

1E10

(MBH₄)_n および(MAlH₄)_n (M=Li, Na; n=1~6)クラスタの 構造と電子状態に関する理論研究

(千葉工大院・工¹, 慶大・理工²) ○松澤 秀則¹, 川崎 夕美絵¹, 岩田 末廣²

Theoretical Study on Geometric and Electronic Structures of (MBH₄)_n and (MAlH₄)_n (M=Li, Na; n=1~6) Clusters

(Chiba Institute of Technology¹, Keio University²)○Hidenori Matsuzawa¹, Yumie Kawasaki¹,
Suehiro Iwata²

【序】水素化ホウ素および水素化アルミニウム化合物は、水素吸蔵化合物として知られ、またそれらの結晶は固体電解質として高速イオン伝導 (LiBH₄) など特異的な性質を示すことが報告されており、固体に対する物性研究が実験、理論ともに活発に行われている。しかし、分子やイオンクラスターとしての構造や電子状態を扱った研究例はきわめて少ない。そこで、本研究では [Li_m(BH₄)_n]^{+m-n}, [Li_m(AlH₄)_n]^{+m-n}, [Na_m(BH₄)_n]^{+m-n}, [Na_m(AlH₄)_n]^{+m-n} (n=1~6) クラスタを対象として、これらの構造と電子状態、クラスターへの電子付加・電子脱離による状態変化を調べたので報告する。

【方法】各クラスターの構造は、基底関数に aug-cc-pVDZ を用い、2 次の Møller-Plesset 摂動(MP2)法により求め、振動解析によって安定性を評価した。プログラムは、Mac Pro および自然科学研究機構計算科学研究センターの SGI UV1000 上で、Gaussian09 を使用した。

【結果および考察】 BH₄⁻, BH₄²⁻ および AlH₄⁻, AlH₄²⁻ 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。中性の 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、その結合エネルギーは 15.5eV であっ

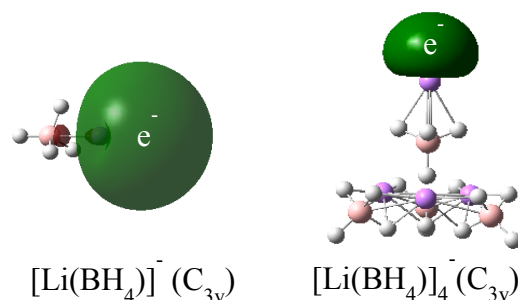


図1 過剰電子の分布

た。一方、中性の AlH₄ は AlH₂...H₂ と AlH₃ + H の 2 種類の構造が得られ、前者の方がエネルギーは 1.01eV 低かった。[Li(BH₄)_n] (n=1-6) では、1 ~ 3 量体が平面構造、4 量体と 5 量体では、平面構造と立体構造が得られた。4 量体の立体構造 (図 1) は「3 量体 + Li(BH₄)」となっており、結晶中でも類似の構造が見られた。また 6 量体は、2 組の 3 量体が重なった立体構造であった。[Li(AlH₄)_n] (n=1-6) の場合も、基本的にはホウ素系と同じ構造だが、全体的に対称性はホウ素系よりも低かった。[Na(XH₄)_n]

(X=B, Al) (n=1-6)も、基本的にLiと類似した構造であるが、4量体の立体構造では、2量体が単位になっていた。

それぞれの構造に1電子を付加した場合、付加の前後で構造およびエネルギーの変化はほとんどなかった。

これは付加した電子が構造

中に取り込まれず、過剰電子としてBH₄⁻やAlH₄⁻から離れた位置のLi⁺に電子が付加する(図1)ためである。金属原子の数が多い[Li_{n+1}(XH₄)_n]⁺ (X=B, Al)の幾何構造では、直線構造(図2a)が最安定となったが、1電子付加によって、折れ曲がり構造(図2b)となり、2~4量体では、図2cのXH₄がe⁻に置き換わった形になる。したがって、e⁻が金属イオン同士をつなげるはたらきをしていると考えられる。

