

## 2P136

### LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-7) クラスタに対する水素原子吸着の理論研究

(千葉工大院・工) ○草間 文博, 磯貝 友佳理, 石橋 千晶, 松澤 秀則

Theoretical Study of Hydrogen Absorption on LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-7) clusters

(Chiba Institute of Technology) ○Fumihito Kusama, Yukari Isogai, Chiaki Ishibashi,  
Hidenori Matsuzawa

【序】多成分合金クラスターは、その組成やサイズを制御することで様々な表面状態を作り出すことができることから、新規触媒や機能性ナノ粒子としての応用が検討されている。その中でも、アルカリ金属-アルミニウムクラスターは、その生成方法も確立されつつあり、構造や電子状態に関する実験および理論研究が数多く報告されている。当研究室でも、これまで Li-Al や Na-Al クラスタの構造と電子状態の関係に注目し、理論的に研究をおこなってきた。今回は LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-7) クラスタに注目し、水素吸蔵合金としての利用を視野に入れて、クラスターに水素原子を吸着させた際の構造と電子状態の変化について、密度汎関数理論を用いて詳細に検討したので報告する。

【計算方法】これまでの研究から得られている LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-7) クラスタの最安定構造に、水素原子を可能な限り付加し、それぞれの平衡構造を求め、安定性を振動解析で評価した。また、得られた最安定構造から、水素吸着による安定化エネルギーを求めた。計算は B3LYP 法で、基底関数として 6-311++G\*\* を用い、プログラムは Mac Pro 上で Gaussian 09M を使用した。

【結果及び考察】LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-7) クラスタの H 原子吸着では、n=1-4 で見られる吸着による構造や電子状態の変化が、n=5-7 でも再現される。LiAl<sub>n</sub><sup>-</sup>(n=1-4) クラスタに H 原子が最大限に吸着した状態を図 1 に示す。n=1 のとき、H 原子は 4 個まで Al に付加して、AlH<sub>4</sub><sup>-</sup> となり、Li<sup>+</sup> との間で Li-(H)-Al の架橋を 2 カ所で形成する。また HOMO の電子は、架橋部分全体に分布し、SOMO の電子は Li の外側に広がる軌道に収容される。このとき、H 原子の吸着安定化エネルギー ( $E_H$ ) は 70.2 kcal/mol であった。5 個目の H 原子は過剰電子のある場所に吸着し、広がった軌道が被占される。この状態も安定で、 $E_H$  は 69.2 kcal/mol となった。n=2 では、クラスター構造を保った状態で H 原子は 6 個まで付加する。このとき、Al-Al 結合が維持され、HOMO は Al-Al の結合性軌道になるとともに、6 個の H 原子全体に広がる。LUMO は Li 上に分布するが、n=1 の SOMO に比べて小さい。このとき、 $E_H$  は最も大きく、67.5 kcal/mol であった。もう一個 H 原子が付加すると、H 原子は Al-Al 間に位置し、Al-Al の距離は 3.17 Å となり結合が切れる。その結果、HOMO が Li 上の大きく広がるようになり、2nd HOMO 以下の軌道にも Al-Al の結合性軌道は見られない。H<sub>3</sub>Al-(H)-AlH<sub>3</sub> のユニット構造を作っており、この段階でクラスター構造が崩れたと考えることができる。n=3 では、クラスターの構造を

保ったまま、H原子は11個まで吸着する。このとき11個目のH原子は、 $n=1$ のときと同様にLiの外側に吸着し、HOMOはLi上の大きく広がって分布する。2ndおよび3rd HOMOはAl-(H)-AlおよびAl-(H)-Liの架橋部分全体を含み、Al-Al間にH原子が配置しても、Al-Al結合は切断されない。H原子が6個吸着したときの安定化エネルギー（66 kcal/mol）が最も大きかったが、これはシェルモデルの1D shellが閉殻になるケースであり、クラスターとしての性質が強いと考えられる。そしてH原子数が11個のとき、クラスター構造が壊れると、安定性は小さくなる（60 kcal/mol）。 $n=4$ では、12個までH原子が吸着し、最安定構造は三重項状態であった。このとき、2ユニットの $\text{H}_3\text{Al}(\text{H})\text{-AlH}_3$ がLiに配位する。 $n=1$ から4までは、基本的にクラスター自身の骨格を保ちながら、H原子が付加し、飽和状態以上になるとAl-Al結合が切れて、クラスターが壊れる。H原子を最大限に吸着したとき、安定化エネルギーは大きくなる傾向にあり、またクラスター骨格が壊れると安定度は小さくなる。

