

## シリーズ 「化学からみた物性物理」

# 量子化学計算を用いたガラス構造解析

京都大学化学研究所

徳田陽明<sup>1</sup>、高橋雅英<sup>1,2</sup>、横尾俊信<sup>1</sup>

tokuda@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

(2006年3月1日受理)

## 1 背景

### 1.1 ガラスの定義

ガラスと聞いて皆さんは何を思い浮かべるだろうか？古くは黒曜石として知られ、また刃物として用いられてきた。ボヘミアンガラスに代表されるような美術品から、液晶パネルガラスのようにIT技術を支えるものもある。これらの多くは透明で堅く脆い。

ガラス状態の定義をする前に、まず熱力学的に定義される物質の3態について触れておきたい。物質には気体、液体、固体の3つの状態がある。気体と液体は一定の形を保つことはできないが、固体は長時間にわたり一定の形を保つことができる。熱力学的に最も安定な固体は、原子や分子が規則正しく並んだ結晶を意味する。

よって、ガラスは結晶との対比で定義されることが多い。本稿では、以下の2つの条件を満たすものをガラスと呼ぶことにする[1]。

- (1) 構造がX線的に不規則であること
- (2) ガラス転移現象を示すこと

一番目の定義は、結晶とは異なり構造が不規則であること、すなわち非晶質であることを示している。結晶中には長周期構造が存在するため、回折パターンは鋭いピークとなるが、ガラス中には長距離秩序はなく、ブロードなパターンとなる。ガラス構造は不規則であるがゆえに、多

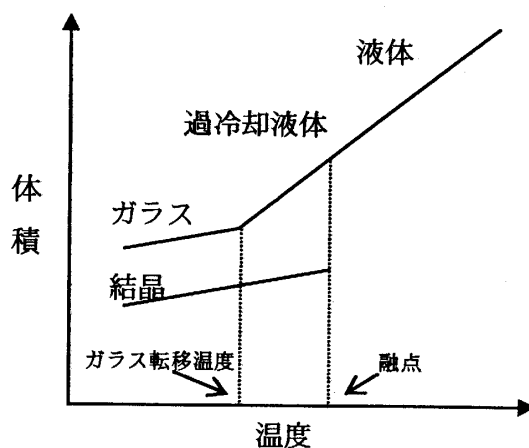


図1 ガラス形成液体の体積変化の温度依存性を表す模式図

<sup>1</sup>〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

京都大学化学研究所 無機フォトンクス材料領域

<sup>2</sup>科学技術振興機構さきがけ

結晶体のように粒界を作ることなく、三次元的な網目構造を形成することが可能である。その結果、光の波長オーダーで均質なバルク体となる。

二番目の定義は、一見すると議論が堂々巡りになっているようにみえるので、詳しく説明しておこう。図に示すように、結晶を加熱すると体積が膨張し、ある温度で不連続な変化を示し、液体へ相転移する。一方、ガラスを加熱すると膨張し、ある温度で屈曲が現れる。これがガラス転移現象である。ガラス転移の後に物質は過冷却液体となり、膨張係数が大きくなる。そのため、屈曲が現れる。1で定義した非晶質材料のうち、特にこのような振る舞いを示すものを本稿ではガラスと呼ぶことにする。なお、体積変化が連続的であり、工業的に容易にバルク体を得られるというので、実用上の利点となっている。

## 1.2 ガラス構造

ガラス中には長距離秩序は存在せず、短距離・中距離の秩序が存在する[2]。結晶中に長距離秩序が存在することと対照的である。ここで短距離秩序とは化学結合やファンデルワールス結合で決まる程度の秩序である。また、長距離秩序とは並進対称性のようなバルク全体にわたる秩序である。 $\text{SiO}_2$  を成分とする石英とシリカガラスを例にして考えてみよう。 $\text{SiO}_4$  四面体からなる構造単位は石英、ガラスともに共通である。そのつながり方が規則的であれば石英となり、不規則であればガラスとなる。すなわちガラス中には結晶と同様に短距離構造が存在するが、長距離秩序は無い。また、中距離秩序とは近年用いられる用語であり、数Åから数十Å程度にわたる秩序とされ、ガラスに特有な構造である[2]。

もちろん例外はあるが、短距離構造は結晶と似た構造をとることが多く、中距離構造にガラス特有の構造が現れることが多い。ガラスの構造解析の手法として、X線・中性子線動径分布解析、赤外・Raman スペクトル、NMR、可視紫外スペクトル、光電子分光、量子化学計算、分子動力学法などが知られている[1,2]。例えば赤外スペクトルや可視紫外スペクトルは、原子の結合に支配されている場合が多い。一方、動径分布解析では1次元の情報ではあるが、第二配位圏の情報を得ることができる。また、Raman スペクトルでは赤外スペクトルとは異なり、比較的大きな集団の分子振動を観察することができる。NMR は核と電磁場の共鳴現象を見る手法だが、化学シフトを通して第二配位圏の情報を得ることができる。また、特定の核種の情報のみを得られるので、Raman 散乱と比較して単純なスペクトルとなることが多い。また、多次元スペクトルが容易に得られるなどの利点もある。

X線動径分布解析は原子間の距離の情報を直接与えるが、その他の分光学的手法(NMR、Raman、IR、XPS)ではスペクトルを得ることはできても、その帰属が困難となるケースが見られる。特に中距離構造はガラス特有の構造であるため、対応する構造が結晶中に無い場合には、帰属が不可能な場合もある。量子化学計算を用いると、ガラスに固有の構造(短距離～中距離)に関する知見を得ることができる。

### 1.3 量子化学計算を用いたガラス構造解析

量子化学計算とはシュレディンガーの波動関数をなんらかの方法で解くものであり、化学の様々な分野で用いられる。始めに量子化学計算をガラスの構造解析に用いたのは、Gibbs である[3]。ここで改めてシュレディンガー方程式の解き方を解説するつもりは無く、応用上のポイントのみを記すに留める。シュレディンガー方程式で取り扱うことのできる状態は、基本的に真空かつ0ケルビンの分子である。もちろん溶媒和の効果などを含めることも可能となるが、現時点で1000分子からなる構造周期性の無い系の電子状態計算を行うことは不可能である。

従来、ガラスの各種スペクトルの帰属は、結晶との対比によって行われてきた。結晶と同じ構造がガラス中にも存在する場合には、この手法は有用である。しかし、既に述べたようにガラス中には中距離秩序が存在するが、結晶中には存在しないため、ガラス独自の構造について帰属することが困難である。分子動力学法(MD法)やモンテカルロシミュレーション(MC法)を用いることにより、ガラス構造を模擬し、その理解を深めてきた。一方、分子軌道法はあくまでも真空中の分子の最安定構造を模擬するにすぎないが、ガラスの静的な構造に関する多くの知見を得ることができる。その理由として筆者らは以下のように考えている。

