

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	銀イオン含有ケイ酸塩ガラスの分子軌道計算
Title(English)	
著者(和文)	矢野哲司, 柴田修一, 山根正之
Authors(English)	Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA, masayuki yamane
出典(和文)	日本セラミックス協会1998年年会講演予稿集, , 2H32, pp. 402
Citation(English)	, , 2H32, pp. 402
発行日 / Pub. date	1998, 3

1998年年会

Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 1998

講演予稿集

1998年3月29日（日）～31日（火）

千葉工業大学津田沼校舎（習志野市）



社団法人 日本セラミックス協会

銀イオン含有ケイ酸塩ガラスの分子軌道計算

(東京工業大学) ○矢野 哲司、柴田 修一、山根 正之

Molecular Orbital Calculations of Silver ion-containing Silicate Glasses / ○T. Yano, S. Shibata, M. Yamane (Tokyo Institute of Technology) / Ab-initio molecular orbital calculations were performed for silver ion-containing silicate glasses via ion-exchange treatment. Sodium silicate cluster with various size was built-up and optimized as the models of the mother glass and the effect of the incorporation of silver ion was examined by the replacement of sodium ion with silver ions.

【はじめに】 アルカリシリケートガラスに対して、母ガラスの転移温度より十分に低い温度でイオン交換を行うことにより、銀イオンを種々の濃度で均一に含むガラスを作成すると、ガラス転移温度や熱膨張係数が大きく低下する[1]。我々は、NMR、XPS の測定によりイオン交換体の構造を解析し、導入された銀イオンがガラス構造にどのように影響を与え、物性変化を誘起したのかを調査してきた[2,3]。本研究では、分子軌道計算によりアルカリシリケートガラス構造をモデル化し、イオン交換過程を模した Na^+/Ag^+ の置換操作によって生じる電子状態の変化を調べ、観測された種々の物性変化との関係について調査した。

【計算】 分子軌道計算には、非経験分子軌道法の一つである密度汎関数法を用いた。交換相関汎関数には、Becke のハイブリッド型 3 パラメータ汎関数[4]と LYP 交換汎関数[5]を使用した。基底関数には、銀元素をカバーするダブルゼータ型基底関数 DZVP を用いた： $\text{H}(5s)/[2s]$, $\text{O}(9s, 1p, 1d)/[3s, 1p, 1d]$, $\text{Na}(12s, 6p, 1d)/[4s, 3p, 1d]$, $\text{Si}(12s, 8p, 1d)/[4s, 3p, 1d]$, $\text{Ag}(18s, 12p, 9d)/[6s, 5p, 3d]$ 。クラスターモデルの作成は、 SiO_4 四面体数の異なる種々のネットワーク構造（鎖状あるいは環状）を元に、各四面体に 1 つの非架橋酸素を有する Q^3 構造となるように Na^+ イオンを結合させた。 Ag^+ イオンの導入は、イオン交換過程での構造変化について種々の束縛条件の元に Na^+ イオンと置換させることによって行った。

【結果】 図 1 に、 $34\text{Na}_2\text{O}-66\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ ガラスをイオン交換処理した試料に対し測定した $\text{O}1s$ XPS スペクトル、 ^{29}Si -MAS NMR スペクトルを示す[3]。これらの結果は、 $\text{O}1s$ 光電子スペクトルが、 Ag^+ イオンの導入により非架橋酸素ピークの強度比が徐々に減少するという変化を示したのに対し、 ^{29}Si -NMR スペクトルは、母ガラスの平均構造ユニットの Q^3 から、 $2\text{Q}^3 \leftrightarrow \text{Q}^2 + \text{Q}^4$ のように Q^4 構造を伴うのではなく、 Q^2 構造だけを生成するという特異な変化を示している。図 2 に、一例として、本研究で検討した最小のクラスターの構造モデルを示す。これは全ての結合に束縛条件を全く与えずに最適化させて得られたもので、 Na^+ イオンは近傍の H で終端された酸素とも相互作用した構造となっている。発表では、環構造を含めいくつかの構造モデルを取り上げ、交換前の Na^+ イオンの局所構造と、交換後に Ag^+ イオンがネットワークに誘起する電子状態の変化に注目し、イオン交換体に観測された T_g などの物性変化および構造解析結果との関係について検討する。

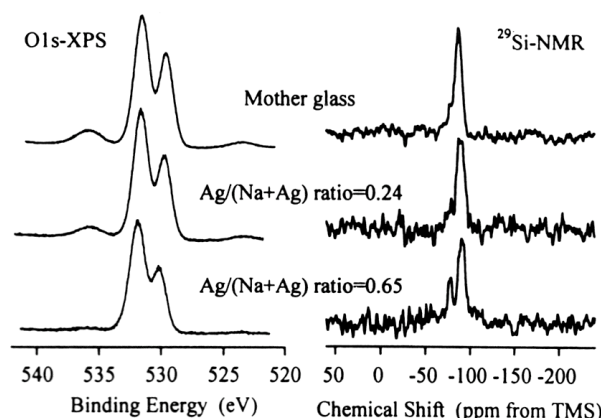


Fig. 1 $\text{O}1s$ -XPS and ^{29}Si -NMR spectra measured for the glass samples.

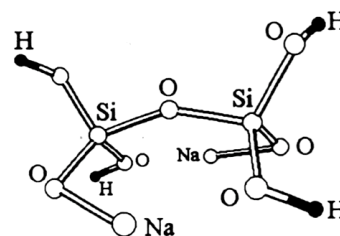


Fig. 2 Example of the cluster model for alkali silicate glass.

- [1] H. Takada, T. Yano, A. Yasumori, S. Shibata and M. Yamane, *Ceram. Trans.*, **30** 181-187 (1993).
- [2] M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano and H. Takada, *J. Non-Cryst. Solids*, **203** 268-273 (1996).
- [3] T. Yano, K. Azegami, S. Shibata and M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids*, **222** 94-101 (1997).
- [4] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** 5648-5652 (1993).
- [5] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, **B37** 785-789 (1998).