

|         |                                                |
|---------|------------------------------------------------|
| 氏名      | 姫 井 裕 助                                        |
| 授与した学位  | 博 士                                            |
| 専攻分野の名称 | 工 学                                            |
| 学位授与番号  | 博甲第1677号                                       |
| 学位授与の日付 | 平成9年9月30日                                      |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科物質科学専攻<br>(学位規則第4条第1項該当)                |
| 学位論文題目  | テルライト系ガラスの電子構造とTe周辺の配位構造に関する研究                 |
| 論文審査委員  | 教授 三浦 嘉也 教授 高田 潤 教授 尾坂 明義<br>教授 宇野 義幸 教授 鳥居太始之 |

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、二酸化テルルを主成分とするテルライト系ガラスについて、Raman散乱・X線光電子分光法等の分光学的実験手法とDV-X $\alpha$ 分子軌道計算によるシミュレーション手法を併用することにより、ガラス中のTeイオン周辺の配位構造の解明を試みると共に、酸化物イオンの電子状態や価電子帯の分子軌道の構成などガラスの電子構造について検討を加えたものである。

まずRaman分光法により、アルカリテルライトガラスの局所構造について検討した。アルカリ酸化物添加に伴うテルライトガラス中のTe周辺の配位構造変化( $\text{TeO}_4$ 三方両錘 $\rightarrow$  $\text{TeO}_3$ 三方錘)に対してモデルを仮定し、この変化の機構について詳細に考察したところ、低アルカリ含有領域では、アルカリ酸化物添加に対して $\text{TeO}_4$ 三方両錘 $\rightarrow$  $\text{TeO}_3$ 三方錘の変化が定量的に進行するが、高アルカリ含有領域では $\text{TeO}_4$ 三方両錘 $\rightarrow$  $\text{TeO}_3$ 三方錘の変化率が減少することから平衡関係の存在が示唆された。

続いてX線光電子分光法およびDV-X $\alpha$ 分子軌道計算により、アルカリテルライトガラスの電子構造について検討した。O1s光電子スペクトルが単一のピークであることから、ガラス中において酸化物イオン上の外殻電子密度が平均化されていることを見出し、このことをDV-X $\alpha$ 分子軌道計算により実証した。またDV-X $\alpha$ 分子軌道計算により、アルカリテルライトガラスの価電子帯光電子スペクトルを解析し、アルカリ酸化物添加に伴うスペクトルの形状変化は、 $\text{TeO}_4$ 三方両錘 $\rightarrow$  $\text{TeO}_3$ 三方錘の配位構造変化を反映したものであること、さらにこの配位構造変化は、Te-O間の反結合性相互作用の増大によるものであることを明らかにした。またO1s束縛エネルギーを酸化物イオンの電子供与性を表わすパラメータとみなせること、およびこの観点から種々の酸化物導入に伴うテルライトガラス中におけるTe周辺の配位構造変化を説明できることを明らかにした。

以上のように、本研究はテルライト系ガラス中におけるTeイオン周辺の配位構造と電子構造(化学結合状態)について詳細に検討し、基礎的かつ本質的な知見が得られたので、新規機能性材料を化学設計する上での重要な指針を与えるものとして位置付けられる。

## 論文審査結果の要旨

本研究は、二酸化テルルを主成分とするテルライト系ガラスに関しRaman散乱・X線光電子分光などの分光学的測定とDV-X $\alpha$ 分子軌道計算による数値解析を行うことによって、酸化物イオンの電子状態や価電子帯の分子軌道の構成などガラスの電子構造について検討を加えるとともにTeイオンの酸素配位数変化などTeイオン周辺の配位構造の解明を試みたものである。

まずアルカリテルライトガラスのRaman分光法でアルカリ酸化物添加に伴うTeイオンの $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ への配位構造変化について検討し、低アルカリ含有領域ではアルカリ酸化物添加に対して $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ の配位構造変化が定量的に進行するが、高アルカリ含有領域では非架橋酸素を持たない3配位Teが少なくなり、結果的に $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ の変化率が減少し、両者の間には平衡関係が存在することを明らかにしている。

次にX線光電子分光法でテルライト系ガラスの電子状態を調べ、アルカリテルライトガラスのO1s光電子スペクトルは単一のピークであることから、このガラス中の酸化物イオンの電子密度が平均化されていることを見出し、このことをDV-X $\alpha$ 分子軌道計算から実証した。さらに、アルカリテルライトガラスの実測価電子帯光電子スペクトルを分子軌道計算でシミュレートし、アルカリ酸化物添加に伴うスペクトルの形状変化は、 $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ の配位構造変化を反映したものであること、この構造変化はTe-O間の反結合性相互作用の増大によるものであることを明らかにした。また、O1s束縛エネルギーを酸化物イオンの電子供与性のパラメータとみなせること、アルカリ酸化物以外 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ など種々の酸化物導入に伴うテルライト系ガラス中のTeイオンの酸素配位数変化は、酸化物イオンの電子供与性の観点から説明でき、 $\text{P}_2\text{O}_5$ のようにLewis酸と考えられるものを導入した場合Teは5配位になること等を明らかにした。

以上のように本研究は、テルライト系ガラスの電子構造とTeイオン周辺の配位構造について詳しい検討を加え、基礎的かつ本質的な知見を得ているので、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる。