

$[\text{Li}_n(\text{BH}_4)_m]^s$ ,  $[\text{Na}_n(\text{BH}_4)_m]^s$  の幾何構造と電子状態に関する理論研究  
(千葉工大院・工<sup>1</sup> , 豊田理研<sup>2</sup>) ○川崎夕美絵<sup>1</sup>, 岩田末廣<sup>2</sup>, 松澤秀則<sup>1</sup>

【序】 $\text{LiBH}_4$  固体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、実験・理論両面から広く研究されている。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、 $\text{Li}^+$  や  $\text{BH}_4^-$  の相互作用や構造単位内の電子状態変化、化学組成変化などの分子論観点の研究はほとんどない。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・放出との関係を調べることを目的とし、アルカリ金属(M)に  $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  を用いた  $\text{M}\cdot\text{BH}_4$  クラスターの電子状態、構造とそれらの変化の詳細を、非経験的分子軌道法により調べた結果を報告する。

【計算方法】まず、幾何構造を結晶構造と比較を行うために  $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  (M=Li, Na; n=1-6) の幾何構造を求めた。次に、これらのクラスターに 1 電子を付加させたモデルを構築し、構造や電子状態の変化を調べた。さらに、水素脱離のプロセスを調べるため、 $[\text{M}(\text{BH}_4)_2]^-$  と  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  から電子を 2 つ脱離させた構造の変化を調べた。計算は 2 次の Møller-Plesset 摂動法(MP2)で、基底関数は aug-cc-pVDZ を用いて行った。

【結果と考察】1)  $\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  (M=Li, Na; n=1-6) の構造と結晶構造<sup>1)</sup>との比較を行った。 $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  は、 $\text{M}^+$  イオンと  $\text{BH}_4^-$  から構成されている閉殻クラスターであり、n=3 まで平面構造、n=4~6 では立体構造が安定となっている。基本構造は Li でも Na でも違いはない。結晶中では、3 量体クラスター (n=3) が構造単位になっている。クラスター中の Li-Li 距離は 2.554~3.023 Å、Na-Na 距離は 3.121~4.061 Å、M-B 距離は 1.926~2.337 Å であり、結晶構造の報告値(Li-Li: 3.509~4.094 Å、Na-Na 距離は 4.247 Å、M-B: 2.513~2.522 Å)よりも短いことから、クラスター内の金属間や金属とホウ素の間の相互作用は、結晶中よりも強いことが示唆される。また、B-H 距離は、どのクラスターサイズでも 1.21 Å 前後であり、水素と M との間に特別な相互作用はほとんどないと考えられる。次に  $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  (M=Li, Na; n=1-4) に 1 電子を付加した場合を検討した。 $(\text{BH}_4)^{2-}$  ラジカル負イオンは  $\text{CH}_4^-$  や  $\text{NH}_4^-$  と同様に SOMO は s 型のリドベルグ軌道で分子骨格は電子の付加によって変化しない。 $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  でも電子を付加によって、どのクラスターも幾何構造はほとんど変化せず、また付着エネルギー(電子親和エネルギー)も小さい(0.1eV 以下)。図 1 に余剰電子の分子軌道(SOMO)を示す(境界面は電子半分を含むように決定している)。n=1 と 3 の余剰電子は、双極子束縛(dipole bound)的分布をしている。また、n=3 では、電子の付加によって対称性が  $\text{C}_{2v}$  から  $\text{C}_1$  とわずかに低下している。一方、n=2 と 4

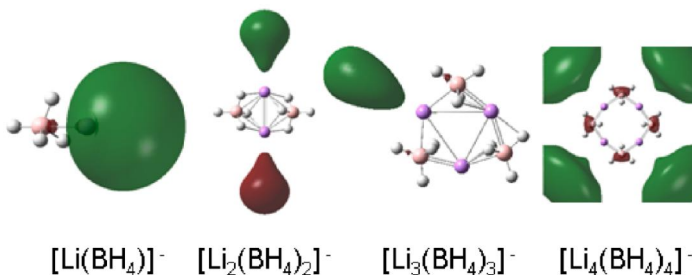


図 1  $[\text{Li}(\text{BH}_4)]_n$  (n=1-4) の 1 電子付加の SOMO の軌道

では、見かけ上余剰電子がクラスターの周囲に非局在化しているかのように見える。分子骨格の対称性の制限を外しても、対称性の低下はなかった。例えば、 $n=2$  では余剰電子が  $1/2$  ずつ上下の電子雲に分かれて反対称な SOMO を占めているかのように見えるが、この軌道にほとんど縮重した対称な第 2SOMO があり、その線形結合を取ると、 $n=3$  の余剰電子分布に似た分布になる。 $n=4$  でも 4 個の縮重した SOMO がありその線形結合をとると、4 個の等価な電子分布が各金属イオンの「頭」上に束縛される形になる。 $[\text{M}(\text{BH}_4)_n]^-$  の余剰電子は陽イオン  $\text{M}^+$  と負イオン  $(\text{BH}_4)^-$  の作る静電場に束縛されながら骨格から分離して分布している。

