

酸化物ガラスの塩基度と XPS による O1s 束縛エネルギーの 化学シフトの相関に関する考察

難波徳郎*, 三浦嘉也*

Consideration for the correlation between basicity of oxide glasses and chemical shift of O1s binding energy in XPS

T. Nanba*, Y. Miura*

(Received October 31, 1997)

Binding energy of O1s core electron measured in XPS is a candidate to determine new scale of Lewis basicity of oxide ion in glass. Some mathematical expressions for the basicity or XPS chemical shift, such as charge parameter and optical basicity, are compared with experimental O1s binding energy in binary alkali oxide glasses. The expressions so far in use need some modification in parameters. A new empirical expression introduced in this paper gives new concept and universal scale of basicity.

1. 緒言

1.1 ガラスの塩基度

酸-塩基に対して過去に様々な概念が提案されたが、現在ではLewisの提唱した理論[1]を基礎とする考え方が広く受け入れられている。すなわち、電子の受容体を酸、供与体を塩基と見なすというもので、この定義に従うと、塩基度、あるいは塩基性度は相手に対して電子を供与しようとする性質（電子供与性）の尺度と理解することができる。ガラスと酸-塩基の概念の間には深い関わりがあり、酸性酸化物がガラス形成体であり塩基性酸化物はただ単にガラスの性質を修飾するだけのもの、と考えられていた時期もある。ガラスの組成は多様であり、酸化物ガラス以外にもハロゲン化物ガラス、カルコゲン化物ガラスなどがある。異種アニオンを混合したガラスも含めると、ガラスの構成成分を酸と塩基に分類するのはもはや意味がないことのように思われる。しかし、ガラスの反応性や安定性などの化学的性質、光の散乱や吸収などの光学的機能、電気的・磁氣的性質など、電子の関与するほとんど全ての物性はガラスの塩基度と密接な関係がある。

*岡山大学環境理工学部

光は電磁波であり、電場と磁場を伴っている。物質の構成要素の中で光のような振動数の高い電磁波と相互作用できるのは質量の軽い電子に限定される。これより、光と物質の相互作用に起因する光学的機能は、電子の置かれている状態に左右されると言える。例えば屈折率について見ると、屈折率の高い物質とは光によって変位を受けやすい電子を多く含む物質であると理解することができる。この電子変位の受けやすさを表現するものは分極率であり、一般にアニオンはカチオンよりも高い分極率をとる。結果的に、ガラスの光学的機能を支配するのはアニオンの分極状態であり、酸化ガラスでは酸化物イオンということになる。ガラスの塩基度は、ガラス中のアニオンの分極状態を表す指標でもある。

ガラスの塩基度を実験的に求める方法[2]には、酸化物イオンの活量を測定する方法、光吸収スペクトルを測定する方法、電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを測定する方法などがある。DuffyとIngram[3]の提案した光学的塩基度は二番目の手法のひとつである。彼らは、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} イオンなどの ns^2 電子配置を持つイオンの $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 遷移による紫外光吸収ピークがガラス組成に対して敏感に変化することに注目した。吸収ピーク波数の化学シフトはプローブイオンの外殻電子密度の変化にもとづく現象であり、マトリックスガラスからプローブイオンに供与される電子の量的変化に対応する。このような考え方にもとづいて、彼らは吸収ピーク波数の化学シフトをマトリックスガラスの光学的塩基度と定義した。

プローブイオンに電子を供与するのは直接結合している配位子であり、酸化ガラスでは酸化物イオンということになる。さらに、プローブイオンには安定に存在し得るサイトがあり、プローブイオンに配位している酸化物イオンはガラス全体の酸化物イオンのキャラクターを代表するものではない。すなわち、光学的塩基度はガラスマトリックス全体の塩基度を表すものではなく、局所的塩基度を与えているに過ぎないということになる。もちろん局所的塩基度で十分という物性も多くあるだろうが、問題なのは測定不能なガラス系が多数存在するということである。上述したように、光学的塩基度では紫外領域の吸収スペクトルを測定する。したがって、 TeO_2 系ガラスのように紫外から可視光の領域に吸収端を有するガラスでは、プローブイオンの吸収ピークを観測することができないということになる。

これまで述べたように、ガラスの塩基度は酸化ガラスでは酸化物イオンの電子供与性、つまり酸化物イオンの塩基度で表現することができる。塩基度の高い酸化物イオンとはどのような状態にあるものなのだろう。供与される電子は酸化物イオンが過剰に有する電子であり、過剰電子の存在は電子雲の広がりをもたらす。電子雲が大きく広がった状態というのは、換言すると分極しやすい状態ということになる。また、電子の授受は結合軌道を介して行われるため、過剰電子が存在するのは価電子帯、あるいはその周辺の外殻軌道である。これらをまとめると、外殻電子密度が高く分極しやすい状態にある酸化物イオンが塩基度の高い酸化物イオンであると言える。

