

量子化学的手法によるケイ酸カルシウムの  
水和反応性の評価

平成13年3月

山口 典男

山口大学大学院理工学研究科



## 学位論文要旨

### 『量子化学的手法によるケイ酸カルシウムの水和反応性の評価』

専攻名、大講座名  
氏名

物質工学専攻機能物質工学大講座  
山口 典男

本論文では、量子化学的手法である DV-X $\alpha$  法によるセメント鉱物の水合反応性評価について検討した。セメント鉱物の水合反応性評価において、これまで注目されていない”水合のきっかけ”を意識し、溶解現象を取り挙げた。DV-X $\alpha$  法から得られる情報と既知の物性（水合、溶解性）を比較することによって水合反応性評価を検討した。このとき、水合や溶解のしやすさを評価するために、表面上に水が存在するときと存在しないときの結合の大きさの変化に着目した。また、水の表面への配位前後の結合状態を比較するために、まず、結晶構造が同じ化合物群について検討した。そこで、結晶構造が単純で溶解性が顕著に異なる化合物であるアルカリ土類金属酸化物を取り挙げ、構成元素の違いによる影響を調べた。さらに、多成分系で複雑な結晶構造を有するセメント鉱物に発展させた。まず、同じ結晶構造を有する化合物を取り挙げ、構成元素の影響について検討した。次に、組成が同じで結晶構造が異なる化合物を取り挙げ、結晶構造が異なることによる結合長さの影響を検討した。結晶構造が同じで、組成が異なる化合物については、 $\Delta$ TOP を用いて議論でき、結晶構造が異なるものについては、結合の長さが議論の対象となることが結論付けられた。また、水合（溶解）を検討する際、表面を含んだモデルを用いているため、実際の表面とは異なる理想表面を用いることができるかを MgO および LiF について検討した。

本論文の内容を各章ごとにまとめ以下に示す。

第1章「序論」では、DV-X $\alpha$  法の物性への適用例、水合反応性に関する既往の研究を概観し、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

第2章「理想表面と緩和表面の比較」では、表面においてバルクの構造を残す理想表面と緩和表面における結合状態の違いについて、MgO と LiF のランプリングモデルを用いて検討した。理想表面において、表面層の結合はバルクにおける結合よりも強化されることがわかった。これは、表面の原子の配位数の低下に伴う共有電子の再配分により引き起こされると考えられた。また、理想表面と緩和表面の違いが、表面第1層と第2層の間の結合に現れた。しかし、緩和表面においても、理想表面と同様に、表面のポテンシャルの変化による表面の強化が見られ、表面という状態が特に重要であることが示され、理想表面での検討で良いと結論付けた。

第3章「アルカリ土類金属酸化物の溶解性」では、溶解性が明らかに異なる

アルカリ土類金属酸化物を用い、DV-X $\alpha$ 法による溶解性の評価方法の確立を試みた。水の非共有電子対が化合物に供与されることにより、反応が引き起こされると考えたとき、化合物の最低非占軌道と水の最高占有軌道のエネルギー差が溶解性と関係があり、このエネルギー差が、活性化エネルギーに相当するものと考えられた。また、表面上に配位した水のO-H結合は、配位距離の減少とともに弱くなり、表面上に配位した水酸基のO-H結合では、強化されることが示され、水和において、水酸基の状態が重要であることを示した。また、未水和の状態のモデルと水和状態のモデルの結合の差( $\Delta$ TOP)が溶解性の序列と相関性を示した。 $\Delta$ TOPは有効なパラメータであることが示された。

第4章「同形異組成における水和反応性の違い」では、 $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> ( $\gamma$ -C<sub>2</sub>S)と結晶構造が同じオリビン型で、SiのGe置換体である $\gamma$ -2CaO $\cdot$ GeO<sub>2</sub> ( $\gamma$ -C<sub>2</sub>G)の水和反応性の違いに注目し、第3章の評価方法を応用し、元素の影響について検討した。 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sおよび $\gamma$ -C<sub>2</sub>Gともに価電子帯付近の状態密度が、XPSの結果とよい一致を示した。このことから、これら化合物へのDV-X $\alpha$ 法の適用が可能であることが示された。表面のCaの上に水酸基を配置したモデルにおける $\Delta$ TOPが、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sと $\gamma$ -C<sub>2</sub>Gの水和反応性に対応する結果が得られた。水和前後におけるSi-OおよびGe-Oの結合の変化の様子が、水和反応性を決定していると推察された。

第5章「異形同組成における水和反応性の違い」では、水和反応を示さない $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>とそれの高温相で水和反応性を示す $\alpha$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>に第3章の評価方法を適用し、構造の水和への影響について検討した。まず、 $\alpha$ 相の結晶構造の特徴(SiO<sub>4</sub>四面体の向き、双晶)を考慮したバルクモデルを比較したが、モデル間における大差はなく、どのモデルにおいてもXPSの結果とよい一致を示した。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相で結晶構造が異なるので、モデルクラスターの組成が異なる。そこで、構成原子数をもとに補正し、 $\Delta$ TOPを求めたが、水和反応性の違いを説明できる明確な違いは見られなかった。これは、C<sub>2</sub>Sの水和反応性があまり高くなく、明確な相違として、計算結果に表れなかったと考えられた。 $\alpha$ 相のCa-Oの結合距離は、広範囲にわたり分布しており、水和によって結合の長い部分が切れやすい傾向が見られた。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相の水和反応性の差は、結晶構造の違いに由来すると考えられた。

第6章「総合考察」では、本研究で用いたDV-X $\alpha$ 法による化学反応の表現方法について、第3章から第5章で得られた知見を総合的に考察した。化学反応性の表現方法として、非共有電子対の授受のしやすさ( $\Delta E_{L,C-H,W}$ )、反応前後における最近接原子間の結合の変化( $\Delta$ TOP(near))、結晶構造に起因する特徴が重要であると結論づけた。

第7章「総括」では、本研究で得られた結果を要約した。

# Evaluation for Hydraulic Property of Calcium Silicates by Quantum Chemical Method

Norio Yamaguchi

## Chapter 1. Introduction

In this study, hydraulic property of cement compounds was estimated by DV-X $\alpha$  method, which is one of quantum chemical method. Molecular orbital calculation for four kinds of alkaline earth metal oxide, MgO, CaO, SrO and BaO was carried out by using DV-X $\alpha$  method in order to discuss relationship between those solubility and bonding state. Then after, this discussion was applied to cement compounds with multi component.  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) was chosen as cement compounds, because it has five polymorphs with different hydraulic property. The evaluation of hydraulic property using DV-X $\alpha$  was discussed by comparison between  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  without hydraulic property and  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$  ( $\text{C}_2\text{G}$ ) with hydraulic property, which have same crystal structure. It was also discussed that the differences of hydraulic properties between  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  and  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ , which have same composition but different crystal structure. The differences of character of the ideal surface and the real (relaxed) surface for MgO and LiF were discussed, then the ideal surface model was used in discussion of hydration property (dissolution phenomenon).

## Chapter 2. Comparison between the ideal surface and the real surface

The differences of electron state between the ideal surface and the real surface was discussed using MgO with relatively small relaxation and LiF with relatively large relaxation. The ideal surface has same atomic arrangement as that of bulk state. On the other hand, the real surface has different atomic arrangement from that of bulk state such as relaxed and rumpling atomic arrangement. In both of the ideal surface model and the relaxed surface model, the bond in surface layer was obviously strengthened than that of bulk state. This bond reinforcement was occurred due to the redistribution of sharing electron with decrement of coordination number. But small differences between the ideal surface and the relaxed surface were in bond strength between first and second layer. Then the ideal surface model can be used in discussion of surface and hydration properties.

### Chapter 3. The solubility of alkaline earth metal oxides

The evaluation of solubility by DV-X $\alpha$  method was discussed with alkaline earth metal oxides (MgO, CaO, SrO and BaO), whose solubility are markedly different, but with the same structure. The solubility of MgO is smallest and that of BaO is largest in these compounds. The hydraulic reaction may be started by giving of lone pair electrons of water to compound. Then the differential energy ( $\Delta E$ ) between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the compound and the highest occupied molecular orbital (HOMO) of water would be important on the first step of reaction. There was closely relation between the order of solubility and order of  $\Delta E$  for each compound. The bond between O and H in water molecule became weak with decrease of distance between surface and water. On the other hand, the bond between O and H in hydroxyl became strong with decrease of distance between surface and hydroxyl. From these results, it was understood that water adsorbed dissociatively as OH<sup>-</sup> and H<sup>+</sup>, and then the hydration model with hydroxyl was important. On the other hand, the total overlap population(TOP) means the total bond strength in the cluster. Then differences between TOP for state A and state B( $\Delta TOP_{AB}$ ) means the changes in bonding state from A to B. The order of differential total overlap population ( $\Delta TOP$ ) between unhydrated and hydrated states corresponded to the order of solubility for alkaline earth metal oxides. Consequently, it was concluded that  $\Delta TOP$  is very available for discussion on solubility.

### Chapter 4. Differences of hydraulic property between $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and $\gamma$ -C<sub>2</sub>G

The evaluation method obtained at the chapter 3 was applied to  $\gamma$ -2CaO•SiO<sub>2</sub> ( $\gamma$ -C<sub>2</sub>S) not having hydraulic property and  $\gamma$ -2CaO•GeO<sub>2</sub> ( $\gamma$ -C<sub>2</sub>G) having hydraulic property at normal conditions. These compounds have same crystal structure(olivine type). For both of the compounds, the density of states calculated for valence band was correspond with that measured by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). From these results, it was concluded that DV-X $\alpha$  method is applicable to  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G. For the model coordinated hydroxyl on Ca atom in the surface, the order of  $\Delta TOP$  between unhydrated and hydrated states of  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G corresponded with that of hydraulic property. The availability of  $\Delta TOP$  was reconfirmed again using with  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G for discussion on hydraulic property.

## **Chapter 5. Differences of hydraulic property between $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and $\alpha$ -C<sub>2</sub>S**

The influence of crystal structure on the hydraulic property was discussed by using  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S and  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S is a stable phase at room temperature and has no hydraulic property, and  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S is a high temperature phase and has hydraulic property. It is thought that the crystal structure of  $\alpha$ -phase is P6<sub>3</sub>/mmc, which means that SiO<sub>4</sub> tetrahedron has spherical feature by rotation.  $\alpha$ -phase can easily induce twin structure. By these crystal character, four different model cluster were discussed. The density of states(DOS) for each model was almost same and correspond with DOS measured by XPS. From these results, DV-X $\alpha$  method was applicable for  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S.  $\Delta$ TOP between unhydrated and hydrated states was adjusted with the number of atom in the cluster, because the composition of a model cluster for  $\alpha$ -phase is different from that of  $\gamma$ -phase. But the  $\Delta$ TOP between  $\alpha$ -phase and  $\gamma$ -phase was very small, then the difference of hydraulic property was not explained by  $\Delta$ TOP. It was considered that hydraulic property of C<sub>2</sub>S was lower than that of other cement compounds. The bond length of Ca-O distributes widely in  $\alpha$ -phase. It was found that the bond of Ca-O with long length tended to weaken by hydration. This trend was not able to discuss for  $\gamma$ -phase because the bond length of Ca-O has narrow distribution in  $\gamma$ -phase. From these results, it was considered that the differences of hydraulic property between  $\alpha$ -phase and  $\gamma$ -phase derived from the differences of bond length, that is crystal structure.

## **Chapter 6. Discussions on the availability of DV-X $\alpha$ method**

The expression of chemical reaction with solid phase by DV-X $\alpha$  method was widely discussed from the knowledge of chapter 2 to chapter 5. In the case of expression for chemical reaction, it was discussed that the easiness to give lone pair electrons of water to compound  $\Delta E_{L,C-H,W}$ , changes in bond strength between the nearest atoms before-and-after reaction  $\Delta$ TOP(near), and character caused by crystal structure are very important. The relationship between bond overlap population and surface energy was also discussed.

## **Chapter 7. Summary**

In this chapter, chapter 1 to 6 were summarized.

# 目 次

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第1章 序論                       | 1  |
| 1-1 はじめに                     | 1  |
| 1-2 既往の研究                    | 2  |
| 1-2-1 DV-X $\alpha$ 法の物性への適用 | 2  |
| 1-2-2 DV-X $\alpha$ 法の特徴と理論  | 7  |
| 1-2-3 セメントの水和評価              | 13 |
| 1-2-4 セメントの水和と量子化学           | 14 |
| 1-3 本研究の目的および本論文の構成          | 14 |
| 第1章の参考文献                     | 16 |
| <br>                         |    |
| 第2章 理想表面と緩和表面の比較             | 21 |
| 2-1 はじめに                     | 21 |
| 2-2 計算方法                     | 22 |
| 2-2-1 バルクモデル                 | 22 |
| 2-2-2 理想表面モデルと緩和表面モデル        | 23 |
| 2-2-3 表面緩和の大きさのシミュレーション      | 26 |
| 2-3 結果および考察                  | 26 |
| 2-3-1 バルクモデルの妥当性             | 26 |
| 2-3-2 理想表面と緩和表面のエネルギーレベル     | 26 |
| 2-3-3 バルクと表面の結合状態の違い         | 32 |
| 2-3-4 理想表面と緩和表面の結合状態の違い      | 35 |
| 2-3-5 理想表面と緩和表面の電荷の違い        | 42 |
| 2-3-6 緩和表面の表面緩和の大きさの要因       | 43 |
| 2-4 本章のまとめ                   | 44 |
| 第2章の参考文献                     | 47 |
| <br>                         |    |
| 第3章 アルカリ土類金属酸化物の溶解性          | 49 |
| 3-1 はじめに                     | 49 |
| 3-2 計算方法                     | 49 |
| 3-2-1 バルクモデル                 | 50 |
| 3-2-2 表面モデル                  | 51 |



|  |           |
|--|-----------|
| 3-2-3 水和モデル .....  | 52        |
| 3-3 結果および考察 .....  | 52        |
| 3-3-1 バルクモデルの妥当性 .....   | 52        |
| 3-3-2 バルクの結合状態 .....   | 56        |
| 3-3-3 表面の結合状態 .....  | 58        |
| 3-3-4 表面状態と水の授受関係 .....  | 60        |
| 3-3-5 水和における水の電子挙動 .....   | 63        |
| 3-3-6 表面への水の吸着状態 .....   | 63        |
| 3-3-7 水和による化合物の結合変化 .....  | 65        |
| 3-4 本章のまとめ .....   | 69        |
| 第3章の参考文献 .....   | 70        |
| <br>   |           |
| 第4章 同形異組成における水和反応性の違い  | <b>71</b> |
| 4-1 はじめに .....   | 71        |
| 4-2 計算方法 .....   | 71        |
| 4-2-1 バルクモデル .....   | 73        |
| 4-2-2 表面モデル .....  | 75        |
| 4-2-3 水和モデル .....  | 75        |
| 4-2-4 X線光電子分光測定 .....  | 77        |
| 4-3 結果および考察 .....  | 82        |
| 4-3-1 $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO <sub>2</sub> への DV-X $\alpha$ 法の適用性 ..... | 82        |
| 4-3-2 バルクの結合状態 .....   | 84        |
| 4-3-3 表面の結合状態 .....  | 86        |
| 4-3-4 表面状態と水の孤立電子対の関係 .....  | 89        |
| 4-3-5 水和における結合状態変化 .....   | 90        |
| 4-4 本章のまとめ .....   | 92        |
| 第4章の参考文献 .....   | 93        |
| <br>   |           |
| 第5章 異形同組成における水和反応性の違い  | <b>95</b> |
| 5-1 はじめに .....   | 95        |
| 5-2 計算方法 .....   | 95        |
| 5-2-1 バルクモデル .....   | 96        |
| 5-2-2 表面モデル .....  | 101       |

|                 |  |            |
|-----------------|--|------------|
| 5-2-3           | 水和モデル  | 105        |
| 5-2-4           | X線光電子分光測定  | 105        |
| 5-3             | 結果および考察  | 107        |
| 5-3-1           | $\alpha$ -2CaO $\cdot$ SiO <sub>2</sub> への DV-X $\alpha$ 法の適用性 | 107        |
| 5-3-2           | バルクの結合状態   | 109        |
| 5-3-3           | 表面の結合状態  | 112        |
| 5-3-4           | 表面状態と水の孤立電子対の関係  | 113        |
| 5-3-5           | 水和における結合状態変化   | 113        |
| 5-4             | 本章のまとめ   | 117        |
|                 | 第5章の参考文献   | 118        |
| <b>第6章 総合考察</b> |  | <b>119</b> |
| 6-1             | はじめに   | 119        |
| 6-2             | モデルクラスターの切り出し方   | 119        |
| 6-2-1           | モデルクラスターの構成原子数   | 119        |
| 6-2-2           | モデルクラスターの形状  | 120        |
| 6-2-3           | モデルクラスターの組成  | 123        |
| 6-3             | 溶解性および水和反応性の表現法  | 124        |
| 6-4             | DV-X $\alpha$ 法の適用範囲   | 126        |
| 6-4-1           | エネルギー論的議論  | 126        |
| 6-4-2           | 分子動力学法との比較   | 126        |
| 6-4-3           | bond overlap population の意義                                    | 127        |
| 6-5             | 水和など化学反応への適用に関する今後の課題  | 128        |
| 6-6             | 本章のまとめ   | 129        |
|                 | 第6章の参考文献   | 131        |
| <b>第7章 総括</b>   |  | <b>132</b> |
| 関連論文            |  |            |
| 学会発表            |  |            |
| 謝辞              |  |            |

# 第 1 章 序論

## 1-1 はじめに

20 世紀は科学技術の世紀と言われるように、自然現象の科学的解明および科学技術の発展が急速に行われてきた。これらの享受により、我々の生活は物質的に非常に豊かになった。このような科学技術の発展の一端を担っているのが材料である。エネルギー問題や宇宙での活動など科学技術のさらなる発展において、高温・高圧もしくは宇宙空間のような過酷な環境での材料の使用が、今後益々重要になってくることは明らかである。これまで過酷な環境で使用されてきた無機化合物・セラミックスは、基本的に腐食を起こさない材料であると考えられてきたが、さらなる過酷な環境下での使用は、セラミックスの腐食を十分に予想させるものである。現時点でも、ジルコニアの水および水蒸気による腐食が報告されている<sup>1)</sup>。このように、セラミックスの腐食もしくは溶解現象の化学的解明と耐腐食性の付与は、重要な研究課題のひとつであると言える。

一方、科学技術の発展による産物のひとつに、コンピュータの発展が挙げられる。1940 年代に登場した大型コンピュータは、約 30m<sup>2</sup> の設置面積を要した。しかし、その性能は、現在の手のひらに乗るような小さな電卓ほどであった<sup>2,3)</sup>。現在では、能力の非常に高いパーソナルコンピュータが、市場を賑わしており、誰にでも廉価で手に入れることができるようになってきている。このような背景も手伝い、コンピュータケミストリーは目覚ましい発展を遂げている。コンピュータケミストリーは、実験、理論に次ぐ第 3 の研究手法として、確立されつつあり、実験結果の解釈や、通常実験ができないような事象の予測に役立っている。このようなコンピュータケミストリーは、先に述べた過酷な環境下での材料の状態を推測したり、検討するのに有用な方法であると考えられる。

コンピュータケミストリーとしては、量子化学計算や分子動力学計算などが挙げられる。この中で、量子化学計算は、分子や結晶の電子の状態を記述する方法として、成果を挙げてきた。また、量子化学計算のひとつである DV-X $\alpha$  法は、後述するように無機化合物に適用でき、局所的な電子構造を議論するの

に適した計算手法である。そこで、本研究では、腐食にとって重要な現象である物質の溶解現象に注目し、無機化合物で水による溶解現象が顕著な例であるセメントの水和反応を例に取り、原子の溶解・溶出の電子論的表現および解釈を試みた。

## 1-2 既往の研究

本研究で用いた DV-X $\alpha$  法の特徴および物性への適用例について既往の研究をまとめ、DV-X $\alpha$  法の理論の概略を述べる。また、溶解現象の理解を深めるために、セメントの水和に関する既往の研究についてまとめる。

### 1-2-1 DV-X $\alpha$ 法の物性への適用

DV-X $\alpha$  法は、1-2-2 で後述するように、無機化合物の量子化学計算に適した計算法である。この項目では、DV-X $\alpha$  法がこれまで、どのような物性評価に用いられてきたかについてまとめる。

#### [A] 分光学

DV-X $\alpha$  法の主な適用例のひとつとしては、分光学<sup>4)</sup> が挙げられる。Song ら<sup>5)</sup> は、TiC と TiN の光電子分光測定結果と DV-X $\alpha$  法によって求めたプロファイルが非常に良く一致していることを報告しており、この結果から、結合状態の類似性を述べている。Tanaka ら<sup>6)</sup> は、 $\alpha$ -quartz の計算結果が、Near-Edge X-ray Absorption Fine structure (NEXAFS) の Si-L23 吸収端と O-K 吸収端を良く再現していることを示している。また、Iseda ら<sup>7)</sup> は、構造（結合距離や対称性）を変化させたバナジウムクラスター陰イオン  $V_4^-$  の状態密度を計算し、実測の光電子分光測定と比較することによって、構造の推定を行なっている。また、Ozeki ら<sup>8,9)</sup> は、溶液中での Cr イオンと Mo イオンの存在種などを紫外可視吸収スペクトルと比較することにより検討している。このように、DV-X $\alpha$  法によって求められる分光学的プロファイルは、実測のデータを理解するのに非常に役立つと同時に、計算で用いたモデルの妥当性を議論する際にも役立つものである。

## [B] 物性への応用

DV-X $\alpha$ 法は、固体のいろいろな性質に対して応用されている。ここでは、電子材料、固溶、化学反応、表面性状および吸着という立場から、応用例を概観する。これら以外にも、イオン半径の見積もり<sup>10,11)</sup>、ガラスの電子構造<sup>12-14)</sup>、超電導体<sup>15)</sup>などへの応用も見られ、物理的性質・化学的性質を問わず幅広く利用されている。また、セメント化学への利用例もいくつか見られるが、1-2-4で詳細に述べることにする。

### [B-1] 電子材料

電子材料への応用例の多くは、ペロブスカイト型構造を有する誘電材料である。Miuraらは、チタン酸鉛を対象にし、一連の研究<sup>16-19)</sup>を行っており、強誘電性の発現は、変位したTiとTiの接近した酸素との間の結合が強くなり、変位が安定に保たれることに起因することを示している。また、強誘電性の劣化が、酸素空孔による結合の低下により引き起こされることも示している<sup>16,17)</sup>。また、彼らは、チタン酸鉛にLaやNbを添加することによって、劣化が抑制される理由についても、エネルギー構造から述べている<sup>18,19)</sup>。Kimらは、電池用材料として、層状化合物であるチタンカルコゲナイトTiX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te)へのLiのインターカレーションについて検討している<sup>20,21)</sup>。この報告で、層間のLiは、構成元素Xに依存しないことやLiの存在によりTi-Xの結合が弱くなることを示している。

### [B-2] 固溶

固溶や元素置換への適用は、金属、窒化物、酸化物など広範囲にわたる。これらの例を以下に述べる。金属の例として、Ti合金の安定性の研究がある。森永ら<sup>22)</sup>は、合金の対象となる遷移金属Mの3d軌道のレベルM<sub>d</sub>とクラスターモデル全体の結合次数B<sub>0</sub>から、Ti-M2元系合金の平衡状態図の推定を行なうことができることを示した。また、Ti中の遷移金属不純物原子の拡散の活性化エネルギーと結合次数に関係があることを示し、合金設計において、有用な指標となることを示した。窒化物の例として、中安ら<sup>23)</sup>の行なったSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が挙げられる。この中で、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>への希土類の固溶安定性を、固溶前

後の結合の強さ (total overlap population) から判断し、Gd から Yb までが固溶する実験事実と一致したことを示している。酸化物の例として、Xin ら<sup>24)</sup>によるエトリンガイトへの Mg, Mn, Zn の固溶の安定性についての報告がある。Mg が固溶したエトリンガイトについては、酸素の電荷が正であることから、エトリンガイトの構造が不安定であることを示している。また、Mn と Zn 固溶のエトリンガイトでは、基準となる Ca のエトリンガイトよりも Zn-O, Mn-O の結合が強いことから、安定であると述べている。このように固溶の問題では、結合強度に注目し、安定性を議論したものが中心である。

### [B-3] 化学反応

化学反応性への応用についていくつかの報告が見られる。チタン合金の腐食について、森下ら<sup>25-27)</sup>は合金の結合次数が大きいものほど、腐食速度が遅いことを報告しており、結合次数が、耐食性の評価に役立つことを示している。また、福島ら<sup>28)</sup>は、ステンレス鋼表面のハロゲン元素による腐食について報告している。Cr が正に帯電することにより、負に帯電したハロゲン原子による Cr の選択的引き抜きが起こりやすくなることを示している。さらに応力がかかった状態を模擬したモデルでは、Cr-Fe 間の結合が弱くなることを示しており、応力下での腐食されやすさを説明している。また、森下ら<sup>29)</sup>は、スラグの脱硫・脱燐の反応について、アルカリ金属イオンなどの存在が重要であることを述べている。アルカリ金属などがスラグ中に存在すると、スラグの主成分である Si-O の結合が緩くなり、脱硫・脱燐を促進する酸素の供給を助けることを示した。また、本計算法をメカノケミカル反応にも応用した例がある。Fujiwara ら<sup>30)</sup>は、水酸化カルシウムと SiO<sub>2</sub> (β-クリストバライト) のモデルを作成し、2つのモデルの配置距離を変え、水酸化カルシウムの水酸基と SiO<sub>2</sub> に吸着している水素の間で、結合が生成され、Ca-OH および SiO-H の結合が弱くなることを示している。また、Ca(OH)<sub>2</sub> に酸素欠陥を考慮したモデルについても示しており、配位数の低下により、Ca-OSi 間の結合が強化され、メカノケミカル反応が促進されることを示している。DV-Xα 法は、量子化学的手法であり、ある状態における電子状態を求めるという静的なアプローチ方法であるが、一連の静的状態から、動的な化学反応を考えることができる。

#### [B-4] 表面性状および吸着

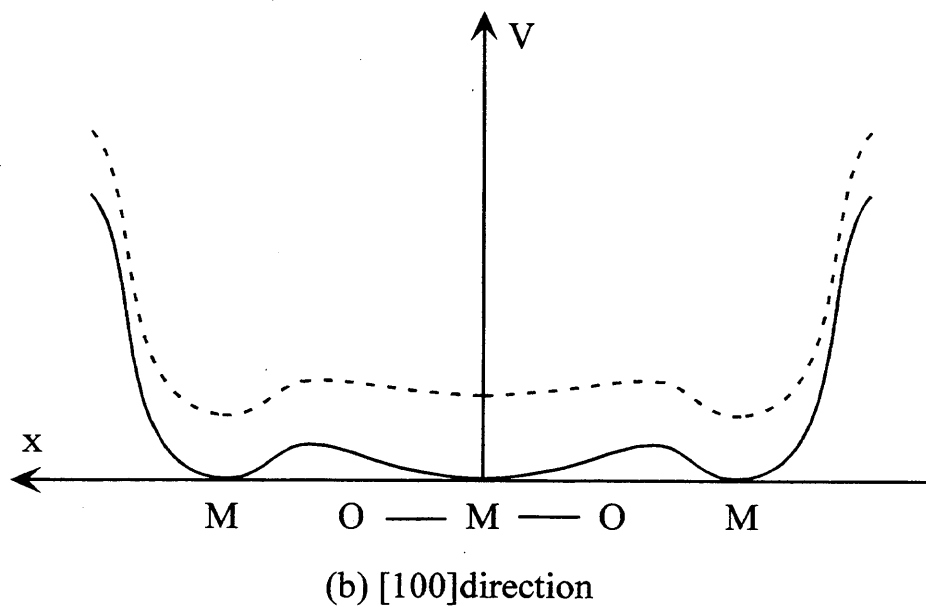
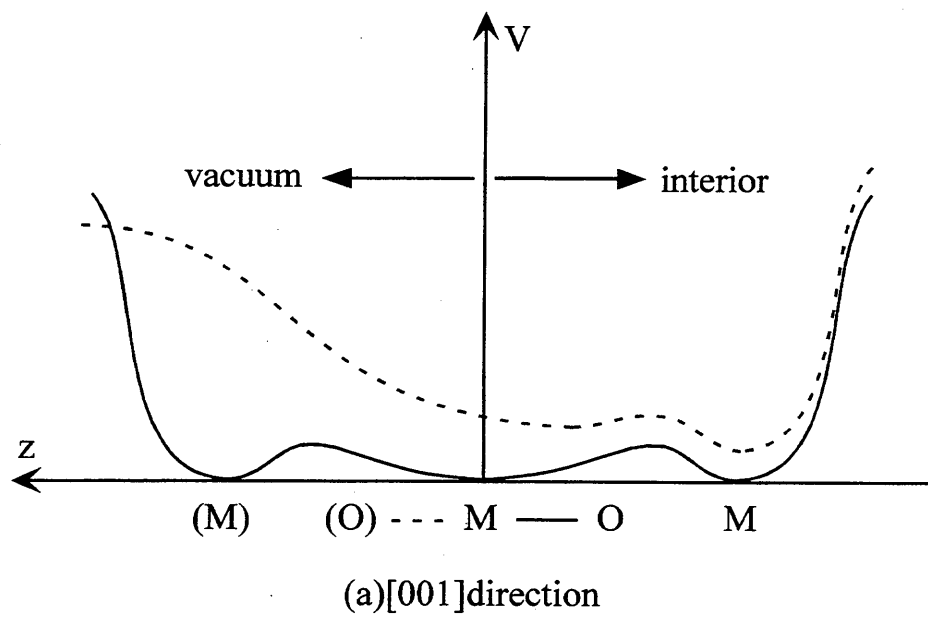
DV-X $\alpha$  法は、モデルクラスターを用いているので、局所的な状態を見積もるのに最適な方法である。この特徴を生かすことにより、表面の性状についても検討することが可能であり、多くの報告がある。

表面を取り扱った報告の初期（1970年代）の適用対象は、金属表面であり、原子や分子の吸着現象に関するものが主である。田辺ら<sup>31)</sup>は、Ni, Pd, W への水素の化学吸着について研究を行なっている。ここでは、クラスターの形状も単純であり、構成原子数も最大で9個であり、小さなモデルクラスターを利用している。また、水素原子が化学吸着する際に d 電子だけでなく sp 電子も重要であることを示している。また、足立<sup>32,33)</sup>は XNi<sub>5</sub> なるモデルを用い、Ni 表面へのカルコゲン (X=O, S, Se) の化学吸着について、計算を行なっており、S と Se の Ni 表面上への化学吸着が O よりも強いことを示している。また、NO や O<sub>2</sub> の分子吸着についても検討している。このように、金属を対象とした場合、結晶構造が単純であることと、当時の計算機の性能という点から、非常に小さなモデルクラスターで評価が行われている。また、単一元素から構成されているので、マーデルングポテンシャルは考慮されていない。

また、酸化物のようなイオン性結晶の表面では、マーデルングポテンシャルが重要である<sup>34,35)</sup>。Satoko らは (MgO<sub>5</sub>)<sup>8-</sup> というモデルクラスターを用いて、Fig.1-1 に示すような表面のポテンシャルを適用し、バルクの状態と区別化し、表面の性状について述べている。表面の性状の特徴としては、価電子帯のレベルの上昇と伝導帯のレベルの降下による表面準位を形成と表面の原子のイオン性の低下が示されている<sup>35)</sup>。また、Sekine ら<sup>36,37)</sup>は ZnO の (0001) および (10 $\bar{1}0$ ) などの表面について検討し、表面に水酸基や水素が配位することにより安定化することを示している。

また、表面の性状として、触媒に関する研究も報告されている。横井ら<sup>38)</sup>は、LaCoO<sub>3</sub> 上での NO<sub>x</sub> の分解について、表面上の NO の配位高さを変化させることにより、評価している。

以上のように、DV-X $\alpha$  法による物性の評価は、無機化合物において多岐にわたり、多くの成果を残しており、本計算法の有用性は非常に高いことがわかる。



**Fig. 1-1** Crystal field potential along (a) the [001] direction and (b) the [100] direction from the exterior of the bulk cluster  $(\text{MO}_6)^{10-}$  (solid line) and the surface cluster  $(\text{MO}_5)^{8-}$  (broken line).<sup>35)</sup>



## 1-2-2 DV-X $\alpha$ 法の特徴と理論<sup>39-42)</sup>

X $\alpha$ 法は、J. C. SlaterがHartree-Fock法を単純化したHartree-Fock-Slater法を用いて電子状態を計算する方法であり、分子や原子の電子状態の計算や、固体のエネルギーバンド理論にも広く適用されている。X $\alpha$ ポテンシャルの分子軌道理論への適用は、K. H. Johnsonら<sup>43)</sup>がmultiple scattering(MS,多重散乱)X $\alpha$ 法を開発した際に用いたのが最初である。その後、Ellisが開発した固体のエネルギーバンド計算をもとに、Ellisと足立ら<sup>44)</sup>により、分子軌道計算法であるDV-X $\alpha$ 法が開発された。このDV-X $\alpha$ 法には、1) X $\alpha$ ポテンシャルを用いるので、正確さを失うことなく、計算時間を大幅に短縮できる、2) DV数値積分を行なうことにより、分子軌道の基底関数として、各原子のシュレディンガー方程式を解いて得られる原子軌道関数を用いることができるため、分子軌道の物理的意義が失われない、3) 本計算法は、基本的に第一原理計算(非経験的)であり、また、基底関数として原子軌道を用いるので、周期表の全元素に適用できる、といった特徴がある。このような特徴は、周期表全体に構成元素をもつセラミックスなどに非常に有効となる。

以下に、DV-X $\alpha$ 法の特徴を踏まえ、DV-X $\alpha$ 法の理論を説明する。

### [A] LCAO法

分子中の電子状態は、分子に対するシュレディンガー方程式を解くことにより求まる。以下に示す方法は、シュレディンガー方程式(微分方程式)を直接解くのではなく、微分方程式を永年方程式に還元した後、この永年方程式を解くことにより分子軌道を求める方法である。そこで、まず出発となる1電子波動方程式について説明する。

1電子波動方程式は、

$$h\psi_k = \epsilon_k \psi_k \quad \dots (1-1)$$

と表される。ここで、 $h$ は全ハミルトニアンであり、運動エネルギーを表す演算子とポテンシャルエネルギーの和である。また、 $\epsilon_k$ は $k$ 番目の軌道のエネルギー、 $\psi_k$ は $k$ 番目の分子軌道の波動関数である。 $\psi_k$ は未知の関数であるが、分子中の電子の軌道をうまく表すような形の近似関数を使う。通常よく使われ

るのが、LCAO (Linear combination of atomic orbitals) 法と呼ばれる方法である。この方法は、分子軌道を構成原子の原子軌道で線形結合し、近似する方法である。分子軌道は、

$$\psi_k = \sum_j C_{jk} \chi_j \quad \dots (1-2)$$

と表される。ここで、 $\chi_j$  は原子軌道関数を表す波動関数であり、これが基底関数となる。また、 $C_{jk}$  は原子軌道  $\chi_j$  の寄与している割合を表現しており、分子軌道が異なると、違う値をとる。ただし、規格化条件として  $\sum_j C_{jk}^2 = 1$  を満足する。この近似において、分子軌道を運動する電子は、各構成原子の近くでは、その原子軌道に近い挙動をしながら、分子全体を遍歴するような性質をもっている。したがって、分子の性質を構成原子の性質と関連させて考えるのに都合がよい。

式 (1-2) を式 (1-1) に代入すると、

$$h \sum_j C_{jk} \chi_j = \epsilon_k \sum_j C_{jk} \chi_j \quad \dots (1-3)$$

となる。この方程式を解くことは、分子軌道  $\psi_k$  とそのエネルギー  $\epsilon_k$  を求めることに相当する。いま基底関数である原子軌道関数  $\chi_j$  は既知であるので、係数  $C_{jk}$  を求めることにより分子軌道  $\psi_k$  を求めることができる。そこで、 $C_{jk}$  を求めるために、以下の式変形を行なう。

式 (1-3) の両辺の左から  $\chi_i$  の共役複素関数である  $\chi_i^*$  を掛けて積分すると、

$$\sum_j \int \chi_i^* h C_{jk} \chi_j d\tau = \epsilon_k \sum_j \int \chi_i^* C_{jk} \chi_j d\tau \quad \dots (1-4)$$

となる。ここで、共鳴積分  $H_{ij}$  をおよび重なり積分  $S_{ij}$  を

$$H_{ij} = \int \chi_i^* h \chi_j d\tau \quad \dots (1-5)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad \dots (1-6)$$

とおくと、式 (1-4) は、

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon_k S_{ij}) C_{jk} = 0 \quad \dots (1-7)$$

と表される。これは、全ての分子軌道  $\psi_k$  について成立するので、連立方程式であり、永年方程式となる。この永年方程式は行列の形で、

$$(\tilde{H} - \epsilon \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad \dots (1-8)$$

と表すことができる。ここで、 $\tilde{H}, \tilde{S}, \tilde{C}$  は  $H_{ij}, S_{ij}, C_{jk}$  を要素とする行列を表す。この行列方程式は、 $\tilde{H}$  と  $\tilde{S}$  が分かっていると解くことができ、固有値として  $\epsilon$  が、その固有ベクトルとして  $\tilde{C}$  が求まる。したがって、式 (1-5) および式 (1-6) に示した共鳴積分および重なり積分を計算すれば（後述、項目 [C]）、式 (1-1) のシュレディンガー方程式を解くことができる。また、永年方程式が変分原理より得られた結果であるので、この近似範囲内で、全電子エネルギーが極小となるような  $\tilde{C}$  が決まる。

### [B] X $\alpha$ 法

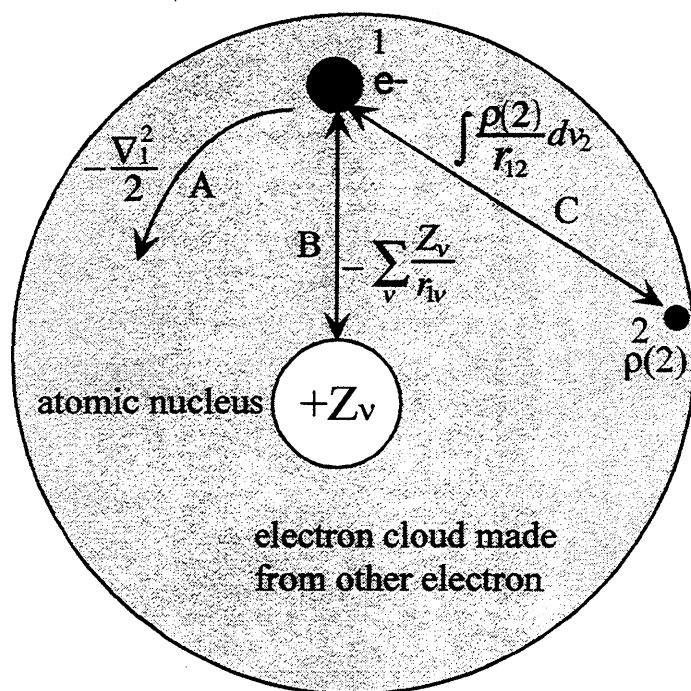
[A] の項目で述べた 1 電子波動方程式におけるハミルトニアン  $h$  は、

$$h = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} dv_2 + V_{ex}(1) \quad \dots (1-9)$$

と表される (Fig.1-2)。ここで、 $Z_v$  は原子  $v$  の原子番号、 $r_{1v}$  は電子 1 と核  $v$  との距離、 $\rho(2)$  は位置 2 における電子密度、 $r_{12}$  は電子 1 と 2 の距離である。また、第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は原子核  $v$  による引力ポテンシャル、第 3 項は電子雲との電子間反発ポテンシャル、第 4 項は交換ポテンシャルである。交換ポテンシャルは、電子と電子雲との相互作用に関する補正項である。ハートリー・フォック法では、この交換ポテンシャルは、

$$V_{ex}(1) = \frac{\sum_j \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) (1/r_{12}) \psi_j(1) \psi_i(2) dv_2}{\psi_i^*(1) \psi_i(1)} \quad \dots (1-10)$$

と表わされる。多原子分子の場合、この式は、一般に別々に中心をもつ 4 つの関数の積分（四中心積分）でとなり、非常に複雑で、長時間の計算が必要となる。また、スレーターは、交換ポテンシャルの計算を簡単にするために、自由電子模型で近似し、さらに統計平均を取ることにより、交換ポテンシャルが電子密度  $\rho$  の  $1/3$  乗に比例することを見いだした<sup>45)</sup>。さらに、スレーターは、この近似を一般の原子や分子に拡張するために、パラメーター  $\alpha$  を導入し、交換ポテンシャルを



**Fig.1-2** Concept of Hamilton operator. A: kinetic energy for electron 1, B: attraction potential between electron 1 and atomic nucleus  $v$ , C: repulsion potential between electron 1 and electron cloud made from other electron,  $\rho(2)$  : electron density at position 2.

$$V_{\alpha\uparrow}(1) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(1) \right\}^{1/3} \quad \dots (1-11)$$

とおいた。ここで、 $\rho_{\uparrow}$  は上向きスピンの電子密度で、上向きスピンの電子に対する交換ポテンシャル  $V_{\alpha\uparrow}$  が  $\rho_{\uparrow}$  のみの関数になっているのは、交換相互作用が同じスピン間についてのみ起こるからである。下向きスピンについても同様の式が成り立つ。このように、交換ポテンシャルは電子密度  $\rho_{\uparrow}$  の  $1/3$  乗に比例するという簡単な式になり、計算時間は桁違いに短縮される。また、実際の原子や分子適用するための補正項  $\alpha$  は、H:0.978、He:0.773、Li:0.781、Be:0.768、…と変化し、原子番号が大きくなるにつれて徐々に減少し  $2/3$  に近づいていき、大部分の原子で  $0.7$  に近い値となる<sup>46)</sup>。実際の計算においては、決められた値を用いても良いが、全ての原子において  $\alpha=0.7$  として計算

しても、実験結果やより厳密な密度汎関数法で得られる結果とよく一致する結果が得られている<sup>44,47)</sup>。

### [C] DV 数値積分法

項目 [A] でも述べたように、電子状態を求めるには、共鳴積分  $H_{ij}$  (式 (1-5)) および重なり積分  $S_{ij}$  (式 (1-6)) を計算する必要がある。これらを計算するためには、基底関数が積分可能である関数 (解析関数) でなければならない。そのため、通常の分子軌道法では、 $\chi_j$  としてスレーター型軌道 (Slater Type Orbitals, STO) 関数やガウス型軌道 (Gaussian Type Orbitals, GTO) 関数を用いて計算を行なう<sup>48)</sup>。これに対して、DV- $X\alpha$  法では、これらの積分を数値的に行なう。つまり、空間にとられたサンプル点における被積分関数の値を求め、その和を取るだけなので、多中心積分の数学的制約を受けない。この考え方は、変分原理 (variation principle) すなわち、式 (1-1) が空間の任意の点 (discrete point) で成り立つことに基づいている。LCAO 法における基底関数には、原子軌道として無理のある解析関数 (STO、GTO) を使わず、原子のシュレディンガー方程式を直接解いて得られる原子軌道を用いることができる。

本積分法における共鳴積分  $H_{ij}$  と重なり積分  $S_{ij}$  は、式 (1-5)、(1-6) の替わりに、

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h(r_k) \chi_j(r_k) \quad \dots (1-12)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad \dots (1-13)$$

として計算される。ここで、 $r_k$  はサンプル点で、 $\omega(r_k)$  はその点の重みである。サンプル点数は有限であるので、各点はその近傍の微小体積の空間を代表していることになる。したがって、波動関数やポテンシャルの変化が激しい原子核に近いところにおいてサンプル点を密にするのがよい。また、数値積分の重みは、サンプル点の密度の逆数を用いることになる。Fig.1-3<sup>39)</sup> に示すように、サンプル点数を多く取れば、当然誤差は小さくなるが、サンプル点数に比例して計算時間が長くなるので、要求する精度を考えてサンプル点数を決定すべきである。一般的に、サンプル点数の目安は 1 原子当たり、200~300 点とれば

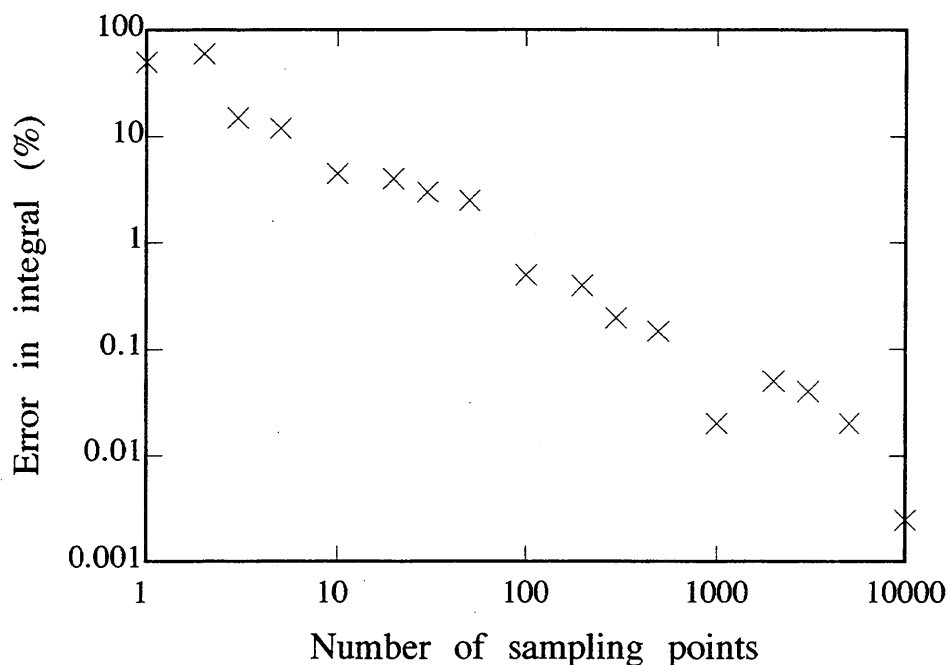


Fig.1-3 Depend of number of sampling points for error in integral.<sup>39)</sup>

よい<sup>39,44)</sup>。

#### [D] Mulliken の population 解析

項目 [A] で述べたように、本計算法において、分子軌道は原子軌道を基底関数に用いた LCAO で表される。このことにより、計算結果として得られる分子軌道における元の原子軌道の寄与を Mulliken の population 解析により、定量的・定性的に解釈することができる。

n 個の電子が n 個の分子スピン軌道を占有しているとすれば、電子密度は、波動関数の 2 乗で求められるので、その電子数 n は、

$$n = \sum_i f_i \int \psi_i^*(r) \psi_i(r) dr \quad \dots (1-14)$$

と表せる。ここで、 $f_i$  は分子軌道の電子の占有数である。分子軌道を LCAO の形に展開し、DV 数値積分法の形で書き直すと、

$$n = \sum_{i,l} \sum_l f_l C_i C_j \sum_k \omega(r_k) \chi_i(r_k) \chi_j(r_k) \quad \dots (1-15)$$

となる。これより、orbital population,  $n_j$ 、overlap population,  $N_{ij}$  はそれぞれ次のように定義される。

$$n_j = \sum_{i,j} f_i C_i C_j \sum_k \omega(r_k) \chi_i(r_k) \chi_j(r_k) \quad \dots (1-16)$$

$$N_{ij} = \sum_l f_l C_l C_j \sum_k \omega(r_k) \chi_l(r_k) \chi_j(r_k) \quad \dots (1-17)$$

orbital population,  $n_j$  は、全電子電荷を原子軌道  $\chi_j$  に振り分けて分配された電子数であり、同じ原子に属する軌道について  $n_j$  の和を取ったものは、その原子に属する有効電子数である。overlap population,  $N_{ij}$  は、原子軌道  $\chi_i$  と  $\chi_j$  との重なり領域にある電子数であり、原子間の共有結合性を表す指標となっている。overlap population が正の場合には、結合性軌道、負の場合には、反結合性軌道であることを表している。別名、結合次数 (bond order) と呼ばれる。

