

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	分子軌道計算によるリチウムリン酸塩ガラス中の酸素の局所構造と電子状態の評価
Title	Local Structure and Electronic State of Oxygens in Lithium Phosphate Glasses Calculated by Molecular Orbital Theory
著者(和文)	瀬川浩代, 矢野 哲司, 柴田修一, 山根正之
Authors	Hiroyo Segawa, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane
出典 / Citation	J. Cerm. Soc. Jpn., Vol. 107, No. 11, pp. 1079-1086
Citation(English)	J. Cerm. Soc. Jpn., Vol. 107, No. 11, pp. 1079-1086
発行日 / Pub. date	1999,

分子軌道計算によるリチウムリン酸塩ガラス中の酸素の局所構造と電子状態の評価

瀬川浩代・矢野哲司・柴田修一・山根正之

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Local Structure and Electronic State of Oxygens in Lithium Phosphate Glasses Calculated by Molecular Orbital Theory

Hiroyo SEGAWA, Tetsuji YANO, Shuichi SHIBATA and Masayuki YAMANE

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

The validity of separating O1s photoelectron spectra of alkaline phosphate glasses into three peaks assigned to bridging, non-bridging and double-bonded oxygen atoms was discussed on the basis of the molecular orbital calculations by density functional method. Models used for the calculations were lithium metaphosphate chain clusters consisting of 2, 4 and 5 PO₄ units. Two oxygen atoms around a Li⁺ ion, non-bridging oxygen and double-bonded oxygen, were structurally indistinguishable, and were considered to be classified into the same terminal atoms. The O1s orbital energies of these terminal oxygen atoms were consistent to each other within 0.4 eV. The variation in orbital energies probably results from inhomogeneous broadening caused by the statistically distributed surroundings around PO₄ units. From these results, it was concluded that in O1s photoelectron spectra of phosphate glasses, the separation of the lower binding energy side peak into two bands is not appropriate. [Received May 10, 1999; Accepted August 23, 1999]

Key-words: O1s photoelectron spectra, Electronic state, Lithium phosphate, Molecular orbital calculation

1. 緒 論

酸化物ガラスの酸素の電子状態は酸素原子の周囲の化学結合の違いを反映して変化する。この酸素の電子状態の違いが、ドーパントとしてガラスに添加したFeなどの多原子価イオンの価数変化に大きな影響を与えることが知られており、酸素の電子状態を定量的に表すことができるならば、それはガラスの塩基度を評価するための有効なパラメーターになると考えられる。

ガラス構造を形成している酸素の電子状態はX線光電子分光(XPS)を用いることによって直接的に測定できる。例えば、ケイ酸塩ガラスでは、酸素の内殻1s(O1s)軌道の光電子スペクトルとして二つの異なるピークが測定され、高エネルギー側のピークが架橋酸素、低エネルギー側が非架橋酸素に帰属されており、そのエネルギー差は約2 eV程度になっている^{1),2)}。松本らは、測定法を確立することによりO1s結合エネルギーが、ガラスを構成する網目修飾酸化物の量比、種類によってケミカルシフトを起こすことを示しており²⁾、O1s結合エネルギーの測定により、酸素の電子状態を定量的に表すことができることが示唆されている。しかし、ホウ酸塩ガラスのO1s光電子スペクトルは、ケイ酸塩ガラスのような明瞭に分かれた二つのピークではなく、一つのプロードなピークとして観測されている³⁾。また、リン酸塩ガラスではリンが5価で4配位構造を取るために化学的には架橋酸素と非架橋酸素のほかに二重結合酸素も存在すると考えられるが、実測されたアルカリリン酸塩ガラスのO1s光電子スペクトルにおいては、二つのピークが見られるのみである^{1),4)~6)}。

リン酸塩ガラスの酸素の化学結合状態に関しては、赤外分光法による解析も可能である。HudgensとMartinは、Li₂O-P₂O₅系ガラスのLi₂Oを0~50 mol%の範囲で変えながら赤外吸収を測定し、リンと酸素の化学結合状態の変化について報告した⁷⁾。彼らはガラス中の二重結合、P=Oのπ電子が、Li₂Oの増加に伴い、新しく生成する非架橋酸素との間に分布し、共

鳴状態になると結論づけている。

前述したO1s光電子スペクトルについて、高エネルギー側のピークは架橋酸素に帰属されているが、低エネルギー側のピークに関しては異なった二つの扱いがなされている。Greschら⁴⁾及びKaneko⁵⁾は、赤外吸収におけるHudgensらと同様に、非架橋酸素と二重結合酸素が共鳴状態を取っており、一つのピークに帰属できるものとして解釈している。一方、Brücknerら¹⁾は、ガラスの組成から架橋酸素、非架橋酸素、二重結合酸素の量比を計算して、低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素の2種類の酸素に帰属し、更に計算上では、非架橋酸素と二重結合酸素の量比が同じであるメタ組成の場合においても、これらの酸素の結合エネルギーは約0.4 eV異なった、区別できるものであることを報告している。

これまでの報告例^{8)~14)}から考えると、化学結合状態と電子状態の検討には分子軌道計算が有効な手段となりうると考えられる。分子軌道計算では電子間の相互作用を取り入れることができ、各軌道のエネルギーを計算することによって、結合エネルギーを予測することが可能である。UchinoとOgataは、アルカリリン酸塩ガラスに関して分子軌道計算を適用し、計算で得られたデータと各種分光法での実測値との対応関係が得られることを報告しており、XPSに関してO1s軌道エネルギーとO1s光電子スペクトルとの対応関係を確認している^{13),14)}。彼らは、Na₂O-P₂O₅系ガラスに関するO1s光電子スペクトルの二重結合酸素と非架橋酸素の解釈についてO1s軌道エネルギーを用いて記述しており、PO₄四面体2個からなる小さなクラスターを用いた計算結果から、これらの酸素を明らかに区別するような構造的な違いは存在せず、そのO1s軌道エネルギーの差も0.02 eVと非常に小さいことを示している¹⁴⁾。しかしながら、実際のガラス中に存在するような不規則性に伴ってどのように酸素の電子状態に影響を及ぼすかに関しては記述されておらず、また、メタ組成におけるBrücknerら¹⁾のピーク分離結果で得られた約0.4 eVのエネルギー差との相違に関し