外殻電子の状態変化、すなわち化学結合状態の変化は原子核と内殻電子の静電力に影響を与え、結果的に内殻電子の束縛 (結合) エネルギーも変化する。この現象は定性的には次のように説明できる。電子密度が高い状態から低い状態に変化すると、原子核の正電荷を電子が遮蔽できなくなるので、内殻電子が原子核に近づいて原子核の静電力を遮蔽しようとする。その結果として、内殻電子の束縛エネルギーは大きくなる。逆に、電子密度が増加すると $O1s$ のような内殻電子の束縛エネルギーは低エネルギーシフトを示

す。これにより、酸化物イオンの塩基度はO1s束縛エネルギーにより規定可能であることがわかる。

1.2 XPSの化学シフトと塩基度

X線光電子分光法（XPS）では、価電子帯を含めた外殻軌道と内殻軌道電子の束縛エネルギーを同時に測定することができる。他の電子分光法に比べてXPSが優れている点は、束縛エネルギーを個々の軌道ごとに与えることができるということである。他の分光法では、基本的に二準位間の電子遷移を観測するため、始状態と終状態のエネルギー差しか求めることができない。つまり、ある特定軌道のエネルギーの絶対値を直接決定することはできない。これに対して、XPSでは原理的に束縛エネルギーの絶対値を与えることができる。さらに、先の光学的塩基度のように物質系が限定されることもない。以上より、塩基度の規定に関してはXPSは最適な実験手法であると言える。

原理的には非常に高いアドバンテージを有しているにもかかわらず、従来XPSがガラスの塩基度の測定手段として用いられることはなかった。ガラスは一般的に電気絶縁体であり、XPS測定に不利な不均一帯電を引き起こす。X線照射により光電子が放出され、試料表面はプラスに帯電する。放出された光電子はこの表面電場により変調を受け、正しいエネルギーを求めることが困難になる。不均一帯電の克服はガラス研究者だけではなく、電気絶縁体を取り扱う全ての研究者が永年待ち望んでいたものであった。我々の研究グループが発展させた帯電制御法[4]は、アースしたNi金属メッシュを試料上方約1mmに設置し、電子銃から低エネルギー電子を照射するという方法である。簡便な手法にもかかわらず、非常に高い効果が得られている。

前置きが非常に長くなってしまったが、本研究に至る経緯を理解していただけたと思う。測定データを蓄積しファクトデータベースとして整理することも十分意味のあることであるが、何らかの計算式を用いて塩基度を見積もることができれば応用の幅は飛躍的に向上する。組成からガラス全体の平均的塩基度を求めたり、局所構造から部分的原子団あるいは個々の元素の塩基度を算定することができれば、測定データの妥当性の評価や各々のピーク成分の帰属などの作業が簡便になる。さらに、新規組成系ガラスの物性を予測することができれば、材料開発における有効な指針となる可能性も有している。

本論文では、酸化物ガラスを対象とし酸化物イオンの塩基度を表現する計算式を探索した。XPSの化学シフトやガラスの塩基度を表現する理論式あるいは経験式はこれまでに提案されており、これらの計算式から求めた算定値とXPS測定により得たO1s束縛エネルギーの実測値の相関を調べることにより、酸化物イオンの塩基度を表現する計算式として最も適当なものを探索した。

2. XPSの化学シフトやガラスの塩基度を表現する計算式

2.1 XPSの化学シフトを表現する理論式

XPSにより観測される化学シフトを定量的に説明しようとする試みはこれまでに数多くなされてお

り, その中でもSiegbahnの提唱したcharge potential model[5]が最も広く用いられてきた。

$$\Delta E_i = kq_i + V_i + l \quad (1)$$

ここで, ΔE_i が着目している原子*i*の化学シフト, 右辺の第一項は原子*i*の内部ポテンシャルで, k は内殻電子と価電子の反発に相当する換算定数, q_i は原子の有効電荷である。また, 第二項 V_i は原子間相互作用によるポテンシャル, 第三項 l は束縛エネルギーの基準値を表す定数である。 V_i は点電荷近似では

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}} \quad (2)$$

で与えられ, 固体の場合マーデルングポテンシャルと関連付けられる。ここで, R_{ij} は原子対*i-j*の核間距離である。この式からも, 化学シフトは原子の電子状態, 分子構造などに関する情報を含むものであることがわかる。

上式を用いる場合, 特に式(2)を用いる場合には, あらかじめ構造が明らかにされている必要がある。固体では, 構造既知の結晶に対してはこれを適用することができるが, 構造解析が行われていない結晶やガラスのように原子配列を厳密に定義すること自体が困難な物質系に対しては適用不能である。そこで, いくつかの仮定を導入することで適用の幅を広げる工夫がなされた。電気的中性条件

$$q_i = - \sum_{j \neq i} q_j \quad (3)$$

により, 式(1, 2)は次のように書き直すことができる[6]。

$$\Delta E_i = - \sum_{j \neq i} \left(k - \frac{1}{R_{ij}} \right) q_j + l \quad (4)$$

