

3P115

量子化学に基づくⅢ－Ⅴ族六方晶の安定性と反応性

(横浜国大院・工) 佐々木正和, 佐藤浩太

Quantum chemical study on the structure and reactivity of Ⅲ-V hexagonal compounds

(Yokohama National University) Msakazu Sasaki, Kota Sato

【序】

Ⅲ－Ⅴ族化合物である窒化ホウ素(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る。しかし、同じⅢ－Ⅴ族化合物であるリン化ホウ素(BP)はいまだ六方晶平面構造は発見されていない。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密度汎関数法(B3LYP)による構造最適化の結果を比較研究し、さらに水素ラジカル、 BH_2 、 NH_2 、 PH_2 の各反応種を求めた安定構造の各サイトに反応させ、その反応性の違い及び構造への影響を密度汎関数法により解明することを目的とした。

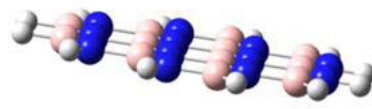
【方法】

プログラム：Gaussian09 近似法：B3LYP 基底関数：6-311G(d)

この計算条件において $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}$ 及び $\text{B}_{12}\text{P}_{12}\text{H}_{12}$ をそれぞれBN、BPモデルとして計算した。まず、それぞれのモデルで平面性を厳密に保ったものと平面性を大きく崩したものを初期構造とし、構造最適化計算、振動解析計算を行った。次に得られた安定構造の各サイトに水素ラジカル、 BH_2 、 NH_2 、 PH_2 を条件を変えながら反応させたモデルの構造最適化を行った。

【結果及び考察】

BNにおいては平面性を厳密に保ったものと崩したものともに平面構造に収束した。振動数計算の結果からも実数の振動数のみをもつことから安定構造であると考えられ、Fig.1 六方晶窒化ホウ素(hBN)安定構造これは実際の六方晶窒化ホウ素の構造に一致する。



BPでは平面性を厳密に保ったモデルでは平面構造に収束したが、虚の振動数をもつため安定構造ではないことが分かった。平面性を大きく崩したモデルでは、平面構造に向かって計算が進行したが、収束した構造は完全な平面構造から少し崩れたものであった。

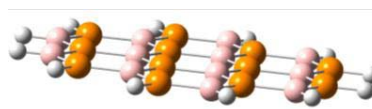
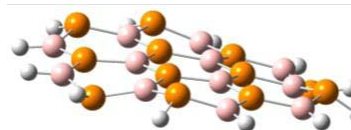


Fig.2 六方晶リン化ホウ素平面構造

非平面構造のBPのエネルギーは平面構造のものより



0.161eV低くなっており、振動数も実数のもののみ

Fig.3 六方晶リン化ホウ素非平面構造

となった。また、HOMO-LUMO差を比較すると平面構造は3.264eVで非平面構造の方は3.315eVと非平面構造の方が少し大きくなっており、最大ハードネスの原理からも非平面構造の方が安定構造であると考えられる。

得られた安定構造に水素ラジカルを反応させた。中心および外周の水素終端させた部分とそれ以外の部分それぞれのホウ素原子、窒素原子、リン原子合計6カ所で調べた。

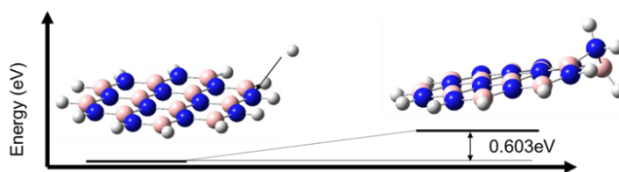


Fig.4 BNと水素ラジカルとの反応

BNは6カ所のうち、5か所でエネルギーが増大し、熱力学的に不安定になった。これは実際のBNが化学的に安定なことに一致する。

BPは6カ所すべてでエネルギーが減少し、熱力学的に有利に反応が進んだ。また、BNが反応した箇所のみ平面構造が崩れたのに対して、BPは分子全体の平面性が崩れていった。

BNは水素ラジカルとの反応性が低かったが、BPは高かったため、さらに水素ラジカルが反応した場合について計算するとFig6.のようにさらに大きく平面性が崩れた構造となった。このとき $\Delta E = -3.170\text{eV}$ となり、かなり熱力学的に有利な反応であると判断できる。

水素ラジカルと同様の反応位置の条件でBNに対しては BH_2 と NH_2 を反応させて、BPには BH_2 と PH_2 をそれぞれ反応させた。

どちらもB-N、B-P結合をつくるように反応が進みやすく、また水素ラジカルが面に対して垂直になるように結合したのに対してこれらの反応種は反応位置の隣接原子ともpopulationが存在し、面に対して斜めに結合した。

また、さらに複数反応した場合についても計算すると、反応した BH_2 と NH_2 または BH_2 と PH_2 同士が結合をつくる場合があった。ただし、面が平面ではないBPは、BNほど反応種同士が結合するモデルは多くなかった。このためBNの方が六方晶の積層成長がしやすいと考えられる。

【結言】

六方晶平面構造のBPはBNほど完全な平面構造ではないが存在することは可能であろう。その方法は同じように六方晶構造で平面性が崩れることがヘキサシラベンゼンの計算によって報告されている¹⁾ケイ素分子でも格子定数をあわせた基板上に単層膜を形成できる²⁾ことから同じような可能性があるだろう。ただし、その反応性は高く、BNが反応位置のみでの局所的な平面性の崩れであるのに対し、反応種と結合すると分子全体で崩れていってしまう。そのため成長させるためには成長反応の際の気相中の条件を厳しく選択する必要があると考えられる。

【参考文献】

- 1) Shigeru Nagase, Hiroyuki Teramae, Takako kudo J.Chem.Phys.,86(1987) 4513
- 2) Boubekeur Lalmi, Hamid Oughaddou, et al Applied Physics Letters 97 (2010) 223109

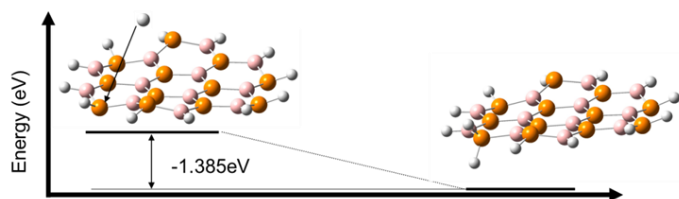


Fig.5 BPと水素ラジカルとの反応

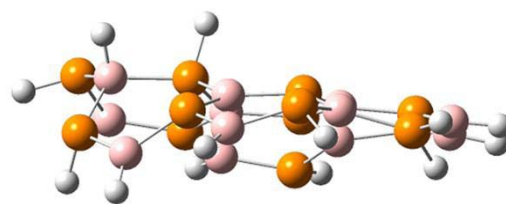


Fig.6 BPと複数の水素ラジカルとの反応

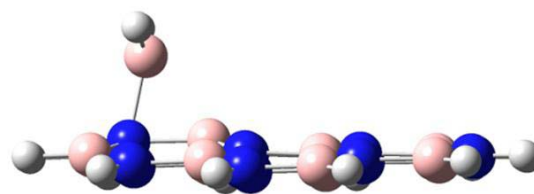


Fig.7 BNとBH2の反応