### 1-2-3 セメントの水和評価

セメントの水和反応性について、解釈するためのいくつかの方法が示されている。セメントの水和反応性を見積もる伝統的な方法として、反応のギブスエネルギー変化の評価が挙げられる。これは、セメントに限らず、種々の反応が進行するかを検討するのに用いられる。明らかに反応性の高い  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  などは、ギブスエネルギー変化が負の値を示し、反応するという事実によく合致する。しかし、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (以下、 $\text{C}_2\text{S}$  と略す) の室温相である  $\gamma$  相は、反応しないことが知られている<sup>49)</sup>にもかかわらず、ギブスエネルギー変化は負の値を示す<sup>50)</sup>。この矛盾の原因のひとつは、セメントの水和物の複雑さにあるように思える。また、結晶学的な立場<sup>51)</sup>では、Ca多面体の配位数や歪みなどに注目して、論じられているが、定性的な解釈である。また、鶴見ら<sup>52)</sup>は、 $\text{C}_2\text{S}$ の水和反応性について、各Caイオンのサイトにおける電界強度から説明を行なっているが、一般性がなく必ずしも電界強度だけで理解できないと結論づけている。Trettinら<sup>53)</sup>は、水和反応性を決定する主な因子が、oxygen basicityであると述べている。oxygen basicityとは、酸素原子に配位している原子のCa原子数/Ca原子以外の原子数である。このoxygen basicityが増加すると、反応性は増加すると説明している。これは、カルシウムシリケート系およびカルシウムアルミネート系単独で評価する際には、非常に優れた指標であるが、これら物質の系を越えての絶対的な評価には至っていない。このよ

うに、セメントの鉱物自身が有する水和反応性について、十分に説明したものはない。

上記に説明した水和の評価のほとんどが、Caに注目している。Caの溶解性は非常に高く溶出のきっかけとなるものと推測されることから、本研究においてもCaを中心に取上げた。

#### 1-2-4 セメントの水和と量子化学

セメントに量子化学(DV-X $\alpha$ 法)を適用した研究例は今のところ6つある。これらを公表したのは中国のWuhan大学を中心としたグループである。彼らの論文の中で、著者らがセメント化学に量子化学を導入した初めてのグループであるということ述べている。この一連の論文の始まりは、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sと $\beta$ -C<sub>2</sub>Sの水和反応性の違いへの適用である。これまでに、対象となった化合物は、1)  $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sと $\beta$ -C<sub>2</sub>S<sup>54)</sup>、2) 3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SrSO<sub>4</sub> (Sr-アーウィン)、3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·BaSO<sub>4</sub> (Ba-アーウィン)<sup>55)</sup>、3) Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub> (フェライト相)<sup>56)</sup>、4) エトリンガイト (Ca<sup>-</sup>, Mg<sup>-</sup>, Zn<sup>-</sup>, Mn<sup>-</sup>)<sup>24)</sup>、5) CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (カルシウムアルミネート)<sup>57)</sup>、6) 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>A), Na-doped C<sub>3</sub>A (カルシウムアルミネート)<sup>58)</sup>であり、セメント関連化合物において多岐に渡っている。

しかし、これらの論文において、いくつか判然としない結果および解釈が見られる。その代表的なものとして、バルクのバンドギャップが、非常に小さいことが挙げられる。対象としている上記の化合物は、すべてが絶縁体であり、バンドギャップが最低でも3~4eVなければならないが、どの研究においても約0.5eVである。この理由としては、モデルクラスターの周りに、点電荷の配置がないことが推察される。

結果の解釈、水和反応性の評価は、A) 結合の強さ(共有結合、イオン結合)、B) 水のlone pair electronとLUMOとの相互作用、C) バンドギャップの大小に着目して行なわれており、バルクのみが計算の対象となっている。

#### 1-3 本研究の目的および本論文の構成

本研究は、セメント鉱物のもつ水和反応性を評価するための新しい手法の導入を目的としている。新しい手法とは、量子化学的手法のひとつである



DV-X $\alpha$ 法である。1-2-4で示したように、セメントの水和に対して、DV-X $\alpha$ 法の応用はなされているが、計算結果、結果の解釈、計算のモデルなど、不十分な要素が見られる。そこで、水和を直接意識したモデルを利用し、水和反応性の評価を行なう。

本論文の構成概要は、次の通りである。

第1章「序論」では、DV-X $\alpha$ 法、水和反応性に関する既往の研究を概観し、本研究の目的および本論文の構成について述べる。

第2章「理想表面と緩和表面の比較」では、DV-X $\alpha$ 法において多用される理想表面と実際の表面における計算結果の違いについて検討する。

第3章「アルカリ土類金属酸化物の溶解性」では、溶解性に明らかな違いのあるアルカリ土類金属酸化物を用い、DV-X $\alpha$ 法による溶解性の評価方法の確立を試みる。

第4章「同形異組成における水和反応性の違い」では、 $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO $_2$ と結晶構造が同じオリビン型で、SiのGe置換体である $\gamma$ -2CaO $\cdot$ GeO $_2$ の水和反応性の違いに注目し、第3章の評価方法を応用し、元素の影響について検討する。

第5章「異形同組成における水和反応性の違い」では、水和反応を示さない $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO $_2$ とそれの高温相で水和反応性を示す $\alpha$ -2CaO $\cdot$ SiO $_2$ に第3章の評価方法を適用し、水和への構造の影響について検討する。

第6章「総合考察」では、各章で得た溶解および水和反応に関する知見を総合的に考察し、DV-X $\alpha$ 法の化学反応への適用範囲について検討する。

第7章「総括」では、本研究で得られた結果を要約する。

## 第1章の参考文献

- 1) 宗宮重行, 吉村昌弘編、ジルコニアセラミックス9、内田老鶴圃 (1987)、pp.73-79
- 2) 一松信、計算機序論、共立出版 (1974)、pp.10-11
- 3) ハーマン H・ゴールドスタイン、計算機の歴史、共立出版 (1979)、pp.167-177
- 4) 河合潤, 田中功, 足立裕彦、X線スペクトルの形状変化とその分子軌道法による解釈、分析化学、44[4]、251-269 (1995).
- 5) B. Song, H. Nakamatsu, R. Sekine, T. Mukoyama and K. Taniguchi, Valence band structures of titanium nitride and titanium carbide calculated with chemically complete clusters, *J. Phys. : Condens. Matter*, 10, 9443-9454 (1998).
- 6) I. Tanaka and H. Adachi, First-principles molecular orbital calculation of electron energy-loss near-edge structures of  $\alpha$ -quartz, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 29, 1725-1729 (1996).
- 7) M. Iseda, T. Nishio, S. Y. Han, H. Yoshida, A. Terasaki and T. Kondow, Electronic structure of vanadium cluster anions as studied by photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 106[6], 2182-2187 (1997).
- 8) T. Ozeki, Y. Kinoshita, H. Adachi and S. Ikeda, Estimation of dissolved structures of mono- and dinuclear chromate species in solution using UV-vis absorption spectra and molecular orbital calculation DV- $X\alpha$ , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67[4], pp.1041-1047 (1994).
- 9) T. Ozeki, H. Adachi and S. Ikeda, Estimation of the dissolved structures and condensation reactivities of mononuclear molybdenum(VI) species in solution using the UV-vis absorption spectra and molecular orbital calculation DV- $X\alpha$ , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69[3], 619-625 (1996).
- 10) H. Adachi, Electronic state and covalency in NaCl-type alkali halide crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 62[11], 3965-3973 (1993).
- 11) T. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Ohmura, H. Nakamatsu and T. Mukoyama, Electronic structure of alkaline-earth fluorides studied by model clusters. I. Ground state, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66[4], 1074-1078 (1997).

- 12) Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatsumisago and T. Minami, Application of the DV-X $\alpha$  cluster method to calculations of the electronic structure of silicate and phosphate glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 150, 318-321 (1992).
- 13) 森下政夫, 香山滉一郎, 森永正彦, 足立裕彦、分子軌道法による SiO<sub>2</sub> 融体中の Si イオン周囲の局所的電子状態の検討、日本金属学会誌、58[10]、1156-1160 (1994).
- 14) S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue and A. Nukui, Bonding nature in tellurite glasses, *Phys. Rev. B*, 51[21], 14919-14922 (1995).
- 15) S. Kambe, E. Sato and R. Sekine, Superconductivity above 30K in [(Bi<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>0.33</sub>Cu<sub>0.67</sub>]Sr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> : Appearance of superconductivity by transfer of holes from a block layer to a CuO<sub>2</sub> layer, *Phys. Rev. B*, 60[1], 678-697 (1999).
- 16) K. Miura, M. Tanaka, Origin of Fatigue in ferroelectric Perovskite Oxides, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1*, 35[5A], 2719-2725 (1996).
- 17) 三浦薫, 田中均洋, 足立裕彦、PbTiO<sub>3</sub> の電子状態、DV-X $\alpha$  研究協会会報、10[1]、39-40 (1997) .
- 18) K. Miura, M. Tanaka, Effect of La-Doping on Fatigue in Ferroelectric Perovskite Oxides, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1*, 35[6A], 3488-3491 (1996).
- 19) K. Miura, M. Tanaka, Effect of Nb Doping on Fatigue in Lead Zirconate Titanate, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1*, 36[1A], 226-227 (1997).
- 20) Y. S. Kim, M. Mizuno, I. Tanaka, H. Adachi, Electronic structure and chemical bonding of TiX<sub>2</sub> (X=S, Se, and Te), *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1*, 37[9A], 4878-4883 (1998).
- 21) Y. S. Kim, Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Chemical bonding around intercalated Li atoms in LiTiX<sub>2</sub> (X=S, Se, and Te), *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1*, 37[12A], 6440-6445 (1998).
- 22) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦、チタン合金の電子状態と相安定性、鉄と鋼、72 [6]、555-562 (1986).
- 23) T. Nakayasu, T. Yamada, I. Tanaka, H. Adachi and S. Goto, Electronic structures of Ln<sup>3+</sup>  $\alpha$ -Sialons with correlations to solubility and solution effects, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[10], 2527-2532 (1996).

- 24) C. Xin, Y. Jinghua, L. Futian, Y. Yunlong and C. Jun, Predictions on the formation and bond performance of some ettringites by a quantum chemistry method, *Cem. Conc. Res.*, 27[7], 1085-1092 (1997).
- 25) 森下政夫, 河合伸泰, 吉川克之, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦、電子論によるチタン合金の耐食性の評価、*日本金属学会誌*、54[5]、1369-1375 (1990).
- 26) 森下政夫, 筑田昌宏, 芦田喜郎, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦、水溶液腐食におけるTi合金のカソードの電子状態、*日本金属学会誌*、54[12]、568-574 (1990).
- 27) 森下政夫, 筑田昌宏, 芦田喜郎, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦、Ti合金中の電子論に基づく結合次数と塩酸水溶液における活性腐食速度との関係、鉄と鋼、76[12]、2175-2181 (1990).
- 28) 福島公親, 遠藤寛、ステンレス鋼表面と不純物の相互作用、*DV-X $\alpha$  研究会会報*、8 [2]、261-265 (1995).
- 29) 森下政夫, 畑本明德, 香山滉一郎, 森永正彦, 足立裕彦、鉄鋼スラグの電子状態、*DV-X $\alpha$  研究会会報*、8 [2]、256-260 (1995).
- 30) Y. Fujiwara, T. Isobe, M. Senna and J. Tanaka, Effects of reduced coordination number for Ca on the electron redistribution during Ca-O-Si bridge bonding from CaO or Ca(OH)<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 103[48], 9842-9846 (1999).
- 31) T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto, Hartree-Fock-Slater model cluster calculations. II. Hydrogen chemisorption on transition metal surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17[1], 49-58 (1978).
- 32) H. Adachi, Cluster model investigation of chemisorptions for chalcogens on nickel, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 46[5], 1671-1672 (1979).
- 33) H. Adachi, Cluster theory of atomic and molecular chemisorptions on Ni and Cu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 47[6], 1903-1911 (1979).
- 34) M. Tukada, C. Satoko and H. Adachi, Surface electronic structure of TiO<sub>2</sub> by the DV-X $\alpha$  cluster calculation, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 44[1], 1043-1044 (1978).
- 35) C. Satoko, M. Tukada and H. Adachi, Discrete variational X $\alpha$  cluster calculations. II. Application to the surface electronic structure of MgO, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45[4], 1333-1340 (1978).
- 36) R. Kuwabara, H. Adach and T. Morimoto, Calculation of the electronic structure

- of the polar ZnO(0001) surface by the DV-X $\alpha$  cluster method, *Surf. Sci.*, 193, 271-286 (1988).
- 37) R. Sekine, H. Adachi, T. Morimoto, Calculation of the electronic state of the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface by the DV-X $\alpha$  cluster model, *Surf. Sci.*, 208, 177-188 (1989).
- 38) 横井泰治, 高橋容, 内田洋、DV-X $\alpha$  法による LaCoO<sub>3</sub> 触媒上での NO<sub>x</sub> 直接分解反応機構の研究、*表面科学*, 16[7], 448-452 (1995).
- 39) 足立裕彦、量子材料化学入門－DV-X $\alpha$  法からのアプローチ、三共出版 (1993)、pp.1-53
- 40) 日本化学会編、季刊化学総説 無機量子化学、学会出版センター (1991)、pp.13-23
- 41) 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)、pp.1-5
- 42) 足立裕彦, 田中功、量子材料学の初歩、三共出版 (1999)、pp.14-35
- 43) K. H. Johnson, "Multiple-Scattering" model for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, 45[8], 3085-3095 (1966).
- 44) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, Discrete variational X $\alpha$  cluster calculations. I. Application to metal clusters, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45[3], 875-883 (1978).
- 45) J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.*, 81[3], 385-390 (1951).
- 46) Karlheinz Schwarz, Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H through Nb, *Phys. Rev. B*, 5[7], 2466-2468 (1972).
- 47) 里子允敏, 大西権平、密度汎関数法とその応用、講談社 (1995)、pp.90-96
- 48) 日本化学会編、季刊化学総説 無機量子化学、学会出版センター (1991)、pp.4-12
- 49) H.F.W.Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press (1990), p.19
- 50) 山田順治, 有泉昌編、わかりやすいセメントコンクリートの知識、鹿島出版会 (1976)、p.38

- 51) 鶴見敬章、第15回セメント若手の会テキスト、テーマ5、p.21 (1991)
- 52) 鶴見敬章, 浅賀喜与志, 大門正機、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の静電ポテンシャルの計算、第43回セメント技術大会講演集、26-31 (1989) .
- 53) R. Trettin, Reactivity and mechanism of hydration of cement phases, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.2, Gothenburg, Sweden (1997).
- 54) F. Xiuji, M. Xinmin and T. Congxi, Study on the structure and Characteristic of Dicalcium silicate with Quantum Chemistry Calculation, *Cem. Conc. Res.*, 24[7], 1311-1316 (1994).
- 55) F. Xiuji and C. Xin, The structure and quantum chemistry studies of  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_4$ , *Cem. Conc. Res.*, 26[6], 955-962 (1996).
- 56) C. Xin, Y. Jinghua and F. Xiuji, An investigation of three minerals in the  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$  system using a new method in quantum chemistry, *Adv. Cem. Res.*, 8 [30], 61-66 (1996).
- 57) F. Xiuji, L. Beixing and Y. Qijun, Investigation of hydration activity and Ca-O bonds of the aluminate minerals CA,  $\text{CA}_2$  and  $\text{CA}_6$  with SCF-DV- $X\alpha$ , *Adv. Cem. Res.*, 10[2], 75-79 (1998).
- 58) L. Beixing and F. Xiuji, Quantum chemistry studies on the hydration activity of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  and doped  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , *Adv. Cem. Res.*, 11[3], 103-109 (1999).

## 第2章 理想表面と緩和表面の比較

### 2-1 はじめに

表面はどのような物質にでも存在する。このような表面は、化学反応を考える際に、非常に重要となる。例えば、物質そのものが溶解する時、表面から始まる。また、触媒などにおいては、表面が外部からやって来た化合物の化学反応を進行させる場となる。また、ファインセラミックスのように物質の微細化が進むと、物質全体に対する表面積の割合が増え、表面の重要性は益々増大する。このように、物質の性質を捉えるときに、表面の特性を知ることは非常に重要である。

物質表面の原子配列は、バルクにおける原子配列とは一般的に異なる。共有結合を有するSiの表面では、エネルギー的に高いダングリングボンド（開裂手）を減らすために、表面再構成構造をとる。表面再構成構造は、表面に垂直な方向の変位だけではなく、表面に平行な方向の変位によっても作られ、新たな周期をもつ構造を示すことがある。例としては、Si(111)の $7 \times 7$ 構造<sup>1)</sup>などが挙げられる。一方、イオン結合を主とする物質（アルカリハライド、アルカリ土類金属酸化物など）では、バルクより低い配位数をとり、静電ポテンシャルのバランスが崩れる。そして、表面の緩和が生じ、表面に垂直方向の変位を引き起こし、ランプリング構造を形成する<sup>2)</sup>。一般的には、表面の原子層は、バルク側に引き寄せられる。さらに、イオン半径の小さな陽イオンは、よりバルク側に、イオン半径の大きな陰イオンは、陽イオンよりも外側に存在する。

このように、物質の表面はバルクの結晶構造をそのまま維持した構造をほとんどとらない。しかし、1-2-2で述べたように、量子化学計算を行なうときは、理想表面を仮定することが多い。そこで、第2章では、イオン性結晶のMgOとLiFを用いて、緩和表面と理想表面にどのような違いが現れるのかを検討した。MgOは比較的緩和の小さい結晶であり、LiFは比較的緩和の大きな結晶である。また、各結晶において緩和の大きさを変えることによって、表面緩和の大きさを決定する因子について検討した。

## 2-2 計算方法

表面緩和を議論するにあたり、結晶構造が単純で表面緩和の小さな MgO と大きな LiF を選択した。両化合物は、ともにガンエン型構造を有しており、格子定数は、MgO が  $a=0.4203\text{nm}$ <sup>3)</sup> であり、LiF が  $a=0.40173\text{nm}$ <sup>4)</sup> である。また、この章の計算では、足立ら<sup>5)</sup> が開発したプログラムを用いた。

### 2-2-1 バルクモデル

MgO と LiF のバルクの状態について計算を行ない、実験で得られたバンドギャップとの比較、エネルギーレベルおよび結合状態について検討した。計算に用いたモデルクラスターの大きさは、 $(x \times y \times z) = (5 \times 5 \times 3)$  であり、モデルクラスターの組成は、 $(\text{Mg}_{38}\text{O}_{37})^{2+}$  および  $(\text{Li}_{38}\text{F}_{37})^{2+}$  (Fig.2-1) である。また、バルクの状態をより良く再現するために、モデルクラスターの周りに、点電荷を配置した。配置した点電荷は、約 2000 点であり、点電荷とモデルクラスターの電荷の和はゼロとなるようにした。また、基底関数として、Table 2-1 に示す原子軌道を用いた。さらに、電子配置は、計算が早く収束するように、形式電荷の値から始めた。

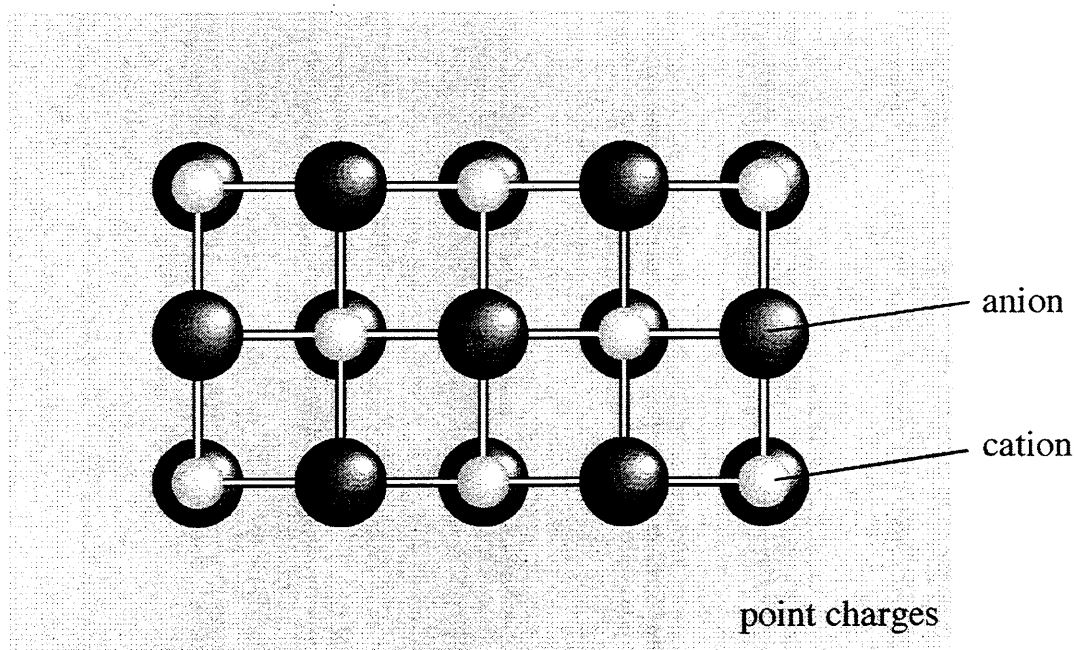


Fig.2-1 The bulk model used in the calculation.



**Table 2-1** Basic function employed in the calculation

| Element          | Atomic orbitals* |                 |                 |    |    |    |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----|----|----|
| Mg <sup>2+</sup> | 1s <sup>2</sup>  | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s | 3p | 3d |
| Li <sup>+</sup>  | 1s <sup>2</sup>  | 2s              | 2p              |    |    |    |
| O <sup>2-</sup>  | 1s <sup>2</sup>  | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> |    |    |    |
| F <sup>-</sup>   | 1s <sup>2</sup>  | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> |    |    |    |

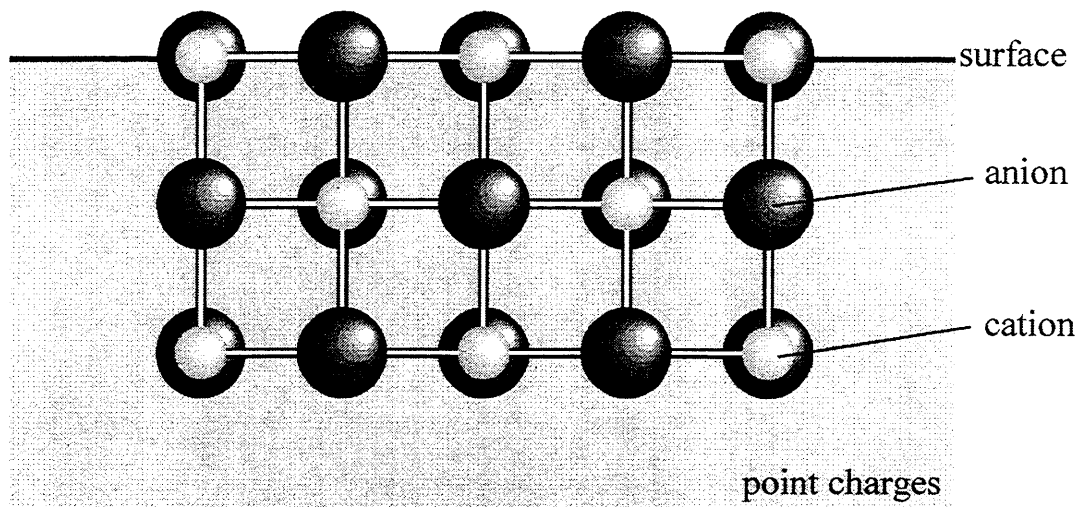
\* Superscript numeral shows the number of electron.

### 2-2-2 理想表面モデルと緩和表面モデル

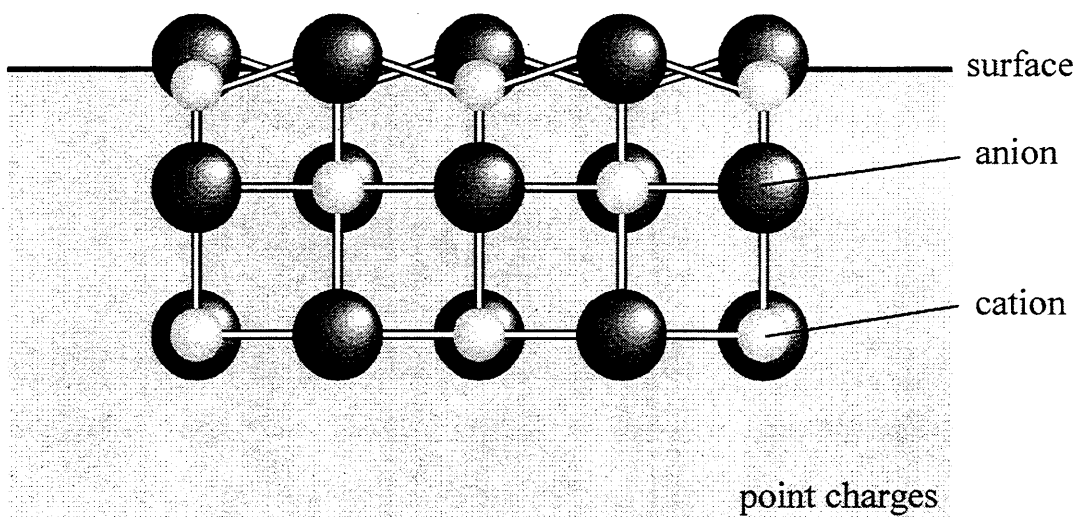
表面が緩和することにより、表面の電子状態にどのような影響を与えるのかについて、理想表面と比較することにより検討した。Fig.2-2(a)に示すように、理想表面は、バルクの結晶構造をそのまま維持した原子配列を有したモデルクラスタを用いた。また、表面緩和した実表面は、Fig.2-2(b)に示すように、表面第1層の原子のみ、原子を変位させた。このとき、変位の大きさは、Table 2-2に従って、原子をランプリングさせた。表面緩和率 (Ratio of surface relaxation) は、バルクの原子間距離に対する変位量の割合である。また、表面緩和 (Surface relaxation) は、陽イオンおよび陰イオンの表面緩和率の平均であり、第1層と第2層の間の平均距離を表している。ランプリング (Rumple) は、陰イオンと陽イオンの表面緩和率の差であり、表面の原子の凹凸を表している。

また、第1層のみの変位だけで、緩和を表現した理由は、MgOおよびLiFの表面緩和の効果の減衰係数 ( $\gamma$ ) は、比較的大きく (Fig.2-3<sup>6)</sup>)、緩和の効果は比較的浅い<sup>7)</sup>と考えられたからである。

2-2-1においてバルクをより良く再現するために配置した点電荷は、表面と考えている面が点電荷が上端となるようにずらした (Fig.2-2)。また、理想表面の計算においてはモデルクラスタに含まれる原子と同位置を占める点電荷は、自動的に取り除かれる。これに対して、表面緩和したモデルでは、緩和によって表面第1層の原子が変位しているので、点電荷は自動的に取り除かれない。そこで、それらについては、欠陥を導入する方法と同じ手順で、点電荷を取り除いた。また、各原子の電子配置は2-2-1と同じ条件で行なった。



(a) The ideal surface model



(b) The relaxed surface model

Fig.2-2 The ideal surface model and the relaxed surface model used in the calculation.

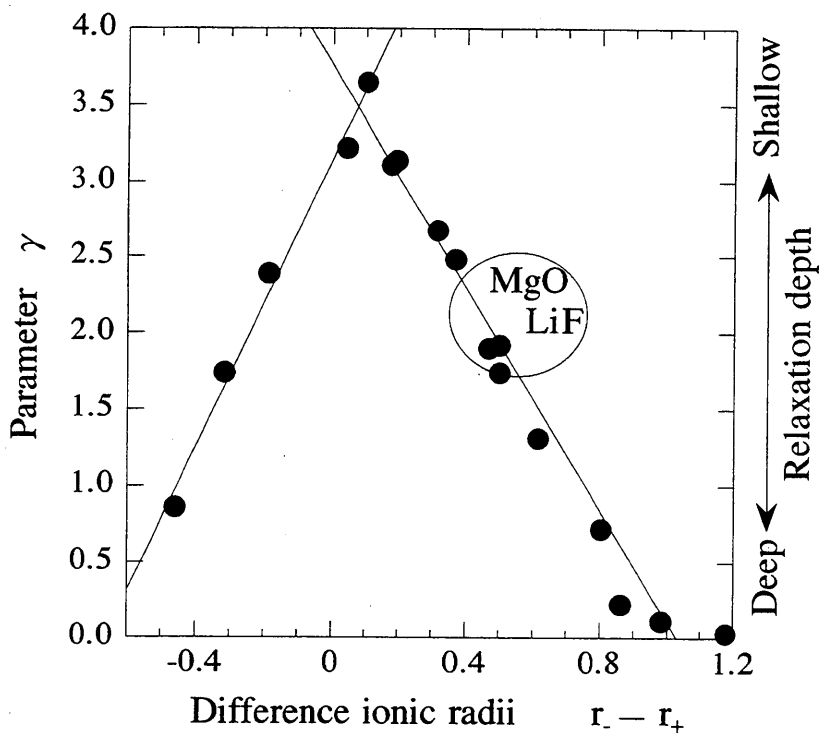


Fig.2-3 Relationship between parameter  $\gamma$  and differential ionic radii between anion and cation.<sup>6)</sup>

Table 2-2 Surface relaxation of MgO and LiF<sup>8)</sup>

|     | Surface relaxation<br>(SR)** / % | Rumple<br>(R)*** / % | Ratio of surface<br>relaxation* / % |              |
|-----|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------|
|     |                                  |                      | $\epsilon^+$                        | $\epsilon^-$ |
| MgO | -3                               | 5                    | -5.5                                | -0.5         |
| LiF | -11                              | 12                   | -17                                 | -5           |

\*  $\epsilon^+$  and  $\epsilon^-$  represent the ratio of surface relaxation for cation and anion, respectively. The ratio of surface relaxation is shown as formula  $\epsilon = (a_s - a_b)/a_b$ .  $a_s$ : distance between first and second layer,  $a_b$ : distance between cation and anion at bulk.

\*\* The surface relaxation(SR) is represented as average of the ratio of surface relaxation for cation and anion. The formula is shown as  $SR = (\epsilon^+ + \epsilon^-)/2$ .

\*\*\* The rumple(R) is represented as difference of the ratio of surface relaxation for anion and cation. The formula is shown as  $R = \epsilon^- - \epsilon^+$ .

### 2-2-3 表面緩和の大きさのシミュレーション

ランプリングの大きさ（表面原子の凹凸）は、一定とし、表面緩和の大きさ、つまり、表面第1層と第2層間の結合距離を変えて、表面緩和の生じる原因とその大きさの決定要因について検討した。このとき、表面緩和の大きさはTable 2-2 に示す文献値を基本として、MgO において-1, -3, -5, -7%, LiF において-9, -11, -13, -15%とした。

また、計算は2-2-1 および2-2-2 で示した条件に準じて行なった。

## 2-3 結果および考察

### 2-3-1 バルクモデルの妥当性

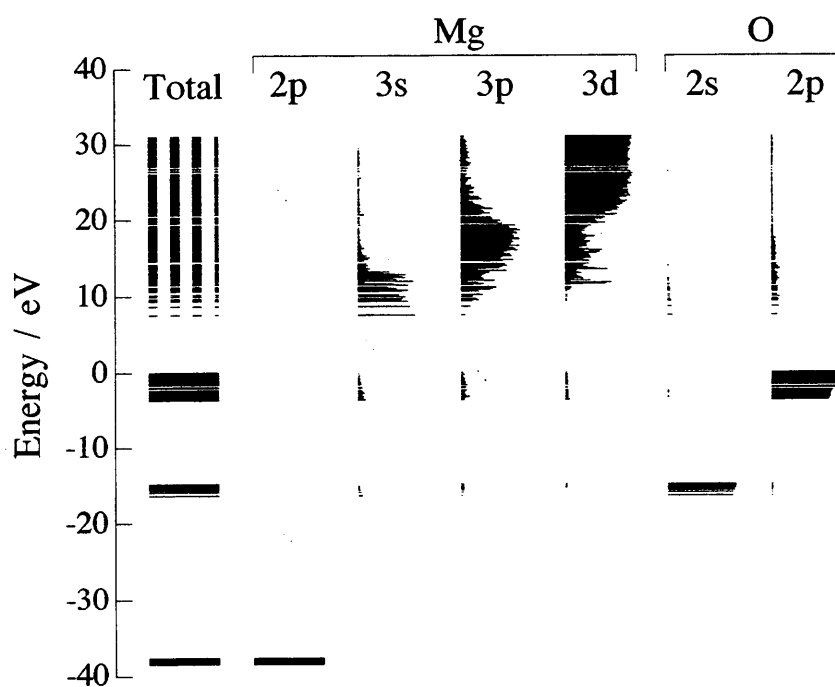
75 個 ( $5 \times 5 \times 3$ ) の原子からなる  $(\text{Mg}_{38}\text{O}_{37})^{2+}$  および  $(\text{Li}_{38}\text{F}_{37})^{2+}$  のモデルクラスタのエネルギーレベル図をそれぞれ Fig.2-4, 2-5 に示す。両化合物ともにバンドギャップを明らかに確認でき、絶縁体であることを再現していることが分かる。MgO のバンドギャップは、文献<sup>9)</sup>によると、7.30eV である。これに対し、計算で得られたバンドギャップは、約 7.5eV で非常に近い値が得られた。LiF のバンドギャップは文献<sup>10)</sup>によると、11eV である。これに対して、計算結果は約 10.4eV であり、バンドギャップを良く再現していることが分かった。

また、MgO の価電子帯の主要構成軌道は、O の 2p 軌道であり、伝導帯は Mg の 3s 軌道であり、イオン性化合物の特徴を良く再現していることが分かった。また、同様に LiF においても、価電子帯が F の 2p 軌道であり、伝導帯は Li の 2s 軌道であることが分かる。このように、イオン性化合物の特徴を良く再現していることが分かった。

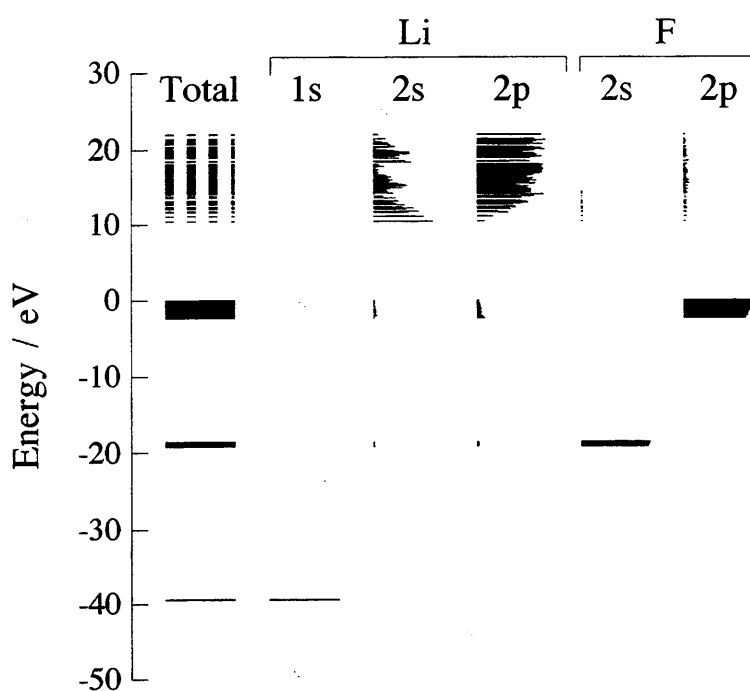
以上より、計算に用いたモデルクラスタは妥当であり、以下に示す理想表面と緩和表面の計算にこのモデルクラスタを基本としたモデルを用いた。

### 2-3-2 理想表面と緩和表面のエネルギーレベル

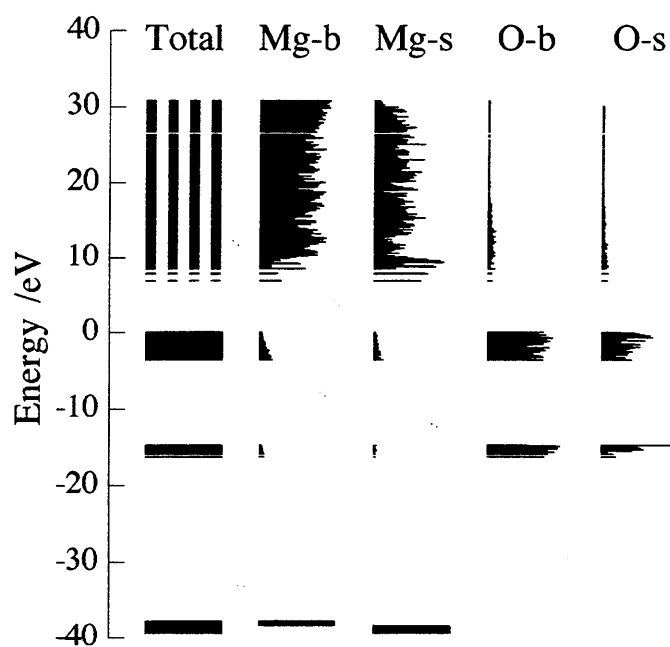
MgO の理想表面と緩和表面を表したモデルクラスタのエネルギーレベルをそれぞれ Fig.2-6, 2-7 に示す。理想表面モデルのバンドギャップは、約 6.9eV であり、緩和表面モデルのバンドギャップは、約 7.1eV であり、わず



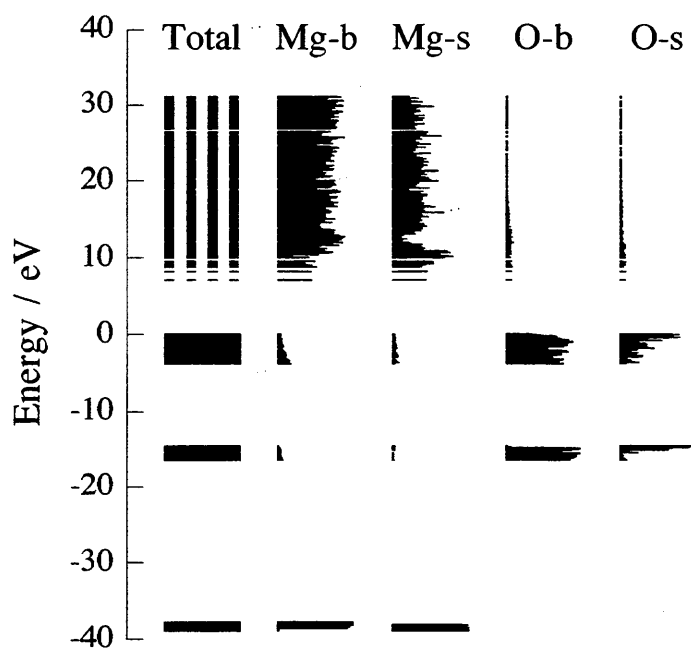
**Fig. 2-4** The energy level structure for MgO bulk cluster model. The used model cluster is  $(\text{Mg}_{38}\text{O}_{37})^{2+}$ . Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively.



**Fig. 2-5** The energy level structure for LiF bulk cluster model. The used model cluster is  $(\text{Li}_{38}\text{F}_{37})^{2+}$ . Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively.



**Fig. 2-6** The energy level structure of the ideal surface model for MgO. The used model cluster is  $(\text{Mg}_{38}\text{O}_{37})^{2+}$ . Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively. The figures "b" and "s" mean the bulk and the surface state, respectively.



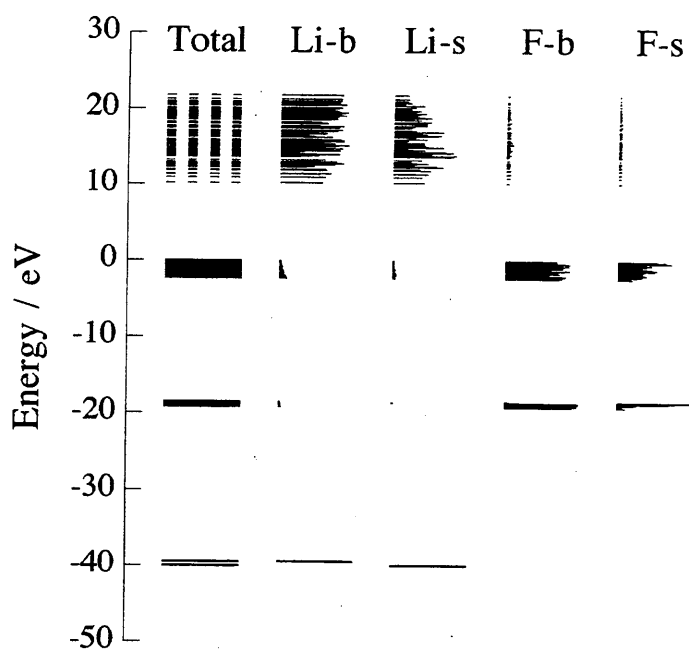
**Fig. 2-7** The energy level structure of the relaxed surface model for MgO. The used model cluster is  $(\text{Mg}_{38}\text{O}_{37})^{2+}$ . Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively. The figures "b" and "s" mean the bulk and the surface state, respectively.

かではあるが、バルクモデルのバンドギャップ (7.5eV) よりも小さくなっていることが分かった。これは、表面原子が作り出す軌道準位が、禁制帯に染み出してきていると考えられる。価電子帯では、表面の O の 2p 軌道が、伝導帯では表面の Mg の 3sp 軌道が禁制帯の近いところに多く分布していることが分かる。両モデルとも、表面という特徴を十分に表していることが分かった。

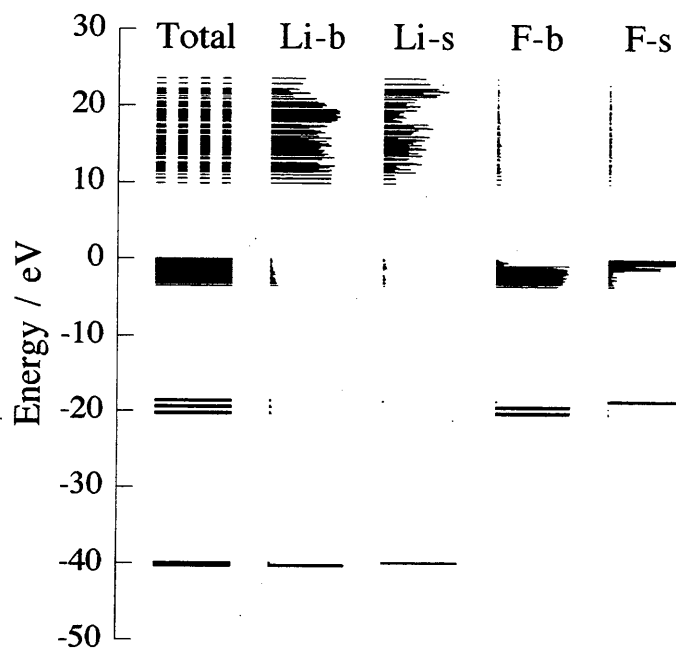
理想表面モデルと緩和表面モデルにおいて、-40eV 付近のレベルに違いが見られる。つまり、理想表面では、表面に存在する Mg とバルクに存在する Mg の 2p 軌道は、ほとんど相互作用しないが、緩和表面では、レベルの重なりが見られ、相互作用があることが分かる。この理由のひとつとしては、緩和により表面の Mg がバルク側に引き寄せられ、バルクの Mg と接近したことにより、軌道間の相互作用が増大したことが考えられる。また、もうひとつの理由としては、緩和により、表面の O が Mg より外側に存在し、Mg を空間的に覆っており、表面の Mg が、理想表面の Mg よりバルクの性質を持ち合わせていると考えられ、バルクの Mg と相互作用したと推察できる。また、緩和表面の O は、価電子帯の最上部に高い密度で占有している。これは、緩和により、O 原子が理想表面よりさらに真空側に曝されて、表面の効果が強調されていることが原因であり、Mg の相互作用の結果を裏付けるものと考えられる。

LiF における理想表面と緩和表面のエネルギーレベル図をそれぞれ Fig.2-8, 2-9 に示す。理想表面のバンドギャップは、約 10.2eV であり、緩和表面のバンドギャップは、9.87eV であり、MgO の時と同様に、バンドギャップはバルクモデルのそれ (10.4eV) よりも小さくなっていることが分かった。

また、緩和表面の価電子帯の F のバンドの幅が、理想表面よりも明らかに広がっていることが分かる。この理由としては、緩和モデルの表面準位が理想モデルのそれよりも上昇していることが考えられる。状態密度図 (Fig.2-10, 2-11) から、バンド構造にほとんど変化が見られない MgO では、表面準位の上昇は約 0.5eV であるが、LiF では約 1.2eV であることが分かった。これは、ランプリングの大きさに影響されていると考えられる。つまり、LiF では、ランプリングが大きく、F が表面の外側に明らかでっぱりを示していることが、F の表面特性が顕著になった原因と考えられる。また、エネルギーレベル図から、理想表面 (Fig.2-8) では、バルクと表面の Li の軌道は分離していること

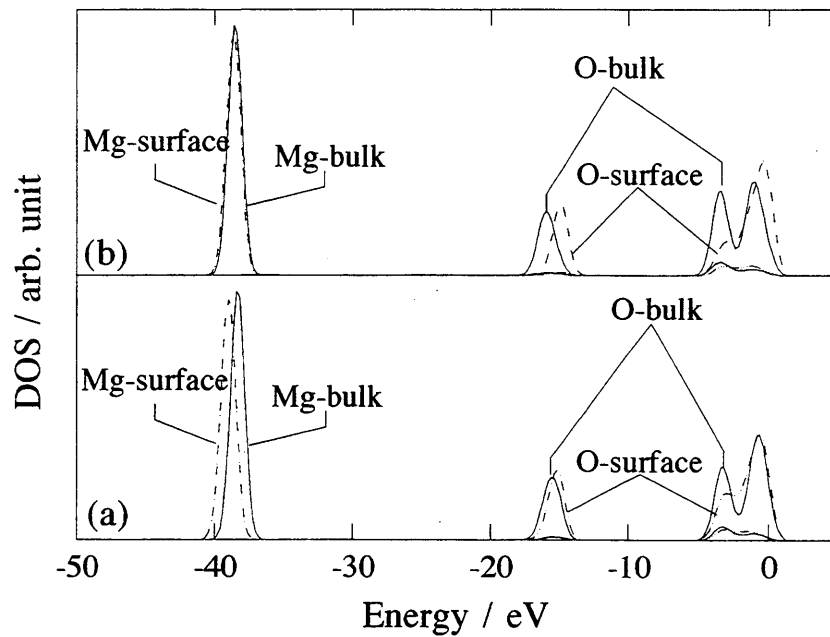


**Fig. 2-8** The energy level structure of the ideal surface model for LiF. The used model cluster is  $(\text{Li}_{38}\text{F}_{37})^{2+}$ . Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively. The figures "b" and "s" mean the bulk and the surface state, respectively.