さらに, 多くの場合第二近接以降の原子対による影響は無視しても化学シフトの傾向は再現できる。そこで, 最近接の結合原子対のみを考慮するとともに, 同じ物質系ならば R_{ij} は大差ないと見なすことで, 式(4)の括弧内を定数と見なすことができ, 次のように簡略化することができる。

$$\Delta E_i = - \text{const.} \sum_{j \neq i} q_j + l = \text{const.} q_i + l \quad (5)$$

式(5)は, 化学シフトが注目している原子*i*の電荷 q_i に比例することを意味するものである。

次の段階としては, 如何にして q_i を見積もるかということになる。もちろん分子軌道法を用いれば計算することはできるが, 内殻電子のエネルギーを直接計算した方がよいことは明らかである。ここでは, あくまで簡便な化学シフトの表現方法の模索にこだわりたい。Nordbergら[7]は q_i を結合*i-j*で移動する電荷 q_{ij} の和 $\sum q_{ij}$ で与えることができると考え, q_{ij} をPaulingの示した電気陰性度差にもとづくイオン性の尺度[8]で表現した。

$$\begin{cases} q_i = \sum_{j \neq i} q_{ij} \\ q_{ij} = 1 - \exp \left\{ -0.25(\chi_i - \chi_j)^2 \right\} \end{cases} \quad (6)$$

ここで, χ_i がPaulingの電気陰性度である。こうして求められる電荷 q_i はcharge parameter, あるいはPauling chargeと呼ばれ, q_p という記号がよく用いられている。

さらに, Jolly[9]は, 化学シフトは各結合原子*j*に固有なパラメータ*p_j*の和で表現できる, という考え方を示した。注目している原子*i*は変わらないため, 式(6)の*χ_i*は定数と見なせる。例えば, 炭素Cの化学シフトを考える場合, *χ_i*=2.5であり1.0 < *χ_i* < 4.0の範囲で*q_{ij}* ≈ 0.27*χ_j* - 0.67と近似できる。彼は, 炭素の電荷を*q_C* = Σ(0.27*χ_j* - 0.67)と見積もると, 炭素1sに対してはΔ*E_C* = 7.04*q_C* - 0.83により化学シフトを表現できることを示した。彼はさらに一般化した次式を提案し, いくつかの原子に対して*p_j*の値を定めている。

$$\Delta E_i = \sum p_j + I \tag{7}$$

2.2 塩基度を表現する経験式

DuffyとIngram[3]は酸化物イオンの光学的塩基度Λは相互作用を持つカチオンの種類とその量により決定されると考え, 次のような経験式を提案した。

$$\begin{cases} \Lambda(\chi) = \sum_i \frac{z_i r_i}{2 \gamma_i} \\ \gamma_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \end{cases} \tag{8}$$

ここで, *z_i*は*i*種カチオンの原子価, *r_i*は酸素1個当たりで表現したときの*i*種カチオンの数(カチオンと酸素のモル比)である。また, *γ_i*はbasicity moderating powerと呼ばれるパラメータでPaulingの電気陰性度*χ_i*を用いて経験的に決められたものである。

Duffy[10]は光学的塩基度と酸化物イオンの分極率α(O)の間に次のような関係があると唱えた。

$$\Lambda(\alpha) = 1.67 \left(1 - \frac{1}{\alpha(O)} \right) \tag{9}$$

さらに, DimitrovとSakka[11]は次式によりα(O)を与えた。

$$\alpha(O) = \left[\left(\frac{V_m}{2.52} \right) \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right) - c(M)\alpha(M) - c(R)\alpha(R) \right] \frac{1}{c(O)} \tag{10}$$

ここで, *V_m*はモル容積, *n₀*は屈折率, *c*はアルカリ(R)金属(M)酸化物を*R_{c(R)}M_{c(M)}O_{c(O)}*で表したときの原子比である。

Morinaga[12]は独自に塩基度をカチオンと酸化物イオンのクーロン力の逆数に比例する量と考え, 次式で表される塩基度パラメータ*B*を提唱した。

$$\begin{cases} B'_i = \left[\frac{z_i \times 2}{(r_i + 1.40)^2} \right]^{-1} \\ B_i = \frac{B'_i - B'_{SiO_2}}{B'_{CaO} - B'_{SiO_2}} \\ B = \sum_i n_i B_i \end{cases} \tag{11}$$

ここで*z_i*はカチオン*i*の電荷, *r_i*はイオン半径(Å), *n_i*はカチオン*i*の組成比である。

3. 実験方法

XPS測定には, $R_2O-B_2O_3$ ($R=Li, Na, K$), R_2O-SiO_2 ($R=Li, Na, K$), $R_2O-P_2O_5$ ($R=Na$), R_2O-GeO_2 ($R=Li, Na, K$), R_2O-TeO_2 ($R=Li, Na, K$), $R_2O-Bi_2O_3$ ($R=Li$)のアルカリ二成分系ガラスを用いた。ガラス試料は通常の熔融急冷法により作製したものをを用いた。 B_2O_3 系, GeO_2 系ガラスについては化学分析により求めた分析組成を, また P_2O_5 系ガラスについてはXPSにより求めた分析組成を以降の計算などに用いた。 Bi_2O_3 系ガラスに関しては一部のガラスについて化学分析を行ったところ, バッチ組成からのずれは認められなかったため, バッチ組成を用いた結果を示している。

