

軽金属を用いた中間的な吸着力をもつ水素吸着分子の理論的探索

(東海大理) ○坂本 章、石川 滋

Theoretical search of the adsorbent molecules for hydrogen
with a middle adsorption force using light metals

(Tokai Univ.) ○Akira Sakamoto, Shigeru Ishikawa

【序】一般に分子間力は、(1) 遠距離から働く古典的なクーロン力に由来する引力、(2) 近距離で働きはじめる量子論から導かれる化学結合にあずかる引力、(3) ごく近距離で働くパウリの原理に基づく斥力の三つに分類される。(1) の力には配向力、誘起力、分散力などがあり、(2) の力には電荷移動力と交換力がある。(3) の力は交換斥力と呼ばれ、閉じた電子殻同士が接近するに従って著しく増大する。分子の固体表面への吸着には、(1) と (2) の力に基づく二つの機構があり、それぞれ物理吸着ならびに化学吸着と呼ばれている。これらの吸着エネルギーの典型的な大きさは、物理吸着で 0.2 eV、化学吸着で 2 eV ほどである。近年、燃料電池駆動車の実用化に向けて、軽量で高密度の水素貯蔵材料が求められている。物理吸着材料では、水素分子の吸着力が 0.05–0.1 eV と小さいため、大容量貯蔵のためには高圧かつ極低温が必要であり、一方、化学吸着材料では、大きな化学結合エネルギーや活性化エネルギーに由来する熱化学上ならびに速度論上の課題がある。そこで本研究では、(1) と (2) の力を組み合わせて、それらの中間の力で水素分子を吸着する系の実現性を理論的に検討した。選んだ相互作用系はカチオン–閉殻分子である。この系の分子間力は、遠距離ではカチオンが分子に及ぼす誘起力が支配的で、近距離では分子からカチオンへ電子が移動することで電荷移動力が働く。電荷移動のし易さは、カチオンの電子親和力と分子のイオン化エネルギーに依存する。手始めに簡単な系を選んで、その分子間力の成分を分子軌道法で解析した。カチオンには Li^+ と Be^{2+} 、分子には He と H_2 を選んだ。

【理論】金属カチオンと 2 電子閉殻系分子の相互作用エネルギーを、単純ヒュッケル法で求めた。カチオンの LUAO と分子の HOMO のエネルギー差を $\Delta\alpha$ 、共鳴積分を β とすると、相互作用エネルギーは、 $\Delta\alpha \gg -\beta$ のとき、 β の 2 次までとると

$$\Delta E = 2 \left[-\frac{\beta^2}{\Delta\alpha} - \left(1 - \frac{\beta^2}{\Delta\alpha^2} \right) \gamma \right] \quad (1)$$

と表される。ここで $-\gamma$ は 1 電子あたりの誘起力である。式(1)の第 1 項は電荷移動力を表し、第 2 項は誘起力を表している。カチオンの LUAO には、電子密度で $2\beta^2/\Delta\alpha^2$ だけの電荷移動があるので、その分カチオンの正電荷は減少し誘起力は弱められるが、相互作用エネルギー全体の大きさは β の増加とともに増加する。このことを表現するために、電荷移動によって生じた共有結合の強さを Mayer の結合次数をつかってはかることにする。結合次数 B は、 β の 2 次までとると

$$B = \frac{4\beta^2}{\Delta\alpha^2} \quad (2)$$

となる。これを式(1)に代入して、

$$\Delta E = -\frac{\Delta\alpha}{2}B - 2\gamma \quad (3)$$

を得る。ここで、 $\Delta\alpha - \gamma \approx \Delta\alpha$ とした。相互作用エネルギーの大きさは、カチオンと分子の接近によって誘起力と電荷移動力によって増加することがわかる。

【結果】MP2/cc-pVTZ 計算によって ΔE と結合次数を求めた。誘起力相互作用 (-2γ) は、距離が R だけ離れた電荷 q のカチオンと分極率 α の分子との間の相互作用 $-q^2\alpha/2R^4$ によって求め、点電荷計算と比較した。 ΔE からこれを差引いて、共有結合性の相互作用 $\Delta E + 2\gamma$ を求めた。図1に $\text{Li}^+\text{-He}$ 系の ΔE と -2γ を R の関数として示す。 ΔE は R が 3.65 Bohr (1.93 Å) のとき最小値 -70 meV をとる。誘起力は点電荷計算から求めた値とよく一致し、 ΔE の約半分を占めていることがわかる。図2に $-(\Delta E + 2\gamma)$ を結合次数に対してプロットして示す。極小値近くでは交換斥力の寄与が大きくなるので、 R の範囲は 9.44 Bohr (5.0 Å) から 4.72 Bohr (2.5 Å) までとした。この範囲で結合次数は R の減少に伴って 0.002 から 0.042 まで増加し、極小値では 0.10 となった。この結合次数の値は 1 よりかなり小さいので、電荷移動による誘起力の減少は無視できる。図2から、 $-(\Delta E + 2\gamma)$ は結合次数に比例して増加することがわかる。直線の傾きから $\Delta\alpha$ を求めると、0.88 eV となった。この値は ΔE の 10 倍以上であり、 $\Delta\alpha \gg -\beta, \gamma$ とみなせる。以上のことから、結合次数の小さい場合に、式(3)の近似がよくあてはまると結論できる。

誘起力と電荷移動力の組み合わせにより、物理吸着と化学吸着との中間の分子間力が得られる系があることが分かった。電荷移動力は分子間力を強めるだけでなく、フロンティア軌道相互作用を通じて分子吸着の選択性を与える。従って、ここで扱った分子間相互作用は、水素貯蔵の問題だけでなく、触媒や酵素反応、分子認識などに深い関わりをもつ。

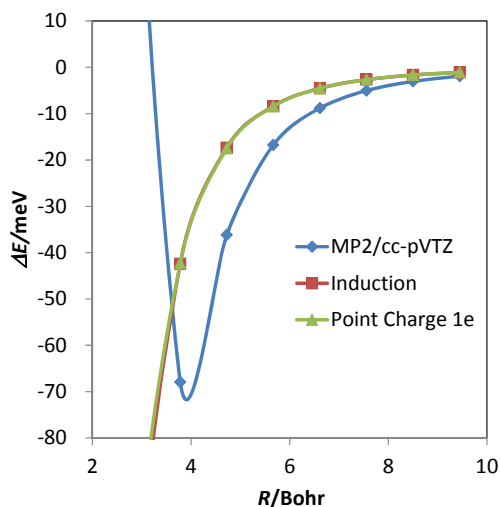


図1 $\text{Li}^+\text{-He}$ 相互作用エネルギー

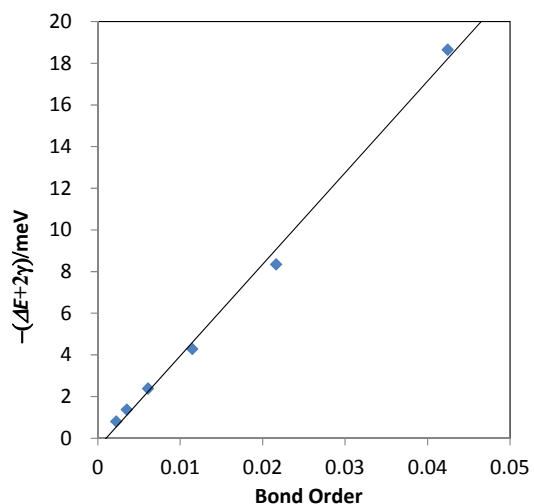


図2 $-(\Delta E + 2\gamma)$ vs Bond Order