

含フッ素シリカ中の Si-F 結合に関する分子軌道法を用いた研究

内 田 希*・前 川 尚**・新 明 正 弘***・横 川 敏 雄**

A Molecular Orbital Approach to the Nature of Si-F Bonding in Fluorine Doped Silica

Nozomu UCHIDA, Takashi MAEKAWA, Masahiro SHINMEI and Toshio YOKOKAWA

MNDO, a semiempirical SCF-MO method, was applied to the study of the nature of Si-F bonding in fluorine doped silica. The clusters $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_3^+$, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$ ($\text{X} : \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$, and $\text{SiO}_3[\text{Si}(\text{OH})_3]_3\text{F}$ were treated in this study. The dissociation energies and two center energies of the Si-X bondings were calculated. The Si-F bonding was shown to be a stable bonding in comparison with the other Si-X bonding. In the calculations of $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$ and $\text{SiO}_3[\text{Si}(\text{OH})_3]_3\text{F}$, charge rearrangements occurred on the Si-O linkages owing to the substitution of $-\text{OSi}(\text{OH})_3$ for F. The nearest neighboring Si-O bondings to Si-F bonding were shortened and the secondary nearest neighboring Si-O bondings were lengthened. This phenomena agree with the prediction of the Gutmann's bond length variation rule.

Key words: molecular orbital/MNDO/silica/fluorine

1. 緒 言

シリカガラス中に導入されたフッ素は安定な Si-F 結合を形成することが知られており、これまでも含フッ素シリカの合成法や、その熱力学的性質に関する研究が多数行われてきている。工業的にも含フッ素シリカガラスは残存-OH 基が極めて少なく、屈折率も低くなるということから、光通信用ガラスファイバーのクラッド材として注目されている。

本研究ではシリカ中の Si-F 結合をミクロな視点から理解することを目的とし、シリカガラスの内部の構造を反映したクラスターを組み立て、半経験的分子軌道法 MNDO¹⁾を用いて計算を進めた。計算に用いたクラスターは $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_3^+$, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$ ($\text{X} : \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$, $\text{SiO}_3[\text{Si}(\text{OH})_3]_3\text{F}$ の 8 種である。これらのクラスターについて、形式電荷の分布、in situ な結合の強さに対応すると考えられる二中心エネルギー²⁾、Si-X の結合の解離エネルギー等により、Si-X の結合状態、および Si-F 結合が形成された

場合の周辺の Si-O 結合への影響について考察を行った。

2. 計 算

2.1 MNDO 法

本研究では、無機物質の計算にも良好な結果を与え、大型のクラスターの計算でも現実的な計算時間内に構造の最適化まで行える、半経験的分子軌道法 MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)¹⁾を用いた。MNDO 法は、実験的に求まる物理量を高精度で再現することを目的として開発された手法で、生成熱や双極子モーメントについて、ab initio (非経験) 法に比較してかなり良い結果を短時間の内に算出し、現在、半経験的分子軌道法としては最も信頼性が高いとされている。計算プログラムは MOPAC Version 2.00 (QCPE 464)³⁾の中の MNDO を発表されたままのパラメータで使用した。計算は北海道大学大型計算機センターの HITAC M-280 H を用いて行った。

2.2 クラスター

$\text{Si}(\text{OH})_4$ の Si-O 結合距離は SiO_2 ガラスの値を基に、O-H 結合距離は以前計算を行ったほう酸塩クラスター⁴⁾の中の O-H 結合の値を初期値とし、全ての自由度についてエネルギーの値が最も低くなるように最適

原稿受付：昭和 62 年 3 月 31 日

*長岡技術科学大学化学系 (長岡市上富岡町 1603-1)

**北海道大学理学部 (札幌市北区北 10 条西 8 丁目)

***三重大学教育学部 (津市上浜町 1515)

化した。

$\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$ の出発構造は $\text{Si}(\text{OH})_4$ の最適化構造を基に -OH 基の一つを順次ハロゲンと置換し、改めて構造の最適化を行った。

$\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$ は SiO_2 ガラスの構造データを基に出発構造を入力し構造の最適化を行った。

$\text{SiO}_3[\text{SiO}(\text{OH})_3]_3\text{F}$ は $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$ の最適化構造を基に一つの $\text{OSi}(\text{OH})_3$ を F に置換し改めて構造の最適化を行った。

2.3 二中心エネルギー

MNDO 法では種々の分子積分の内、原子軌道の微分重なりが、二つの原子に跨る場合には、その項の寄与は無視するとしているため、エネルギー表式中に現れる項は全て一中心項、或は二中心項に分類される。