XPS測定にはFisons Instruments S-Probe ESCA SSX-100Sを用いた。ガラス試料を真空槽内で破断して得た新鮮表面にモノクロメータにより単色化した $Al-K\alpha$ 線を照射した。中和銃とNiメッシュスクリーンの併用により帯電制御を行った。破断の後, 真空槽内で試料表面上に堆積した炭素 $1s$ 束縛エネルギーを基準にエネルギー補正を行った。 SiO_2 系や P_2O_5 系ガラスでは, 酸素 $1s$ スペクトルはガラス網目中の架橋酸素によるピークとガラス網目の末端に位置する非架橋酸素によるピークに明瞭に成分を区別することができるが, 今回は試料中の酸素の平均的な塩基度あるいはエネルギーシフトを表現するために, これらの酸素を区別することなく酸素 $1s$ 成分の束縛エネルギーの平均値を求めた。実際には, 測定スペクトルをガウス関数とローレンツ関数の合成関数によりピーク分離を行い, 分離後の成分の面積重心を束縛エネルギーの平均とした。

先のセクションで紹介した種々の計算式から求めた化学シフトや塩基度に対応する数値を, XPS測定から求めた酸素 $1s$ 束縛エネルギーとともにプロットし両者の相関を調べた。電気陰性度を用いる計算式が多く含まれているが, この値は化学結合の性質により変化することが知られている[8, 13]。そこで, 良好な相関関係が得られるように電気陰性度, 分極率, 電荷を最少二乗法により最適化を行うことも試みた。

4. 結果と考察

4.1 種々の計算式から求めた塩基度あるいは化学シフト

2.1で紹介したXPSの化学シフトを扱う計算式を利用するためには原子対の数, すなわち構造が与えられていなければならない。ガラスには本質的に曖昧な構造を有するため, これらの式をそのまま適用することはできない。ところが, ガラスの諸物性は構成成分の線形結合で近似できることが多い(加成性)。そこで, 酸化物イオンの電荷を式(6)にもとづいて見積もることにした。ここでは, まず次のような仮定を用いた。つまり, ガラス中の酸化物イオンの電荷は, アルカリ酸化物から導入される酸化物イオンの電荷と網目形成酸化物から導入される酸化物イオンの電荷の平均で与えられる, というものである。後者の電荷の見積もりには式(6)をそのまま用いることができるが, 前者の見積もりには工夫が必要である。一般的に, アルカリ金属イオンは常に+1の電荷で扱われ, charge parameter, q_p の見積もりにおいてもイオン対は

1対1の相互作用として取り扱われる[7]。しかし、我々のグループのXPS測定結果[14]から、アルカリ金属イオンの内殻電子は常に同じエネルギーを有しているわけではなく、酸化物イオンと同様に化学シフトを示すことが明らかとなっている。この実験事実は、アルカリ金属イオンと酸化物イオン間の相互作用は100%イオン性ではなく、ある程度の共有性も有している、ということを示唆するものである。式(6)に従ってアルカリ酸化物結晶中の酸化物イオンの電荷を算出すると、-2を超える非現実的な負電荷を有することになる。そこで、アルカリ酸化物全体でアルカリ金属と酸素の電気陰性度差に順じた電荷がアルカリ金属と酸素に分配されると考えた。以上より、次のような式を用いて酸化物イオンの電荷 $q_p(O)$ を見積もった。

$$q_p(O) = q_p(O \text{ from NWM}) + q_p(O \text{ from NWF})$$

$$\begin{cases} q_p(O \text{ from NWM}) = z_0 \times q_{ij}, z_0 = -2 \\ q_p(O \text{ from NWF}) = -N \times q_{ij} \\ q_{ij} = 1 - \exp\left\{-0.25(\chi_i - \chi_j)^2\right\} \end{cases} \quad (12)$$

ここで、NWMとNWFはそれぞれ網目修飾化合物、網目形成化合物を指す。また、 z_0 は酸化物イオンのフル電荷、 N は酸化物イオンに結合している網目形成金属イオンの数（酸化物イオンのNMFカチオン配位数）である。非架橋酸素は $N=1$ 、架橋酸素と二重結合酸素はともに $N=2$ をとる。このようにして求めた $q_p(O)$ をFig. 1(a)に示した。TeO₂とBi₂O₃の N を他のNWFと同様に2とすると、他のガラス系とは異なる領域にデータが位置していることがわかる。 N を3に変更することで他系の延長線上にデータが移動した。この理由は定かではないが、TeやBiの孤立電子対が周囲の酸化物イオンに影響を及ぼしているとも考えられる。いずれにしても、B₂O₃系、SiO₂系、P₂O₅系、GeO₂系についてはひとつの直線の近辺にデータが集中しており、 $q_p(O)$ と酸素1s束縛エネルギー $E_B(O1s)$ の間には良好な相関関係が認められる。もう一点、100%P₂O₅ガラスでは $q_p(O) \approx -0.8$ から予測されるよりも小さな $E_B(O1s)$ を示した。これは、P₂O₅系ガラスに特有なP=O二重結合がP[⊖]-O[⊖]なる分極状態と共鳴しているためと考えられるが、ここでは断定はしない。