ての議論はなされていない。

本論文では、O1s 光電子スペクトルの低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素に分けて帰属すべきか、または共鳴状態として本来一つのピークとして解釈すべきかをガラス中の不規則構造を配慮した分子軌道計算を行うことによって検討を行った。

2. モデルと計算方法

分子軌道計算においては、用いるモデルがどの程度実際の系を反映しているかが重要である。これらの酸素の状態がどのようになっているのかを明確にするために、本論文では同組成の結晶が存在するリチウムメタリン酸塩を取り上げる。リチウムメタリン酸塩は、結晶とガラスに関してラマンスペクトルが測定されており、どちらも鎖状構造を有していることが確認されている¹⁵⁾。ガラスが結晶の構造^{16),17)}と類似していることが明らかになっているこの組成においては、結晶構造から推定すると、構造的に非架橋酸素と二重結合酸素の区別がない共鳴状態であると考えられる。

このような構造を有するモデルとしては、リチウムと酸素の間の結合状態において次のようなものが考えられる。同じ鎖上にある異なる酸素が Li⁺ イオンと共鳴状態を取っている場合及び別の鎖上にある異なる酸素が Li⁺ イオンと共鳴状態を取っている場合である。同じ鎖上での共鳴状態では、1 個の PO₄ 四面体ユニット内で共鳴状態になっているものと同じ鎖上にある異なる PO₄ ユニット間で共鳴状態になっているものが考えられる。本論文中においては、PO₄ ユニット 2 個という小さいサイズのモデルでもその電子状態を検討することができ、またそれぞれの PO₄ ユニットをつなぎ合わせていくことで長鎖状の構造を容易に作るができるという理由から、1 個の PO₄ 四面体ユニット内で共鳴状態になっている構造を取り上げる。計算では、非架橋酸素と二重結合酸素の区別を検討する必要性から、分子軌道計算を行う際の初期の構造においてこれらの酸素を区別し、1 個の PO₄ のユニット中に Li⁺ イオンに結合した非架橋酸素及び Li⁺ イオンには結合していない二重結合酸素をそれぞれ 1 個ずつ含むモデルを用いた。

実際にはリチウムリン酸塩鎖状構造を形成する PO₄ 四面体ユニット間の結合位置の変化により、非架橋酸素、二重結合酸素がどのような影響を受けるかを調べるために PO₄ ユニット 2 個のモデルを取り上げた。更に、PO₄ ユニットの個数を 2, 4, 5 個と増やしたモデルによる鎖長依存性の検討、5 ユニット鎖を用いた二面角依存性の検討を行った。

まず、隣接する二つの PO₄ ユニットの結合位置の変化に伴って、各ユニットに対して一つずつ割り当てた Li⁺ イオンがどのような結合状態を形成するかについて、PO₄ ユニットの 2 個を含む P₂O₇Li₂H₂ モデルを用いて検討した。計算に用いた 4 通りのモデルを図 1 に示す。これらのモデル中の水素は擬原子として酸素のダングリングボンドを終端するために用いた。(a) Li2-a モデルは、低温型 LiPO₃ 結晶^{16),17)}における PO₄ ユニットの位置関係と同様であり、O2=P1-O1-P1'=O2' を同一平面上に束縛した。このモデルをもとにして、図 1(a) に示すように、中央の -P1-O1-P1'- について P1-O1 軸を中心にして P1' を含む -P1'(O2')(O3'Li1')OH ユニットの回転させることで他のモデルとした。(b) Li2-b モデルは Li1-P1-O1-P1'-Li1' が同一平面上になるように回転させたモデルとした。(c) Li2-c モデルは更に回転させた状態を示し、P1-O1-P1' 平面に対して二重結合になっている酸素 O2, O2' が上下に垂直に飛び出している。(d) Li2-d モデルは (H-)O4-P1-O1-P1'-

O4'(-H) が同一平面上になるように束縛した。これらのモデルを初期構造とした構造最適化では、両側の PO₄ ユニットが中央の酸素 O1 を中心として構造的に等しくなるように結合距離及び結合角に束縛を与えるとともに、Li2-b 以外のモデルに

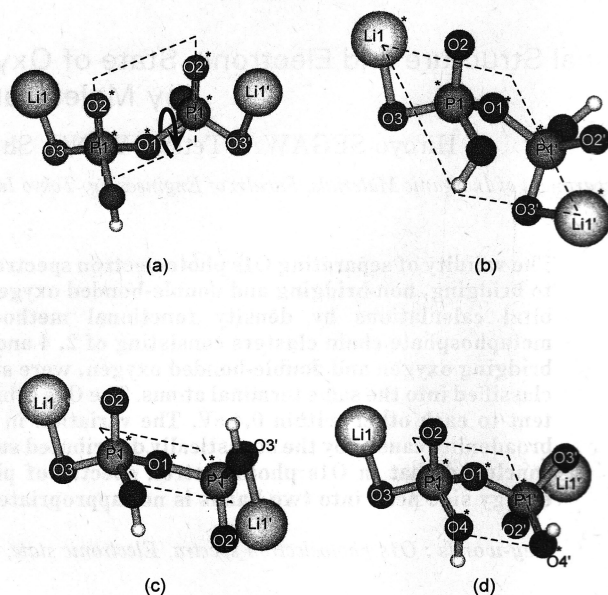


Fig. 1. Calculated cluster models containing two PO₄ units; (a) Li2-a model, (b) Li2-b model, (c) Li2-c model and (d) Li2-d model. These Li2-b, Li2-c and Li2-d models were formed by the rotation of the unit containing P1' atom in the direction of the arrow shown in (a). The atoms with (*) were restricted in a plane shown by broken line at the optimization procedure.

