

氏名・(本籍)	おく さわ まこと 奥 沢 誠
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 506 号
学位授与年月日	昭和52年 3月25日
学位授与の要件	学位規則第5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)物理学専攻
学位論文題目	遷移金属化合物における内殻X線光電子スペクトル線分裂の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 佐 川 敬 教 授 森 田 章 助 教 授 石 井 武 比 古

論 文 目 次

第一章	序 論
第二章	実験方法
第三章	実験結果
第四章	結果の考察
第五章	結 論

論 文 内 容 要 旨

第一章 序 論

光電子分光法は、近年固体内及び固体表面の電子状態の有力な研究手段となってきたが、この光電子分光法とは、固体に単色光を照射した時外部光電効果によって放出される光電子の数と運動エネルギーを測定して、運動エネルギー対電子数の曲線（≡光電子スペクトル）を解析するものである。このうち、励起光がX線のもの（X線光電子分光法≡XPS）は、励起光のエネルギーが大きい内殻準位の測定が可能であり、その結合エネルギーの化学シフトを通して化学分析に用いられている。これは、光電子が始状態に在った準位の結合エネルギー E_B が、エネルギー保存則により、励起光のエネルギー $h\nu$ と光電子の運動エネルギー E_K を用いて

$$E_B = h\nu - E_K - \phi$$

と書けることを用いている。ここで ϕ は定数である。

XPSにより内殻準位を測定すると、通常はS準位は1本、他の準位はスピン軌道相互作用により2本観測される。しかし、ある種の物質では、これらの線が幾本かに分裂していることがある。この分裂が電子の励起過程に固有なものであることが判った場合、最も低結合エネルギー側の線を主線、他の線をサテライトと呼ぶ。本研究は、この内殻線分裂についての研究である。

線分裂は、最初Carlsonらによって孤立Ne原子の1s準位に発見された。（1965年）。Carlsonらは、孤立Ne原子の内殻準位線を測定した際1s準位の高結合エネルギー側に解釈のつかない線が現れることを発見し、これを詳細に研究した。その結果、この線分裂は1s電子が励起されて光電子になる瞬間に、外殻の電子が同時に空準位に励起される高次の過程の確率が有限であるために起ることが判り、この過程をベータ崩壊からの類推でシェイクアップと呼ぶことになった。

固体の場合は、Wertheimらが遷移金属沸化物の金属イオンの2p準位線が分裂していることを最初に発見し、この分裂を金属イオン内での3d→4s遷移によるシェイクアップ過程で説明しようとした（1969）。一方、FadleyとShirleyはMn化合物の3s、3p準位線が分裂していることを発見し、この分裂を終状態における3sあるいは3p正孔と対3d電子との相互作用による多重項結合によって説明した（1969）。これらの模型はいずれも金属イオン内で取り扱われているのが特徴である。

本研究を開始する時点では、このような少数のデータしか存在せず、解釈も場合によって異っており、混沌とした状況であった。そのため、本研究の目的は内殻準位線を系統的に測定し、どれだけ統一的に現象を説明できるかを研究することであった。対象とした物質は、線分裂が多く観測されていた3d遷移金属化合物であり、内殻準位には、主量子数と方位量子数の違いによる線分裂の変化をみるため金属の2p、3p、3s準位を選んだ。更に、臭化物について従来と異

質で原因の不明な線分裂を $B_{r^{-}}$ イオンの4 s 準位に発見したので、これについても系統的に研究した。

第二章 実験方法

本研究で使用したX線光電子エネルギー分析器は、半径132mmの静電半球型のものである。この装置を調整・完成させたが、更に次の点を改良した。つまり、(1)入出射スリットを改良して、分解能を向上させた。(2)サンプルホルダーの周辺を改良して明るさを1.6倍にした。(3)データを蓄積する部分のアース系を他の部分のアース系から分離して電氣的ノイズを低下させ、3d金属の3p, 3s準位や $B_{r^{-}}$ イオンの4s準位のような弱い強度のスペクトルの測定を可能にした。(4)真空系を超高真空かつオイルフリーにして良質のサンプル表面を得られるようにした。

