

量子化学計算によるガラスの構造と物性の研究

神戸大学 理学部 化学科

内野 隆 司

Quantum Chemical Calculations on the Structure and Properties of Glasses

Takashi Uchino

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University

1. はじめに

量子化学とは、量子力学的原理に基づいて化学結合や化学反応という原子、分子およびその集合体の化学的性質に関わる現象を解析していく理論体系である。中でも、計算を行う際に経験的なパラメーターを用いない「非経験的分子軌道計算 (ab initio molecular orbital calculations)」が1970年代に可能となって以来、量子化学はそれまでの定性的計算から定量的計算の時代へと移行した。すなわち、十分大きな基底関数を用いかつ電子相関をも考慮した ab initio 分子軌道計算は、軌道近似の範囲においても孤立分子の構造パラメーターや振動スペクトル、励起エネルギー等の実測値をほぼ完全に再現することが可能となった。さらに、計算機能力の進歩に伴い、量子化学計算は、孤立分子だけでなく、凝縮系、特に液体やガラスといった乱れた系の電子状態の計算にも適用されるようになった。これら乱れた系では、結晶のような

周期的構造を有していないので、その電子状態 (波動関数) も系全体にわたって非局在化していることはない。そのため、液体やガラス構造の一部を原子集合体 (以下クラスターと呼ぶ) として切り出し、そのクラスターについての量子化学計算を行えば、近似的に対応する系の電子構造に関する知見が得られると期待される。クラスター近似を用いた量子化学計算は、ガラス構造の中でも特に短距離、中距離構造の計算においてその威力を発揮する。本稿では、筆者らがこれまでに行ってきた量子化学計算によるガラスの構造、物性解析への適用例を紹介すると共に、ガラス科学における計算化学の将来展望についても述べる。

2. 量子化学計算に用いられる主な計算法

2.1 ハートレーフック法と密度汎関数法

1990年代までは、ab initio 計算法としてハートレーフック (Hartree-Fock) 法 (以下 HF 法と略記する) が最も一般的に用いられた¹⁾。HF 法とは、分子中の個々の電子が、その他の電子がつくる平均的な電子雲の中を運動

〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1
TEL 078-803-5681
FAX 078-803-5681
Email: uchino@kobe-u.ac.jp

すると近似して電子エネルギーを計算する方法である。しかし、HF法では、異種スピン電子間の相関を考慮していない為、電子間反発を過剰に見積もってしまう。HF近似に加えて異種スピン電子間の相関、いわゆる電子相関を考慮するするには、配置間相互作用 (Configuration Interaction) の方法や Moller-Plesset の摂動法などを取り入れる必要がある。しかし、これらの方法は計算に膨大なメモリーと時間を要する為、クラスターを用いたガラスの量子化学計算では少数の例をのぞき、殆ど用いられることがなかった。

HF法が複雑な多体波動関数の近似解を得る一手法であるのに対し、密度汎関数法 (density functional theory, 以下DFTと略す) における理論の出発点は波動関数ではなく電子密度である。DFT法は、多電子系の基底状態のエネルギーが1電子密度の汎関数としてあらわされるというHohenbergとKohn²⁾による定式化に基づいている。DFT法では通常、電子間の相互作用は、(i) 古典的なクーロン相互作用、(ii) 同種スピン間の交換エネルギー、(iii) その他すべての電子間の相互作用に起因する相関エネルギー、の3つに分割して計算される。したがって、密度汎関数法では、HF近似には取り入れられていなかった異種スピン間の電子相関が(iii)の相関エネルギーに原理的に組み込まれていることになる。歴史的には、DFT法は電子相関を考慮した結晶のバンド計算の一手法として発展してきた。しかし、1980年代後半から1990年代にかけて、分子中の結合電子のような局在化した電子の電子間相互作用を記述する有効な汎関数が次々と提案されて以来³⁾、DFT法は、分子の電子構造を計算する方法としても盛んに用いられるようになってきた。現在では、DFT法は電子相関を考慮した計算手法として量子化学計算における標準的計算法となりつつある。

