

Si-O八面体クラスターの第一原理的分子軌道計算

Ab initio molecular orbital calculations of octahedral silicate cluster

三牧 旬 [1], 土屋 卓久 [1], 山中 高光 [2]

Jun Mimaki [1], Taku Tsuchiya [2], Takamitsu Yamanaka [3]

[1] 阪大理宇宙地球, [2] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Science, Osaka Univ, [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ., [3] Dept. Earth and Space Osaka Univ.

SiO₆八面体クラスター、Si₂O₁₀稜共有八面体クラスターについてSi-O 6配位構造の性質を電子状態から理解する目的で、第一原理的分子軌道計算を行った。これらの結果より構造安定性の議論をし、電子密度、エネルギー準位、Mulliken population analysisから電子状態の変化を見る。この計算により共有稜よりも非共有稜が長い構造が安定であるというPauling-Baur則が、分子軌道計算の結果からもエネルギー的に安定であるということが示された。

はじめに SiO₂高压多形の1つであるStishoviteはSi-O八面体が稜共有したrutile型構造をとる。また珪酸塩ペロブスカイトをはじめとして高压下では多くの鉱物がSi-O六配位をとり、このSi-O結合の性質を理解することは非常に重要である。Stishoviteの圧縮挙動はRoss et al.(1990)などによって高压下での単結晶x線構造解析により調べられており、それによると八面体の共有稜は非共有稜よりも圧縮されやすく、また apical の2配位のほうが coplanerの4配位よりも圧縮されやすいことが報告されている。このSi-O八面体の構造の性質を電子状態から理解する目的でSiO₆八面体、Si₂O₁₀稜共有八面体のクラスターの第一原理的分子軌道計算を行った。これらの結果より構造安定性の議論をし、電子密度、エネルギー準位、Mulliken population analysisから求めた結果を発表する。

計算 分子軌道計算法とは分子内の電子は原子核とほかの電子によって作られる平均的な場の中を運動しており、個々の電子の振る舞いは分子全体に広がった分子軌道関数で記述されるということを前提にして行われる。1電子Schrodinger方程式を変分法を用いてセルフコンシステントに解くことによって電子状態を決定する。結晶中から切り出したSiを中心としたクラスターにこの手法を適用して計算を行う。今回はGAMESSプログラムを用いてHartree-Fock近似によって計算を実行した。SiO₆八面体、Si₂O₁₀稜共有八面体のクラスターで外側の陽イオン位置に水素を置いたものを用いた。対称性D_{2h}を考慮し、基底関数は6-311G**を採用した。

結果 4配位と2配位Si-O結合の距離を変化させエネルギー変化を調べたところ、2配位の結合距離を短くすると4配位の結合距離が伸びた構造が安定であることがわかった。また共有稜よりも非共有稜が長い構造が安定であるというPauling-Baur則が、実測と同様に分子軌道計算の結果からもエネルギー的に安定であるということによって示された。加圧に伴う共有稜の圧縮はMulliken population analysisより共有結合性の増加の効果が考えられる。