

(東海大理・長崎総科大新創研) ○ 稲垣 祐亮・石川 滋・山邊 時雄

【序】近年、新たな水素貯蔵材料としてアルカリ金属を添加した炭素材料が検討されているが、これらの金属原子への水素吸着機構はあきらかではない。そこで本研究では非経験的分子軌道法を用いて、アントラセンなどの芳香族炭化水素に結合したアルカリ金属原子（リチウム、ナトリウム、カリウム）への水素吸着機構を検討した。さらにベリリウムやチタン原子への水素吸着についても検討した。

【方法】計算方法には B3LYP/6-31G**を用いた。さらに必要に応じて B3LYP/6-311G**、MP2/6-31G**、MP2/6-311G** での計算を行った。

【結果】(1) アルカリ金属原子への水素吸着

表1に金属原子がアントラセンに結合したときの1原子あたりの束縛エネルギーをNPA電荷とともに示す。リチウム原子の束縛エネルギーは-25 kcal/mol であり、他のアルカリ金属原子に比べ約3倍の値であった。これらのアルカリ金属原子に水素を吸着させたときの最適化構造を図1に示す。表2に水素1分子あたりの束縛エネルギーを金属原子-水素原子間距離とともに示す。

リチウム原子へ水素分子が吸着した場合、リチウム原子と水素分子との距離は約 2.1 であった。水素分子の核間距離の変化は小さく約 0.007 だけ伸びた。ゼロ点補正をした水素1分子あたりの束縛エネルギーは、An1 構造で-0.43 kcal/mol、An2 構造で-0.89 kcal/mol であった。リチウムの電荷はAn1で0.75、An2で0.86とAn2のほうがより正に荷電しており、水素分子はわずかに負に荷電するかもしれない。このことから種々の芳香族炭化水素に結合したリチウムについて、その電荷と水素の分極率からリチウム原子と水素分子との間の誘起力を計算し、束縛エネルギーと比較したところ、これらの間に直線的な関係が見出され、水素分子はリチウム原子の電荷が大きいほど強く吸着されることがわかった。

表1 金属原子 1 原子あたりの束縛エネルギー
(kcal/mol)と NPA 電荷 (平均)

構造	ZPE 補正なし	ZPE 補正あり	NPA 電荷
Li ₂ An1	-24.03	-23.47	0.75
Li ₂ An2	-25.47	-25.27	0.86
Na ₂ An2	-8.31	-8.99	0.69
K ₂ An2	-8.46	-9.50	0.72
BeAn	-18.46	-17.70	1.29
TiAn	-14.02	-14.23	0.75