ガラスは、準安定状態にある過冷却液体である。融液を冷却すると、通常は結晶になるが、十分に冷却速度を速くすると結晶化するよりも先に液体の構造が凍結される。液体状態では粘度が低いが、ガラス転移温度付近では粘度が上昇する。粘度の上昇は、ガラス融液中になんらかの構造単位が形成したことを意味する。十分に高い温度では、このような構造単位が形成しては熱的に崩壊するという過程をたどる。温度が低くなると熱エネルギーが減少し、構造単位の崩壊が妨げられる。さらに温度が下がると、この構造単位が「ある種の引っかかり」となってガラス化すると仮定できる。ここまでは単に構造単位と呼んできたが、高温での局所安定構造と呼ぶこととする。最終的に形成したガラス中には、この局所安定構造が存在することとなる。この仮定に従うと、ガラス化に最も重要な役割を果たすものは、局所安定構造であり、最終的に得られたガラス中にも存在する。このような観点から、種々のガラスの静的な構造を模擬しようという試みがなされた。

量子化学計算によって得られた構造が、各種の構造パラメータや分光データを再現することができれば、この仮定の正当性が結論づけられるであろう。特にガラスには長距離秩序が存在しないためバルク全体に伝播せず、振動モードは狭い領域に局在化していると考えられる[4]。また、NMR化学シフトはおおよそ第二配位圏以内の構造を反映していると考えられる。そこで、ガラスの局所構造を小さな「分子」で近似し、ガラスの性質を調べるというクラスター近似法が有効である[5]。選んだクラスターに対して分子軌道計算を行い各種の構造解析によって得られた構造パラメータをうまく記述することができれば、Ramanスペクトル、NMRスペクトルの帰属を行うことが可能となり、構造に関する新しい知見が得られるであろう。この分子クラスターによる近似法は様々なガラス系に対して適用されてきた。この近似法の問題点として、スーパーコンピュータを用いた場合でも大きなモデルを用いることが困難であるということがあげられる。

以下に量子化学計算を用いて各種のガラスの構造解析を行った例を示す[6]。

## 2 SiS<sub>2</sub> ガラスの構造解析

### 2.1 背景

#### 2.1.1 固体電解質としての Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 系ガラス

Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 系ガラスは固体電解質としての応用が期待されている。その母ガラスである SiS<sub>2</sub> ガラスは稜共有構造の存在する特異なガラスとして知られており、局所構造を明らかにすることに意義があると考え研究を行った。

#### 2.1.2 Raman 散乱、NMR 法による構造解析

Tenhover らによると、結晶との比較から SiS<sub>2</sub> ガラスでみられる最も強い 427cm<sup>-1</sup> のピークが稜共有構造に帰属できるとしている[7]。このことから、SiS<sub>2</sub> ガラスは、稜共有構造からなると示唆されている。稜共有とはカチオンを中心とした配位多面体が辺を共有してつながることをさす。このことは、コンベンショナルな酸化物ガラスが、配位多面体の頂点を共有してつながった頂点共有構造からなることとは対照的である[8]。稜共有のようなリジッドな構造からガラスが形成されるということは、ガラスの基礎科学的観点からも興味もたれる。

SiS<sub>2</sub> ガラスの NMR スペクトルが Tenhover らにより測定された[9]。以降では、稜共有を2つもつ Si を E(2)Si、稜共有を1つ、頂点共有を2つもつ Si を E(0)Si、稜共有をもたず、頂点共有のみからなる Si を E(1)Si と呼ぶことにする。Tenhover らは結晶との比較から、E(2)、E(1)、E(0)が-16.8、-7.6、+7.5ppm に帰属した。このような稜共有が存在すると遮蔽が大きくなることの分子論的理由は明らかになっていない。

## 2.2 モデルと計算方法

### 2.2.1 モデル

Raman スペクトル法、NMR スペクトル法により、SiS<sub>2</sub> ガラス中には稜共有構造と頂点共有構造の両者が存在すると示唆されている。SiS<sub>2</sub> 結晶中には、稜共有構造のみが存在する。このような稜共有のみで構造モデルを構成すると、かなり開いた構造をとる必要があり、不合理である。そこで、本研究におけるモデルクラスターとして稜共有からなるクラスター、ならびに頂点共有からなるクラスターを選ぶことにした。

図 2、3、4 に本研究で用いたモデルクラスターを示す。model E1 は稜共有を1つ (Si<sub>2</sub>S<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)、model E2 は2つ (Si<sub>3</sub>S<sub>8</sub>H<sub>4</sub>)、model E3 は3つもつ (Si<sub>4</sub>S<sub>10</sub>H<sub>4</sub>)。次に頂点共有からなるクラスターとして model R を用いた。この model R は頂点共有からなる3員環であると考えられる (Si<sub>3</sub>S<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)。また、稜共有と頂点共有の両者を併せ持つクラスターとして model E2C を用いた。これらのクラスターにおいて、末端の H 原子は電荷補償の目的で用いた。

徳田 陽明、高橋 雅英、横尾 俊信

## 2.2.2 計算方法

これらのクラスターに対し、非経験的分子軌道計算を行った。HF/6-31G\*基底関数レベルで構造最適化を行った。次に、HF/6-31G\*レベルで基準振動解析、Raman 活性能、NMR 遮蔽定数の計算を行った。HFレベルの計算では電子相関を考慮していないので、振動数の値が実測値と比較して、10%程度大きくなるということが知られている [10]。そこで、得られた振動数の値

を一様に0.9倍してスケールリングし、実験値と比較することにした。NMR 遮蔽定数の計算には GIAO 法を用いた。また、基底関数依存性を調べるため、HF/3-21G\*、HF/6-31G\*、HF/6-311G\*の計算レベルを用いた。

分子軌道計算プログラムとして、Gaussian 94 を使用し [11]、京大化研の Cray T94/4128 を用いて計算を行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 エネルギーの比較

今回、比較に用いたのは、model E1 並びに model R である。model E1、R はそれぞれ 2 員環、3 員環である。2 員環は  $\text{SiX}(\text{XH})_2$  が 2 つからなり、3 員環は  $\text{SiX}(\text{XH})_2$  が 3 つからなっていると考えることが可能である ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ )。そこで、全エネルギーの計算を行ったのち、model E1 であれば 1/2 倍し、model R であれば 1/3 することによって、単位  $\text{SiX}(\text{XH})_2$  あたりのエネルギーの比較を行うことができる。