試料は市販品であり、蒸着法で前処理を行ったが、一部の試料については空気中で下地にすりつけ測定前にアルゴンイオンスパッタリングを行った。

3d遷移金属の塩化物・臭化物などについては蒸着法を用いた。市販の試料は大抵水を含んでいるので、蒸着前数日間真空乾燥し最後に百数十℃～二百℃で熱して完全に水を抜き去った。これは、水を抜かないと蒸着時に真空度が低下し良質の試料を得られなかったり、試料が分解したりするからである。良質な試料を得るために蒸着後アニールした。下地、不純物、表面の吸着物質などのスペクトルが試料のスペクトルに混っていないことは試料の内殻準位しかスペクトルに現れないことから確認した。

蒸着が不可能であり単結晶が入手できなかった物質(NiS_2 , $CuAlS_2$ など)は粉末を空気中で下地にすりつけた。このような処理では試料の表面が汚染されているのでアルゴンイオンスパッタリングを行い、表面を清浄にすることを試みた。その結果、蒸着膜とか金属板などにはスパッタリングは有効だが、粉末試料の場合には完全に表面を清浄にできなかった。

第三章 実験結果

2p準位線は、 $CrCl_3$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CrBr_3$, $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $NiBr_2$, MnF_2 及び $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ の金属イオンについて測定した。その結果、 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ の2p準位線を除いて、約10～20eV離れた $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ 準位線以外にそれぞれの高結合エネルギー側に他の線が観測された。更に、 $CuCl$, $CuBr$, CuI , $CuAlS_2$, $CuGaS_2$, $CuInS_2$, ZnF_2 , $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ について測定したが、この場合にはいずれも線分裂は観測されなかった。

主線の高結合エネルギー側に観測されたこれらの線が、励起過程に固有なサテライトであるかどうかまず調べた。サテライト以外の可能性として(1)良質の結晶でないこと。(2)光電子が固体表面に到するまでにエネルギー損失を受けること。(3)不純物、表面の汚染、(4)オージェ効果が考え

られる。可能性(1)は、デバイーシェラー法あるいは電子線回折法で結晶形を確認したことにより否定された。(2)の可能性は、エネルギーロススペクトルは本研究で扱った内殻準位に相当する光電子の運動エネルギー範囲(約500 eV ~ 1,250 eV)で変化がないと考えられるので、もしエネルギー損失ならば他の内殻準位にも同じスペクトルが現れるはずだが実際には観測されないで、これも否定された。(3)の可能性は、試料以外の物質の内殻準位線が観測されないことにより否定された。可能性(4)について考えてみる。2p準位から励起されて出て来る光電子の運動エネルギーは、励起光のエネルギーが増加すればその分増加する。一方、オージェ効果による電子のエネルギーは関与する準位によって決り励起光のエネルギーによらない。このことを利用して、約230 eV異なるMgK α (1253.6 eV)とAlK α 線(1486.3 eV)を励起光として調べた。その結果、高結合エネルギー側の線はオージェ効果によるものでもないことが判った。従って、2p準位線の高結合エネルギー側の線は、励起過程に固有なサテライトであると結論した。

線分裂したうちの高結合エネルギー側の線が励起過程に固有のサテライトであることは、3p準位、3s準位及びBr $\bar{}$ イオンの4s準位についても2p準位の場合と同様に結論した。

3d電子の数NをCr $^{3+}$ (N=3)、Mn $^{2+}$ (N=5)、Fe $^{2+}$ (N=6)、Co $^{2+}$ (N=7)、Ni $^{2+}$ (N=8)と変化させた場合のスペクトルを比較することにより、同じ配位子の場合でもサテライトの形状が変化していることが判った。更に、Zn $^{2+}$ 、Cu $^{+}$ のようにN=10の場合はサテライトが現れないことも確認した。MnF $_2$ 、MnCl $_2$ 、MnBr $_2$ の2p準位線を比較するとやはりサテライトの形状は変化しており、[Co(NH $_3$) $_6$]Cl $_3$ の場合はFeCl $_2$ 、FeBr $_2$ 、CoCl $_2$ 、CoBr $_2$ の場合とは異なって、少なくとも強いサテライトは現れない。このことから、サテライトの形状は配位子の種類に依存していることが判った。

