

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	XPS測定及び分子軌道計算から見たアルカリリン酸塩ガラスの化学結合状態
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)	日本セラミックス協会1998年年会講演予稿集, Vol. , H27, pp. 397
Citation(English)	, Vol. , H27, pp. 397
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

XPS 測定及び分子軌道計算から見たアルカリリン酸塩 ガラスの化学結合状態

(東京工業大学) ○瀬川浩代・矢野哲司・柴田修一・山根正之

Chemical Bonding States of Alkali Phosphate Glasses by XPS and Molecular Orbital Calculations / ○ H.Segawa, T.Yano, S.Shibata, M.Yamane (Tokyo Institute of Technology) / Ab initio molecular orbital calculation of density functional method was applied to investigate chemical bonding state of phosphate systems. Two types of clusters, $H_2P_2O_7R_2$ and $H_2P_4O_{13}R_4$ ($R=Li$ and Na), were employed as the models of the local structure of alkali phosphate glasses and the relation between orbital energy and measured photoelectron spectra were discussed.

【緒言】分子軌道計算は物質中の電子状態や結合状態を理解するために用いられており、結合状態を実験的に評価する光電子スペクトルの解釈にも非常に有用である。これまで我々は、酸素の結合状態の分析に広く用いられている O1s 軌道の光電子ケミカルシフトを、分子軌道法を用いて種々の分子について計算し、実測によく一致することを示した[1]。しかし、ガラスのような固体材料を評価する際には、計算に用いるクラスターの構造やサイズなどをどのように実在する系に対応させるかが問題となる。本研究では、リン酸塩系を取り上げて、いくつかのクラスターに対して分子軌道計算を行い、その電子状態を解析することによって、実測の光電子スペクトルとの対応関係について検討した。

【計算方法】 $50R_2O-50P_2O_5$ (mol%, $R=Li, Na$) ガラスのモデルとして PO_4 四面体を 2 つ含むクラスター① $H_2P_2O_7R_2$ 及び 4 つ含むクラスター② $H_2P_4O_{13}R_4$ を用いた。Fig. 1 にクラスター②の構造モデル $H_2P_4O_{13}Li_4$ を示した。構造最適化にあたってはクラスターの $O=P-O-P=O$ が同一平面内に存在し、クラスター全体が \emptyset を中心に C2 対称となるような束縛条件を与えた。分子軌道計算には密度汎関数法を用い、交換相関汎関数としては B3LYP[2,3] を使用した。基底関数にはダブルゼータ型の DZVP を用いた。

【結果及び考察】計算の初期構造として、アルカリは一つの酸素のみに結合させ、非架橋酸素と二重結合酸素が存在しているモデルを用いた。得られた最適化構造においてはクラスター①、②ともアルカリイオンは 2 種類の酸素にはほぼ等価な配置へ移動し、いわゆる共鳴構造となった。R-O 間距離、P-O 間距離は $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ の範囲内で一致していた(以下ではこれらの酸素を O' と記述する)。 PO_4 四面体を 2 個から 4 個へ増やすと Li, Na の違いによらず、R- O' 間距離、P- O' 間距離はさらに一致し、アルカリイオンに対する局所構造として 2 つの酸素は等価になった。Fig. 2 には、それぞれのクラスターに関して得られた O1s 軌道エネルギーを示す。軌道エネルギーは低エネルギー側から P-O-P 平面内でない O' 、P-O-P 平面と同一平面内にある O' 、 \emptyset にそれぞれ帰属された。2 つの O' のエネルギー準位は、クラスター①の場合においては Li, Na の違いによらず区別できないのに対し、クラスター②の場合においてはエネルギー的に区別できる状態になった。これはアルカリまたはリンから見た O' は局所的に等価な配置にあるが、クラスター全体で見た場合、2 つの O' は異なる形の分子軌道を持ち、等価と考えることができないためと思われる。講演では PO_4 四面体同士の結合に対する束縛条件を詳細に検討し、実測の光電子スペクトルとの対応関係について評価を行う。

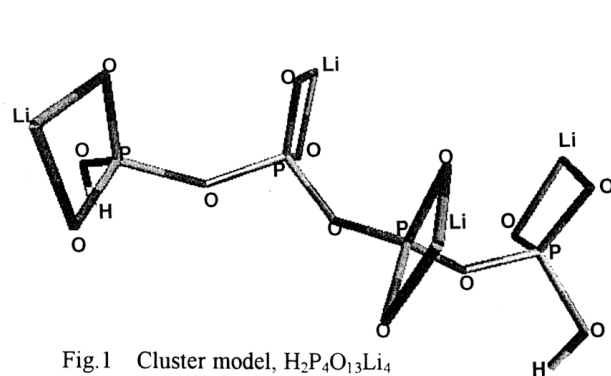


Fig. 1 Cluster model, $H_2P_4O_{13}Li_4$

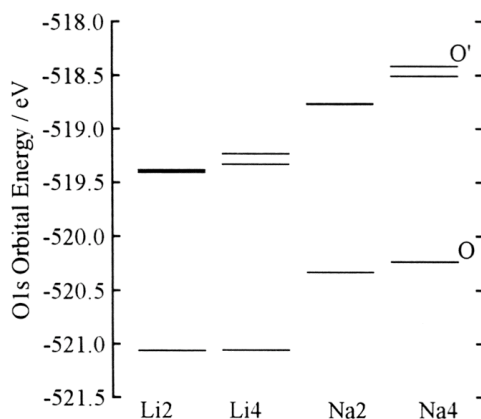


Fig. 2 O1s orbital energy diagrams for each cluster. (The numbers mean the number of PO_4 tetrahedron.)

- [1] 瀬川浩代、矢野哲司、柴田修一、山根正之、
1997 計算化学・理論化学討論会予稿集 p.82
[2] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652
[3] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1998) 785-789