次に、式(8)に示した電気陰性度 χ から算出する光学的塩基度 $\Lambda(\chi)$ [3]と酸素1s束縛エネルギーの関係を図1(b)に示した。 $\Lambda(\chi)$ は、後述のMorinagaの塩基度パラメータ B [12]も同様であるが、ガラス組成から直接算出することができる。先程の $q_p(O)$ と同様にTeO₂とBi₂O₃系ガラスが異なる領域にデータを与えているが、個々のガラス系について見てみると $\Lambda(\chi)$ と $E_B(O1s)$ の間には良好な直線関係が成り立っていることがわかる。 $\Lambda(\chi)$ が大きくなるに連れて、すなわち光学的塩基度が高くなるに連れて $E_B(O1s)$ は低エネルギー側にシフトしている。

式(10)により求めた酸素の分極率 $\alpha(O)$ [11]を用いて式(9)により光学的塩基度 $\Lambda(\alpha)$ [10]を算出し、結果を図1(c)に示した。 $\alpha(O)$ の算出にはモル容積 V_m と屈折率 n_0 が必要になるが、次のようにして求めた近似関数を用いて値を見積もった。ガラスの密度とナトリウムD線に対する屈折率 n_D をデータ集[15]から抽出し、ガラス組成に対して最高で四次の関数でそれぞれ近似した。TeO₂系ガラスを除き、組成分析が行われているガラスのデータを抽出するとともに、近似関数からの逸脱が著しいデータについては除外した。結果を見ると、塩基度 $\Lambda(\alpha)$ の増加に対する $E_B(O1s)$ の減少傾向を見とることができるが、アルカリ酸化物

の添加量に対する塩基度の変化が網目形成酸化物の変化に対して小さく現れていることがわかる。

Fig. 1(d)に示すように, Morinagaの塩基度パラメータ B [12]も $\Lambda(\alpha)$ と同様にデータのばらつきが大きくなっている。Bi₂O₃系ガラスでは, 塩基度の計算値の増加に対して $E_B(O1s)$ が高エネルギー側にシフトするという他のガラス系とは異なるシフト傾向を示していた。また, Fig. 1を見る限り, TeO₂とBi₂O₃系ガラスでは特殊な配位数の見積もりが必要になるものの, charge parameter, $q_p(O)$ が $E_B(O1s)$ との間に最も良好な線形関係を示していると言える。

