

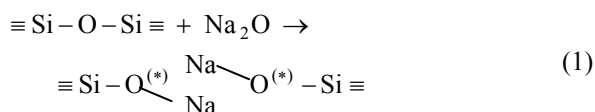
ガラスの化学結合状態の解析と計算機化学

- 1) ガラスの構造は正しく理解されているか？
- 2) 計算はガラス構造をどれ程忠実に再現しているか？

岡山大学環境理工学部 難波徳郎
tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

たとえば、 SiO_2 に Na_2O を添加していくと、架橋酸素BOは減少し非架橋酸素NBOが生成する。



式を見る限り、 Na^+ はNBOの負電荷を補償するために1:1の相互作用をしているように見える。また、 B_2O_3 に Na_2O を添加していった場合、 Na_2O の添加量が30mol%程度まではNBOは生成せず、代わりに酸素を4配位したホウ素が生成することが知られている。 $[\text{BO}_4]^{2-}$ 多面体はNBOと同様に1-の負電荷を帯びているため、やはり Na^+ との相互作用により局所的な電気的中性が保たれる。実際に、XPSやNMRで見積もられたNBOや4配位ホウ素の割合などといった基本構造単位の量は、式(1)のような反応式から予想される値と一致する。XPSの場合、内殻軌道のO1sによるピークは Na_2O - SiO_2 系ガラスではBO成分とNBO成分に明瞭に分離することが知られている。各ピーク成分の強度比は Na_2O 添加量に対して連続的に変化するが、それと同時にピーク位置も変化することが知られている。

一般に、内殻電子の束縛エネルギーは化学結合性や電子密度に対応付けて解釈されることが多い。例えば、O1sピークの低束縛エネルギー側へのシフトは、酸素-カチオン間のイオン結合性が増加することにより酸素の電子密度が高まったことを反映した現象と理解されているようである。内殻電子の束縛エネルギー変化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、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。これより、イオン結合性が増し電子が酸素に偏っているのであれば、Siは相対的に電子を失うことになるので、SiのXPSピークはO1sとは逆方向にシフトするはずである。しかし実際には、Si2pピークもNa1sピークもO1sと同じ方向にシフトする。

この何年来、筆者の研究グループではXPSによるガラスの電子状態の解析に精力的に取り組んできたが、上記の例のように従来の一般常識や教科書に書かれているような構造イメージでは説明できない現象に数多く直面してきた。実験事実をうまく説明するためには、ガラスというものに対して私自身が抱いていた常識やイメージ（先入観）を修正する必要があった。もちろん分子軌道計算は理論的解釈には不可欠のツールであるが、ガラス構造や化学結合状態の変化を直感的に理解するには（筆者には）難しすぎる。そこで、筆者の恥ずかしい誤解を披露することにあるかもしれないが、拙稿ではガラスの構造や結合状態に対して私が勝手に描いたイメージ（定性的かつ直感的な解釈）を皆さんに紹介する。

2. XPSから見た化学結合状態

Fig.1に Na_2O - SiO_2 ガラスのO1s光電子スペクトル[1]を示した。530eV付近に現れている2本のピークのうち、高エネルギー側がBO成分、低エネルギー側がNBO成分によるものである。 Na_2O 添加量の増加に伴い、BO成分が減少しNBO成分が増加している。それぞれのピーク成分の面積比は組成から予想される値に非常によく一致していた。さらに、**Fig.2(a)**には各ピーク成分の束縛エネルギーの変化を示した。注目すべきは、強度比の変化に伴い中心（面積重心）だけがシフトしているのでは

なく、BOもNBOも Na_2O 量の変化とともにシフトしているということである。BOは $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 、NBOは $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Na}$ などと模式的に表現されることが多いが、「その化学結合状態は常に一定ではなく変化する」ということがわかる。先程説明した束縛エネルギー変化の定性的な解釈によれば、O1sの束縛エネルギーが小さくなったということはイオン結合性が増し酸素の電子密度が増加したと理解できる。

しかし、**Fig.2(b)**に示したように、Si2pとNa1sの束縛エネルギーもO1sと同じ方向にシフトしている。すなわち、「 Na_2O 含有量の増加とともに、O、Si、Naのいずれも外殻電子密度が増加している」ことを実験事実は物語っているのである。イオン結合性が増し酸素上に電子が局在化するのではなく、むしろ共有結合性が増し原子軌道間の重なりが大きくなっているように見える。この考え方が正しいならば、各結合の原子軌道間の重なり部分に存在する電子の密度(有効重なり電荷, Overlap Population, OP)が大きくなっているはずである。この考察の妥当性を検証するには、ガラスの構造モデルを構築し、分子軌道計算によってOPの変化を調べる必要がある。あいにく筆者は本系ガラスの構造モデルを持ち合わせていない。そこで、ガラスの代わりに結晶を用いて検証を試みた。

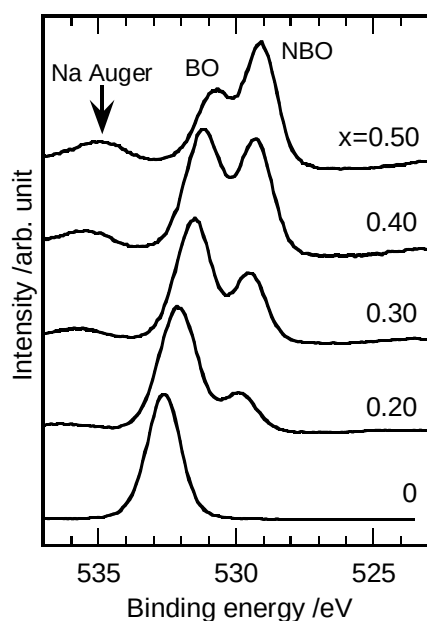


Fig. 1 O1s photoelectron spectra of $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ glasses.

