

# DV-X $\alpha$ 法によるニューガラスの電子状態の検討

兵庫教育大学

小和田 善之

## Electronic State Calculation of New Glasses by DV-X $\alpha$ Cluster Method

Yoshiyuki Kowada

Hyogo University of Teacher Education

### 1. はじめに

近年のコンピュータの計算速度の飛躍的向上にともなって、分子軌道計算法の中でも従来困難であった第一原理計算を、材料物性の理解や材料設計に応用しようとする試みがなされている。その中でも、第一原理計算の一つであるDV-X $\alpha$ 法は、種々の特徴を有することから、金属材料や、半導体材料など様々な分野で利用されている<sup>1)~4)</sup>。

このDV-X $\alpha$ 法をニューガラスの物性や構造の解析に用いる場合、いくつか注意すべき点がある。ガラス材料は、構造上の特徴として、3次元ランダムネットワーク構造を有し、構造に並進対称性を持たない。このことは、結晶中のクラスター計算を行う場合に有効な、点電荷によるMadelung potentialを、ガラス材料に適用することが困難であることを意味している。つまり、局所的な電子状態を算出し、定性的な議論を行う場合にはそれほど問題にならないが、バルクとしてのニューガラスの電子状態を求め、定量的な議論を行おうとする場合、モデルクラスターの構築や、その計算手法に工夫が必要となる。

ここでは、ニューガラスの電子状態にDV-X $\alpha$ 法を応用するために、局所的電子状態を検討した例として、SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>=P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)系ガラスのアルカリ拡散防止性と電子状態について、またバルクとしてのニューガラスの電子状態を検討する方法として、SiO<sub>2</sub>ガラスの電子状態へのエンベッド法の応用について述べる。

### 2. DV-X $\alpha$ 法

DV-X $\alpha$ 法の詳細については、いくつかの成書があるので参考にさせていただきたい<sup>5),6)</sup>。ここでは、DV-X $\alpha$ 法の特徴について簡単に述べる。

DV-X $\alpha$ 法は、1951年にJ. C. スレーターにより提唱されたハートリー・フォック・スレーター法、通称X $\alpha$ 法<sup>7)</sup>のひとつであり、Northwestern大学D. E. Ellisや京都大学・足立裕彦らにより開発された方法である<sup>8)</sup>。この方法では、一般的な第一原理分子軌道計算法であるハートリー・フォック法で、非常に長い計算時間を必要とする交換積分項に、スレーターにより提案された(1)式を用いる。

$$V_{xc}(r) = -3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(r) \right]^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_{\uparrow}$ は上向きスピンの電子密度であり、

$\alpha$ はこの方法に必要なパラメータであるが、経験的に $\alpha=0.7$ とすると計算結果が実験値をよく再現できることがわかっている<sup>9),10)</sup>。この式は、電子密度の1/3乗に比例する非常に簡単な形を取るため、計算時間を桁違いに短縮することが可能となる。

さらに、DV-X $\alpha$ 法では、永年方程式を、次の(2)、(3)式のように実空間にサンプル点を取り数値的に計算する。

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h(r_k) \chi_j(r_k) \quad (2)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad (3)$$

ここで、 $H$ は一電子ハミルトニアン、 $r_k$ は $k$ 番目のサンプル点で、合計 $N$ 個のサンプル点の和として計算を行っている。 $\omega(r_k)$ は、各点での重みで、サンプル点の密度の逆数になる。

上記のような手法を取り入れたことで、DV-X $\alpha$ 法は下記のような他の方法に見られないいくつかの特徴を有する。

(1) X $\alpha$ ポテンシャルを用いているので、正確さを失うことなく計算時間を大幅に短縮した第一原理の計算ができる。

(2) 分子軌道の基底関数として、数値関数を用いるため、水素からアクチノイドまで、周期表の全元素について、同じ精度で計算ができる。また、相対論効果を考慮した計算も可能である。

(3) スレーターの遷移状態法を用いることで、種々の電子遷移の際の軌道エネルギーを正確に計算できる。

(4) DV数値積分法で積分を行うので、任意の物性値に対する種々の多中心積分を第一原理から求めることができる。その結果、分光スペクトルのピーク強度などを正確に計算できる。