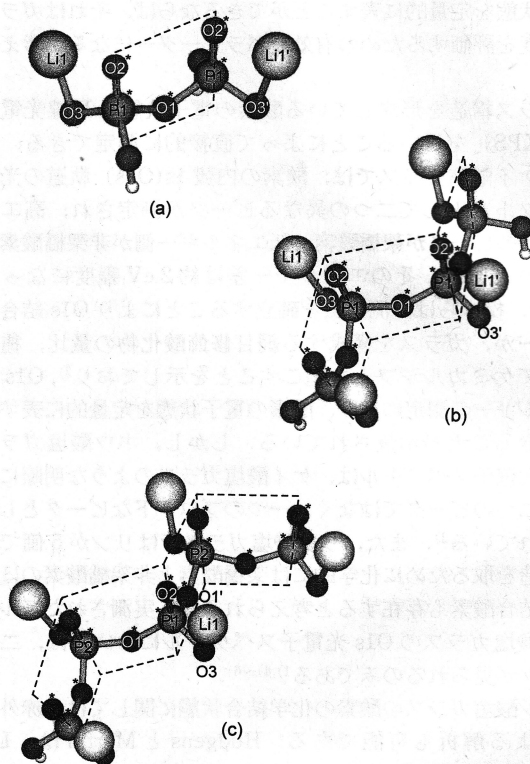


Fig. 2. Calculated cluster models containing different number of PO₄ units; (a) Li2-a model (see in Fig. 1), (b) Li4 model and (c) Li5 model. The atoms with (*) were restricted in planes shown by broken line at the optimization procedure.

おいては架橋酸素 O1 に対して C2 対称を仮定した. 系統的に PO₄ ユニットの位置を変化させてあるため, PO₄ ユニット間のねじれ配置が最適化後の構造に与える影響を明らかにすることができる.

次に PO₄ ユニット数を大きくし, 鎖長依存性について検討した. それぞれのモデルを図 2 に示す. PO₄ ユニットの 2 個含むモデルとしては Li2-a モデルを用い, 終端している H を PO₄ ユニットの置き換えることによって鎖長をのばした. 4 個の PO₄ を含む Li4 モデルでは, 低温型 LiPO₃ 結晶中の四面体の位置関係^{16),17)}に基づいて, 隣り合った 2 個の PO₄ ユニットの O2=P1-O1-P1'-O2' は同一平面上にあるように束縛した. このとき, 中心の酸素 O1 に対して C2 対称を仮定した. 更に 5 個の PO₄ ユニットの含む Li5 モデルでは Li4 モデルの最適化構造の中心部に PO₄ ユニットの挿入し, 両側の -P₂O₆Li₂H は Li4 モデルで最適化された構造をそのまま利用し, 中央の LiPO₄ ユニットのみを最適化した.

最後に, 鎖構造の変化に伴って構造最適化された電子状態がどのように変化するかを調べるために, 構造最適化された Li5 モデルを用い, 中央の LiPO₄ ユニットの含まれる酸素についてそれぞれ検討した. Li5 モデルの中央の LiPO₄ ユニットと両側の -P₂O₆Li₂H ユニットの間の面角を変化させて鎖構造を変化させた. 具体的には図 3 に示すように, 中央の -O1-P1-

(O2)(O3Li1)-O1'-ユニットに対して, 両側の -PO₂LiOPO₃LiH を O2-P1-O1 面と P1-O1-P1' 面の 2 面角が 30°, 60°, 90° となるように反対方向に回転させた場合 (Li5-A グループ, 図 3(a)) と, -60°, -30°, 30°, 60° となるように同一方向に回転させた場合 (Li5-B グループ, 図 3(b)) について計算を行った. これらのモデルに関しては, 電子状態を評価することに主眼をおき, 構造の最適化は行わずに 1 点計算のみで評価した.

計算には, 電子密度の関数を用いることによって, 短い時間で電子相関を含んだクラスター計算ができることが知られている密度汎関数法 (DFT)¹⁸⁾を用いた. 実際の計算はクレイコンピュータ上の Gaussian94¹⁹⁾を用いて行った. この計算においては Lee らの相関汎関数を用いた Becke's three-parameter hybrid method (B3LYP)²⁰⁾を交換相関汎関数として用いた. ここで交換相関エネルギー E_{XC}^{B3LYP} は次式で表される.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1-a_0)E_C^{VWN}$$

ここで, E_X^{LSDA} は局所スピン密度近似 (LSDA) の交換エネルギーであり, E_X^{HF} は実際の (Hartree-Fock) 交換エネルギーである. E_C^{LYP} と E_C^{VWN} はそれぞれ Lee ら²¹⁾ と Vosko ら²²⁾ によって提案された相関エネルギーである. ΔE_X^{B88} は交換関数の勾配の相関²³⁾を表している. Becke は係数を $a_0=0.2$, $a_X=0.72$, $a_C=0.81$ と提案している.