一般に、同組成のガラスと結晶の間には構造の類似性が認められることが多い。そこで、**Table 1**に示した結晶についてDV-X α クラスター分子軌道計算を行い、各結晶中の化学結合状態を評価した[2]。本来、化学結合性の評価には結合性OPと反結合性OPの和で与えられるBond Overlap Population (BOP)が用いられる。しかし、反結合性OPは負の値をとるため、軌道間で共有されている電子数BOPを求める場合には、反結合性軌道に収容されている電子数を加算するのではなく、減算することになってしまう。XPSでは、電子が反結合性の軌道に収容されているからといって、その寄与が差し引かれた情報を観測しているわけではない。そこで結合状態の評価には、結合性OPと反結合性OPの絶対値の合計を用いた。ここでは、OPの合計をTotal Overlap Population (TOP)と呼ぶことにする。こうして求めたTOPを**Table 1**に示した。表中のBO1とBO2はいずれも架橋酸素であるが、BO2

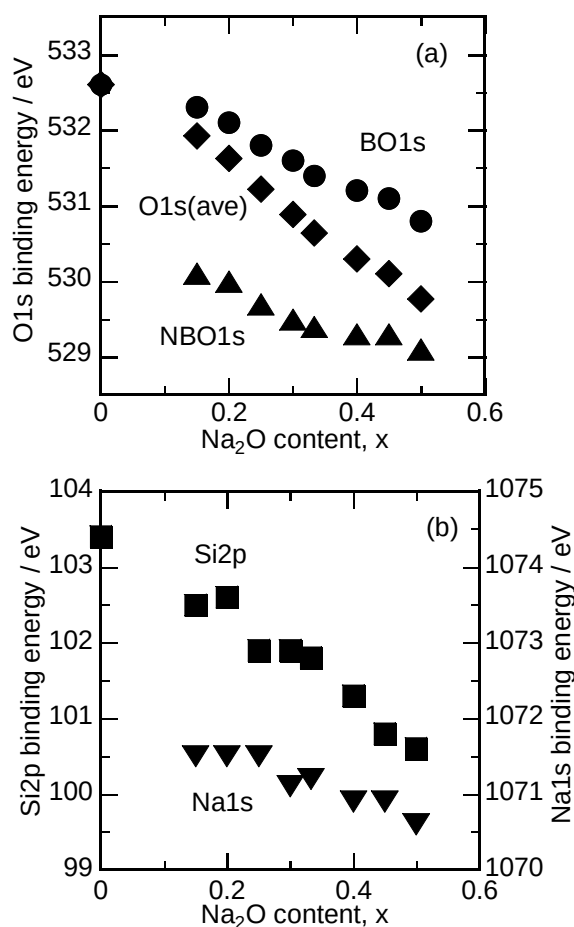


Fig. 2 Binding energies of (a) O1s and (b) Si2p and Na1s in $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ glasses.

は2つのSiの他にNaも配位した酸素である。表より、Na₂O含有量が増加するといずれの原子についてもTOPの増加が認められる。現時点では、孤立電子対の電子密度が加味されていないため、BOとNBOの値を直接比較することはできないが、「すべての原子の外殻電子密度が増加傾向にあり、XPSで観測されたピークシフトの傾向と一致している」ことがわかる。なお、Table 1にあわせて示したが、分子軌道計算から求められる各原子の有効電荷(net charge, Q_n)とピークシフトの間には相関が認められなかったことを付記しておく。

ここで示された化学結合性の変化は、各原子周辺の局所構造変化を反映したものなのだろうか？Table 2に局所構造に関するデータをまとめた。これを見ると、少なくとも配位数に関してはBOを除き変化は認められない。NaはOを5配位(NBO×4, BO×1)しており、NBOはNaを4配位でともに変化はない。しかし、BOに関してはNa₂O成分の増加に伴いBOに配位するNaの数が上がっていることがわかる。Na-BOとNa-NBOの距離は同程度であり、見かけ上両者の相互作用に差はない。したがって、

Table 1 Chemical bonding character of silicate crystals
(a) bond overlap population, BOP

crystal / bond		overlap population		BOP
		bonding	anti-bonding	
SiO ₂ * /				
Si-	BO1 ×4	0.633	-0.001	0.632
Na ₂ Si ₂ O ₅ * /				
Si-	BO1 ×1	0.654	-0.019	0.635
	BO2 ×2	0.623	-0.028	0.595
	NBO ×1	0.851	-0.007	0.844
Na-	BO2 ×1	0.052	-0.020	0.032
	NBO ×4	0.062	-0.005	0.057
Na ₂ SiO ₃ /				
Si-	BO2 ×2	0.574	-0.065	0.510
	NBO ×2	0.860	-0.002	0.859
Na-	BO2 ×1	0.064	-0.009	0.055
	NBO ×4	0.090	-0.003	0.086