2.2 クラスタ近似法

固体構造の一部をクラスターとして切り出し、そのクラスターに関する量子化学計算を行うことで対応する固体の電子構造を計算する方法をクラスター近似法とよぶ。先にも述べたように、ガラスは結晶に比べより電子状態が局在化していると予想されるので、クラスター近似は、期待されるガラスの局在電子状態を計算する際に特に有効である⁴⁾。しかし、固体をクラスターにより切り出した場合、クラスターの表面効果を完全に無視することはできない。その効果はクラスターのサイズが小さければ小さいほど顕著になる。特に、切り出した際に現れる表面ダングリングボンドを如何に補償するかが計算を遂行する上で大きな問題となる。

クラスター表面のダングリングボンドを補償する最も単純かつ有効な方法が、水素原子による末端原子の修飾であるとされている⁴⁾。しかし、この方法も万能ではなく、特にクラスターの振動計算を行う場合、何らかの形で振動状態に末端水素の影響が現れるので、計算結果の解析の際は注意を要する。その他、クラスター表面のダングリングボンドを補償する方法として、仮想的な正、負点電荷をクラスター表面に配置する方法⁵⁾や、古典的な静電相互作用のみを考慮した数多くの原子でクラスターを覆う方法⁶⁾などが提案されているが、いずれも長所、短所があり、計算の目的に応じて使い分けられている。

3. 量子化学計算によるガラス構造、物性解析の実施例

3.1 シリカガラス中の環構造

SiO₂ (シリカ) は酸化物ガラスの中で最も代表的なガラス構成成分である。したがって、SiO₂をほぼ100%含むシリカガラスの構造、電子状態、振動状態に関しては、これまでに多数の実験的、理論的研究成果が蓄積されている。シリカガラスの構造を考える上で、よく用いられる概念が「環構造」である。一般に、SiO₄

四面体 n 個からなる閉じた環構造を n 員環とよぶ。 α -石英などのシリカ結晶の構造は 6 員環のみから形成されている。しかし、シリカガラスでは、結晶と異なり様々なサイズの環構造が存在していると考えられており、その環構造の分布という観点からシリカガラスの構造が議論されることが多い。中でも、小さな環構造である 2, 3, 4 員環はその幾何学的制約からシリカガラスのランダムネットワーク構造中でも比較的規則正しい構造を有していると予想される (図 1 参照)。それゆえ、これら $n=4$ 以下の環構造をシリカガラスの中距離秩序構造と考える研究者もいる⁷⁾。

シリカガラス中に 3, 4 員環構造の存在の可能性を初めて実験的に示したのが、Galeener らによる一連のシリカガラスのラマンスペクトルの研究である⁸⁾。シリカガラスのラマンスペクトルを測定すると、約 $495,606\text{ cm}^{-1}$ に比較的鋭敏なピークが現れる。これらのピークは、その狭いバンド幅から、何らかの欠陥構造 (Defect) に起因するものと考えられ、D 1, D 2 ピークと名づけられた。Galeener ら⁹⁾は、経験的な力場に基づいて、3, 4 員環構造の振動解析を行い、D 1 (4 員環), D 2 (3 員環) ピークは、これら環構造内の酸素の呼吸振動 (同位相で環構造内の酸素が一様に運動する振

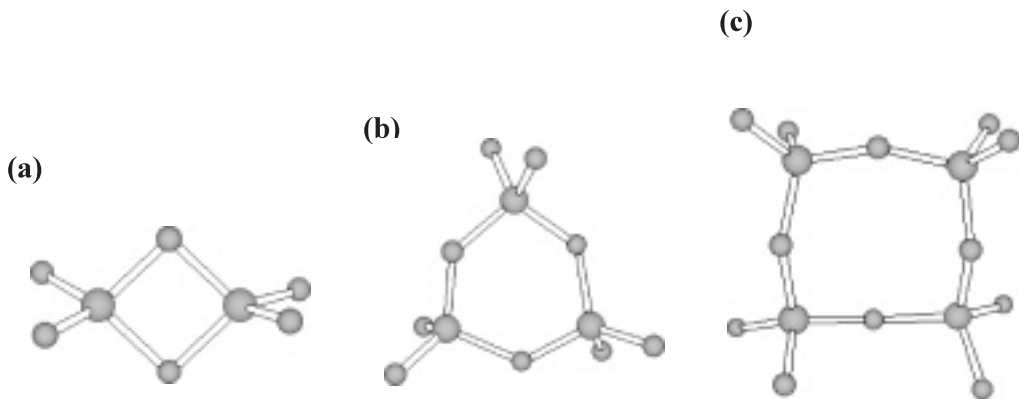


図-1 シリカガラスネットワーク中の環構造。大きい球がシリコン原子、小さい球が酸素原子を示す。
(a) 2 員環 (稜共有構造) (b) 3 員環 (c) 4 員環

