864-871.
- [9] W.Kohn, L.J.Sham, Phys. Rev. A **140** (1965) 1133.
- [10] J.C.Slater, Phys. Rev. **81** (1951) 385.
- [11] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [12] J.P.Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048-5079.
- [13] R.O. Jones, O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 107-110.
- [14] O. Gunnarsson, R.O. Jones, Phys. Rev. B **31** (1985) 7588-602.
- [15] J.P. Perdow, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1665-68.
- [16] J.P. Perdow, W. Yue, Phys. Rev. B **23** (1986) 8800-02.

- [17] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098.
- [18] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98** (1993) 5648-52.
- [19] R.Colle and O.Saivetti, Theor. Chim. Acta **37** (1975) 329.
- [20] C. Lee, R.G. Parr, and W. Yang, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.
- [21] T. Koopmans, Physica **1** (1933) 104.
- [22] J.F. Janak, Phys. Rev. B **18** (1978) 7165.
- [23] C.M. Moser, R.K. Nesbet and G. Verhaegen, Chem. Phys. Lett. **12** (1971) 230.
- [24] P.S. Bagus, Phys. Rev. **139** (1965) 619.
- [25] M.E. Schwartz, Chem. Phys. Lett. **5** (1970) 50.
- [26] R.J. Meier, A.P. Pijpers, Theor. Chim. Acta **78** (1989) 261-70.
- [27] M. Stener, A. Lisini, P. Decleva, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **69** (1994) 197-206.
- [28] J.C. Slater, Advan. Quantum. Chem. **6** (1972) 1.
- [29] A.R. Williams, R.A. deGroot, C.B. Sommers, J. Chem. Phys. **63** (1975) 628.
- [30] D.P. Chong, Chem. Phys. Lett. **232** (1995) 486-490.
- [31] S. Kuroki, K. Endo, S. Maeda, D.P. Chong, P. Duffy, Polym. J. **30** (1998) 142-48.

本研究に関する発表論文

第2章～第4章

Hiroyo Segawa, Tetsuji Yano, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane, "Relationship between glass basicity and O1s core energy for oxide glasses", *Materials Science and Engineering Serving Society*, (1998) 202-205.

第5章

瀬川浩代, 矢野哲司, 柴田修一, 山根正之, 「分子軌道計算によるリチウムリン酸塩ガラス中の酸素の局所構造と電子状態の評価」, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **107** (1999) 1079-86.

Hiroyo Segawa, Tetsuji Yano, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane, "Electronic State of Oxygen in Phosphate Glasses by Density Functional Method", *Proceeding of 18th International Congress on Glass D8* (1998) 22-26.

Tetsuji Yano, Hiroyo Segawa, Megumi Tarumi, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane, "Chemical State Analysis of Silver Ions in Phosphate Glasses by Auger Electron Spectroscopy", *Proceeding of 18th International Congress on Glass D7* (1998) 69-74.

謝辞

本研究は東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻、山根・柴田研究室におきまして、山根正之教授、柴田修一助教授のもとに行われたものであります。本研究をまとめるにあたり、御指導、御鞭撻を賜りました山根正之教授、柴田修一助教授に深く感謝申し上げます。

本論文の審査の労をおとり頂くことになりました、本学大学院理工学研究科材料工学専攻、鶴見敬章教授、篠崎和夫助教授、安盛敦雄助教授には深甚なる感謝の意を表します。

実験の遂行に当たり、赤外分光装置をご便宜頂きました本学大学院理工学研究科材料工学専攻岡田清教授、ICP 発光測定の際にご指導いただきました本学研究協力部研究協力課、木口賢紀助手ならびに本学理工学研究科材料工学専攻、脇谷尚樹助手には深く感謝します。分子軌道計算にあたり、本学理工学研究科有機・高分子物質専攻、川内進助教授、日本シリコングラフィックス株式会社、田村祐介氏、田中扶未氏には多大なる御助言、御協力を頂き、ここに厚く御礼申し上げます。

X線光電子分光測定をはじめ、終始有意義な御助言、御指導頂きました山根・柴田研究室、矢野哲司助手には心より感謝いたします。

最後になりましたが、本研究の遂行の間、楽しく有意義な生活を過ごすことが出来たのは山根・柴田研究室でともに過ごした学生及び卒業生の皆様のおかげです。有り難うございました。

平成 12 年 2 月

瀬川浩代