氏名・（本籍）	い 飯	は 原	じ 順	じ 次	
学位の種類	博	士	（理	学）	
学位記番号	理博第1309号				
学位授与年月日	平成5年3月25日				
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当				
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学専攻				
学位論文題目	無機化合物のX線スペクトル構造における化学結合効果				
論文審査委員	（主査）				
	教	授	吉	原	賢
	二				
	教	授	鈴	木	信
	男	紀	幸		
	勉				
	講	師	関	根	

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 実験方法と計算方法
- 第3章 ニオブおよびモリブデン化合物のLX線強度比
- 第4章 Nb-Ni アモルファス合金のNb L_{γ_1} 線スペクトル
- 第5章 アンチモンおよびヨウ素化合物のLX線の化学効果
- 第6章 クロム化合物のKX線およびLX線の化学効果
- 第7章 Si 硝子中に存在するNa⁺イオンによるSi KX線の化学効果
- 第8章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

価電子殻から内殻空孔への電子遷移にともなって放射される特性 X 線は原子の化学状態の影響を大きく受け、スペクトル線においてエネルギーシフト、ピークプロファイル変化、サテライト線の発生、強度変化が知られている。エネルギーシフト、ピークプロファイル変化、サテライトピークにあらわれる化学効果については、第三周期および第四周期元素について研究が行われている。エネルギーシフトについては、二結晶型結晶分光器が開発されて以降、酸化数の区別に着目した研究が主に行われている。また、X線強度変化の化学的效果に関する研究としてはクロムおよびテクネチウムの KX 線に関する研究があり、 K_{β}/K_{α} 強度比が酸化数によって変化する結果を得ている。クロムやテクネチウムの KX 線は価電子の遷移に伴う X 線ではなく、価電子の遷移に伴う LX 線においては KX 線よりも大きな化学効果が期待される。しかし、LX 線は KX 線に比べて構造が複雑なうえ強度が弱いことからほとんど研究が行われていない。

本研究では価電子の遷移に伴う X 線の化学効果に着目して基礎的な検討を行なうこととした。その方法として、結晶分光器を用いて X 線のスペクトル構造を測定し、目的ピークの強度変化を精度よく捉える。また可能な限りエネルギーシフト、プロファイル変化についても検討を行ない、強度変化との相関性について検討を行なった。

第2章 実験方法と計算方法

蛍光 X 線の測定には、Johansson 型、位置検出型、二結晶型結晶分光器を用いた。これらの分光器と組み合わせて用いる励起源には、3 MeV 陽子線、11 keV 陽子線、Rh および CuX 線管球を使用した。得られた X 線スペクトルは、ピークフィッティングにより解析してピーク位置、半値幅、面積を得た。フィッティングに用いたピーク形状関数は、二結晶型結晶分光器で得られたスペクトルには Lorentz 関数を、Johansson 型および位置検出型結晶分光器の場合には Voigt 関数を使用した。

X 線の試料による吸収は、Lambert-Beer の法則にしたがうことを利用して、ピーク面積に吸収の補正を施し強度比を得た。測定は 10^{-3} Torr 以下の真空中で行なっており、空気による吸収の補正は必要としない。試料による吸収の補正は電子線、陽子線、X 線照射それぞれの場合につきもっとも妥当な方法によっておこなった。

また分子軌道計算には、GAMESS 法を用い基底関数として STO-3G を採用して行った。

第3章 ニオブおよびモリブデン化合物の LX 線強度比

ニオブおよびモリブデン化合物では価電子である 4d 電子の遷移に伴って放射される $L_{\gamma 1}$ の強度変化に着目し、 $L_{\beta 1}$ との強度比を用いて $L_{\gamma 1}$ の強度変化を評価した。X 線の測定には Johansson 型の結晶分光器を用い、励起源には 11 keV 電子線または 3 MeV 陽子線を用いて行なった。その

結果、金属を除く化合物で L_{γ_1}/L_{β_1} 強度比が励起方法によらず、化学状態によって大きく変化していることを見いだした。この強度比変化は、結合原子間の電気陰性度の差で表されるイオン性を用いて大体の傾向を表すことができ、結合相手原子が第2周期元素と第3周期元素では化学効果に違いが認められた。この違いは、イオン性に結合距離を加味した有効イオン性の考え方を導入することによって説明された。さらに、分子軌道計算を行なって L_{γ_1} 発生に関与している分子軌道中の4d軌道 Occupation を求め、Occupation の変化によって L_{γ_1}/L_{β_1} が直線的に変化していることを示した。