このような特徴を有することから、DV-X $\alpha$ 法はニューガラスの電子状態の計算に適した方法であるといえる。

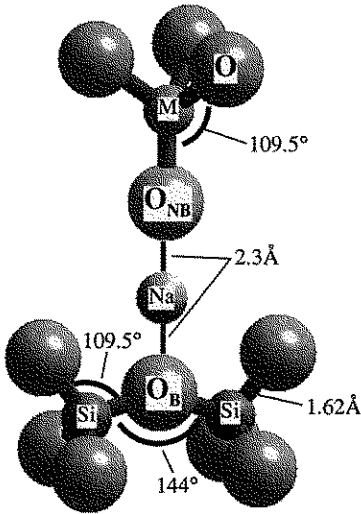
### 3. SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>=P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)系ガラスのアルカリ拡散防止性と電子状態

ガラス中の局所的な電子状態が影響を与える物性の一つとして、ガラス中のイオンの移動があげられる。これは、ガラス中のイオンが移動する場合に、ある種の活性化エネルギーを越えることで次のサイトに移動するが、この活性化エネルギーの要因の一つが、ガラスマトリックスとの間の化学結合であると考えられるためである。

ここでは、良好なアルカリ拡散防止性を示すSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系およびSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ガラスについて電子状態を求めた結果を示す<sup>11)</sup>。

ソーダライムシリカガラス基板上にゾルーゲル法により作製したSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系およびSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ガラスコーティング膜は、コーティングのない基板やSiO<sub>2</sub>ガラスをコーティングした基板に比べ、良好なアルカリ拡散防止性を示すことが報告されている<sup>12)</sup>。また、この拡散防止性は、コーティング膜がアルカリイオンをブロックしているのではなく、膜中へのアルカリイオンの捕獲によることが実験的に明らかになっている。このような物性は特にガラス中のアルカリイオン周辺の電子状態に特徴があるものと考えられる。そこで、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系およびSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系と、従来より同様のアルカリ拡散防止性を示すことが知られているSiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスについてガラス中のアルカリイオン周辺の電子状態をDV-X $\alpha$ 法により算出した。

計算に用いたクラスターをFig. 1に示す。SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系ガラス骨格の電子状態を検討した結果から、これらの系のガラス中でM-O<sub>NB</sub>という結合を持つ非架橋酸素が生成しやすい傾向が得られていたため、ナトリウムイオンにMO<sub>4</sub>四面体構造の非架橋酸素が配位した構造を考えた。また、ガラス中では、ナトリウムイオンにガラス骨格中の架橋酸素(O<sub>B</sub>)も配位していると考えられることから、Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>クラ



M-O : Si 1.62, P 1.55, Ti 1.95, Zr 2.20 Å

Fig. 1. Structure of the cluster for a model to discuss the stability of the sodium ion in the  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  glasses.

スターの架橋酸素をナトリウムイオンに配位させたモデルを用いた。このモデルクラスターは、 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  系ガラス中のナトリウムイオン周辺の電子状態を検討するための、最も簡単なモデルクラスターであると考えられるが、ガラス中のイオンの安定性を定性的に議論するためには十分なモデルであると思われる。

ナトリウムイオンの動きと関係が深いと思われる、 $\text{O}_{\text{NB}}\text{-Na}$  間、 $\text{Na-O}_B$  間、 $\text{Si-O}_B$  間の結合次数を Fig. 2 に示す。図中  $\text{O}_{\text{NB}}\text{-Na}$  間の結果を○で、 $\text{Na-O}_B$  間を△で、 $\text{Si-O}_B$  間の値を□で示している。 $\text{SiO}_2$  ガラスに対応する、M として Si を配置したクラスターでは、 $\text{O}_{\text{NB}}\text{-Na}$  間、 $\text{Na-O}_B$  間のいずれの結合次数も小さくなり、このような構造でのナトリウムイオンは不安定な状態にあることを示している。特にガラス骨格に対応する  $\text{Si-O}_B$  間の結合次数が非常に小さくなることから、ナトリウムイオンのみならず、ガラス骨格の結合状態まで不安定になることがわかる。一方、M として P, Ti, Zr を用いたクラスターでは  $\text{O}_{\text{NB}}\text{-Na}$  間、 $\text{Na-O}_B$  間、 $\text{Si-O}_B$

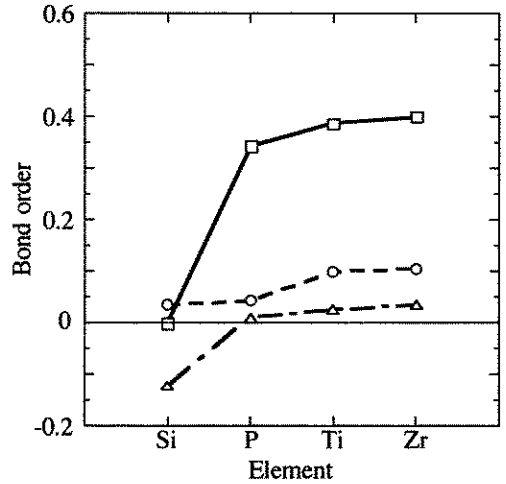


Fig. 2. Bond orders of  $\text{O}_{\text{NB}}\text{-Na}$  (○),  $\text{Na-O}_B$  (△), and  $\text{Si-O}_B$  (□).