2) 閉殻クラスター  $[\text{M}(\text{BH}_4)_2]^-$  と  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  からの水素脱離反応を検討した。これらのクラスターから 2 電子を脱離させると、 $\text{H}_2$  分子が生成する。図 2 に  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  から電子を 2 個、順に脱離させたときの構造変化を示す。電子が脱離する前  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  では B-M-B が  $120^\circ$  で、3 つの  $\text{BH}_4$  は平面上で離れた位置にある。電子を 1 つ脱離させると、 $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^-$  の 2 つの  $\text{BH}_4$  が互いに近づき、その結果、 $\text{BH}_4$  間で水素原子が互いに近接する (図 2 中央)。この近づいた水素は  $\text{H}^+$  と  $\text{H}^-$  のような電荷になっていて dihydrogen bond を形成している。さらに電子を脱離させると、dihydrogen bond を形成していた部分が  $\text{H}_2$  分子として抜けていく。 $\text{H}_2$  分子の生成後は、B-H-B の架橋構造をもつ  $\text{BH}_3\text{-H-BH}_3$  と  $\text{BH}_3$  が  $\text{M}^+$  に結合することがわかった。 $[\text{M}(\text{BH}_4)_2]^-$  では、2 電子脱離により  $\text{H}_2$  分子が生成した後、B-H-B の架橋構造は形成されず、2 つの  $\text{BH}_3$  が  $\text{M}^+$  に結合した  $\text{BH}_3\text{-M}^+\text{-BH}_3$  となる。

また、 $[\text{Li}_2(\text{BH})_2]$ ,  $[\text{Li}_2(\text{BH}_4)_4]^{2-}$  および  $[\text{Li}_4(\text{BH}_4)_5]^-$  では、1 電子脱離により水素原子が抜ける (図 3)。このとき  $\text{B}_2\text{H}_7$  が形成され、B-H-B の架橋構造をつくる。しかし、さらに 1 電子を脱離しても、 $\text{H}_2$  分子は生成しない。水素脱離はいずれも  $\text{M}^+$  の数より  $\text{BH}_4^-$  の数のほうが多いときに起こりやすい傾向があることを見いだした。

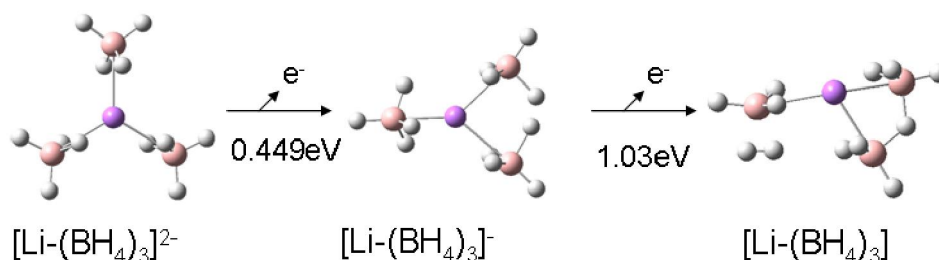


図 2  $[\text{Li}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  の電子脱離

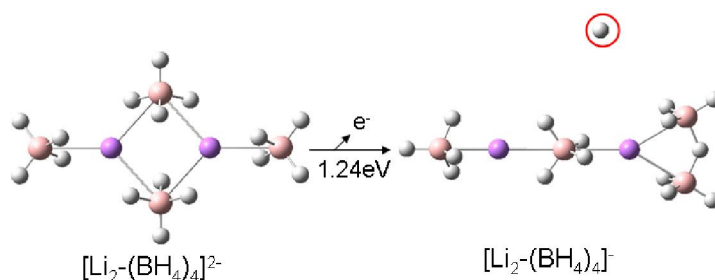


図 3  $[\text{Li}_2(\text{BH}_4)_4]^{2-}$  の 2 電子脱離

#### 【参考文献】

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