(b) total overlap population, TOP and net charge, Q_n

	SiO ₂ *		Na ₂ Si ₂ O ₅ *		Na ₂ SiO ₃	
	TOP	Q_n	TOP	Q_n	TOP	Q_n
Si	2.54	2.14	2.83	1.94	3.00	1.80
BO1	1.27	-1.03	1.35	-1.08		
BO2			1.37	-1.07	1.44	-1.09
BOave	1.27	-1.03	1.36	-1.07	1.44	-1.09
NBO			1.12	-1.10	1.23	-1.06
Na			0.34	0.76	0.45	0.71

* α -cristobalite SiO₂, α -Na₂Si₂O₅

BOの電子状態はNaの影響により変化していると考えるのが妥当である。また、BOとNBOの電子状態に差があることは孤立電子対の数から考えても明らかであり、Siの電子状態がNBOの配位により変化すると考えてもよいだろう。以上の考察より、Si2pとBO1sの束縛エネルギー変化は局所構造の変化により説明できるが、NBO1sとNa1sについては見かけ上構造変化は認められず、ピークシフトの根拠を局所構造変化に求めることはできない。もちろん、分子軌道計算で直接、あるいはTable 1のように間接的に評価できればそれが最善の方法であることは間違いない。しかし、多くのガラスがそうであるように、正確な構造を記述することが本質的に困難な材料に対して、「電子状態を考察するなら分子軌道計算をやりなさい」と要求するわけにもいかないだろう。定性的な理解の拠りどころとなる概念があれば、我々凡人の前に立ちはかかる化学結合状態という意味不明な壁もいくらか薄く、あるいは低くなるだろう。

Table 2 Inter-atomic distance in silicate crystals

(a) α -cristobalite SiO₂

atomic pair	distance/Å	atomic pair	distance/Å
Si-O	1.59×2	O-Si	1.59×1
	1.60×2		1.60×1
(∠SiOSi= 148.9°)			

(b) α -Na₂Si₂O₅ (O(1): BO1, O(2): BO2, O(3): NBO)

atomic pair	distance/Å	atomic pair	distance/Å
Na-O(2)	2.39×1	O(1)-Si	1.61×2
O(3)	2.29×1	(∠SiOSi= 160.0°)	
O(3)	2.34×1	O(3)-Na	2.29×1
O(3)	2.37×1		Na 2.34×1
O(3)	2.60×1		Na 2.37×1
Si-O(1)	1.61×1		Na 2.60×1
O(2)	1.64×2		Si 1.58×1
O(3)	1.58×1		

(c) Na₂SiO₃

(O(1): NBO, O(2): BO2)

atomic pair	distance/Å	atomic pair	distance/Å
Na-O(1)	2.26×1	O(1)-Na	2.26×1
O(1)	2.29×1		Na 2.29×1
O(1)	2.45×2		Na 2.45×2
O(2)	2.40×1		Si 1.57×1
Si-O(1)	1.57×2	O(2)-Na	2.40×2
O(2)	1.68×1		Si 1.68×1
O(2)	1.67×1		Si 1.67×1
(∠SiOSi= 137.5°)			

3. 塩基度と電子状態

筆者の研究グループでは、その理解の拠りどころとなる概念として塩基度を用いてきた[3]。ここでは、塩基度と電子状態、XPSの化学シフトの関係について説明する。

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歴史的にも深い関わりがあり、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った。ガラスの形成能の他にも、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性質はガラスの塩基度と密接な関係がある。

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直接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。結局のところ、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、酸化物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。

このように酸化物ガラスの場合、ガラスの塩基度は酸素の電子供与性や分極状態、つまり酸素の電子状態で表現することができる。それでは、塩基度の高い酸素とはどのような状態にあるものな

のだろうか？供与される電子は酸素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素が塩基度の高い酸素であると言える。外殻軌道の電子密度と内殻電子の束縛エネルギーの関係については冒頭で述べたとおりであり、外殻電子密度が高い場合内殻電子は原子核から遠ざかることで核電荷の遮蔽力のバランスをとる。

束縛エネルギーの化学シフトについて、若干定量的な説明を加えておく。原子を内部が空洞の球とみなす大胆なモデルによれば、原子内部（空洞部分）のポテンシャルは一樣であり、表面の殻の電荷 q と半径 r_v により q/r_v で与えられる。殻の電荷が Δq 変化した場合、内部のポテンシャルは一樣に $\Delta q/r_v$ だけ変化する。この時、殻の内部に閉じ込められた全ての電子の束縛エネルギーも一樣に $\Delta q/r_v$ シフトする[4]。この殻を価電子殻に置き換えて考えると、「価電子殻の作るクーロン場は価電子殻の電荷（電子密度）の変化に応じて一樣に変化する」と考えることができる。XPSで観測される化学シフトの定量的な説明としてはいささか大胆すぎるようにも思うが、大まかな近似として電荷の変化により $\Delta q/r_v$ の化学シフトが起こると考えてもよさそうである。

実際には、分子軌道計算により求めた有効電荷 Q_n とXPSピークシフトの間には相関は認められなかった。有効電荷は、軌道の重なりにある電子をAという原子とBという原子の両方に属すると考えるのではなく、AかBのいずれか一方に分配するという考え方に基づいている。有効重なり電荷OPの絶対値の合計TOPは、軌道の重なりに存在する電子の密度を表している。TOPとXPSピークシフトに良好な相関が認められたということは、「軌道の重なりに存在するすべての電子はAとB双方のクーロン場に影響を与えている」と理解するのが妥当である。

