

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ケイ酸塩における酸素 1sの結合エネルギーの分子軌道計算
Title(English)	
著者(和文)	瀬川浩代, 矢野哲司, 柴田修一, 山根正之
Authors(English)	Hiroyo Segawa, Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA, masayuki yamane
出典(和文)	第37回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, Vol. , B22-02, pp. 77-78
Citation(English)	, Vol. , B22-02, pp. 77-78
発行日 / Pub. date	1996,

第 37 回
ガラスおよびフォトニクス材料
討 論 会

講 演 要 旨 集
1996

日 時 平成8年11月21日(木)・22日(金)
場 所 大阪工業技術研究所

主 催 日本セラミックス協会ガラス部会
協 賛 日本化学会・応用物理学会

B22-02 ケイ酸塩における酸素1sの結合エネルギーの分子軌道計算(第一報)

(東工大)○瀬川浩代、矢野哲司、柴田修一、山根正之

【緒言】X線光電子分光法(XPS)はこれまで様々な物質に対し測定が行われ、化学結合状態や価電子帯の電子状態の解析に広く用いられている。種々の酸化物ガラスにおいてはガラス中の酸素の1s軌道(O1s)の結合エネルギーを測定することによって、そのスペクトルからガラス構造に関する知見を得ようとする試みがなされている。一例として、図1に種々の酸化物ガラスの架橋酸素の実測のO1s結合エネルギーとガラス組成から計算で求められる光学的塩基度[1]の関係を示す。この図から、O1s結合エネルギーと光学的塩基度との間にはある程度の相関関係が見られる。しかし、異なるガラス系について統一的に整理をすることは出来ず、O1s結合エネルギーと光学的塩基度とは1対1の対応関係にあるとは言えない。そこで、実際にXPS測定で得られるO1s結合エネルギーのケミカルシフトがどのような物性を最も良く反映して変化しているかを基本に立ち返って検討していくことが必要である。

本研究では、第一歩としてケイ酸塩ガラスに近いモデルとして $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ 分子を取り上げ、非経験的分子軌道法により構造最適化し、軌道エネルギーを計算した。さらに周りの環境の変化に対して、その分子内の架橋酸素のO1s軌道エネルギーがどのように変化するかについて水素を他の元素に置換し、それらの計算結果をもとに考察を行った。

【計算方法】計算は全て非経験的分子軌道法により行い、プログラムにはGAUSSIAN94[2]を使用した。 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ 分子について構造最適化を行い、軌道エネルギーを算出した。また、その構造に対して振動解析も行った。さらに酸素の周りの環境を変化させるために、水素を異なる電気陰性度をもつフッ素、塩素、水酸基に置き換えた $(\text{H}_2\text{XSi})_2\text{O}$, $(\text{HX}_2\text{Si})_2\text{O}$, $(\text{X}_3\text{Si})_2\text{O}$ [X=H,F,Cl,OH]分子についても同様に構造最適化を行い、軌道エネルギーを求めた。波動関数の計算は電子相関の二次の摂動論 MP2[3]レベルで行い、基底関数には水素以外の元素にd-type分極関数を、水素にp-type分極関数を加えた6-311G**を用いた。また、通常XPS測定で得られる内殻軌道の結合エネルギーは光電子放出後の軌道の緩和過程を考える必要があるが、ここでは、その緩和過程は考えずに基底状態のエネルギーの変化について検討した。

【結果】図2に $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ の構造最適化の結果を示す。この分子について電子線回折によって求められている分子構造のパラメータ[4]を図2中の[]内に示す。計算結果はSi-O距離については1%以内の誤差で、Si-O-Si結合角については10%以内の誤差で実験値と一致している。また、測定により得られているIR・Ramanの振動ピーク位置[5]と振動解析の結果との比較を表1に示す。振動数はほぼ10%以内の誤差で一致している。

O1s軌道エネルギーに関しては、 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ については559.2eVであり、XPS測定で得られる SiO_2 ガラスのO1s結合エネルギーが532.6eVである。両者の差約25eVは、 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ についてのO1s軌道エネルギーの値が軌道緩和過程を考慮に入れていない基底状態に関するものであることによって生じる。

O1s軌道エネルギーとそれぞれのケイ素についた3つのXの平均の電気陰性度との関係を図3に示す。全体的な傾向としては、 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ に結合した元素の平均的な電気陰性度が大きくなるにつれてO1s軌道エネルギーは高エネルギー側にシフトしている。

【考察】これまでに、MP2レベルの計算で $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ 分子について実験事実に十分に一致した構造が決定でき、ポテンシャルエネルギー曲線も十分な精度で求められることが報告されている[6]。実際に行った計算結果も図2から分かるように得られた構造は実験事実を満足していると言える。これらを考慮すると、内殻軌道であるO1s軌道エネルギーの変化を検討する上で、今回行った計算は十分な計算レベルであるといえる。

図3では、それぞれのケイ素についた3つのXの平均の電気陰性度の違いによりO1s軌道エネルギーが変化することを示した。 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ に結合した元素の平均的な電気陰性度が大きくなるにつれて、ケイ素

