

[緒言]

野澤中の B は多様な結合様式を示し、これまでに野澤の固体 ^{11}B NMR による構造解析が多数報告されている。野澤の局所構造解析に固体 ^{11}B NMR の有用性が認識される一方、 ^{11}B のケミカルシフト (δ_{iso}) と四極子結合定数 (C_Q) は、野澤特有の B-O 結合長や O-B-O 結合角の自由度に由来する広い分布をもっており、 δ_{iso} と C_Q の僅かな変化を構造と関連付けて議論することが難しい。近年、周期境界条件の下で平面波展開した波動関数に摂動を与えて δ_{iso} を推定する Gauge Including Projector Augmented Waves (GIPAW) 法¹⁾ は、構造から δ_{iso} を予測する強力なツールとして認識されている。酸化物野澤材料でも古典分子動力学計算 (MD) で作成した原子構造に基づいて GIPAW 計算を行い、実測した NMR スペクトルの詳細な解析結果を行う MD-GIPAW 法によるアプローチが数多く報告されている。GIPAW 計算は、現在の計算機資源ではせいぜい数百原子の系を対象とした計算が限界である。よって、MD-GIPAW による構造解析は、限られた原子数から評価される δ_{iso} と C_Q にガウス関数等の分布関数を導入してスペクトルパターンをシミュレーションする手法が一般的に行われている。しかし、数百原子のただ一つの構造から得られる δ_{iso} と C_Q は、構造の自由度の高い野澤ネットワーク構造のすべてを再現し取り得る可能性のある構造単位全ての NMR パラメータを評価しているとは言い難い。本研究では、リチウム野澤融体を対象により精緻な NMR スペクトルの推定を目的とし、数百原子の第一原理分子動力学計算から得られる 500 個のスナップショット (原子構造) の GIPAW 計算を行うことで、NMR パラメータの分布関数を導入せずに NMR スペクトルを推定するアプローチを試みたので報告する。

[解析方法]

解析対象としたリチウム野澤融体は、 $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.7\text{B}_2\text{O}_3$ の組成とした。GIPAW 計算を行った原子構造は、既報の研究²⁾ で行った 202 粒子から成る系の第一原理分子動力学計算から得られた 500 個のスナップショットを対象にした。GIPAW 計算は、QE-GIPAW5.0.3 パッケージで行い、擬ポテンシャルは、PSLibrary0.3.1 を用いた。ケミカルシフトと四極子モーメントのリファレンスは、結晶構造と δ_{iso} および C_Q が既知の物質で得られた計算結果により与えた。波動関数と電荷密度を展開するカットオフは、80 および 800 Ry とし収束を確認した。

式 (1) は、ラプラス変換です。

$$X(s) = \mathcal{L}[x(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \exp(-st) dt \quad (1)$$

式 (3) は、フーリエと逆フーリエ変換です。

$$X(f) = \mathcal{F}[x(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \exp(-j2\pi f t) dt \quad (2)$$

$$x(t) = \mathcal{F}^{-1}[X(f)] = \int_{-\infty}^{\infty} X(f) \exp(j2\pi f t) dt \quad (3)$$

[結果]

^{11}B NMR のケミカルシフトのリファレンスおよび四極子モーメントは、 LiBO_2 、 NaBO_2 および B_2O_3 結晶の GIPAW 計算より与えた。これら結晶の GIPAW 計算より得られた δ_{iso} は 1.8 ppm 以内、 C_Q は 0.05 MHz 以内で実験値と一致した。GIPAW から得られた δ_{iso} と C_Q は、野澤ネットワークを形成する B と O の連結構造に基づいて分類した。これまでの野澤の研究より、B の構造は、O との配位数によりリング状の 3 配位 ($\text{BO}_3^{\text{ring}}$)、非リング状の 3 配位 ($\text{BO}_3^{\text{nonring}}$) および四面体の 4 配位 (BO_4) が単位ユニットとして知られている。