電子脱離では、1電子脱離で水素原子が脱離するケースと、2電子脱離で水素分子が脱離するケースがあった。水素原子が脱離する場合は、残った水素がH-X-Hの架橋構造を作る。このケースは金属イオンとXH₄が同数のときに起こりやすい。また水素分子が脱離するタイプは金属イオンよりもXH₄の数が多いときにみられる。これはLi⁺やNa⁺の数が少ないことで、XH₄同士が近づきやすくなるためと考えられる。そして、XH₄の数が多いほうが、少ないエネルギーで電子が脱離することがわかった。

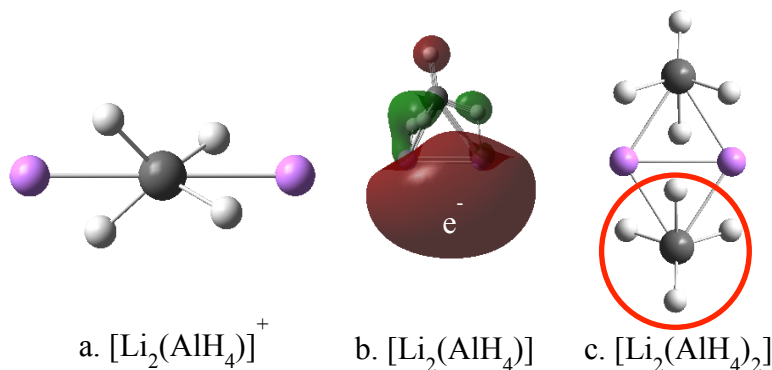


図2 過剰電子の役割

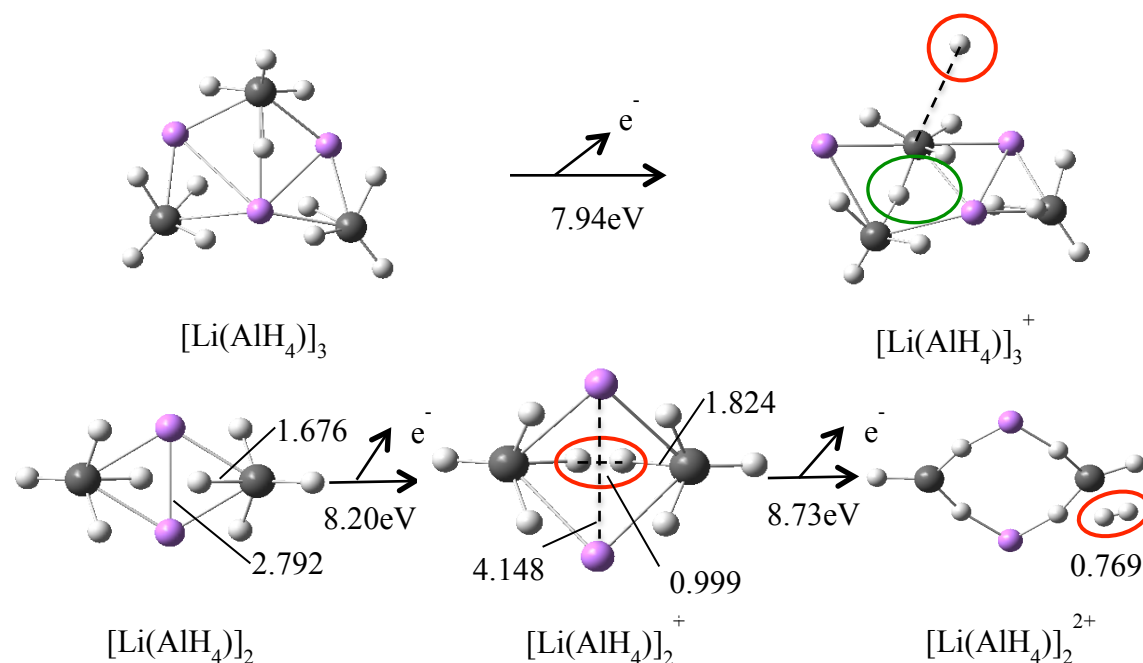


図3 電子脱離による水素原子または水素分子の脱離