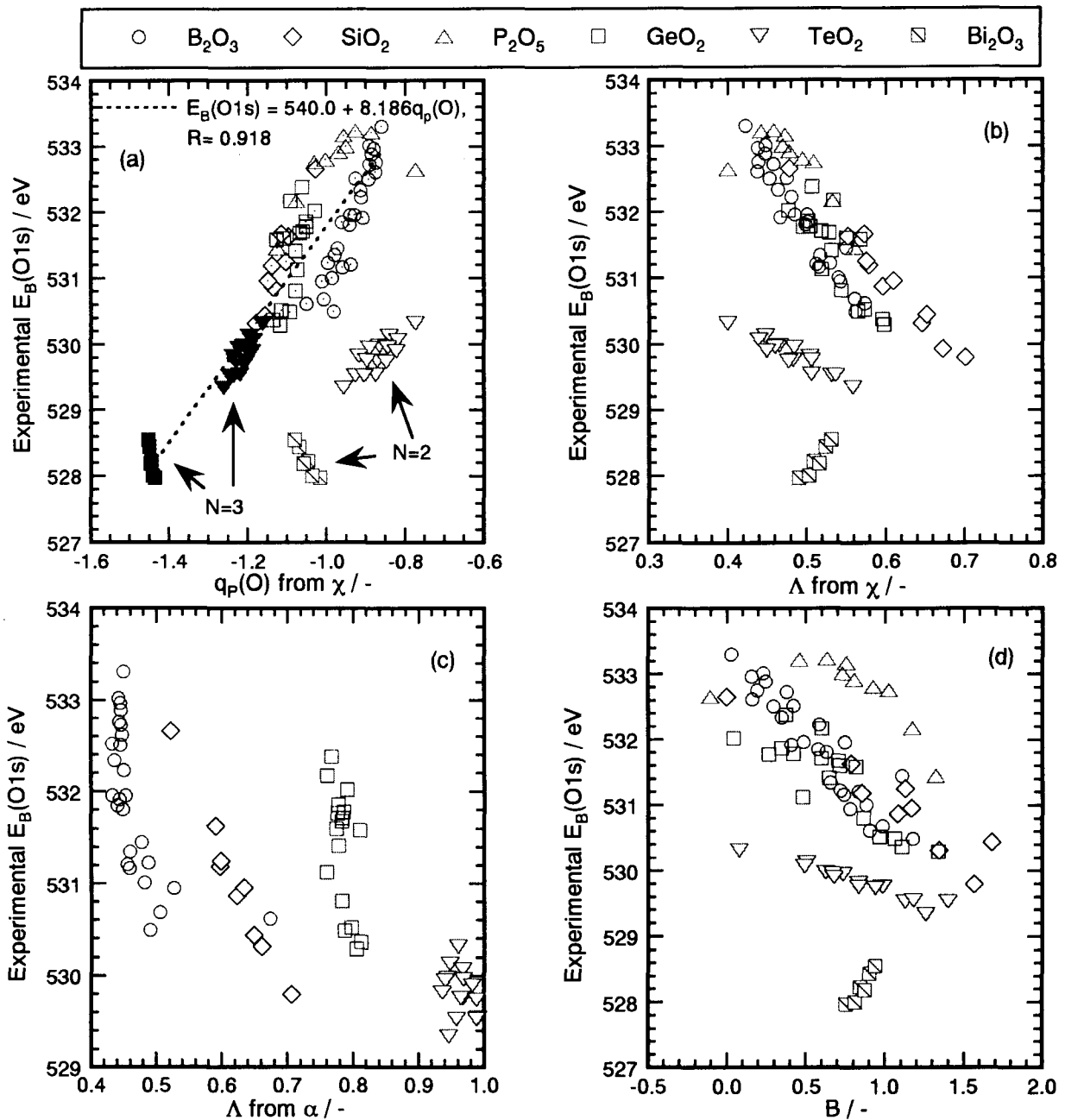


Fig. 1 Correlation between experimentally obtained XPS O1s binding energy, $E_B(O1s)$ and mathematical expressions of (a) charge parameter, $q_p(O)$, (b) optical basicity estimated from electronegativity, $\Lambda(\chi)$, (c) optical basicity estimated from polarisability, $\Lambda(\alpha)$, and (d) Morinaga's basicity parameter, B .

Table 1 Original and optimum parameters used in the calculations, electronegativity; χ , polarisability; α , ionic charge; z , and chemical shift parameter; p . The parameters, χ_1 , α_1 , χ_2 , and z_1 are optimized for optical basicities; $\Lambda(\chi)$ and $\Lambda(\alpha)$, charge parameter; $q_p(O)$, and Morinaga's basicity parameter; B , respectively.

	$\chi / -$	$\chi_1 / -$	$\chi_2 / -$	$\alpha / \text{\AA}^3$	$\alpha_1 / \text{\AA}^3$	$z / -$	$z_1 / -$	$z \times q_{ij} / -$	p / eV
B	2.0	1.96	1.95	0.002	1.419	3	1.96	1.29	517.40
Si	1.8	1.85	1.94	0.033	2.073	4	2.50	2.06	512.08
P	2.1	2.36	2.19			5	6.35	1.94	513.79
Ge	1.8	1.69	1.88	0.137	2.869	4	2.17	2.06	509.97
Te	2.1	1.47	2.18	1.595	4.296	4	1.89	1.55	505.24
Bi	1.9	1.23	2.08			3	1.23	1.42	504.79
Li	1.0	0.95	1.23	0.024	0.000	1	0.79	0.79	522.61
Na	0.9	0.90	1.08	0.240	0.000	1	0.84	0.82	519.19
K	0.8	0.79	0.51	1.000	0.574	1	1.00	0.84	517.07
O	3.5								543.41
Const.									0.0

4.2 パラメータの最適化と最適関数

既に示した式(6)などから明らかなように、酸化物イオン上の有効電荷はその化学環境により変化することが知られている。酸化物イオンの電荷が変化すれば、化学結合を形成するカチオンの有効電荷も変化すると考えるのが当然である。Morinagaの塩基度パラメータ B [12]の算出にはカチオンの電荷 z が含まれているが、完全イオン性のフルチャージが用いられている。電荷 z を現実に即した値に変更することで酸素1s束縛エネルギーとの相関改善が期待できる。化学環境変化に対して値が変化するのは電気陰性度に関して同様であり[13]、特に TeO_2 系や Bi_2O_3 系ガラスでは電気陰性度の予測とは異なる化学結合の性質を Te-O や Bi-O 結合が有していることも考えられる。さらに、カチオンの分極率については報告者により異なる値が示されており、この値を変更してはならない理由は見つからない。そこで、塩基度や化学シフトの計算値と酸素1s束縛エネルギー $E_B(\text{O}1s)$ が一次関数で相関付けられるようにカチオンの電荷 z 、電気陰性度 χ 、および分極率 α の各パラメータを非線型最少二乗法により最適化した。

Table 1に最適化前後の各パラメータを、またFig. 2(a-d)に最適化後のパラメータを用いた計算結果をそれぞれ示す。なお、100% P_2O_5 ガラスと $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ 系ガラスの一部では近似直線との逸脱が著しく、最適解を得ることが困難であったため、これらのデータは最適化の作業から除外した。いずれもFig. 1より相関関係が向上していることがわかる。しかし、 Bi_2O_3 系ガラスの逆シフトを再現できたのはMorinagaの塩基度パラメータ B のみであった。最適化後のパラメータについて見てみると、最適化前の段階で良好な相関を示していたcharge parameter, $q_p(O)$ では電気陰性度 χ の変化が最も小さいことがわかる。同じく χ を計算に用いる光学的塩基度 $\Lambda(\chi)$ では、TeとBiの χ が大きく減少しており、見かけ上イオン結合性が非常に高くなっている。分極率 α の変化は意外にも網目形成カチオンのほうが大きくなっている。電荷 z については、Pの電荷がイオン状態のフル電荷 $5+$ を超えてしまっている。酸素との電気陰性度差から見積もった電荷($z \times q_{ij}$)との差もPが最も大きくなっている。