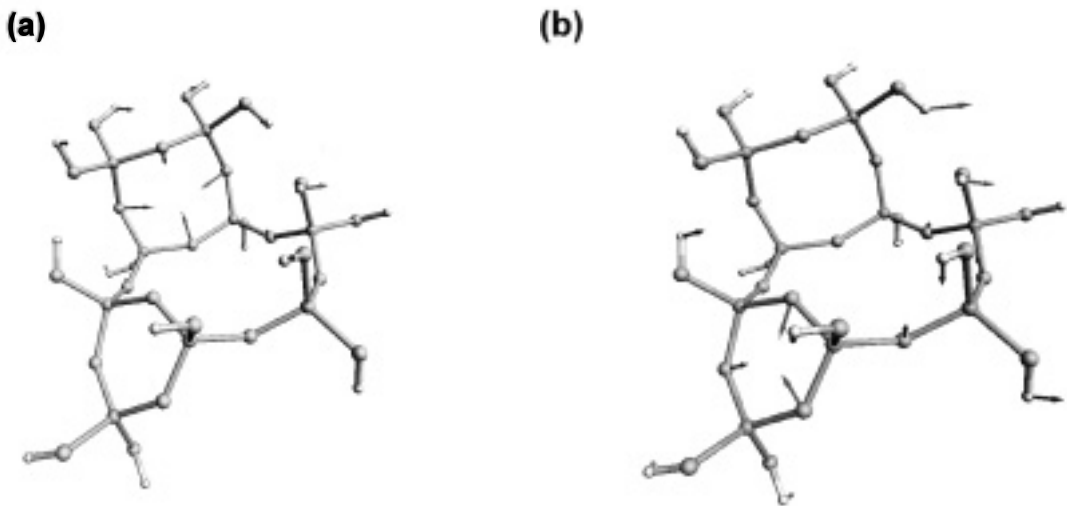


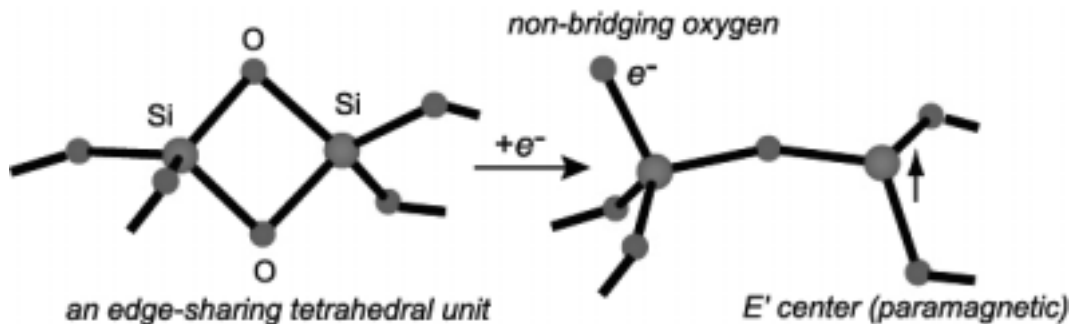
図-2 量子化学計算によって求められた、(a) 4 員環、(b) 3 員環構造中の酸素の呼吸振動の様子。各クラスターの末端は水素原子によって終端されている。(文献 10 より)

動)に由来すると帰属した。Galeenerらの帰属が妥当であるか検証する為、我々は、ランダムネットワーク中に埋め込まれた3, 4員環構造を含むクラスターについてHF近似によるab initio分子軌道計算を実行し、その振動構造を解析した¹⁰⁾。その結果、3, 4員環構造内に局在化された酸素の呼吸振動がD₁, D₂ピークに対応する波数域に表れることが示された(図2参照)。このように、量子化学計算はGaleenerらの帰属が正しいことを示すだけでなく、これらの振動が実際に局在化している様子を表すことにも成功した。また、同様の結果がPasquarelloとCarによる第一原理分子動力学計算によっても報告されている¹¹⁾。