$n=5$ 以上では、H原子の吸着数が増えるにしたがって、安定なクラスター骨格から次第に骨格構造を変化させ、あくまでクラスターとしての性質を保とうとする。 $n=5$ では、6個のH原子を吸着させた段階で、クラスターの骨格が変化する。H原子数が11~12個でクラスターの構造が崩れ、17個付加したところで2ユニットの $\text{H}_3\text{Al}(\text{H})\text{-AlH}_3$ がLiに配位した。 $n=6$ では、八面体骨格の安定なクラスターにH原子が付加する。H原子が8個付加したところで、8面体骨格が崩れる（頂点にLi原子が配置される）。その後は、H原子が増えるにつれて、Li原子を中心に $\text{H}_3\text{Al}(\text{H})\text{-AlH}_3$ のユニットが配置される。これは $n=7$ の場合も同様で、H原子が8個付加したところで、クラスターの骨格が変化して、その後は $\text{H}_3\text{Al}(\text{H})\text{-AlH}_3$ の構造を作る。以上から、吸着するH原子の絶対数は $n$ の増加とともに増えるが、クラスターの骨格を保った状態でのH原子の吸着数はむしろ $n=1-4$ の方が、 $n=5-7$ よりも多かった。また、Liのみに直接H原子が付加するのは、Rydberg軌道が存在する場合に限られることが明らかとなった。

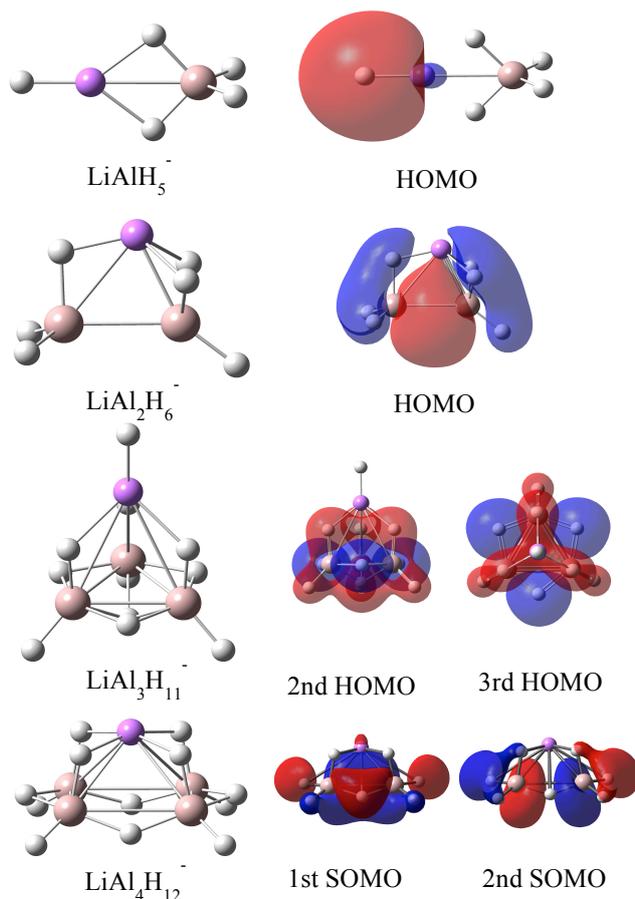


図1  $\text{LiAl}_n^-$  ( $n=1-4$ )クラスターにH原子が最大限に吸着した状態