第4章 Nb-Ni アモルファス合金の Nb L_{γ_1} 線スペクトル

金属 Nb, 金属 Mo については、電子線励起と陽子線励起によって L_{γ_1}/L_{β_1} 強度比が大きく異なる現象が認められた。この現象に更なる考察を加えるため、金属 Nb, Nb-Ni 合金, NbC, NbN のニオブ L_{γ_1} スペクトルを二結晶型結晶分光器で測定した。その結果、NbC, NbN の L_{γ_1} スペクトルは2成分から成り立っているのに対して、金属 Nb および Nb-Ni 合金の L_{γ_1} スペクトルは1成分のピークを示し、電子状態に大きな違いがあることが判った。NbC, NbN 中のニオブ L_{γ_1} の微細構造は4d軌道の分裂によるものと考えられるのに対して、金属 Nb および Nb-Ni 合金の L_{γ_1} は電子構造をバンド理論を用いることで半値幅の変化を説明することができた。X線励起によって得られた金属の L_{γ_1}/L_{β_1} 比は電子線照射に近い値が得られた。また、Nb-Ni 合金の L_{γ_1}/L_{β_1} 比は金属同様、陽子線励起によって得られた値が X線励起による値に比べて小さくなることが認められた。この陽子線照射による L_{γ_1}/L_{β_1} 比の減少は、金属結合において価電子帯と伝導帯が近いために価電子が励起され易いことで説明できた。

第5章 アンチモンおよびヨウ素化合物の LX 線の化学効果

典型元素であるアンチモンおよびヨウ素化合物の LX 線を二結晶型結晶分光器で測定し、価電子である5p電子の遷移に伴う L_{γ_4} のエネルギーシフトおよび強度変化を見いだした。また、化学結合の影響を間接的に受けていると思われる4d電子の遷移に伴う L_{γ_1} , $L_{\beta_2, 15}$ のエネルギーシフトおよび強度変化についてもアンチモンおよびヨウ素化合物について認めた。 L_{γ_4}/L_{β_3} 比の変化は酸化数が大きくなるにしたがって減少する傾向を示し、酸化数増大に伴う価電子の減少によってその傾向を説明することができた。ヨウ素-I価化合物間での L_{γ_4}/L_{β_3} 比の違いについては第3章で導入した有効イオン性の考え方によって説明されることが判った。また、 L_{γ_1}/L_{β_1} , $L_{\beta_2, 15}/L_{\beta_1}$ 比の変化は L_{γ_4}/L_{β_3} 比に比べて小さく間接的な化学効果によるためにその変化が小さくなっているものと考えられた。また、その酸化数依存性はアンチモン化合物とヨウ素化合物で反対の傾向を示した。この現象については周辺の他の元素についても X線の測定を行なって確認を行なう必要がある。また、 L_{γ_4} エネルギーシフトについても酸化数によって明確なグループ分けを行なうことができることが判った。 L_{γ_1} や $L_{\beta_2, 15}$ についてもエネルギーシフトが認められ、 L_{γ_4} 程明確ではないが酸化数依存性があることが判った。強度比変化と同様に L_{γ_4} の

エネルギーシフトの方が L_{γ_1} や $L_{\beta_2, 15}$ のエネルギーシフトよりも大きいことが認められた。ヨウ素の-Ⅰ価の化合物については、ピークエネルギーが高エネルギー側にシフトするにしたがって L_{γ_4}/L_{β_3} 比が減少する傾向が認められた。この傾向は、価電子密度の増減によって説明された。

第6章 クロム化合物のKX線およびLX線の化学効果

第一遷移元素であるクロムの酸化物に着目し、クロムの価電子である3d電子の遷移に伴うLX線の測定を行なった。その結果、金属では L_{α} 、 L_{β} の2成分が認められるのに対して、他の化合物では L_{α} の低エネルギー側に新しい L_x 成分の出現が認められた。 L_{α} 、 L_{β} 、 L_x の強度比が大きく変化していることが判った。また、これらのピークは電荷移動サテライト線であると考えることがもっとも妥当である。従来から知られているクロムのKX線における化学効果についても二結晶型結晶分光器を用いた高分解能スペクトルを測定して検討を行なった。従来の研究で行われていたエネルギーシフトと酸化数の相関についても、これまでの結果と同じ傾向を示すことが確認できた。また、X線強度比については図表線である $K_{\beta_{1,3}}$ 、 $K_{\beta_{2,5}}$ の K_{α} に対する強度比が酸化数の増大によって減少することを明らかにした。また、サテライト線については+Ⅲ価の化合物において $K_{\beta_{1,3}}$ の低エネルギー側に K'_{β} がはっきり認められ、 $K_{\beta_{1,3}}$ のエネルギー損失サテライトであることを裏付ける結果を得た。また、+Ⅵ価の化合物においては K'_{β} がはっきりと認められ、 K'_{β}/K_{α} 比が同じ+Ⅵ価でも化合物によって変化していることが認められ、この強度比変化の傾向についても第3章、第5章で用いた有効イオン性を用いて説明することができた。