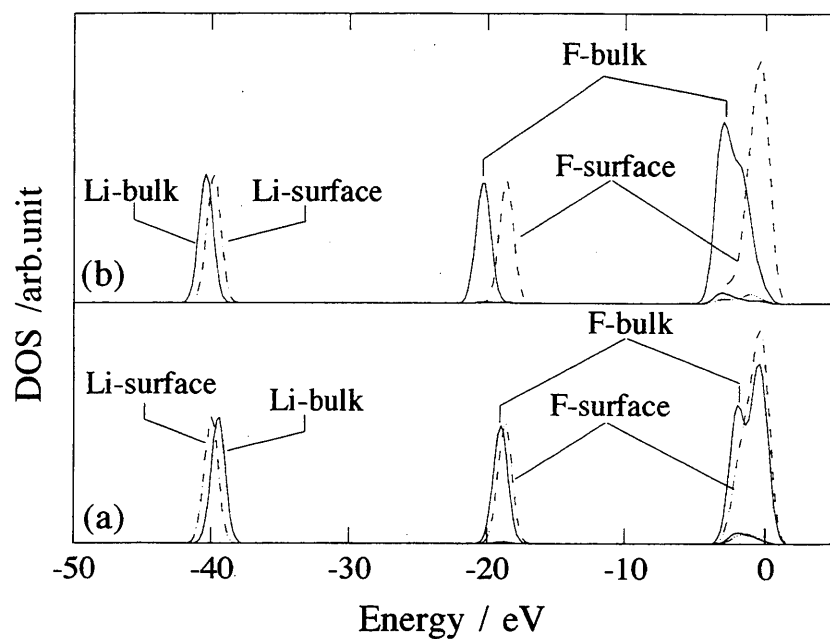


**Fig. 2-9** The energy level structure of the relaxed surface model for LiF. The used model cluster is  $(\text{Li}_{38}\text{F}_{37})^{2+}$ . Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively. The figures "b" and "s" mean the bulk and the surface state, respectively.





**Fig.2-10** Density of states of (a) the ideal surface model and (b) the relaxed surface model for MgO.



**Fig.2-11** Density of states of (a) the ideal surface model and (b) the relaxed surface model for LiF.

がわかる。一方、緩和表面 (Fig.2-9) では、バルクと表面の Li の軌道の分離は見られず、理想表面よりバルクの Li と表面の Li の相互作用が大きくなったと考えられる。

このように、表面緩和によって、最表面を構成する陰イオンは、より表面の特徴を、また、少し内側に入り込んだ陽イオンは、バルクの性質を示すことが分かった。この傾向は、緩和による変位が大きいものほど、顕著であることが分かった。

### 2-3-3 バルクと表面の結合状態の違い

Fig.2-2 に示すモデルにおいて、 $5 \times 5$  の原子配列をひとつの層とし、モデルが3層より構成されていると考える。各層における結合の大きさを共有結合の指標となる bond overlap population (以下、BOP と略す) を用いて評価した。MgO および LiF の結果をそれぞれ Fig.2-12, 2-13 に示す。また、表面の効果を検討するために、バルクの結果も併せて図示する。

MgO のバルク状態における結合は、約 0.16 である。一方、理想および緩和表面モデルクラスターにおいて、第1層および第1層と第2層間の結合が、バルク状態よりも強くなっていることがわかった。この傾向は、大場ら<sup>11)</sup> が報告している ZnO の表面の結合状態と類似した結果である。また、第3層目から、バルク状態と同じ BOP を示すことが分かった。表面の影響は約2層まで及ぶと考えられた。

表面において、結合が強化された理由として、表面による配位数の低下が考えられる。理想表面を例に取り考えることにする。バルクの Mg が所有する全共有電子は、1つの結合 (BOP) が 0.156 であり、6配位であるので、約 0.94 である。これを5配位に再配分したと考えると、約 0.19 となる。これは、表面の Mg の平均 BOP (約 0.20) に相当した。

また、表面第1層の同士の overlap population diagram を Fig.2-14 に示す。正の値は、結合性軌道を示し、負の値は反結合性軌道を示す。この図から、価電子帯最上部付近において、overlap population がバルクより増加していることが分かる。この部分は、O の 2p 軌道と Mg の 3s, 3p, 3d 軌道から主に構成されている。表面の生成によって、O2p の表面準位が価電子帯の上部に形成

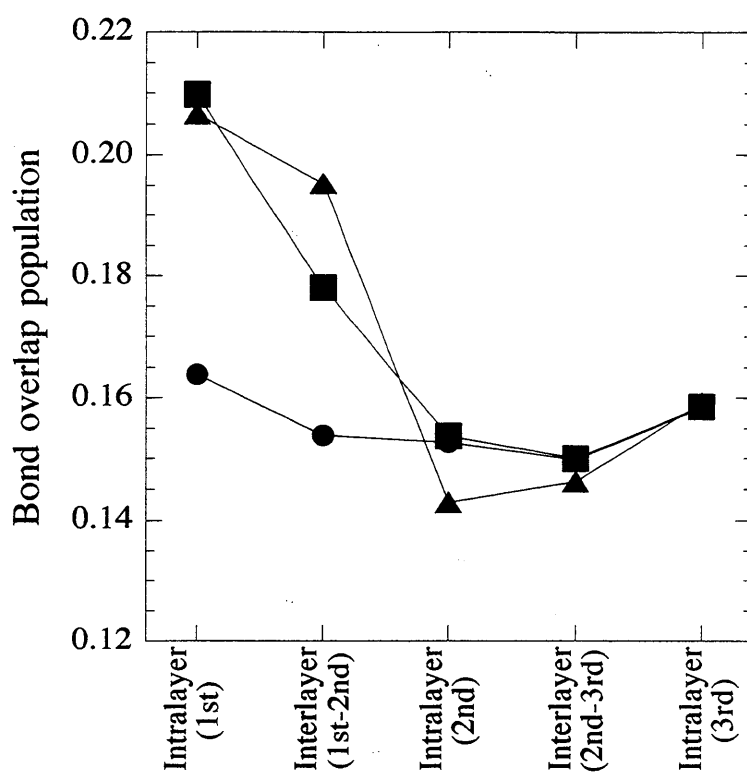


Fig. 2-12 Bond overlap population of each layer in the bulk model (●), the ideal surface model (■) and the relaxed surface model (▲) for MgO.

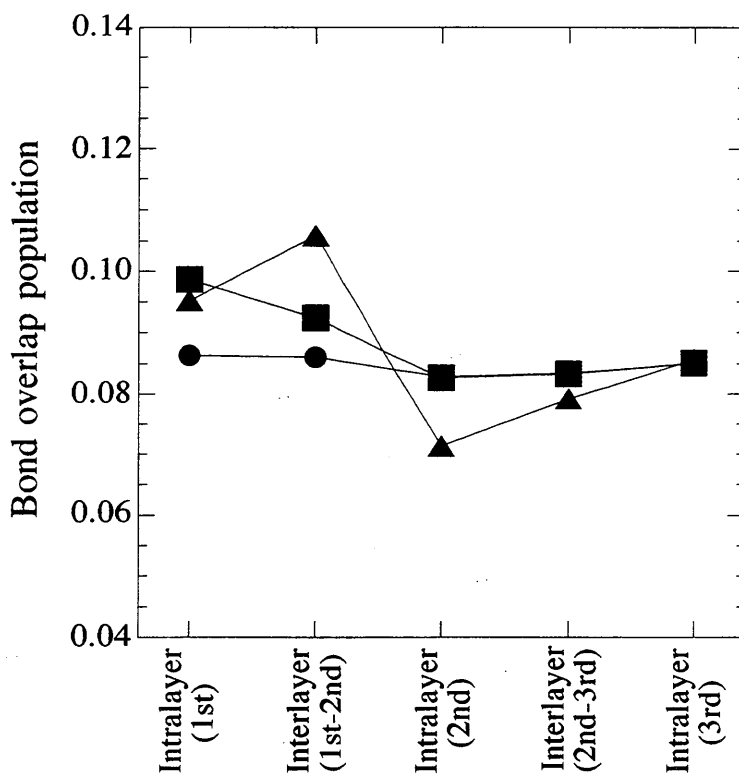
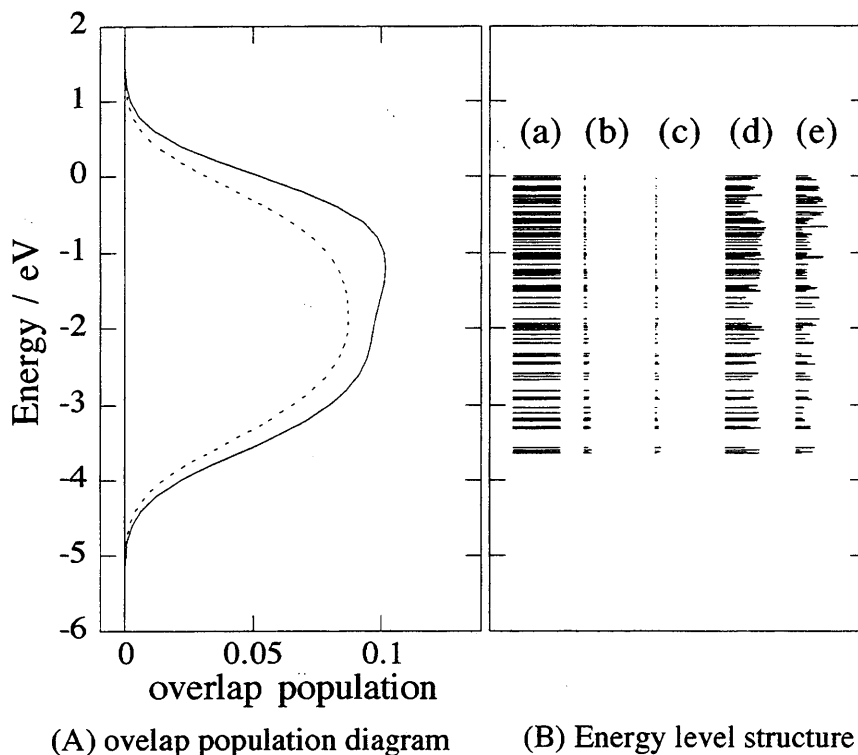


Fig. 2-13 Bond overlap population of each layer in the bulk model (●), the ideal surface model (■) and the relaxed surface model (▲) for LiF.



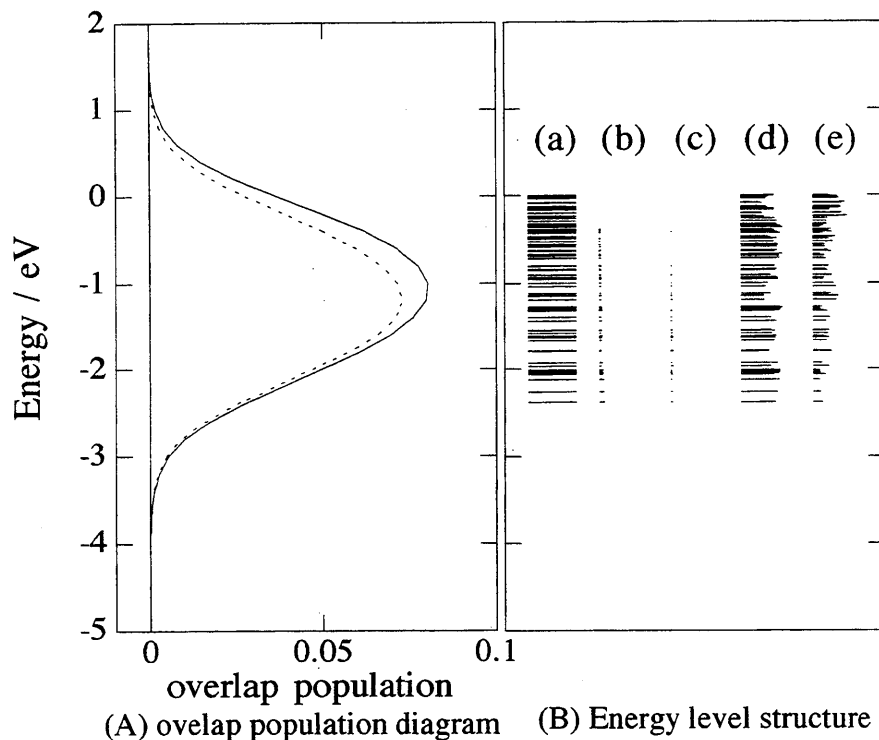
**Fig.2-14** (A) Overlap population diagram of Mg(1st)-O(1st) for the bulk model (dotted line) and the ideal surface model (solid line), and (B) energy level structure for the ideal surface model. (a) total, (b) Mg-bulk, (c) Mg-surface, (d) O-bulk and (e) O-surface.

され、Mgの3s, 3p, 3dとエネルギーレベル的に接近し、これらの軌道の相互作用が大きくなったと考えられる。

LiFにおいても、同様に表面の結合は強化されることがわかった。バルクのLiに付属する全共有電子は、1つの結合(BOP)が0.085であり、配位数が6であるので、約0.51である。これを5配位に再配分したと考えると、約0.102となる。この値は、表面のLiの平均BOP(約0.097)に相当した。

また、このとき、第1層の原子に関して、価電子帯のoverlap populationが増加している(Fig.2-15)ことから、Liの2s, 2p軌道とFの2p軌道間の相互作用が強くなったと考えられる。

このように、表面層の結合強化は、表面準位生成による軌道の相互作用の増加が理由であると考えられた。また、この変化により引き起こされる結合の強

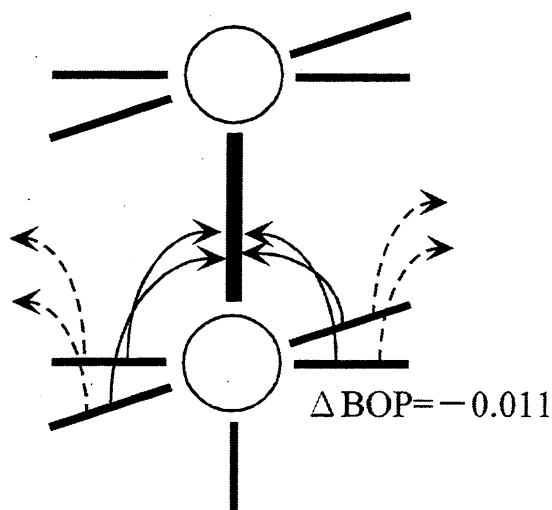


**Fig.2-15** (A) Overlap population diagram of Li(1st)-F(1st) for the bulk model (dotted line) and the ideal surface model (solid line), and (B) energy level structure for the ideal surface model. (a) total, (b) Li-bulk, (c) Li-surface, (d) F-bulk and (e) F-surface.

化の大きさは、共有結合電子の配位数の変化による再配分に関係があることが分かった。

#### 2-3-4 理想表面と緩和表面の結合状態の違い

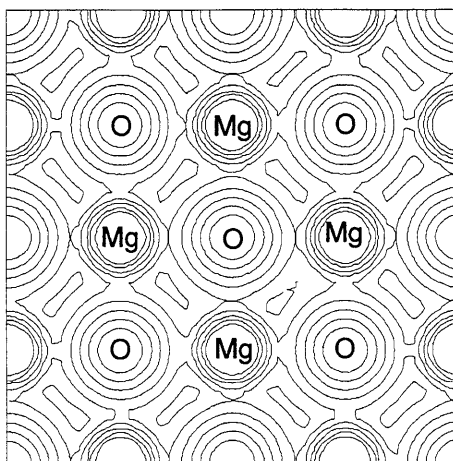
2-3-3で述べたように、表面の効果は重要であることが分かった。ここでは、理想表面と緩和表面の状態の違いについて検討する。Fig.2-12, 2-13に示したように、表面第1層の結合には、大きな違いは見られない。しかし、MgOおよびLiFともに、第1層と第2層の間の結合に明らかな差を見ることができる。つまり、緩和表面の方が、理想表面より大きな結合を有しているということである。この原因について、まずMgOについて検討する。



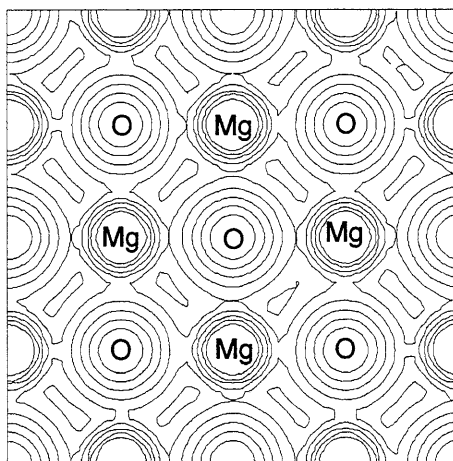
**Fig.2-16** Schematic illustration for moving process of electron in the second layer.  
 $\Delta BOP = BOP(\text{relaxed surface}) - BOP(\text{ideal surface})$

緩和表面では、第2層内の結合の大きさの低下が見られる。理想表面と緩和表面の第2層内の結合1本当当たりの差は、約0.011であり、理想表面が大きい。Fig.2-16に示すように、第2層内の電子が表面第1層と第2層の間に流れこんだとすると、 $0.011/2 \times 4 = 0.022$ の電子が、第1層と第2層の強化に使われたことになる。したがって、第1層と第2層の bond overlap population (BOP) の推定値は、 $0.178 + 0.022 = 0.20$ であり、実際の緩和表面の計算結果(約0.195)とよく一致した。

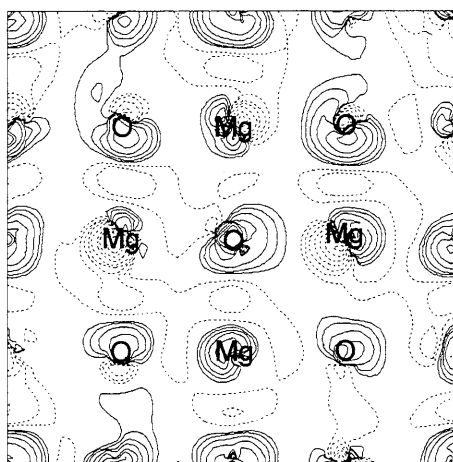
また、緩和表面と理想表面において、第2層の差電子密度分布を求めた。両表面モデルの電子密度とその差電子密度を Fig.2-17 に示す。差電子密度図において、点線は、緩和表面の方が電子密度が減少していることを、また、実線は電子密度が増加していることを表している。O と Mg の間の電子密度が減少していることが分かる。このことから、第2層内の BOP の減少は、原子間の電子密度の減少によると考えられた。つまり、第1層と第2層の BOP の増加は、第2層内の共有電子の表面側への移動によると考えられた。また、表面に垂直な面の電子密度と差電子密度を Fig.2-18 に示す。この図から、表面第1層と第2層の電子密度の増加が確認できた。このように、第1層と第2層の電子密度も先の結果を表していることが分かった。



**(a)The relaxed surface**

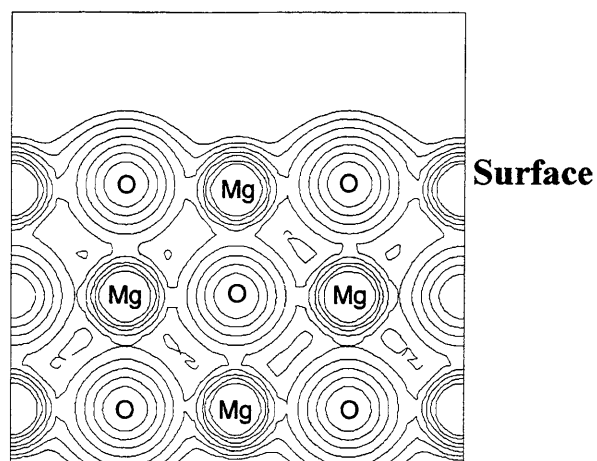


**(b)The ideal surface**

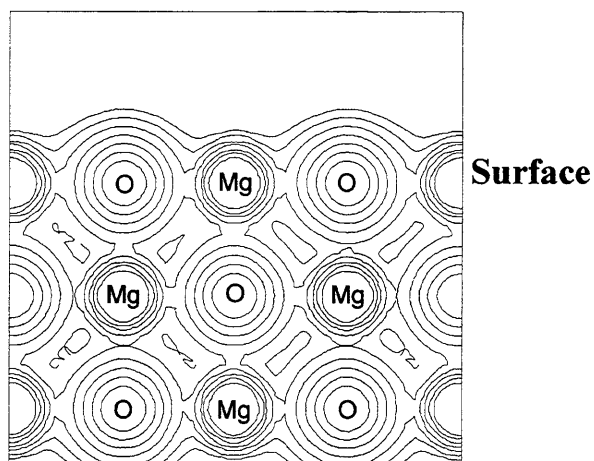


**(c)Differential electron density between (a) and (b)**

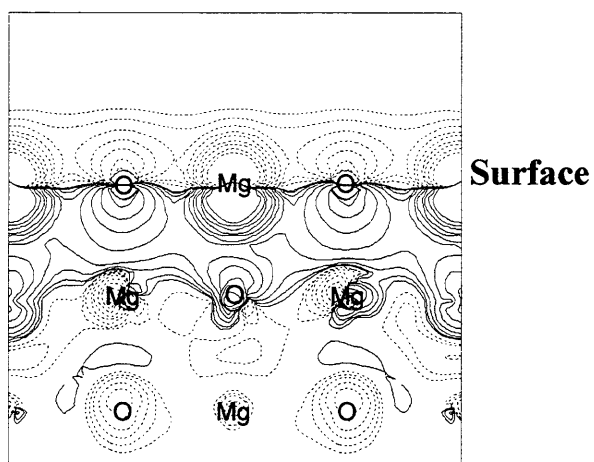
**Fig.2-17** Contour maps of total electron density for (a) the relaxed surface model, (b) the ideal surface model and (c) differential electron density map between the relaxed surface model and the ideal surface model at the second layer for MgO. Solid and broken contours show the charge density increase and decrease, respectively.



**(a)The relaxed surface**



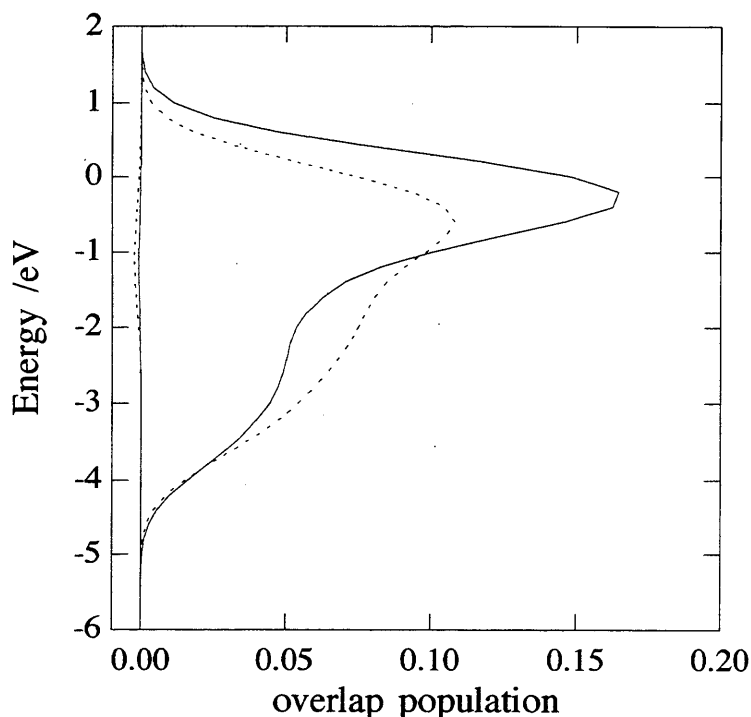
**(b)The ideal surface**



**(c)Differifal electron density between (a) and (b)**

**Fig.2-18** Contour maps of total electron density for (a) the relaxed surface model, (b) the ideal surface model and (c) differential electron density map between the relaxed surface model and the ideal surface model at the vertical plane to the surface for MgO. Solid and broken contours show the charge density increase and decrease, respectively.



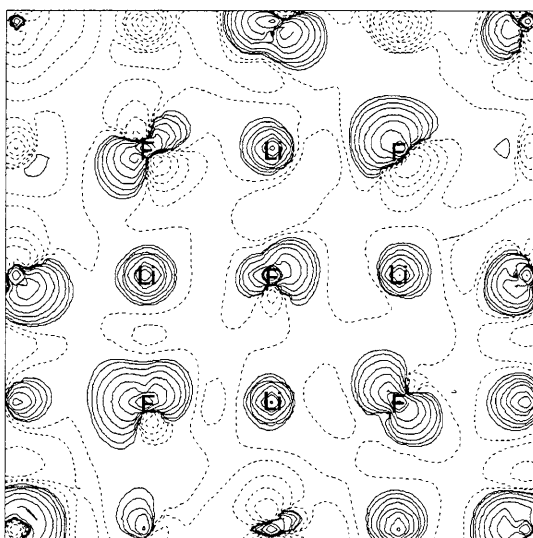


**Fig.2-19** Overlap population diagram of O(1st)-Mg(2nd) for the ideal surface model (dotted line) and the relaxed surface line (broken line).

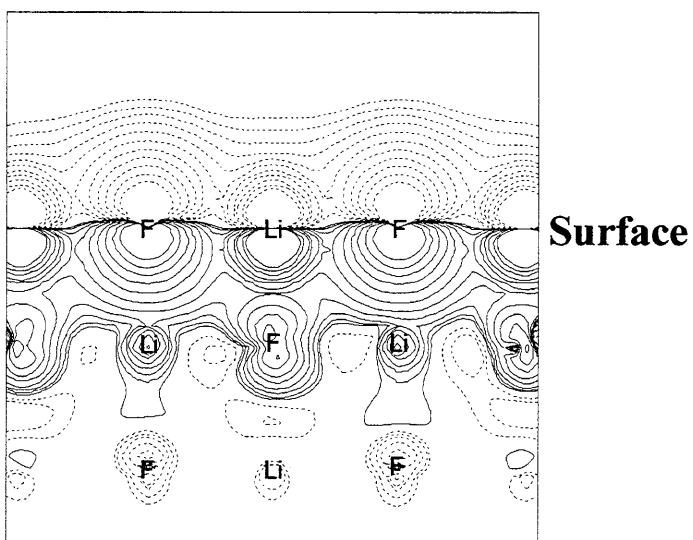
また、第1層にあるOと第2層にあるMgの間の overlap population diagram を Fig.2-19 示す。価電子帯の最上部の増加が顕著であることが分かる。この部分は、表面のOの2pが主成分であり、Mgの3s, 3p, 3dとの相互作用が大きくなったと考えられる。このように、相互作用が大きくなった理由は、2-3-2でも述べたように、表面準位の上昇によるものと考えられた。

以上のように、理想表面と緩和表面の結合状態の差違は、表面準位の顕著化によるものと考えられた。つまり、表面準位の顕著化（準位の上昇）により、表面O(2p)とMg(3s,3p,3d)の相互作用が増大し、第1層と第2層の結合が大きくなったと考えられる。このとき、第2層内から電子が移動したものと考えられる。

同様に、LiFでも電子の第2層からの流れ込みが、第1層と第2層の結合強化の原因と考えられた。第2層内の結合1本当たりのBOPの差は、約0.011である。第1層と第2層の間の結合に流れる電子は、 $0.011/2 \times 4 = 0.022$ である。この値を理想表面の第1層と第2層間の bond overlap population に足

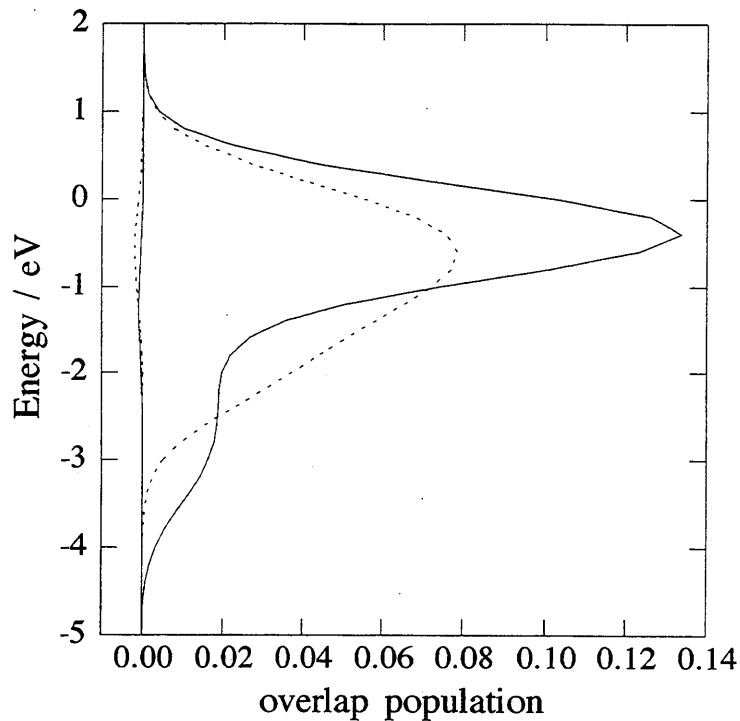


**(a)The second layer**



**(b)The vertical plane to surface**

**Fig. 2-20** Differential electron density map between the relaxed surface model and the ideal surface model at (a) the second layer and (b) the vertical plane to the surface for LiF. Solid and broken contours show the charge density increase and decrease, respectively.



**Fig. 2-21** Overlap population diagram of F(1st)-Li(2nd) for the ideal surface model (dotted line) and the relaxed surface line (broken line).

すと、 $0.0923+0.022=0.114$  であり、緩和表面の計算結果（約 0.106）とよく一致した。

また、MgO と同様に、第 2 層内において、電子密度が減少する結果を得た (Fig.2-20)。また、表面に垂直方向の差電子密度から、第 1 層と第 2 層の間の電子密度が増加する結果を得た (Fig.2-20)。

さらに、表面の F と第 2 層の Li の間の overlap population diagram (Fig.2-21) から、価電子帯上部の増加が顕著であることがわかった。このことから、F の 2p 軌道と Li の 2s, 2p 軌道との相互作用が大きくなったことが考えられた。この原因は、先にも述べたように、表面準位の上昇であると考えられる。

2-3-2 でも述べたように、LiF の方がエネルギー準位の上昇が、顕著であったことから、第 1 層と第 2 層の間の bond overlap population が顕著に増加したと推測された。

このように、表面が緩和することにより、表面付近の電子状態、特に第 1 層と第 2 層の間の結合に影響があることが分かった。しかし、緩和の度合いがあ

より大きくなければ、表面上に点電荷がなく、ポテンシャルが途切れることによる表面の効果、つまり、表面の結合強化ということが表面の重要な特徴であることが分かった。

### 2-3-5 理想表面と緩和表面の電荷の違い

MgO および LiF の各モデルの各原子のイオン性を Table 2-3, 2-4 に示す。バルク状態は 6 配位の原子を、また表面状態は、5 配位の原子を対象とした。MgO において、バルクモデルと比べると、表面モデルはイオン性がわずかに小さくなっているが、理想表面および緩和表面では、大きな差は見られないことがわかる。また、LiF でも理想表面と緩和表面で、顕著な違いは見られなかった。このことから、イオン性は、表面の緩和に大きな影響を受けないことが分かった。

**Table 2-3** Ionicity of each atom for each model of MgO (%)

|                       | Bulk state* |      | Surface state* |      |
|-----------------------|-------------|------|----------------|------|
|                       | Mg          | O    | Mg             | O    |
| Bulk model            | 64.3        | 63.6 | —              | —    |
| Ideal surface model   | 62.7        | 62.7 | 61.8           | 60.2 |
| Relaxed surface model | 62.2        | 63.6 | 61.8           | 59.4 |

\* Coordination number of bulk state and surface state are 6 and 5, respectively.

**Table 2-4** Ionicity of each atom for each model of LiF (%)

|                       | Bulk state* |      | Surface state* |      |
|-----------------------|-------------|------|----------------|------|
|                       | Li          | F    | Li             | F    |
| Bulk model            | 65.3        | 65.3 | —              | —    |
| Ideal surface model   | 64.5        | 65.1 | 67.3           | 66.3 |
| Relaxed surface model | 64.4        | 66.6 | 66.9           | 65.2 |

\* Coordination number of bulk state and surface state are 6 and 5, respectively.

2-3-2 から 2-3-5 において、理想表面と緩和表面の相違点、類似点について述べてきた。結果において、相違点はあるものの理想表面および緩和表面ともに、“表面”であるということを、十分再現していることが分かった。さらに、以後の章における水和の議論では、未水和（表面）状態と水和状態の差をとること、および本計算法が簡便的手法であることなどから、理想表面での議論でよいと判断した。

### 2-3-6 緩和表面の表面緩和の大きさの要因

表面の緩和の大きさを決定する要因を検討するために、ランプリングを一定とし、表面緩和の大きさを変えて計算した。表面の安定化を結合の強化と考え、クラスター全体における bond overlap population の総和（Total overlap population；TOP）を算出した（Fig.2-22）。MgO と LiF ともに、表面緩和の値が小さいほど、つまり、第1層が第2層に近いほど TOP は小さいことがわかる。このことから、クラスターの全体的な結合は、表面緩和の大きさを決定する要因ではないことがわかった。

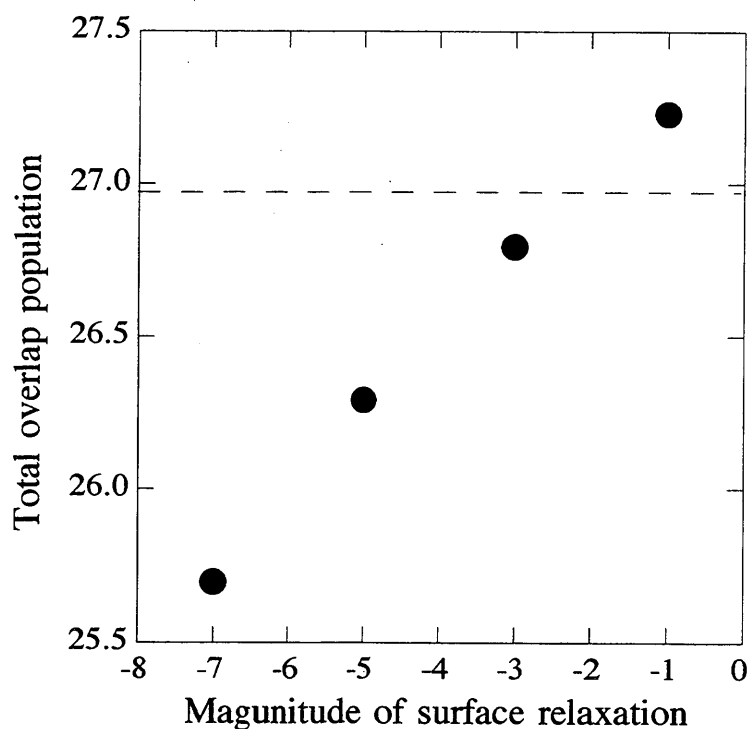


Fig.2-22 Relationship between total overlap population and magnitude of surface relaxation. Broken line represents TOP of the ideal surface model.

そこで、局所的な結合の強さに注目した。つまり、緩和により、第1層と第2層間の距離が変わり、結合に影響すると予想されたので、第1層と第2層間の bond overlap population (以後、 $BOP_{1,2}$  と表す) について検討した。MgO に関する結果を、Fig.2-23 に示す。この変化の様子を2次曲線で近似したところ、表面緩和の大きさが-4.7%のところ、最大値 0.196 を取ることが分かった。MgO の表面緩和は、文献<sup>8,12,13)</sup>によると、0 ~ -3%であることが示されており、良い一致を示した。このことから、前項まで用いてきた表面緩和の大きさが妥当な値であることが示された。Fig.2-23 から、表面が Mg のときは、表面緩和の値が小さくなるにつれて、結合が弱くなることが分かる。反対に、表面が O の場合、表面緩和の値が小さくなると、結合が強くなることが分かる。Mg(1st)-O(2nd) 間の結合と O(1st)-Mg(2nd) 間の結合の大きさのバランスによって、安定な緩和構造が形成されていることが分かった。

また、他の層についても同様な整理を行なったが、表面緩和の大きさを決定する要因とはならなかった。

また、LiF における第1層と第2層間の bond overlap population を Fig.2-24 に示す。MgO のときと同様に、2次曲線で近似すると、表面緩和が-9.4%のところ、最大値 0.106 をとることがわかった。文献<sup>8,14)</sup>によると、表面緩和は-11%であることが示されており、非常によい一致を示した。このことから、前項まで用いてきた表面緩和の大きさが妥当な値であることが示された。Fig.2-24 から、表面が Li のときは、表面緩和の値が小さくなるにつれて、結合が弱くなることが分かる。反対に、表面が F の場合、表面緩和の値が小さくなると、結合が強くなることが分かる。このように、MgO と同様に、Li(1st)-F(2nd) 間の結合と F(1st)-Li(2nd) 間の結合の大きさのバランスによって、安定な緩和構造が形成されていることが分かった。

このような評価は、牧ら<sup>15)</sup>も ZnO について行なっており、第1層と第2層の間の BOP は、緩和表面の安定構造等の評価に適していると考えられた。

## 2-4 本章のまとめ

本章では、緩和の比較的小さな MgO と比較的大きな LiF に対して、理想表面と実際の表面（緩和表面）を模擬したモデルクラスターを用い、表面の性状

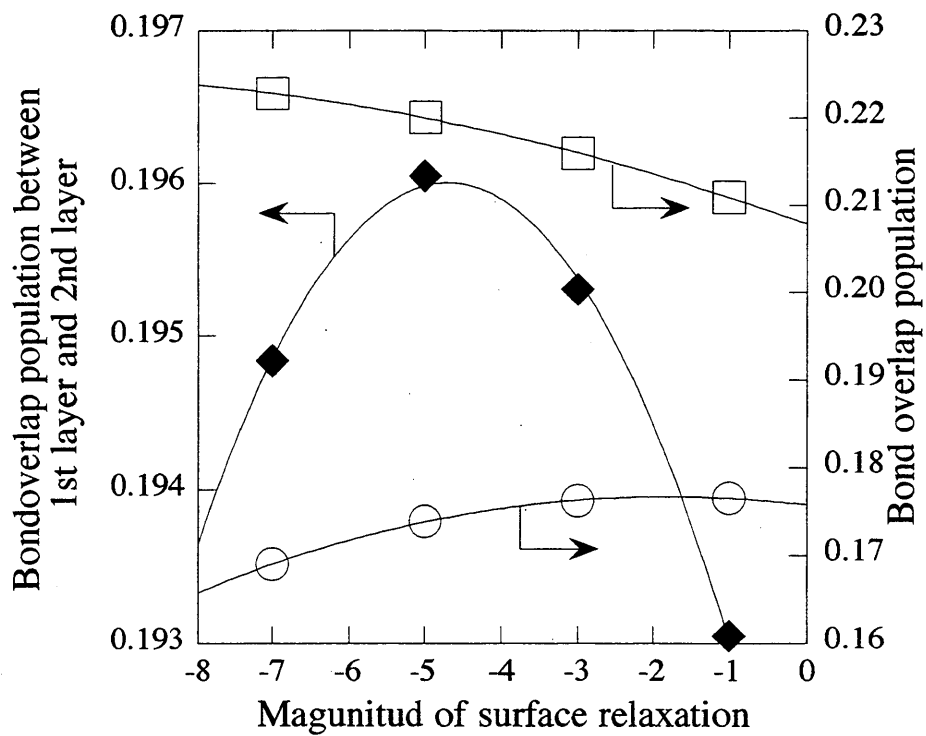


Fig. 2-23 Bond overlap population of Mg(1st)-O(2nd) (○), O(1st)- Mg (2nd) (□) and 1st layer-2nd layer (◆) for MgO.

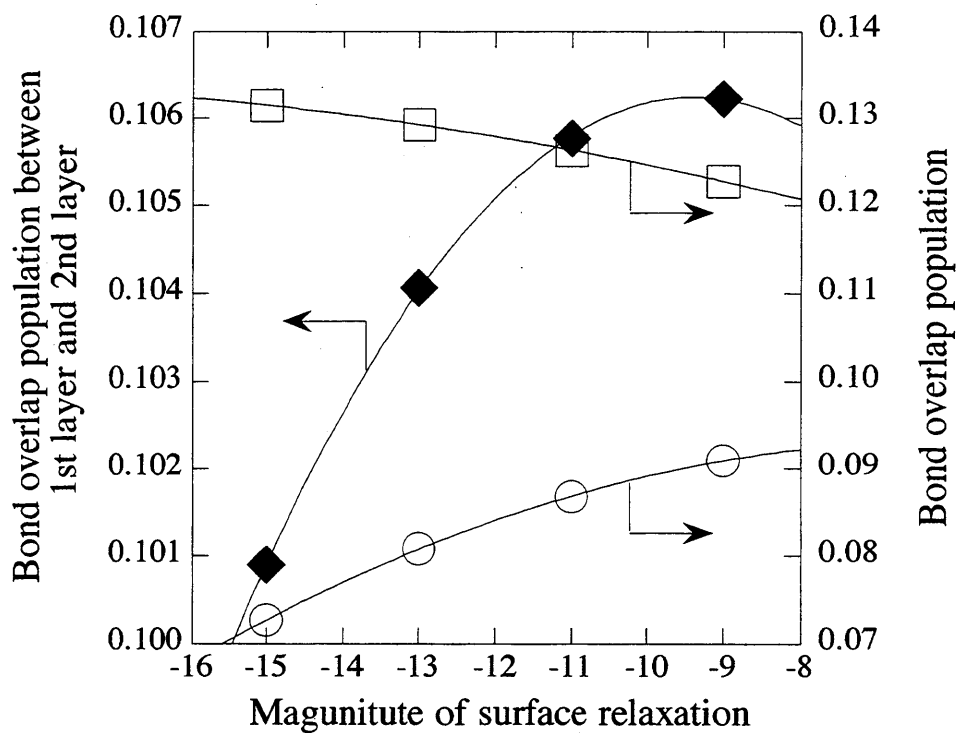


Fig. 2-24 Bond overlap population of Li(1st)-F(2nd) (○), F(1st)- Li(2nd) (□) and 1st layer-2nd layer (◆) for LiF.

について検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) 表面において、bond overlap population の増加が認められ、結合が強化されることが分かった。この傾向は、理想表面および緩和表面に関係なく確認できた。これは、表面準位の上昇に伴い、表面に存在する O の 2p 軌道と Mg の 3s, 3p, 3d 軌道の相互作用が大きくなったことに起因するものと考えられた。また、結合の強化に用いられた電子は、表面原子の配位数の低下に伴う再配分によると考えられた。

(2) 理想表面と緩和表面の違いは、第1層と第2層の間の結合で見られた。つまり、緩和表面では、この部分の結合が、理想表面より大きいことが示された。これは、第2層内で結合に使われていた共有電子が、第1層の原子の接近により、移動したことが分かった。このため、緩和表面における第2層内の結合は、弱くなった。

(3) 緩和表面の緩和の大きさを決定している因子は、第1層と第2層の間の局所的な結合状態であり、計算から予想される表面緩和は、文献値と良い一致を示した。

(4) 理想表面と緩和表面に差違が現れることがわかった。しかし、(1)でも示したように、表面より上方の点電荷が無くなることによるポテンシャルの変化が、表面の結合状態を決定づけており、“表面”であるということが非常に重要であることがわかった。さらに、以後の水和の議論では、未水和（表面）状態と水和状態の差をとること、本計算法の簡便性、実際の計算の実行を考えると、以下の章で、表面が関係する議論において、理想表面を用いても良いと判断した。



## 第2章の参考文献

- 1) G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel,  $7 \times 7$  reconstruction on Si(111) resolved in real space, *Phys. Rev. Lett.*, 50[2], 120-123 (1983) .
- 2) 高石哲男、イオン結晶のきれいな表面、日本物理学会誌、26[7]、476-486 (1971).
- 3) 日本セラミックス協会編、第2版セラミックス辞典、丸善 (1997) 、p.278
- 4) F.S.ガラッソー、図解ファインセラミックスの結晶化学、アグネ技術センター (1984) 、p.71
- 5) 足立裕彦監修、小和田善之、田中功、中松博英、水野正隆、はじめての電子状態計算、三共出版 (1998)
- 6) G.C. Benson and T.A. Claxton, Application of a shell model to the calculation of the surface distortion in alkali halide crystal, *J. Chem. Phys.*, 48[3], 1356-1360 (1968).
- 7) 高石哲男、イオン結晶のきれいな表面、日本物理学会誌、26[7]、476-486 (1971) .
- 8) 塚田捷、表面化学シリーズ2 表面に置ける理論I-構造と電子状態、丸善 (1995) 、pp.117-146
- 9) サムソノフ監修、最新酸化物便覧-物理的・化学的性質-、社団法人新日本鑄鍛造協会 (1979) 、p.220
- 10) A.R.west、固体化学入門、講談社 (1997) 、p.98
- 11) 大場史康、松永克志、田中功、足立裕彦、ZnO 表面の電子状態計算、DV-X $\alpha$  法研究協会会報、9 [1]、83-87 (1996) .
- 12) C.G. Kinniburgh, A LEED study of MgO(100): III. Theory at off-normal incidence, *J. Phys. C*, 9, 2695-2708 (1976).
- 13) M. Prutton, J.A. Walker, M.R. Welton-Cook, R.C. Felton and J.A. Ramsey, LEED studies of the structures of the (100) surfaces of divalent metal oxides, *Sur. Sci.*, 89, 95-101 (1979).
- 14) G.E. Laramore and A.C. Switendick, Low-energy-electron-diffraction intensity profiles and electronic energy bands for lithium fluoride,

*Phys. Rev. B*, 7 [8], 3615-3628 (1973).

- 15) 牧英之, 一ノ瀬昇, 大橋直樹, 羽田肇, 田中順三、ZnO 単結晶の表面構造と電子状態、第 13 回秋季シンポジウム講演予稿集、p.199 (2000) .

## 第3章 アルカリ土類金属酸化物の溶解性

### 3-1 はじめに

物質が溶けるという現象は、材料の立場から考えて重要である。つまり、構造材などにおいては、その耐久性に関わってくる。それでは、溶解の様子について、非イオン性とイオン性の溶質について考えることにする。

有機物のような非イオン性溶質の場合では、その化合物の極性に依存する。例えば、極性の高いエタノールなどは、双極子-双極子相互作用により、極性の高い水に溶けることができる。これに対して、極性の低い溶媒に対しては、極性の低い化合物しか溶けない。このように、古くから、“似たものは似たもので溶かす”ということが経験的に言われている<sup>1)</sup>。

また、イオン性溶質については、極性の非常に高い溶媒、例えば水などに溶けることができる。これは、溶媒と各イオンの間にイオン-双極子相互作用が起き、静電的引力によってイオンが溶媒和（溶媒が水の場合には、水和）されることに起因する。このとき、イオン性の溶質の溶けやすさは、イオンと水の相互作用を考えると、化合物のイオン性が大きいほどイオンと水の相互作用が大きくて、溶けやすいように思える。また、その化合物の結合力の小さなものほど、結合の開裂が生じやすく溶けやすいように思える。しかし、イオン性や結合力の大きさと溶解性において、決定的な関係は見られない。このように、溶解性をバルクの性質から単純に判断することはできない。溶解性はバルクを構成しているイオンの同士の結合の大きさと、水とイオンとの相互作用の大きさの綱引きによって決定されている。このことを、表現しているのが Gibbs の自由エネルギーである。そこで、第3章では、単純なガンエン型構造をもつアルカリ土類金属酸化物を計算の対象として、電子論による物質の溶解性の表現を試みた。

### 3-2 計算方法

化合物の溶解性を評価するために、結晶構造が単純で溶解性にはっきりとした違い (Table 3-1) があるアルカリ土類金属酸化物、MgO, CaO, SrO, BaO を選択した。アルカリ土類金属酸化物は、全てガンエン型構造を有している。

また、これらの格子定数は、MgO が  $a=0.4203\text{nm}^3$ 、CaO が  $a=0.48105\text{nm}^3$ 、SrO が  $a=0.51602\text{nm}^4$ 、BaO が  $a=0.55391\text{nm}^5$  である。また、この章の計算では、足立ら<sup>6)</sup>が開発したプログラムを用いた。

### 3-2-1 バルクモデル

各化合物のバルク状態について計算を行ない、バンドギャップ（文献値）の比較およびエネルギーレベルと結合状態について検討した。計算に用いたモデルクラスターの大きさは、 $(x \times y \times z) = (3 \times 3 \times 3)$  であり、モデルクラスターの組成は、 $(M_{14}O_{13})^{2+}$  (M=Mg, Ca, Sr, Ba) である (Fig.3-1)。また、バルクの状態をより良く再現するために、モデルクラスターの周りに、点電荷を約 2000 点配置した。また、モデルクラスターと点電荷の総和はゼロとなるようにした。また、分子軌道を構成する基底関数は、Table 3-2 に示す原子軌道を用いた。さらに、電子配置は、形式電荷の値から始めた。

**Table 3-1** The solubility of alkaline earth metal oxides

| Compound  | MgO                   | CaO  | SrO                | BaO                |
|---|-----------------------|------|--------------------|--------------------|
| Solubility <sup>†</sup><br>/ mol·dm <sup>-3</sup> | $4.34 \times 10^{-3}$ | 23.5 | $1.48 \times 10^4$ | $2.55 \times 10^6$ |

† Theoretical solubility is calculated from the data of Gibbs free energy<sup>2)</sup>.