$\text{O}_B$  間のいずれの結合次数も、Si の場合に比べ大きな値をとる。このことは、これら  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  系ガラス中で、ナトリウムイオンが安定に存在することを示唆している。また、 $\text{O}_{\text{NB}}\text{-Na}$  間および  $\text{Na-O}_B$  間の結合次数が大きくなることは、ナトリウムイオンの移動を阻害する要因の一つとなっているものと思われる。

#### 4. $\text{SiO}_2$ ガラスの電子状態へのエンベッド法の応用

ニューガラスの電子状態を定量的に検討するためには、バルクのガラス中におけるクラスター周辺の環境を計算に取り入れる必要がある。その方法の一つとして、原子のポテンシャルを改良した pseudo potential を使い、バルク中に近い環境を作り出すエンベッド法がある。この方法は、結晶材料の計算をより定量的に行うために考案された方法である<sup>13)</sup>。様々な酸化物結晶について、ポテンシャルのみを計算に取り入れる場合には、実際の原子を配置する場合に比べ、計算時間の増加は極めて少ないのに対し、ポテンシャルの効果はバルク中の環境を再現するために非常に有効であることが示されて

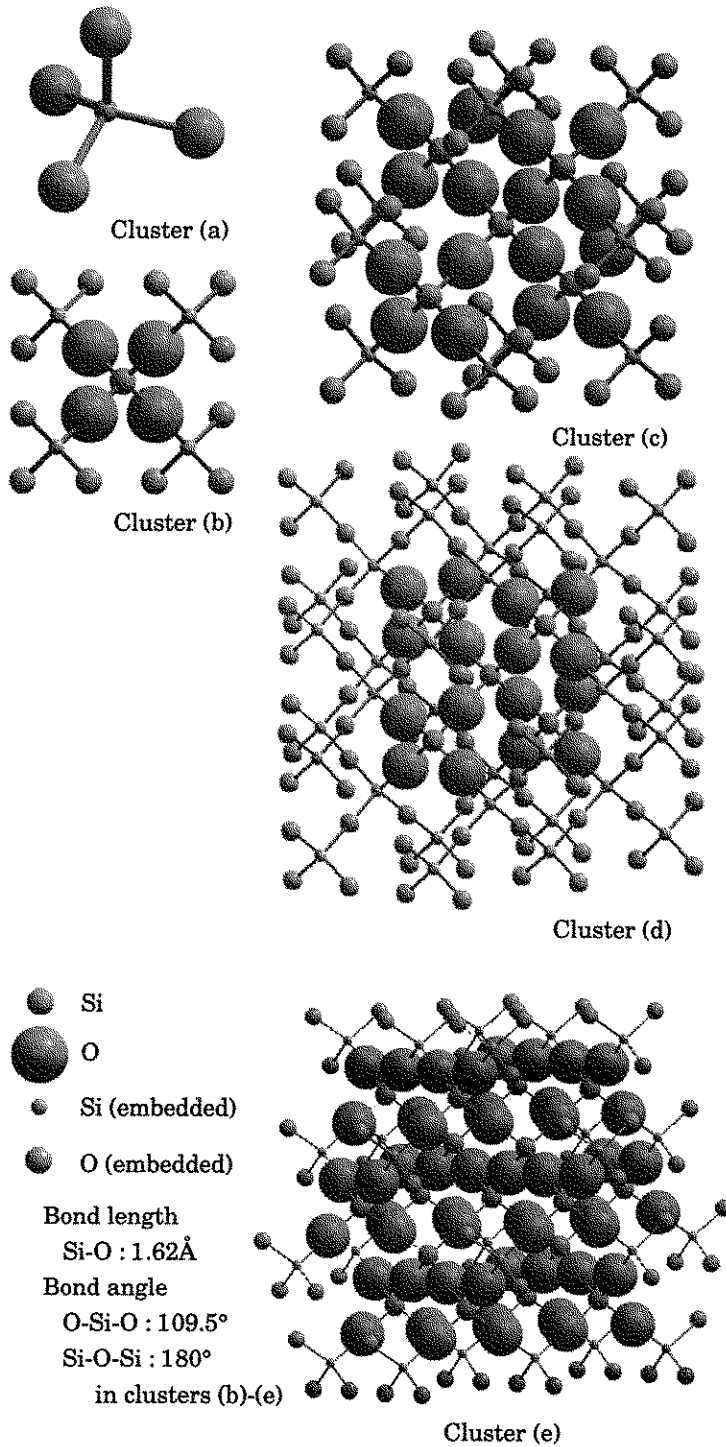


Fig. 3. Structures of the model clusters: (a) isolated  $\text{SiO}_4^{4-}$ , (b) embedded  $\text{SiO}_4^{4-}$ , (c) embedded  $\text{Si}_5\text{O}_{16}^{12-}$ , (d) embedded  $\text{Si}_5\text{O}_{16}^{12-}$  with second shell of embedding units, (e) embedded  $\text{Si}_{17}\text{O}_{52}^{36-}$ .

いる。そこで、この方法をケイ酸塩ガラスの計算に応用するため、クラスターサイズやエンベッドユニットサイズについて検討した結果を述べる<sup>14)</sup>。