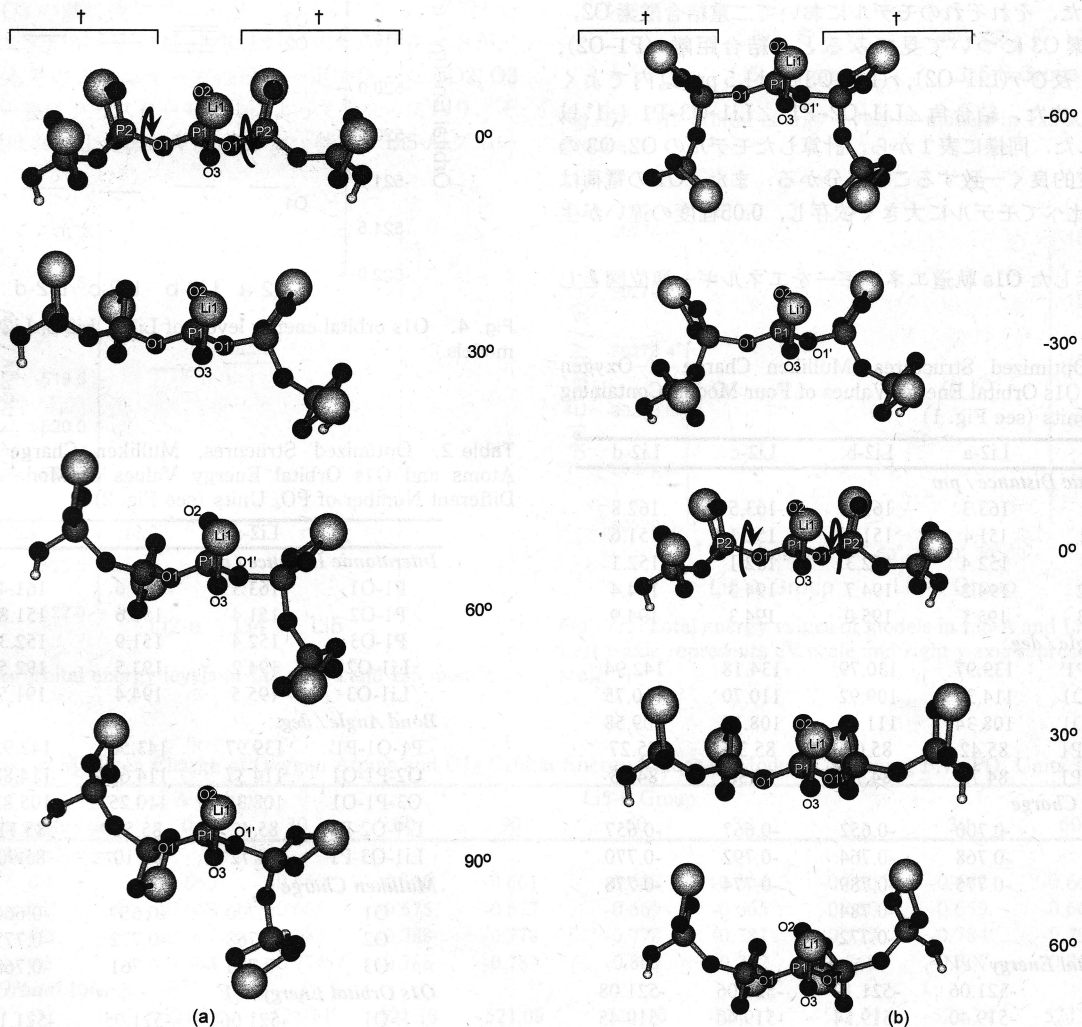


Fig. 3. Calculated cluster models containing five PO₄ units. The P₂O₅Li₂H units (shown by †) were taken from the optimized Li4 model. In (a) Li5-A group, two P₂O₅Li₂H units were rotated towards different direction shown by arrows, while, in (b) Li5-B group, they were rotated towards the same direction.

基底関数としてはダブルゼータ型の DZVP²⁴⁾を用いた。この関数を用いると、酸素は (9s, 5p, 1d)/[3s, 2p, 1d], リンは (12s, 8p, 1d)/[4s, 3p, 1d], 水素は (5s)/[2s], リチウムは (9s, 1p, 1d)/[3s, 1p, 1d] で表される。

各モデルについて、酸素のマリケン電荷及び O1s 軌道エネルギーの計算を行った。密度汎関数法では電子相関を取り込んだ関数を用いているため、計算される軌道エネルギーは、Hartree-Fock 法における Koopmans の定理²⁵⁾のように、光電子スペクトルとして測定される結合エネルギーとの直接的な対応関係を持たない。しかしながら、密度汎関数法で得られる軌道エネルギーに対しては、系の全エネルギーを電子の占有数で微分した値に等しいという Janak の定理²⁶⁾が成り立っており、注目する原子の電子状態を半定量的に表すことができる。そのため、本計算においては、マリケン電荷と O1s 軌道エネルギーを酸素の電子状態を表す尺度として取り上げた。

3. 結果

3.1 PO₄ ユニット 2 個のクラスター

束縛条件を変えたときの局所構造と電子状態の関係を検討するために計算したモデル Li2-a, Li2-b, Li2-c, Li2-d についての結果を表 1 に示した。結合距離はモデルによらずほぼ一定の値を示した。一方、結合角 $\angle P1-O1-P1'$ は Li2-b モデルで最小、Li2-d モデルで最大になっており、これらのモデル間での差は 12° であった。それぞれのモデルにおいて二重結合酸素 O2, 非架橋酸素 O3 について見てみると、結合距離 $r(P1-O2)$, $r(P1-O3)$ 及び $r(Li1-O2)$, $r(Li1-O3)$ は 1.5 pm 以内でよく一致した。また、結合角 $\angle Li1-O2-P1$, $\angle Li1-O3-P1$ も 1° 以内で一致した。同様に表 1 から、計算したモデルの O2, O3 の電荷は比較的良く一致することが分かる。また、O1 の電荷は O2, O3 に比べてモデルに大きく依存し、0.05 程度の違いが生じた。

表 1 に示した O1s 軌道エネルギーをエネルギー準位図とし

て図 4 に示した。この図より、架橋酸素である O1 に帰属される軌道エネルギーはモデルによらずほぼ一致し、O2, O3 と比べて深い位置に見られた。O2, O3, (O2', O3') の軌道エネルギーもモデルによらずほぼ同じレベルになった。

3.2 異なるサイズのクラスター

クラスターサイズを変化させたモデル Li2-a, Li4, Li5 の結果を表 2 に示した。クラスターサイズの増加に従って、結合距離 $r(P1-O1)$, $r(Li1-O2)$, $r(Li1-O3)$ は短くなる傾向が見られ、結合距離 $r(P1-O2)$, $r(P1-O3)$ 及び結合角はサイズによらず一致した。また、それぞれのモデルについて二重結合酸素 O2, 非架橋酸素 O3 に注目した場合、結合距離 $r(Li1-O2)$, $r(Li1-O3)$ 及び $r(P1-O2)$, $r(P1-O3)$ は 1.5 pm 以内でよく一致した。また、結合角 $\angle Li1-O2-P1$ と $\angle Li1-O3-P1$ も 1° 以内で一致した。O1 のマリケン電荷については、0.04 異なっているが、クラスターサイズに依存した系統的な変化は見られなかった。クラスターサイズを変化させたすべてのモデルにおいて O2, O3 の電荷はほぼ同じ値を示した。また、各モデルごとと比較した場合、O2 と O3 の電荷はよく一致した。

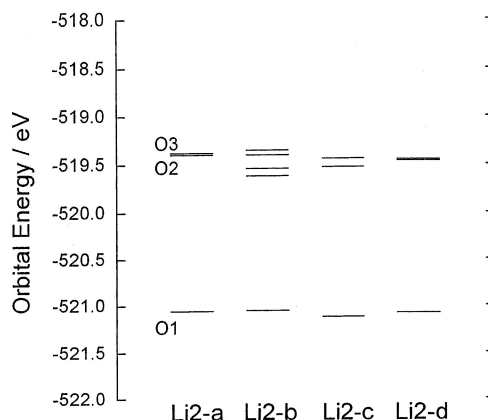


Fig. 4. O1s orbital energy levels of Li2-a, Li2-b, Li2-c and Li2-d models.