$\text{SiS}_2$  の局所構造を模擬したクラスターにおける、単位  $\text{SiX}(\text{XH})_2$  あたりのエネルギー

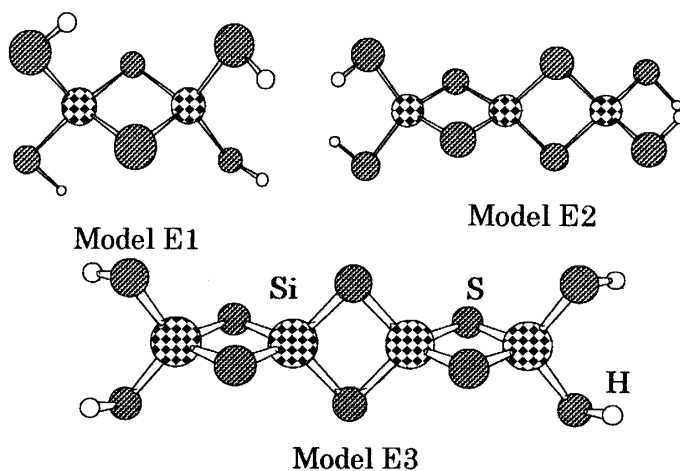
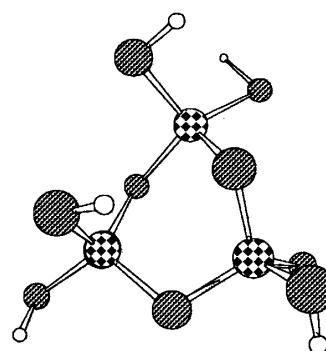
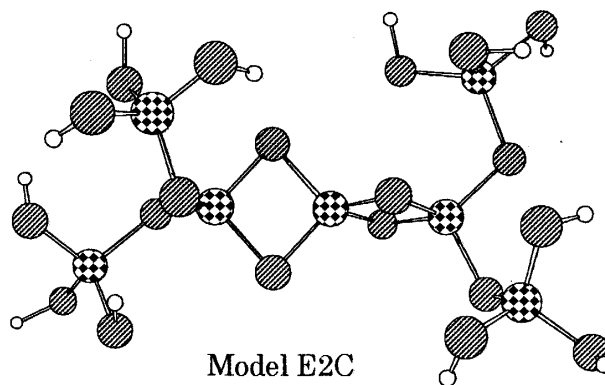


図2 稜共有構造を有するモデルクラスター



Model R

図3 頂点共有構造を有するモデルクラスター



Model E2C

図4 稜共有と頂点共有の両者を有するクラスター

一の大きさは稜共有の場合-1475.777kJ/mol、頂点共有の場合-1475.782kJ/mol であることがわかった。頂点共有した3員環の方が 2.948kJ/mol 安定であることがわかった。一方、ケイ酸塩ガラスを模擬したクラスターの場合、頂点共有した3員環の方が 71.41755 kJ 安定となった。このことから、硫化物系において、稜共有は頂点共有と比較して不安定であるが、酸化物におけるほど不安定ではないということがわかった。硫黄の p 性が強いため、Si-S-Si の結合角が 120 度付近で最も安定である。一方、酸素は s 性が強いため、140 度付近で最も安定な構造となる。このことから、稜共有のような 90 度に近い構造をとる場合、酸素を含むクラスターでは大きなひずみが生じると考えることができる。

硫化物において、稜共有は頂点共有とほぼ同じ安定性を示す。融体において、頂点共有と稜共有の両者の構造をとっていると考えることができる。結晶化する際は頂点共有がすべて稜共有に変化する必要がある。しかし、頂点共有と稜共有の安定性はほぼ同じであるから、急冷して生成したガラスには、稜共有と頂点共有の両者が存在すると考えることができる。

### 2.3.2 SiS<sub>2</sub> ガラスの Raman スペクトルの帰属

Tenhover らによる SiS<sub>2</sub> ガラスの Raman スペクトルの帰属は結晶との比較から以下のようになっている[7]。174cm<sup>-1</sup>、625cm<sup>-1</sup>のピークは SiS<sub>4</sub> 四面体で決まる振動であり、それぞれ b<sub>3g</sub>、b<sub>1g</sub> であると帰属した。また 427cm<sup>-1</sup>のもっとも強いポーラライズしたピークを稜共有 S 原子による振動と帰属した。ポーラライズしたピークは対称性が高いということが知られて

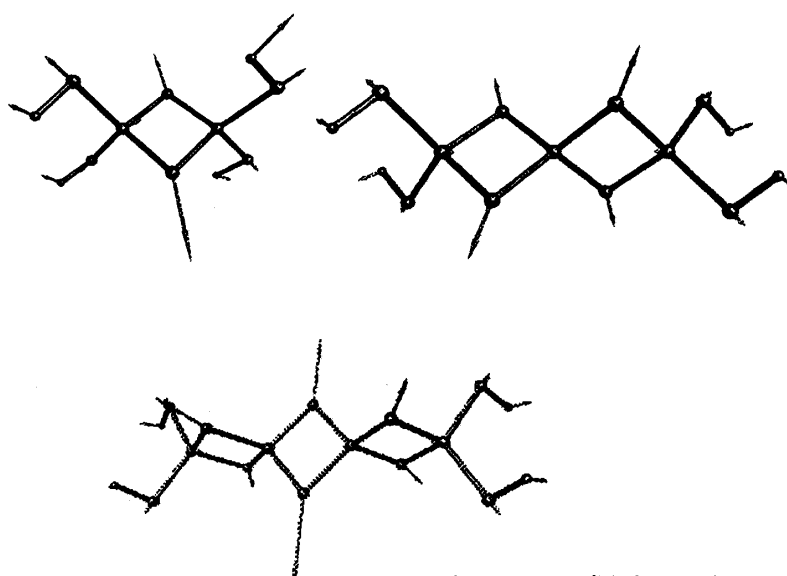


図5 稜共有を有するクラスターの呼吸振動モード

いる。この 427cm<sup>-1</sup>のピーク以外に、367cm<sup>-1</sup>と 381cm<sup>-1</sup>にポーラライズしたピークが現れる。これらのピークの起因は明らかではない。SiS<sub>2</sub> 結晶において、351cm<sup>-1</sup>に振動が現れるが、この振動はポーラライズしておらず、対称性の低い b<sub>1g</sub> の振動である。対称性が異なるため、結晶を参照にして 370cm<sup>-1</sup>付近の二つの振動の帰属を行うことは不可能である。また、381cm<sup>-1</sup>は頂点共有した構造における SiS<sub>4</sub> の対称伸縮振動によるものであると示唆されているが、この二つのピークの帰属は明らかでない。

分子軌道計算において、電子相関等を考慮していないために、振動数が 10%程度大きく現れるということが知られている。そのため、分子軌道計算によりガラスの Raman スペクトルを帰属