本研究では、B と結合している非架橋酸素数およびリング構造で大きく分類し、Figure 1 に示すような構造のラベル付けを行って GIPAW により得られる δ_{iso} および C_Q を整理した。ここで、 $\text{BO}_3^{\text{nonring}}$ は B3Tm (m は B に結合している架橋酸素数)、 $\text{BO}_3^{\text{ring}}$ は Tmr (m は B に結合している架橋酸素数)、ring を構成していない BO_4 は Q4To (o は B に結合している架橋酸素数)、ring を構成している BO_4 は Q4Tpr (p は B に結合している架橋酸素数) とラベル付けした。B-O 結合や架橋と非架橋酸素の判定は、B-O の動径分布関数に基づいてカットオフ距離 2.0 Å を用いて行った。

Figure 2 は、GIPAW 計算により得られた δ_{iso} と C_Q のヒストグラム (δ_{iso} と C_Q の bin 幅は 0.1 ppm と 0.05 MHz) を Figure 1 の分類構造でプロットした結果を示す。 δ_{iso} と C_Q は広い分布を持っており、ピークトップは実験より得られた既報の $\text{BO}_3^{\text{ring}}$ 、 $\text{BO}_3^{\text{nonring}}$ および BO_4 の δ_{iso} と C_Q を良く再現した。着目すべき結果として、Q4T4 の δ_{iso} は他の BO_4 構造と比較して高磁場側に δ_{iso} を示す。また B3T2 の C_Q は B3T3 と比較して小さい C_Q を示した。このように構造の詳細な分類に基づいて NMR パラメータを評価できることは、実験から得られる δ_{iso} や C_Q のわずかな変化と構造との関係を議論する際に有用である。講演では ^7Li の結果についても報告する。

参考文献

- 1) C. J. Pickard and F. Mauri, *Phys. Rev. B*, **63**, 245101 (2001)
- 2) T. Ohkubo et al., *J. Phys. Chem. B*, **117**, 5668–5674 (2013)

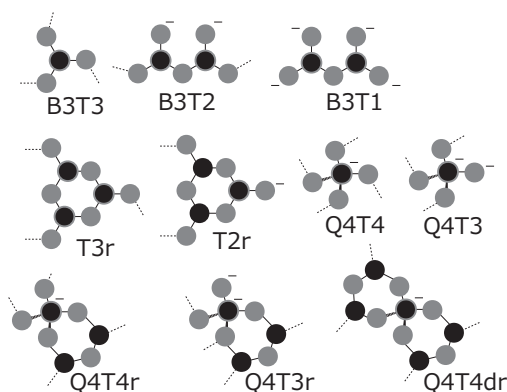


Figure 1: Depiction of B structure on basis of coordination number and bridging oxygen number. Circles of black and gray face color are B and O, respectively. Circles with gray edge color are B assigned to bottom symbol.

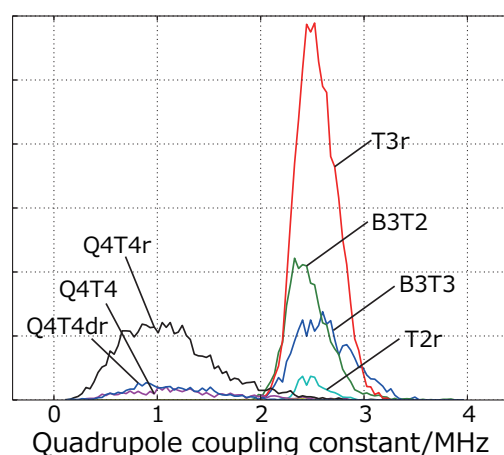
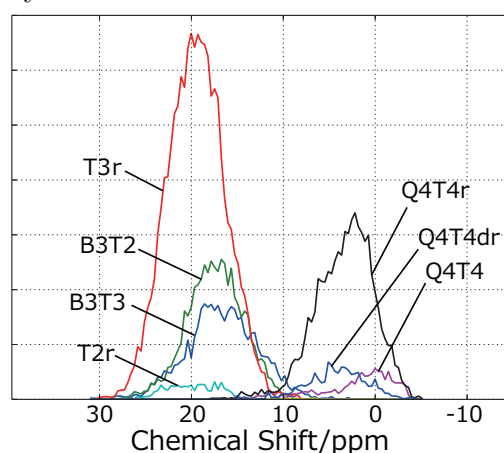


Figure 2: Calculated ^{11}B chemical shift distribution and quadrupole coupling constant of each B structure.