Table 1. Optimized Structures, Mulliken Charge of Oxygen Atoms and O1s Orbital Energy Values of Four Models Containing Two PO₄ Units (see Fig. 1)

	Li2-a	Li2-b	Li2-c	Li2-d
Interatomic Distance / pm				
P1-O1	163.3	163.2	163.5	162.8
P1-O2	151.4	151.8	152.1	151.6
P1-O3	152.4	152.3	152.1	152.1
Li1-O2	194.2	194.7	194.3	194.4
Li1-O3	195.5	195.0	194.3	194.9
Bond Angle / deg.				
P1-O1-P1'	139.97	130.79	134.18	142.94
O2-P1-O1	114.37	109.92	110.70	110.75
O3-P1-O1	108.34	111.44	108.13	109.58
Li1-O2-P1	85.42	85.05	85.38	85.27
Li1-O3-P1	84.72	84.79	85.38	84.93
Mulliken Charge				
O1	-0.700	-0.652	-0.667	-0.657
O2	-0.768	-0.764	-0.792	-0.770
O3	-0.775	-0.789	-0.774	-0.778
O2'		-0.784		
O3'		-0.772		
O1s Orbital Energy / eV				
O1	-521.06	-521.12	-521.06	-521.08
O2	-519.40	-519.54	-519.40	-519.45
O3	-519.38	-519.62	-519.35	-519.46
O2'		-519.35		
O3'		-519.40		

Table 2. Optimized Structures, Mulliken Charge of Oxygen Atoms and O1s Orbital Energy Values of Models Containing Different Number of PO₄ Units (see Fig. 2)

	Li2-a	Li4	Li5
Interatomic Distance / pm			
P1-O1	163.3	161.6	161.4
P1-O2	151.4	151.6	151.8
P1-O3	152.4	151.9	152.3
Li1-O2	194.2	193.5	192.5
Li1-O3	195.5	194.4	191.5
Bond Angle / deg.			
P1-O1-P1'	139.97	143.56	142.92
O2-P1-O1	114.37	114.62	114.88
O3-P1-O1	108.34	110.25	105.83
Li1-O2-P1	85.42	85.51	85.71
Li1-O3-P1	84.72	85.10	85.90
Mulliken Charge			
O1	-0.700	-0.659	-0.660
O2	-0.768	-0.772	-0.777
O3	-0.775	-0.761	-0.768
O1s Orbital Energy / eV			
O1	-521.06	-521.05	-521.11
O1'			-520.97
O2	-519.40	-519.33	-519.30
O3	-519.38	-519.23	-518.99

これらのクラスターモデルのO1s軌道エネルギーをエネルギー準位図として図5に示した。計算された軌道エネルギーはO1, (O1'), O2, O3の順に浅くなった。Li5モデルに関して、隣接した原子との結合においてO1とO1'は結合距離及び結合角は等価であるにも関わらず、O1s軌道エネルギーは0.14 eVの差が存在した。しかしながら、この差はXPSの測定精度を考慮すると小さく、O1(O1')の軌道エネルギーはサイズによらずほぼ一定と見なすことができる。また、O2の軌道エネルギーもサイズによらず、ほぼ一定になった。O3の軌道エネルギーはサイズの増加に伴って、より浅いエネルギーにシフトした。このため、O2とO3のエネルギー差はクラスターサイズが大きくなるにつれて大きくなり、Li5モデルで0.31 eVになった。

3.3 鎖内結合の変化

PO₄ユニットを5個有するグループLi5-A, Li5-Bのモデルを対象として、鎖内のねじれによって生じる不規則性が与える影響を検討した結果を表3に示した。鎖内の面角の変化が大きくなり、周囲のPO₄ユニットとの位置関係が変化したどのモデルにおいても、O1とO1'の電荷はほぼ一致した。また、モデルごとに比較した場合、構造的にはほぼ等価になっているO2とO3の電荷は、よく一致していた。

図6にこれらのモデルのO1s軌道エネルギーをエネルギー準位図として示した。これらのモデルの軌道エネルギーはO1, O1', O2, O3の順に浅いエネルギーレベルになった。O1とO1'の軌道エネルギーには最大で0.18 eVの差が存在するが、どのモデルもそのエネルギー差はほぼ一定であった。O2, O3のエネルギー差はクラスターモデルによって異なっており、その差の平均はおおよそ0.4 eVとなった。特に、Li5-Aグループ

の90°回転モデル、Li5-Bグループの-60°回転モデルでエネルギー差は最大になっており、どちらも0.51 eVとなった。また、Li5-Aグループの60°回転モデルにおいてもエネルギー差は大きく、0.41 eVを有した。

図7にこれらのモデルに関して計算された系の全エネルギーを示した。計算される全エネルギーは深いほど系が安定していることを表し、本計算で用いたように同種、同数の原子から構成される場合において、全エネルギーの大小がモデルの相対的な安定性を示している。図より、Li5-Aグループの60°回転したモデルの全エネルギーが最も小さく、安定であり、Li5-Bグループの60°回転モデルが最も不安定であることが分かる。ま

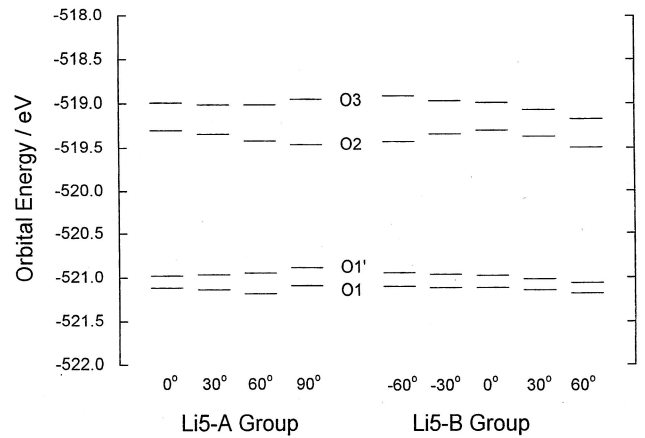


Fig. 6. O1s orbital energy levels of models in Li5-A and Li5-B groups.