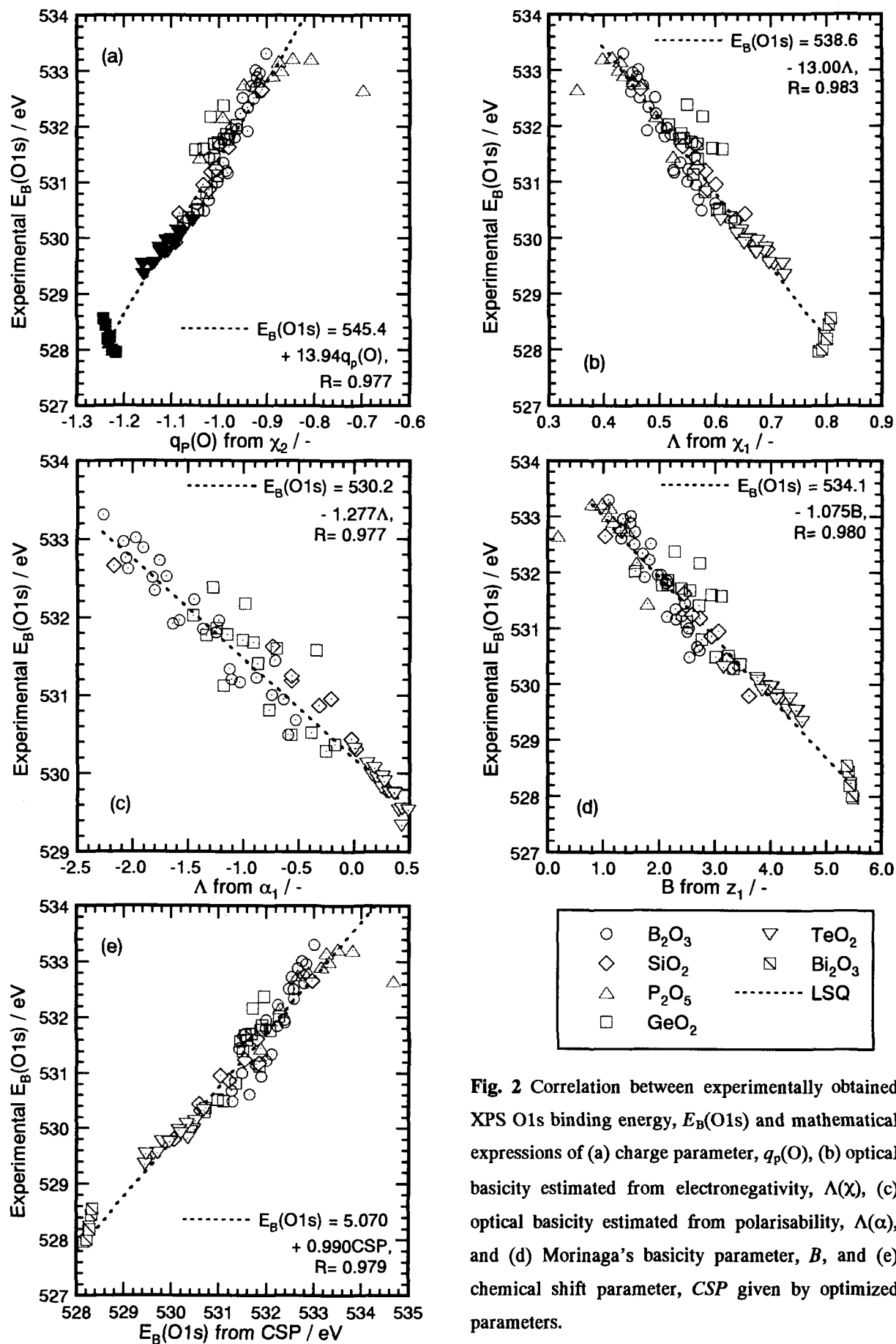


Fig. 2 Correlation between experimentally obtained XPS O1s binding energy, $E_B(\text{O1s})$ and mathematical expressions of (a) charge parameter, $q_p(\text{O})$, (b) optical basicity estimated from electronegativity, $\Lambda(\chi)$, (c) optical basicity estimated from polarisability, $\Lambda(\alpha)$, and (d) Morinaga's basicity parameter, B , and (e) chemical shift parameter, CSP given by optimized parameters.