もう一度Fig.2を見直してみると、O1s, Si2p, Na1sはいずれも同じ方向にシフトしている。これはこれまで繰り返し指摘してきたとおりであるが、さらに注目すべきはシフト量がほぼ同程度であるということである。Si2pは平均のO1sと、Na1sはNBO1sとほぼ同じ傾きでシフトしているように見える。これは偶然だろうか？ガラス中の全ての酸素はSiと結合しており、またTable 2に示した結晶を参考にするならばNaには5個の酸素が配位しており、そのうち4個はNBOである。これより、SiもNaも近接する酸素が作るクーロン場の影響を直接受けているように見える。直接影響を受けること自体はこれまでの議論からすると決して不思議なことではないが、「カチオンの内殻電子も酸素の作るクーロン場に覆われている」かのように見える、つまり「SiやNaの外殻電子は自分自身の内部クーロン場にほとんど影響を及ぼしていない」ように見えるのである。分子軌道計算から求めた状態密度(Density Of States, DOS)によると、価電子帯の主たる構成成分はO2pであり、SiやNaの寄与はわずかでしかない。このことから「SiやNaといったカチオンの内殻電子の束縛エネルギーを支配しているのは酸素の電子状態である」と結論付けることができる。

だからといって、SiやNaが役に立たないただのおまけなどと主張するつもりはまったくない。次に説明するように、酸素の電子状態を支配しているのはまぎれもなくSiやNaなのだから。

4. 塩基度の算定方法

ガラスの塩基度を実験的に求める方法には、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[5]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 Λ と定義した。DuffyとIngram[6]はさらに単純酸化物 M_mO_n の Λ とカチオンのPauling電気陰性度 χ の間に $\Lambda = 0.75/(\chi - 0.25)$ なる関係が成り立つことを見出し、これを多成分系に拡張した次式を提案した。

$$\begin{cases} \Lambda_{cal} = 1 - \sum_i \frac{z_i r_i}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_i} \right) \\ \gamma_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \end{cases} \quad (2)$$

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(カチオンと酸素の比、 m/n)である。また、 γ_i はbasicity moderating powerと呼ばれるパラメータで、単純酸化物の光学的塩基度の逆数、 $1/\Lambda$ に相当する。

Λ_{cal} のような量を用いることにより、異なるガラス系であっても同じ土俵で比較することが可能になる。Fig.3に種々のアルカリ二成分系ガラスのO1s束縛エネルギーの実測値(面積重心)と式(2)で求めた塩基度 Λ_{cal} の関係をプロットした。TeO₂系とBi₂O₃系を除いてプロット点は同じ領域に位置しており、塩基度とO1s束縛エネルギーの間には

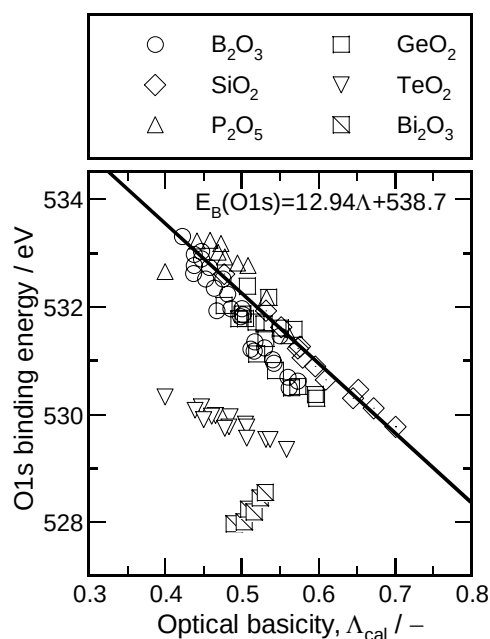


Fig. 3 Correlation between experimentally obtained XPS O1s binding energy and a mathematical expression of optical basicity Λ_{cal} .

1対1の対応関係が認められる。d軌道の寄与により高い共有結合性を持つ遷移金属酸化物の場合、塩基度の算定値と実測値が異なると言われている[7,8]。TeO₂系ガラスは紫外から可視光の領域に吸収端を有するため、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。したがって、算定値の妥当性の検証に必要な光学的塩基度の実測値を得ることができない。

TeO₂にアルカリ酸化物を加えていくと、TeO₄三方両錐からNBOを含むTeO₃三方錐へと変化することが知られている。アルカリ酸化物の増加とともにNBOも増加するにもかかわらず、XPSではO1sシグナルは単一の成分として観測され、SiO₂系のようにBOとNBO成分にシグナルを分離することはできない[9]。Himeiら[9]は、Te5d-O2p π軌道を介したO→Te方向の電子の逆供与により価電子殻の電子密度が均等化されO1sシグナルは単一成分として観測される、と考察した。SiO₂系の場合Si-O結合のπ結合性はTe-O結合よりも低いいためO2p孤立電子は酸素上に局在しやすいのに対し、TeO₂系ではO2pから空のTe5dへ電子が供与されるため価電子殻の電子が非局在化する、と考えられる。SiO₂系ではO2p電子雲の広がり（軌道の重なり）はせいぜい最近接のSiおよびNaまでであるのに対して、TeO₂系では第二近接以上にまで電子雲が広がっていると考えるのが妥当であろう。Te⁴⁺の分極率(1.595 Å³)はSi⁴⁺(0.033 Å³)に比べて非常に大きい[10]ことから、Te自身の電子雲もまたSiに比べて大きく広がっており、軌道間の重なりも大きくなっていることが予想される。π軌道を介して電子が非局在化することにより、酸素の価電子殻には最近接Teに配位した酸素（第二近接酸素）からも電子が流れ込み、電子密度は非常に高くなると考えられる。このようなTeを隔てた第二近接酸素間の軌道の混合は分子軌道計算においても確認されている[11]。以上により、TeO₂系のO1s束縛エネルギーは他のガラス系よりも低い値を示すという実験事実をうまく説明することができる。以上の考察はBi₂O₃系ガラスに対しても適用できるはずである。

