

LiBH₄及びNaBH₄クラスターの構造と電子状態に関する理論研究(千葉工大工¹⁾、豊田理研²⁾ ○川崎夕美絵¹⁾、岩田末廣²⁾、松澤秀則¹⁾

【序】LiBH₄は金属水素化物系のLiイオン伝導体や水素吸蔵合金への応用が期待され、その結晶の構造や電子状態について、いくつかの報告がある。しかし、ほとんどの場合、固体物性の観点からの研究であり、Li⁺やBH₄⁻の相互作用や構造単位内の電子状態変化などを分子論の立場から扱った研究はほとんどない。そこで本研究では、イオンや分子の構造や電子状態変化と、電気伝導や水素吸蔵との関係を調べることを目的とし、アルカリ金属(M)にLi⁺とNa⁺を用いたM·BH₄クラスターの構造と電子状態の詳細を、非経験的分子軌道法により調べたので報告する。

【計算方法】まずBH₄⁻、BH₄、BH₄²⁺の平衡構造を求め、その構造と電子状態を調べた。次にアルカリ金属イオン(Li⁺およびNa⁺)と、BH₄⁻の相互作用を調べるために、[M·BH₄]、[M·BH₄·M]⁺およびM·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターの構造と電子状態を扱った。さらに、これらのクラスターに1電子を付加、あるいは脱離させたモデルを構築し、構造や電子状態の変化を調べた。計算は2次のMøller-Plesset摂動法で、基底関数はaug-cc-pVDZを用いて行った。

【結果及び考察】BH₄⁻とBH₄²⁺はいずれも正四面体構造で、BH₄²⁺ではNH₄ラジカルと同様に、Rydberg軌道に過剰の電子が収容される。またBH₄はBH₂とH₂⁺のイオン錯体に近い構造となり、イオン間でH·B·Hの3中心2電子結合を形成していることが明らかとなった。また正四面体構造では、BH₄²⁺はBH₄よりも1.07eV安定であった。次に[M·BH₄]、[M·BH₄·M]⁺およびM·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターのそれぞれを種々の結晶構造¹⁾(図1)と比較した。これらのクラスターは、いずれも結晶中と同様にイオン錯体を形成している。表1にM·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターとα-LiBH₄(Pnma)結晶中の主な結合距離を示す。M·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターでは、M·M結合距離が2.554Åと結晶中よりも短くなり、金属イオン間の相互作用が強いことが示唆された。なお、発表ではβ-LiBH₄(P6₃mc)やβ-NaBH₄(P42₁c)等の結晶構造とも比較する。

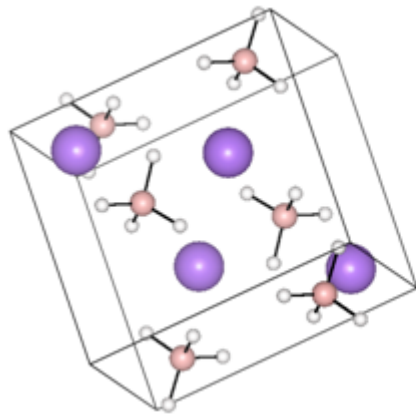


表1 (Li-BH₄)₂と結晶構造の結合距離(Å)

	(Li-BH ₄) ₂	α-LiBH ₄
Li-Li	2.554	3.509
Li-B	2.237	2.522
Li-H	1.789	1.999
B-H	1.241	1.219

図1、α-LiBH₄ (Pnma)の結晶構造

また、電子の付加や脱離による各クラスターの構造変化を調べた。M-BH₄では、電子の付加・脱離はいずれもBH₄の状態変化を起こす。電子を付加すると、BH₄²⁻となり構造変化は小さい。しかし、電子が脱離すると中性のBH₄となり、BH₂⁻とH₂⁺のイオン錯体が形成される。[M-BH₄-M]⁺に対する電子の付加では、M-B-Mの直線構造が折れ曲がり、金属M同士が結合する。この金属間結合距離は、Li-BH₄-Liで2.57Å、Li-BH₄-Li-BH₄で2.55Åと、M-BH₄-M-BH₄のM-M結合距離に極めて近く、2つの金属原子とB原子の間には結合性軌道が形成されていた。Li-BH₄-Li-BH₄では、電子脱離によって電荷が不等価になり、H原子とLi-BH₄-Li-BH₃に構造が分かれ、図2のようにLi-BH₄-Li-BH₃は、B₂H₆のようなB-H-Bのブリッジ構造を示す場合と、直線構造でBH₄(BH₂⁻, H₂⁺) + 2Li⁺ + BH₄⁻と構造が分かれる場合が見つかった。

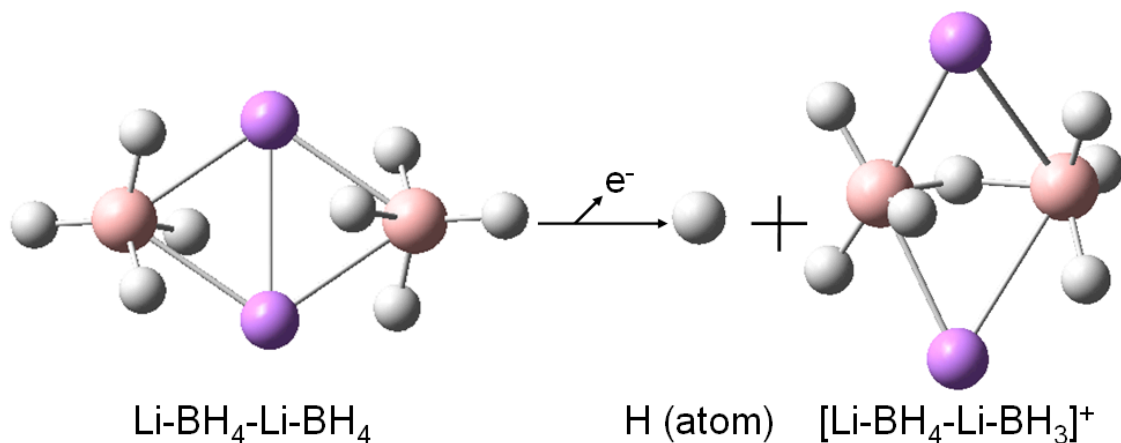


図2 Li-BH₄-Li-BH₄の電子脱離

【参考文献】

- 1) P.Vajeeston, P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvåg, J.Alloys Compd.387(2005)97-104