徳田 陽明、高橋 雅英、横尾 俊信

する際には、計算により得られた振動数を 0.9 倍してスケーリングし、実験値と比較することがしばしば行われる[10]。酸化ガラスの Raman スペクトルの帰属がこの方法によりおこなわれており、よく実験値を再現することがわかっている。硫化物ガラスに対しても、スケーリングした振動スペクトルが実際のガラスの Raman スペクトルを再現すると予想できる。そこで本章では、得られた振動数を 0.9 倍してスケーリングし、実験値と比較することにした。

その結果、全てのクラスターにおいて  $500\text{cm}^{-1}$  以上と  $250\text{cm}^{-1}$  以下に  $\text{SiS}_4$  四面体に局在した複数の振動モードが現れた。これは低波数領域、高波数領域は  $\text{SiS}_4$  四面体でできる振動であるという、従来の帰属と一致する。次に帰属が定まっていない中間の  $400\text{cm}^{-1}$  付近のピークの考察を行う。model E1 では  $404.8\text{cm}^{-1}$  に稜共有 S 原子の対称な振動が存在する。また、model E2、E3 の場合、 $420.0\text{cm}^{-1}$ 、 $424.6\text{cm}^{-1}$  に同様の対称な呼吸振動が現れた。これらの振動の Raman 活性能は非常に大きく、ポーラライズした対称性の高い振動である。そこで、このような S 原子の呼吸振動が、最も強い  $427\text{cm}^{-1}$  のピークに帰属できる。ここで結晶に見られる最も強い  $430\text{cm}^{-1}$  のピークと比較してややブロードになっている原因として、以下のように考えることができる。 $\text{SiS}_4$  結晶は  $C_{42}$  に属し、稜共有のチェーンがつながった構造をとっていることが知られている。そのため、Si-S-Si 結合周りの自由度が低く、平面構造をとって

いる。このようなリジッドな構造をとるため、 $430\text{cm}^{-1}$  のピークは非常に鋭い。一方、ガラスにおいては同じ稜共有であっても、やや曲がった平面となることが可能であるため、ブロードになると考える。また、今回もちいたクラスターのような様々な大きさの稜共有構造からなり、その稜共有同士を頂点共有によりつないでいると考えることができる。model E2 と E3 では約  $4.6\text{cm}^{-1}$  の振動数の幅が存在する。実際のガラスにおいても、このような稜の大きさが違うことによって、対称伸縮振動の大きさが変化し、 $427\text{cm}^{-1}$  にみられるような、結晶と比較してブロードなピークとなっているとも考えることができる。また、model E1 の振動は他の E2 や E3 と比較して  $15\text{cm}^{-1}$  程度小さな振動

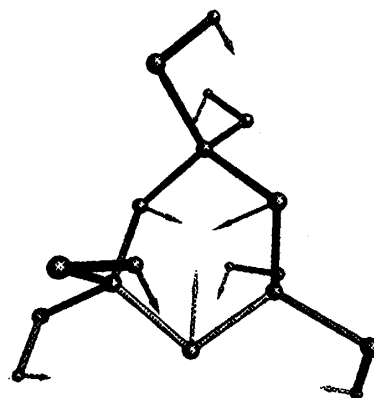


図 6 頂点共有からなるクラスターの呼吸振動モード

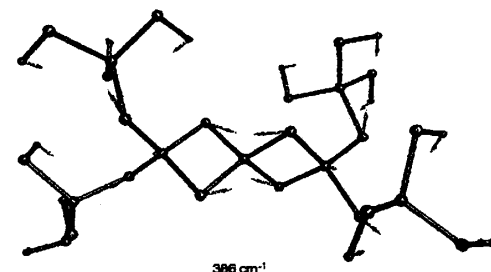
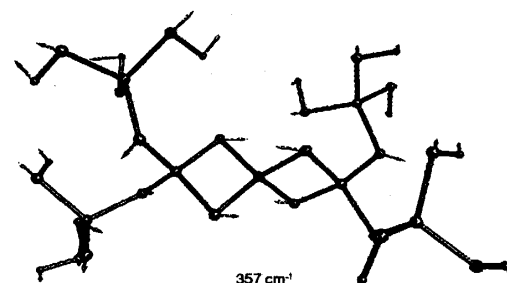


図 7 Model E2C の対称伸縮振動。稜共有構造と頂点共有構造の対称伸縮振動がカップリングし、2つの新たな振動が生じた。

数をとることから、 $427\text{cm}^{-1}$  のピークにみられる小さなショルダーが、このような稜共有ただ1つからなる構造によるものと考えた。

稜共有 S 原子の呼吸振動以外にも、model E2、並びに model E3 において、グループ振動が現れた(図 5)。これらの振動は強度が強く、かつポーラライズしている。NMR の研究から、稜共有を2つ持つ Si が全体の4分の1程度含まれていると示唆されている[9]。model E2 や model E3 のような構造単位がかなり存在すると考えることが可能であろう。ゆえに、稜共有の2つ以上つなごうとした構造に由来するグループ振動が  $370\text{cm}^{-1}$  付近の振動に寄与していると考え(後述)。

頂点共有からなる構造の Raman 活性な振動の考察にうつる。高波数領域、低波数領域に、稜共有構造の場合と同様、 $\text{SiS}_4$  四面体に局在した振動モードが現れた。よって、この領域のピークは稜共有構造をとるか、頂点共有構造をとるかによる差異はない。次に中間の  $400\text{cm}^{-1}$  付近の振動に注目する。頂点共有構造の場合、稜共有でみられたブリージングモードは存在しない。Model R においては、 $355.8\text{cm}^{-1}$  に、model C においては  $346.9\text{cm}^{-1}$  に S 原子の変角振動が現れた。この振動は  $\text{SiS}_4$  四面体の対称伸縮振動に由来する。3 員環、鎖状クラスターの両者に存在することから、頂点共有に特徴的な振動であると考えることができる。このような S 原子の変角振動と、前述の稜共有由来のグループ振動の両者が  $370\text{cm}^{-1}$  付近の分裂したピークに寄与していると帰属できる(図 7)。前述の稜共有構造由来の振動と、頂点共有由来の振動エネルギーが近く、また対称性が同じであるので、両者はカップリングすることができる。その結果として、エネルギーが分裂し、実測スペクトルの  $370\text{cm}^{-1}$  に見られるような分裂したピークを与えると帰属した。