**Table 3-2** Basis function employed in the calculation

| Element          | Atomic orbital* |                 |                 |                 |                 |                  |                 |                 |                  |                 |                 |    |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|----|
| Mg <sup>2+</sup> | 1s <sup>2</sup> | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s              | 3p              | 3d               |                 |                 |                  |                 |                 |    |
| Ca <sup>2+</sup> | 1s <sup>2</sup> | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s <sup>2</sup> | 3p <sup>6</sup> | 3d <sup>0</sup>  | 4s              | 4p              |                  |                 |                 |    |
| Sr <sup>2+</sup> | 1s <sup>2</sup> | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s <sup>2</sup> | 3p <sup>6</sup> | 3d <sup>10</sup> | 4s <sup>2</sup> | 4p <sup>6</sup> | 5s               |                 |                 |    |
| Ba <sup>2+</sup> | 1s <sup>2</sup> | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s <sup>2</sup> | 3p <sup>6</sup> | 3d <sup>10</sup> | 4s <sup>2</sup> | 4p <sup>6</sup> | 4d <sup>10</sup> | 5s <sup>2</sup> | 5p <sup>6</sup> | 6s |
| O <sup>2-</sup>  | 1s <sup>2</sup> | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> |                 |                 |                  |                 |                 |                  |                 |                 |    |

\* Superscript numeral shows the number of electron.

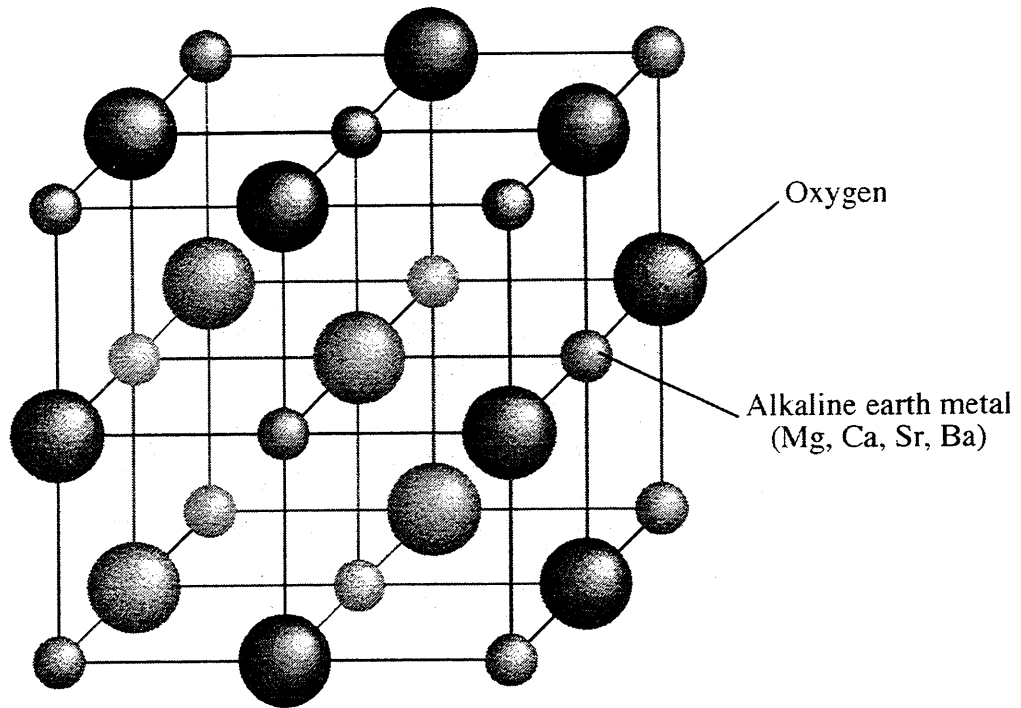


Fig.3-1 The bulk model cluster used in the calculation.

### 3-2-2 表面モデル

アルカリ土類金属酸化物の表面の電子状態について検討した。ここで、検討の対象となる表面は、001面である。また、バルクを良好に再現するために配置した点電荷を表面と考える部分より上方については取り除いた。また、表面の原子配列として、第2章で示したように、バルクにおける配列と同じ構造（理想表面）を用いても十分議論ができると考えられる。基底関数等については、3-2-1における条件と同じとした。

表面の電子構造と水の電子構造を比較することによって、水と化合物との電子のやり取りのし易さについて検討した。このとき、単独に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{OH}^-$  の電子状態も合わせて計算した。計算に用いた軌道は、OについてはTable 3-2に準じ、Hは1s軌道をのみを用いた。また、計算実行の都合上、各原子の初期電荷は、 $\text{H}_2\text{O}$  の場合、O: -1.6, H: 0.8とし、 $\text{OH}^-$  の場合、O: -1.7, H: 0.7としたが、セルフコンシステントになるまで、計算を繰り返すので、結果には影響はない。このとき、 $\text{H}_2\text{O}$ 、水酸基の全電荷がそれぞれ±0価、-1価となるようにした。

### 3-2-3 水和モデル

水和のモデルとして、3-2-2で計算に用いた表面に水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) もしくは、水酸基 ( $\text{OH}^-$ ) を配置したモデルを想定した。このとき、アルカリ土類金属イオンと酸素イオンのイオン半径和を基準として、0.95, 1.0, 1.1, 1.3 および 1.5 倍の距離に水もしくは水酸基を配置した。アルカリ土類金属イオンのイオン半径<sup>7)</sup> は、6 配位における値を用いた。 $\text{Mg}^{2+}$  は 0.072nm,  $\text{Ca}^{2+}$  は 0.100nm,  $\text{Sr}^{2+}$  は 0.113nm,  $\text{Ba}^{2+}$  は 0.136nm である。また、水および水酸基の酸素のイオン半径<sup>7)</sup> は、2 配位における値で、0.135nm である。これらのイオン半径は、全てシャノンのイオン半径である。また、水および水酸基は表面中央の陽イオン上 1 個に配置した。 $\text{H}_2\text{O}$  は、表面に垂直な軸 ( $z$  軸) に対して、対称となるように、また、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  を結ぶラインが  $x$  軸と平行になるように配置した。 $\text{OH}^-$  は、表面に対して  $\text{O}-\text{H}$  の結合軸が垂直となるように配置した。 $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{OH}^-$  の  $\text{O}-\text{H}$  間の距離は、0.09572nm<sup>7)</sup> とし、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  の角度は、 $104.52^\circ$ <sup>7)</sup> とした。水と水酸基を配置したモデルを Fig.3-2 に示す。

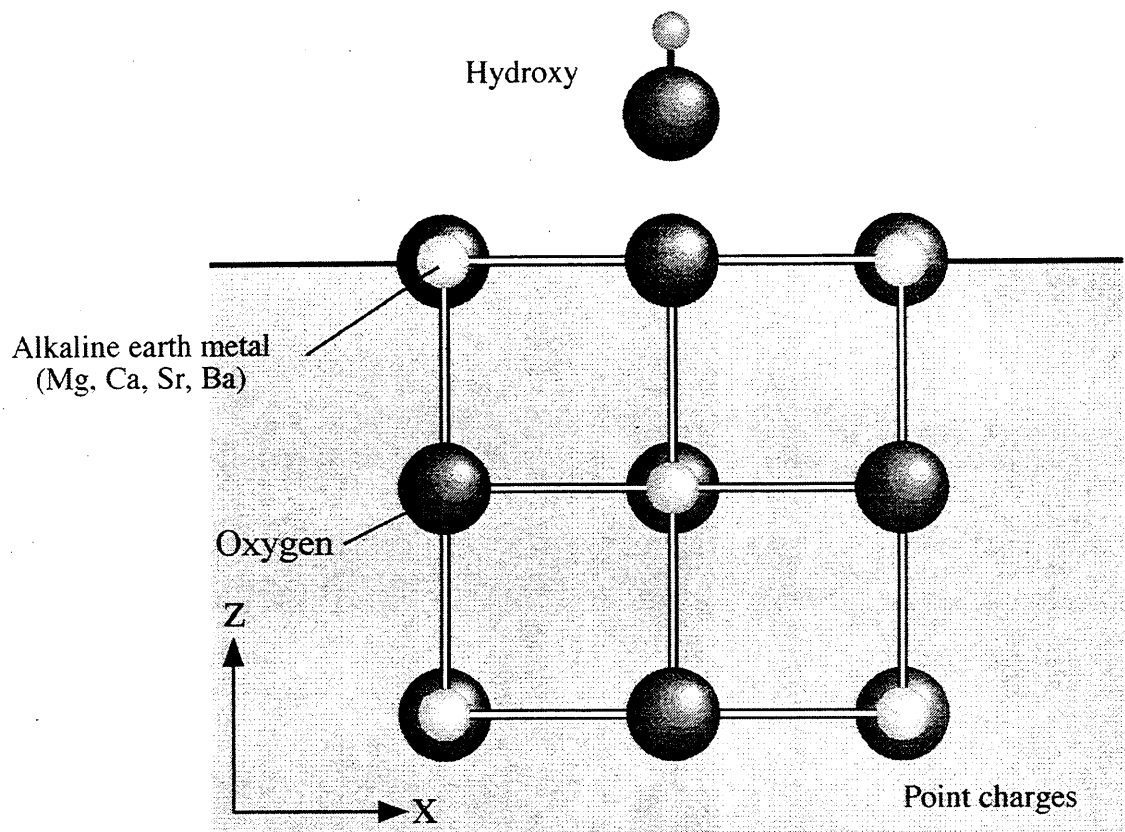
水および水酸基の  $\text{O}$  と  $\text{H}$  の間の結合状態に注目し、表面上に存在する水の状態について検討した。さらに、吸着分子 (水および水酸基) と表面原子との間の結合状態、モデルクラスター全体の結合強さに関して水和時と未水和時との変化についても検討した。

また、3-2-2でも示したように、計算都合上水素の形式電荷は、+1 価ではなく、水酸基の時は、 $\text{H}$  を +0.7 価とし、 $\text{O}$  を -1.7 価とした。また、水の時は、 $\text{H}$  を +0.8 価とし、 $\text{O}$  を -1.6 価とした。

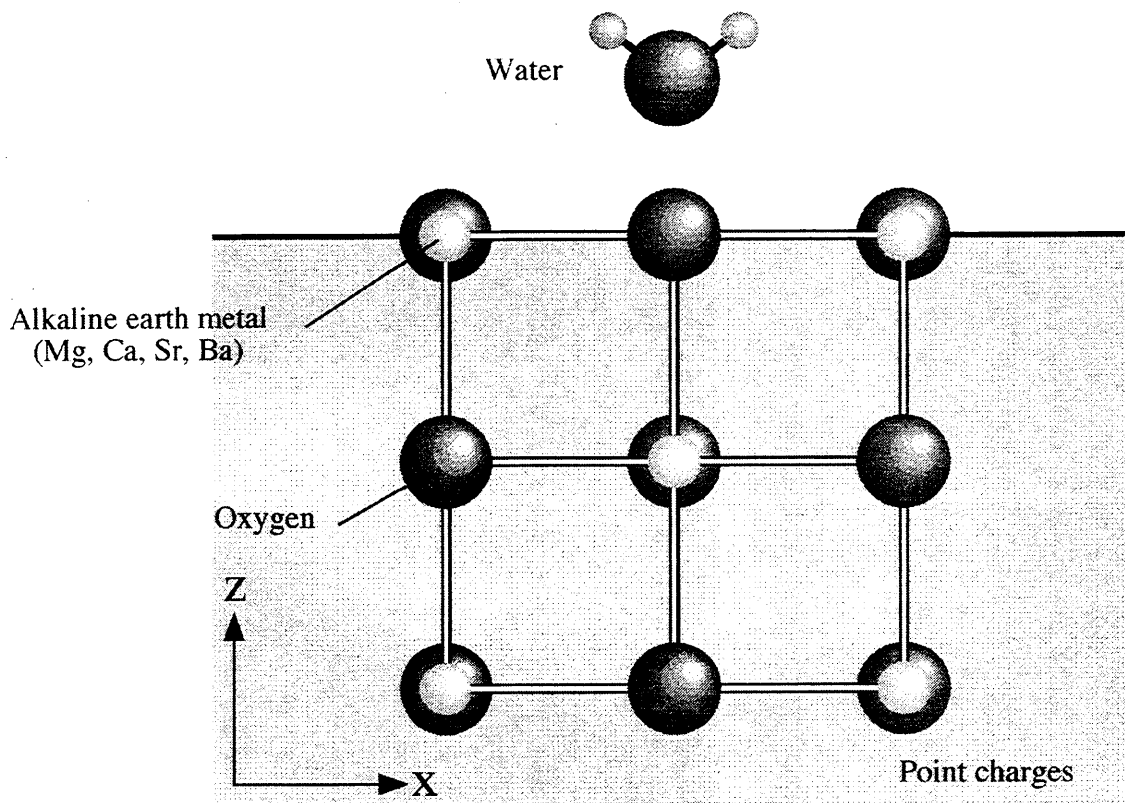
## 3-3 結果および考察

### 3-3-1 バルクモデルの妥当性

$3 \times 3 \times 3$  の大きさのモデルクラスター ( $\text{M}_{14}\text{O}_{13}$ )<sup>2+</sup> ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) のバルク状態におけるバンドギャップを Fig.3-3 に示す。各モデルの計算値と各化合物の文献値<sup>8)</sup> を比較した。どの化合物においても、文献値よりもわずかに大きなバンドギャップを示したが、バンドギャップの大きさの序列は一致を示し、 $y=x$  に平行な直線を示し、計算結果としては良好であることがわかった。また、各モデルのエネルギーレベルを Fig.3-4 に示す。第 2 章でも示したように、 $\text{MgO}$  の価電子帯を構成している軌道は  $\text{O}$  の  $2s, 2p$  軌道であり、それらは



(a)



(b)

**Fig.3-2** The hydration model cluster with (a) hydroxyl and (b) water used in the calculation.

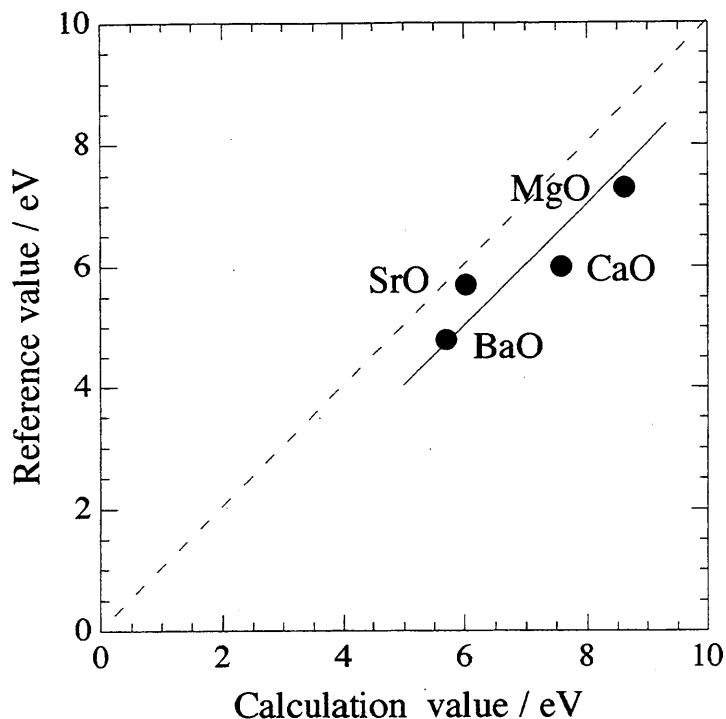
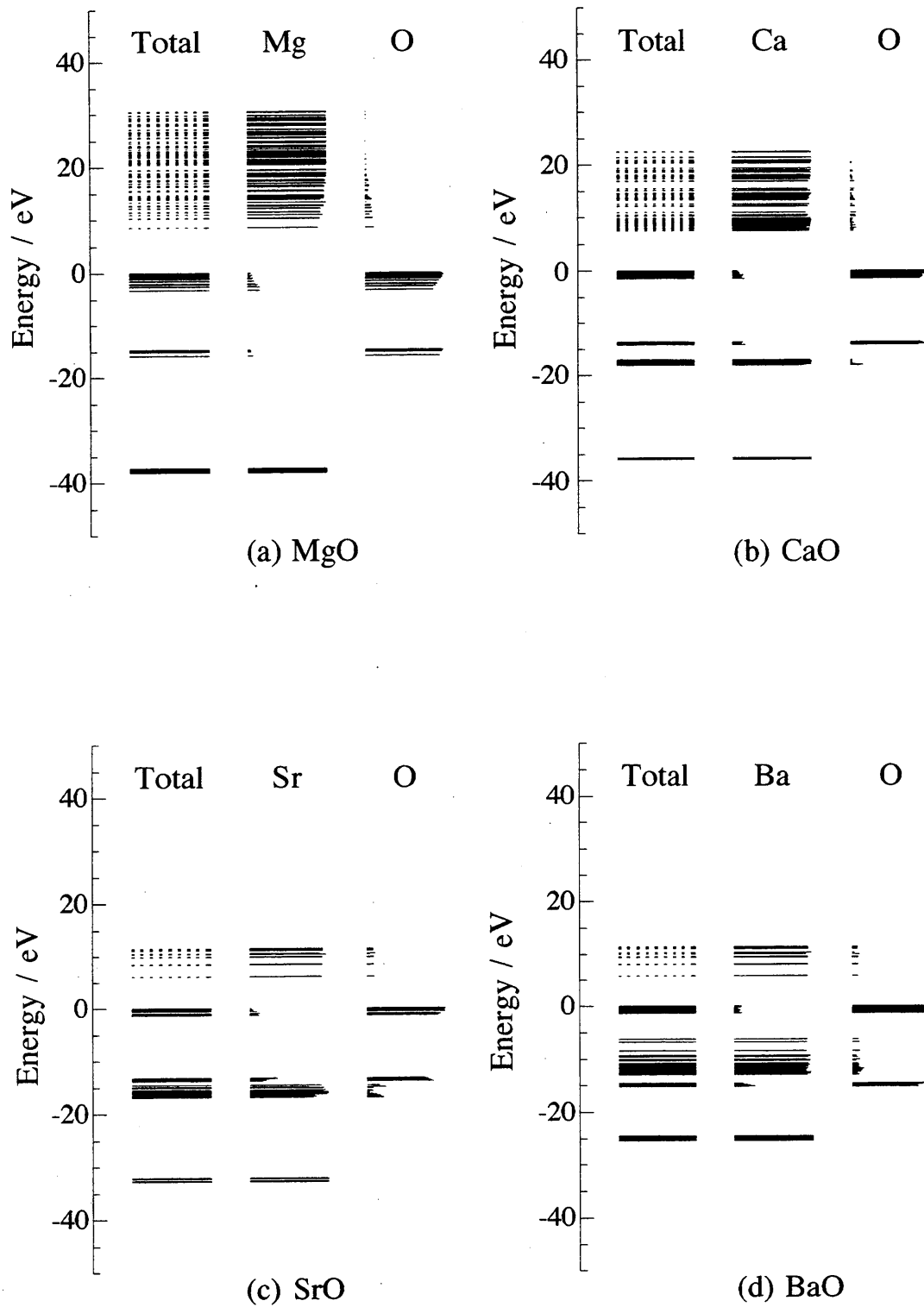


Fig.3-3 Relationship between calculation and reference values for band gap.

明瞭に分離していることがわかる。同様に、他の化合物でも、価電子帯を構成しているのは、主にOの2s軌道と2p軌道であり、それらが明瞭に分離していることが分かる。また、Caでは、2s軌道のすぐ下にCaの3p軌道が主成分となるレベルが出現することがわかる。Srでは、Caと同様に2s軌道のすぐ下にSrの4p軌道が主成分となるレベルが出現していることが分かる。また、Baでは、Oの2s軌道のすぐ上にBaの5p軌道が主成分となるレベルが出現していることが分かる。第4章で述べるが、 $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>のX線光電子分光測定の結果 (cf. Fig.4-8) から、Oの2s軌道のすぐ下にCaの3p軌道が現れていることが分かる。勿論、CaOと $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>の結晶構造は異なるので、全く同じエネルギー構造をとるわけではないが、基本的なレベルは構造は、同じと考えてよいと考えられる。したがって、CaOのエネルギー構造は妥当なものと考えられる。また、第5章では、Baで安定化した $\alpha$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>のXPS測定を行なっている。この測定では、Oの2s軌道のすぐ上にBaの5p軌道が現れていることが分かる (cf. Fig.5-11)。また、Oの2s軌道の約10eV下側のBaの5s軌道も、XPS測定から確認することができる。このようなことから、バルク状態を表したモデルクラスターは、エネルギーレベル構造にお





**Fig.3-4** The energy level structures for the bulk state for (a) MgO, (b) CaO, (c) SrO and (d) BaO. Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively.

いても、妥当な計算結果を示すことが分かった。

以上のことから、モデルクラスター( $M_{14}O_{13})^{2+}$ を以下の議論に用いることが可能であると判断した。

### 3-3-2 バルクの結合状態

各化合物の bond overlap population (以下、BOP と略す) およびイオン性を Table 3-3 にまとめる。BOP は、結合の共有性を見積もるのに、良い指標である。また、イオン性は、形式電荷に対するイオンの電荷の割合として表している。今回用いたモデルクラスターには、クラスター中での配位数が異なる原子が含まれる。つまり、陽イオンは 3 と 5 配位であり、陰イオンは 4 と 6 配位である。Fig.3-5 に示すように、計算結果から、クラスター中の配位数の違いによるイオン性に違いが見られたので、これらの値から、バルク、つまり、6 配位に相当する原子のイオン性を見積もった。

金属イオンの原子番号が大きくなるにつれて、BOP は明らかに減少を示し、共有性の結合が弱くなっていることが分かる。SrO と BaO は負の値を示しているが、これは共有電子が存在せず、反結合的な結合挙動を示していることを表している。また、その数値が大きいほど、反結合的な軌道の相互作用の寄与が大きいことを表している。

Table 3-4 に示すように、ポーリングの法則から、MgO と CaO は 6 配位の構造を取ることが予想されるのに対し、SrO と BaO は 8 配位の構造をとることが予想される。この予想と計算結果を比較すると、予想配位数と異なる構造をもつ SrO と BaO の結合が負の BOP を示していることがわかる。このことから、ポーリングの法則から予想されるように、SrO および BaO は本来不安定であり、この影響が負の BOP に現われていると考えられる。

**Table 3-3** Bond overlap population and ionicity of bulk state

|                      | MgO   | CaO   | SrO    | BaO    |
|----------------------|-------|-------|--------|--------|
| BOP of M-O           | 0.140 | 0.100 | -0.006 | -0.023 |
| Ionicity M and O / % | 67.9  | 63.7  | 88.1   | 90.0   |

また、陽イオンの原子番号が増加するにつれてイオン性は増加した。ただし、CaOは、MgOよりわずかに小さな値を示した。

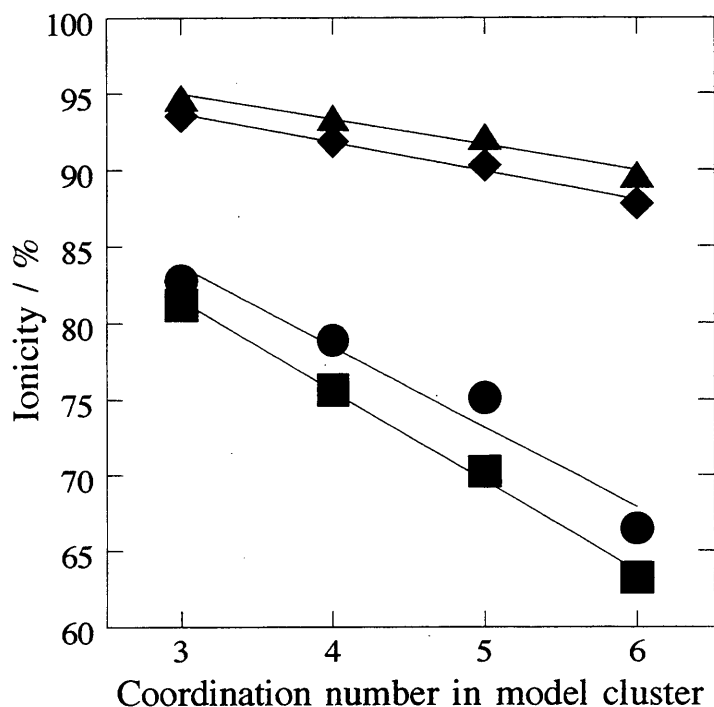


Fig. 3-5 Changes in ionicity with coordination number in the bulk model cluster for MgO (●), CaO (■), SrO (◆) and BaO (▲). Coordination number 3, 5 and 4, 6 are cations and anions, respectively.

Table 3-4 Expected coordination number from ionic radius ratio of cation and anion for each compound

| Compounds | Ion radius of cation* / nm | Ion radius ratio <sup>†</sup> (cation / anion) | Expected coordination number |
|-----------|----------------------------|--|------------------------------|
| MgO       | 0.072                      | 0.514  | 6                            |
| CaO       | 0.100                      | 0.714  | 6                            |
| SrO       | 0.118                      | 0.843  | 8                            |
| BaO       | 0.135                      | 0.964  | 8                            |

\*These values are Shannon's ion radius at coordination number 6.

† Ion radius of oxygen is 0.140nm (Shannon, coordination number 6).

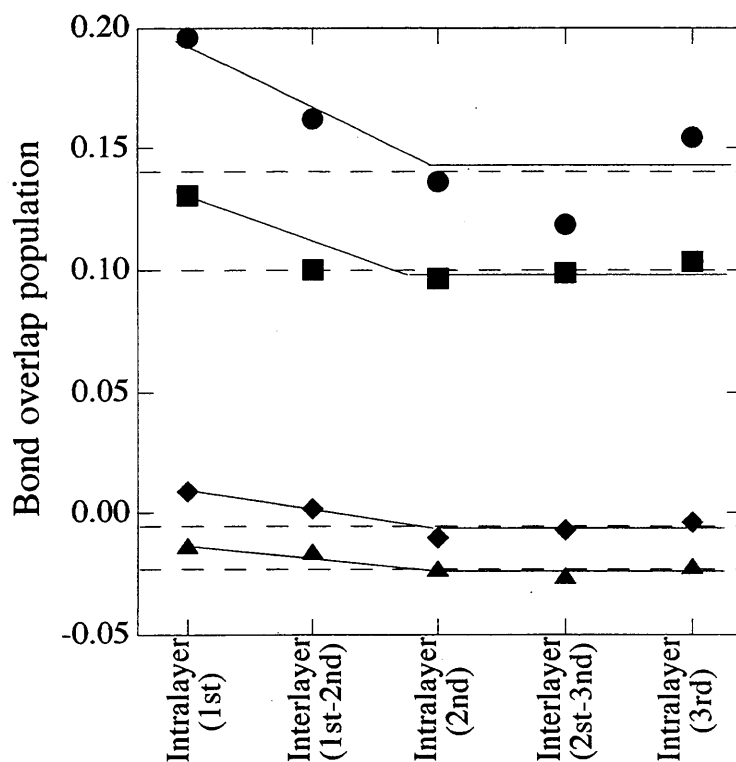
### 3-3-3 表面の結合状態

表面と平行な3つの原子層（表面と平行な結合）と2つの層間（表面に垂直な結合）に分類し、各層毎の結合状態を検討した。各層における bond overlap population (BOP) の値を、Fig.3-6 に示す。バルクの BOP も併せて示す。第2章でも示したように、第3層の BOP はどの化合物においても、バルクと同じ値を示していることが分かる。つまり、第3層目はバルクと見なすことができると考えられた。また、第1層は表面の効果により、結合が強化されていることがわかった。全ての化合物において、バルクの時よりバンドギャップが低下している (Table 3-5) ことから、表面の陰イオンの準位は上昇し、陽イオンの準位は低下していることがわかる。この結果から、第2章で述べたように、表面の陽イオンと陰イオンの相互作用が大きくなったことが考えられた。例として、SrO の表面第1層内の結合に関する overlap population diagram を Fig.3-7 に示す。点線はバルクモデルにおけるパターンであり、実線は表面モデルのパターンを表している。価電子帯最上部においては、反結合的性質を示しており、その下部付近は結合的性質を示していることがわかる。表面第1層内の Sr-O の結合では、反結合的性質が減少していることが分かる。また、そのすぐ下の領域では、結合的性質が増加していることが分かる。この両方の効果によって、表面層の結合が強化されたと考えられる。

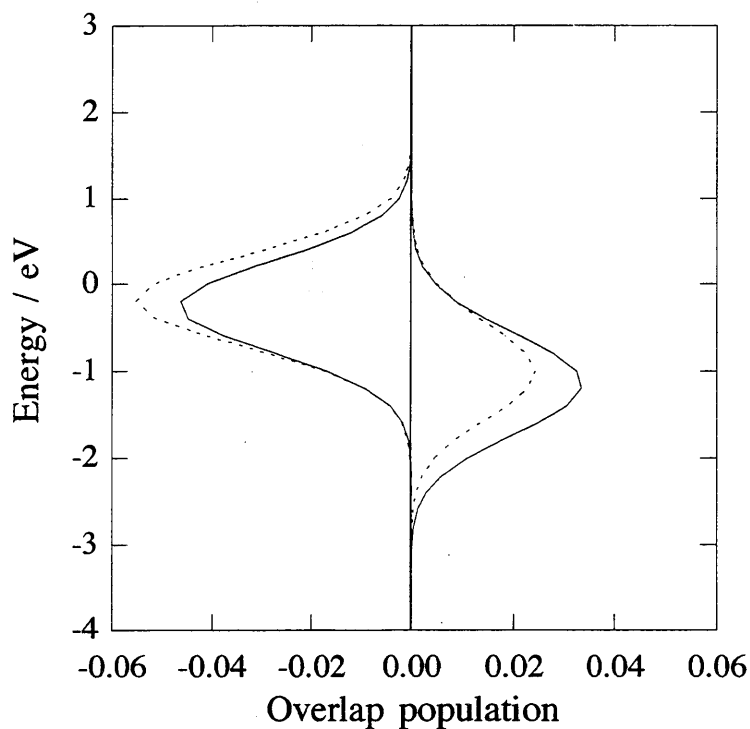
また、表面における結合強化の度合いに、違いが見られ、MgO で一番大きく、BaO で一番小さいことがわかった。普通、表面は、内部より高いエネルギー状態（表面エネルギー）にある。これをできるだけ安定化させるために、表面を減少させる方向に働く。このとき、表面張力が働き、両サイドの原子を引っ張る力が増大し、表面の結合強化が図られると考えられる。そこで、表面エネルギーと表面の結合の強化の度合いについて検討した。ここでは、表面エ

**Table 3-5** Band gap for the bulk and surface model for each compound

| /eV           | MgO  | CaO  | SrO  | BaO  |
|---------------|------|------|------|------|
| Bulk model    | 8.62 | 7.58 | 6.02 | 5.70 |
| Surface model | 7.88 | 6.99 | 5.36 | 5.20 |



**Fig. 3-6** Changes in bond overlap population of M-O (M; alkaline earth metal) at each layer for the surface model cluster of MgO (●), CaO (■), SrO (◆) and BaO (▲). Broken lines show BOP of the bulk state for each compound.



**Fig. 3-7** Overlap population diagram of Sr(1st)-O(1st) of the bulk model cluster (dotted line) and the surface model cluster (solid line) for SrO. Positive and negative values mean bonding and anti-bonding, respectively.

**Table 3-6** Ionicity of atom with surface and bulk for each compound

| / %           | MgO  | CaO  | SrO  | BaO  |
|---------------|------|------|------|------|
| Bulk state    | 67.9 | 63.7 | 88.1 | 90.0 |
| Surface state | 63.5 | 63.5 | 87.4 | 90.4 |

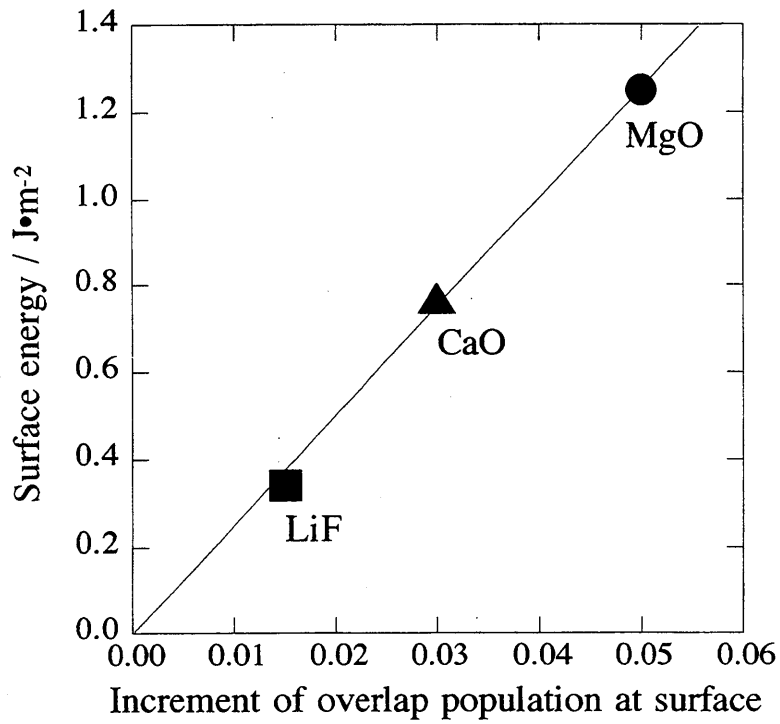
エネルギーの出典のあった MgO<sup>9)</sup>、CaO<sup>9)</sup> および第 2 章で取り上げた LiF<sup>10)</sup> について示す (Fig.3-8)。この図より、表面の結合の強化の様子と表面エネルギーの間には、原点を通る直線的な関係があることが分かった。つまり、表面エネルギーの高い化合物ほど、表面でそのエネルギーを低下させようとして、表面の原子同士がより強く引っ張りあうことがわかった。この関係から、SrO と BaO の表面エネルギーを推測すると、それぞれ  $0.4 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $0.2 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  と見積もられた。

次に、各原子のイオン性について、Table 3-6 に示す。ここでは、陽イオンと陰イオンが等価と考え、クラスター中の配位数とイオン性の関係から、表面 (5 配位) のイオン性を求めた。MgO の結果を例として Fig.3-9 に示す。また、バルクモデル (6 配位) におけるイオン性も併せて示す。

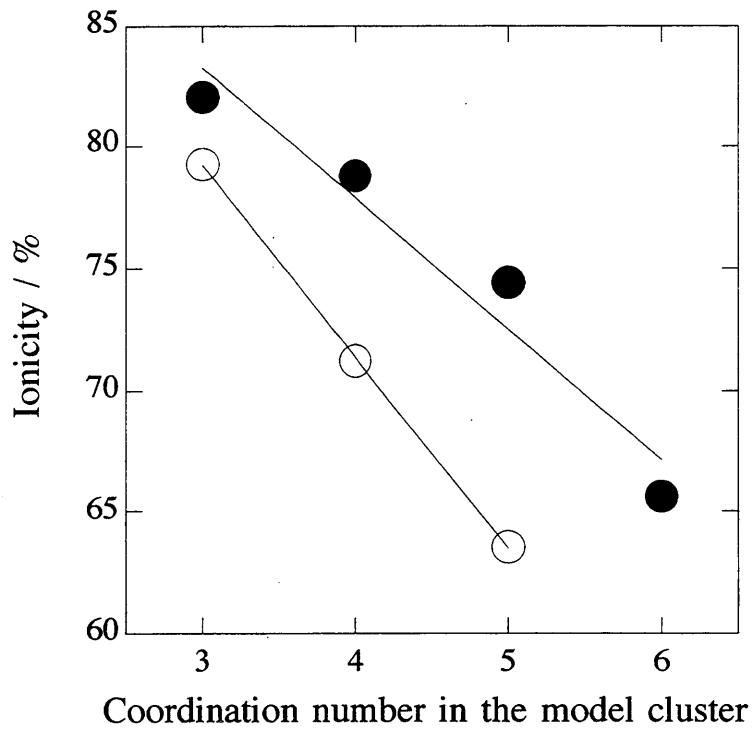
この結果から、イオン性の強いものほど、表面のイオン性は向上する傾向が見られた。これは、電気陰性度の差が大きいため、酸素側に電子が流れる傾向があることが考えられた。しかし、それらの変化は、あまり大きくなく、バルクにおけるイオン性が、表面でもほとんど保持されることが分かった。これは、表面を生成する際に、どちらかの原子に偏ることなく、共有電子が半分ずつに分けられ、各原子に付属したために起きた結果であると考えられる。

### 3-3-4 表面状態と水の授受関係

溶解が起きるとき、水の孤立電子対 (lone pair electron) が、化合物の空軌道にアタックすると考えられる。特に、最低非占軌道 (the lowest unoccupied orbital; LUMO) が重要になると考えられる。そこで、電子の授受のし易さを検討するために、水の最高占有軌道 (the highest occupied orbital; HOMO) と化合物の LUMO の軌道のエネルギー差 ( $\Delta E_{L,C-H,W}$ ) を求



**Fig. 3-8** Relationship between surface energy and increment of overlap population at surface layer.



**Fig. 3-9** Changes in ionicity with coordination number in the surface model cluster for MgO. The data of coordination number 3 and 5 is from Mg, and that of coordination number 4 and 6 is from O. ○: surface (1st layer), ●: bulk (inner layer)

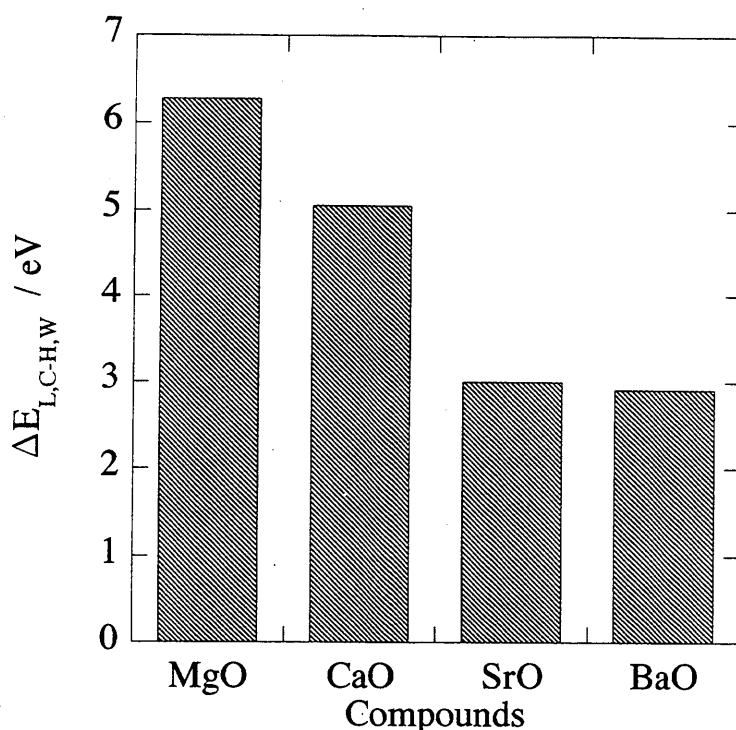


Fig.3-10 Differential between HOMO of water and LUMO of each compound.

めた (Fig.3-10)。表面に水が接近することを考慮すると、表面の状態を加味した表面モデルで検討する方が良いと考えられるので、ここでの HOMO は表面モデルにおけるレベルを利用した。また、このとき、両方のエネルギーレベルは、内殻軌道となる酸素の 1s 軌道のレベルが同じになるように補正した。また、これら酸素の 1s 軌道は、他の軌道と混成していないことを確認した。

$\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{OH}^-$  とともに、溶解性の高いものほど、 $\Delta E_{L,C-H,W}$  が小さくなった。この  $\Delta E_{L,C-H,W}$  は、HOMO から LUMO へ電子が移行する際に必要な励起エネルギーである。 $\text{H}_2\text{O}$  と BaO の組み合わせでは、約 2.9eV ( $280\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、励起波長に換算すると 430nm) となる。また、MgO との組み合わせでは、約 6.3eV ( $605\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、200nm) となり、MgO は BaO よりも電子の授受を起こしにくいと考えられる。また、励起に必要なエネルギーを光とすると、BaO- $\text{H}_2\text{O}$  系では、可視光の紫付近となり、MgO- $\text{H}_2\text{O}$  系では、紫外領域のエネルギーに相当することがわかり、MgO- $\text{H}_2\text{O}$  系における電子の励起は、困難であることが推測され、溶解の最初のステップを引き起こしにくいことが考えられた。このように、 $\Delta E_{L,C-H,W}$  は、溶解における活性化エネルギーに相当する因子であ



ると思われる。

このように、溶解の条件として、水と表面の相互作用のし易さに注目したところ、水の孤立電子対が存在する HOMO と化合物の LUMO とのギャップに関係があった。

### 3-3-5 水和における水の電子挙動

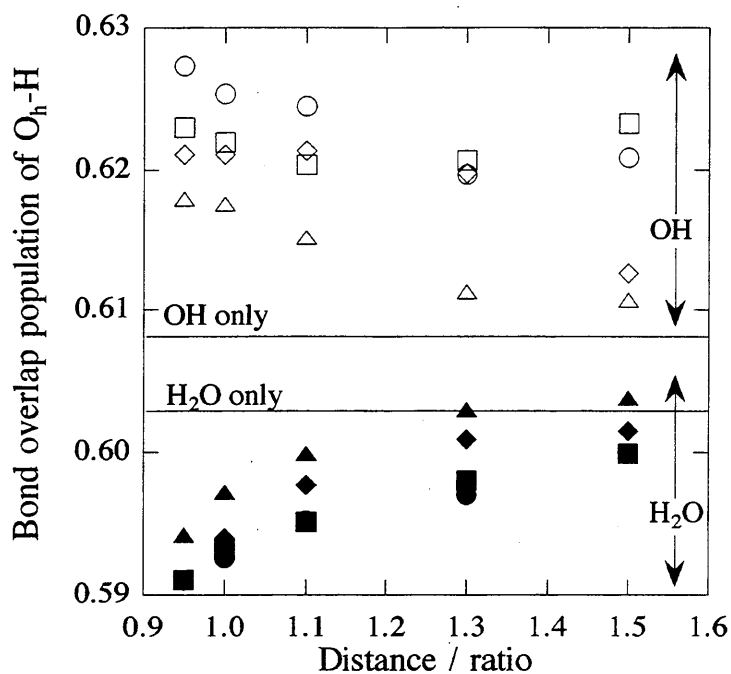
$\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{OH}^-$  が、表面にある距離をもって配位したときの  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{OH}^-$  の O-H 間の結合の大きさの変化を Fig.3-11 に示す。横軸の配位距離は、各陽イオンと酸素のイオン半径和を基準としたときの比率で表している。

$\text{H}_2\text{O}$  が、単独で存在する場合、O-H 間の平均的な結合の大きさ (bond overlap population ; BOP) は、約 0.603 である。 $\text{H}_2\text{O}$  を表面に近づけていくと、全ての化合物において、O-H 間の BOP は低下し、結合は弱くなった。また、これに対し、単独で存在する  $\text{OH}^-$  の O-H 間の BOP は、約 0.608 であるが、表面に  $\text{OH}^-$  が近づくにつれて、BOP は増加し、結合が強化された。このような傾向は、4 つの化合物全てにおいて認められた。

これは、表面に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  は、O-H 間の結合が弱くなり、解離吸着することを示しており、金属酸化物表面では、通常、吸着した水は、解離吸着して表面水酸基を生ずる<sup>11)</sup> という傾向と良く一致していた。また、表面上においては、水酸基による評価が非常に重要になると考えられた。

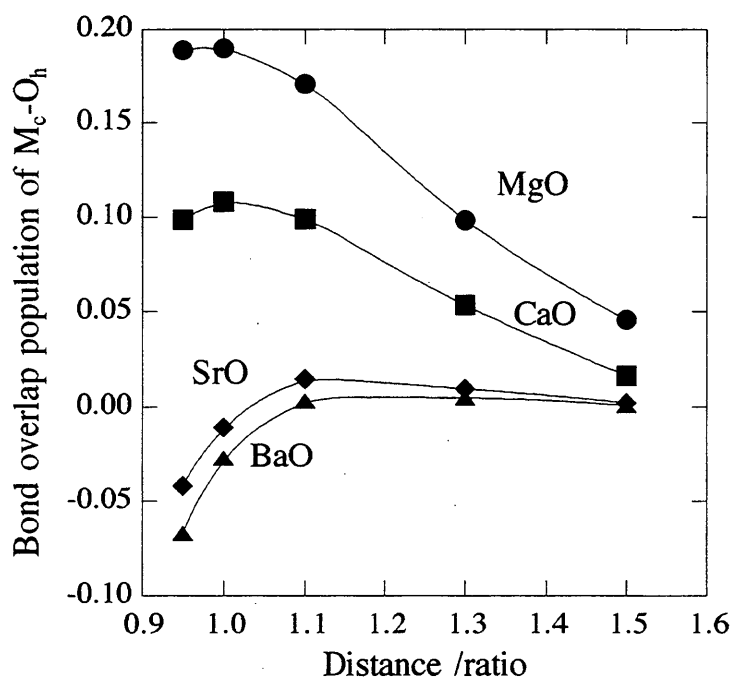
### 3-3-6 表面への水の吸着状態

3-3-5 で表面に水酸基がある状態が重要であることを示した。そこで、この項では、表面に  $\text{OH}^-$  が存在する時の  $\text{OH}^-$  の O (以下、 $\text{O}_h$  と示す) とそれが配位した陽イオン (以下、 $\text{M}_c$  と示す) の間の結合の様子について検討する。 $\text{M}_c\text{-O}_h$  間の結合の配位距離に対する変化を Fig.3-12 に示す。 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  は配位距離が短くなるにつれて、bond overlap population (BOP) が増加し、共有性の結合を形成していることが分かる。両化合物において、 $\text{OH}^-$  は表面の陽イオンに化学吸着していると考えられる。これに対し、 $\text{SrO}$  と  $\text{BaO}$  では、配位距離が短くなっても、 $\text{M}_c\text{-O}_h$  の結合は、ほとんど変化せず、また、BOP の値はほぼゼロという非常に弱い結合を示している。つまり、イオンの結合

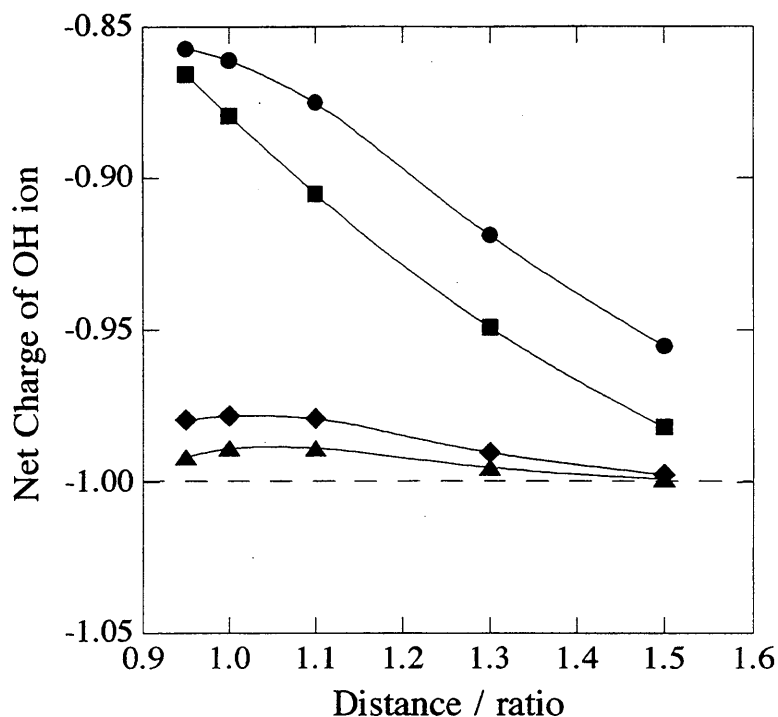


**Fig.3-11** Changes in bond overlap population of  $O_h-H$  in water with height of OH ion or  $H_2O$  from surface. Distance represents ratio based on sum of ion radii for metal ion and oxygen ion.