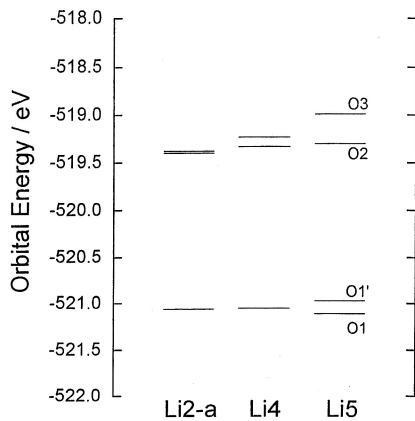


Fig. 5. O1s orbital energy levels of Li2-a, Li4 and Li5 models.

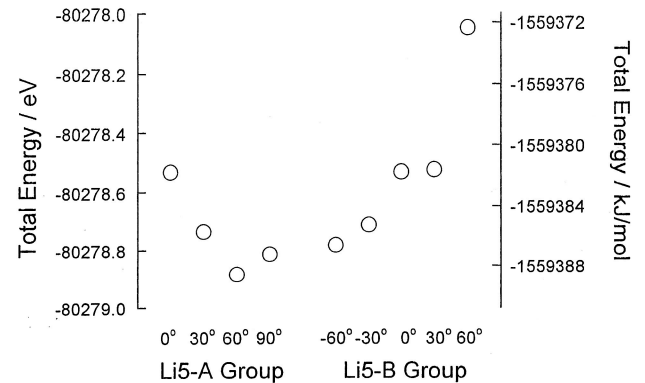


Fig. 7. Total energy values of models in Li5-A and Li5-B groups. Left y-axis represents eV scale and right y-axis represents kJ/mol scale.

Table 3. List of Mulliken Charge of Oxygen Atoms and O1s Orbital Energy Values of Models Containing Five PO₄ Units (see Fig. 3)

	Li5-A Group				Li5-B Group				
	0	30	60	90	-60	-30	0	30	60
Mulliken Charge									
O1	-0.660	-0.659	-0.658	-0.661	-0.667	-0.664	-0.660	-0.662	-0.667
O1'	-0.660	-0.665	-0.675	-0.677	-0.669	-0.665	-0.660	-0.659	-0.663
O2	-0.777	-0.783	-0.788	-0.778	-0.778	-0.781	-0.777	-0.784	-0.795
O3	-0.768	-0.774	-0.786	-0.789	-0.802	-0.782	-0.768	-0.767	-0.768
O1s Orbital Energy / eV									
O1	-521.11	-521.14	-521.18	-521.09	-521.10	-521.11	-521.11	-521.14	-521.18
O1'	-520.97	-520.96	-520.94	-520.88	-520.94	-520.96	-520.97	-521.02	-521.06
O2	-519.30	-519.34	-519.42	-519.46	-519.42	-519.33	-519.30	-519.36	-519.49
O3	-518.99	-519.01	-519.01	-518.95	-518.91	-518.97	-518.99	-519.06	-519.34

た, Li5-A グループの90°回転モデルや Li5-B グループの-60°回転モデルも計算したこれらのモデルの中では安定であるといえる。

4. 考察

4.1 クラスターサイズ

PO₄ の個数を変化させた場合のモデル Li2-a, Li4, Li5 を用いて, 鎖長の影響に関して考察した。これらのモデルの最適化構造に関して, 実測のリチウムメタリン酸塩の構造パラメーターと比較する。ガラスに関してはリンと架橋酸素及び非架橋酸素との間の厳密な結合距離が報告されていないため, 局所構造がより詳細に調べられている高温型 LiPO₃ 結晶と比べてみる。高温型 LiPO₃ 結晶における架橋酸素とリンの結合距離は平均159.8 pm であり, 非架橋酸素とリンの結合距離は平均148.1 pm であった。また, Li⁺ イオンの局所構造に注目すると, リチウムの配位数は4であり, 非架橋酸素との結合距離は平均196.0 pm と測定されている²⁷⁾。表2より本計算により得られたクラスターモデル中の結合距離は, これらのすべての結合距離に関して, 5 pm 以内で一致していることが分かる。これらの一致は, 上記モデルにより局所構造はおおよそ再現できていることを表している。

最も小さい Li2-a モデルにおいて O2, O3 に注目した場合は, 表2及び図5の結果よりこれらの酸素が構造的に等価であり O1s 軌道エネルギーのエネルギー差も0.02 eV と非常に小さいことが分かり, Uchino と Ogata によって行われた PO₄ ユニットの2個含む Na₂O-P₂O₅ 系クラスターの計算結果¹⁴⁾と良く一致した。クラスターサイズを大きくすると, O2, O3 は表2より構造的には等価であるといえるが, 図5より O1s 軌道エネルギーのエネルギー差は影響を受け, 増加することが分かる。最もクラスターサイズの大きな Li5 モデルにおける O1s 軌道エネルギーの差は0.31 eV となっており, Brückner によるピーク分離によって得られた非架橋酸素と二重結合酸素に帰属される結合エネルギーの差と近い値を示している。クラスターサイズの効果は局所構造の違いには表れなかったものの, 電子状態に影響を与えていることになる。クラスターサイズが増加するに従って, 末端水素の影響は小さくなるため, 大きなクラスターサイズを有するモデルはより固体中の状態に近くなっているものと考えられる。また, O2, O3 のエネルギー差がクラスターサイズに依存して大きくなるのは, 現実の固体状態に近くなるにつれて, 隣接する原子からの影響のみではなく, 周囲に存在する他の元素からの影響を受けるためとも考えられる。そこで, 以下ではより固体状態に近い5個の PO₄ ユニットの含まれたモデルについて, ユニット間の結合状態を変化させることによって酸素の電子状態がどのように影響を受けるのかについて考察していく。

4.2 鎖内結合の変化

図7に示されているモデルごとの全エネルギーの差は, ガラス中に存在する鎖内に生じる鎖状構造の不規則性の一例と考えることができる。このエネルギー差がどの程度の大きさなのかは, 規則的に配列した結晶と不規則構造を取っているガラスを比較することによって明らかになる。結晶とガラスの結合状態の違いによる安定性は実測の生成エンタルピーを用いることによって評価できる。ここではリチウムメタリン酸塩の結晶とガラスに関して, Li₂O と P₂O₅ からの生成する際の生成熱を用いて比較する。これまで, 結晶及びガラスを塩酸を用いて溶解した時の溶解熱からこれらの生成熱が求められている²⁸⁾。この結果, 結晶は-211.3±3.8 kJ/mol であり, ガラスは-195.4