Tossel の計算結果では、3 員環は  $300\text{cm}^{-1}$  以下にポーラライズな振動をもつため、 $\text{SiS}_2$  ガラスには3員環は存在しないと結論した。彼らの計算では3員環が平面であると仮定されているが、今回の計算から3員環はひずんだ形をしていることが明らかになった。平面に拘束することで Si-S 結合にはひずみがかかり、結合が弱くなる。振動スペクトルにおいて、換算質量が大きければ大きいほど、また力の定数が小さければ小さいほど、振動数が小さくなることが知られている。どちらの3員環においても、S 原子のみが動く振動であることから換算質量の大きさはほぼ同じであると考えることができる。ただ、Tossel の用いた3員環において Si-S 結合が弱いいため、力の定数は弱くなっているため、振動数を小さく見積すぎたと考える。

また、カチオンを中心とした四面体を用いて、ダングリングボンドのない構造を作るためには、環構造が必要である。例えば、 $\text{SiO}_2$  ガラスにおいては、3員環、4員環、5員環などの環構造の存在が知られている。もし、環構造ではなく、頂点共有構造からなるとすれば、末端の結合はダングリングボンドであるから、エネルギー的に不安定となり、このような構造は支配的ではなくなる。 $\text{SiS}_2$  ガラスにおいても同様のことがいえる。 $\text{SiS}_4$  四面体を用いて連続構造を作るためには、2 員環(稜共有構造)、3 員環(頂点共有)、4 員環(頂点共有)のような環構造が必要である。

Si-X-Si 結合角を変えてエネルギーポテンシャルカーブを求める計算がなされている。その結果によると、 $\text{SiH}_3\text{-S-SiH}_3$  分子は最も安定な構造を  $120$  度付近でとり、角度の変化に対するポテン



徳田 陽明、高橋 雅英、横尾 俊信

シャルの傾きが大きいということが明らかになっている。ポテンシャルの傾きが大きいことは Si-S-Si 結合が硬い、すなわち角度が変化することに対する抵抗が大きいということを示している。120度付近が最も安定であるから、4員環以上の大きな環構造よりも、2員環、3員環のような小さな環構造がこのガラス中に多く存在するといえる。

### 2.3.3 SiS<sub>2</sub> ガラスの NMR スペクトルの帰属

この系に関する NMR スペクトルの計算がほとんど行われていないので、基底関数の評価を行うことにした。E(0)Si の値として、model R の Si の遮蔽定数の値、E(1)Si の値として、model E1、model E2 の Si の遮蔽定数の値の平均値、E(2)Si の値として、model E2 の Si の遮蔽定数の値を用いることにした。

稜共有の二つつながった構造は自由度が少ない。そのため、実際のガラス中において、E(2)Si はリジッドな構造に囲まれていると考えることができる。そこで、E(2)Si を基準としてとった他の Si の遮蔽定数の値は、TMS を基準にした場合と比較して精度の高い値を得ることができると思われる。

E(2)の値を基準にした遮蔽定数の値を表 1 に示す。Tenhover らの帰属から計算した、各 E(1)、E(0)Si の遮蔽定数の値はそれぞれ 9.2ppm、24.3ppm である。HF/3-21G\*レベルで計算した遮蔽定数の相対値は、それぞれ 26.3 ppm、35.5 ppm だった。

HF/6-31G\*レベルで計算した遮蔽定

数の相対値はそれぞれ 16.1ppm、24.0ppm である。このことから SiS<sub>2</sub> ガラスの NMR 遮蔽定数の相対値の評価をするには HF/6-31G\*を用いればよいということがわかった。また稜共有が 2 つ存在する Si の遮蔽が最も大きいという、従来の帰属が正しいということがわかった。

<sup>29</sup>Si の NMR の遮蔽を決定する要因は、<sup>1</sup>H の遮蔽を決定する要因ほど簡単には決まらない。NMR の遮蔽は常磁性項と反磁性項からなる[12]。反磁性項は正の値であり、電荷密度に依存している。一方、常磁性項は負の値であり、電荷分布の球対称性に依存する。通常絶対値の大きさを比較すると、常磁性項の方が反磁性項よりも大きな値をとる。<sup>29</sup>Si の場合化学シフトの変化には、常磁性項が大きく寄与していることが知られている。実際、今回の計算で得たクラスターについて電荷密度と、遮蔽定数の値を比較してみたが、相関関係は現れなかった。ケイ酸塩ガラス中にアルカリイオンが導入されると、酸素がイオンのになり、Si の電子的環境が大きく変化するが、硫化物における変化が小さいため、遮蔽があまり変化しないと考えた。

表 1 E(2)サイトを基準にした化学シフトの値

	E(0)	E(1)	E(2)
HF/3-21G*	35.5	26.3	0
HF/6-31G*	24.0	16.1	0
HF/6-311G*	19.5	10.4	0
Experiment[9]	24.3	15.1	0

## 2.4 まとめ

ここまでをまとめると、量子化学計算により、 $\text{Si}_2\text{Si}$  ガラスの局所構造を模擬することができ、Raman 散乱、NMR の帰属を行うことができた。特に、結晶には存在しない頂点共有構造が存在するモデルを提案した。

次に NMR と量子化学計算の両者を用いて、ガラスの構造解析を行った結果を紹介する[13]

## 3 酸化物ガラス中の 6 配位 Si、Al の局所構造解析

### 3.1 背景

ケイ酸塩ガラスでは、ケイ素に 4 つの酸素が配位することにより、四面体ユニットを形成し、その構造ユニットを基本単位として 3 次元的に網目構造を構成するという構造的解釈が、一般的になされている。しかし、1987 年、アルカリリン酸塩ガラスで  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定により、初めて 6 配位ケイ素が発見された[14]。一般に、酸化物ガラスの構造には長距離秩序が存在せず、構造を構成する原子は、低配位数であることが必要であると考えられている[15]。高配位数の原子が存在すると、構造に周期性を課す傾向が生じるからである。したがって、6 配位ケイ素の存在は、酸化物ガラスの一般的なガラス構造とは相容れない。また、ガラス中の 6 配位ケイ素の  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルのピークの線幅は 4 配位ケイ素に比べてかなり狭いことから、対称性のよい配位状態にあると予想されるため、網目修飾酸化物として存在しているとは考えにくい。このように、6 配位ケイ素は、ガラスの構造的観点から非常に興味深い存在であるものの、詳細な構造は未だ明確ではない。一方、stishovite や  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  などの結晶では、6 配位ケイ素の存在が知られている。例えば、stishovite ではルチル型の構造をしており、酸素が 3 配位をとることにより、6 配位ケイ素の電荷バランスが保たれる。また、 $\text{SiP}_2\text{O}_7$  では、ピロリン酸ユニット（リンは 5 価）が、6 つの架橋酸素を持つことにより、結晶全体で 6 配位ケイ素の +2 の電荷を補う。ガラス中の 6 配位ケイ素は、結晶の場合よりは狭い領域、すなわち局所的にガラスマトリックスにより電荷が補償されなければならない、構造との関係は非常に興味深い。