3p準位線は、CrCl $_3$ 、MnCl $_2$ 、FeCl $_2$ 、CoCl $_2$ 、NiCl $_2$ 、MnF $_2$ 、MnBr $_2$ 、NiO、NiS、NiS $_2$ の金属イオンについて測定した。その結果、3p $_{3/2}$ 、3p $_{1/2}$ 準位線のエネルギー間隔は1eV程度であったが、これらの線の高結合エネルギー側に他の線が観測された。更に、Cu $^{+}$ イオン、Zn $^{2+}$ イオンについて2p準位の場合と同じ物質について測定した。その結果、3p準位線にも励起過程に固有のサテライトが存在し、その形状は3d電子の数と配位子の種類に依存していることが判った。特に3d電子の数N=10の時はサテライトは現れないことを確認した。

3s準位線は、MnBr $_2$ を除いて3p準位線と同じ物質とNiBr $_2$ の金属イオンについて測定した。その結果、3s準位線についても励起過程に固有なサテライトが存在し、その形状は3d電子の数と配位子の種類に依存していることが判った。サテライトは、ほぼ2本の線から成っているが、3d電子の数N=10の場合は現れていないことを確認した。

Br $\bar{}$ イオンの4s準位線の分裂は、測定中偶然に発見された。そこで、他の強度の強い内殻準

位線と重畳せず測定可能な総ての化合物(12種)について測定した。その結果、 Br^- イオンの結合の相手の金属の種類が変わるとサテライトの形状も変化し、 Br^- イオンの4s準位以外の内殻準位には、遷移金属とは違ってサテライトが現れないことが判った。

第四章 結果の考察

本研究において注目した内殻準位では、2p準位がそれに相当する運動エネルギーが最も小さい。しかし、500 eV以上の運動エネルギーを持つので2p準位の場合でも突然近似はほぼよい近似であるといえそうである。ただ、500 eVでよい近似であることが判っているのは孤立原子のArやNeなどなので、突然近似で話を進める場合は孤立原子と固体中のイオンとの差異に注意しなければならない。

一つの模型に立ってできるだけ多くの2p準位についての実験結果を説明できるような模型の設定を試みる。配位子場依存性により、シェイクアップや多重項結合を考えるにしても金属イオン内だけで閉じて考えるのではなく、少なくとも配位子まで含めて考える模型が必要だと推測される。しかし、2p正孔と3d電子との多重項結合だけでは、10数eVの広がりをもつ Ni^{2+} イオンのスペクトルを説明するのは難しい。主量子数が異なるのでスペクトルの広がりをだせないからである。そこで、多重項結合は大きくはスペクトルに寄与しないのではないかと考えられる。従って、シェイクアップを考える。そうすると、 $3d^{10}$ でサテライトが出現しないことを、イオン内の3d→4s遷移では説明できないが、配位子まで含めて配位子のp軌道から金属のあいている3d軌道への電荷移動型のシェイクアップでは説明できる。そこで、この考えを提唱したが、この模型では現象を完全に説明しきれていない。その一つは主線とサテライトのエネルギー間隔が、イオンの種類やその化合物によらずほぼ一定であること、もう一つは、この模型に立脚して多重項をも含めた麻多一菅野理論が測定されたスペクトルとあまりよく一致していないことである。後者は、模型が単純化されすぎているためであると考えられる。

3p準位線の場合も、配位子場依存性により、金属イオン内だけで閉じて考えるのではなく少なくとも配位子まで含めて考える模型が必要だと考えられる。つまり、MOを考えることである。しかし、ハロゲン化物に限ってみると、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 の3p準位線などは形状があまり変化していない。従って、ハロゲン化物のような物質は多重項だけで、だいたいスペクトルを説明できるかもしれない。主量子数が3d電子と同じであるから相互作用が大きく、スペクトルの広がりはだせるかもしれない。この考えを発展させて NiCl_2 のスペクトルが計算されている。これは、菅野らのグループにより、配位子場理論を用いて行われた。これは、 NiCl_2 は実際は共有性があるが、それによるフリーイオンからのずれを3つのパラメータにくりこんで多重項で考え、実測されたスペクトルをどの程度説明できるかを検証したものである。適当なパラメータを選んだ時の計算結果と、本研究で得られたスペクトルを比較すると一部を除いて比較

的よく一致している。このことから、 NiCl_2 の 3 p 準位のスペクトルが主として多重項構造によって決められているという近似は悪くなさそうに見える。

塩化物の 3 p 準位線のモーメントを計算し、多重項による里子の理論値と比較した。その結果、塩化物の場合は多重項が大きな寄与をしているように見える。しかし、これだけでは不十分であることもたしかである。