±3.8 kJ/mol であることから, これらの差は15.9 kJ/mol である。不規則性を有するガラスに比べて, 結晶は配列することによってその鎖内及び鎖間の結合状態が変化し安定になる。結晶とガラスの生成熱の差はこの結合状態の安定性がどの程度異なっているかを表している。

図7より LiPO₄ ユニット1 mol 当たりのエネルギー差は最も安定なモデル (Li5-A グループの60°回転モデル) と不安定なモデル (Li5-B グループの60°回転モデル) の間で約16 kJ/mol になることが分かる。このエネルギー差は鎖内の結合状態の変化しか考えていないため, 生成熱の差によって表されたものとは厳密には異なっている。しかしながら, 1000°C以上の高温でのガラスの熔融生成過程を考えると, 1000°Cにおける熱エネルギーは $RT \approx 8.3$ kJ/mol である。このエネルギーは鎖内の面角を変化させる程度の運動エネルギーであることから, 鎖内のねじれによる結合状態の変化は実際のガラス作製過程において起こりうると考えられる。すなわち, 鎖内のねじれはガラス中に存在しうる不規則性の一つであるといえる。

PO₄ ユニットの5個含んだモデルにおいて, O2 と O3 の O1s 軌道エネルギーの差は常に一定ではなく, 面角の変化に伴って変化することが図6から分かる。そのエネルギー差は, Li5-A グループの90°回転及び60°回転モデルや Li5-B グループの-60°回転モデルで大きくなっている。図7による全エネルギーの比較から, これらのモデルはエネルギー的に安定であることが分かる。

PO₄ ユニット間の結合位置が与える影響に関して, PO₄ ユニットの2個含むモデルの中で Li2-b 及び Li2-c モデルの結合角 $\angle P1-O1-P1'$ は Li2-a 及び Li2-d モデルと比較すると10°程度小さいことが表1より分かり, この大きさは高温型 LiPO₃ 結晶の $\angle P1-O1-P1'$ に相当する角の大きさ (平均で133.9°²⁷⁾) にはほぼ一致している。Li2-b 及び Li2-c モデルにおいて, 隣接している2個の PO₄ ユニット内にあるリチウムイオン同士や末端酸素同士の距離は, 高温型 LiPO₃ 結晶と同様に離れており, これらの反発は小さくなっていることを考慮すると, 同種原子の反発が系の安定性に大きく影響していると考えられる。上述した PO₄ ユニットの5個含むモデルにおいても隣接する PO₄ ユニット間のリチウムイオン同士や末端酸素同士が離れており, 面角を変化させることによってクラスターモデル中に生じた鎖内のねじれが O2 及び O3 の電子状態に大きな影響を与えるといえる。このように隣接する PO₄ ユニット間の位置関係によってリチウムイオン同士または末端酸素同士の反発の大きさが変化することから, 鎖内に作られる不規則性には末端酸素, 修飾イオンが重要な役割を持つとともに, 末端酸素自身の電子状態に影響を与えることが分かる。

PO₄ ユニットの5個有するモデルにおいて, エネルギー的に安定になった Li5-A グループの60°回転モデルの場合, O2, O3 の軌道エネルギー差は0.41 eV となった。また, さまざまな結合状態を表している他のモデルにおいても軌道エネルギーの差は存在しており, O2 と O3 の軌道エネルギーの差は平均で約0.4 eV となった。表2の Li5 モデルの結果から, O2 と O3 は Li⁺ イオンに対して等価な位置に結合していることが分かる。このように, 構造的には等価な場合であっても, 周囲に存在する原子によって O1s 結合エネルギーの目安となる O1s 軌道エネルギーの違いが生じることが分かる。これらのモデルについて計算された O2 と O3 のエネルギー的な違いは電子状態の違いが存在することを表している。

4.3 酸素の電荷と化学結合状態

これまで, 内殻軌道の結合エネルギーのケミカルシフトを検

討するうえで、結合エネルギーが表している電子状態として電荷の概念との対応関係が検討されてきた^{8)~11)}。本計算によって求められたマリケン電荷とO1s軌道エネルギーとの関係を図8に示す。負電荷の増加に伴って軌道エネルギーがより浅いエネルギーレベルにケミカルシフトした。この関係はこれまで報告されている負電荷の増加に伴って結合エネルギーが低エネルギーになるという関係^{8)~11)}とよく一致している。このことは電荷がO1s軌道エネルギーを反映した値になっており、XPSで測定されるO1s光電子スペクトルを考えるうえでも重要な情報を与えてくれることを示唆している。

計算されたO2及びO3の電荷は、各モデルごとではほぼ等しいことが表1、表2、表3から分かる。この結果からLi⁺イオンがこれらの酸素の両方とほぼ等価な結合状態で結合していることが予測できる。すなわち、それぞれの酸素がリンとの間ではほぼ1.5重結合に近い結合を取っていると考えられる。これらの結果は、種々のリン酸塩に関して価電子帯の電子密度分布をtight-binding法によって計算した結果²⁹⁾によって裏付けられる。この計算では、非架橋酸素の2p π 軌道とリンの3d軌道が価電子帯の上部を占めていることが表されており、リンと酸素の間で π 結合を形成していることを表しているといえる。このように考えると、XPSで区別される二つのピークは明確に異なる結合状態を持った二重結合酸素と非架橋酸素ではなく、構造的には等価なものであると考えられる。

以上のように、分子軌道計算よりリチウムメタリン酸塩ガラス中には、非架橋酸素と二重結合酸素として、構造的にもO1s結合エネルギーについても区別をつけることができない酸素が存在することが示された。しかしながら、それぞれの末端酸素のO1s軌道エネルギーは0.4 eV程度異なって計算された。このエネルギー差は検出可能であると考えられるが、構造的に等価であること及びクラスターサイズが大きくなるにつれてエネルギー差が増加したことを考慮すると、ガラス特有の不規則性に起因する、隣接するPO₄ユニットに存在する原子との位置関係、すなわち周囲の結合状態の違いによって生じるものと解釈できる。