一方、リン酸塩ガラス中においては、アルミニウムも 6 配位として存在することが知られている[16]。アルミニウムは、ケイ素よりも修飾カチオンとしての性質が強くなると考えられる。アルミニウム含有リン酸塩ガラスの  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR では、Al の配位数の違いにより明確にピークを分離できる。線幅の狭い 6 配位 Al シグナルが観測され、このガラス系に固有の構造が存在することを示している。しかし、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルは、アルミニウムによる影響により、大幅な低磁場シフトが誘起され、ピークの境界があいまいになり、解析困難になるため、構造は全く明らかにされていない。

徳田 陽明、高橋 雅英、横尾 俊信

本研究では、アルカリリン酸塩ガラス中の 6 配位ケイ素と、6 配位アルミニウムの構造を明らかにすることを目的とする。Si あるいは Al を含有するリン酸塩ガラスを作製し、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 法や、13kHz という超高速でサンプルを回転させることができる高分解能の  $^{27}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 法を主要な測定手段とし、さらにラマン分光法、非経験的分子軌道計算をも駆使してガラス中の Si、Al の局所構造の解析を行った。

### 3.2 実験方法

$(100-x)(0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{SiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 10$ ) (Series X)、 $(100-y)(0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{P}_2\text{O}_5)-y\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 5$ ) (Series Y)、 $(100-z)(0.36\text{Na}_2\text{O}-0.1\text{SiO}_2-0.54\text{P}_2\text{O}_5)-z\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq z \leq 5$ ) (Series Z) の組成を有する 3 系列の試料を、熔融法により作製した。ケイ素を含む組成の試料には、NMR 緩和剤として約 0.05 mol% の  $\text{Mn}^{2+}$  を  $\text{MnCO}_3$  の形で添加した。全ての試料について、蛍光 X 線により組成分析を行った。定量計算には、分析した組成値を用いた。

それぞれの試料について、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル、ラマンスペクトルを測定した。さらに、構造モデルのクラスターに対し、HF 法により分子軌道計算を行った。基底関数は、6-31G(d)レベルを用い、クラスターは全て水素で末端処理した。全ての分子軌道計算には、Gaussian98 を使用した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 6 配位ケイ素の局所構造解析 (Series X)

Series X の  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルを図 8 に示す。-212 ppm あたりに観測されるピークは、6 配位ケイ素に帰属される[14]。4 配位ケイ素は、-120 ppm 以下にピークが現れるので、Series X では、全てのケイ素が 6 配位である [17]。

Series X の  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルを図 9 に示す。-24 ppm と -38 ppm のピークは、それぞれ、架橋酸素数が 2 ( $\text{P}(\text{Q}^2)$ ) および 3 ( $\text{P}(\text{Q}^3)$ ) のリン酸塩ユニットを示している。x の増加に伴い、 $\text{P}(\text{Q}^3)$  ピークの相対強度が増加した。リン酸塩のグループは、 $\text{P}(\text{Q}^2)$  と  $\text{P}(\text{Q}^3)$  しか存在しないので、このスペクトル変化は、6 配位ケイ素の生成に伴い、 $\text{P}(\text{Q}^2)$  ユニットが減少し、 $\text{P}(\text{Q}^3)$  へ変化したことを示している。

そこで、 $0.4\text{Na}_2\text{O}-0.6\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスを基準として 1

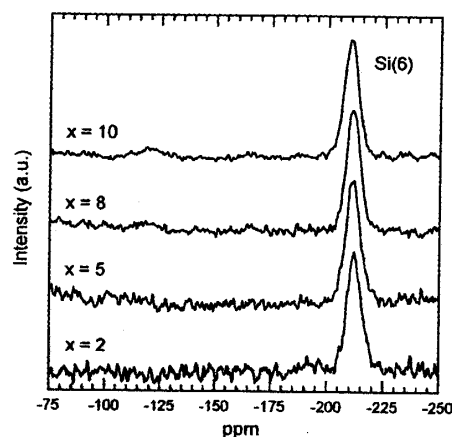


図 8  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトル (Series X)

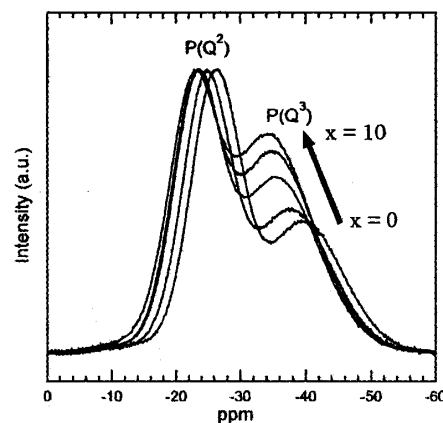
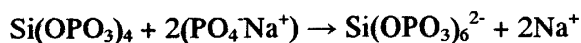


図 9  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル (Series X)  $\text{P}(\text{Q}^2)$  ピーク強度で規格化した。

つの Si(6)生成に伴う P(Q<sup>3</sup>)の増加量 (全リンに対する割合) を次式により計算した結果、

$$\frac{\Delta P(Q^3)}{\Delta Si(6)} = 2$$

であることがわかった。ここで、 $\Delta P(Q^3)$ は SiO<sub>2</sub>添加に伴う P(Q<sup>3</sup>)の増加量を、 $\Delta Si(6)$ は Si(6)の増加量を表す。すなわち、1つの Si(6)の生成に伴い、2つの P(Q<sup>3</sup>)が増加していると考えられる。よって、次式のように、2個の P(Q<sup>3</sup>)が 4 配位ケイ素に付加し、Si(6)の構造を形成すると結論づけた。



Si(6)の隣接サイトは、リン酸塩グループのみであるということから参考にする[18]、Si(6)は、6個の P(Q<sup>3</sup>)と結合しており、電荷補償のために2つの Na<sup>+</sup>イオンを伴う図 10 のような構造が考えられる。この構造モデルについて、分子軌道計算 (HF/6-31G(d)level) を行ったところ、結合前の状態 (Si(Q<sup>4</sup>)+2P(Q<sup>2</sup>))と、Si(6)を形成した後の構造では、後者の方が 1.9 eV 安定になった。したがって、構造の安定性から見地からも、図 10 に示すような Si(6)の構造の存在を支持する結果となった。