第7章 Si 硝子中に存在する Na^+ イオンによるSi KX線の化学効果

Na_2O を含むSi硝子中のケイ素KX線を二結晶型結晶分光器を用いて測定し、 Na_2O の割合変化によって K_{β} の大きな変化を認めた。 SiO_2 100%の試料では K_{β} 線は主として K_{β_S} 、 K_{β_L} 2成分のピークから成り立っていて K_{β_H} は非常に小さい。ところが Na_2O 成分が増大するに従って K_{β_H} 成分が大きく増大する傾向が認められた。また、 K_{β_S} 成分も変化量は小さいが K_{β_H} と同様の傾向を示すのに対して、 K_{β_L} は逆に減少する傾向を示した。 Na_2O 成分増大による直接の影響は K_{β_H} に現れ、 K_{β_S} 、 K_{β_L} に現れる強度変化は K_{β_H} が受けた影響の二次的な影響によるものであると考えられた。エネルギーは全ての K_{β} 成分について Na_2O 成分の増大にしたがって低エネルギー側にシフトすることが認められた。また、 K_{β_H} については高エネルギー側にシフトするにしたがって K_{β_H}/K_{α} が減少するヨウ素-Ⅰ価化合物の L_{γ_4} と同じ傾向の変化を示した。

Si硝子においてはSi-Oがケイ素原子を中心にした正四面体の構造が、-Si-O-Si-結合でネットワークを形成している。ナトリウムイオンが結合に含まれるときには、Si-O-Si結合を切断して-Si-O-Na結合を形成すると考えられており、このモデルにしたがって分子軌道計算を行なって理論スペクトル計算を行なった。その結果 SiO_2 100%の試料については理論スペクトルによって実験結果を良く再現することができたが、 Na_2O 増大に伴う K_{β_H} 成分の大きな増大を説明することはできなかった。-Si-O-Naの様に酸素原子を経由したナトリウム原子による間接

的な影響によってケイ素の $K_{\beta H}$ が実験で得られた結果のように劇的な変化をするとは考え難いことから、Si-Na 結合が起こっていると仮定して理論スペクトルを計算した。その結果 $K_{\beta H}$ 成分の劇的な増加を示し、ケイ素原子とナトリウム原子の直接の相互作用が起こっている可能性を明らかにした。

第 8 章 総括

以上の結果を総括した。

論文審査の結果の要旨

飯原順次提出の論文は X 線強度比や X 線エネルギーが化学結合によって変化することを種々の無機化合物について検討し、新しい解釈をおこなったものである。

まずニオブおよびモリブデンの化合物に電子線および陽子線をあてたときに発生する L_{r1} X 線強度比が化合物によって大きな変化を示すことを明らかにした。化学結合によって変化を受けない $L_{\beta1}$ X 線を基準にとり、 $L_{r1}/L_{\beta1}$ 比を価電子の分子軌道占有率に対してプロットすると直線的に増加することがわかった。これは X 線発生強度に関する関係式とも一致し、化学的効果の原因をはじめて明快に説明したものである。

しかし金属について $L_{r1}/L_{\beta1}$ 比は上の関係を満足しないため、さらに Nb-Ni のアモルファス合金の X 線スペクトルと比較考察した。とくに二結晶型高分解能 X 線スペクトロメーターによってその微細構造を調べた。その結果 Nb 金属ではひとつのややブロードなバンドがアモルファス合金ではさらにブロードなものとなる傾向が見られ、通常の化合物の X 線微細構造と異なっていることが認められた。これは金属における伝導電子のバンド理論とも一致するものであり、金属の X 線微細構造がバンド理論を使って説明可能であることをはじめて論証した。

さらに従来系統的な研究がおこなわれていなかったアンチモンおよびヨウ素の価電子の遷移に基づく L_{r4} X 線強度比およびエネルギーについても化学結合の影響が認められた。ヨウ素の場合は一 I 価の化合物群では相手陽イオンの電気陰性度もかなりの程度に強度比およびエネルギーに影響することを明らかにした。この強度比変化とエネルギー・シフトは負の相関があることが示された。

ナトリウムを含有するケイ素ガラスから放出される K_{β} X 線の化学的効果を高分解能 X 線スペクトロメーターによって検討した。 K_{β} X 線はケイ素の価電子が関与するもので、得られた X 線スペクトルは 3 つの成分に分解でき、とくに $K_{\beta1}$ 成分がナトリウム成分の増加によっていちじるしい変化を示すことをつきとめた。このさいエネルギー・シフトは上のヨウ素の場合と同様に強度比変化と負の相関を示すことがわかった。分子軌道法計算によってこの理由を説明した。

以上飯原順次提出の論文は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって飯原順次提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。