

分子軌道法による Si-O-Si 架橋の電子状態

— 珪酸塩の特異な挙動と分子動力学法への応用 —

○則竹 史哉¹、河村 雄行¹¹岡山大学環境生命科学研究所(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

【イントロダクション】

Si-O 結合は sp^3 混成軌道とイオン結合から構成されると考えられ、珪酸塩物質中に SiO_4 四面体のユニットを形成し、さらに Si-O-Si 架橋を通して三次元ネットワークを構成する。珪酸塩結晶、液体、ガラス中に存在している Si-O-Si 架橋はその構造、物性を議論するうえで重要となってくる。Si-O 結合距離、Si-O-Si 架橋の角度は組成、温度、圧力によって多くのヴァリエーションを持ち、珪酸塩結晶中では一般的に Si-O 結合距離と Si-O-Si 架橋の角度は負の相関を持っていることが知られている。また過去に行われた第一原理計算で $H_6Si_2O_7$ 分子について Si-O 結合距離と Si-O-Si 架橋の角度に関するエネルギー曲面が計算されている [1]。しかしながら過去の研究では Si-O-Si 架橋の強さに影響を与える SiO_4 四面体同士のねじれ角の効果が考えられておらず、またモデル化学、基底関数、計算点など当時の計算機の制約を受けており精密な研究とは言えない。本研究では過去の研究に比べて精密な分子軌道計算を行う事で Si-O-Si 結合とそれが物性に与える効果を議論する。

【手法】

$H_6Si_2O_7$ 分子について Gaussian09W を用いて分子軌道計算を行い、ねじれ角 0° (C_{2v} 点群) およびねじれ角 30° の構造それぞれの Si-O-Si 架橋角および Si-O 結合距離についてポテンシャル曲面を求めた (Fig. 1)。モデル化学は 2 次の Moller-Plesset 法 (MP2)[2]、および QCISD 法[3] を用い、基底関数のセットは 6-31++G(d,p)を用いた[4]

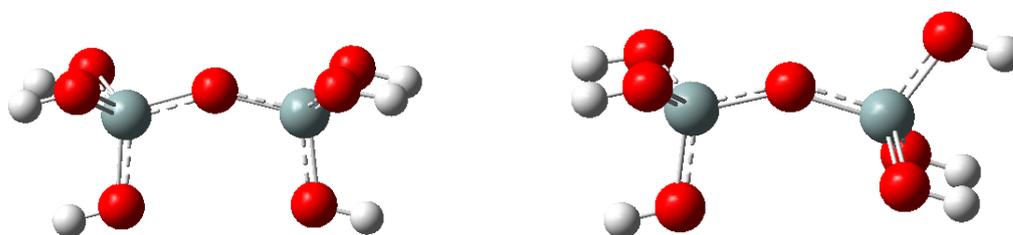


Figure 1. 分子軌道計算を行った分子構造。左がねじれ角 0° 、右がねじれ角 30° の構造。

【結果と議論】

モデル化学に MP2 を用いた計算において、Si-O-Si 架橋の Si-O 結合距離 1.56-1.72 Å、Si-O-Si

角 $130\text{-}180^\circ$ の範囲のエネルギー曲面を求めることができた(Fig. 2)。その結果、ねじれ角 30° の場合、結合距離 $1.64\text{-}1.72\text{\AA}$ では Si-O-Si 角が $140\text{-}150^\circ$ に、ねじれ角 0° の場合、結合距離 $1.66\text{-}1.72\text{\AA}$ では Si-O-Si 角が $140\text{-}150^\circ$ に全エネルギーの極小値を持つことが分かった。Natural Bonding Orbital[5]解析の結果、酸素の孤立電子対の効果によるものだと考えられる。また 1.64\AA よりも短い結合距離では全エネルギーの極小値は Si-O-Si 角が 180° の時となった。Si-O-Si 架橋を含む系では酸素の孤立電子対の効果と、 SiO_4 四面体同士の立体的な反発を考慮する必要がある、古典的な分子動力学法においては Si-O-Si 角に対する三体ポテンシャルが必要となると考えられ、これらを反映したポテンシャルを用いればより精密な分子動力学計算が行えるだろう。

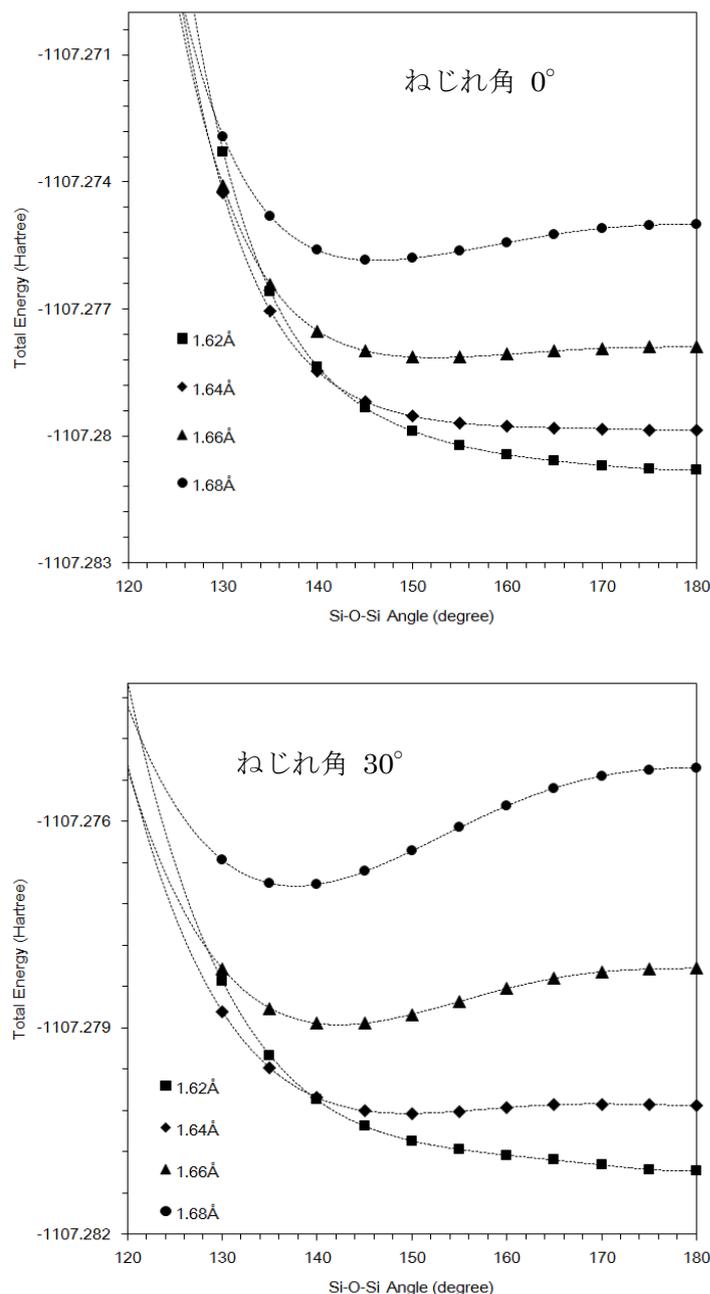


Figure2. 求めたエネルギー曲面のプロット

【参考文献】

- [1] Newton & Gibbs, (1980), PCM. [2] Moller & Plesset, (1934), Phys. Rev. [3] Pople et al.

(1987), JCP. [4] Peterson & Al-Laham (1991), JCP. [5] Reed et al. (1988) Chem. Rev.