○, ●: MgO, □, ■: CaO, ◇, ◆: SrO, △, ▲: BaO



**Fig.3-12** Changes in bond overlap population of  $M_c-O_h$  with height of OH ion from surface.  $M_c$  and  $O_h$  represent metal ion coordinated OH ion and oxygen in OH ion, respectively. Distance represents ratio based on sum of ion radii for metal ion and oxygen ion. ●: MgO, ■: CaO, ◆: SrO, ▲: BaO



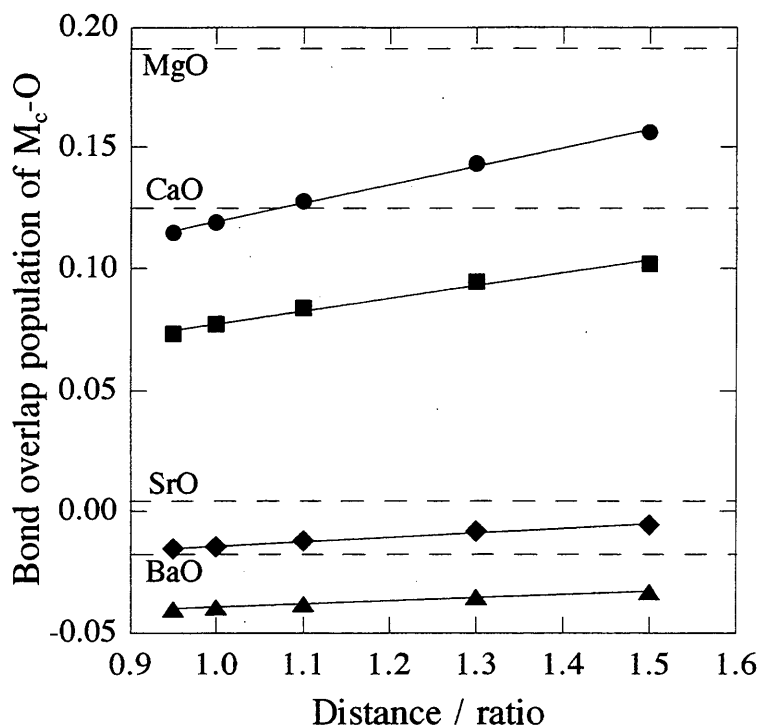
**Fig. 3-13** Changes in net charge of OH ion with coordination height of OH ion from surface. Distance represents ratio based on sum of ion radii for metal ion and oxygen ion. ●: MgO, ■: CaO, ◆: SrO, ▲: BaO

で表面に配位していると推察される。水酸基の電荷の変化の様子を Fig.3-13 に示す。OH<sup>-</sup>との結合が共有性である MgO と CaO では、水酸基の接近により、形式電荷-1 からずれ、電荷が中性側に近づいているが、SrO と BaO では、どのような配位距離においても、形式電荷の-1 に近い値を維持していることがわかる。先に推測したように、SrO と BaO と水酸基の間は、イオンの結合を示していることが分かる。

MgO では、表面に水酸基を化学吸着という形で固定することにより、安定化していることが考えられ、水に対する溶解性が低いと考えられる。一方、BaO では、表面に水酸基が固定されることがなく、イオンとして存在することにより、その電荷により溶出が促進されると推察された。

### 3-3-7 水和による化合物の結合変化

表面に水酸基が存在することによる、化合物側への影響を検討するために、水酸基が配位した陽イオン (M<sub>c</sub>) とその近傍の酸素との結合、表面第1層の



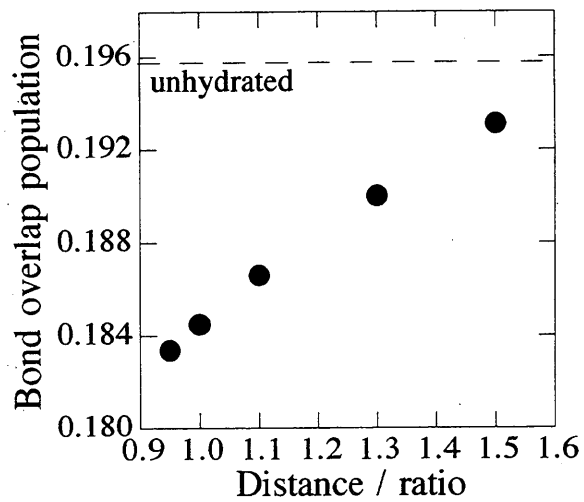
**Fig.3-14** Changes in bond overlap population of  $M_c$ -O with coordination height of OH ion from surface.  $M_c$  is atom in which OH ion coordinates. Distance represents ratio based on sum of ion radii for metal ion and oxygen ion. Broken lines represent unhydrated state for each compound. ●: MgO, ■: CaO, ◆: SrO, ▲: BaO

結合に注目した。

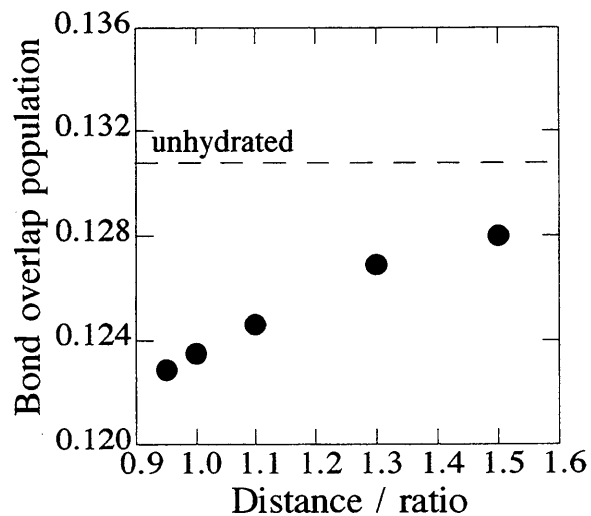
まず、 $M_c$  とその周りの酸素との bond overlap population (BOP) を Fig.3-14 に示す。点線は、化合物の表面モデル (未水和状態) における値を表している。全ての化合物で、表面に水酸基が存在することにより、 $M_c$ -O 間の BOP は減少し、結合が弱くなっていることが分かる。しかし、溶解度の一番低い MgO において、その減少量は最大であり、溶解性の序列とは矛盾した結果となった。

次に、表面第 1 層の結合との関係を Fig.3-15 に示す。先の結果と同様に、全ての化合物で、結合は、未水和状態より弱くなっているものの、MgO で最も結合が弱くなっており、表面層の結合の劣化が溶解性を決定づける直接的原因ではないと考えられた。

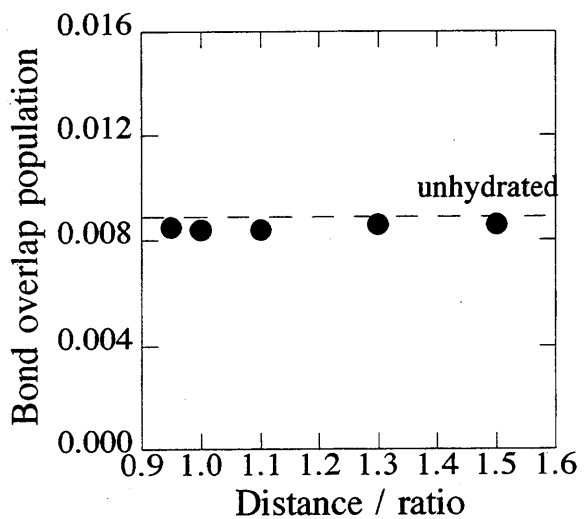
次に、計算に用いたモデルクラスター全体の結合 (total overlap population; TOP) の変化に注目した。表面に水酸基がある状態 (水和状態)



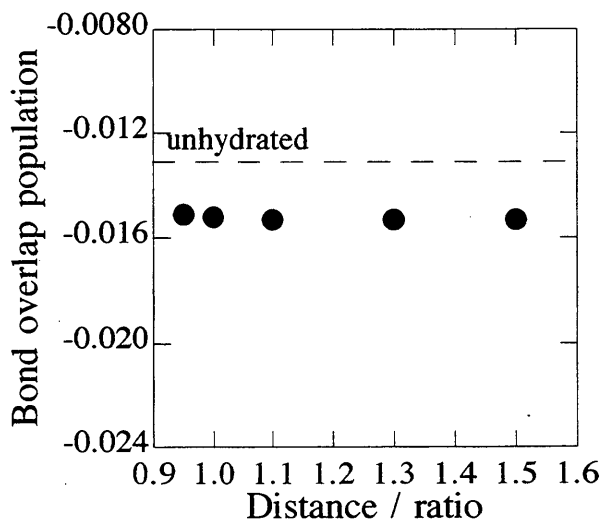
(a) MgO



(b) CaO

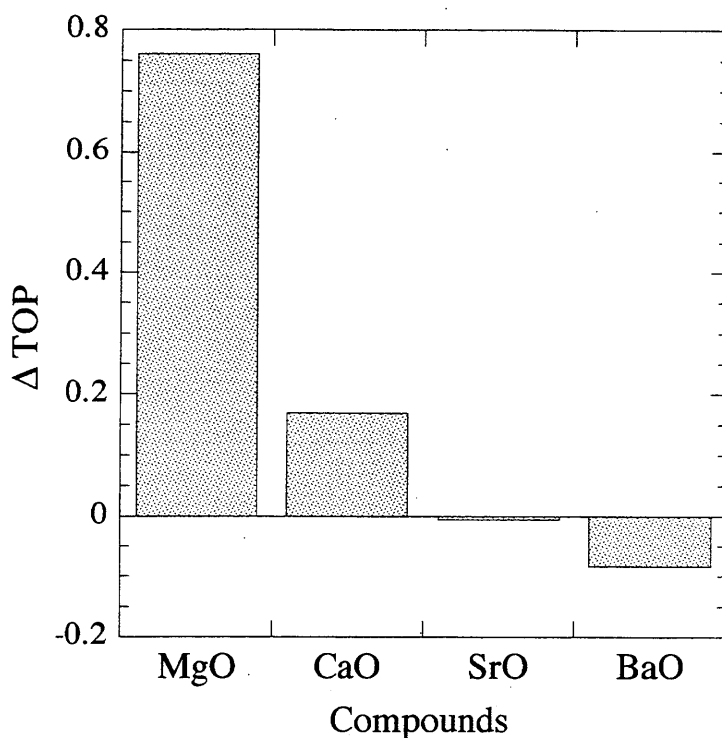


(c) SrO



(d) BaO

**Fig. 3-15** Changes in bond overlap population of 1st-intralayer with coordination height of OH ion from surface for each compound. Distance represents ratio based on sum of ion radii for metal ion and oxygen ion.



**Fig. 3-16**  $\Delta TOP$  of each compound for model coordinated OH ion at surface. Coordinated height is standard distance for MgO and CaO, is that multiplied by 1.1 for SrO and BaO.  $\Delta TOP$  represents value subtracted TOP of unhydrated state from that of hydrated state.

となない状態（未水和状態）の TOP の差（ $\Delta TOP$ ）をとった結果を Fig.3-16 に示す。この図において、正の値は、表面に水酸基が存在することにより、結合が強化されたことを示している。また、各化合物の水和状態は、Fig.3-12 において、 $M_c$  と  $O_h$  間の結合が最大値を示したときの配位距離を用いている。つまり、MgO と CaO では、イオン半径和の 1.0 倍のところ、SrO と BaO は、イオン半径和の 1.1 倍のところの  $\Delta TOP$  である。溶解度の高いものほど、 $\Delta TOP$  が小さな値を取っていることが分かり、定性的に一致した。

以上のことから、局所的な結合だけで、その化合物の溶解性の序列を評価することは、困難であり、表面から 3 層までを取り入れた全体的な評価が必要であることが分かった。また、この結果は、溶解現象が表面から 2 から 3 層目まで関与する可能性があることを示唆するものであると推察された。

### 3-4 本章のまとめ

本章では、アルカリ土類金属酸化物の溶解性の違いに着目し、溶解のし易さと結合状態および電子状態との関係について検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) 水の孤立電子対が占有する軌道である最高占有軌道、HOMO と表面準位を有する化合物の最低非占軌道、LUMO のエネルギー差が小さいほど、溶解度が高いという相関が見られた。これは、溶解のきっかけが、水のもつ孤立電子対の授受であることを示していると考えられる。つまり、溶解が始まる際には、この孤立電子対が、化合物にアタックし、化合物の LUMO にその電子を供給できるかどうか重要であると考えられた。

(2) 表面に配位した水は、表面で O-H 間の結合が弱くなり、解離することが示された。また、水酸基においては、反対に結合が強くなることが示された。このことから、表面上で水は水酸基として解離吸着することが推察され、表面の水酸基が溶解現象において、重要であることがわかった。

(3) 溶解性は、水酸基が存在する近傍など局所的な結合状態だけでなく、本章で用いたモデルクラスターのように、2～3層というある範囲で影響することが分かった。このとき、水和状態と未水和状態の total overlap population の差である  $\Delta TOP$  は、溶解度の序列と一致し、有効であることが分かった。

### 第3章の参考文献

- 1) モリソンボイド、有機化学（上）、第6版、東京化学同人（1994）、pp.42-44
- 2) 日本化学会編、改訂3版 化学便覧 基礎編Ⅱ、丸善（1989）、pp.305-313, p.321
- 3) 日本セラミックス協会編、第2版セラミックス辞典、丸善（1997）、p.278、p.274
- 4) F.S.ガラッソー、図解ファインセラミックスの結晶化学、アグネ技術センター（1984）、p.72
- 5) 玉虫文一 他編、理化学辞典第3版、岩波書店（1977）、p.517
- 6) 足立裕彦監修、小和田善之、田中功、中松博英、水野正隆、はじめての電子状態計算、三共出版（1998）
- 7) 志田正二他編、化学辞典、森北出版（1981）、p.1242、pp.1404-1405
- 8) サムソノフ監修、最新酸化物便覧-物理的・化学的性質-、社団法人新日本鑄鍛造協会（1979）、p.220
- 9) N. H. de Leeuw, G. W. Watson and S. C. Parker, Atomistic simulation of the effect of dissociative adsorption of water on the surface structure and stability of calcium and magnesium oxide, *J. Phys. Chem.*, 99, 17219-17225 (1995).
- 10) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann、セラミックス材料科学入門基礎編、内田老鶴圃（1987）、p.177
- 11) 清山哲郎、金属酸化物とその触媒作用-無機化学的アプローチ-、講談社（1979）、p.131



## 第4章 同形異組成における水和反応性の違い

### 4-1 はじめに

セメントの主要構成鉱物のひとつに  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  がある。この化合物には、5つの多形の存在が知られている<sup>1)</sup>。それらは、室温で安定な  $\gamma$  相と高温で安定な  $\beta$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha$  相の4つの相である。セメントに含まれるのは、 $\beta$  相などの高温相が主であり、 $\gamma$  相は含まれない<sup>2)</sup>。この原因としては、セメントには多くの不純物(元素)が含まれるために、高温相が安定化されることと、 $\gamma$  相が室温において、水和反応を示さないことにより、セメント鉱物としては、嫌われていることが挙げられる。このように、 $\gamma$  相はセメント鉱物という分類を受けながら、水和に対しては、不活性であることが知られている<sup>3-5)</sup>。これに対して、 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (以下、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と略す) の Si を同じ 14 属の Ge で置換した  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$  (以下、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  と略す) は、同じオリビン型構造を有することが知られている<sup>6,7)</sup> が、水和反応性は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  とは異なり、非常に高いことが知られている<sup>8)</sup>。

このように、同じ結晶構造を有していても、周期が1段異なることにより、つまり、Si と Ge の違いにより、反応性は大きく異なる。そこで、同じ結晶構造を有し、かつ、水和反応性が明らかに異なる  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  の電子状態について検討を行なった。また、第3章で示したように、水和状態と未水和状態の差を取ることによって、水和反応性について検討した。

### 4-2 計算方法

同形異組成の化合物の水和反応性を検討するために、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  を対象とした。このとき、宇田川<sup>7,9)</sup>らが解析した結晶構造を参考とした (Table 4-1, 4-2, Fig.4-1)。両化合物の空間群は、ともに Pbm $\bar{n}$  である。また、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  の格子定数は、 $a=0.5081\text{nm}$ ,  $b=1.1224\text{nm}$ ,  $c=0.6778\text{nm}$  であり、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  の格子定数は、 $a=0.5239\text{nm}$ ,  $b=1.1397\text{nm}$ ,  $c=0.6787\text{nm}$  である。また、この章の計算では、中安<sup>10)</sup>が作成したプログラム\*を用いた。

---

\*本章で用いたプログラムは、点電荷の配置において足立らのプログラムとは異なり、切り出したモデルクラスターの周りの第一近接サイトのみ点電荷を配置する簡易タイプである。

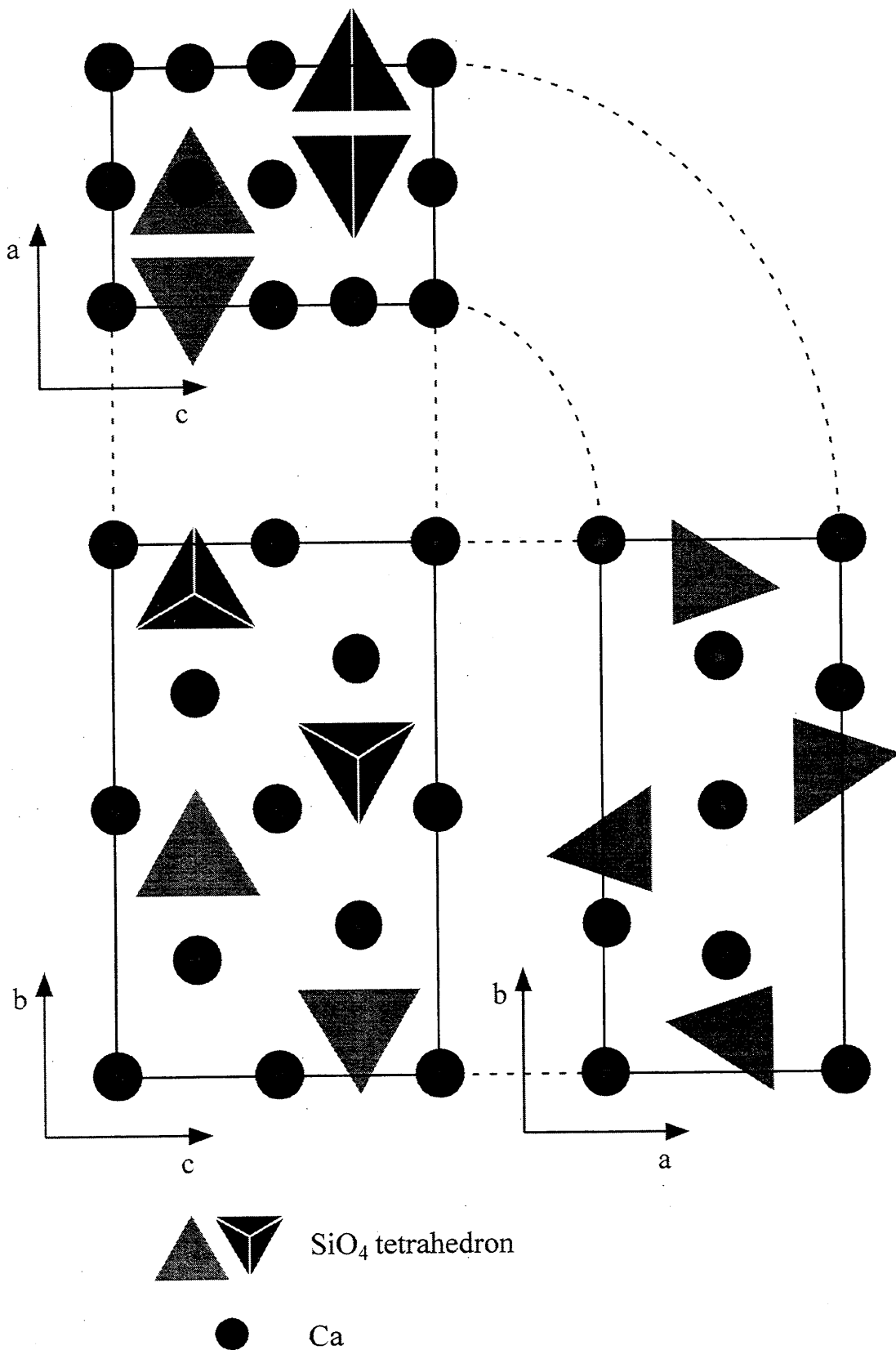


Fig.4-1 The projected figures of crystal structure for  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

**Table 4-1** Atomic coordination parameter of  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  <sup>9)</sup>

| atom  | x (dx)     | y (dy)     | z (dz)    |
|-------|------------|------------|-----------|
| Ca(1) | 0          | 0          | 0         |
| Ca(2) | -0.0099(3) | 0.2809(1)  | 0.2500    |
| Si    | 0.4275(4)  | 0.0966(2)  | 0.2500    |
| O(1)  | -0.2543(9) | 0.0937(4)  | 0.2500    |
| O(2)  | 0.2974(9)  | -0.0384(4) | 0.2500    |
| O(3)  | 0.2985(6)  | 0.1624(3)  | 0.0575(5) |

Standard deviations are given in parentheses.

**Table 4-2** Atomic coordination parameter of  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  <sup>7)</sup>

| atom  | x (dx)      | y (dy)     | z (dz)     |
|-------|-------------|------------|------------|
| Ca(1) | 0           | 0          | 0          |
| Ca(2) | 0.0040(6)   | 0.2799(2)  | 0.2500     |
| Ge    | -0.4297(3)  | 0.0961(1)  | 0.2500     |
| O(1)  | 0.2366(23)  | 0.0948(11) | 0.2500     |
| O(2)  | -0.2178(27) | 0.4557(9)  | 0.2500     |
| O(3)  | -0.2824(23) | 0.1643(7)  | 0.0424(12) |

Standard deviations are given in parentheses.

#### 4-2-1 バルクモデル

両化合物から  $(\text{MO}_4)^{4-}$  (M=Si もしくは Ge) と  $(\text{CaO}_6)^{10-}$  を基本単位とするモデルクラスター  $(\text{Ca}_7\text{M}_4\text{O}_{36})^{42-}$  を切り出した。このモデルクラスターは、Fig.4-2 に示すように、比較的球形に近い形態を示している。また、上述したように、モデルクラスターをよりバルク状態に近づけるためのマーデルングポテンシャルは、モデルクラスターの周囲の最近接サイトのみでの配置した。このとき、点電荷とモデルクラスターの総電荷は、ゼロとなっており、中性のバルクを再現している。また、本章で用いた基底関数を、Table 4-3 に示す。

モデルおよび本計算法の適用の妥当性を検討するために、①エネルギーレベ



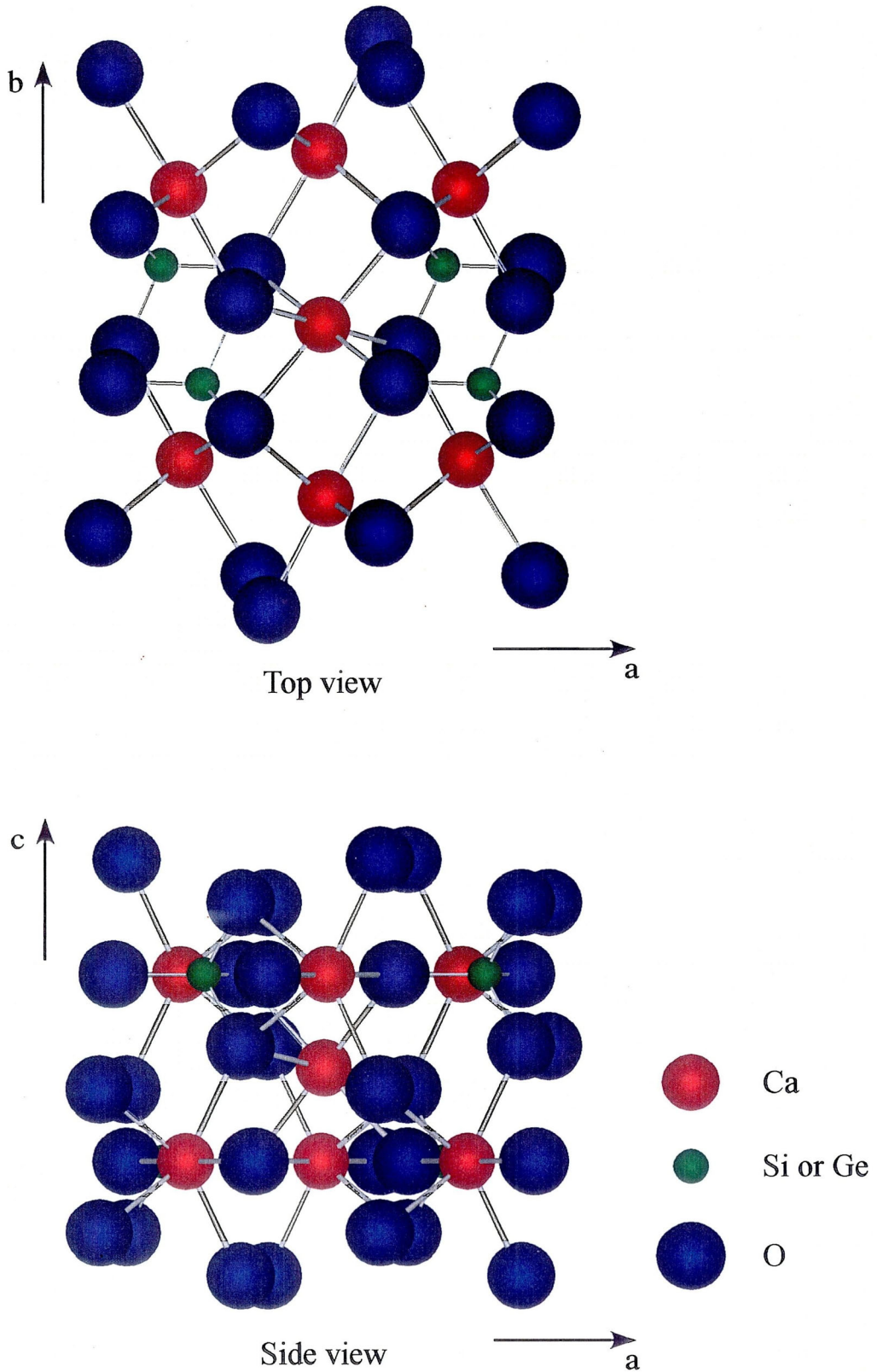


Fig.4-2 A model cluster used in the calculation of the bulk state (Bulk model).



**Table 4-3 Basic function employed in the calculation**

| Element          | Atomic orbitals * |                 |                 |                 |                 |                  |    |    |    |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----|----|----|
| Ca <sup>2+</sup> | 1s <sup>2</sup>   | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s <sup>2</sup> | 3p <sup>6</sup> | 3d               | 4s |    |    |
| Si <sup>4+</sup> | 1s <sup>2</sup>   | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s              | 3p              | 3d               |    |    |    |
| Ge <sup>4+</sup> | 1s <sup>2</sup>   | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> | 3s <sup>2</sup> | 3p <sup>6</sup> | 3d <sup>10</sup> | 4s | 4p | 4d |
| O <sup>2-</sup>  | 1s <sup>2</sup>   | 2s <sup>2</sup> | 2p <sup>6</sup> |                 |                 |                  |    |    |    |

\* Superscript numeral shows the number of electron.

ルの構成、②バンドギャップ、③価電子帯の状態密度 (Density of States ; DOS) について検討した。このとき、状態密度は、X線光電子分光測定 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) と比較を行なった。XPSの測定条件は、4-2-4で述べる。また、バルクの結合状態についても検討した。

#### 4-2-2 表面モデル

4-2-1でバルク状態の検討に用いたモデルクラスターを基にして、表面状態を表現したモデルクラスターを作成した。ここで、取り扱うモデルクラスターの組成は、(Ca<sub>7</sub>M<sub>4</sub>O<sub>29</sub>)<sup>28-</sup>であり (M ; Si もしくは Ge)、表面は001面に相当する (Fig.4-3)。このとき、点電荷は、表面と考えている面よりも下側だけに配置し、表面にはダングリングボンドが生成するようにした。

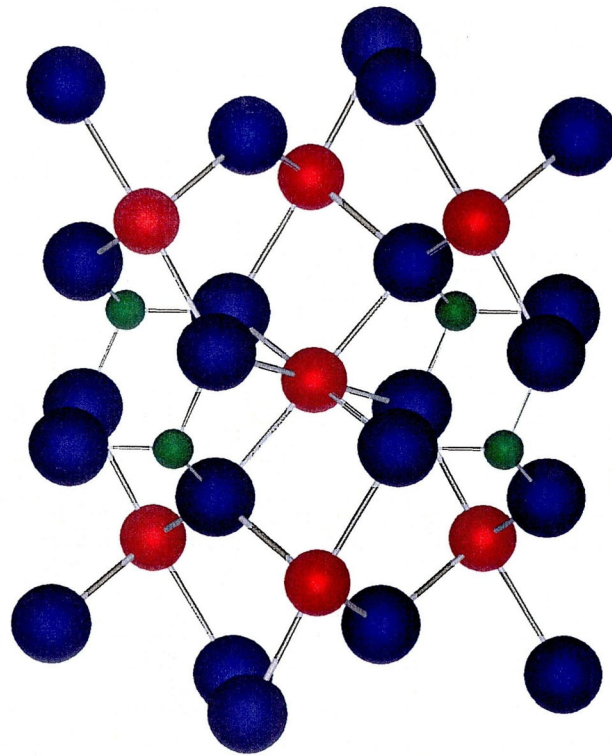
表面状態の結合状態を検討するために、Mullikenのpopulation解析を行なった。このとき、表面層とバルク層に分けて検討した。

#### 4-2-3 水和モデル

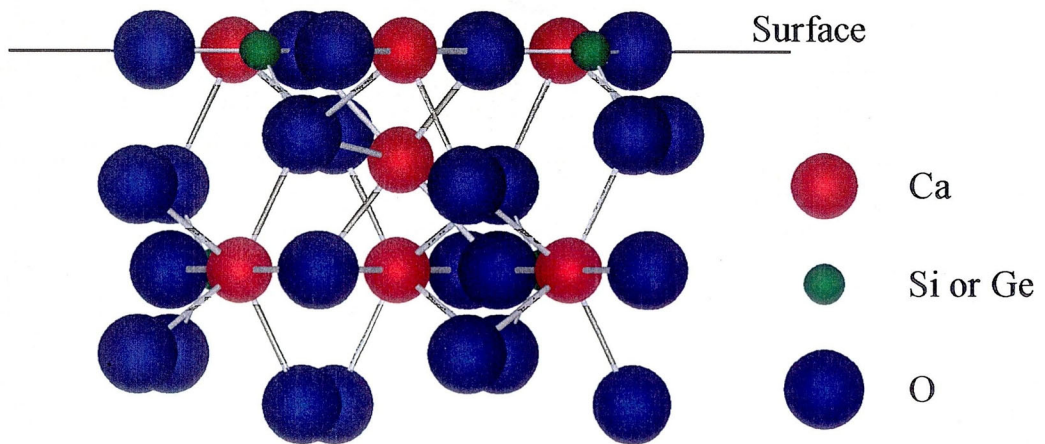
水和において、水とセメントが接する時の状態は、H<sub>2</sub>Oおよびそれが解離した状態であるOH<sup>-</sup>とH<sup>+</sup>であると考えられる。H<sub>2</sub>Oは第3章で示したように、表面で、イオンに解離することが考えられる。そこで、セメントの水和の際、重要であるCaと相互作用が大きい水酸基 (OH<sup>-</sup>) を、4-2-2で用いた表面モデルの表面上に配置することにより、水和のモデルとした。以下の4つのモデルについて検討した。このとき、OH<sup>-</sup>は表面に対して垂直となるように配置し、







Top view



Side view

Fig.4-3 A model cluster used in the calculation of the surface state (surface model).



O-H 間の距離は、水における O-H 間の距離 ( $0.09572\text{nm}^{11}$ ) とした。化合物の結合状態、 $\text{OH}^-$  の状態等について検討した。

#### (A) 表面の Ca 上に $\text{OH}^-$ を配置したモデル

表面に出ている 3 つの Ca の上方に  $\text{OH}^-$  を配置した。このとき、両化合物ともに Ca の位置から  $0.24\text{nm}$  の位置に  $\text{OH}^-$  の O (以下、 $\text{O}_h$  と示す) を配置した。このクラスターモデルを Fig.4-4 に示す。

#### (B) 表面の Si 上に $\text{OH}^-$ を配置したモデル

表面に出ている 2 つの Si もしくは Ge の上方に  $\text{OH}^-$  をそれぞれ配置した。このとき、Si、Ge の位置から  $0.24\text{nm}$  の位置に  $\text{O}_h$  が存在するように配置した。このモデルクラスターを Fig.4-5 に示す。

#### (C) 表面の中央に $\text{OH}^-$ を配置したモデル (1)

このモデルは、表面の特定の原子に  $\text{OH}^-$  が配位しない場合を想定したモデルであり、モデルクラスターの表面の中央に  $\text{OH}^-$  を 1 つ配置した。 $\text{OH}^-$  は表面から  $0.106\text{nm}$  上方に配置した。このモデルクラスターを Fig.4-6 に示す。

#### (D) 表面の中央に $\text{OH}^-$ を配置したモデル (2)

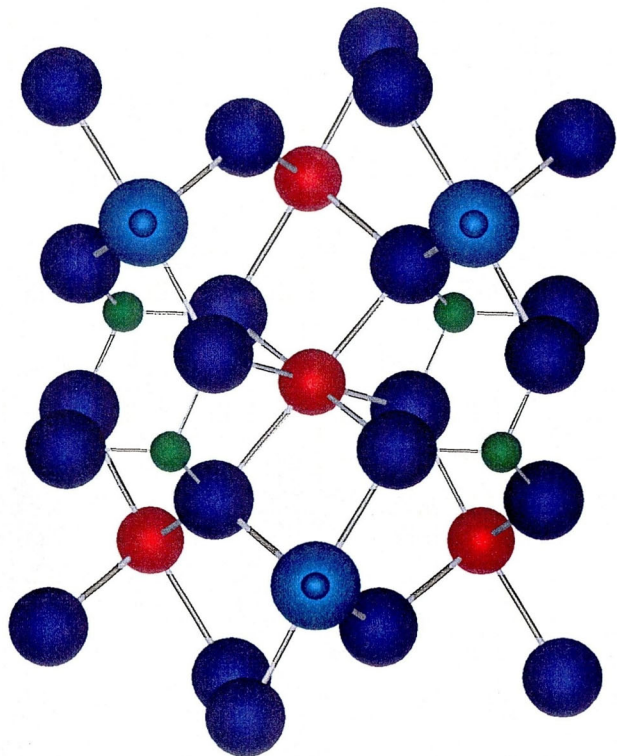
xy 平面 (表面と平行) に関しては、モデル C と同様な位置に、また、z 軸に関しては、 $\text{OH}^-$  の酸素が表面と同レベルになるように  $\text{OH}^-$  を配置した。このモデルクラスターを Fig.4-7 に示す。このモデルはかなり極端な状態を表現しており、窮屈な位置に  $\text{OH}^-$  が割り込んでいる状態に相当する。

### 4-2-4 X線光電子分光測定

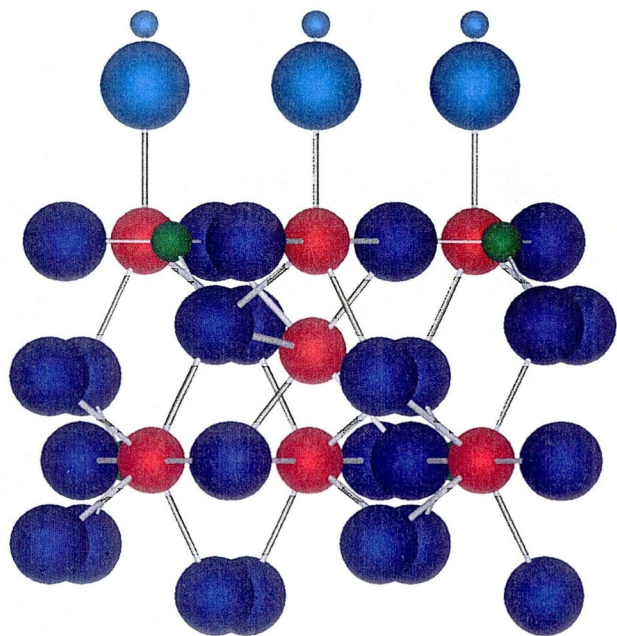
#### 1) 試料合成

X線光電子分光測定に供するための試料を以下の手順に従い合成した。炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ : 和光純薬工業、アルカリ分析用) と二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ : 和光純薬工業、試薬特級) を  $\text{Ca}/\text{Si}=2$  (モル比) となるように混合した。その後、電気炉中で  $1450^\circ\text{C}$ 、5 時間焼成した。粉碎混合をを繰り返しながら、粉末 X 線回折 (XRD) で単相であるかを確認し、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  単相となるまで焼成を繰り返した。同様の手順で、酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ : 和光純薬工業、純度 99.9999%) と  $\text{CaCO}_3$  から  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  単相を得た。合成温度は  $1500^\circ\text{C}$  である。使用した XRD 装置は、理学社製 Geiger flex 2027 である。





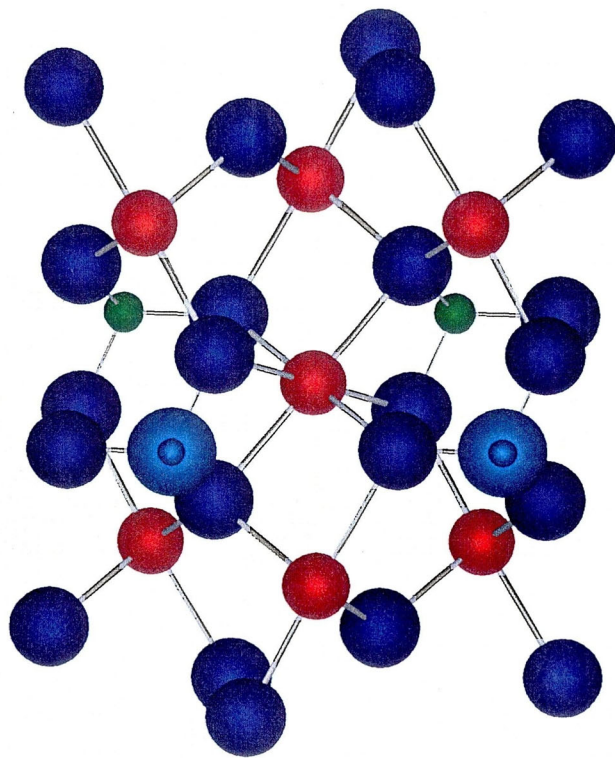
Top view



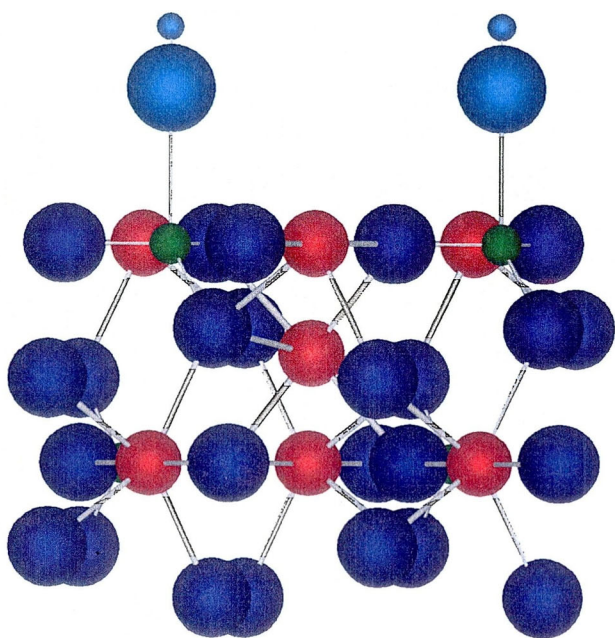
Side view

Fig.4-4 A model cluster used in the calculation of the hydrated state (Model A).





Top view



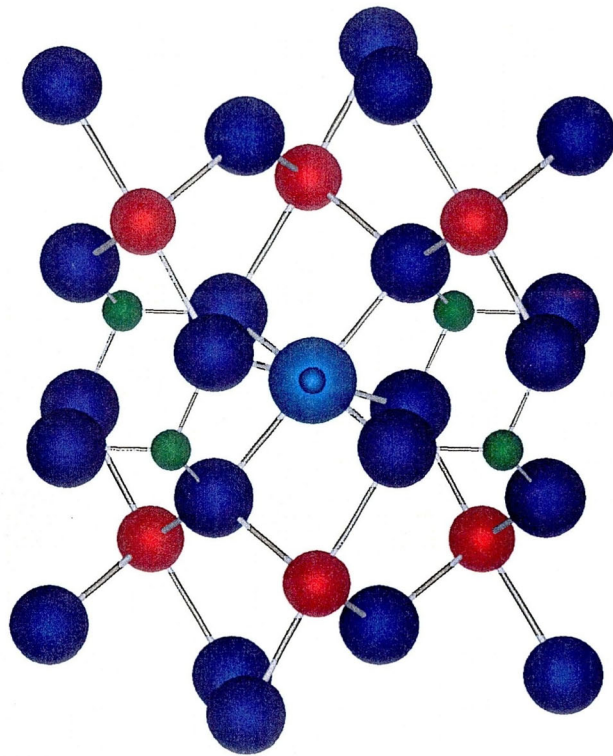
- Ca
- Si or Ge
- O
- O<sub>h</sub>
- H

Side view

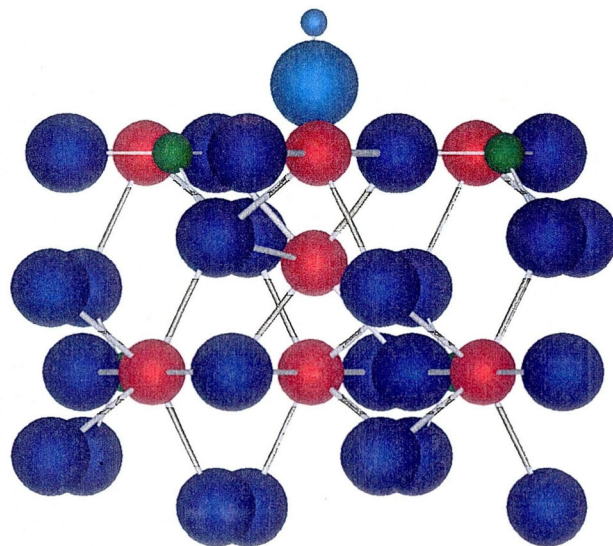
Fig.4-5 A model cluster used in the calculation of the hydrated state (Model B).







Top view

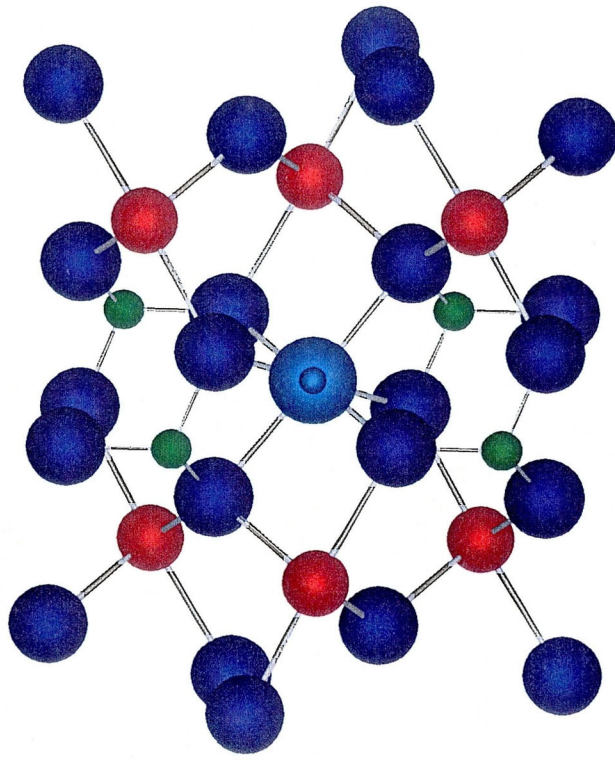


- Ca
- Si or Ge
- O
- O<sub>h</sub>
- H

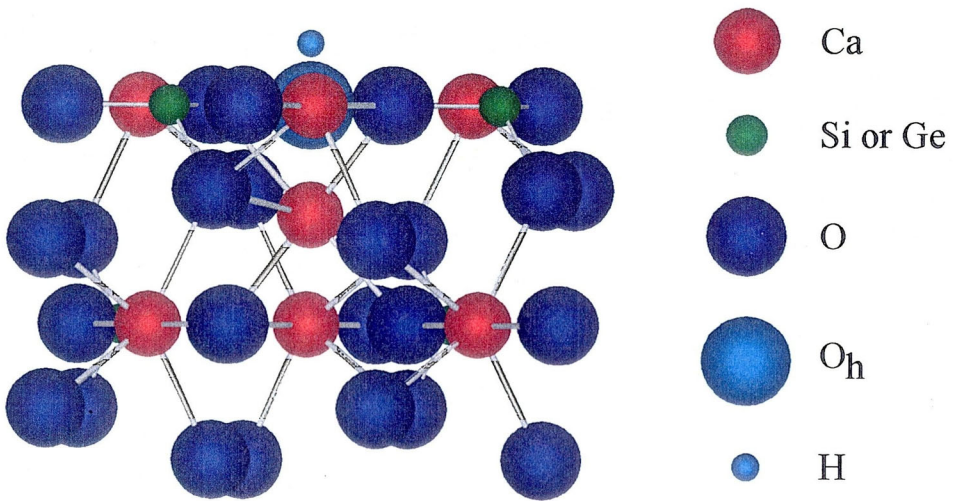
Side view

Fig.4-6 A model cluster used in the calculation of the hydrated state (Model C).