本計算で用いたモデルはメタリン酸塩特有の無限遠の鎖状構造の一部を取り出したものとして位置づけており、これらのモデルの鎖状構造の変化を検討することで、ガラス中の網目構造の不規則性が酸素の電子状態に与える影響を推察できた。しかしながら、実際のガラス中での構造と計算で用いたモデルの対

応という観点において、厳密にガラス中の不規則構造を議論していく際には、以下の2点に関する検討を行うことが重要であると考えている。

第1点目は、Li⁺イオンの配位状態である。計算結果ではLi⁺イオンは二つの酸素に配位したが、結晶中の配位状態²⁷⁾を考慮すると、ガラス中での配位数も2より大きくなっているものと予想され、実際、中性子線回折の結果から4.0 \pm 0.4であることが報告されている³⁰⁾。他の鎖から受ける影響などを考慮した計算を行うことによって、固体中の配位数により近づけることができるものと思われる。

第2点目としては、鎖状構造のモデルにおける束縛条件が考えられる。今回用いたモデルは無限遠の鎖の一部であるが、構造最適化において多くの束縛条件を用いており、実際のガラス中には計算で用いたモデル以外の鎖状構造も多く存在している。

上記の2点を満たすモデルを構築することによって、鎖状構造の影響だけでなく、より複雑な実際のガラス系に近い不規則構造を再現できるものと考えている。

5. 結 論

リン酸塩ガラスのXPSで得られるO1s光電子スペクトルの低エネルギー側のピークを非架橋酸素と二重結合酸素に分離して帰属することの妥当性を検討するため、リチウムメタリン酸塩鎖状クラスターに関して、鎖長や鎖内結合のねじれが酸素の電子状態に与える影響について密度汎関数法を用いた分子軌道計算を行った。

(1) 1個のPO₄ユニット当たり1個のLi⁺イオンを有するPO₄ユニットが2, 4, 5個鎖状に結合したモデルにおいて、計算を行う際の初期構造における非架橋酸素と二重結合酸素はLi⁺イオンの周囲で鎖長や鎖内結合のねじれと関係なく、いずれの場合においても結合距離、結合角は等価であると判断された。

(2) 鎖状クラスター中の鎖内結合のねじれを変化させることによって、隣接原子間の化学結合状態の変化がない場合でも末端酸素のO1s軌道エネルギーは0.4 eV程度のエネルギー差が生じることが明らかになった。このようなエネルギーの差は不規則性に起因する周囲に存在する原子との相互作用の変化によって生じるものであると考えられた。したがって、XPSで測定されるO1s光電子スペクトルの低結合エネルギー側のピークは非架橋酸素、二重結合酸素といった異なる状態の酸素に分けて帰属するよりは、分布を持った共鳴状態として一つのピークになるものと解釈する方が妥当である。

文 献

- 1) R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 49-60 (1980).
- 2) S. Matsumoto, T. Nanba and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 415-21 (1998) [in Japanese].
- 3) Y. Kaneko, H. Nakamura, M. Yamane and Y. Sugihara, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **90**, 557-62 (1982) [in Japanese].
- 4) R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 127-36 (1979).
- 5) Y. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **88**, 497-99 (1980).
- 6) H. Segawa, T. Yano, S. Shibata and M. Yamane, Proc. 18th International Congress on Glass, D8, Am. Ceram. Soc., San Francisco (1998) pp. 22-26.
- 7) J. J. Hudgens and S. W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1691-96 (1993).
- 8) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F.

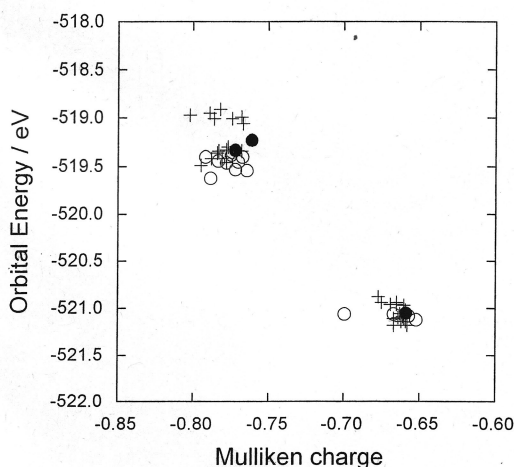


Fig. 8. Plot of O1s orbital energy values versus Mulliken charges on the oxygen atoms. ○ Li2-a, Li2-b, Li2-c and Li2-d models, ● Li4 model and + Li5-A and Li5-B groups.

- Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules," North-Holland, Amsterdam (1969).
- 9) R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn and B. J. Lindberg, *Arkiv. Kemi.*, **28**, 257-78 (1967).
- 10) C. Sleigh, A. P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens and R. J. Meier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **77**, 41-57 (1996).
- 11) B. Folkesson and R. Larsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **50**, 267-76 (1990).
- 12) D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 486-90 (1995).
- 13) T. Uchino and Y. Ogata, *J. Non-Cryst. Solids*, **191**, 56-70 (1995).
- 14) T. Uchino and Y. Ogata, *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 175-88 (1995).
- 15) M. Tatsumisago, Y. Kowada and T. Minami, *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 63-66 (1988).
- 16) E. Thilo and H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **281**, 262-83 (1955).
- 17) J. C. Grenier and A. Durif, *Z. Kristallogr.*, **137**, 10-16 (1973).
- 18) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, 864-71 (1964).
- 19) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J. A. Pople, "Gaussian 94 Revision D," Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1995).
- 20) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-52 (1993).
- 21) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-89 (1988).
- 22) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200-11 (1980).
- 23) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-100 (1988).
- 24) Unichem Chemistry Codes APG-5505 3.0, Cray Research, Inc.
- 25) T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
- 26) J. F. Janak, *Phys. Rev. B*, **18**, 7165-68 (1978).
- 27) J. C. Guitel and I. Tordjman, *Acta. Cryst.*, **B32**, 2960-66 (1976).
- 28) T. R. Meadowcroft and F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1564-71 (1963).
- 29) A. Le Beuze, R. Lissillour, A. Quemerais, D. Agliz, R. Marchand and H. Chermette, *Phys. Rev. B*, **39**, 11055-65 (1989).
- 30) J. Swenson, A. Matic, A. Brodin, L. Börjesson and W. S. Howells, *Phys. Rev. B*, **58**, 11331-37 (1998).