さて、先ほども述べたようにTeO₂系とBi₂O₃系ガラスを除くと塩基度Λ_{cal}とO1s束縛エネルギーの間

には1対1の対応関係が認められる。そこで、Na₂O-SiO₂系ガラスについて両者の関係を1次関数で近似した(Fig.3)。

$$E_B(O1s) = 12.94 \times \Lambda_{cal} + 538.7 \text{ (eV)} \quad (3)$$

式(2)と(3)より任意の組成のガラスの塩基度とO1s束縛エネルギーを予測することができる。これより、測定結果の妥当性を評価することが可能になる。もちろん、TeO₂のようにπ結合性が高い成分を含む場合には注意が必要である。

DuffyとIngram[6]はmicroscopic optical basicityという概念も提唱した。これは局所構造グループ中の酸素の塩基度を算定するもので、Λの代わりにλという記号で表されている。ここではλをgroup basicityと呼ぶことにするが、計算には式(2)をそのまま適用することができる。いくつかの構造グループについてgroup basicityを算出し、あわせてO1s束縛エネルギーも見積もった(Table 3)。このようにO1s束縛エネルギーを算定することにより、O1sシグナルを複数成分に分離した場合、分離されたピーク成分の帰属やピーク分離そのものの妥当性の評価が可能になる。たとえば、B3-NBOとSi-NBOのO1sはそれぞれ529.5および529.2eVと非常に接近した値をとるため、「ボロシリケートガラス中のNBOはBとSiのどちらに配位したNBOなのかXPSでは区別できない」と言える。このNBOの束縛エネルギーの算定値はNaが配位していない場合、あ

Table 3 Estimated group basicity and O1s binding energy of the individual oxygen in the various structural groups.

structural group	group basicity, λ / -	O1s binding energy /eV
B3-O-B3*	0.42	533.2
Si-O-B3	0.45	532.9
Si-O-Si	0.48	532.5
B3-O-B4	0.49	532.3
Si-O-B4	0.52	532.0
Al4-O=Al4×2	0.54	531.7
B4-O-B4	0.57	531.4
Si-O-Al4	0.59	531.1
Al4-O-Al4	0.69	529.7
B3-NBO	0.71	529.5
Si-NBO	0.74	529.2
B4-NBO	0.78	528.6
Si-NBO-Na	0.81	528.2
Al4-NBO	0.85	527.7

* Bn, Aln: n-fold coordinated boron or aluminum

るいはLi, Ca, Srなど電気陰性度 χ が1.0の原子が配位した場合に相当する。Table 3にはNaが配位したNBOとして最も単純なSi-NBO-Naという構造に対する値も示した。NaやKのように χ が1.0より小さな値をとる原子が酸素に配位した場合、式(2)中の $(1-1/\gamma_i)$ は負の値をとるようになるため、酸素の塩基度 λ は増加することになる。逆に多くの金属がそうであるように、 χ が1.0より大きな原子が酸素に配位すると λ は減少する。一般にNBOよりもBOが小さな塩基度を有しO1sピークが高束縛エネルギー側に現れるという実験事実をうまく説明することができる。いわゆる4配位Alのトライクラスター(Table 3中のAl4-O=Al4 $\times$ 2)がもしガラス中に生成したとすれば、Al4-O-Al4のBOよりも2eV程度高束縛エネルギー側に現れると予想できる。また、冒頭に示したNa₂O-SiO₂ガラスのBO, NBO, 平均O1sのピークシフトについては次のように説明することができる。平均O1sはガラス全体の酸素の電子状態の文字通り平均を表すもので、Na₂O成分の増加によりガラス全体を覆うO2p電子雲の電子密度が上昇する。Si-O π 軌道を通じてO2pローンペア電子、特にNBOのO2p電子は非局在化するが、その割合はそれ程高くないのでBOとNBOのO2p電子密度は完全には平均化されずXPSではそれぞれ異なる位置にピークを与える。BO1sのシフトがNBO1sに比べて大きいのはBOにもNaが配位するようになるためであり、NBO1sのシフト量が相対的に小さいのは周辺の局所構造にあまり大きな変化がないためである、と理解することができる。

しかし、このgroup basicityはいかなる構造グループについても適用可能というわけではない。それぞれの化合物が持ち込む酸素の量を見積もることができないと算定不能となる。たとえば、Si-O-SiにNaが配位したBOについて考えると、SiO₂とNa₂Oそれぞれが持ち込む酸素の割合はどのように考えればよいのだろうか？Naが配位しないBOに比べて束縛エネルギーは低くなることはわかっても、何eV低くなるかは予測できない。酸素の寄与をSiO₂やNa₂Oなどといった化合物に分けて考える算定方法にはやはり限界があると言える。化合物ではなく、Na₁Si₂O₁などといったように構造グループ内の