Top view



Side view

Fig.4-7 A model cluster used in the calculation of the hydrated state (Model D).



**Table 4-4** Conditions of XPS measurement

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| Radiation            | Mg K $\alpha$ (300W) |
| Analysis area        | 2mm $\times$ 3mm     |
| Step size            | 0.10eV               |
| Binding energy level | 40eV ~ -5eV          |

## 2) XPS 測定

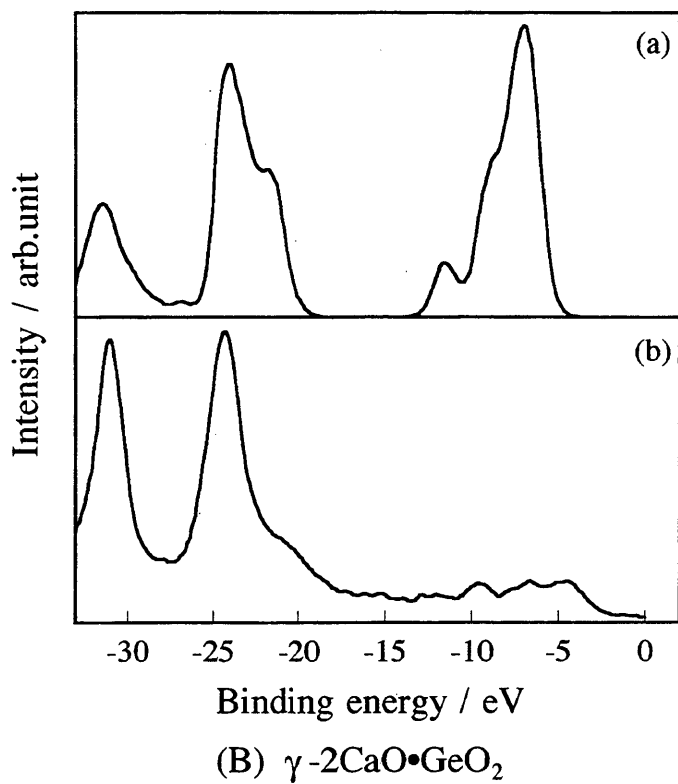
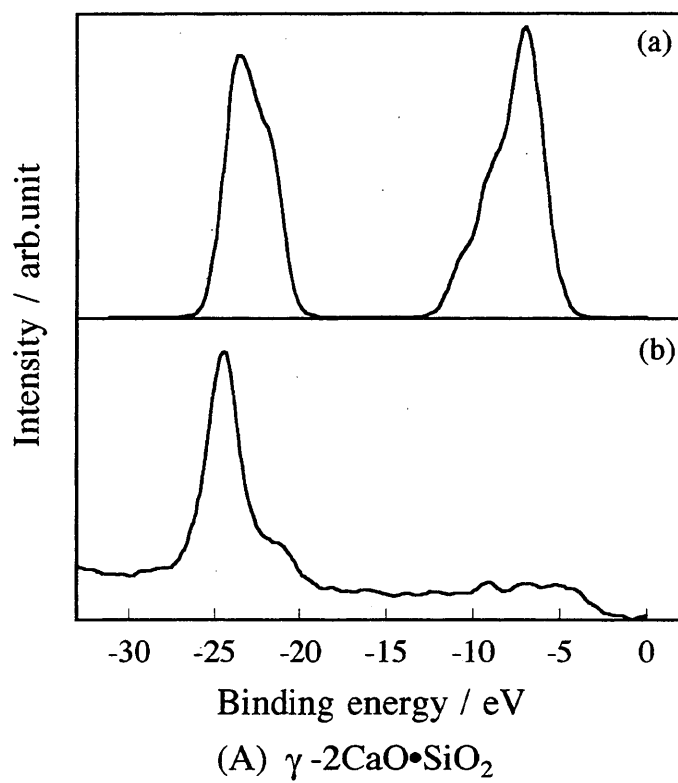
価電子帯の電子状態密度を調べるために、VG社製 ESCALAB200-X型を用いて、光電子分光測定を行なった。測定条件は Table 4-4 に示す。また、試料が絶縁体であるためチャージアップが生じ、スペクトルのシフトが見られるために、試料表面に存在するカーボンの C1s スペクトルのピーク位置を 284.6eV としてスペクトル補正を行なった。

## 4-3 結果および考察

### 4-3-1 $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> への DV-X $\alpha$ 法の適用性

$\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> (以下、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S と略記する) および  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ GeO<sub>2</sub> (以下、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>G と略記する) から切り出したバルクモデルクラスター(Ca<sub>7</sub>M<sub>4</sub>O<sub>36</sub>)<sup>42-</sup> (M; Si もしくは Ge) のバンドギャップは、それぞれ 7.21eV および 5.37eV となり、絶縁体の必要条件を満足した。

次に、(Ca<sub>7</sub>M<sub>4</sub>O<sub>36</sub>)<sup>42-</sup> の価電子帯付近の状態密度 (DOS) と X 線光電子分光測定 (XPS) の結果を Fig.4-8 に示す。ピークの相対位置の比較のために、計算により得られた DOS を約 4eV 低エネルギー側にシフトさせて比較した。両化合物ともに、-10~0 eV のピーク強度に明らかな違いが見られる。これは、計算において、強度に影響を与える原子のイオン化断面積を考慮せずに解析を行なっていることに起因している。このエネルギーレベルを構成しているのは、主に酸素原子である。酸素原子は、カルシウム原子、シリコン原子およびゲルマニウム原子と比べ、イオン化断面積は小さく<sup>12)</sup>、ピーク強度を得にくい原子であり、XPS のデータにおいてそれが反映されている。また、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S では 5 本のピークを、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>G では 7 本のピークを良好に再現している。特に、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>G



**Fig.4-8** Density of states obtained by (a) calculation and (b) XPS for (A)  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> and (B)  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ GeO<sub>2</sub>.

では、-30~-20eV の大きなピークの中の小さなピークも再現している。また、両化合物ともに、それらのピークの相対位置が、XPSの結果に良く一致している。

以上のことから、バルクモデルクラスターは妥当なものであることがわかった。また、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S および  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G への本計算法の適用が十分に可能であることも明らかとなった。

#### 4-3-2 バルクの結合状態

バルク状態を再現した  $(\text{Ca}_7\text{M}_4\text{O}_{36})^{42-}$  における Ca-O, Si-O および Ge-O の bond overlap population (以下、BOP と略記する) を Table 4-5 に示す。BOP は共有結合を表す指標である。BOP が正であれば結合性を、負であれば反結合性を表している。両化合物に共通な点は、① Ca-O の結合が、負でゼロに近い値をとっている、② Si-O および Ge-O (以下、この両方を表すときは、M-O と記す) の結合が、大きな正の値を取っている、ということである。①は Ca-O の結合が共有結合を極めて形成しにくいことを表している。つまり、Ca-O がイオン性の強い結合であることを示している。また、②に関しては、Si-O、Ge-O の結合の共有性が高いことを示している。このことから、O は Si もしくは Ge との結合が強く、 $\text{SiO}_4^{4-}$  や  $\text{GeO}_4^{4-}$  のような単位として、存在することがわかる。また、 $\text{SiO}_4^{4-}$  の方が、 $\text{GeO}_4^{4-}$  より BOP が大きいことから、より強固なグループを形成している。これに対して、Ca は周りに配位している O と、静電的な相互作用をしていると考えられる。

そこで、各原子のイオン性を Table 4-6 に示す。Ca および Si、Ge は、モデルクラスターにおいて、実際の結晶と同じ配位数をもっているが、O は、実際の結晶中の配位数以外の配位数も含まれるので、表には実際の結晶と同じ 4 配位を有する O のイオン性を表示した。Ca は、化合物によるイオン性の違いは見られず、またその値も非常に高いことが分かる。これに対して、Si および Ge では、イオン性が非常に低いことがわかった。これは、先の BOP から得られる結合に関する情報と一致した。ところで、構成要素である CaO, SiO<sub>2</sub> および GeO<sub>2</sub> における結合様式は、(4-1) 式<sup>13)</sup> から求められる。

**Table 4-5** Bond overlap population of each bond with the bulk state

|      | $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ | $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ |
|------|-----------------------------|-----------------------------|
| Ca-O | -0.028                      | -0.026                      |
| Si-O | 0.606                       | —                           |
| Ge-O | —                           | 0.486                       |

**Table 4-6** Ionicity of each element with the bulk state

| / %   | $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ | $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| Ca    | 89.1                        | 88.6                        |
| Si/Ge | 52.6                        | 48.2                        |
| O     | 65.9                        | 64.4                        |

$$p_{AB} = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{4}(\eta_A - \eta_B)^2\right\} \quad \dots (4-1)$$

$p_{AB}$  は原子 A-B 間のイオン性の割合、 $\eta_A$  および  $\eta_B$  は原子 A, B の電気陰性度である。(4-1) 式から求めた Ca-O の結合のイオン性は 77% であり、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  内の Ca のイオン性が高いことに対応した。また、Si-O と Ge-O のイオン性は、それぞれ 45% と 40% であり、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  内の結合が共有性であり、Si と Ge のイオン性が低いことに対応した。このように、複合の化合物を形成しても、構成要素の結合様式に近い状態で存在することがわかった。ここで、計算に用いた電気陰性度は、ポーリングの電気陰性度であり、Ca が 1.00, Si が 1.90, Ge が 2.01, O が 3.44 である<sup>14)</sup>。

以上のことから、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  および  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  は、 $\text{MO}_4^{4-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の充填により、構成されていることが分かった。上述のように、Ca は単独で存在することから、動きやすいと推察され、水和においてまず Ca が溶出することが考えられた。その後、充填構造の破壊により、 $\text{SiO}_4^{4-}$  や  $\text{GeO}_4^{4-}$  の溶出が起きると考えられた。このことから、水和状態において、水和のきっかけになると予想される Ca に注目すると良いと推察された。



**Table 4-7** Bond overlap population of each bond in surface model cluster

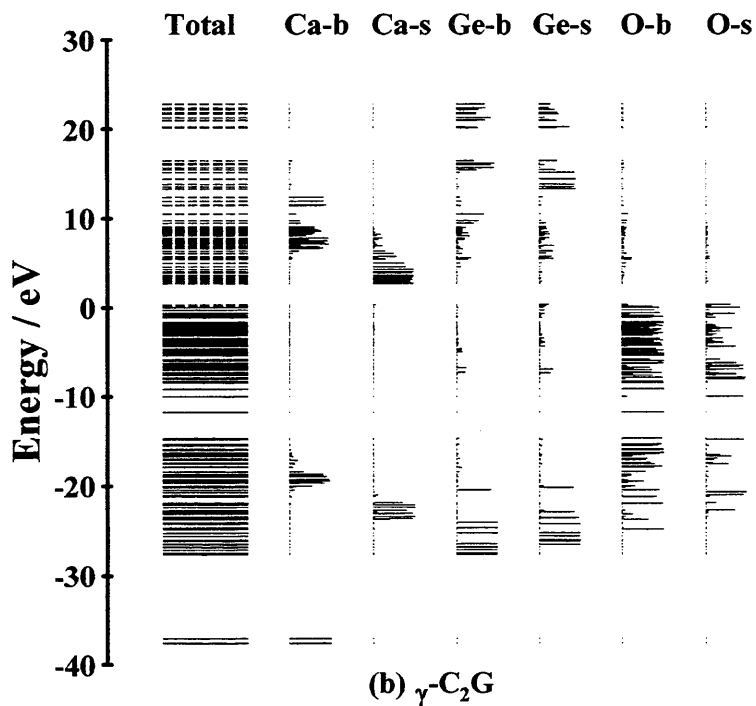
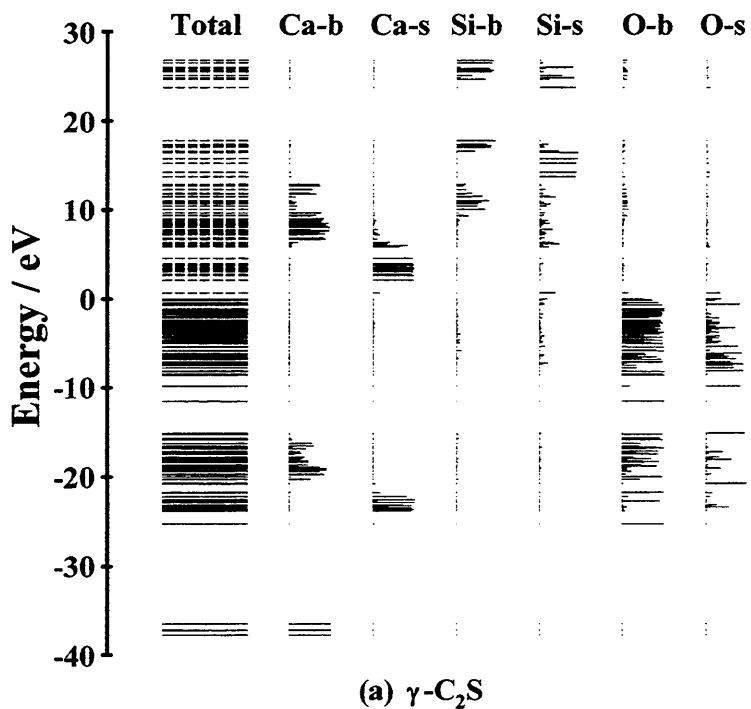
|      | $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ |             | $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ |             |
|------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
|      | First layer                 | Inner layer | First layer                 | Inner layer |
| Ca-O | 0.048                       | -0.025      | 0.057                       | -0.019      |
| M-O  | 0.644                       | 0.607       | 0.472                       | 0.530       |

### 4-3-3 表面の結合状態

表面と内部を比較するために、Fig.4-3 に示すように、表面原子層 (First layer) と内部原子層 (Inner layers) に分けて評価した。Table 4-7 に表面と内部の bond overlap population (BOP) を示す。Ca-O に関しては、両化合物共に正の値を示し、内部より結合が強化されていることを示した。これは、伝導帯を形成する Ca が、表面の形成によりバンドギャップ中に現れ、O との相互作用が大きくなり、共有性を示したと考えられる (Fig.4-9)。このように表面の結合が強化される様子は、第2章および第3章でも見られ、同様の原因が考えられた。また、カルシウムアルミネート系化合物  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  においても、表面の Ca-O の結合が強化されるという結果も得ている。

一方、M-O の結合において、化合物の違いが見られた。つまり、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  では、表面原子層の BOP が内部原子層よりも大きな値を示し、共有結合が増加していることが分かる。一方、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  では、表面原子層の方が小さくなっており、共有結合が減少していることが示された。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  の表面の Si-O は、結合が強化され安定に存在しようとするが、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  の表面の Ge-O は、結合が強化されずに、不安定な状態にあると推測される。

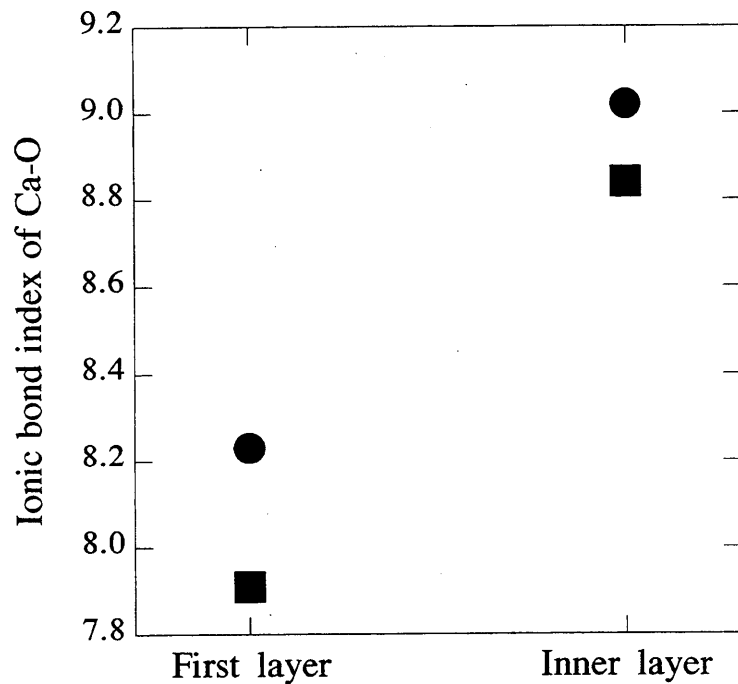
また、各状態にある原子のイオン性を Table 4-8 に示す。陽イオンにおいては、イオン性の低下が顕著に見られる。特に、Si および Ge に関しては、約半分の大きさまで小さくなっている。また、O では、わずかにイオン性が表面で大きくなっているが、陽イオンほどの変化は見られない。イオン結合が重要である Ca-O について、このイオン性から、(4-2) 式により、イオン結合の指標を求めた (Fig.4-10)。



**Fig. 4-9** The energy level structures of the surface model for (a)  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and (b)  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$ . The used model cluster is  $(\text{Ca}_7\text{M}_4\text{O}_{29})^{28-}$  ( $\text{M}=\text{Si}$  or  $\text{Ge}$ ). Occupied and unoccupied levels are shown in total orbital level by solid and broken lines, respectively. The figures "b" and "s" mean the bulk and the surface state, respectively.

**Table 4-8** Ionicity of each element in the surface model cluster

| / %   | $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ |             | $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ |             |
|-------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
|       | First layer                 | Inner layer | First layer                 | Inner layer |
| Ca    | 77.9                        | 89.0        | 75.6                        | 87.4        |
| Si/Ge | 27.1                        | 51.2        | 23.3                        | 44.8        |
| O     | 63.3                        | 60.8        | 62.1                        | 60.0        |

**Fig. 4-10** Ionic bond index of Ca-O bond in the surface model cluster for  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (●) and  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{GeO}_2$  (■).

$$P_i = -\frac{Z_a \times Z_b}{R_{a-b}} \quad \dots (4-2)$$

$P_i$  はイオン結合の指標であり、 $Z_a$ ,  $Z_b$  は原子 a, b の電荷、 $R_{a-b}$  は原子 a と b の間の結合距離 (nm) である。ここでは、結合距離は、Ca-O 間の結合距離の平均値を用いた。両化合物ともに、表面におけるイオン結合は、内部よりも弱く

なることが示された。さらに、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  (-0.93)の方が $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  (-0.79)よりもイオン結合の弱まり方が大きいことが示された。

各結合において、主となる結合様式に注目する。つまり、Ca-Oではイオン結合に、M-Oでは共有結合に注目すると、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ は、表面でのイオン結合は弱くなるが、共有結合は強くなることが示された。一方、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ では、表面のイオン結合が低下することが示され、さらに、共有結合も低下することが示された。このことから、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ の表面性状は、結合がルーズになりやすく、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ では、ルーズになりにくいことが分かった。この結果と水和反応性の関係について、次のようなことが考えられた。表面の結合がルーズな $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ では、一旦反応が始まると、新たな表面もルーズなため反応が連続的に進行すると考えられる。一方、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ では、表面があまりルーズではないので、仮に反応は起きたとしても、新たに現れる表面が、ルーズではないので、反応が抑制されると考えられた。このように、表面性状に違いが見られ、水和反応性と関係があると推察できる。

#### 4-3-4 表面状態と水の孤立電子対の関係

溶解する際には、水（水酸基）の孤立電子対が、化合物の空軌道に電子を供与することが考えられる。この水の孤立電子対は、水の最高占有軌道、HOMOを占めている。水のHOMOと化合物（表面モデル）のLUMOのエネルギー差（ $\Delta E_{L,C-H,W}$ ）は、溶解性と相関があることを第3章で述べた。つまり、電子の供与が、溶解もしくは水和のスタートであり、活性化エネルギーに相当する因子でありと考えられる。ここでは、水として水酸基を選択し検討した。酸素の1s軌道は、水酸基、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ および $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ ともに、他の軌道と混成していないことを確かめた。また、この酸素の1s軌道が同じレベルになるように補正した。この結果、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ における $\Delta E_{L,C-H,W}$ は約6.5eVであり、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ では約6.6eVであった。両者において、 $\Delta E_{L,C-H,W}$ に明らかな違いは認められず、孤立電子対の供与し易さから、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ と $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ の水和反応性の違いを説明することはできなかった。つまり、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ と $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ の水和反応性において、この他にも、水和に関与する重要な因子があると考えられる。

#### 4-3-5 水和における結合状態変化

第3章で、溶解性を表現するのに有効であると考えられた Total overlap population (モデルクラスター内の bond overlap population の総和) の水和および未水和状態の差  $\Delta TOP$  を用いて、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  の水和反応性について検討した。各モデルにおける TOP を Fig.4-11 に示す。実線は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  の未水和状態における TOP であり、点線は、 $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  の未水和状態における TOP を表している。

水酸基が特定の原子に配位していないモデル C においては、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  および  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  ともに未水和状態とほぼ同じ値を示した。これは、水や水酸基などが、何らかの原子に配位することによって、反応が引き起こされることを表していると考えられる。また、モデル D は両化合物ともに大きく TOP が減少していることを示している。これは、格子間に水酸基が侵入した場合を表す極端なモデルであり、このような状況下においては、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  も水和する可能性があること

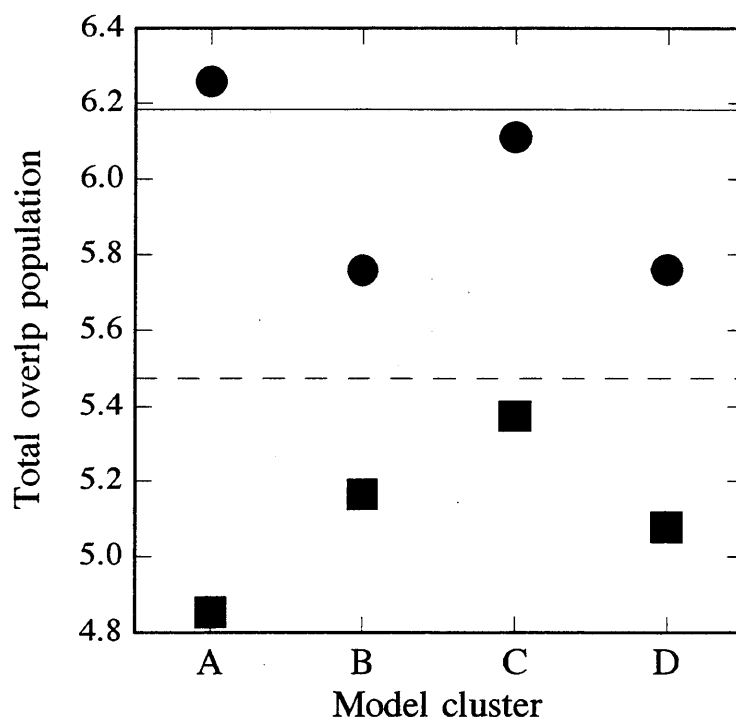
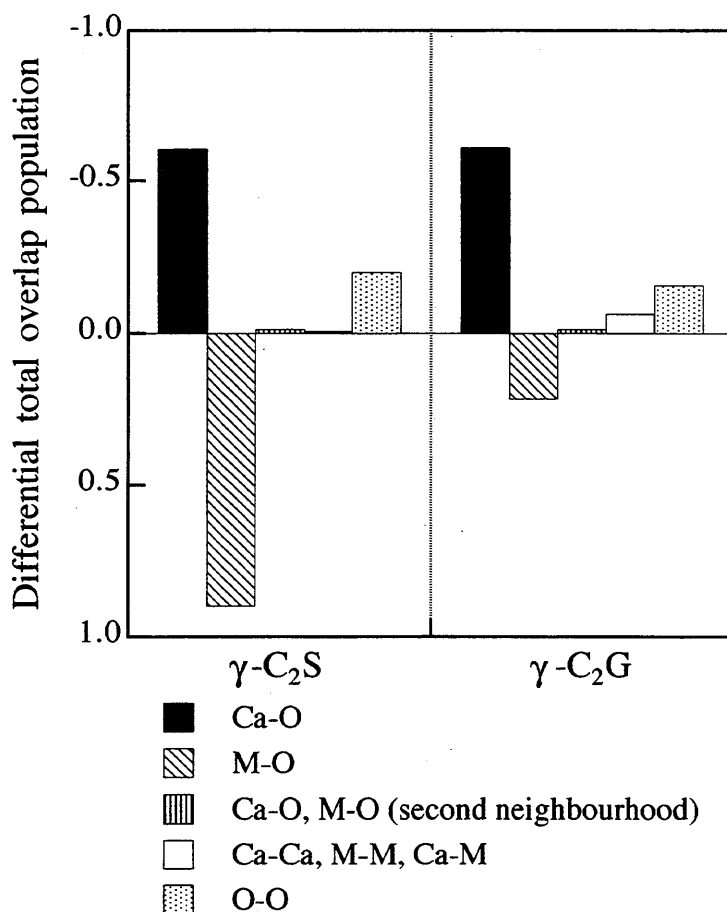


Fig.4-11 Total overlap population (TOP) of each model cluster for  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (●) and  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{GeO}_2$  (■). Solid and broken lines represent TOP for the unhydrated state of  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{GeO}_2$ , respectively.

を示唆していると思われる。 $\gamma$ - $C_2S$ は、水熱という過酷な条件下において、水和は進行することが知られている<sup>15)</sup>。このモデルが、水熱状態を再現しているとは、断言できないが、このモデルDは、過酷な条件を表現していると思われる。

また、表面のSi上に水酸基が配位したモデルBにおいては、先のモデルDと同様に、両化合物ともTOPの低下が見られた。しかし、現実の状況として、共有結合性の高いものがダングリングボンドを有した状態で存在することは、非常に考えにくいことから、このモデルBも実際の水和において主たる要因ではないと思われる。

$\gamma$ - $C_2S$ と $\gamma$ - $C_2G$ で明らかな違いを示したのが、表面のCa上に水酸基が配位したモデルAである。 $\gamma$ - $C_2S$ では、TOPが未水和状態とほとんど同じ値を示



**Fig.4-12** Differential total overlap population between the unhydrated and hydrated state (model A). The positive value shows the value for the hydrated state bigger than that for the unhydrated state.

しており、水和しないことを表した。一方、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>G では、TOP の明らかな低下が見られた。特に、他のモデルよりもその減少の仕方は顕著であった。4-3-2 で水和の際に、Ca は重要な元素であると考えた。この結果からも表面の Ca は、水和の開始において、非常に重要であると考えられた。

次に、モデル A においてこのような違いが現れたかを検討するために、各結合ごとに分類し、 $\Delta$ TOP への寄与を求めた (Fig.4-12)。第 1 近接の Ca-O における TOP の減少は、両化合物ともに同じであり、ここでも Ca が溶出し易い元素であることが考えられた。また、 $\Delta$ TOP の差違の原因が、Si-O および Ge-O の結合の違いにあることがわかった。つまり、Ca に水酸基が配位したときに、Si-O は非常に強化され、Ge-O は Si-O で強化された分の約 1/4 であり、Ca の溶出を阻害しないことが考えられた。このような違いが、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S と  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G の水和反応性を決定している要因であると考えられた。

#### 4-4 本章のまとめ

本章では、結晶構造が同じであり、水和反応性に明らかな違いのある  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> と  $\gamma$ -2CaO·GeO<sub>2</sub> を対象とし、第 3 章で得られた知見を基にして、水和反応性と結合状態について検討した結果、以下の知見が得られた。

(1)  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S と  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G のバルクを表現したモデルクラスターから得られた状態密度 (DOS) は、X 線光電子分光測定から得られたピーク位置とよい一致を示した。このことから、DV-X $\alpha$  法がこれら化合物に適用できることを示した。

(2)  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S と  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G の表面性状に明らかな違いが見られた。つまり、表面の Si-O の結合は内部よりも強化されるが、Ge-O は逆に弱くなることが示された。この表面の弱さが水和を連続的に進行させる要因のひとつと推察された。

(3) 表面の Ca に水酸基が配位したモデルにおいて、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S と  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G の水和反応性を説明できる結果が得られた。水和における Ca の重要性が示された。また、このような違いが生じた理由として、水和状態における Si-O 間の結合の著しい強化が考えられた。

#### 第4章の参考文献

- 1) 社団法人セラミックス協会編、セラミックス工学ハンドブック、技報堂出版 (1989)、pp.1025-1031
- 2) A.M. Neville、コンクリートの特性 (Properties of concrete)、技報堂出版 (1980)、pp.7-11
- 3) Nurse. R.W., Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London 1952, p.56, Cement and Concrete Association, London (1954)
- 4) H.F.W. Taylor, The Chemistry of Cement volume 1, Academic Press (1963), p.13
- 5) K.H. Jost and B. Ziemer, Relations between the crystal structures of calcium silicate and their reactivity against water, *Cem. Conc. Res.*, 14, 177-184 (1984).
- 6) A.I. Boikva and A.I. Domansky, High Temperature transformation of pure calcium germanates, *Cem. Conc. Res.*, 4, 773-784 (1974).
- 7) 宇田川重和、浦部和順、片山恵一、 $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  の結晶構造解析、セメント技術年報、29、34-38 (1975) .
- 8) R. Trettin, I. Odler and A. Gerdes, The hydration of hydraulic active calcium germanates:Part 2, *Adv. Cem. Conc. Res.*, 7 [28], 139-142 (1995).
- 9) S. Udagawa, K. Urabe, M. Natsume and T. Yano, Refinement of the crystal structure of  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , *Cem. Conc. Res.*, 10, 139-144 (1980).
- 10) 中安哲夫、量子化学理論による窒化珪素系材料の電子状態の研究、山口大学大学院工学研究科 博士論文 (1997)
- 11) 志田正二他編、化学辞典、森北出版 (1981)、p.1242
- 12) 日本化学会編、改訂4版化学便覧基礎編II、丸善 (1993)、pp.624-625
- 13) 佐久間健人、セラミックス材料学、海文堂 (1993)、p.4
- 14) 近角聰信、木越邦彦、田村静一、改訂最新元素知識、東京出版 (1985)、p.125



15) 水熱科学ハンドブック編集委員会編、水熱科学ハンドブック、技報堂出版 (1997)、p.309

## 第5章 異形同組成における水和反応性の違い

### 5-1 はじめに

4-1でも述べたように、セメントの主要構成鉱物である  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) の  $\gamma$  相は、室温で水和不活性である。これに対し、高温相である  $\alpha$  相は、水和活性を有することは明らかである<sup>1,3)</sup>。また、結晶構造の特徴としては、 $\gamma$  相は、斜方晶系をとり、Caの配位数は6のみである<sup>4,5)</sup>。一方、 $\alpha$  相は、六方晶系を有し、Caの配位数は、6から12までとり、その結合長も短いものから長いものまでである<sup>5,6)</sup>。また、 $\alpha$  相の結晶構造の特徴として2つある。ひとつは、 $\text{SiO}_4$  四面体の向きであり、もうひとつは、双晶を有するということである。 $\alpha$  相の  $\text{SiO}_4$  四面体は、 $c$  軸に対して上下方向に等確率で存在し、 $\text{SiO}_4$  四面体の向きが平均化された空間群  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  で表現されている。つまり、 $\text{SiO}_4$  四面体が特定の方向を向いていない球として表現されている。また、 $c$  軸の周りに  $120^\circ$  ずつ回転した一種の輪転双晶を形成しており、輪転双晶を作る一領域は、数Åから数十Åの繰り返し単位の集片双晶からなっている。

このように、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  の結晶構造には大きな違いが見られる。この構造の差違から、Caの配位数、Ca多面体歪み、Ca-O間の結合距離などと同様関係付けて水和反応性が定性的に解釈されている<sup>7)</sup>が、定量性に欠け、十分な評価であるとは言えない。そこで、結晶構造と水和反応性の関係について、量子化学から得られる情報によって検討した。

### 5-2 計算方法

同組成異構造の水和反応性を検討するために、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  を計算対象として選択した。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  は、第4章で用いた構造解析データ (cf. Table 4-1) をもとにモデルクラスターを作成した。宇田川ら<sup>6)</sup>の構造解析データ (Table 5-1) を参考にして、 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  のモデルクラスターを作成した。 $\alpha$  相の格子定数は、 $a=0.5579\text{nm}$ ,  $c=0.7150\text{nm}$  である。

また、この章の計算では、足立ら<sup>8)</sup>が開発したプログラムを用いた。

**Table 5-1** Atomic coordination parameter of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S<sup>6)</sup>

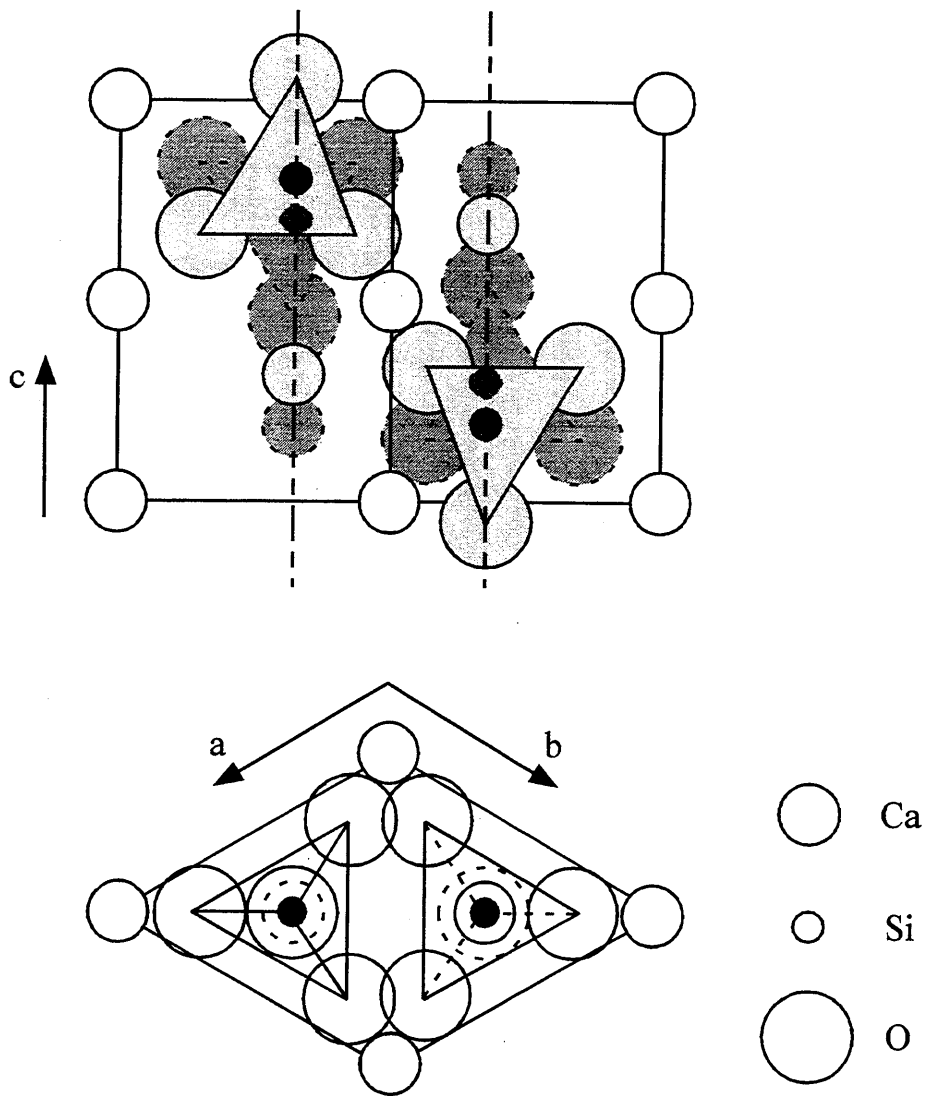
| atom  | x(dx)    | y(dy) | z(dz)      |
|-------|----------|-------|------------|
| Ca(1) | 0        | 0     | 0          |
| Ca(2) | 1/3      | 2/3   | 0.686(2)   |
| Si    | 1/3      | 2/3   | 1/4        |
| O(1)  | 1/3      | 2/3   | -0.042(25) |
| O(2)  | 0.178(3) | 0.356 | 0.287(8)   |

Standard deviations are given in parentheses.

### 5-2-1 バルクモデル

$\alpha$  相の対称性は、 $P6_3/mmc$  である。この対称性の場合、Fig.5-1 に示すように、 $SiO_4$  四面体の向きが、平均化されて表示されることになる。この対称性をそのまま利用すると、計算に用いるモデルに構造的な矛盾が生じる。そこで、単位格子中にある 2 つの  $SiO_4$  四面体の向きが、①上下反対向きになっている場合 (Fig.5-2) と、②同一方向を向いている場合 (Fig.5-3) について、モデルを作成した。それぞれの結晶構造の空間群は、①が  $\overline{P3m1}$ 、②が  $P6_3mc$  に相当する。ただし、Table 5-1 のデータをもとに、 $\overline{P3m1}$  の対称性で原子配置を拡張すると、 $(0, 0, 1/2)$  の位置に Ca が現れないので、 $\overline{P3m1}$  の対称性の場合、対称操作以外にこの位置に Ca 原子を配置した。また、Table 5-1 は、 $SiO_4$  四面体が上下を向いているときの平均化されているデータであるので、Si の原子座標についても、平均化された結果となっている。そこで、各モデルに応じて Fig.5-1 を参考にして、Si の原子位置を c 軸方向に  $\pm 0.037$  (c 軸の格子定数を 1 としたときの分率で表示) ずらした。

また、 $\alpha$  相は双晶を形成し、様々な配位数をとるので、Fig.5-4 に示すようなユニット A, B を用いて、これらが、a, b のように配列したモデルを作成した。計算に用いた各モデルの組成を Table 5-2 にまとめる。また、 $\gamma$  相に関しては、 $(Ca_{11}Si_4O_{46})^{54-}$  なる組成を有するモデルクラスターを用いて、計算を行った。計算においては、クラスターモデルの周りに、各モデルに対応する周期性をもって点電荷を配置し、バルクの状態をできるだけ模擬した。また、基



**Fig.5-1** The crystal structure of  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  with space group  $P6_3/mmc$ .<sup>6)</sup>

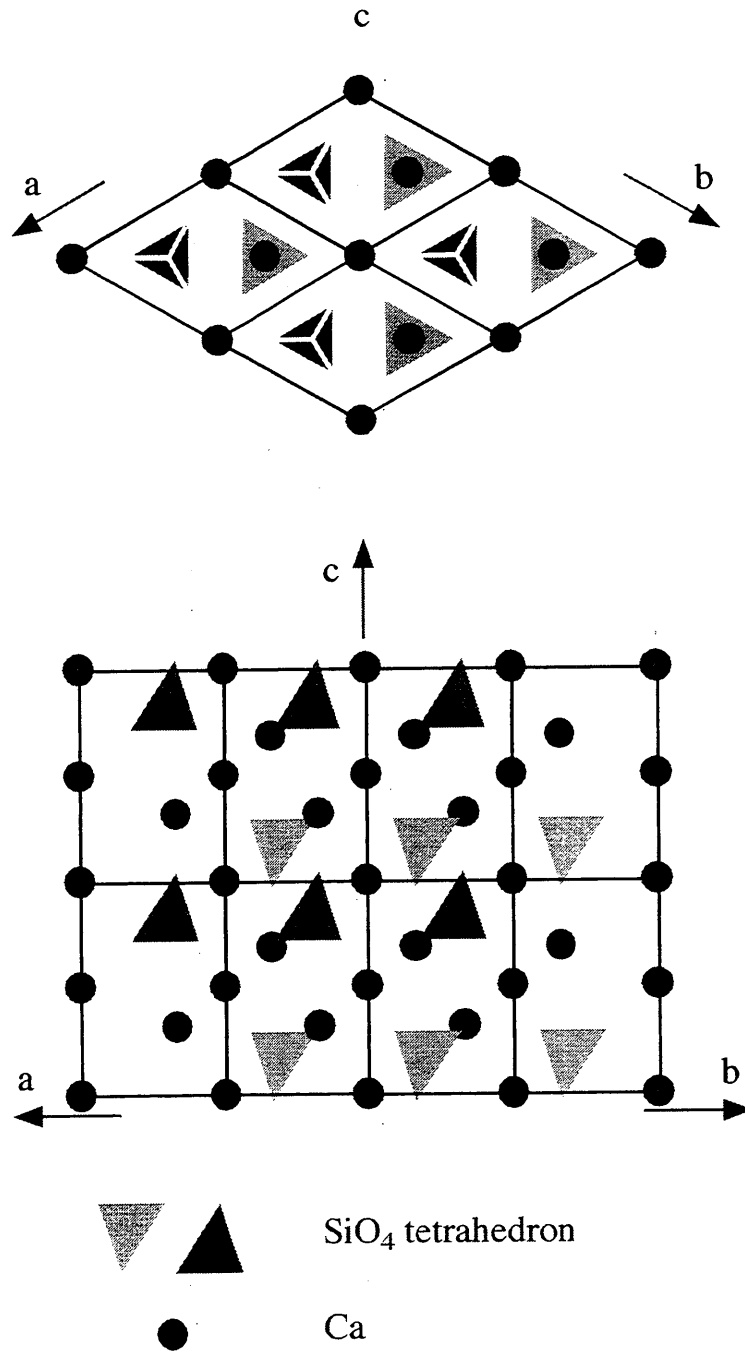


Fig.5-2 The crystal structure of  $\alpha$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  with space group  $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ .

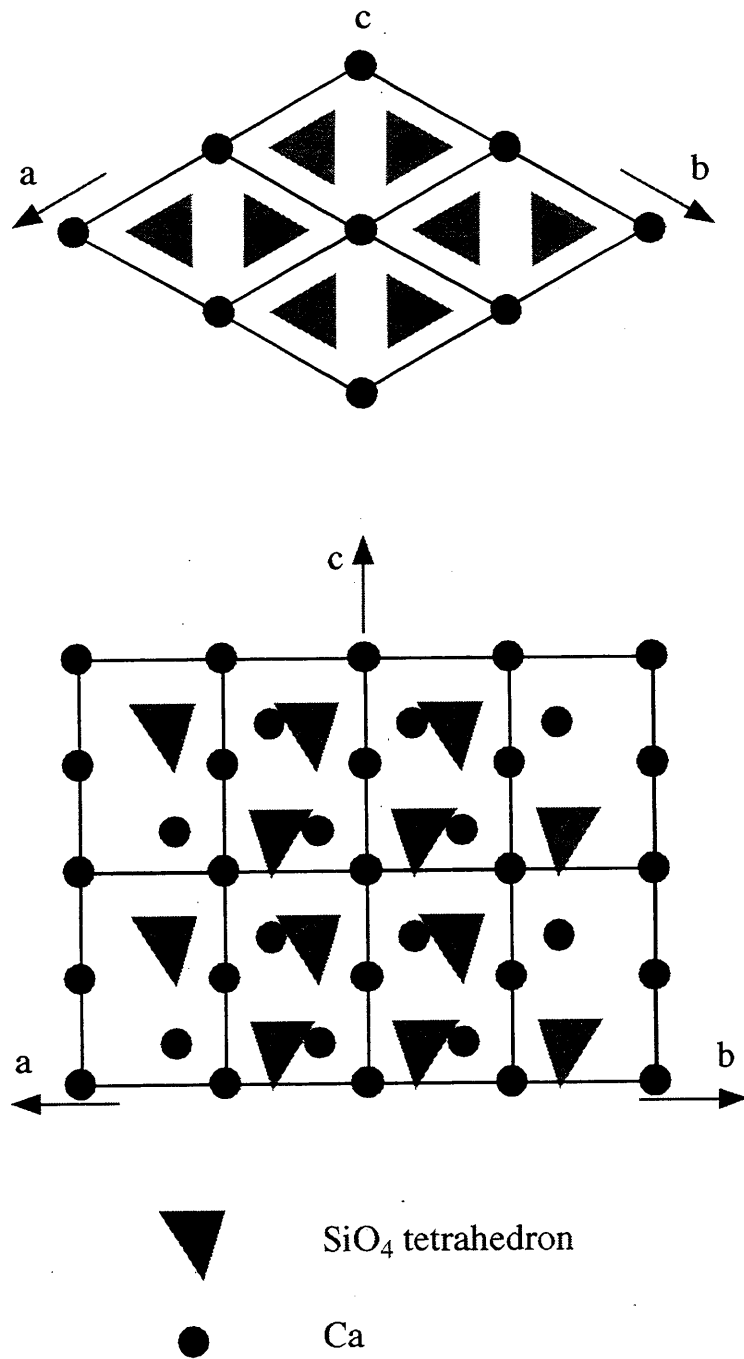
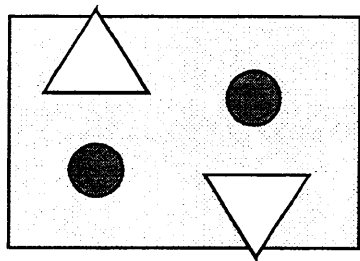
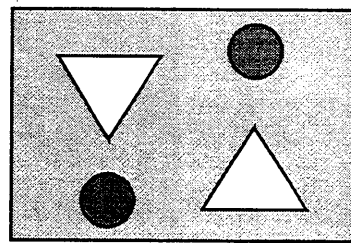


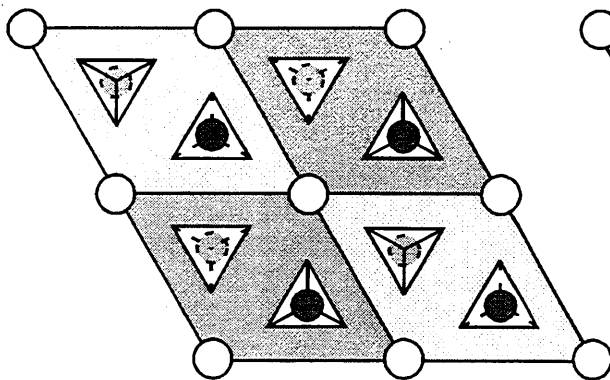
Fig.5-3 The crystal structure of  $\alpha$ -2CaO · SiO<sub>2</sub> with space group P6<sub>3</sub>mc.