Fig. 3 に、エンベッド法の有効性を検討するために用いたモデルクラスターを示す。クラスター(a)は、 $\text{SiO}_4^{4-}$  イオンの単量体であり、孤立したイオンである。クラスター(b)は、クラスター(a)に対して、ポテンシャルのみを用いる  $\text{SiO}_3$  のエンベッドユニットを4つ配置したモデルであり、クラスター(c)は、中心のクラスターのサイズを増加したモデル、またクラスター(d)は、さらにエンベッドユニットの数を2層に増したモデルである。クラスター(e)は、中心のクラスターサイズを  $\text{Si}_{17}\text{O}_{52}$  としたモデルであり、さらに周囲にエンベッドユニットを1層追加している。このクラスター(e)の結果は、バルクの結果に最も近いものと考えられる。エンベッドユニットを配置する場合には、その価数をどのような値にするかが問題となるが、ここでは、中心のクラスターとエンベッドユニットのトータルの電荷がゼロとなるように、エンベッドユニット中の Si および O の電荷を調整した。

Fig. 4 に、計算により得られたエネルギーレベル構造を示す。図中、実線で電子の詰まっている占有軌道を、破線で、空軌道を示している。また、縦軸のエネルギーは、計算により得られた絶対値をそのまま示している。

クラスター(a)では、価電子領域の占有軌道は、 $2s$  および  $2p$  軌道を主成分としており、空軌道は  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  から主に構成されている。クラスター(a)が、負に帯電しているため、 $0 \text{ eV}$  になるべきフェルミエネルギー ( $E_F$ ) は  $+23.8 \text{ eV}$  と大きな値をとることがわかる。これに対し、エンベッドユニットを配置したクラスター(b)では、 $E_F$  が  $-7.2 \text{ eV}$  まで低下している。ここで、注目すべき点が2点ある。第1点は、占有軌道の  $2p$  を主成分とする軌道が、2つのグループに分離することである。通

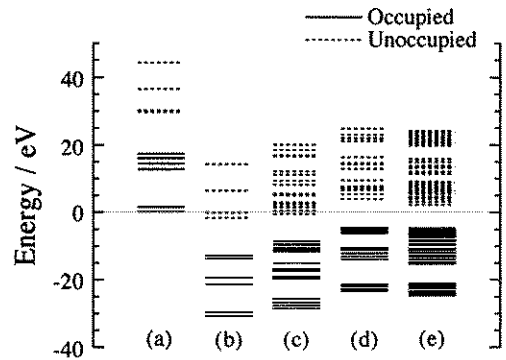


Fig. 4. Valence energy level diagram for clusters (a)-(e).