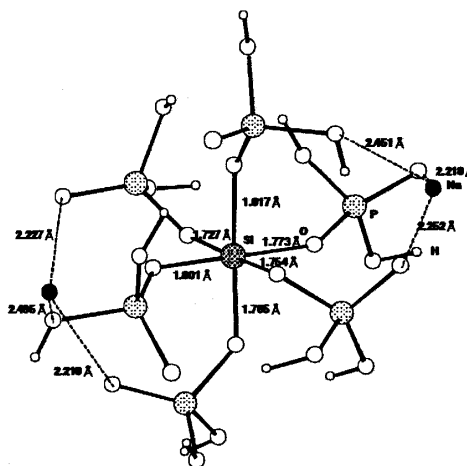


図 10 Si(6)局所構造モデルクラスター

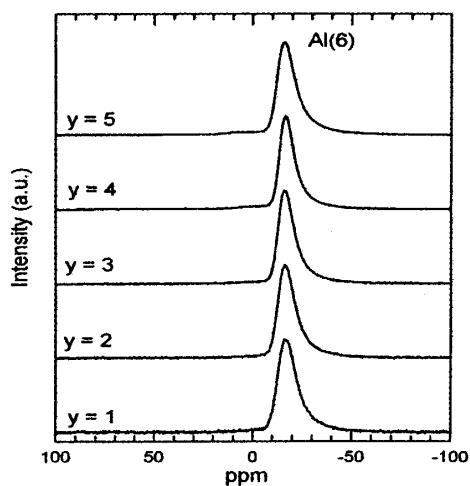


図 11 <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトル (Series Y)

### 3.3.2 6 配位アルミニウムの局所構造解析 (Series Y)

Series Y の <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルを図 11 に示す。-17 ppm にのみピークが現れた。この化学シフト値は、6 配位アルミニウムに帰属されており<sup>[3]</sup>、Series Y では、全てのアルミニウムが、同じ 6 配位の環境にあることが明らかとなった。

次に、<sup>31</sup>P MAS NMR スペクトルを図 12 に示す。y が増加するにつれ、-24 から -34 ppm の領域の強度が大きくなり、Series X とは異なり、複雑な挙動を示す。このスペクトルを解析するために、-24 ppm あたりのピークの低磁場シフトに着目した。図 12 では、その増加に伴い -24 ppm のピークが約 1.6 ppm 程、低磁場シフトしている。一方、Series X では、そのシフトは約 3.5 ppm であり、Series Y より大きい。<sup>31</sup>P NMR スペクトルのピークは、隣接するサイトの、カチオンの電気陰性度が小さいほど、大きく低磁場シフトする。つまり、低磁場シフトは本来、Y > X となるはずであり、図 12 の低磁場シフトは、本来の P(Q<sup>2</sup>)のシフトを表していないと考えられる。図 12 のスペクトルでは便宜的に -24 ppm

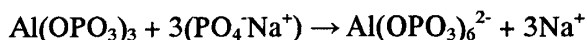
徳田 陽明、高橋 雅英、横尾 俊信

のピークで規格化したものを示しているが、実際には  $P(Q^2)$  ピークが相対的に減少しているため、換言すれば  $P(Q^3)$  の相対強度が増加しているため、その影響を受けて  $P(Q^2)$  が見掛け上低磁場シフトを示すと考えられる。同時に、 $P(Q^3)$  も  $Al(6)$  に結合することによって大きな低磁場シフトしているものと考えられる。

そこで、2個のガウス関数で、 $P(Q^2)$  と  $P(Q^3)$  のピークを分離し、ケイ素と同様に  $\Delta P(Q^3)/\Delta Al(6)$  の値を計算した結果、

$$\frac{\Delta P(Q^3)}{\Delta Al(6)} = 2.5$$

となった。この値は、1つの  $Al(6)$  が生成する際に、約3個の  $P(Q^3)$  が生じていることを示している。さらに、 $^{27}Al$  MAS NMR スペクトルのピークが -17 ppm であり、著しく高磁場に現れることや、ラマンスペクトルの変化が、 $Si(6)$  生成のときと同じ傾向を示すことから、次式によって  $Al(6)$  が形成されると結論づけた



上記のメカニズムにより、6配位アルミニウムの局所構造は、図13に示すように6個の  $P(Q^3)$  と結合し、3個の  $Na^+$  イオンにより電荷補償を受ける頂点共有型八面体構造であると考えられる。この  $Al(6)$  構造モデルに対し、分子軌道計算を行ったところ、リン酸塩ユニットが付加することにより、 $Al(6)$  構造をとるまで、内部エネルギーが順次減少し、構造が安定化することがわかった。したがって、構造の安定性の観点からも、本構造モデルが妥当であるということが示された。

修飾カチオンが存在しなければ、リン酸塩グループ中のリンは、4つの配位酸素の内、3つの架橋酸素と単結合を形成し、1つの（非架橋）

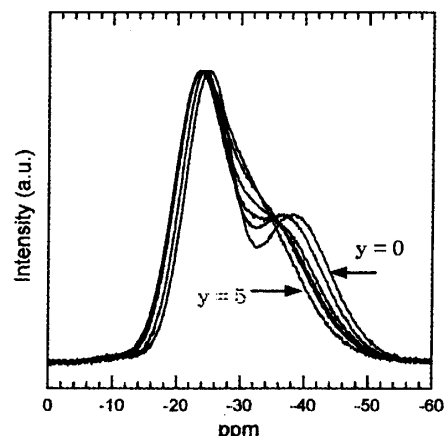


図 12  $^{31}P$  MAS NMR スペクトル (Series Y) -24 ppm あたりのピーク強度で規格化して示している。

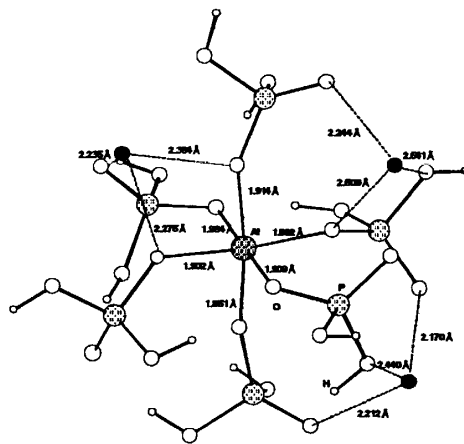


図 13  $Al(6)$  局所構造モデルクラスター

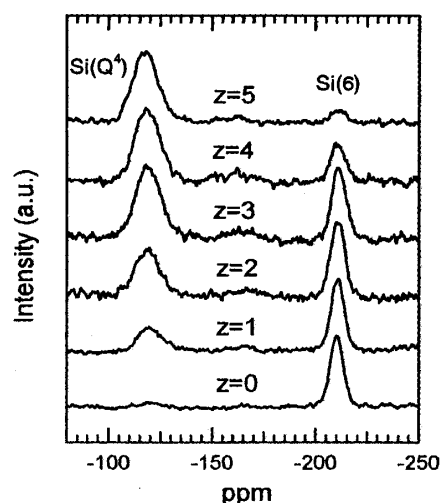


図 14  $^{29}Si$  MAS NMR スペクトル (Series Z)

