

重金属酸化物ガラスの分子軌道計算

京都大学化学研究所

内野 隆 司、横 尾 俊 信

Ab Initio Molecular Orbital Calculations on the Structure and the Properties of Heavy-Metal Oxide Glasses

Takashi Uchino, Toshinobu Yoko

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Abstract

Heavy-Metal oxide glasses are technologically interesting materials because they show good transmittance of infrared light, high refractive index, and a large third-order nonlinear optical susceptibility compared with glasses consisting of conventional glass-formers. In this review paper, we show the applicability of molecular orbital methods to the heavy-metal oxide glasses. The calculated results of the cluster modeling the local structure of TeO_2 glass are demonstrated. The calculated vibrational frequencies and oscillator strengths are in good agreement with the observed ones. We can hence conclude that the interesting properties of heavy-metal oxide glasses are interpreted in terms of ab initio molecular orbital methods.

1. はじめに

Te、Bi、Pb、Sb、Ga等の重金属を主成分として含むガラス（重金属酸化物ガラス）は、通常のケイ酸塩系ガラスには見られない特異な性質（低ガラス転移点、高屈折率、高膨張係数等）を有しており、近年様々な工学的応用が期待されている。特に重金属酸化物ガラスの高い光学非線形性を利用した高速光スイッチとしての応用は、次世代の光コンピューター・光通信システム確立の要として注目を浴びている。また重金属酸化物ガラスは、構造的にも従来の酸化物ガラスとは異なると考えられ、局所構造、電子構造といった基本的性質に対する関心も高まっている。

一方、計算機の進歩に伴い、超伝導物質、機能性分子、生体分子、ガラス等の様々な物質の

物性を、経験的パラメーターを用いない第一原理計算のみから予測することが可能となりつつある。特にガラスは、その乱れた構造故に電子的にもその構造が局在化されていると考えられ、分子軌道法による電子構造計算がとりわけ有用である。

そこで本稿では、重金属酸化物ガラスのうち TeO_2 ガラスに注目し、その局所構造、電子構造、振動状態、励起エネルギーを、非経験的分子軌道法により計算した結果について報告する。さらに TeO_2 ガラス以外の重金属酸化物ガラスへの分子軌道計算適用の可能性についても述べる。

2. クラスタ近似法と分子軌道計算

(1) クラスタ近似法とは

固体の電子状態の計算を行なう手法として、バンド計算とクラスタ計算が一般によく用いられる。しかしバンド計算は構造の周期性を利

用するため、厳密には結晶の内部にのみ有効で、結晶表面や非晶質物質には適用できない。一方クラスター計算とは、固体の中から有限サイズの原子数の集まり（クラスター）を切り出し、そのクラスターの電子状態を分子軌道法により計算する方法である。このようにクラスター計算は、バルクの電子状態を孤立したクラスターを用いて近似的に表現するため、長距離間に相互作用のある系には適用できない。しかしクラスター計算は、ガラスのように長距離秩序の無い系に対して非常に有効な手段となり得ることが、ケイ酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩ガラス等のコンベンショナルな系に対して既に示されている[1-3]。

(2) 分子軌道計算の種類

分子軌道計算 (molecular orbital method) とはシュレディンガーの波動方程式を解くことにより、モデル原子、分子（クラスター）の分子軌道、電子状態を原理的に求める方法であるが、多電子系では数学的困難のため、その解を得るのに様々な近似を用いる。そのうち近年最もよく利用され、かつ計算結果の信頼性の高い方法が、LCAO Hartree-Fock MO近似と呼ばれる手法である。ここでLCAO (linear combination of atomic orbitals) とは、分子軌道を構成原子の原子軌道の一次結合で表現できると仮定して計算する方法で、採用する原子軌道関数の組を基底関数系 (basis set) と呼ぶ。Hartree-Fock (HF) 法とは、全電子波動関数がスレーター行列式 (Pauliの排他則を満たすように作った一電子波動関数の積の一次結合) によって表せるとし、変分原理に基づき系の全エネルギーが最小になるよう原子軌道展開係数を求める計算方法である。

ここで系の全エネルギーを求めるに際し、様々な原子積分を求めなければならないが、その積分値を近似的ではなく厳密に計算する手法を、非経験的 (ab initio) 分子軌道法と呼んでいる。但し全電子数が多くなるほど原子積分値の計算が困難となるため、ab initio MO法で計算でき

る系の大きさは全電子数300程度に限られる。近年、系の基底状態の全エネルギーが電子密度の汎関数として表すことが出来るという数学的定理に基づき、原子積分値の計算効率を上げた方法 (密度汎関数法) も開発されているが、その計算方法の詳細ならびに結果については成書[4]を参照されたい。