常の DV-X $\alpha$  法の計算から、ケイ酸塩ガラスのクラスター中に架橋酸素が形成することにより、 $2p$  軌道からなる分子軌道のバンドの低エネルギー位置に、架橋酸素による結合性の軌道が現れることがわかっているが、ここでみられる  $2p$  のバンドの分離は、それに対応している。つまり、実際のクラスターは  $\text{SiO}_4$  という孤立したイオンであるにもかかわらず、エンベッドユニットを配置することで、架橋酸素と類似した環境を  $\text{SiO}_4$  クラスター上の酸素に与えたことになる。もう1点は、クラスター(a)とクラスター(b)を比較した場合、エネルギーの絶対値は異なるが、例えば各分子軌道を構成する主な原子軌道など、定性的には両者が非常に似かよっていることである。このことは、レベル構造や結合状態の定性的な議論を行う場合には、孤立したイオンのモデルクラスターでも可能であることを示している。

中心のクラスターサイズを増加したクラスター(c)、さらにエンベッドユニットサイズを増加したクラスター(d)では、それぞれの分子軌道により形成されるバンドの密度が増加し、 $E_F$  が  $0 \text{ eV}$  に近づいていく。さらにクラスターサイズの大きいクラスター(e)では、各バンドの密度が増加するものの、クラスター(d)とほぼ同様のレベル構造を持つ。つまり、エネルギーレベル構造から見ると、クラスター(d)は中心のクラスターサイズが小さいにも関わら

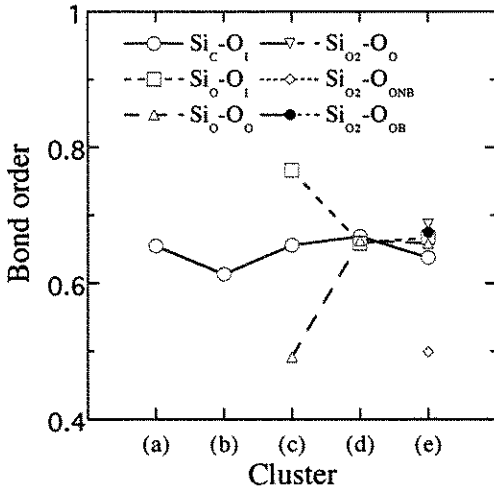


Fig. 5. Bond order of Si-O in the clusters (a)-(e).

ず、エンベッドユニットの効果で、より大きいクラスター(e)とほぼ同じ電子状態を持つことがわかる。

次に、クラスター(a)-(e)中の Si-O の結合状態の変化を Fig. 5 に示す。図中、Si<sub>C</sub> は中心の Si イオン、O<sub>I</sub> は Si<sub>C</sub> に配位している O イオン、Si<sub>O</sub> および O<sub>O</sub> はそれぞれ中心の SiO<sub>4</sub> ユニットに配位している SiO<sub>3</sub> ユニット中の Si および O イオンを示している。クラスター(e)ではさらに外側に SiO<sub>3</sub> ユニートを配置しているが、このユニットには 2 種類の O イオンが存在するため、SiO<sub>2</sub>-O<sub>OB</sub> および SiO<sub>2</sub>-O<sub>ONB</sub> の 2 種類に分類して結果を示している。

クラスター(a)では、Si<sub>C</sub>-O<sub>I</sub> 間の結合次数は 0.64 となる。クラスター(b)では結合次数は若干減少するが、クラスター(c), (d), (e) とクラスターサイズおよびエンベッドユニットサイズが変化しても、中心の Si<sub>C</sub>-O<sub>I</sub> 間の結合次数はそれほど大きく変化しない。これに対し、クラスター(c)にみられるように、外側の Si-O 間の結合次数は中心付近とは大きく異なることがわかる。しかしながら、エンベッドユニットサイズを増加したクラスター(d)では、クラスター中に観察される 3 種類の Si-O 結合の結合次数がほぼ一致し、クラスター全体がバルク中とほ

ぼ同じ環境にあることがわかった。このように、エンベッド法を用いる場合には、SiO<sub>3</sub> ユニートに換算して、少なくとも 2 層のエンベッドユニットを配置することで、計算を行うクラスター全体をバルク中とほぼ同じ環境におくことができることが明らかになった。

上記のように、エンベッド法を用いることで、比較的小さいモデルクラスターを用いても、バルクの SiO<sub>2</sub> ガラスの電子状態をより定量的に検討できることを示したが、さらに実験的に得られた結果との比較を示す。Fig. 6 は、クラスター(a)-(e)における価電子領域の状態密度 (DOS) をプロットしたものである。比較のために、実験的に得られた UPS スペクトルの結果をあわせて示している<sup>15)</sup>。クラスター(a)では、O2p 軌道を主成分とする 4 つのピークが観察されるが、ピークの位置は SiO<sub>2</sub> ガラスの UPS スペクトルとはかなり異なっており、定量的な議論をするためには、このクラスターでは不十分であることがわかる。これに対し、エンベッドユニットを配置したクラスター(b)では、ピークは 2 つのグループに分離し、クラスター(b)-(e)では、DOS の形状はあまり大きくない変化しない。しかし、各ピークのピーク位置はシフトし、クラスター(d), (e) では、実測の UPS と非常に類似した DOS が得られることがわかる。クラスター(d)ですでにピーク位置、およびピーク強度ともクラスター(e)の DOS とほぼ同じになっていることから、エンベッド法がバルクのニューガラスの電子状態を算出する方法として有効であることがわかった。