原子比から直接算定することができれば、応用の幅はもっと広がるだろう。このような考え方に基づいた算定方法が化学シフトパラメータとして筆者のグループが提案しているものである[3]。

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[12]の考え方を参考に次のような式を考えた。

$$E_B(O1s) = \sum c_i p_i + c \quad (4)$$

ガラスでは結合原子の種類とその数を特定できない場合のほうが多いため、ガラス組成あるいは構造グループの化学組成を直接反映することができる量の方が有効である。そこで、Jollyの考え方を、構成原子に固有なパラメータ (Chemical Shift Parameter, CSP) の和でO1s束縛エネルギーを表現できる、というように修正した。酸素も含めた構成原子毎にCSPを規定することにより、アルカリが配位したBOやNBO、SiO₄四面体やBO₃三角形などといった局所構造単位について個々のO1s束縛エネルギーを容易に求めることができるようになる。そこで、 $E_B(O1s)$ の算定値と実測値が一次関数で相関付けられるように経験的にCSPを求めた(Fig.4)。実験値と算定値の間に良好な直線関係が成り立っているのは、パラメータの由来からして当然のことであるが、構成原子に固有なパラメータを規定するといった考え方の利点は他にもあ

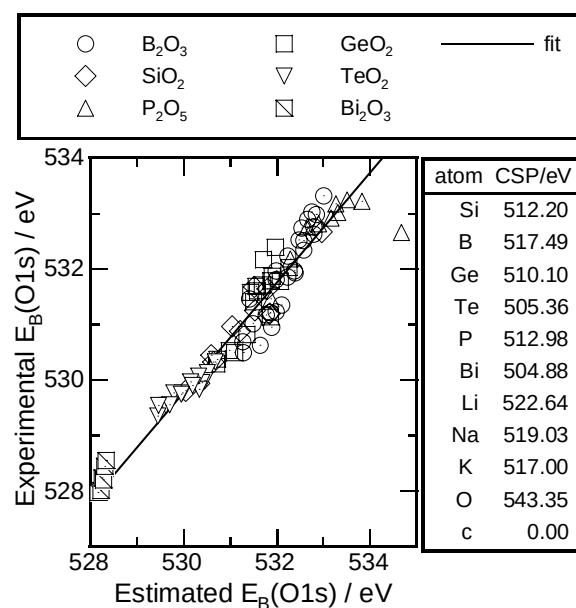


Fig. 4 Correlation between O1s binding energies, $E_B(O1s)$ obtained from experiment and estimation.

る。すなわち、O1s以外にもSi2pやB1sなどあらゆる構成元素についてCSPを規定することが可能なのである。これについては別の機会に紹介したい。

5. 応用例

塩基度の概念にもとづく化学シフトの考察を $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 成分系ガラス[13]に適用してみる。**Fig.5**に $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ダイシリケートの Na_2O を Al_2O_3 で置換していった場合のO1sシグナルの変化を示した。 Al_2O_3 置換によりNBOが減少し、 Na_2O と Al_2O_3 が当モルになるとNBOが完全に消失するという、よく教科書などに登場するケースである。当量点($x=0.5$)ではガラス化しなかったが、その手前でNBOが消失していることがわかる。BO成分は2本のピークに分離でき、高エネルギー側のBO1をSi-O-Si結合に、低エネルギー側のBO2をSi-O-Al結合による成分と帰属した。**Fig.5**に示したガラスの他に、2種類の組成シリーズ ([II]: $\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-2y)\text{SiO}_2$, [III]: $\text{Na}_2\text{O} \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2z)\text{SiO}_2$) の測定も行っており、O1sとNa1sの化学シフトを**Fig.6**に示した。図中には $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 成分系ガラスの結果もあわせて示してある。なお、カッコ内の数字は組成系列の番号を表している。また、図中の破線

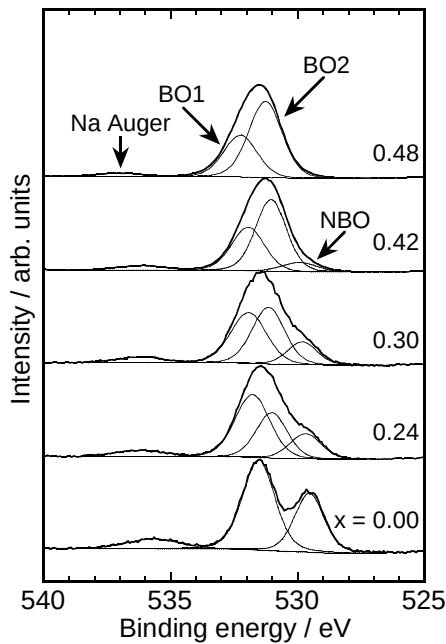


Fig. 5 O1s photoelectron spectra for $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses (Series I).