次にさらに小さな環構造であり、かつシリカネットワーク内の最小の環構造である2員環構造の計算結果を紹介する。図1に示すように、2員環構造は隣接するSiO₄四面体の稜を共有しているという点で、他の環とは異なる構造を有していることがわかる(他の環構造はすべてSiO₄四面体の頂点を共有する頂点共有構造である)。このようなシリカの稜共有構造は、シリカ微粒子の表面の隣接した二つの水酸基の脱水縮合反応で形成されることが実験的に示されている¹²⁾。ただ、稜共有構造の歪エネルギー $\Delta E_{2\text{員環}}$ が約2 eVと他の環構造に比べて大きい為¹³⁾($\Delta E_{3\text{員環}} \sim 0.3 \text{ eV}$, $\Delta E_{4\text{員環}} \sim 0.02 \text{ eV}$ ¹³⁾)、バルクのシリカガラス中ではその存在量は非常に少ないであろう。しかし、「欠陥」レベルではこ

のような稜共有構造もシリカガラス内部に存在すると予想される。我々は、量子化学計算の結果、稜共有構造がシリカガラスの欠陥構造および関連する光化学反応を考える上で何らかの役割を果たしているのではないかと推察するに至った。その理由を以下に述べる。

我々の量子化学計算¹⁴⁾の結果、頂点共有のSiO₄四面体に意図的に電子を1個付加させると系のエネルギーは1.3 eV程度上昇することがわかった。一方、頂点共有構造に電子を1個付加させると、1.8 eV程度のエネルギーの安定化が起こると共に、頂点共有構造内の1本のSi-O結合が開劣し、不對電子を有する3配位シリコンと、負の電荷を帯びた反磁性非架橋酸素が形成されることがわかった(図3参照)。ここで生じた不對電子を有する3配位シリコンは、いわゆるE'センターとよばれる構造で、シリカガラス中で観測される常磁性中心のひとつである。以上の結果は、シリカネットワーク中に稜共有構造が存在すると、自発的に電子を取り込み常磁性のE'センターと反磁性の非架橋酸素構造に変化しうることを示している。シリカガラスの電子励起過程で生成する正孔の捕獲中心については、非架橋酸素正孔中心(Non-bridging oxygen hole center)やE'センターの一つであるE'₁'などのモデルがある。しかし、正孔と同時に生成する電子がどのような形でガラスネットワーク中に存在するかについては未知の点が多かった。本計算結果は、稜共有



図一三 稜共有構造に電子が捕獲された際の構造変化。(文献14より)

構造が励起電子の受け皿となり得ることを示したものであり、イオン化を伴う電子励起過程における電子側の反応経路についての新しい知見を与えるものと期待される。

3.2 シリカガラス中の E' センターの微視的モデル

3.1 で述べたように、 E' センターとは不対電子を有する 3 配位シリコンの欠陥構造の総称である。 E' センターは、その g 値、超微細構造定数、熱的安定性等の違いから様々な構造種が存在すると考えられている¹⁵⁾。中でも E'_γ センターとよばれる構造はもっとも一般的に観測される E' センターである。 E'_γ センターのスピンハミルトニアンパラメーターの実測値を表 1 に示す。実測の E'_γ センターのスピンハミル

トニアンパラメーターは、 α -石英で観測される E'_1 センターのそれと類似している為、これら二つの E' センターは同一の微視的構造を持つと考えられることが多かった¹⁶⁾。ここで、 E'_1 センターのモデルとは Si-Si 結合中に正孔が捕獲されることによって生じる不対電子を有する常磁性 3 配位シリコンと、正の電荷を帯びた反磁性 3 配位シリコンの対である (図 4 a 参照)。しかし、このモデルをガラスの E'_γ センターにそのまま適用すると、シリカガラスで報告されているいくつかの実験事実を説明するのに困難が生じる。例えば、このモデルでは、 E'_γ センターに水素原子がトラップされた E'_β センターや、酸素分子がトラップされた peroxy radical などの生成機構が説明できないか、または、得られる構造が実測のスピンハミルトニ