酸素と二重結合を形成する。修飾カチオンが存在すると、1つの架橋酸素が切断され、同時に二重結合の $\pi$ 電子が、新たに生じた非架橋酸素へ分布を広げると考えられている。酸素が結合を一つ切ると、もともと他の原子と結合を形成していた電子は、酸素上に局在する。このような状態では、リン酸塩ユニットの酸素上の電荷密度は上がると考えられる。ケイ素やアルミニウムが6配位局所構造を形成することは、非架橋酸素がもう一度結合を形成し、電子を非局在化させることで、構造の安定性を得ることができるという利点があると考えられる。

### 3.3.3 ケイ素とアルミニウムの共有系における6配位構造の形成 (Series Z)

図15にSeries Zの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルを示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の割合が増加するにつれ、Si(6)の相対量が減少した。一方、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル(図15)から、アルミニウムは全て6配位であることがわかった。試料中におけるSi(6)+Al(6)の全組成に対する割合と、 $z=0$ でのSi(6)の割合との関係を図16に示した。図16から、Al(6)が増加するにつれ、ほぼ等量のSi(6)が減少し、6配位構造の割合は、ほぼ一定に保たれることがわかる。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルでの6配位ケイ素に対応するピークは、Series Xと同じ化学シフト(-212 ppm)を有し、半値幅も同じである。また、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトルでのAl(6)に対応するピークもSeries Yと同じ化学シフトを有する。よって、Series Zにおいて、Si-O-Al結合のような結合は生じておらず、Si(6)、Al(6)の構造は、Series X、Yと同じ、頂点共有型の八面体構造であると考えられる。

アルカリリン酸塩ガラス中における、Al(6)のSi(6)形成に対する優先形成は、塩基性度により説明できる。酸性度の強いリン酸中では、リン酸が、それより塩基性度の大きな $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ と結合する。 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ を比較すると、塩基性度は $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ なので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{SiO}_2$ よりもリン酸と結合する傾向が強く、Al(6)が優先的に形成すると考えられる。

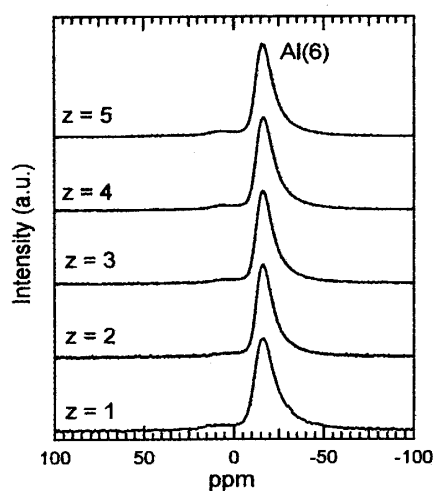


図15  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR スペクトル (Series Z)

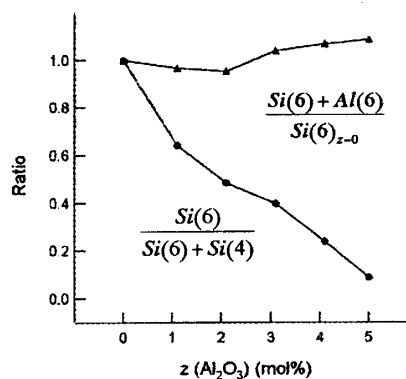


図16 Si(6)とAl(6)の定量関係

徳田 陽明、高橋 雅英、横尾 俊信

## 4 今後の展開

密度汎関数法と分子動力学を組み合わせた手法が Carらにより提案された[19]。この手法は、原子に働く力を第一原理計算により逐次的に得る手法であるため、いわば最強の手法といえる。しかしながら、計算量が非常に多く、未だ数百原子を数百 ps 程度シミュレートできる程度である。コンピュータの処理能力の向上により、いずれは数千原子を容易に扱えるようになるであろう。完全に原子の動きをシミュレートできるようになったとしても、ガラス化過程は非常に複雑なプロセスであり、理解が進むかどうかはわからない。本稿で述べた最安定構造のようなガラス化の契機となる構造に着目するのは、重要な視点であると考えらる。

## 参考文献

- [1] 「ガラス科学の基礎と応用」 作花済夫 内田老鶴圃
- [2] S. R. Elliott, *Nature* **354** (1991) 445-452
- [3] G. V. Gibbs, *Am. Mineral.* **67** (1982) 421, M. D. Newton and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Mineral.* **6** (1980) 221, M. D. Newton, M. O'Keefe and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Mineral.* **6** (1980) 305
- [4] S. R. Elliott, "Physics of amorphous solids", Longman (1984)
- [5] M. O'Keefe, and G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **81** (1984) 876
- [6] Y. Tokuda, T. Uchino and T. Yoko, *J. Non-Cryst Solids* **282** (2001) 256, Y. Tokuda, T. Uchino and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids* **330** (2003) 61
- [7] M. Tenhover, M. A. Hazle, and R. K. Grasselli, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 404-406, M. Tenhover, R. S. Henderson, M. A. Hazle, D. Lukco, and R. K. Grasselli, "Infrared and Raman Studies of Si-Chalcogenide Glasses" in *Design of New Materials*
- [8] E. A. Porai-Koshits, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 1-13
- [9] M. Tenhover, R. D. Boyer, R. S. Henderson, T. E. Hammond, and G. A. Shreve, *Solid State Communications* **65** (1988) 1517-1521
- [10] W. J. Hehre, L. Random, P. v.R. Schleyer and J. A. Popple, "Ab Initio Molecular Orbital Theory" A Wiley-Interscience Publication (1986)
- [11] M. J. Frish et al., *Gaussian 94 Revision B3*
- [12] R. Wolff, R. Radeglia and C. Vogel, *J. Phys. Chem. Solids* **51** (1990) 123-128, 高分解能 NMR 現代化学・増刊 **11**

- 
- [13] D. Miyabe, M. Takahashi, Y. Tokuda, T. Yoko and T. Uchino, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 172202
- [14] R. Dupree, D. Holland and M. G. Mortuza, *Nature* **328** (1987) 416
- [15] W. H. Zachariasen, *J. Am. chem. Soc.* **54** (1932) 3841
- [16] K. R. Brow, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 919
- [17] H. Yamasita, H. Yoshino, K. Nagata and I. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan* **106** (1998) 539
- [18] C. T. G. Knight, R. J. Kirkpatrick and E. Oldfield, *J. Non-Cryst. solids* **116** (1990) 140
- [19] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2471