はTable 3に示した構造グループのO1s束縛エネルギーの算定値である。本系ガラスはいずれも等量点以下($\text{Na}_2\text{O} \geq \text{Al}_2\text{O}_3$)の組成であり、Alはすべて4配位の状態で存在しているはずである[14]。また、 $\text{Al}_4\text{-O-Al}_4$ 構造は負電荷を帯びた $[\text{AlO}_4]^-$ 間の静電反発[15]により、本系ガラスには存在しないと考えられる。 $\text{Al}_4\text{-NBO}$ については、Table 3よりO1s束縛エネルギーは528eV程度の値をとるはずであり、**Fig.6(a)**のプロット範囲外に相当する。以上より、本系ガラスで観測された3種類のO1s成分は高束縛エネルギー側からSi-O-SiのBO1、Si-O-Al4の

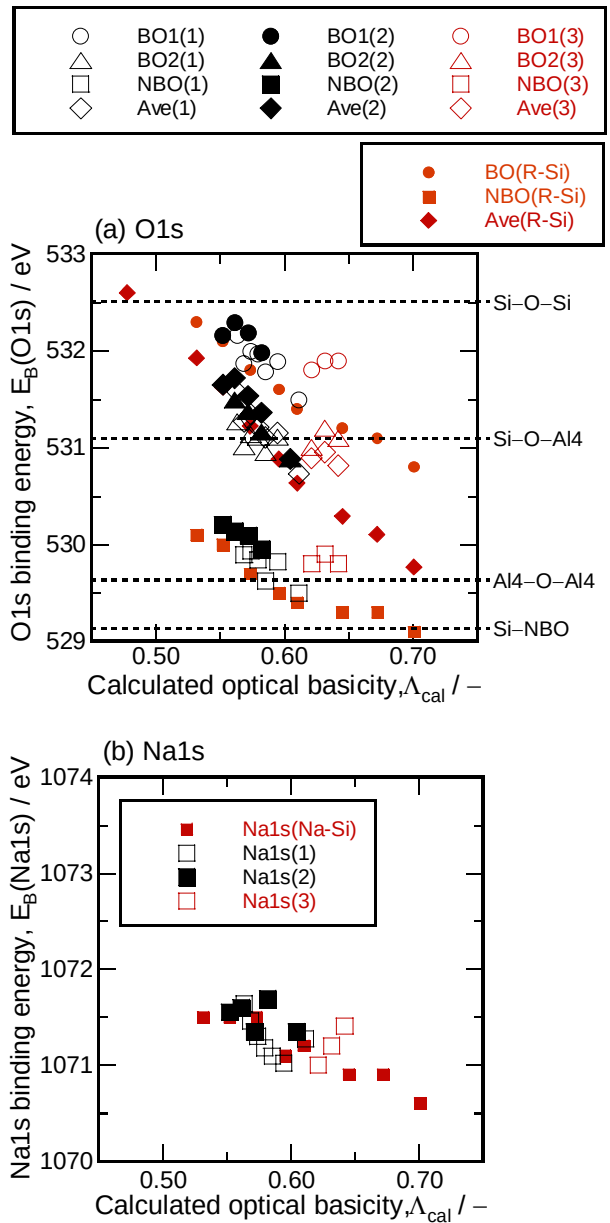


Fig. 6 Experimental XPS binding energies of O1s and Na1s in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses as a function of optical basicity.

BO2, Si-O-NaのNBOと帰属することができる。BO1およびNBO成分は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 成分ガラスと同じ領域に現れており、ピーク分離と帰属は妥当であると言える。Series IIIについては、やや高束縛エネルギー側に現れているが、この理由については紙面の関係で省略する。

Na1sについてもプロット点は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 成分ガラスと同じ領域に現れている。一般にNaの働きとしてはNBOの電荷補償の他に、 $[\text{AlO}_4]^-$ 多面体の電荷補償の2通りがあると言われている。しかし、Na1sシグナルは幅が狭く対称性のよい1本のピークとして観測された。既に説明したように、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスではNaは主としてNBOと相互作用しており、Na1sはNBOの価電子殻に覆われる。このため、Na1sはNBOの価電子殻の作るクーロン場の変化に応じてNBO1sとほぼ同じエネルギーシフトを示す。Fig.6のNBO1sとNa1sにも同様の連動シフトが認められる。しかし本系ガラスでは、特にseries IIでは本来連動シフトは起こらないはずである。

Series IIガラス($\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4-2y)\text{SiO}_2$)のデータはFig.6中で黒塗りのマーカーで表してある。右端の $\Lambda \sim 0.6$ のガラスは $y = 1.0$ つまり $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であり、Na, Al, Siのすべてが等量となる組成である。このとき、酸素はすべてSi-O-Al4のBO2となるはずであり、実際XPSのO1sシグナルは1つの成分であった。連動シフトの考え方が正しいとすると、 $y = 1.0$ ガラスのNa1sはNBO1sではなくBO21sに対応した位置、つまり現在の位置よりも高束縛エネルギー側に現れるべきである。一方、series IIの左端のガラス($y = 0$)の組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ でありBO2は存在しないはずである。これより、 Al_2O_3 量 y が0から1まで増加すると、Naの相互作用の相手は主としてNBOからBO2に変化する。結果的に、Na1sは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 成分系ガラスの領域から次第に高束縛エネルギー側に外れていくはずである。しかし実際には、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 成分系ガラスの領域に留まっている。これはいったいなぜなのだろうか？

Aokiら[16]によれば、 $y = 1.0$ の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスはネフェリン結晶($\text{KNa}_3\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_4$)に類似した構造を有しているそうである。そこで