化学シフトは各結合原子に固有なパラメータ p の和で表現できるというJolly[9]の考え方を参考に、次のような式を考えた。

$$E_B(O1s) = \sum c_j p_j + \text{const.} = \text{CSP} \quad (13)$$

既に述べたようにガラスでは結合原子の種類とその数を特定できないため、物質の化学組成を直接反映することができる量の方がガラスに対しては有効である。そこで、Jollyの考え方を、物質の構成原子に固有なパラメータ p の和で酸素1s束縛エネルギー $E_B(O1s)$ を表現できる、というように修正した。つまり、式中の c は構成原子の原子比を表す。ガラス構成化合物としなかったのは、混合アニオン系など複雑なガラス組成系の他に、ガラス以外の物質系も対象に加えることができるようにしよう、と考えたためである。ここでは、このようなパラメータ p を、その和も含めてchemical shift parameter, CSPと呼ぶことにする。CSPを原子毎に規定することにより、架橋酸素や非架橋酸素、 SiO_4 四面体や BO_3 三角形などといった局所構造単位に対して個々のCSPを求めることも可能であり、応用の幅を広くすることができる。CSPと実測の $E_B(O1s)$ が一次関数で相関付けられるように経験的にパラメータ p を求め、結果をTable 1に示した。ここで注目し値するのは、酸素に対するパラメータ p が約543 eVになっていることである。これは酸素分子の実測値[16]とほぼ一致する。CSPはその性質上実測データをもとに経験的に定めなければならない。しかし、これまで示した結果からも明らかのように、他の経験式に対して大きなアドバンテージを有していると言える。今後、データ収集が進み、他原子のパラメータの規定やパラメータそのものの信頼性向上により、ガラスの塩基度やXPS束縛エネルギーを表現する関数として最適なものになると確信している。

5. 総括

XPSより求めた酸素1s束縛エネルギーは酸化物ガラスの塩基度を表現する指標として用いることができる。そこで、従来提案されていた種々の計算式を用いて束縛エネルギーや塩基度を算出し、束縛エネルギーの実験値との相関関係を調べた。これに、独自の計算式を加えることにより、最適関数の探索を行い、以下の結果を得た。

- TeO_2 系および Bi_2O_3 系ガラスでは、他のガラス系とは大幅に異なる化学シフトの傾向を示した。
- 電気陰性度や分極率から導出される光学的塩基度では、初期パラメータを大幅に変更しなければ良好な相関関係を得ることはできなかった。
- Charge parameter, q_p では、電気陰性度のわずかな修正により良好な相関関係を得た。しかし、 TeO_2 系および Bi_2O_3 系ガラスに対しては配位数の特殊な見積もりが必要であった。
- Chemical shift parameter, CSPは簡便な計算方法であるにもかかわらず、良好な相関関係を与えた。測定データの収集が進めば、酸素1s束縛エネルギーや酸化物ガラスの塩基度を表現するのに最適なものになると考えられる。

本論文で用いた実験データは, 岡山大学大学院自然科学研究科 姫井裕助および松本修治, 岡山大学大学院工学研究科 村上千重紀, 井上真也, 村田泰章, および田中俊克の学生諸君に提供していただいた。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] G.N. Lewis, "*Valence and structure of atoms and molecules*", ACS monograph, Chemical Catalog Co., New York (1923).
- [2] A. Paul, "*Chemistry of Glasses*", 2nd ed., Chapman and Hall, London (1990) Chapter 8.
- [3] J.A. Duffy and M.D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, **21** (1976) 373.
- [4] 松本修治, 難波徳郎, 三浦嘉也, 表面科学, **18**(8) (1997) 466.
- [5] 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 Publ. Co., New York (1969) pp.104–109.
- [6] U. Gelius, P.F. Hedén, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling and K. Siegbahn, *Physica Scripta*, **2** (1970) 70.
- [7] R. Nordeberg, R.G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn and B.J. Lindberg, *Arkiv för Kemi*, **28** (1968) 257.
- [8] L. Pauling, "*The Nature of The Chemical Bond*", 3rd ed., Cornell Univ. Press, New York (1960) 98.
- [9] W.L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**(11) (1970) 3260.
- [10] J.A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **30**(1) (1989) 1.
- [11] V. Dimitrov and S. Sakka, *J. Appl. Phys.*, **79**(3) (1996) 1736.
- [12] K. Morinaga, H. Yoshida and H. Takebe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 3113.
- [13] J. Hinze and H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 540.
- [14] B₂O₃系ガラス; S. Matsumoto, Y. Miura, C. Murakami and T. Nanba, *Proc. 2nd Inter. Conf. Borate Glasses, Crystals & Melts*, in press. SiO₂系ガラス; S. Matsumoto, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, *Proc. XVII Inter. Cong. Glass*, **3** (1995) 72. GeO₂系ガラス; T. Nanba, Y. Miura, S. Inoue and J. Takada, *Proc. XVII Inter. Cong. Glass*, **2** (1995) 194. TeO₂系ガラス; Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **211** (1997) 64.
- [15] O.V. Mazurin, M.V. Streltsina and T.P. Shvaiko-Shvaikovskaya, "*handbook of glass data – part A and C*", Elsevier, New York (1983).
- [16] 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 Publ. Co., New York (1969) p.124.