

The Nature of Si-O-Si Bonding via Molecular Orbital Calculations

○則竹 史哉^{1,2}、河村 雄行³¹東京工業大学 物質理工学院 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)²理化学研究所 (〒351-0198 和光市広沢 2-1)³岡山大学 (〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

【緒言】

Si-O 結合、そして Si-O-Si 架橋の性質を理解することは鉱物学や物質科学、材料工学において非常に重要である。Si-O-Si 角は組成、温度、圧力により影響を受けることは良く知られており、また Si-O-Si 角が Si-O 結合の強さに影響を与えることはすでに実験的に知られている[1]。すでに 1980 年代に数多くの分子軌道法による Si-O-Si 角と Si-O 結合の関係性の研究が行われており、計算機シミュレーションでも Si-O-Si 角が小さくなれば Si-O 結合が弱体化することが再現されている[2, 3]。しかしながら、Si-O 結合そして Si-O-Si 架橋についての分子軌道法による研究には問題があり、例えば[2]ではモデル化学は Hartree-Fock 法を用いており、基底関数は STO-3G を用いており、Pyrosilicic-Acid 分子は Si-O-Si 角が折れ曲がった構造となるが、[4]で基底関数を増やすと、Si-O-Si 角が直線となってしまうことが報告されている。本研究では post-Hartree-Fock 法を用いて、新たに Si-O-Si 架橋の性質を明らかにした。

【方法】

まず、どのモデル化学が Si-O-Si 架橋を含む分子に適しているかを明らかにするために、既に電子線回折で構造が知られている Disiloxane 分子[5]の構造最適化計算を密度汎関数法を含む様々な手法で行った。その際に用いた基底関数は 6-311G(d,p)である[6]。その結果[4]の通り Hartree-Fock 法では Disiloxane の折れ曲がった Si-O-Si 架橋が再現できなかった。また Hybrid-DFT[7,8]でも同様であった。しかしながら波動関数理論から導いた Post-Hartree-Fock 法である MP2[9]、CCSD(T)[10]、密度汎関数法の GGA レベルの BLYP[11, 12]と PBE[13]では折れ曲がった Si-O-Si 架橋を再現することに成功した。本研究では MP2 を用いて、Pyrosilicic-Acid 分子に対して、C_{2v} 型、60° Torsion 型の双方についてエネルギー曲面を求め、また NBO 解析[14]を適応し Si-O-Si 架橋の性質を明らかにしようと試みた。これらの計算には分子軌道計算パッケージ GAUSSIAN 09 を用いた。

【結果】

Pyrosilicic-Acid 分子は C_{2v} 型、60° Torsion 型のいずれにおいても Si-O-Si 架橋が折れた構造をエネルギー的に好む事が分かった。またエネルギー曲面の形状から、Si-O-Si 角が大きくなるほど Si-O 結合が強くなることが示唆された。[2]では Si-O-Si 角の折れ曲がりについて Si の 3d 軌道の占有率が 0.3 ほどあり d-p π 結合の寄与が多きいとされていたが、本研究では占有率がそれよりも一桁小さくその効果はほとんどないだろうという事が分かった。架橋酸素の価電子のエネルギーは Si-O 結合に関わるものは Si-O-Si 角が大きくなるほど低下し、非共有電子は小さくなるほど低下する。それらの合計では Si-O-Si 角が小さくなるほどエネルギーが低下するが、その変化量は SiO₄四面体間のクーロン反発と同程度であり、折れ曲がった構造はこの二つのバランスで説明できる。また Si-O 結合に関わる電子は Si-O-Si 角が開くほど s 軌道成分が増加しエネルギーを低下させ Si-O 結合を強くする。

参考文献

[1] Gibbs et al., (1977), Z. Krist. [2] Newton and Gibbs, (1980), PCM [3] Navrotsky et al., (1985), PCM [4] Tsuneyuki, (1996), Mol. Eng. [5] Almenningen et al., (1963), Acta Chem. Scand. [6] Raghavachari et al., (1980), J. Chem. Phys. [7] Becke (1993) J. Chem. Phys. [8] Adamo and Barone, (1999), J. Chem. Phys. [9] Head-Gordon et al., (1988), Chem. Phys. Lett. [10] Kock et al., (1990), J. Chem. Phys., [11] Becke, (1988), PRA [12] Lee et al., (1988), PRB [13] Perdew et al., (1996), Phys. Rev. Lett. [14] Reed et al. (1988) Chem. Rev.