3. TeO₂ガラスへの応用

(1) 計算モデル

TeO₂ガラス中の基本ユニットであるTeO₄三方両錐構造は、エカトリアル位置の二つの酸素 (O_e) と非共有電子対及びアキシアル (O_a) 位置の二つの酸素からなり、またその構造はTeのsp³d混成軌道によって形成されると一般に考えられている。しかし典型元素間の結合に空のd軌道が実際に関与しているかどうかは議論が分かれており、TeO₂においてもsp³d混成軌道の存在は未だ確かめられていない。そこで本稿では、図1に示した二つのクラスターを用いて、Teのd軌道の影響を評価することとした (図中の酸素原子はクラスター表面酸素の電荷の中性を保持する為に結合させたものである)。すなわちTeにd軌道を付与した3-21G型基底関数 (3-21G + d(Te) basis set) と、除いた基底関数 (3-21G basis set) とで、クラスターの最適化構造に差があるかをab initio MO法で調べた。さらに計算によって得た最適化構造を用い、基準振動解析、ならびに励起エネルギーの計算を行った。非経験的分子軌道計算プログラムとしてはPopleらによって開発されたGAUSSIAN92 [5]を用いた。

(2) 最適化構造と電子構造

図1に二つの基底関数を用いて計算した主な構造最適化パラメーターの値を示す。図に示すように、Teにd軌道を含まない基底関数を用いてもTeO₄三方両錐構造は再現され、両基底関数の計算結果に顕著な差は見られなかった。また分子軌道の係数を詳細に調べた結果、Teに結合しているアキシアル位置の二つの酸素は、ジボ

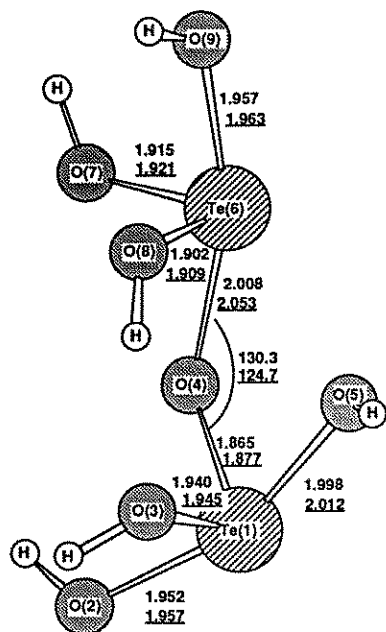


Fig.1 Geometry of the cluster modeling the local structure of TeO_2 glass. The (underlined) values indicate the calculated bond distances (in angstroms) and bond angles (in degree) at the HF/ 3-21G (HF/3-21G+d(Te)) level.

ラン (B_2H_6) 中の B-H-B 結合や XeCl_2 で見られるような、3 中心 2 電子結合に類似した電子配置をとっていることが明らかとなった。すなわち Te のアキシアル位置にある 4 つの価電子のうち、 $\text{O}_{ax}\text{-Te-O}_{ax}$ 間の結合に関与している電子は 2 個であり、残りの 2 個の電子は二つの酸素にまたがる非結合軌道に非局在化していることが分かった。この結果は TeO_4 三方両錐構造が、Te の sp^3d 混成軌道によって形成されるという従来の考えが誤りであることを示唆する。

(3) 基準振動計算

TeO_2 ガラスのラマンスペクトルは従来、 $\alpha\text{-TeO}_2$ 結晶の基準振動解析をもとに行われてきた[6]。しかし結晶中で観測される格子振動はバルク全体に広がった平面波であるため、ガラス特有の局在化した振動モードを表現し得ないと予想される (事実 $\alpha\text{-TeO}_2$ 結晶と TeO_2 ガラスとでは、ラマンスペクトルの形状がかなり異なる)。

さらに TeO_2 ガラスでは、Te と O の質量差が大きいため、その振動は長距離にわたって伝播することなく、かなり短距離中に局在化しているものと考えられる。それ故、 TeO_2 ガラスの振動モードは、クラスター近似法によって特に精度よく再現されるであろう。

図 2 に図 1 に示したクラスターに関して計算した、基準振動波数とそのラマン散乱強度及び TeO_2 ガラスの実測ラマンスペクトルを示す。基準振動計算は 3-21G+d(Te) の基底関数を用いて行った。また図 2 の基準振動波数の計算値には、HF レベルでの計算誤差を補正するため一律にスケールングファクター (0.89) をかけてある。図 2 より、本計算結果は実測のラマンスペクトルをほぼ再現していることがわかる。また各振動モードにおける基準座標を調べた結果、 485 cm^{-1} と 800 cm^{-1} の振動モードは、 $\text{Te-O}_{ax}\text{-Te}$ 結合中の酸素の面内変角振動と Te-O_{ax} 方向の伸縮振動であり、一方 $560\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の波数域の振動は TeO_4 三方両錐内の複数の Te-O 結合の伸縮振動であることがわかった。

(4) 非線形光学効果

非線形光学効果は、物質中の電子の光電場に対する応答の非線形性によって生じる。入力電場の 2 乗、3 乗に比例した応答を 2 次、3 次の非線形性というが、重金属酸化物ガラスは特に 3 次の非線形光学効果が大きい。ここでは分子