二中心エネルギー E_{AB} は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 E_{AB} = & \sum_{A>B} \sum_{r,s}^A \sum_{r,s}^B P_{rs} \beta_{AB} S_{rs} \\
 & - \sum_{A>B} \sum_{rs}^A (\sum_{rs} P_{rs} V_{rs,B} + \sum_{tu}^B P_{tu} V_{tu,A}) \\
 & + \sum_{A>B} \sum_{rs,tu}^A \sum_{rs,tu}^B P_{rs} P_{tu} (rs|tu) \\
 & - 1/2 \sum_{A>B} \sum_{rs,tu}^A \sum_{rs,tu}^B P_{rt} P_{su} (rs|tu) \\
 & + \sum_{A>B} \sum E_N (R_{AB}) \quad (1)
 \end{aligned}$$

P_{rs} は密度行列要素、 β_{AB} は共鳴積分パラメータ、 S_{rs} は重なり積分、 $V_{rs,B}$ は A 原子上にある電子と核 B との間の二中心一電子引力項、 $(rs|tu)$ は二電子積分を表し、式(1)の第一項目より、共鳴積分項、核一電子引力項、二中心クーロン項、二中心交換項、殻間反発項である。

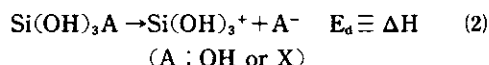
E_{AB} は分子中の二つの原子の間に現れる相互作用を全て加えたものであり、in situ の結合の強さに対応す

るものと考えられる。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$ (X: F, Cl, Br, I)

表 1 に $\text{Si}(\text{OH})_4$ および $\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$ (X: F, Cl, Br, I) について標準生成熱、Si-OH, Si-X 結合距離、式(2)で定義される解離エネルギー E_d 、二中心エネルギー E_{AB} 、および Si 上、O 上、X 上の形式電荷 q を示した。



-OH 基の場合とハロゲンに置換した場合とを比較してみると、フッ素のみが、-OH よりもやや大きな解離エネルギーを示している。二中心エネルギーも Si-O, Si-F は他と比較して二倍近い値を示しており、強い結合が形成されていることが示唆される。形式電荷を見ると、Si-F は Si-O と同程度分極しており、ハロゲンの原子番号が大きくなるほど分極の度合は減少している。

以上のことより、シリカ中においては、ハロゲンの中でフッ素のみが、Si-O 結合とよく似た強い結合を形成することが計算によって示された。このことはシリカ中に Si-F 結合が安定に存在し、脱離する際にも SiF_4 ガスの形をとることとも対応している。

3.2 含フッ素シリカ

クラスター末端の影響をできる限り小さくし、シリカガラスのバルクの状態を表現するため、 SiO_4 構造単位を四つの SiO_4 で包み込んだクラスター $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$ 、および $\text{OSi}(\text{OH})_3$ の一つを F で置換したクラスターの計算を行った。その結果を図 1 および表 2 に示す。クラスターの中で各 $\text{OSi}(\text{OH})_3$ は等価であるとして、表 2 の値はそれらの平均値を用いている。

$\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ の結果と比較して、Si-F 結合の状態に差異があるが、これは末端の -OH 基の影響の違いであると考えられる。

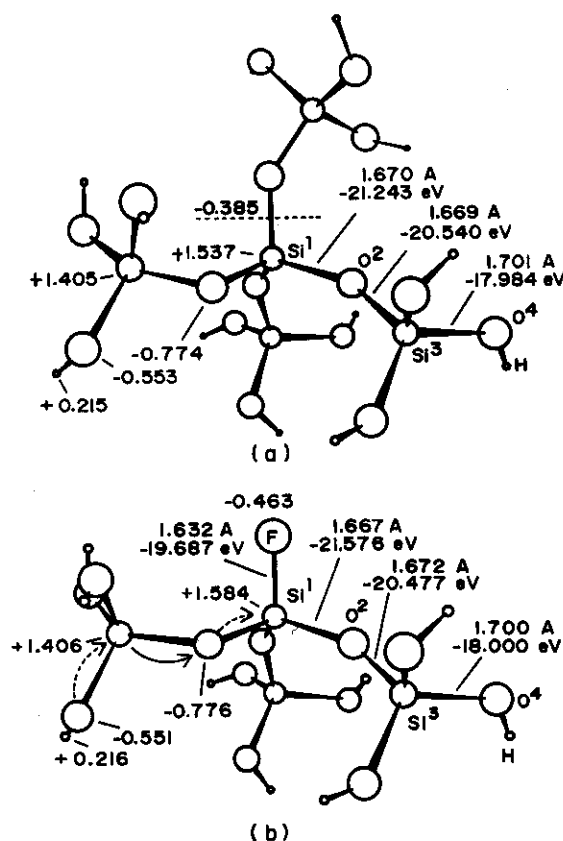
図 1 b 中の曲線の矢印は $\text{OSi}(\text{OH})_3$ をフッ素と置

Table 1 Calculated standard heat of formation ΔH_f° , bond length R of Si-O and Si-X bonding, two center energy E_{AB} , dissociation energy E_d and formal charge q on Si, O and X of $\text{Si}(\text{OH})_4$ and $\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$ (X: F, Cl, Br, I).