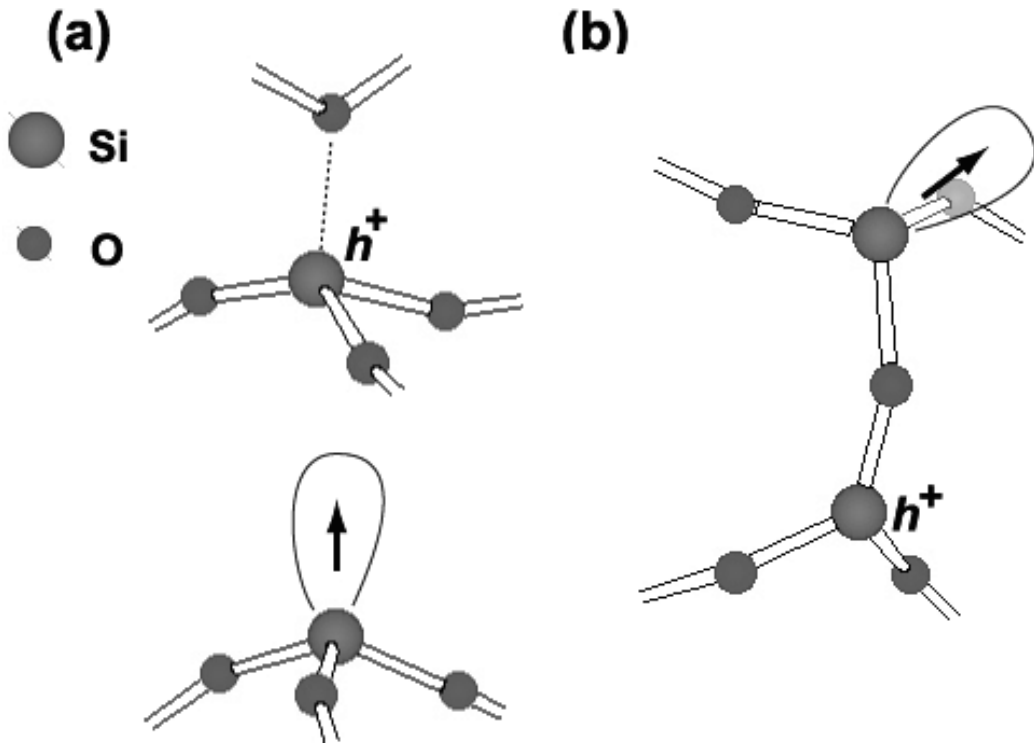


図-4 これまでに提案された E'_γ センターの構造モデル。
 (a) E'_1 センター由来のモデル (b) 筆者らにより新しく提案されたモデル。(文献 17 より)

表-1 シリカガラス中の E_{γ}' センターのスピンハミルトニアンパラメーターの実測値と、図 4 (b) で示した欠陥モデルについての計算値との比較 (文献 19 より)

	g_1	g_2	g_3	$A_{\text{iso}}(^{29}\text{Si})$
実測値	2.0018	2.0006	2.0003	42 mT
計算値 ^a	2.0019	2.0006	2.0001	-40.9 mT

^a 計算値に関してはいくつかのクラスターに関して計算した値の平均値を示している。

アンパラメーターを再現しなくなる¹⁷⁾。そこで、我々はシリカガラス中に観測される E_{γ}' センターは、 α -石英で観測される E_1' センターとは異なる微視的構造を有していると考え、そのモデルとして図 4 b に示した bridged hole-trapping oxygen-deficiency center (BHODC) という構造モデルを提案した¹⁷⁾。我々は、このモデルにより、先に述べた E_{γ}' センター由来の E_{β}' センターや peroxy radical の生成機構を矛盾なく説明できるだけでなく、 E_{γ}' センターが外部電場の極性の変化に伴ってその極性を変えらるといういわゆるスイッチング現象をも説明できることを示した¹⁸⁾。BHODC モデルを提案した当初は、その構造の前駆体として、稜共有構造の酸素が欠乏した特殊な構造を仮定していた。しかし、その後行った量子化学計算の結果、BHODC が頂点共有構造の酸素欠乏欠陥の正孔捕獲過程でも生成しうること、さらに、BHODC モデルの g 値の計算値は、実測の E_{γ}' センターの g 値を定量的に再現することを見出した¹⁹⁾ (表 1 参照)。以上の結果より、我々は、BHODC 構造が、従来提案されてきた E_1' センターモデルよりも、シリカガラス中の E_{γ}' センターの微視的構造を説明するモデルとしてより妥当な構造モデルであると考えている。

