

量子化学に基づく III-V 族平面構造の電子状態の研究

(横浜国立大学院工) ○佐々木正和 佐藤浩太

[緒言、目的] III-V 族化合物である窒化ホウ素(Boron Nitride, BN)は六方晶平面構造をとることができ、その物理的、化学的性質から様々な用途で使用されている。しかし、同じ III-V 族化合物であるリン化ホウ素(Boron Phosphide, BP)はいまだ六方晶平面構造は発見されていない。我々はすでに BP が六方晶平面構造を取り得る可能性を見出した。よって今回の研究では六方晶平面構造の BN 及び BP の電子構造について比較研究し、さらに水素ラジカルとそれぞれの分子の各サイトにおける反応性の違いについて密度汎関数法計算により解明することを目的とした。

[計算方法]プログラム : Gaussian03 近似方法 : UB3LYP 基底関数 : 6-31G(d,p)

[結果、考察]計算には分子モデルとして $B_{12}N_{12}H_{12}$ と $B_{12}P_{12}H_{12}$ をそれぞれ用いた。

図 1、2 の B1~3、N1~3、P1~3 は各吸着サイトの番号を示している。

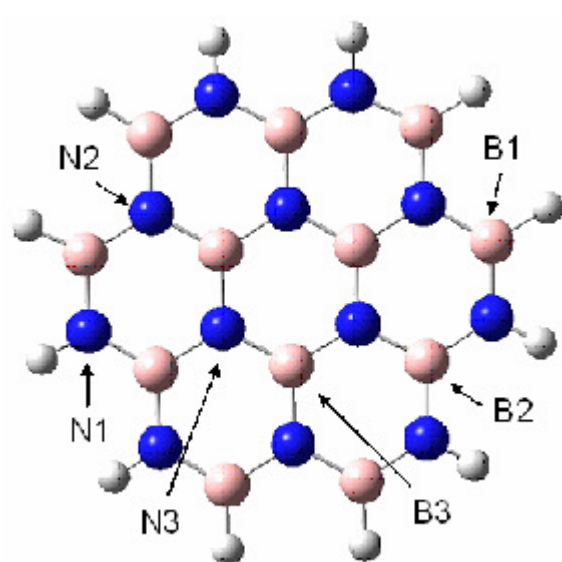
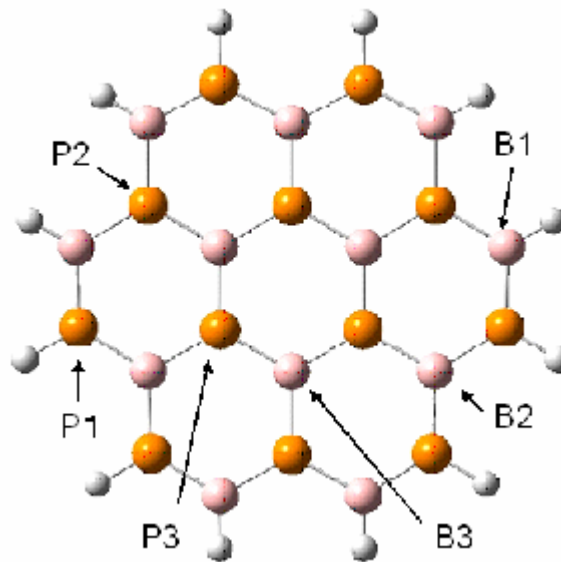
図 1 $B_{12}N_{12}H_{12}$ 分子モデルと各サイト図 2 $B_{12}P_{12}H_{12}$ 分子モデルと各サイト

表 1 各サイトのマリケン電荷分布

表 1 に BN と BP の各サイトにおけるマリケン電荷分布を示す。BN と BP のマリケン電荷分布を比較すると電荷の偏りが大きく異なっていることが分かった。BN は B 原子と N 原子ではっきりと分布が分かれており、N 原子が負に、B 原子が正に電荷が偏っている。しかし、BP では電荷分布が B 原子と P 原子で正負がはっきりと分かれてはいないということが分かった。これはホウ素原子と窒素原子では電気陰性度の差が大きいのに対して、ホウ素原子とリン原子ではその差がほとんどないためと考えられる。

	$B_{12}N_{12}H_{12}$		$B_{12}P_{12}H_{12}$
B1	0.330	B1	0.045
B2	0.479	B2	-0.015
B3	0.484	B3	-0.067
N1	-0.518	P1	-0.016
N2	-0.420	P2	0.006
N3	-0.454	P3	0.063

表 2 HOMO-LUMO 近辺の軌道エネルギー準位[eV]

BN と BP の HOMO-LUMO 近辺 5 つの軌道エネルギー準位を表 2 に示した。各軌道エネルギー準位を比較すると BN は HOMO が低く、LUMO が高いため HOMO-LUMO 差が大きく開いたのに対し、BP は HOMO-LUMO 差が小さく、特に LUMO の軌道がとても低くなっている。このため BP は反応性は高くなると考えられる。

次に水素ラジカルとの反応性を考える。各サイトに水素ラジカルを反応させた場合の反応の前後でのエネルギー変化は表 3 のような結果になった。BN は 4 つのサイトで反応後エネルギーが原系より高くなった。それに対して BP は反応後 5 つのサイトでエネルギーは低くなった。このことから BN は水素ラジカルと反応するとエネルギー的に不安定になるため反応は起こりにくく逆に BP はエネルギー的に安定となるため反応が進行しやすいと考えられる。このことは上述の軌道エネルギー準位の結果と一致している。

BN と BP では反応前後でエネルギー変化だけではなく、構造の変化に対しても大きな違いがみられた。

BN に水素ラジカルを反応させると反応サイトでの結合状態に変化が起こり、 sp^2 混成軌道の平面的な構造から sp^3 混成軌道の三次元的な構造へと変化した。BP も同様に反応サイトで三次元的構造への変化が起きたが、BN では平面構造から三次元構造への変化が反応サイトの局所的な範囲で起こり他の部分では平面構造が保たれているのに対し、BP は反応サイトだけではなく、分子全体に平面構造の歪みを起こした。

以上の結果から BN は水素ラジカルとの反応性があまり高くなく、例え反応して平面構造から三次元構造へと変化してもそれは局所的なものであり、分子全体は平面構造を保ち続ける。BP は反応性が高い分子であり、かつ一つのサイトに反応が起こると分子全体へと平面構造の歪みを引き起こす。よって一つのサイトで反応が起こると僅かながら分子全体へと平面構造を歪める変化を与え、反応性の高さから複数のサイトで反応が起こり、分子全体へ及ぼす平面構造を歪める影響が大きくなりいずれ平面構造を保てなくなり三次元構造へと変化すると考えた。このような各分子の特徴が BN は六方晶平面構造をとるが、BP では発見されないことの一因であると考えた。

	BN	BP
LUMO	1.01	-1.50
	0.653	-1.77
	0.653	-1.77
	0.163	-2.37
	0.163	-2.37
HOMO	-6.72	-5.69
	-6.72	-5.69
	-7.35	-6.34
	-7.35	-6.34
	-7.67	-6.59

表 3 反応前後のエネルギー変化[eV]

	BN ΔE		BP ΔE
N1	0.5781	P1	-1.539
N2	0.9980	P2	7.004
N3		P3	-1.256
B1	-0.3169	B1	-1.835
B2	0.1753	B2	-1.707
B3	0.1127	B3	-1.590