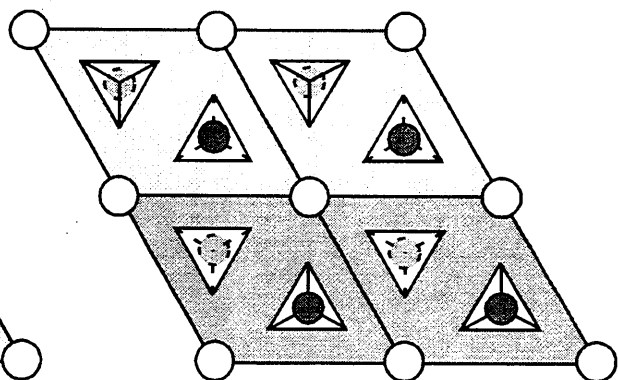
A



B



a) ABAB arrangement  
(Twin A)



b) AABB arrangement  
(Twin B)

**Fig.5-4** Schematic illustration of twin model.

**Table 5-2** The bulk model clusters use in the calculation for  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S

|    | model name               | composition of model cluster                                       |
|----|--------------------------|--|
| 1) | P $\bar{3}$ m1-model     | (Ca <sub>9</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>60</sub> ) <sup>54-</sup> |
| 2) | P6 <sub>3</sub> mc-model | (Ca <sub>9</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>51</sub> ) <sup>60-</sup>  |
| 3) | Twin A-model             | (Ca <sub>9</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>54</sub> ) <sup>66-</sup>  |
| 4) | Twin B-model             | (Ca <sub>9</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>53</sub> ) <sup>64-</sup>  |

底関数は第4章で用いたものと同じである (cf. Table 4-3)。

Table 5-2 に示した4つのモデルクラスターを Fig.5-5, 6, 7, 8 に示す。各モデルの妥当性を検討するために、価電子帯付近の X 線光電子分光測定の結果と比較した。X 線光電子分光測定については、5-2-4 で示す。また、 $\alpha$  相の各モデルにおける電子状態について検討した。さらに、 $\gamma$  相の結合状態と比較することにより、結晶構造と結合の様子について検討した。

このとき、Ca-O 間のデータ整理は、以下のことに注意して行なった。Ca-O-Si という結合において、Ca-O の先に Si が実際にある場合と、点電荷がある場合で Ca-O の結合に明らかな違いが見られた。つまり、実際に Si が存在する場合には、Ca-O の結合は、結合性を示し、点電荷がある場合には、反結合性を示していた。したがって、実際に O 原子に Si 原子が結合しているデータのみを対象として、バルクの状態を検討した。

### 5-2-2 表面状態

5-3-2 で述べるが、 $\alpha$  相のバルクを表現した4つのモデルにおいて、大きな差違は認められなかった。そこで、本項で用いるモデルクラスターは、SiO<sub>4</sub> 四面体が上下を均等に向いている空間群、P $\bar{3}$ m1 であるクラスターをもとに作成した。その組成は、(Ca<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>39</sub>)<sup>38-</sup> であり (Fig.5-9)、表面は 001 面に相当する。また、 $\gamma$  相においても、第4章で用いた (Ca<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>29</sub>)<sup>28-</sup> の組成を有するモデルクラスターを再度計算し、表面の性状について  $\alpha$  相と比較検討した。このとき、点電荷は表面より下方にのみ配置した。



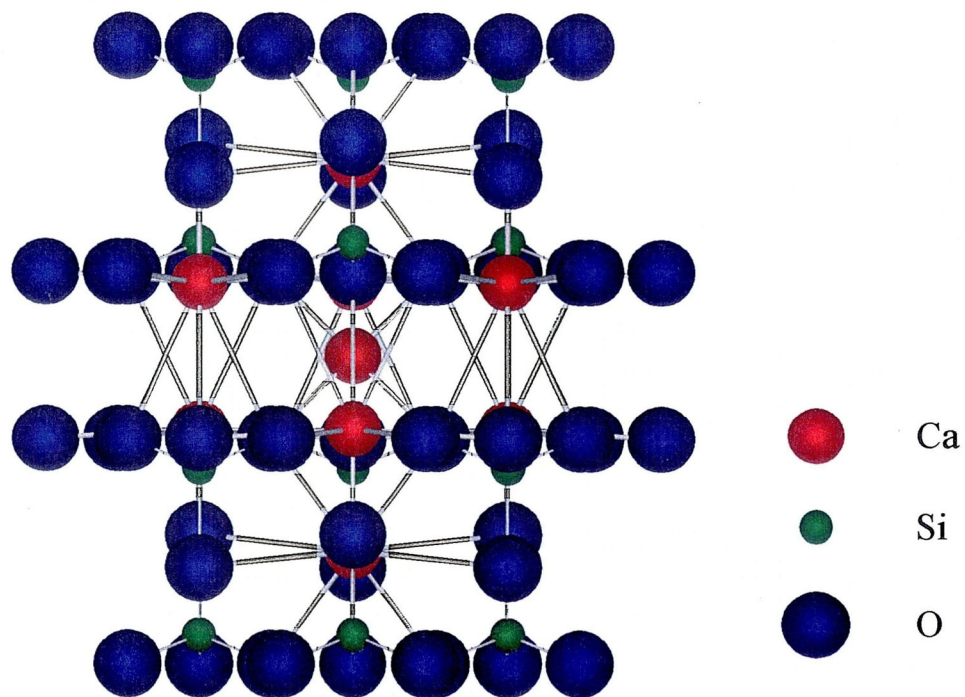


Fig. 5-5 A model cluster used in the calculation of the bulk state for  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  with space group  $P\bar{3}m1$  ( $P\bar{3}m1$ -model).

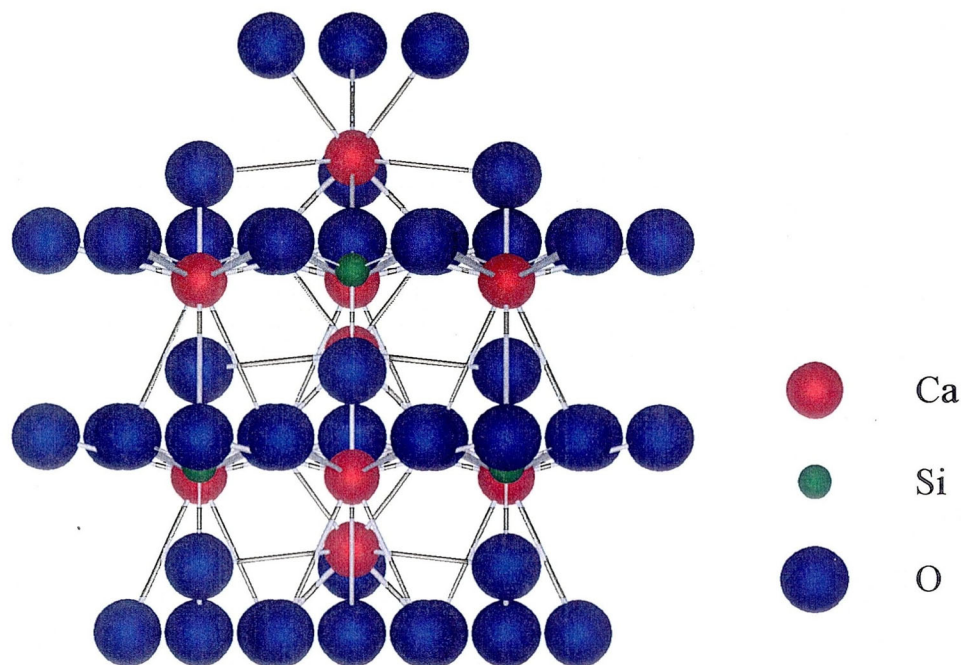


Fig. 5-6 A model cluster used in the calculation of the bulk state for  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  with space group  $P6_3mc$  ( $P6_3mc$ -model).



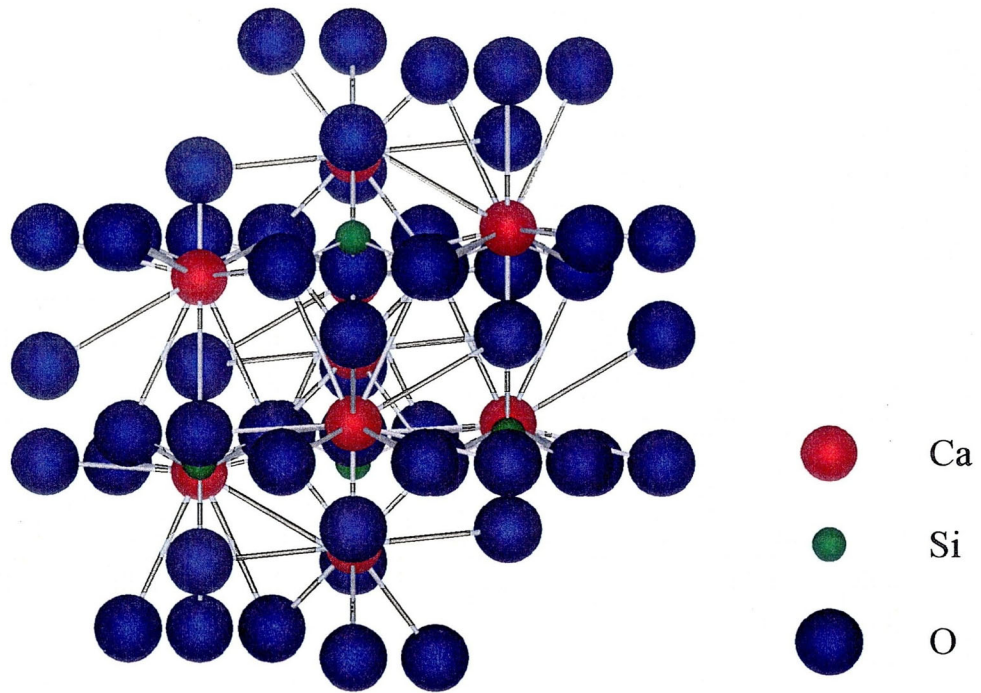


Fig. 5-7 A model cluster used in the calculation of the bulk state for  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> (Twin A-model).

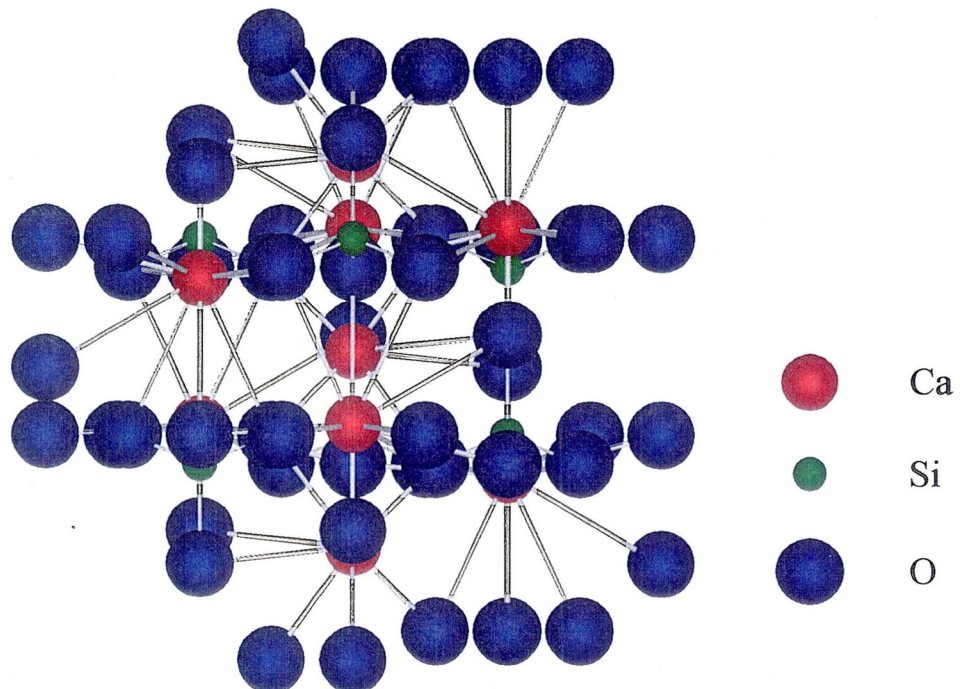


Fig. 5-8 A model cluster used in the calculation of the bulk state for  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> (Twin B-model).



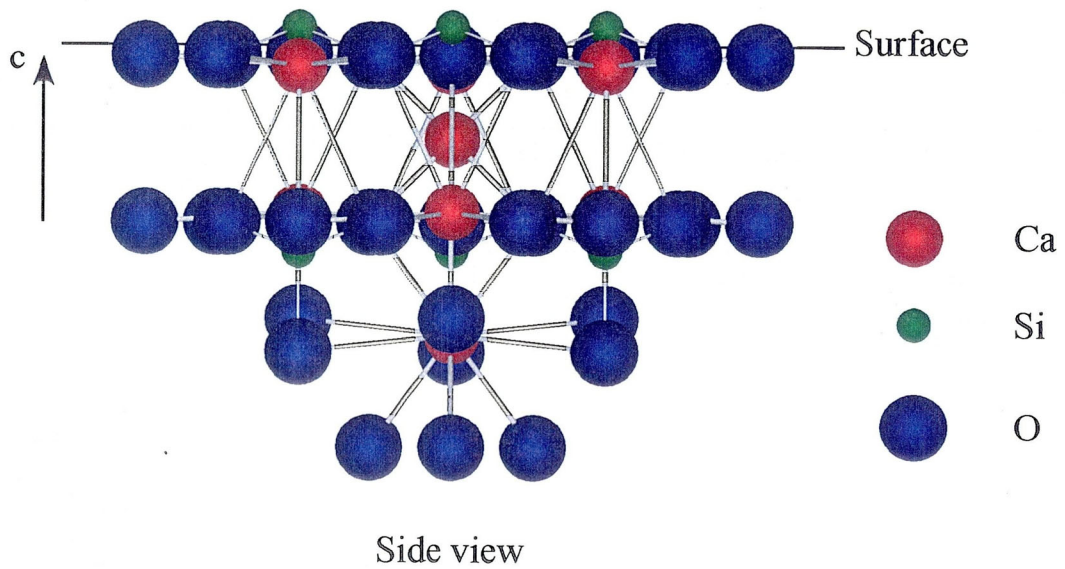
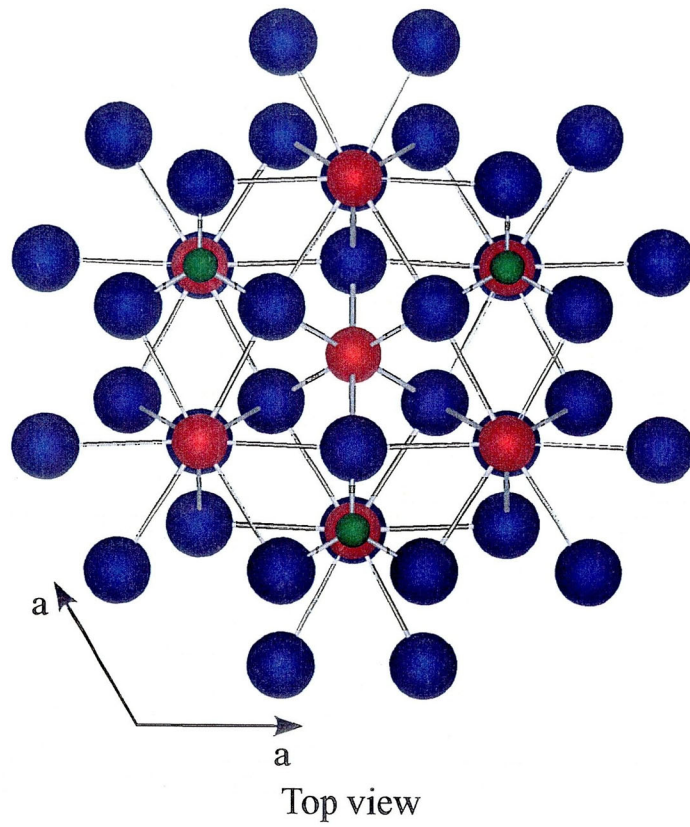


Fig.5-9 A model cluster used in the calculation of the surface state for  $\alpha$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> (Surface-model).



**Table 5-3** Conditions of XPS measurement

|                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| Radiation            | Mg K $\alpha$ (400W) |
| Analysys area        | 0.8mm $\times$ 2.0mm |
| Binding energy level | 35eV $\sim$ -5eV     |

### 5-2-3 水和状態

第4章でCaの上に水酸基を配置した水和モデルが重要であることが示されたので、この項でも、表面のCaの上に水酸基を配置したモデルに注目した。 $\alpha$ 相では、表面にある3個のCaの上方0.24nmの位置に水酸基の酸素が来るように配OH<sup>-</sup>をそれぞれ配置した (Fig.5-10)。また、 $\gamma$ 相は第4章で示したモデルAと同じモデルクラスターを再度計算した。水和モデルと未水和(表面)モデルを比較し、 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相の水和反応性の違いについて検討した。

### 5-2-4 X線光電子分光測定

#### 1) 試料合成

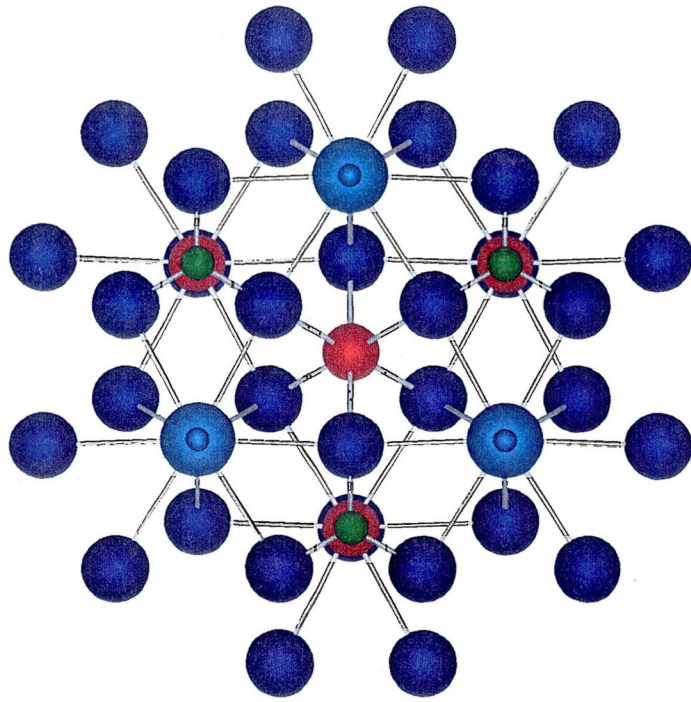
X線光電子分光測定に供する試料を、以下の手順に従い合成した。また、 $\alpha$ 相を室温で安定化させるために、添加元素としてBaを選択した<sup>6,9,10)</sup>。炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>:和光純薬工業、アルカリ分析用)、二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>:和光純薬工業、試薬特級) および炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub>:和光純薬工業、試薬特級) を (Ca<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の組成になるように混合した。その後、電気炉中で1500℃、6時間焼成した。フリーライムがないことを粉末X線回折 (XRD) で確認したが、他の不純物相 ( $\beta$ -C<sub>2</sub>Sなど) が存在したので、1600℃の炉の中に試料を入れ、30分保持した後、炉から取りだして、空冷処理した。この処理により、 $\alpha$ 相が生成していることを確認した。使用したXRD装置は、理学社製 Geiger flex 2027である。

#### 2) XPS測定

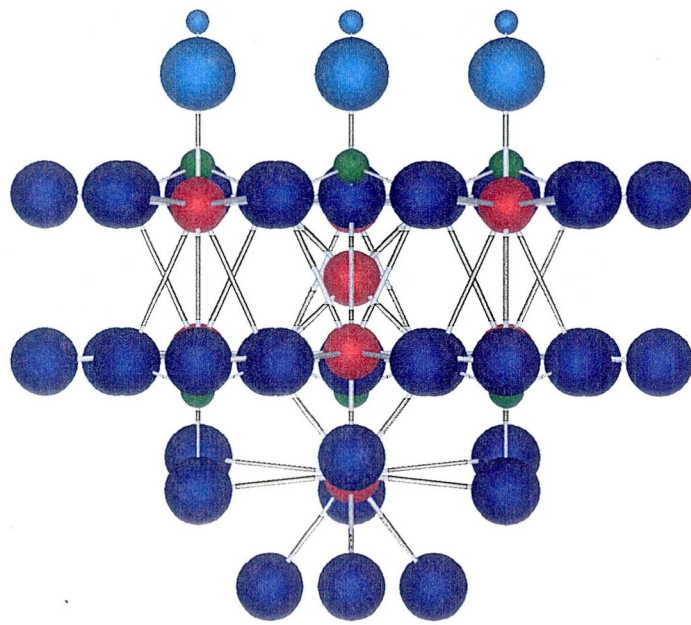
価電子帯の電子状態密度を調べるために、PHI社製1600S型X線光電子分光装置を用いて、測定を行なった。測定条件はTable 5-3に示す。また、試料が絶縁体であるためチャージアップが生じ、スペクトルのシフトが見られる







Top view

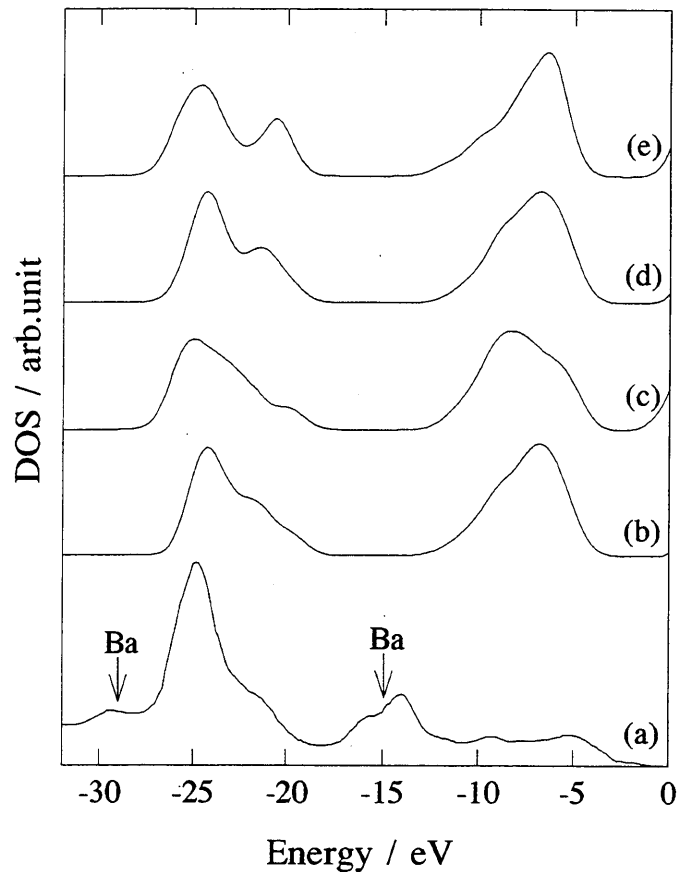


- Ca
- Si
- O
- O<sub>h</sub>
- H

Side view

Fig.5-10 A model cluster used in the calculation of the hydrated state for  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> (Hydration-model).





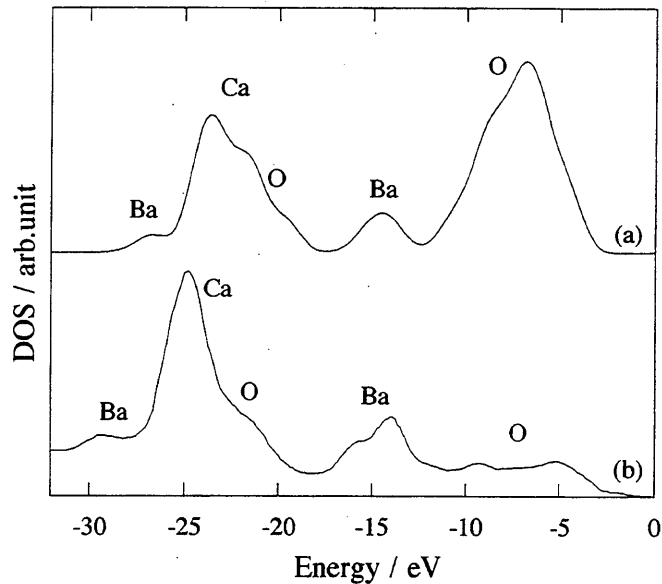
**Fig.5-11** Density of states obtained by (a) XPS and (b-e) the calculation for  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . (b) P3m1-model, (c) P<sub>63</sub>mc-model, (d) Twin A-model and (e) Twin B-model. The composition of sample used in XPS measurement is  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_2\text{SiO}_4$ .

ために、試料表面に存在するカーボンのC1sスペクトルのピーク位置を284.6eVとしてスペクトル補正（平行移動）を行なった。

### 5-3 結果および考察

#### 5-3-1 $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へのDV-X $\alpha$ 法の適用性

$\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ （以下、 $\alpha$ -C<sub>2</sub>Sと略記する）から、切り出した4つのバルクモデルクラスターのバンドギャップは、P3m1-モデルが6.2eV、P<sub>63</sub>mc-モデルが4.4eV、TwinA-モデルが5.4eV、TwinB-モデルが5.1eVであり、絶縁体



**Fig.5-12** Density of states obtained by (a) the calculation and (b) XPS for  $\alpha$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>. The sample used in XPS measurement has composition (Ca<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. The model cluster used in the calculation is (Ca<sub>7</sub>Ba<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>48</sub>)<sup>54-</sup> with space group  $\bar{P}3m1$ .

の必要条件を満足した。また、モデル間のバンドギャップの違いがほとんどなく、 $\alpha$ 相のバンドギャップは約5 eVであると予想される。また、 $\gamma$ 相のバンドギャップも、4.9eVという値が得られ、足立らのプログラムでも、第4章と同様に絶縁体の必要条件を満足した。

次に、各モデルの価電子帯付近の状態密度 (DOS) と X 線光電子分光測定 (XPS) の結果を Fig.5-11 に示す。ピークの相対位置の比較のために、計算結果を 4.5eV 低エネルギー側にシフトさせた。また、-10~0 eV 付近のピークの強度に違いが見られるのは、第4章でも述べたように、イオン化断面積を計算に考慮していないことに起因している。XPSの結果には、 $\alpha$ 相を安定化するために添加した Ba のピークも確認することができる。この Ba 以外のピークの相対位置は、非常によい一致を示していることが分かった。各モデルにおけるピーク位置の違いもほとんど認められず、モデルの影響はほとんどないと考えられた。また、 $\bar{P}3m1$  の空間群を有し、Ba を含んだモデルクラスター (Ca<sub>7</sub>Ba<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>48</sub>)<sup>54-</sup> について、DOS を求めた (Fig.5-12)。Ba に関して、約

-15eV 付近と約-30eV 付近のピークを再現しており、Ba のピーク位置も非常に良く一致していることから、これらのモデルの妥当性を示すことができた。同時に、 $\alpha$ -C<sub>2</sub>S へ本計算法を十分に適用できると判断した。

### 5-3-2 バルクの結合状態

各モデルの Si-O 間の bond overlap population (BOP) を Fig.5-13 に示す。どのモデルにおいても、約 0.65~0.7 の値を示しており、共有性が非常に強く、モデルにおける差違は見られなかった。また、 $\gamma$  相の Si-O 間の BOP も  $\alpha$  相と同じ値を示していることがわかった。これは、 $\alpha$  相および  $\gamma$  相ともに、SiO<sub>4</sub> 四面体は、結晶中において単独に存在している (Q<sup>0</sup> の状態) ことにより、同じような結合状態をとると思われる。

次に、Ca-O の結合距離と BOP の関係を Fig.5-14 に示す。結合距離が長いほど、BOP は低下している。また、この傾向は、 $\alpha$  相のモデル間で同じであり、それらには有意な違いは、認められなかった。このことから、 $\alpha$  相の結合状態は、空間群などの違いによる影響はなく、結合距離に依存することが示された。また、 $\gamma$  相と  $\alpha$  相において、同程度の結合距離にある Ca-O の結合はほとんど同じであった。

さらに、Ca の結合状態を配位数の立場から検討する。Ca の配位数に対する BOP の大きさの関係を Fig.5-15 に示す。ここで、BOP は、Ca に配位している O との BOP の平均である。この結果から、配位数の増加にともない、Ca 周りの平均的な結合は低下することが分かる。そこで、Ca 1つが持ちうる共有電子を BOP と配位数の積で表した (Fig.5-15, 右軸)。Ca は、どの配位数においても、約 0.45 の BOP を一律に示していることがわかった。つまり、配位数の高い結晶構造を有している方が、その共有電子を配分する相手が増え、平均的な結合が弱くなると考えられ、水和反応性と関係があると推測される。この結果は、Bredig<sup>11)</sup> の述べている水和反応性と配位数の関係を表していると考えられる。

Ca-O のイオン結合の大きさを見積もるために、(5-1) 式からイオン結合の指標を計算した (Fig.5-16)。また、酸素原子は、各モデルクラスターにおいて、結晶中の配位数を満足していないものがあるので、酸素を中心とし、

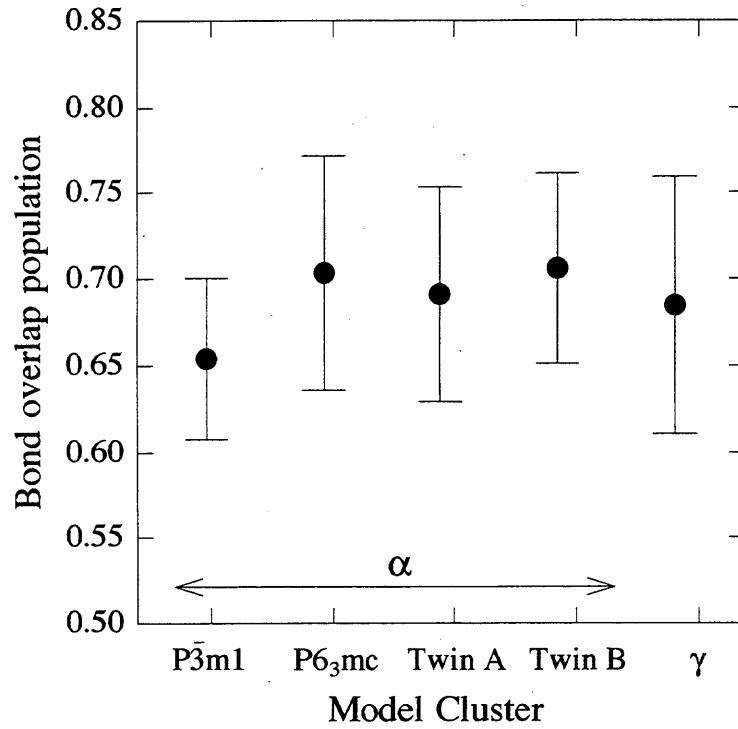


Fig.5-13 Bond overlap population of Si-O for each model.

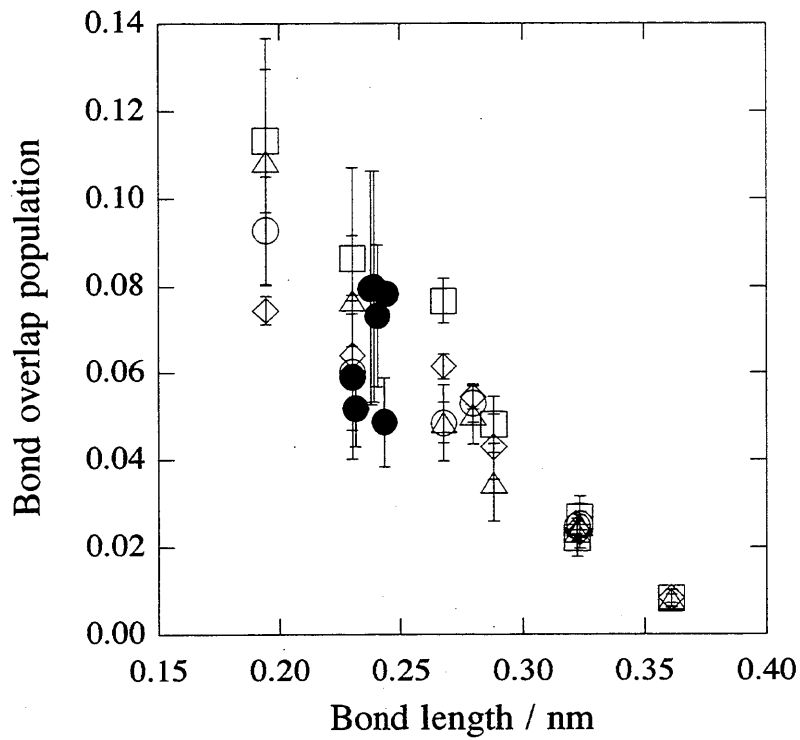
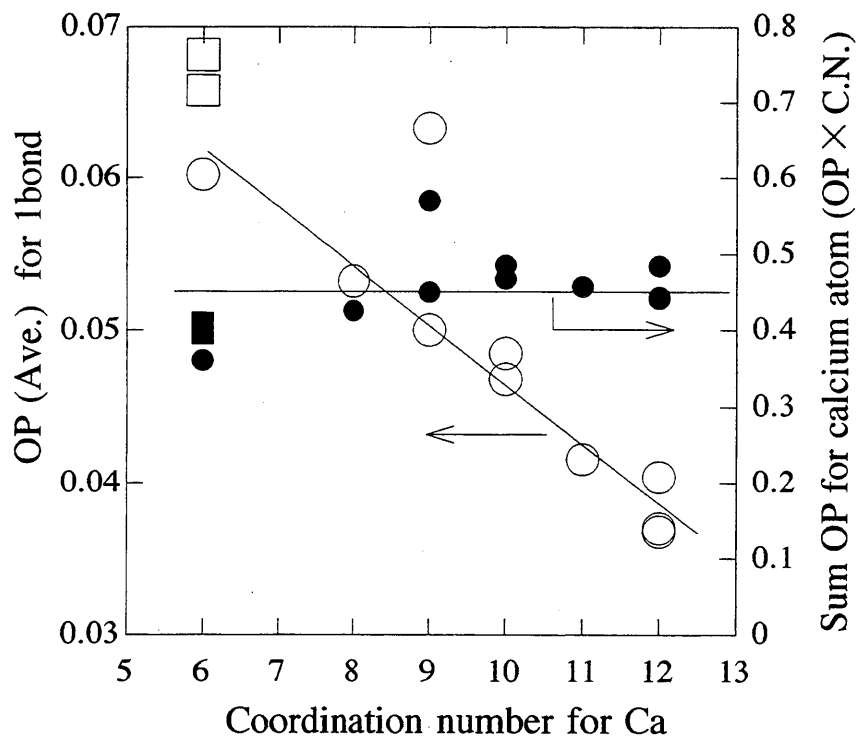
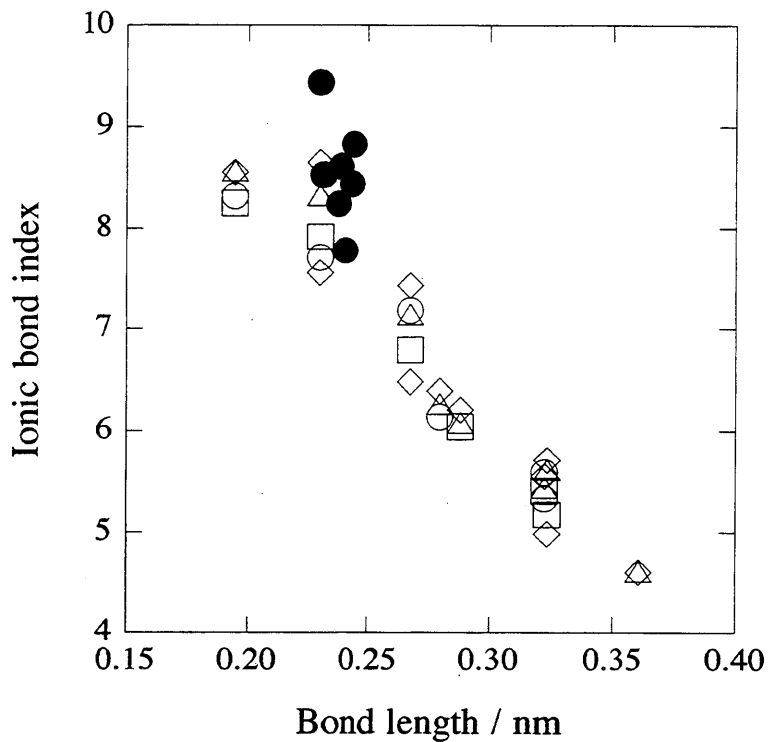


Fig.5-14 Relationship between bond overlap population and bond length for Ca-O. ○:P3m1, □:P63mc, ◇:Twin A, △:Twin B, ●:γ



**Fig. 5-15** Relationship between bond overlap population for 1-bond(average) and coordination number. Sum OP represents value multiplied overlap population and coordination number. ○, ●:α, □, ■:γ



**Fig. 5-16** Ionic bond index of Ca-O. ○:P $\bar{3}m1$ , □:P $6_3mc$ , ◇:Twin A, △:Twin B, ●:γ

**Table 5-4** Bond overlap population of each bond in surface model for  $\alpha$ -phase

|      | First layer | Inner layer |
|------|-------------|-------------|
| Ca-O | 0.0581      | 0.0392      |
| Si-O | 0.7314      | 0.6751      |

周りを陽イオンが配位した最小のモデルクラスターを用いて、酸素のイオン性を求めた。

$$P_i = -\frac{Z_a \times Z_b}{R_{a-b}} \quad \dots (5-1)$$

$P_i$  はイオン結合の強さの指標であり、 $Z_a, Z_b$  は原子 a, b の電荷、 $R_{a-b}$  は原子 a-b 間の距離 (nm) である。結合距離が長いほどイオン結合が弱くなるのは当然の結果であるが、結合距離が約 0.23nm 付近において、 $\alpha$  相より  $\gamma$  相の方がイオン結合が強いことが分かった。

### 5-3-3 表面の結合状態

表面原子層 (First layer) と内部原子層 (Inner layer) の bond overlap population (BOP) を Table 5-4 に示す。Si-O および Ca-O とともに表面の結合が、強くなっていることが分かった。表面モデルにおけるバンドギャップは、バルクモデルにおける値より小さく、伝導帯を構成する陽イオンと価電子帯を構成する酸素の相互作用が大きくなり、共有性が増したと考えられた。

$\alpha$  相の Ca における表面の原子のイオン性は、バルクにおけるイオン性 (約 72%) とほぼ同じ値を示すことが分かった。これは、表面の原子の配位数が 9 配位であり、バルクにおける 10 配位と近い配位数をとることによると考えられる。また、 $\gamma$  相では、バルクにおけるイオン性 (約 83%) より表面のイオン性の方が低下しており、約 72% であった。ここで取り上げたモデルでは、バルクの Ca は 6 配位であるが、表面の Ca は 4 配位であり、酸素の配位の状態が大きく変化していることによるものと推測された。

これに対して、 $\alpha$  相の Si のイオン性は、バルクにおける値が約 46% であるのに対して、表面におけるイオン性が約 33% であり、大きく減少しているこ



とが分かった。また、 $\gamma$ 相のSiのイオン性は、 $\alpha$ 相と同様にバルクが約45%であるのに対し、表面は約36%であり、イオン性の低下が確認できた。 $\alpha$ 相、 $\gamma$ 相ともに、バルクは4配位であるのに対し、表面は3配位の状態であり、同様な変化を示したと考えられる。また、Siのイオン性の変化大きい理由としては、Si-Oの結合の共有性の大きさにあると考えられる。

以上のように、表面にある陽イオンは、バルクよりもイオン性が低下することがわかった。また、その変化の様子は、その陽イオンのもつ配位数などに影響を受けることが分かった。

#### 5-3-4 表面状態と水の孤立電子対の関係

第3章および第4章でも述べたように、初期における水和の第一段階として、水（水酸基）の孤立電子対を化合物に供与することが考えられる。つまり、水の孤立電子対は、最高占有軌道（HOMO）であり、化合物（表面モデル）の最低非占有軌道（LUMO）とのエネルギー差（ $\Delta E_{L.C-H.W}$ ）が重要になると考えられる。そこで、酸素の1s軌道が同じエネルギーレベルになるように補正を行ない、水酸基のHOMOと化合物（表面状態モデル）のLUMOの間のエネルギー差を求めたところ、 $\alpha$ 相では、約5.7eVであり、 $\gamma$ 相では、約5.9eVであった。 $\alpha$ 相の方がわずかに小さな値をとり、孤立電子対の授受がしやすい結果となったが、その差は非常にわずかであり、孤立電子対のやり取りのしやすさから水和のしやすさを直接説明することはできなかった。水和における結合状態変化が重要であると考えられる。

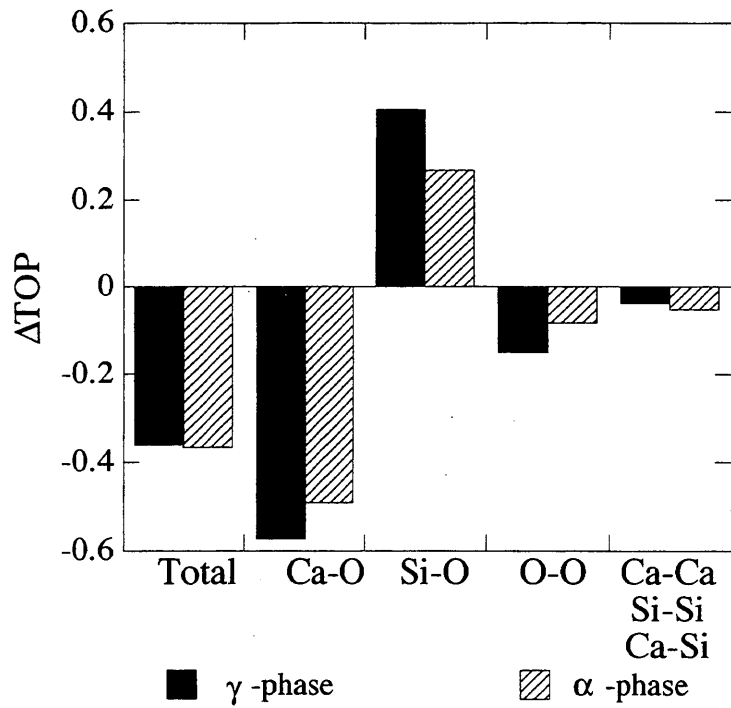
#### 5-3-5 水和における結合状態変化

第3章、第4章で溶解性および水和反応性を表現するのに、水和と未水和状態のTotal overlap population（TOP）の差をとった $\Delta TOP$ が有効であることを示した。第3章および第4章で取り上げた対象は、それぞれ結晶構造が同じであり、計算に用いたモデルクラスター全体のbond overlap populationの和をとったTOPもしくは $\Delta TOP$ が有効であったと考えられる。しかし、本章で取り上げた $C_2S$ の $\alpha$ 相と $\gamma$ 相は、結晶構造を異とする化合物であり、計算に用いたモデルクラスターの構成原子数が異なる（モデルクラスターの組成；

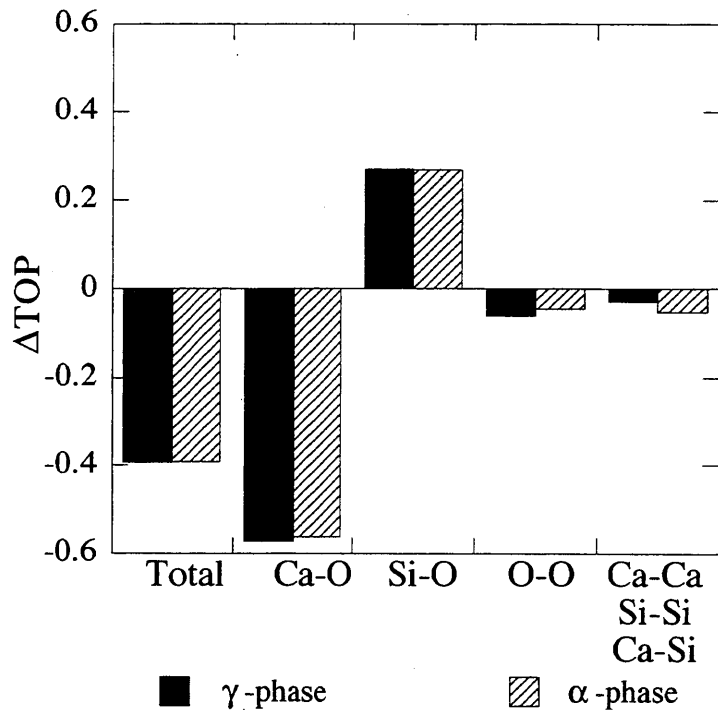
$\alpha$  相： $\text{Ca}_8\text{Si}_6\text{O}_{39}$ 、 $\gamma$  相： $\text{Ca}_7\text{Si}_4\text{O}_{29}$ ）ので、モデルクラスター全体の bond overlap population の和を単純にとるだけでは、十分な評価を行えないと考えられる。まず、各モデルクラスターにおいて単純な和をとった TOP から求めた  $\Delta\text{TOP}$  と各結合における  $\Delta\text{TOP}$  を Fig.5-17 に示す。 $\alpha$  相および  $\gamma$  相共に  $\Delta\text{TOP}$  は負の値を示し、表面に水が配位（水和）することにより、結合の強度が低下することが示された。しかし、その低下の大きさは、 $\alpha$  相が-0.352 であり、 $\gamma$  相が-0.355 であり、明らかな差異は認められなかった。このことから、モデルクラスターにおける bond overlap population の和を単純にとった  $\Delta\text{TOP}$  で水和反応性を直接議論することはできないと考えられた。そこで、モデルクラスターの組成を  $\text{Ca}_8\text{Si}_4\text{O}_{16}$ （式量の 4 倍）に補正した。しかし、 $\Delta\text{TOP}$  は、 $\alpha$  相が-0.394、 $\gamma$  相が-0.393 となり、補正した結果においても明らかな差異を認めることはできず、水和反応性を説明することはできなかった。

そこで、補正した結果において、各成分の結合変化について検討した（Fig.5-18）。水和のスタートにおいて、Ca の溶出が重要であると考えられるので、Ca-O の結合力の変化に注目した。 $\alpha$  相の方が  $\gamma$  相より結合の低下が大きいことがわかる。しかし、その差は僅かであり、この結果から、水和反応性の違いを十分に説明できないと判断した。このように、 $\Delta\text{TOP}$  において、 $\alpha$  相と  $\gamma$  相で明らかな相違が見られなかった理由として、次のようなことが考えられる。 $\alpha$  相は明らかに水和反応性を示すが、他のセメント化合物（ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  など）と比較すると、 $\text{C}_2\text{S}$  の水和反応性は低いことが知られており、 $\gamma$  相との明確な差異を見いだすことができなかったと考えられる。

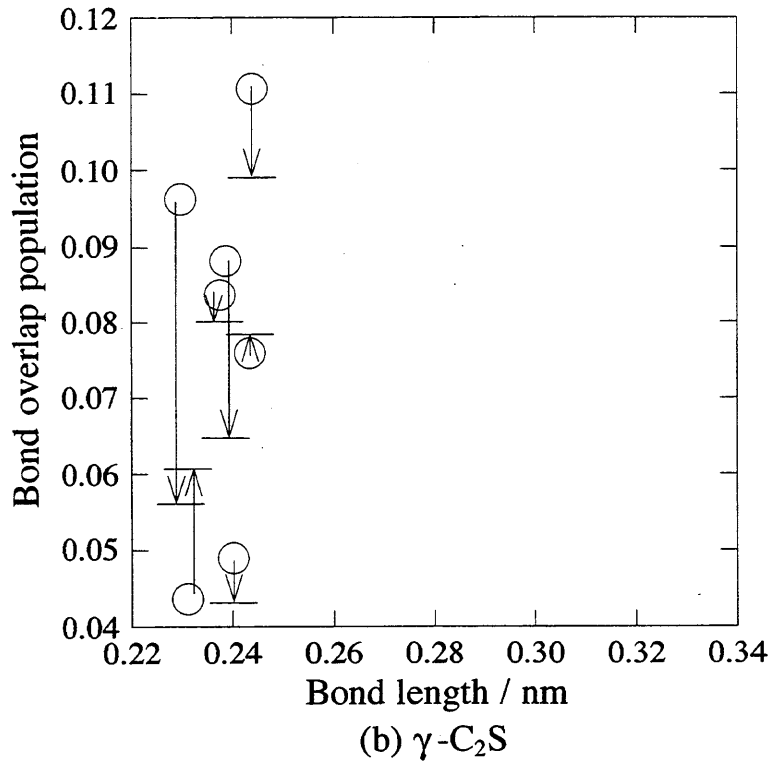
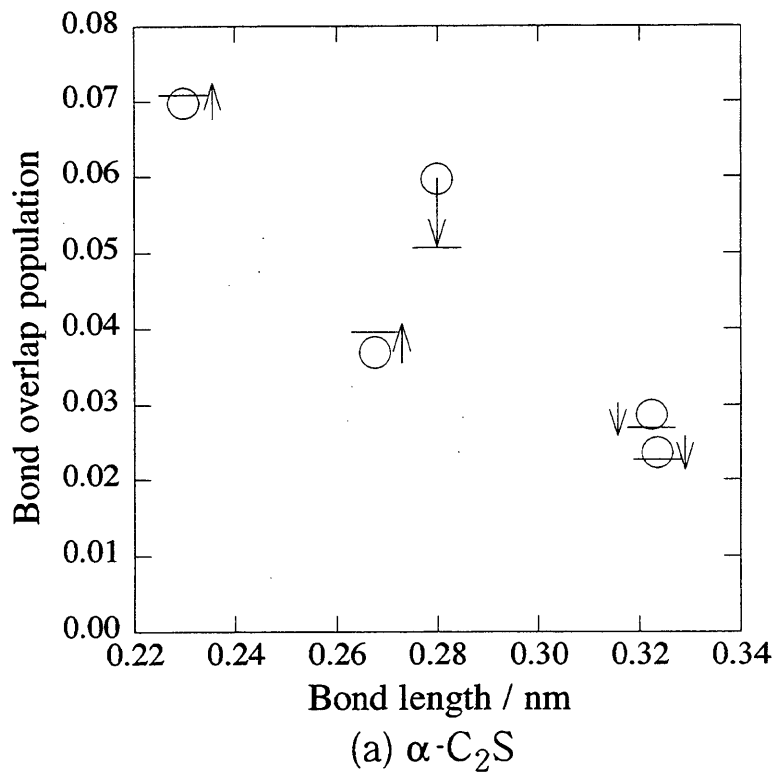
そこで、さらに Ca-O の結合距離に注目し、反応前後における結合の変化の様子を検討した（Fig.5-19）。 $\alpha$  相における Ca-O の結合距離は、最大 0.33nm という広範囲にわたる分布を有している。結合距離の比較的長い（約 0.28nm 以上）部分において、結合は低下する傾向があり、結合距離の比較的短い部分では、結合が低下する傾向は見られなかった。つまり、 $\alpha$  相では、結合距離の長いところ、つまり、結合の弱いところから水和が開始されていくことが推察された。 $\alpha$  相の結晶構造は、このような水和の開始となるポイントを有する構造となっていると考えられる。一方、 $\gamma$  相では、Ca-O 間の結合距離は、0.23~0.25nm という狭い範囲で分布しており、結合が強化されるところ



**Fig.5-17**  $\Delta TOP$  between the unhydrated and the hydrated state without adjustment of number of atom. The positive value shows the value for the hydrated state bigger than that of the unhydrated state.