3.3 アモルファスシリカ微粒子の青色発光の微視的モデル

近年、我々は、粒径数ナノメートルのアモル

ファスシリカ微粒子の構造と発光現象についての研究を行っている²⁰⁾。その研究の過程で、同微粒子を大気中数時間 300°C 程度の温度で加熱することにより、450 nm 付近にピークをもつ幅の広い発光バンドが得られることを見出した²¹⁾。同様の発光が、アモルファスシリカ微粒子の表面をシランカップリング剤により修飾した場合にも観察された²²⁾。そこで、我々は、得られた青色発光の微視的起源についての知見を得るため、量子化学計算にもとづく考察を行った。

青色発光の強度は、加熱により上昇することから、発光に寄与する構造は、シリカ微粒子表面の水酸基の脱水縮合反応の結果生成すると推察される。しかし、シリカ表面水酸基の脱水縮合反応を記述する際によく用いられる $2 \equiv \text{Si-OH} \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ という反応式では、青色発光中心の生成過程を説明することができない。そこで、我々はシリカ微粒子表面には、 $\equiv \text{Si-OH}$ という形のシラノール基以外にも、一つの Si に二つの水酸基が結合したシラノール基 ($=\text{Si}(\text{OH})_2$ 、一般に geminal silanol と呼ばれる) が数多く存在するという事実²³⁾ に注目した。1 対の geminal silanol が縮合反応した場合に予想される反応式を図 5 a, b に示す。図 5 a の反応では、3.1 で述べた稜共有構造が形成される。一方、図 5 b の反応では、2 配位シリコンと、その 2 配位シリコンに酸素分子が結合した構造ペアが形成される。青色発光

は、250, 350 nm の紫外線により励起されることがわかっているため、図 5 a, b に示した構造のいずれかが 250, 350 nm 付近に励起エネルギーを持てば、アモルファスシリカ微粒子の青色発光種の有力な候補となるであろう。時間依存密度汎関数法による励起エネルギーの計算²¹⁾の結果、図 5 a に示した稜共有構造の第一励起エネルギーは 6.86 eV (約 180 nm) であり、この構造は青色発光の起源とは成り得ないことがわかった。一方、図 5 b に示した欠陥構造ペアは、発光励起スペクトルに対応した 250, 350 nm 付近に励起エネルギーを持つことがわかった (図 6 参照)。現在、今回提案した

構造モデルの妥当性を検証するべく、さらなる研究を行っている。

4. 今後の展開

以上、量子化学計算に基づくガラスの構造、物性解析の実施例をシリカガラスの計算結果を中心に紹介した。この他、我々は、シリカガラスの光誘起構造変化²⁴⁾、シリカガラス中のゲルマニウム原子の電子構造²⁵⁾、カルコゲナイドガラスの電子構造および光化学反応²⁶⁾についても同様の量子化学計算を行っている。このように、クラスター近似による量子化学計算は、バンド計算が適用できないガラスの電子構造を計

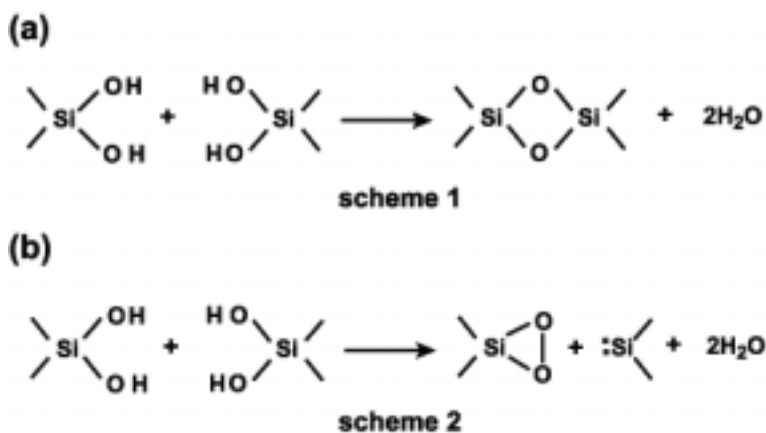


図-5 geminal silanol group が関与する脱水縮合反応の二つのモデル。(文献 21 より)

