

メチルリチウムと水素との相互作用に関する量子化学計算

(東海大・理¹, 長崎総科大²) 石川 滋¹, ○山崎 聡紀¹, 山邊 時雄²

【序】次世代自動車の燃料として水素が注目されている。水素貯蔵には液化、圧縮、吸着、水素吸蔵合金や水素化物の利用が考えられる。水素の液化には極低温が必要であり、高密度の水素ガスを得るには非常に高い圧力が必要である。水素吸蔵合金では質量あたりの水素密度が低く、水素化物については、貯蔵・放出特性に課題がある。吸着に関しては、ナノカーボンなどの炭素材料が吸着剤として注目されたが、水素と炭素材料との相互作用は弱く、実用的な貯蔵量を実現するに至っていない。一方、炭素材料への金属原子添加は、金属原子や炭素原子の電荷分布や分極率を変化させるので、水素との相互作用を強める可能性がある。本研究では、炭素材料にリチウム原子を添加した場合を考え、メチルリチウムをそのモデルとして、これへの水素吸着エネルギーを非経験的分子軌道法によって計算した。

【計算方法】MP2(FC)/cc-pVTZ レベルで構造最適化ならびに振動解析をおこなった。得られた構造の下、MP2(FC)/cc-pVXZ ならびに MP3(FC)/cc-pVXZ(X=D,T,Q)レベルでメチルリチウムと水素分子との相互作用エネルギーを計算し、基底関数を完全系に外挿することで、相互作用エネルギーを求めた。基底関数の重ね合わせ誤差(BSSE)は counterpoise(CP)法によって補正した。メチルリチウムと水素分子の分子振動数の実験値からスケール因子を求め、これを用いてゼロ点振動エネルギーを見積もった。さらに分子間振動の非調和性も考慮した。原子の電荷は natural population analysis(NPA)法によって求めた。

【結果と考察】図1にメチルリチウムと水素との錯体の最適化構造を示す。リチウム原子と水素分子との距離は2.15 Åであった。水素分子の結合距離は0.74 Åであり、吸着前とほとんど変わらなかった。リチウム原子の電荷は+0.818 と、大きく正に荷電しているが、水素分子の電荷はほぼ中性であった。これらのことより、メチルリチウムと水素分子との間の相互作用は分散力または誘起力が支配的であると考えられる。

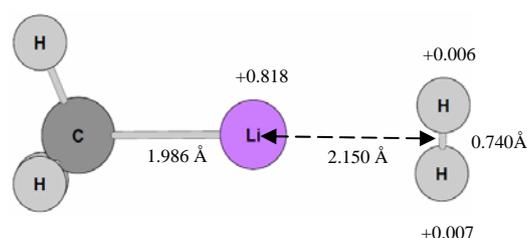


図1. メチルリチウムと水素との錯体の最適化構造(MP2(FC)/cc-pVTZ)

図2に相互作用エネルギー ΔE の基底関数依存性を示す。CP補正の有る場合も無い場合も ΔE は、基底関数のサイズが大きくなるにつれて、ある一定の極限值に収束するようみえる。そこで次式をもちいて、 ΔE の極限值を求めた。

$$\Delta E = A \exp(-BN) + \Delta E(N \rightarrow \infty), \quad N = 2, 3, 4$$

表1に A 、 B 、 $\Delta E(N \rightarrow \infty)$ の値をしめす。MP3(FC)レベルで $\Delta E(N \rightarrow \infty)$ は-2.14 kcal/molであった。

メチルリチウムと水素分子の分子振動数の実験値($\tilde{\nu}_{\text{exp}}$)と計算値($\tilde{\nu}_{\text{calc}}$)とを最小自乗法を用いてフィッティングすると $\tilde{\nu}_{\text{exp}} = 0.9468\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ という関係が得られた。得られたスケール因子0.9468を用いて、水素分子吸着前後のゼロ点振動エネルギーの差を見積もると1.26 kcal/molであった。この値はメチルリチウムと水素分子との間に新たに生じた5個の振動モードのゼロ点エネルギーの和に相当する。ゼロ点振動エネルギーを含めた相互作用エネルギーは-0.88 kcal/molとなった。

ゼロ点振動エネルギーをより正確に求めるためには、メチルリチウム-水素分子間の非調和性を考慮する必要がある。分子間の振動のうち、ゼロ点振動エネルギーに大きく寄与しているのは、分子間の伸縮振動(273 cm^{-1})と変角振動(578 cm^{-1})である。伸縮振動についてはMorseポテンシャルを、変角振動についてはポテンシャル $V_0 / \cosh^2(x/a)$ を適用し、非調和性を考慮したゼロ点振動エネルギーを求めたところ、水素分子吸着前後のゼロ点振動エネルギーの差は1.10 kcal/molとなり、相互作用エネルギーは-1.04 kcal/molとなった。

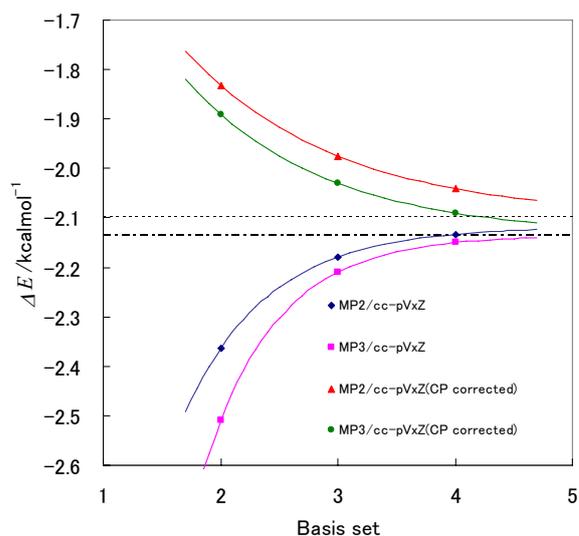


図2 相互作用エネルギーの基底関数依存性。

表1. 相互作用エネルギー $\Delta E = A \exp(-BN) + \Delta E(N \rightarrow \infty)$ ($N = 2, 3, 4$). N は価電子殻の数.

Method	$A/\text{kcalmol}^{-1}$	B	$\Delta E(N \rightarrow \infty)/\text{kcalmol}^{-1}$
MP2(FC)	-3.98	1.39	-2.12
(CP corrected)	1.25	0.77	-2.10
MP3(FC)	-9.38	1.61	-2.14
(CP corrected)	1.33	0.85	-2.14