を介して架橋酸素上の電子が流れ出し、電子密度は小さくなりO1s軌道エネルギーは高エネルギー側へケミカルシフトすると考えられる。このような傾向は種々の酸化物ガラス系にも見られ、酸素の電子密度が小さくなり、光学的塩基度が小さくなった場合にXPS測定で得られるO1s結合エネルギーが高エネルギー側にケミカルシフトすることに対応している。図3において、平均的な電気陰性度の変化に対するO1s軌道エネルギーの関係は、フッ素に置換した場合と塩素に置換した場合には変化の度合いが異なる。これはO1s軌道エネルギーの変化を電気陰性度のみでは十分に表現することが出来ないことを表しており、今後、酸素上の電荷密度などの別のパラメータを用いて考えていく必要性があるといえる。

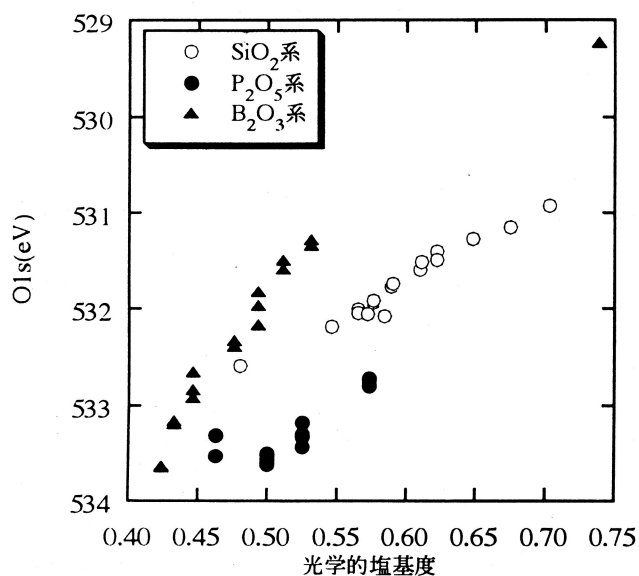


図1 種々のガラス系の光学的塩基度と架橋酸素のO1s結合エネルギー変化

表1 (H₃Si)₂Oの振動解析結果

実測値[5]	計算値
599	585
717	739
	750
760	776
	787
959	1007
979	1017
	1021
981	1008
	1010
1009	1088
1106	1168
2174	2321
	2329
2194	2316
	2322
2179	2337
2188	2343

(単位: cm⁻¹)

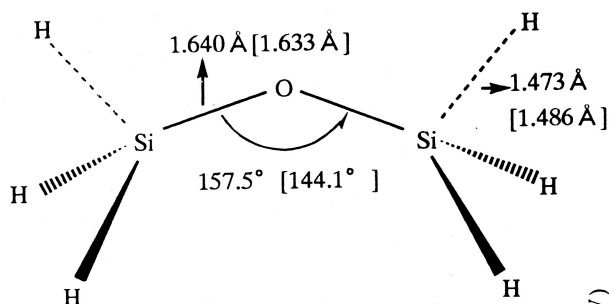


図2 (H₃Si)₂O最適化構造

参考文献

- [1] J.A.Duffy et al., J.Non-Cryst.Solids.,**21**(1976)373
- [2] M.J.Frisch et al., Gaussian94, revision D.1, Pittsburgh PA, 1995
- [3] C.M φller and M.S.Plesset, Phys.Rev.,**40**(1934)618
- [4] A.Almenningen et al., Acta Chem.Scand.,**17**(1963)7
- [5] J.R.Durig et al., J.Chem.Phys.,**66**(1977)2775
- [6] J.Kopot, J.Phys.Chem.,**99**(1995)15874

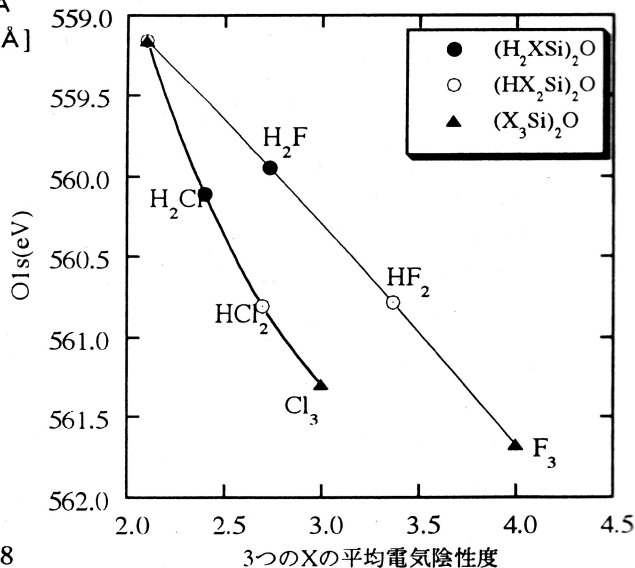


図3 (H₃Si)₂Oの水素を置換した場合の平均の電気陰性度に対するO1s軌道エネルギーの変化