このようにエンベッド法は、バルクのニューガラスの電子状態の計算を行う上で、非常に有効な方法の一つであると考えられる。

## 5. おわりに

ニューガラスの電子状態への DV-X $\alpha$  法の応用と題して述べてきたが、方法論よりも計算例

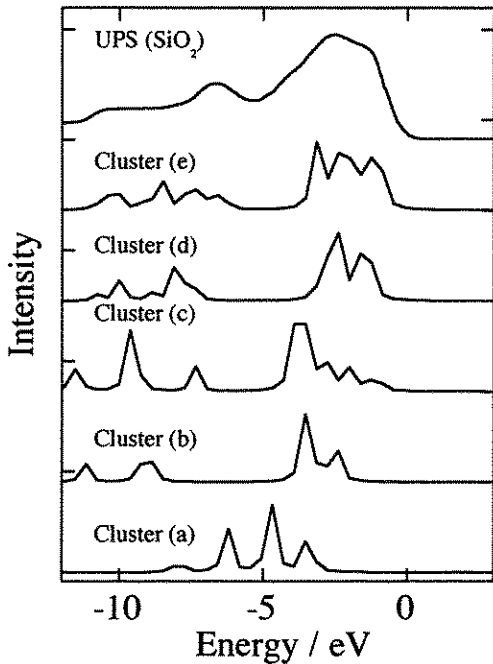


Fig. 6. Density of state (DOS) for clusters (a)–(e) and experimental UPS spectrum for  $\text{SiO}_2$  glass. All DOS are shifted +3 eV to compare with UPS.

の説明となってしまった感があり、題名から期待されることから少しはずれてしまった点をおおびしたい。本文にも示したように、方法論については、いくつかの成書があるのでそれを参考にしていただければ幸いである。また、近々「はじめての電子状態計算」と題した入門書が出版予定である。この本では、従来 UNIX ワークステーションで用いていた DV-X $\alpha$  法のプログラムを DOS/V パソコン上で動作するようにした上に、初心者が計算を始めやすいように、入力データの作成用プログラムを用意し、さらに計算の収束を自動化するといった改良を加えている。本には、プログラムの全ソースと DOS/V パソコンおよび DEC-Alpha チップを

もちいた Windows NT パソコン上で動作する全バイナリーコードを含めた CD-ROM が付録として添付される予定である。買ってきた日からすぐ DV-X $\alpha$  法の計算を始められることを目標にして書かれているので、興味を持たれた方はぜひご覧になっていただきたい。

#### 参考文献

- 1) H. Nakamatsu, T. Mukoyama and H. Adachi, *Chem. Phys.*, 143 (1990) 221.
- 2) M. Morinaga, S. Nasu, H. Adachi, J. Saito and N. Yukawa, *J. Phys. Condens. Matter.*, 3 (1991) 6817.
- 3) J. Saito, M. Morinaga and H. Adachi, *Trans. Mater. Resear. Soc. Jpn.*, 9 (1992) 160.
- 4) H. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62 (1993) 3956.
- 5) 足立裕彦, 「量子材料化学入門——DV-X $\alpha$  方からのアプローチ——」, 三共出版 (1991).
- 6) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, 「金属材料の量子化学と量子合金設計」, 三共出版 (1997).
- 7) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 385.
- 8) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45 (1978) 874.
- 9) E. J. Baerends and P. Ros, *Chem. Phys.*, 2 (1973) 52.
- 10) E. J. Baerends and P. Ros, *Molecular Phys.*, 30 (1975) 1735.
- 11) Y. Kowada, H. Adachi, and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101 (1993) 1330.
- 12) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100 (1992) 1094.
- 13) *Understanding Chemical Reactivity Vol. 12, "Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids,"* Edited by D. E. Ellis 1995; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- 14) Y. Kowada and D. E. Ellis, *Advances in Quantum Chemistry*, 31 (1998). in press.
- 15) T. H. DiStefano, D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1560.