Table 4にネフェリン結晶の局所構造データをまとめた。Table 2のデータと比較するとNa周辺の局所構造が大きく異なっていることがわかる。 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ および Na_2SiO_3 結晶ではNaには5個の酸素が配位しておりNa-O距離は2.3~2.6Åであるのに対して、ネフェリン結晶ではNaから2.5~2.9Åの範囲に8個の酸素(BO2)が存在している。ガラス中においてもネフェリン結晶と同様にNaは多数のBO2に取り囲まれていると仮定すると、実験事実を次のようにうまく説明することができる。BO2はNBOよりも価電子殻の電子密度は低く塩基度も小さい。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 成分系ガラスと同様に5個程度のBO2にNaが取り囲まれているならばNa1sはもっと高い束縛エネルギーをとるはずである。しかし、小さな塩基度を有するBO2であっても、多数のBO2で協力しあってNaを取り囲むことで、少数のNBOが取り囲んだ場合と同程度のクーロン場を作り出すことができる。価電子殻の作るクーロン場の式 q/r_v から考えると、 q を調整する他に r_v を変化させても同じ効果が得られるはずである。つまり、Naを多数のBO2で取り囲む他に、NaとBO2の距離を短くすればよいはずである。しかし、Na-Oは2.3Å以下に近づくことはできないので配位数を増やす方法が選ばれているのだろう。Naに限らず「カチオンにはそれぞれ居心地のよいクーロン場があって、酸素の配位数や距離を調整することで安定な化学環境を自ら作り出している」のであろう。

6. おわりに

Table 4 Inter-atomic distance in Nepheline, $\text{KNa}_3\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_4$.

atomic pair	distance/Å	atomic pair	distance/Å
K-	O(2) 3.04	Na-	O(1) 2.52
	O(2) 3.04		O(2) 2.56
	O(2) 3.04		O(3) 2.62
	O(5) 2.89		O(3) 2.90
	O(5) 2.89		O(4) 2.65
	O(5) 2.89		O(4) 2.65
	O(6) 2.90		O(5) 2.56
	O(6) 2.90		O(6) 2.67
	O(6) 2.90		
O(1)	Na 2.52	O(2)	K 3.04
	Na 2.85		Na 2.56
	Al(1) 1.79		Al(2) 1.69
	Si(1) 1.64		Si(2) 1.68

これまでの議論で新しく見えてきたガラス構造とはどのようなものだったか。

- SiO_2 系ガラスのBOは決して Si-O-Si だけではなく、アルカリイオンが配位したものもある。
- アルカリイオンはNBOに1個だけ配位しているのではなく、複数の酸素に取り囲まれている。
- さらに、取り囲まれる酸素の数は常に一定というわけではなく、その電子状態すなわち塩基度に応じて変化する。

SiO_2 系ガラスの他にも、 B_2O_3 系や GeO_2 系などについても教科書には（あくまで私に言わせれば）偽りの常識が散見される。それらのすべてをここで紹介することはできないが、教科書に書かれていることを鵜呑みにせず、自分なりに考えて納得してから飲み込むようにすべきだと思う。言うまでもなく、私のような人間の言うことはまず最初に疑ってかからなければならない。

本来ならば、ここで見えてきたガラス構造のイメージを計算機で再現したガラス構造モデルと対比させるつもりだったのだが、そこまでは時間的な余裕がなかった。本番の講演でもここに書いたことの一部しか説明できないと思う。ということは、本番でも構造シミュレーションの話はできない可能性が高いということである。この話を期待して参加してくれた人がいるかどうかは知らないが、もしいたら前もって謝っておきたい。

最後に、本稿で採り上げたXPSデータは当研究室のOB/OG達の貴重な遺産でもある。特に、松本修治君(セントラル硝子)と姫井裕助君(京大化研)の両名がいなければ、考察の基盤となる信頼性の高いデータを収集することは到底できなかった。両君を含めすべてのOB/OGに対し、改めて謝意を

表します。

参考文献

- [1] 松本, 難波, 三浦, J. Ceram. Soc. Japan 106(4) (1998) 415.
- [2] 萩原達也, 岡山大学修士論文 (2001).
- [3] 難波, 三浦, 岡山大学環境理工学部研究報告, 3(1) (1998) 145.
- [4] D. Briggs, M.P. Seah (Editor), Practical Surface Analysis: Volume 1 Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1990) p.120.
- [5] J.A. Duffy, M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids 21 (1976) 373.
- [6] J.A. Duffy, M.D. Ingram, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1973) 635.
- [7] N. Iwamoto, Y. Makino, S. Kasahara, J. Non-Cryst. Solids 68 (1984) 389.
- [8] J.A. Duffy, Geochim. Cosmochim. Acta 57 (1993) 3961.
- [9] Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba, A. Osaka, J. Non-Cryst. Solids 211 (1997) 64.
- [10] V. Dimitrov, S. Sakka, J. Appl. Phys. 79(3) (1996) 1736.
- [11] Y. Himei, T. Nanba, Y. Miura, A. Osaka, Proc. XVIII International Congress on Glass D8 (1998) 123.
- [12] W.L. Jolly, J. Amer. Chem. Soc. 92(11) (1970) 3260.
- [13] Y. Miura, S. Matsumoto, T. Nanba, T. Akazawa, Phys. Chem. Glasses 41 (2000) 24.
- [14] 作花濟夫, ガラスの科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, (1997) p.196.
- [15] W. Loewenstein, Am. Mineral. 39 (1954) 92.
- [16] N. Aoki, S. Yambe, H. Inoue, H. Hasegawa, I. Yasui, Phys. Chem. Glasses 27(3) (1986) 124.