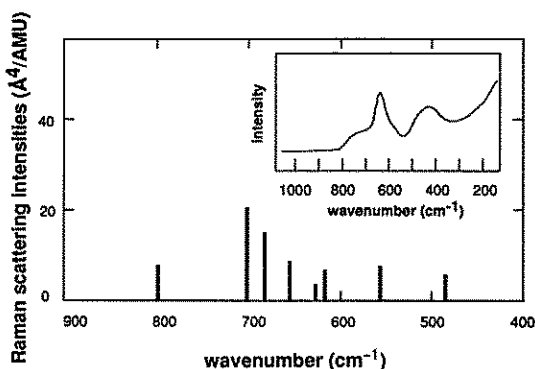


Fig.2 Calculated Raman spectrum for $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ at the HF/3-21G+d(Te) level. Inset shows the observed Raman spectrum for TeO_2 glass.

軌道計算の結果から、 TeO_2 ガラスの高い3次の非線形性の原因について考える。

先に、 TeO_2 三方両錐構造中には、二つのアキシャル酸素からなる非結合軌道上に非局在化した2個の電子が存在することを述べた。実際の TeO_2 ガラス中では、 TeO_4 のユニットが3次元的に網目構造を形成していると考えられるので、これら非局在化電子は、 Te-O 鎖に沿ってバルク全体に広がっているものと予想される。

3次の非線形光学効果は1次元的に非局在化した電子により、強く引き起こされることが有機 π 電子系高分子の研究から確かめられている[7]。このことから TeO_2 ガラスにおいても、 Te-O 鎖に沿って非局在化している電子が、強い3次の非線形性応答を示しているものと予想される。3次の非線形感受率とほぼ比例関係にある励起エネルギーの振動子強度の計算値も(表1参照)も SiO_2 模擬クラスター($\text{H}_8\text{Si}_2\text{O}_7$)に比べて、かなり高い値を示しており、本クラスター計算の妥当性を示している。

また以上の予測は、 TeO_2 ガラスに比べて Sb_2O_3 ガラスの3次の非線形光学効果が小さいという実験事実とも矛盾しない。すなわち、 Sb_2O_3 ガラス中の基本ユニットは SbO_3 三方錐であり、このユニットは Sb の sp^3 混成軌道によって形成される。従って TeO_2 ガラスに見られるような、

Table 1. Calculated first three excitation energies and oscillator strengths for the clusters modeling the local structure of TeO_2 ($\text{H}_8\text{Te}_2\text{O}_7$), SiO_2 ($\text{H}_8\text{Si}_2\text{O}_7$) and Sb_2O_3 ($\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_5$) glasses at the 3-21G+d (Si, Te or Sb) level.

$\text{H}_8\text{Te}_2\text{O}_7$			
Excitation energy (eV)	6.817	7.314	7.716
Oscillator strength	0.1290	0.1510	0.1976
$\text{H}_8\text{Si}_2\text{O}_7$			
Excitation energy (eV)	8.518	8.520	9.058
Oscillator strength	0.0000	0.0001	0.0000
$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_5$			
Excitation energy (eV)	6.004	6.262	6.501
Oscillator strength	0.0814	0.0064	0.0889

非局在化した電子は存在せず、それに応じて3次の非線形効果も小さくなると考えられる。 Sb_2O_3 模擬クラスター($\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_5$)に関する励起エネルギーの振動子強度の計算値が、 TeO_2 模擬クラスターに比べて小さいのも(表1参照)以上の理由から説明できる。

4. おわりに

以上、 TeO_2 ガラスを中心に重金属酸化物ガラスの分子軌道計算の結果について述べた。特に振動モードの局在化については、重金属酸化物ガラス全般に共通する興味深い問題である。さらに電子の非局在化と3次の非線形効果の関係は、分子軌道計算によって初めて明らかにされたものであり、今後の材料開発に有益な指針を与えるものと期待される。

参考文献

- 1) G. V. Gibbs, Am. Mineral. 67, 241(1982); M. O'Keeffe, B. Domenges, and G. V. Gibbs, J. Phys. Chem. 89, 2304 (1985).
- 2) T. Uchino et al., J. Phys. Chem. 95, 5455 (1991); J. Phys. Chem. 96, 2455 (1992); J. Phys. Chem. 96, 7308; J. Non-Cryst. Solids 146, 26 (1992); J. Phys. Chem. 97, 9642 (1993).
- 3) J. A. Tossell, J. Non-Cryst. Solids 183, 307 (1995).
- 4) J. K. Labanowski, J. W. Amdelm, Density Functional Methods in Chemistry, Springer-Verlag (1991); 里子、大西「密度汎関数法とその応用」講談社サイエンティフィック(1994).
- 5) M. J. Frisch et al., Gaussian 92, Revision C, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- 6) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, J. Ceram. Soc. Jap., 97 (1989) 1435.
- 7) 固体物理(特集号), 24, No. 285 (1989).