	ΔH_f° (kJ/mol)	R (Å)	E_{AB} (eV)	E_d (kJ/mol)	q_{Si}	$q_{\text{O,X}}$
-OH	-1.271 E3	1.691	-18.389	1.174 E3	+1.416	-0.578
F	-1.345 E3	1.633	-19.145	1.201 E3	+1.442	-0.468
Cl	-1.134 E3	2.111	-10.550	0.858 E3	+1.262	-0.355
Br	-1.037 E3	2.225	-9.077	0.808 E3	+1.194	-0.279
I	-0.931 E3	2.416	-7.446	0.823 E3	+1.056	-0.053

Table 2 Calculated bond length R and two center energy E_{AB} of Si-O and Si-F bonding and formal charge q on Si, O, F of $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$ and $\text{SiO}_3[\text{Si}(\text{OH})_3]_3\text{F}$.

	$R_{\text{Si-O,F}} \text{ (Å)}$				$q_{\text{Si,O,F}}$				
	$E_{AB} \text{ (eV)}$								
$\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$	Si ¹ -F	Si ¹ -O ²	O ² -Si ³	Si ³ -O ⁴	F	Si ¹	O ²	Si ³	O ⁴
	—	1.670	1.669	1.701	(-0.385)*	+1.537	-0.774	+1.405	-0.553
$\text{SiO}_3[\text{Si}(\text{OH})_3]_3\text{F}$	—	-21.243	-20.540	-17.984					
	1.632	1.667	1.672	1.700	-0.463	+1.584	-0.776	+1.406	-0.551
	-19.687	-21.576	-20.477	-18.000					

*Total formal charge on $\text{OSi}(\text{OH})_3$ Fig. 1 Perspectives of the calculated (a) $\text{SiO}_4[\text{Si}(\text{OH})_3]_4$ and (b) $\text{SiO}_3[\text{Si}(\text{OH})_3]_3\text{F}$ with formal charge, bond length and two center energy. The slightly bent arrow in fig. 1 b indicates the direction of the intramolecular electron shift and the atomic rearrangement: A solid arrow and a dashed arrow mean increase and decrease of bond length respectively.

換した際のクラスターの他の部分での電子の再配置の方向を示したもので、実線は結合距離が長くなる場合、破線は結合距離が短くなる場合を意味する。

図 1 b より $-\text{OSi}(\text{OH})_3$ をフッ素で置換しても他の $\text{Si}(\text{OH})_3$ の配向の状態はあまり変化していない。

$-\text{OSi}(\text{OH})_3$ 全体の形式電荷は -0.385 であるのに対し、フッ素の形式電荷は -0.463 であり、置換することによってクラスターの他の部分では電子が Si^1 の方へ移動したことになる。その際、負の形式電荷を持つ酸素から正の形式電荷を持つケイ素へ電子が移動した場合には結合が短くなり、ケイ素から酸素へ移動した場合には結合が長くなっている。すなわち、結合が等極化する場合に結合が強くなり、分極していく場合には結合が弱くなっている。このことは二中心エネルギーの値にも現れており、グートマンの提唱した結合長変化則⁹⁾とも一致している。

以上をまとめると、1) フッ素を導入することによってシリカガラスの編目構造は切断されるが、周辺部分の構造にはあまり大きな影響を与えない。2) 導入されたフッ素は Si-O 結合と同程度の強い結合を形成している。3) フッ素の導入によってクラスター内の電子はフッ素の方へ移動するが、その電子の再配置の度合いは大きなものではない。4) 電子の再配置にともなって、 Si-F 結合に隣接した Si-O 結合は強化され、第 2 隣接の Si-O 結合は弱くなる。

今後は MNDO 法を用いて含フッ素シリカの振動スペクトルの解析を行い、フッ素のガラス編目構造への影響を実験結果と対応させてさらに研究を進めることに興味を持たれる。

参考文献

- (a) M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907 (1977).
- (b) M. J. S. Dewar and M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 100, 3607 (1978).
- 2) (a) M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3122 (1969).
(b) S. Sakaki, H. Kato, H. Kanai and K. Tarama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 813 (1975).
- 3) J. J. P. Stewart, *QCPE* **16**, 464 (1984).
- 4) N. Uchida, T. Maekawa and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **74**, 25 (1985).
- 5) V. Gutmann, *Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction* (Plenum, New York 1978).