**Fig.5-18**  $\Delta TOP$  between the unhydrated and the hydrated state with adjustment of number of atom. The positive value shows the value for the hydrated state bigger than that of the unhydrated state.



**Fig.5-19** Relationship between bond overlap population and bond length for Ca-O in  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .  $\circ$ :the unhydrated state,  $-$ :the hydrated state

と低下するところが混在しており、水和の開始となるポイントが明確ではない構造を有していることが考えられる。このように、 $\alpha$ 相のように高配位数を有し、結合距離の分布をもつものが、水和もしくは溶解などを起こしやすいと推察された。

以上のように、 $\Delta$ TOP では  $\alpha$ 相と  $\gamma$ 相の水和反応性を十分に区別することはできなかつた。しかし、 $\alpha$ 相と  $\gamma$ 相の結晶構造の違いを反映している Ca-O の結合強さによって、水和反応性に差異が生じていると考えられた。つまり、 $\alpha$ 相は、 $\gamma$ 相と異なり、Ca-O の結合距離に広範囲にわたる分布を持っており、結合距離が長くて、結合の弱い所から、水和が開始されることが考えられた。

#### 5-4 本章のまとめ

本章では、組成が同じで、結晶構造が異なる  $\gamma$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  と  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  の水和反応性について、結晶構造の立場から検討した結果、以下の知見が得られた。

(1)  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$  のバルクを表現した4つのモデルクラスターから得られた状態密度は、X線光電子分光測定の結果とよい一致を示した。また、空間群などを考慮したモデルの違いは、DOS にほとんど影響していないことがわかった。

(2) Ca-O の bond overlap population は、結合距離が長くなると、低下し、結合が弱くなった。また、1つの Ca が持ちうる共有電子は、どのような配位数においても同じであることから、高い配位数ほど結合は弱くなることが分かった。つまり、高配位数を有する  $\alpha$ 相の方が、低配位数を有する  $\gamma$ 相より平均的な結合が弱いことが分かった。

(3)  $\alpha$ 相と  $\gamma$ 相の水和モデルの比較において、 $\Delta$ TOP では、十分な評価ができなかつた。 $\alpha$ 相の水和反応性がこの評価において十分表現できうる化合物ではないことが考えられた。

(4)  $\alpha$ 相の Ca-O は広範囲にわたる結合距離を有しており、水和において結合距離の長い部分が弱くなることがわかった。 $\alpha$ 相の水和の開始は、結合距離の長い部分がポイントになっていると考えられた。

## 第5章の参考文献

- 1) 鈴木一孝, 柴田純夫, 伊藤祐敏,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  高温安定相および関連相の水和性、セメント技術年報、32、47-51 (1978) .
- 2) 鈴木一孝, 藤井並次, 柴田純夫, 伊藤祐敏, Ba, Sr を用いて合成した  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  高温多形の水和、セメント技術年報、33、55-58 (1979) .
- 3) 鈴木一孝, 柴田純夫, 藤井並次, 伊藤祐敏, K, Na-Al, Fe 2成分添加により合成した  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  高温多形の水和、セメント技術年報、33、58-62 (1979) .
- 4) S. Udagawa, K. Urabe, M. Natsume and T. Yano, Refinement of the crystal structure of  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , *Cem. Conc. Res.*, 10, 139-144 (1980).
- 5) 宇田川重和, 浦部和順,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の多形の結晶構造と相転移の研究、セメント技術年報、32、35-38 (1978) .
- 6) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  の結晶構造解析、31、26-29 (1977) .
- 7) 鶴見敬章、第15回セメント若手の会テキスト、テーマ5、p.21 (1991)
- 8) 足立裕彦監修, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆、はじめての電子状態計算、三共出版 (1998)
- 9) K.Suzuki, I. Huruhashi and H. Hukui, Study on the X-ray characteristics of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  with the single crystals synthesized and isolated from Portland cement clinker, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 79[ 6 ], 199-208 (1971).
- 10) 宇田川重和, 浦部和順, 矢野豊彦,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の多形の安定化機構、セメント技術年報、34、47-51 (1980) .
- 11) M.A.Bredig, High-temperature crystal chemistry of  $\text{A}_m\text{BX}_n$  compounds with particular reference to calcium silicate, *J. Phys. Chem.*, 49, 537-553 (1945).

## 第6章 総合考察

### 6-1 はじめに

本論文の第3章から第5章では、量子化学計算による化合物の溶解および水和現象をどのように表現できるかについて述べた。本章では、各章で得た知見を総合的に考察することにより、本研究で用いたDV-X $\alpha$ 法が溶解という化学的現象にどの程度まで適用できるかを検討する。また、本研究で用いたモデルクラスタの切り出し方やDV-X $\alpha$ 法の特徴についても考察する。

### 6-2 モデルクラスタの切り出し方

第2章および第3章では、ガンエン型構造のMgOなどが、計算および議論の対象であった。これら単純な構造を有する化合物におけるモデルクラスタの切り出し方は、第3章で用いたように(3 $\times$ 3 $\times$ 3)のような単純な切り出し方でも、バンドギャップの大きさを十分再現しており、計算の対象であるモデルクラスタとして用いることができることを示した。また、足立も同様な切り出し方によって、アルカリハライドやTiCなどの結合状態について検討している<sup>1,2)</sup>。

これに対して、第4章および第5章で取り上げたセメント鉱物は、複雑な結晶構造を有しており、さらに、2種類の陽イオンによって構成されている。したがって、これらの化合物から、モデルクラスタを切り出す場合には、いくつかの注意が必要となる。注意すべき点は、1) モデルクラスタの大きさ、2) モデルクラスタの形状、3) モデルクラスタの組成である。これらに関して、 $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> (以下、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sと略す)を用いて検討した内容について以下に述べる。なお、この議論において用いた計算プログラムは、第4章で用いた中安の作成したプログラムである。

#### 6-2-1 モデルクラスタの構成原子数

クラスタの大きさに対するバンドギャップの変化の様子をFig.6-1に示す。バンドギャップは約4~6eVであり、ばらつきがあるが、総原子数が40個まで増加するにしたがって、バンドギャップは小さくなり、それ以上に原子数が増加しても約4

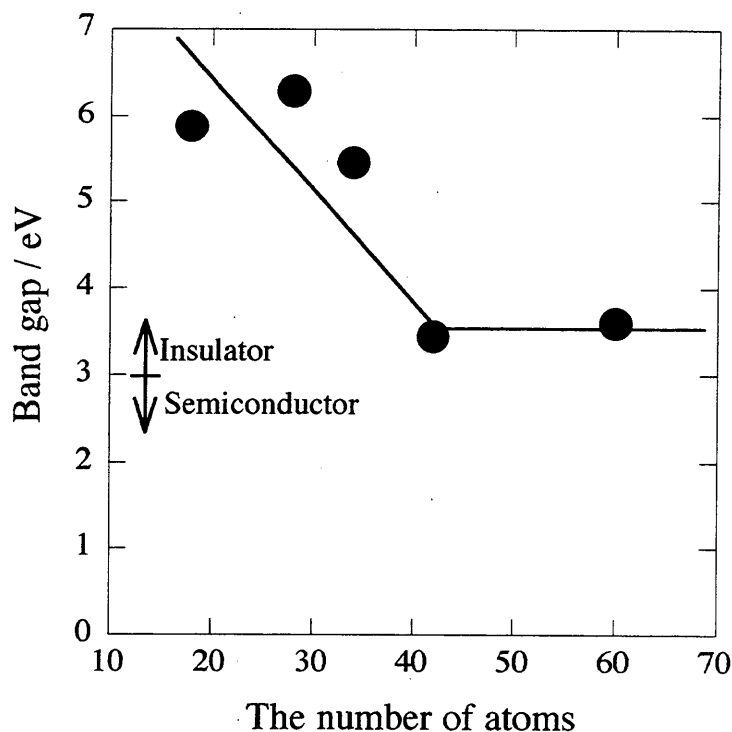


Fig.6-1 Relationship between band gap and the number of atoms included in model cluster.

eVでほぼ一定となった。バルクのモデルクラスターを構成する原子数が多くなれば、バルク状態により近づくことは容易に想像できる。また、構成原子数が40以上のモデルクラスターのバンドギャップは約4 eVであり、絶縁体としての必要条件を満たしていることが分かる。したがって、約40個以上の原子で構成されたモデルクラスターを用いることで、 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sのような複雑な構造を有するバルク状態を再現できると判断した。

### 6-2-2 モデルクラスターの形状

Fig.6-2に示すような形状の異なるモデルクラスターを用いて、形状の違いにともなうエネルギーレベルの変化について検討した。各モデルクラスターのエネルギーレベルをFig.6-3に示す。(a)は屈曲し対称性の悪いモデルクラスター、(b)は対称性が良く球状に近いモデルクラスター、(c)は対称性はよいが球状ではないモデルクラスターである。屈曲し対称性の悪いモデルクラスター(Ca<sub>7</sub>SiO<sub>31</sub>)<sup>44-</sup>においては、バンドギャップは約1.5eVと小さく、価電子帯の分離も確認できず、連続的にレベルが分布(-10~-20eV付近)しているため、酸化物のエネルギーレベルとして不適



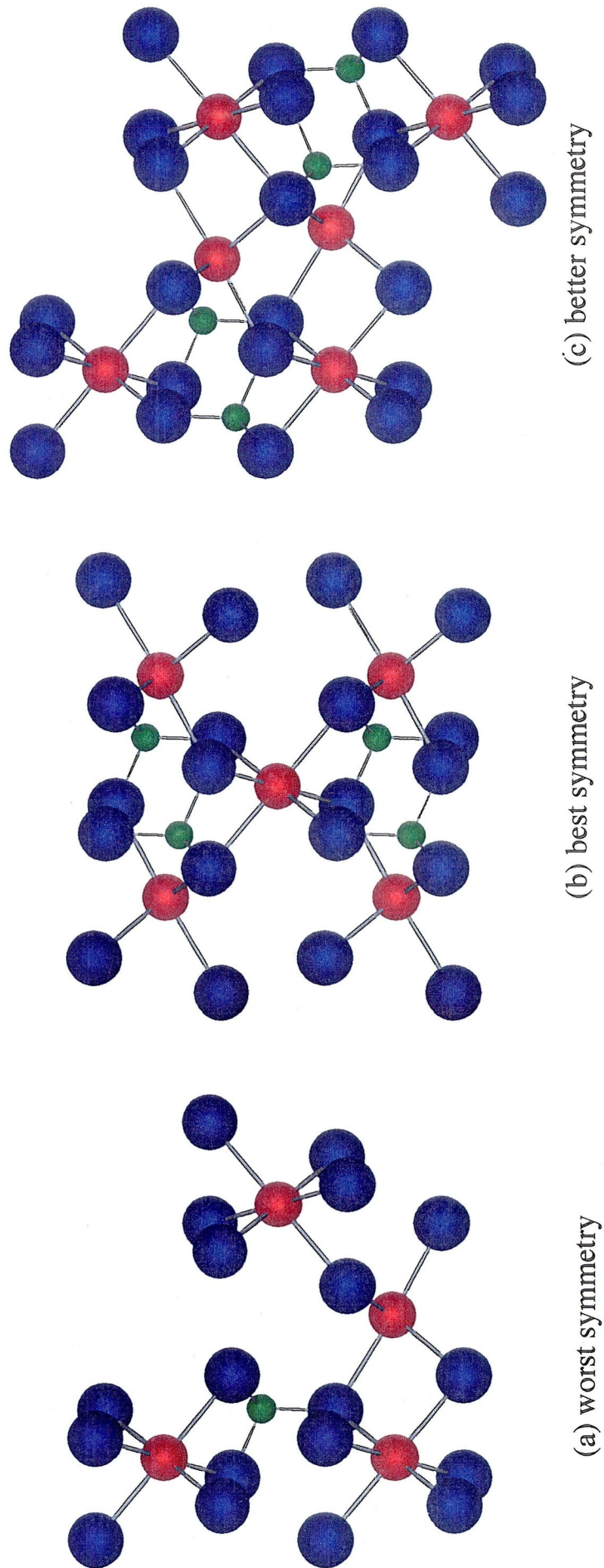


Fig.6-2 Model clusters used in the evaluation for effects of shape of model cluster.



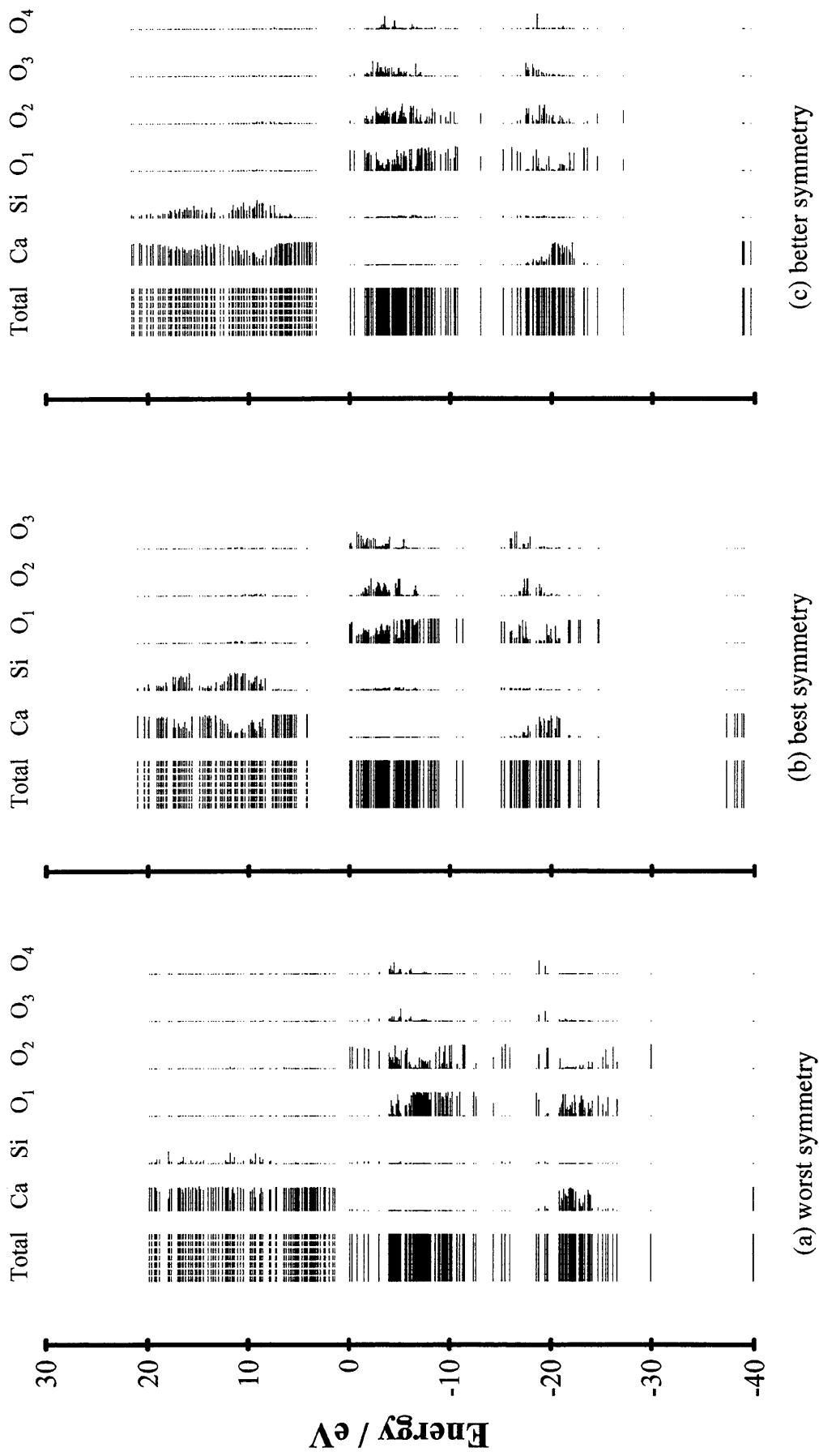


Fig.6-3 Energy level structures for three types of cluster with different symmetry. Occupied and unoccupied levels are shown by solid and broken lines, respectively.

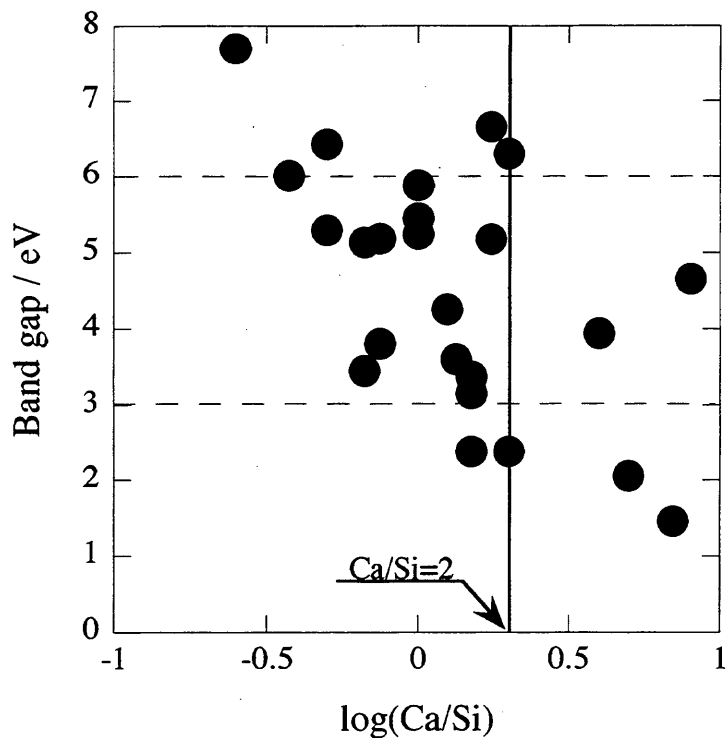


Fig.6-4 Relationship between band gap and Ca/Si ratio in model cluster.

当である。しかし、対称性の良いモデルクラスター( $\text{Ca}_5\text{Si}_4\text{O}_{32}$ )<sup>38-</sup>と( $\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{31}$ )<sup>30-</sup>では、バンドギャップも絶縁体として適当な値を示しており、価電子帯の分離も確認できる。さらに、球状に近い( $\text{Ca}_5\text{Si}_4\text{O}_{32}$ )<sup>38-</sup>の方が価電子帯の分離がより明確である。以上のことより、モデルクラスターは対称性の高い形状を有し、球状に近い方が良いということが示された。

### 6-2-3 モデルクラスターの組成

切り出されたモデルクラスターに含まれる Ca/Si 比の影響について検討した。log(Ca/Si) に対するバンドギャップを Fig.6-4 に示す。Ca/Si 比が極端に小さい、あるいは大きい値でない場合に、バンドギャップは約 3~6eV となり、Ca/Si 比にほとんど依存しないことがわかる。このことから、極端な Si-rich もしくは Ca-rich のモデルクラスターを切り出さなければ、モデルクラスターの Si/Ca 比を結晶における値と同じにする、もしくは、近い値にする必要はない。また、3eV 以下のバンドギャップを示すモデルクラスターの対称性について検討したところ、ほとんどのモデルクラスターが対称性の悪いものであった。また、6eV 以上のバンドギャップを示すモ

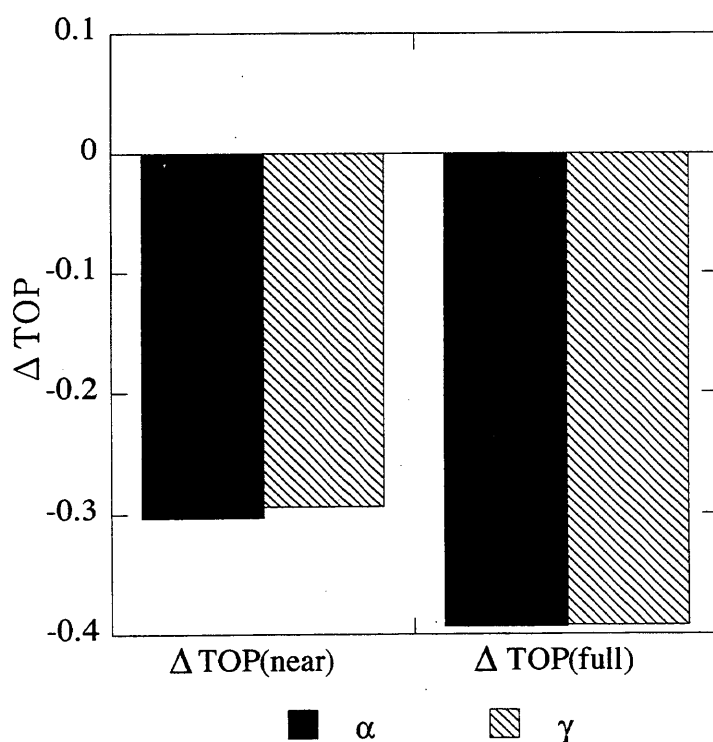
デルクラスターの多くが、総原子数 30 個以下のものであった。つまり、クラスターの Ca/Si 比よりも総原子数と対称性の方がより重要であることがわかった。このことから、クラスターの Ca/Si 比に過剰の注意を払う必要はないと考えられた。

このように、計算に用いるモデルクラスターは、どのような形状および大きさであっても良いというわけではなく、上述した点に注意して、モデルクラスターを切り出す必要があることが示された。したがって、第 4 章および第 5 章で水和反応の考察に用いたモデルクラスターは、このような点に注意して切り出た。

### 6-3 溶解性および水和反応性の表現法

第 3 章で、溶解性（水和反応性）を表現するのに、[1] 水の非共有電子対（最高占有軌道に相当、HOMO）と化合物（表面モデル）の最低非占有軌道（LUMO）のエネルギー差 ( $\Delta E_{L,C-H,W}$ ) と [2] 水和前後の化合物自身の Total overlap population の差の 2 つのポイントが重要であることを示した。[1] は水の授受のしやすさを表しており、[2] は表面に水が接近もしくは配位した場合の化合物を構成している結合の解裂のしやすさを表している。

$2CaO \cdot SiO_2$  の多形間の関係を取り上げた第 5 章において、水和反応を示す  $\alpha$  相と水和反応を示さない  $\gamma$  相の  $\Delta TOP$  の大小関係は合致した。しかし、 $\Delta TOP$  で十分に表現できているとは言い難い差であった。第 3 章から第 5 章で表した  $\Delta TOP$  は、モデルクラスターに含まれる原子間の bond overlap population の和をとったものである。つまり、最近接の Ca-O や Si-O だけではなく、Si-Si や O-O など最近接ではない原子間の関係までも含んだ数値で表している。しかし、実際の結合としては最近接間の結合が非常に重要であり、溶解など物質が解裂していく様子を考える場合において、最近接の結合の解裂が重要になると考えられる。そこで、結合の解裂の様子を表すパラメータである  $\Delta TOP$  を最近接のみに注目して、まとめることにする。その結果を Fig.6-5 に示す。第 3 章で取り上げたアルカリ土類金属酸化物においては、モデルクラスター全体の  $\Delta TOP(all)$  と最近接のみ取り上げた  $\Delta TOP(near)$  は、同じ序列になり、 $\Delta TOP(near)$  で溶解性を表現できることが分かった。また、第 4 章の  $2CaO \cdot SiO_2$  ( $C_2S$ ) と  $2CaO \cdot GeO_2$  ( $C_2G$ ) でも  $\Delta TOP(near)$  を用いても、水和反応性の傾向に影響は見られなかった。このように、溶解性もしくは水和反応



**Fig. 6-5** Comparison with  $\Delta TOP(\text{near})$  and  $\Delta TOP(\text{full})$  for  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

性に顕著な違いがある場合には、モデルクラスターを構成する全ての原子間の結合を対象にしても、最近接以外の原子間の結合の寄与は僅かであり、影響を及ぼさないことが分かった。一方、第5章の $\alpha$ 相と $\gamma$ 相においては、最近接のみを考慮した $\Delta TOP(\text{near})$ を用いることにより、全ての原子間についてまとめた $\Delta TOP(\text{all})$ より、その差ははっきりとした。ただし、アルカリ土類金属酸化物や $\text{C}_2\text{G}$ と $\text{C}_2\text{S}$ のような明確な違いが表れていないのは、 $\text{C}_2\text{S}$ の水和反応性の低さによるものと考えられる。つまり、 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ は、水和反応を起こすものの、 $\text{C}_2\text{G}$ のように水と接した直後から、結晶成長を示すような高い反応性を示さない物質であることに起因していると考えられた。また、第5章では、水和反応性が結晶構造の違いに、つまり、Ca-Oの結合距離に依存していることを示した。

以上のことから、DV-X $\alpha$ 法による水和反応性の評価法として、

$$F(\text{水和反応性}) = f(\text{非共有電子対の授受}) \times f(\text{化合物の結合の解裂}) \\ \times f(\text{構造的因子})$$

という概念的な式で表現できると考えられ、上述した [1]  $\Delta E_{L,C-H,W}$  と [2]  $\Delta TOP(\text{near})$  という 2 つのパラメータと結晶構造に依存するパラメータが重要である。

また、第 3 章で述べたように、 $\Delta TOP$  のようなある一領域の結合に注目することによって、溶解性を表現できた理由として、“溶解” という現象がひとつひとつの結合の解裂に支配されているのではなく、水の付着した部分からある領域において全体的に崩れていくことを表していると推察された。

## 6-4 DV- $X\alpha$ 法の適用範囲

### 6-4-1 エネルギー論的議論

反応性の評価や安定性の議論などは、一般的にエネルギーの視点から考えるのが納得しやすく、理解しやすい。この例として、化学反応におけるギブスの自由エネルギーによる評価が挙げられる。しかし、本研究で用いた DV- $X\alpha$  法は、全エネルギーの見積もりの信頼性が低く、構造の最適化や振動解析に向かないなどの欠点がある<sup>3)</sup>。この理由として、クーロンポテンシャルを各原子毎の Mulliken Charge より求めた球対称のポテンシャルに置き換えていること<sup>3)</sup> や積分精度が十分でないこと<sup>4)</sup> が挙げられる。したがって、本研究において示してきたように、この計算手法では、エネルギーの大小関係ではなく、結合の大きさの変化から、反応性の評価や、安定性を議論することが望ましい。しかし、DV- $X\alpha$  法の全エネルギーをより高精度で求めることも試みられており<sup>3,5)</sup>、今後、DV- $X\alpha$  法によって、エネルギーの立場に立った議論も可能となることが期待される。

### 6-4-2 分子動力学法との比較

計算科学には、電子状態を計算の対象とした量子化学計算以外に、原子の位置および運動量の時間変化を計算の対象とした分子動力学などがある。

分子動力学では、原子位置の時間変化などを見積もることから、物理的・化学的

変化を検討するのに適している。これに対して、量子化学計算では、ある固定された原子における電子状態を見積もるので、単純に考えると、動的な事象を検討するには適していない。つまり、動的な過程を検討する場合には、計算の実行において、あるいくつかの連続モデルを構築し、それら各々の状態について検討を加えることになる。このため、モデルの作成が重要と考えられる。

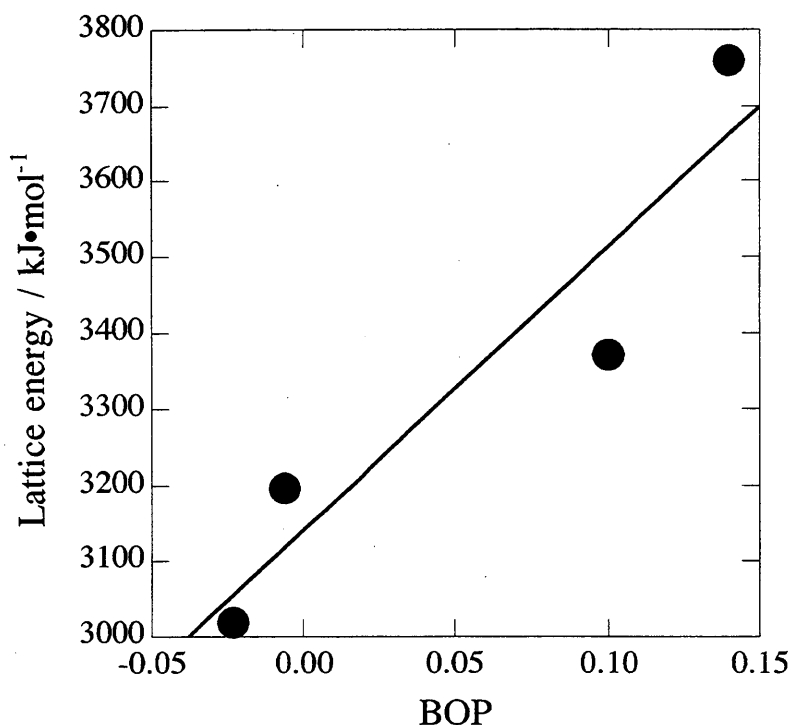
これに対して、分子動力学計算では、原子の動きを連続的にとらえることができるが、化学反応のように表面が重要になる場合には、バルクで用いたポテンシャルの関数をそのまま用いることはできず、複雑になる。これにともなって、扱うことのできる原子数が少なくなると同時に、計算時間も大幅に増えるという欠点がある<sup>6)</sup>。また、表面でのポテンシャルの関数を決定することが難しく、実験データとのすり合わせが必要となる。本研究で用いた DV-X $\alpha$  法では、点電荷の利用により、表面を再現することが容易にできるので、表面における化学反応などを考察するのに適している。

### 6-4-3 bond overlap population の意義

イオン性結晶の安定性を議論した代表的な例として、ポーリングの法則がある。このポーリングの法則を用いることによって、化合物の配位数を予想することができる。ポーリングの法則と bond overlap population (以下、BOP と略す) の関係について第3章で検討し、イオン半径から予想される配位数と異なる配位数を有する化合物 (SrO, BaO) の BOP は負の値であり、反結合的な結合であることを示した。

また、アルカリ土類金属酸化物の BOP の値と格子エネルギー<sup>7)</sup> の関係を Fig.6-6 に示す。格子エネルギーは、結晶格子を構成している粒子 (原子、分子、イオンなど) をばらばらに無限遠まで引き離すのに必要なエネルギーである。BOP が増加するにつれて格子エネルギーも増加した。以上のことから、結晶全体のクーロンポテンシャルの影響を含んでいる格子エネルギーと BOP とが相関性を有することが分かった。つまり、BOP は原子 A と原子 B の間の共有結合の指標であるが、結晶の有するクーロンポテンシャルの影響を含んでおり、単純な原子 A と B の間の結合の強さではないことがわかり、イオンの性質も含んだ有益な指標であった。





**Fig. 6-6** Relationships between lattice energy or bond energy and bond overlap population.

また、第2章では、表面緩和の大きさを表面第1層と第2層の間のBOPを用いることによって決定できることを示した。さらに、第3章では、表面の強化(BOP)が表面エネルギーと相関性を有していることを示した。このように、BOPは、安定性や物性などを評価するのに非常に有用なパラメータであることが分かった。

#### 6-5 水和など化学反応への適用に関する今後の課題

本研究において、ある一連の化合物群における溶解性や水和反応性を定性的に表現することができた。また、水和のモデルとして表面のCaの上に、水が配位したモデルが適当であることが分かった。しかし、その定量性は、明瞭ではなく、全てのセメント鉱物の水和を評価することは困難である。また、 $\Delta TOP$ の表す意味を概念的には示すことができたが、その数値の絶対的な意味を付与するまでには至っていない。つまり、第3章では、MgOとCaOの $\Delta TOP$ がともに正の値であり、水和による結合強化という結果を示している。本来、溶解度の低いMgOであっても溶解を引き起こすので、負の値が算出さ

れることが望ましい。このような結果となった原因としては、水和のモデルの構築が十分ではないことが考えられる。例えば、本研究における溶解のモデルとして  $(3 \times 3 \times 3)$  の 27 原子からなるモデルクラスターを使用した。しかし、このモデルクラスターの大きさが十分ではないこと、また、表面に配置した水の数が少ないことなどが考えられる。つまり、今回用いたようなモデルクラスターでは定性的な議論しかできない。更に定量性を求める場合には、もっと大きなモデルクラスターで議論する必要があると考えられる。

さらに、結晶面の違いにより、一般に化学反応性が異なると考えられる。しかし、今回水和を議論した面は、一つの面だけであり、固体（結晶）の関与する化学反応の議論としては十分なものではなく、多くの可能性を残している。例えば、結晶面の異なるモデルクラスターを作成し、計算することにより、より反応しやすい面での検討ができると考えられる。また、セメント鉱物には、多くの元素が固溶しており、それらの影響についても議論する必要がある。このように、化学反応のモデルの構築には、多くの計算事例が必要であると考えられ、これらの課題を克服することにより、セメントの水和反応性評価をはじめとする固相の化学反応性を考える指針として役立つと十分期待できる。

## 6-6 本章のまとめ

本章では、DV- $X\alpha$  法による水和反応の表現方法について、第3章から第5章で得られた知見を基にして総合的に考察した。また、DV- $X\alpha$  法を水和反応に適用する際の注意点と今後の課題についても整理した。

(1) 複雑な化合物のモデルクラスターを切り出すときには、できるだけ対称性のよい球状に近い形状を有するものが良い。

(2) 水和反応性を水の非共有電子対の授受と水和前後における化合物の結合の解裂の様子で定性的に表現できる。

(3) 分子動力学的手法と比較して、量子化学的手法である DV- $X\alpha$  法では、表面の作成および水和状態の計算を容易に行なうことができるが、その反面、それらモデルの作成には注意が必要である。本研究では、表面の Ca に注目したモデルが重要であることを示した。

(4) 結合の情報となる bond overlap population は、格子エネルギーと関

係があり、結合のイオンの性質も含んだ有益な指標となると判断できる。また、BOP は表面エネルギーや表面緩和の大きさと高い相関性を示した。

(5) 水和反応や溶解性など固相の関与する化学反応において、まだ多くの問題点および課題が残されている。それらを克服することにより、セメントをはじめとする無機化合物の化学反応性の評価に十分役立つことが期待される。

## 第6章の参考文献

- 1) H. Adachi, Electronic state and covalency in NaCl-type alkali halide crystals, J. Phys. Soc. Jpn., 62[11], 3965-3973 (1993).
- 2) 足立裕彦監修、小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆、はじめての電子状態計算、三共出版 (1998) 、 pp.66-74
- 3) 中安哲夫、DV-X $\alpha$  分子軌道法の拡張 -高精度化へ向けて-、DV-X $\alpha$  研究協会会報、10[2]、54-57 (1997).
- 4) 福島公親、高精度全エネルギー解析のための GQ(Gaussian Quadrature)-X $\alpha$  法、DV-X $\alpha$  研究協会会報、10[2]、143-144 (1997).
- 5) 石川英明、高精度化について、DV-X $\alpha$  研究協会会報、10[2]、145 (1997).
- 6) 井原茂男、分子動力学法、応用物理、62[11]、1140-1141 (1993).
- 7) 日本化学会編、化学便覧 基礎編 II 改定3版、丸善 (1988) 、 p.322, p.325

## 第7章 総括

本研究では、量子化学的手法である DV-X $\alpha$  法によってセメント鉱物の有する水和反応性を評価した。DV-X $\alpha$  法の適用範囲を明らかにし、水和を考察するために、まず、ガンエン型構造を有するアルカリ土類金属酸化物 4 種 (MgO, CaO, SrO, BaO) における溶解性と結合状態との関係を検討した。さらに、多成分系であるセメント鉱物に発展させた。取り挙げたセメント鉱物は、水和反応性に特徴のある  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) を選択した。水和反応を示さない  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  を基準とし、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と同じ結晶構造を有し、水和反応性の非常に高い  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$  および  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と同じ組成で結晶構造が異なり、水和反応を示す  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$  とを比較することによって、DV-X $\alpha$  法から得られる種々の評価項目について検討した。また、水和（溶解）を検討する際、表面を含んだモデルを用いているため、実際の表面と理想の表面の性状について、MgO および LiF を用いて検討した。

本論文の内容を各章ごとにまとめ以下に示す。

第1章「序論」では、DV-X $\alpha$  法の物性への適用例、水和反応性に関する既往の研究を概観し、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

第2章「理想表面と緩和表面の比較」では、表面においてバルクの構造を残す理想表面と緩和表面における結合状態の違いについて、MgO と LiF のランプリングモデルを用いて検討した。理想表面において、表面層の結合はバルクにおける結合よりも強化されることがわかった。これは、表面の原子の配位数の低下に伴う共有電子の再配分により引き起こされると考えられた。また、理想表面と緩和表面の違いが、表面第1層と第2層の間の結合に現れたが、理想表面と同様に、ポテンシャルの変化による表面の結合の強化が見られ、表面の性状が特に重要であることが示された。

第3章「アルカリ土類金属酸化物の溶解性」では、溶解性に明らかな違いのあるアルカリ土類金属酸化物を用い、DV-X $\alpha$  法による溶解性の評価方法の確立を試みた。水の非共有電子対が化合物に供与されることにより、反応が引き起こされると考えたとき、化合物の最低非占軌道と水の最高占有軌道のエネル

ギー差と溶解性に関係が見られ、このエネルギー差が、活性化エネルギーに相当するものと考えられた。また、表面上に配位した水の O-H 結合は、配位距離の減少とともに弱くなり、表面上に配位した水酸基の O-H 結合では、強化されることが示され、水和において、水酸基の状態が重要であることを示した。また、未水和の状態のモデルと水和状態のモデルの結合の差 ( $\Delta\text{TOP}$ ) と溶解性の序列に相関が見られ、 $\Delta\text{TOP}$  は有効なパラメータであることが示された。また、本章以降の水和の議論から、第 2 章で示した理想表面でよいと結論づけた。

第 4 章「同形異組成における水和反応性の違い」では、 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ) と結晶構造が同じオリビン型で、Si の Ge 置換体である  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{GeO}_2$  ( $\gamma\text{-C}_2\text{G}$ ) の水和反応性の違いに注目し、第 3 章の評価方法を応用して、元素の影響について検討した。 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  よび  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  ともに価電子帯付近の状態密度が、XPS の結果とよい一致を示したことから、DV-X $\alpha$  法をこれら化合物へ適用できると判断した。表面の Ca の上に水酸基を配置したモデルにおける  $\Delta\text{TOP}$  において、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  と  $\gamma\text{-C}_2\text{G}$  の水和反応性に対応する結果が得られた。水和前後における Si-O および Ge-O の結合の変化の様子が、水和反応性を決定していると推察された。

第 5 章「異形同組成における水和反応性の違い」では、水和反応を示さない  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  とその高温相で水和反応性を示す  $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  に第 3 章の評価方法を適用し、水和への構造の影響について検討した。まず、 $\alpha$  相の結晶構造の特徴 ( $\text{SiO}_4$  四面体の向き、双晶) を考慮したバルクモデルを比較したが、モデル間における大差はなく、どのモデルにおいても XPS の結果とよい一致を示した。 $\alpha$  相と  $\gamma$  相の水和モデルの比較において、 $\Delta\text{TOP}$  では、明確な違いを示さなかった。また、 $\alpha$  相の Ca-O は広範囲にわたる結合距離を有しており、水和において結合距離の長い部分が弱くなることがわかった。このことから、 $\alpha$  相の水和の開始は、結合距離の長い部分がポイントになっていると考えられた。

第 6 章「総合考察」では、本研究で用いた DV-X $\alpha$  法による化学反応の表現方法について、第 3 章から第 5 章で得られた知見を総合的に考察した。さらに、反応性の評価に用いた bond overlap population の有用性について述べた。ま

た、DV- $X\alpha$ 法による固相の関与する化学反応を評価する際の課題等についても述べた。

第7章「総括」では、本研究で得られた内容を要約した。

## 論文目録

### 関連論文

#### (a) 査読のある雑誌等

(1) N. Yamaguchi, H. Fujimori, K. Ioku, S. Goto and T. Nakayasu, Application of DV-X  $\alpha$  method to  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>, J. Korean, Ceram. Soc., 6 [4], 339-342 (2000). (第4章と関連)

(2) N. Yamaguchi, H. Fujimori, K. Ioku and S. Goto, Comparison with solubility of alkaline earth metal oxides by using DV-X  $\alpha$  method, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 25 [4], 1167-1170 (2000). (第3章と関連)

#### (b) 査読のある国際会議の会議録や国内の雑誌等

(1) 井奥洪二、山口典男、中安哲夫、後藤誠史、DV-X  $\alpha$ 法による  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>の表面挙動の検討、セメント・コンクリート論文集、51、8-13 (1997). (第4章と関連)

(2) 山口典男、中安哲夫、井奥洪二、後藤誠史、水和活性とトータル・オーバーラップ・ポピュレーションの関係— $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sと $\gamma$ -C<sub>2</sub>GのDV-X  $\alpha$ 法による計算—、セメント・コンクリート論文集、52、22-27 (1998). (第4章と関連)

(3) 井奥洪二、山口典男、中安哲夫、後藤誠史、DV-X  $\alpha$ 法によるカルシウムアルミネートの表面の検討、セメント・コンクリート論文集、53、64-70 (1999). (第4章と関連)

### 参考論文

#### (a) 査読のある雑誌等

(1) N. Yamaguchi, H. Fujimori, K. Ioku and S. Goto, Hydrothermal synthesis of gyrolite fine powder from CaO-SiO<sub>2</sub> glass, Joint ISHR & ICSTR Proceedings, in press.

(2) N. Yamaguchi, T. Kanda, H. Fujimori, K. Ioku and S. Goto, Gyrolite fine particles synthesized from glass in the system of CaO-SiO<sub>2</sub> by hydrothermal reaction, J. Mater. Sci. Lett., in press.

(3) H. Fujimori, D. Yahata, N. Yamaguchi, D. Ikeda, K. Ioku and S. Goto, Synthesis of calcium silicate by a chelate gel route with the aqueous solution of citric acid, J. Ceram. Soc. Jpn., in contribution, J. Ceram. Soc. Jpn., in press.



## 学会発表

- (1) 山口典男、中安哲夫、井奥洪二、後藤誠史、電子論による  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> の固体状態の検討、日本セラミックス協会九州支部、北九州テクノセンター、'96年11月（講演番号3）
- (2) 山口典男、井奥洪二、後藤誠史、中安哲夫、カルシウムアルミネート化合物への電子論的アプローチ、日本セラミックス協会年会、大阪大学工学部、'97年4月（講演番号2D07）
- (3) 井奥洪二、山口典男、後藤誠史、電子論による  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> の表面挙動の検討、セメント協会・セメント技術大会、全共連ビル（千代田区）、'97年5月（講演番号4）
- (4) 山口典男、中安哲夫、井奥洪二、後藤誠史、DV-X  $\alpha$  法による  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> の表面状態の検討、日本セラミックス協会九州支部、北九州テクノセンター、'97年12月（講演番号14）
- (5) 山口典男、藤森宏高、井奥洪二、後藤誠史、中安哲夫、DV-X  $\alpha$  法による  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S の電子状態の検討、日本セラミックス協会年会、千葉工業大学津田沼、'98年3月（講演番号2J15）
- (6) 山口典男、中安哲夫、井奥洪二、後藤誠史、DV-X  $\alpha$  法による水和モデルの検討- $\gamma$ -C<sub>2</sub>S と  $\gamma$ -C<sub>2</sub>G の比較、セメント協会・セメント技術大会、全共連ビル（千代田区）、'98年5月（講演番号29）
- (7) N. Yamaguchi, H. Fujimori, K. Ioku, S. Goto and T. Nakayasu, Application of DV-X  $\alpha$  method to  $\gamma$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>, Pac Rim 3, Kyongju (Korea), '98.9（講演番号06-O-14）
- (8) 井奥洪二、山口典男、中安哲夫、後藤誠史、DV-X  $\alpha$  法によるカルシウムアルミネートの表面の検討、セメント協会・セメント技術大会、全共連ビル（千代田区）、'99年5月（講演番号5）
- (9) 山口典男、藤森宏高、井奥洪二、後藤誠史、セメント鉱物と水の相互作用への DV-X  $\alpha$  法の適用、MRS 学術シンポジウム、かながわサイエンスパーク（川崎）、'99年12月（講演番号1-12-P33-D）
- (10) N. Yamaguchi, H. Fujimori, K. Ioku and S. Goto, Hydrothermal synthesis of gyrolite fine powder from CaO-SiO<sub>2</sub> glass, Joint ISHR & ICSTR, Kochi (Japan), '00.7（講演番号2P-42）
- (11) 山口典男、藤森宏高、井奥洪二、後藤誠史、DV-X  $\alpha$  法による  $\alpha$ -2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> の電子状態の検討、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、北九州国際会議場、'00年10月（講演番号1F15）



## 謝辞

本研究の遂行、および博士論文をまとめるにあたり、終始有益な御指導と御助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科 後藤 誠史教授に、心から感謝の意を表すと同時に深く御礼を申し上げます。また、本論文の作成にあたり、適切な御助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科 井奥 洪二助教授に心から感謝申し上げます。また、本論文の提出にあたり、貴重な御意見、御教示を頂いた山口大学大学院理工学研究科 溝田 忠人教授、池田 攻教授、嶋村 修二教授、横山 悦郎助教授に深く感謝の意を表します。

宇部興産(株)宇部研究所 中安 哲夫工学博士には、本研究で用いたパソコンの設置から計算方法まで多岐にわたり、御指導、御助言を頂き、深く感謝の意を表わします。

セラミックス工学研究室での6年間の生活において、暖かく御指導頂いた緒先輩方、苦楽を共にした同輩ならびに後輩たちに感謝致します。

最後に、長い学生生活を終始かわらず応援してくれた両親ならびに家族に心から厚く感謝致します。