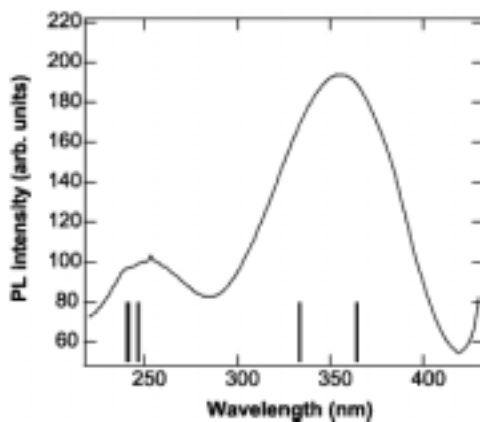


図-6 シリカ微粒子で観測された青色発光バンド (発光波長 450 nm) の発光励起スペクトルと、図 5 (b) で生成した欠陥モデルの励起エネルギーの計算値 (縦の実線)。(文献 21 より)

算する上で、非常に有力な計算方法であるといえる。しかし、先にも述べたように、クラスター近似ではクラスター内に十分局在した電子状態でないと、表面効果が表れてしまう。そのような、クラスター近似の欠点を克服する為、近年、周期的境界条件を採用し、かつ、原子間に働く力はDFT理論に従って計算しながら分子動力学計算を行うという、いわゆる第一原理分子動力学法による計算結果がシリカガラスのような単純な組成のガラス系について報告されはじめた²⁷⁾。これまで行われた第一原理分子動力学計算では、まだユニットセル内の総原子数が数十個程度に限られているが、計算機性能の進歩に伴って、より大きな、複雑な系へと発展していくのは間違いないものと思われる。今後、ガラスの電子構造の計算手法は、量子化学計算と、第一原理分子動力学計算とが、お互いの利点、欠点を補完しながら、進展してゆくものと期待される。

注

- 1 W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- 2 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, B 864 (1964).
- 3 R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, Univ. Press, Oxford, 1989).
- 4 T. Uchino, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5, 517 (2001).
- 5 S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* 61, 869 (1988).
- 6 A. H. Edwards, P. Sushko, A. L. Shuluger, and V. B. Sulimov, *IEEE Tras. Nucl. Sci.* 49, 1383 (2002).
- 7 たとえば S. R. Elliott, *Nature* 354, 445 (1991).
- 8 F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* 49, 53 (1982).
- 9 R. A. Barrio, F. L. Galeener, E. Martinez, and R. J. Elliott, *Phys. Rev. B* 48, 15672 (1993).
- 10 T. Uchino, Y. Tokuda, and T. Yoko, *Phys. Rev. B* 58, 5322 (1998).
- 11 A. Pasquarello and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* 80, 5145 (1998).
- 12 B. C. Bunker, D. M. Haaland, T. A. Michalske, and W. L. Smith, *Surf. Sci.* 222, 95 (1989).
- 13 T. Uchino, Y. Kitagawa, and T. Yoko, *Phys. Rev. B* 61, 234 (2000).
- 14 T. Uchino and T. Yoko, *Phys. Rev. B* 68, 041201 (R) (2003).
- 15 D. L. Griscom, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99, 923 (1991) ; W. L. Warren, E. H. Poindexter, M. Offenber, and W. Muller-Warmuth, *J. Electrochem. Soc.* 39, 872 (1992).
- 16 D. L. Griscom, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 61, 213 (1986).
- 17 T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. B* 62, 2983 (2000) ; T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. Lett.* 86, 5522 (2001) ; T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4560 (2001).
- 18 T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. B* 64, 081310 (R) (2001).
- 19 T. Uchino and T. Yoko, *Phys. Rev. B* 74, 125203 (2006).
- 20 T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, and K. Aoki, *Phys. Rev. B* 69, 155409 (2004) ; T. Uchino and T. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1164 (2004) ; T. Yamada and T. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* 87, 081904 (2005).
- 21 T. Uchino, N. Kurumoto, and N. Sagawa, *Phys. Rev. B* 73, 233203 (2006).
- 22 N. Sagawa and T. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* 87, 251923 (2005).
- 23 C. C. Liu and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 5103 (1996).
- 24 T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1777 (2001).
- 25 T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1475 (2000) ; T. Uchino, M. Takahashi, and T. Yoko, *Appl. Phys. Lett.* 79, 359 (2001).
- 26 T. Uchino, D. C. Clary, and S. R. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* 85, 3305 (2000) ; T. Uchino, D. C. Clary, and S. R. Elliott, *Phys. Rev. B* 65, 174204 (2002) ; T. Uchino and S. R. Elliott, *Phys. Rev. B*, 67, 174201 (2003).
- 27 A. Pasquarello, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5, 503 (2001).