OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	無機化合物中の数種の元素からの内殻オージェ電子の化学シフト
Author(s)	錦田, 俊一
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32091
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【8】

氏名・(本籍)	錦田俊一
学位の種類	理学博士
学位記番号	第4053号
学位授与の日付	昭和52年9月30日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**無機化合物中の数種の元素からの内殻オージェ電子の化学シフト**
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 (副査) 教授 新村 陽一 教授 音在 清輝 助教授 横山 友

論文内容の要旨

光電子スペクトル及びその内殻軌道の電子孔に対する緩和過程としてのオージエ電子の研究は，1960年代にSigbahnらによって内殻電子のイオン化エネルギー（結合エネルギー）は化合物によって差が見出されたことから，急速に物理や化学のみならず広い分野において注目されてきた。このエネルギー差（化学シフト）の原因の研究は原子の化合物中での結合性を知る上で重要だと考えられる。

本論文ではオージエ電子の化学シフトが光電子の化学シフトと大きさに差があることに着目し，この差を明確にするという点からオージエ電子の化学シフトの研究を行った。要旨は以下の通りである。

1）アルカリハライドのアルカリ金属イオンのオージエ電子の化合物における化学シフトは，光電子の化学シフトがほとんど認められないのに比べて，明確に差がある。この両者の違いは内殻軌道に生成した電子ホールに対する周りのイオンの分極エネルギー及びイオン間の反撥エネルギーが光電子放出の際とオージエ電子放出において差があると考えられ，実測結果の理論計算の結果にはよい一致がみられた。従ってアルカリハイライドのオージエ電子の化学シフトの主な原子はこの分極エネルギーにあると結論した。

2）亜鉛のLMMオージエ電子の化学シフトは光電子の化学シフトに比べて一般に大きい。Shirleyらはオージエ電子のエネルギーとして次の式をあたえている。

$$E_{LMM}=E(L)-2E(M)-\quad+R$$

ここでE_{LMM}はオージエ電子エネルギー，E(L)，E(M)はそれぞれL殻，M殻の結合エネルギー，－はオージエ電子過程の終状態における2電子孔の相互作用による項であり，Rはstatic reaxation

evergyと呼ばれるものである。そこでこの式から結合エネルギー，オージエ電子エネルギーと分光学データを用いて注目している原子の周りの原子による緩和エネルギーを求めた。そしてこの緩和エネルギーが隣接している原子の分極率と原子間距離の逆数の積と直線関係にあることを見出しこの緩和エネルギーが周りの原子の分極による結論した。

3）イオウは化合物中で種々の原子価を持つが，この1S及び2P軌道の結合エネルギーに差が認められる。またイオウKLLオージエ電子も異った化学シフトを示す。これらの化学シフトの差から原子内，原子外の緩和エネルギーを分離して求め，両者の和としてはあまり差が見られない緩和エネルギーから，原子外の緩和エネルギーが周りの結合原子の種類や数によって差のあることを見出した。

4）カリウム及びカルシウムのKLLオージエ電子に大きなサテライトピークがあり，このピークが周りの原子によって主ピークからのエネルギーや強度に大きな差があることを見出した。そしてこのサテライトピークの原因が配位子原子から中心イオンへの電荷移動によると結論した。

論文の審査結果の要旨

光イオン化によって化合物中の原子の内殻に空孔が生成するとX線が発生するが，もう一つの現象としてAuger電子の放出が起る。このAuger電子のエネルギーが，化学環境即ち化学結合の状態によって変化することが知られている。錦田俊一君はこのAuger電子エネルギーの化学シフトが，同一化合物において，光電子エネルギーの化学シフトと比較して非常に大きな差のある事を見出し，これに着目して，X線励起によって得られるAuger電子のエネルギーの化学シフトの原因を追求した。まずイオン結晶性のアルカリハライド中のアルカリ金属イオンからのls軌道光電子の結合エネルギーには化学シフトがほとんど見られないがKLL Auger電子エネルギーはフッ化物からヨウ化物と順次に増加し，NaFとNaIとでは2.6evのシフトがあることを同君は測定によって認めた。錦田君は，この化学シフトの相違は一電子空孔生成と2電子空孔生成にもとずく，アルカリ金属イオンを囲む原子上の電子の中心電子孔に対する分極エネルギーの大きさにもとづくものと考え，理論的にこのエネルギーを計算し実測値と非常に良い一致を得た。又この分極エネルギーはアニオンの化学的性質を示すパラメーターとしてR.G.PearsonのHard-Soft Acid-Baseの概念との相関を明らかにした。次に同君は金属塩および錯体中の亜鉛からのLMM Auger電子のスペクトルについて研究した。ここで錦田君は原子の外殻準位の分光学データとAuger電子エネルギーおよび内殻電子イオン化エネルギーの実測値とから，電子放出によって発生する価電子の再配列エネルギーを求める方法を提案した。これによって化合物中の1つの中心金属に対する化学結合の変化をこの再配列エネルギーから観測することが可能となった。硫黄は種々の酸化数をとる元素である。錦田君はこの元素については，他と異なり，オージエ電子エネルギーの化学シフトが光電子エネルギーのそれより小さいことを実験によって見出した。この実験値から硫黄の価電子の数を求めこれより硫黄原子を囲む他の原子の分極エネルギーを純粋に抽出することに成功した。

この他錦田君はカリウム塩のAuger電子スペクトルにおいて主ピークより大きいサテライトの出現を発見し，この原因を理論的に解析した。その結果これはAuger電子放出に伴なってカリウムに結合している対アニオンの価電子が励起してカリウムの空軌道と相互作用するために起る電荷移動反応によるサテライトであることを明らかにした。

錦田俊一君の一連の研究はいづれも緻密な実験にもとづく独創的な解析の結果であり，無機化合物の化学結合の電価分布の新しい尺度を提案するものであり示性分析化学の立場から見て理学博士の学位を授与するに十分価値あるものと認める。