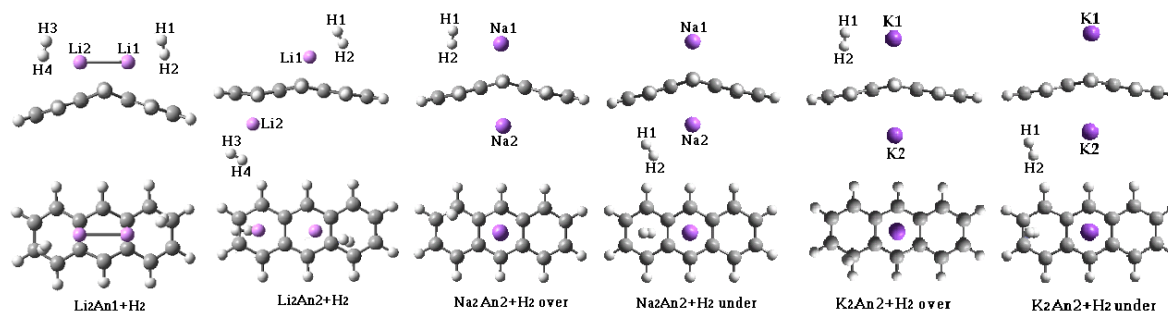


図1 水素分子を吸着したアントラセン - アルカリ金属化合物の構造

表 2 水素 1 分子あたりの束縛エネルギー(kcal/mol)と M-H 間平均距離

構造	ZPE 補正なし	ZPE 補正あり	M-H/
$\text{Li}_2\text{An1}+\text{H}_2$	-2.48	-0.43	2.11
$\text{Li}_2\text{An1}+2\text{H}_2$	-2.46	-0.50	2.11
$\text{Li}_2\text{An2}+\text{H}_2_{\text{over}}$	-2.54	-0.53	2.14
$\text{Li}_2\text{An2}+\text{H}_2_{\text{under}}$	-2.58	-0.89	2.09
$\text{Li}_2\text{An2}+2\text{H}_2$	-2.56	-0.72	2.12
$\text{Na}_2\text{An2}+\text{H}_2_{\text{over}}$	-0.78	0.65	2.92
$\text{Na}_2\text{An2}+\text{H}_2_{\text{under}}$	-1.25	0.18	2.81
$\text{K}_2\text{An2}+\text{H}_2_{\text{over}}$	-1.09	0.48	3.21
$\text{K}_2\text{An2}+\text{H}_2_{\text{under}}$	-1.19	0.21	3.40
$\text{BeAn}+\text{H}_2$	-6.24	-2.46	1.63
$\text{TiAn}+\text{H}_2$	-45.54	-44.99	1.73

他のアルカリ金属の場合、リチウムとは異なり水素 2 分子が吸着した構造は得られなかった。金属原子と水素分子間の距離はナトリウムでは 2.8～2.9 、カリウムでは 3.2～3.4 であり、リチウムより長くなっている。水素分子の核間距離の変化は小さく約 0.006 だけ伸びた。ナトリウム原子の NPA 電荷は 0.69、カリウムでは 0.71 であり、リチウム原子より小さい。ゼロ点補正後の水素分子の束縛エネルギーは、ナトリウム、カリウムとも正の値となり不安定化することがわかった。

(2) ベリリウム原子への水素吸着

図 2 にアントラセン - ベリリウム化合物ならびにその水素吸着体の最適化構造を示す。ベリリウム原子の束縛エネルギーは -18 kcal/mol であった。ベリリウムの電荷は 1.3 とアルカリ金属に比べ大きな値を持つ。水素分子が吸着するとベリリウムは炭素 6 員環の中心から水素よりにずれた。ベリリウム原子と水素分子間の距離は 1.63 でリチウムより短い。水素分子の核間距離変化は 0.03 とアルカリ金属に比べ大きく伸びた。水素分子の束縛エネルギーは -2.5 kcal/mol であり、リチウムより大きな値が得られた。

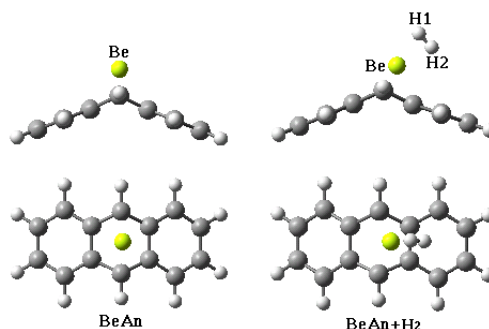


図 2 アントラセン - ベリリウム化合物への水素吸着

(3) チタン原子への水素吸着

図 3 にアントラセン - チタン化合物ならびにその水素吸着体の最適化構造を示す。チタン原子の束縛エネルギーは 3 重項状態から計って -14 kcal/mol であった。チタンの電荷は 0.75 であり、4 s 軌道からアントラセンへ電子が移動している。水素分子はチタン原子に解離的に吸着し、H-H 間距離は 2.7 、M-H 距離は 1.73 となった。水素分子の束縛エネルギーは -45 kcal/mol であり、水素の放出には不利である。

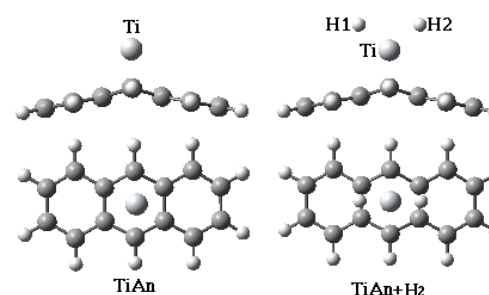


図 3 アントラセン - チタン化合物への水素吸着