3 s 準位線には少なくとも 3 本の線がある。このスペクトルは、 $(3s)^1(3p)^6(nl)^m$ の配置間相互作用、更に $(3s)^2(3p)^4(nl)^{m+1}$ の形の配置をも含めた配置間相互作用を考慮することにより説明されるべきであろうと推測されるが、確定的な結論は得られない。今後研究されるべき準位である。

Br^- イオンの 4 s 準位のサテライトの原因は、遷移金属の場合の類推から(1) (電荷移動型も含めた)シェイクアップ、(2)多重項結合、(3)配置間相互作用が考えられる。(1)のシェイクアップが起るならば、他の深い内殻の方が緩和が大きいのでそちらの方にサテライトが観測されてよいはずだが、実際には存在しないのでシェイクアップとは考えにくい。(2)の多重項結合は、不完全殻がないのでありえない。残る可能性は配置間相互作用である。 $(4s)^1(4p)^6$ の配置とエネルギー的に近い配置は、 $(4s)^2(4p)^4(nl)$ である。従って今考えられるモデルは、 $(4s)^1(4p)^6$ と、 $(4s)^2(4p)^4(nl)$ の形の配置間相互作用だけである。サテライトの金属イオンへの依存性が、価電子帯の電子が励起されて行く伝導帯の状態を通して生ずるのか、それとも価電子帯への金属状態の混り込みを通して生ずるのかは定かでない。

第五章 結 論

省 略

論文審査の結果の要旨

内殻のX線光電子スペクトル線(XPS)には、内殻電子励起素過程そのものに由来するスペクトル線が主線近傍に何本か観測される事がある。このスペクトルをサテライトと呼ぶが、特に遷移金属化合物において屢々強く観測される。本論文の研究が開始された時点では比較的少数の物質の若干の内殻XPSサテライトについて散発的実験が行われていた程度で、その成因についても幾つか提案がなされていたが、依然として混沌とした状況にあった。本論文はこの点に着目し、主として3d遷移金属化合物に於ける金属の2p, 3s, 3p及び臭素化合物における $B\bar{r}4s$ のXPSを徹底的に測定してその成因を系統的に探ったものである。その実験の過程においては当然電子エネルギー解析器の改良と整備、計測系の整備、試料の純化などに多大の注意と努力を費やし、従来は測定困難であった弱いスペクトルの測定を可能にした。これらの測定の結果判明した重要な点は先づ、2p, 3s, 3p準位線のサテライトの強度及びその形が配位子の種類と3d電子数に依存して変化する事、3d電子数が10個の場合にはサテライトが現われない事である。又、金属臭化物における $B\bar{r}4s$ 準位線にはこれまで知られていなかったサテライトが現われることを発見し、このサテライトも配位子金属の種類に依存する事もわかった。これらの実験事実を背景として得られた結論は次の通りである。1) 遷移金属ハライドの2p準位線サテライトの成因はハロゲンp軌道から遷移金属3d軌道への電荷移動型2電子同時遷移過程による。2) 同じく3pサテライトは3pホールとd電子の多重項結合が主役となるが配位子の影響という意味で分子軌道を考えて説明さるべきものである。この考え方は菅野等による $NiCl_2$ の場合の理論計算及び里子等によるモーメント計算によって定性的に裏付けられた。3) 遷移金属イオンの3sサテライトは従来いわれている様に1本ではなく2本以上存在することが判明しホールと上向き、下向きスピンの交換相互作用エネルギー差としての説明には修正を要することがわかった。例えば $(3s)^1(3p)^6(nl)^m$ と $(3s)^2(3p)^4(nl)^{m+1}$ 間の配置相互作用などもその1つの可能性と思われる。但し、その詳細は今後の課題の1つである。4) $B\bar{r}$ イオンの4sサテライトは2電子同時励起や多重項構造としては、説明困難でその成因も今後の研究課題の1つである。しかし、例えば4s線にホールが1個ある状態と価電子帯にホールが2個ある状態の結合が大きな可能性の1つと考えられる。

以上、奥沢誠提出の論文は内殻XPSに現われるサテライトの厄大な系統的实验的研究によってその存在、非存在を確定し、存在する場合の配位子依存性、d電子数依存性について徹底的に測定して、その結果からそれぞれのサテライトの成因について幾つかの重要な結論に到達し、かつ若干の問題提起を行っており、この分野に重要な寄与を行ったものである。よって奥沢誠提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。