

博士論文

水素化アルミニウム及びボロンクラスターの
正二十面体構造及び平面構造の研究

山村 仁

目次

第1章 序論

1.1 クラスタ	1
1.2 シリコンクラスタ	3
1.3 アルミニウムクラスタ	4
1.4 ボロンクラスタ	5
1.5 B_{13}, Al_{13} クラスタの安定構造と軌道	7
1.6 Al クラスタの水素吸蔵材料としての可能性	8
1.7 クラスタ構造の保持	9
1.8 気相クラスタの作成方法	10
1.9 本研究の目的	11

第2章 B,Al クラスタの構造安定性と結合状態の分子軌道による判定

2.1 Gaussian の機能	12
2.2 Al-H クラスタに最適な汎関数の決定	14
2.3 計算手法	17
2.4 クラスタ構造の安定性及び考察	18
2.4.1 Al_{13}, B_{13} の安定性と軌道エネルギー	18
2.4.2 C_{10}, Si_{10} の安定性と軌道エネルギー	24
2.5 Woods-Saxon モデルとの比較による結合性の判定	28
2.5.1 球対称ポテンシャルの シュレーディンガー方程式の差分法による解法	29
2.5.2 Al, B, Si クラスタへの Woods-Saxon モデルの適用	29
2.6 結論	35

第3章 水素化 Al クラスタの安定構造の計算

3.1 Gaussian による構造計算	36
3.2 最適化した構造の結果	38
3.2.1 CAGE	38
3.2.2 CAGE'	39
3.2.3 PLANE	40
3.2.4 CLOSE PACK	41
3.2.5 CAGE0	42
3.2.6 CAGE''	43
3.2.7 PLANE12	44
3.2.8 CLOSE PACK12	45

3.3 最適化した構造の相対エネルギー	46
3.4 各クラスターの構造とエネルギーの関連性	47
3.5 $n=13-20$ の相対エネルギー	48

第4章 水素化 Al,Mg の計算と水素吸蔵性能の評価

4.1 脱離過程での安定構造の決定	49
4.2 ギブス自由エネルギーによる水素吸着・脱離条件の検討	49
4.2.1 Mg_{10} (原子吸着)	50
4.2.2 Mg_9Ni, Mg_9B, Mg_9C (原子吸着)	51
4.2.3 Al_{13}^- (原子吸着)	54
4.2.4 $Al_{12}Li_3^+$ (原子吸着)	55
4.2.5 $Al_{13}^-, Al_{12}N^+, Al_{12}Li_3^-$ (分子吸着)	56
4.2.6 結果のまとめ	59

第5章 水素化 Al クラスターの作成に向けた調査結果

5.1 作成装置概略	60
5.1.1 装置構成	60
5.1.2 ホットフィラメント電子銃(E-gun)	61
5.1.3 アインツェルレンズ	62
5.1.4 真空ゲージ	62
5.1.5 EQSIT の基本原理	63
5.1.6 EQSIT の特徴	64
5.2 水素化 Al クラスターの原料の候補	65
5.2.1 Al 表面に生成する Al_mH_n 分子	65
5.2.2 固体 AlH_3 の昇華	67
5.3 AlH_3 の精製方法	68
5.3.1 化学反応による方法	68
5.3.2 Al と水素流体の直接反応	69
5.4 AlH_3 の物性	70
5.4.1 熱重量測定	70
5.5 AlH_3 の蒸気圧の計算	72
5.5.1 アレニウスプロットによる計算	72
5.5.2 各物質の蒸発エンタルピーからの計算	73
5.5.3 蒸気圧の計算結果の考察	74
5.6 水素化 Al クラスターの作製実験	75
5.6.1 メインチャンバー内の残留ガスの測定	75
5.6.2 AlH_n 密閉容器の接続および Q_{mass} イオナイザーによる測定	77
5.6.3 EQSIT イオナイザーによる測定	79

5.6.4 考察及び今後の展望	85
-----------------	----

第6章 結論

6.1 B,Al クラスターの構造安定性と結合状態の分子軌道による判定	86
6.2 水素化 Al クラスターの安定構造の計算結果	86
6.3 水素化 Al、Mg クラスターの計算と水素吸蔵性能の評価	86
6.4 水素化 Al クラスター作成に向けた調査結果	87
謝辞	88
参考文献	89

第 1 章 序論

1.1 クラスタ

クラスタとは数個から数十個程度の、有限個の原子から構成される原子団である。サイズが小さいクラスタの中にはバルクのような固体状態や単独の原子とは異なる物性を持ち、物理的、化学的に異なる振る舞いをする元素があることが知られている。一部の元素は特定の原子数で特異的に安定なクラスタを形成し、この数を魔法数と呼ぶ。希ガスクラスタに見られるような正二十面体を基本とした幾何学的構造に由来する数、アルミニウムクラスタに見られるような荷電子の自由電子模型に由来する数、フラーレン C_{60} のように特異的に安定な分子を作るため現れる数などがあるが、クラスタを構成する原子の種類やクラスタのサイズ、電荷などによって支配的な効果に変化する[1]。自由電子模型とは、最外殻電子がクラスタ内に放出されて自由電子のように振る舞うと考えるモデルで、クラスタのサイズの関係から、図 1.1.1 のような井戸型モデルと調和振動子モデルの中間のポテンシャルである、Woods-Saxon ポテンシャルを考える[2]。Woods-Saxon モデルとは、クラスタを球形分子と近似し、価電子の受けるポテンシャルを界面の影響を考慮して近似するモデルである。球対称な調和振動子と井戸型ポテンシャルの中間の形状のポテンシャルであり、式に表すと、

$$V(r) = V_0 \left(1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right) \right)^{-1} \quad (1.1.1)$$

となる。ここで、 r は中心からの距離、 R はクラスタの半径、 V_0 , a は定数である。このモデルから計算される魔法数は 2、8、18、20、34、40、58... である。魔法数の数だけ価電子を持つとクラスタの軌道は閉殻構造となり、電子的に安定となる。クラスタがこのポテンシャルに従う場合、各軌道のエネルギー準位は縮重度と形状から 1s, 1p, 1d, 2s, 2p, 1f, ... のようになる。Na、Al などの金属元素からなるクラスタはこのモデルと良い一致を見せる。典型的な金属クラスタである Na_n クラスタの質量スペクトルの例を示す[3]。図 1.1.2 に示すように、特定の原子数のクラスタが特に強いピークを示し、その次の原子数のピークが極端に小さくなっている事が分かる。Na クラスタで電子の殻模型が成立している事が分かる。また、 Al_{13}^- の場合、Al 原子は荷電子を 3 個もつので、自由電子として合計 40 個の電子がクラスタに放出されるため、閉殻構造を取り、化学的に安定になると考えられる。

孤立クラスタを発生させ構造を制御する事で、クラスタを構造単位としたナノ構造をもった新デバイスを作製できると考えられている。従ってクラスタの特性を解明する事で、クラスタ制御による物質のナノ構造制御が期待されている。

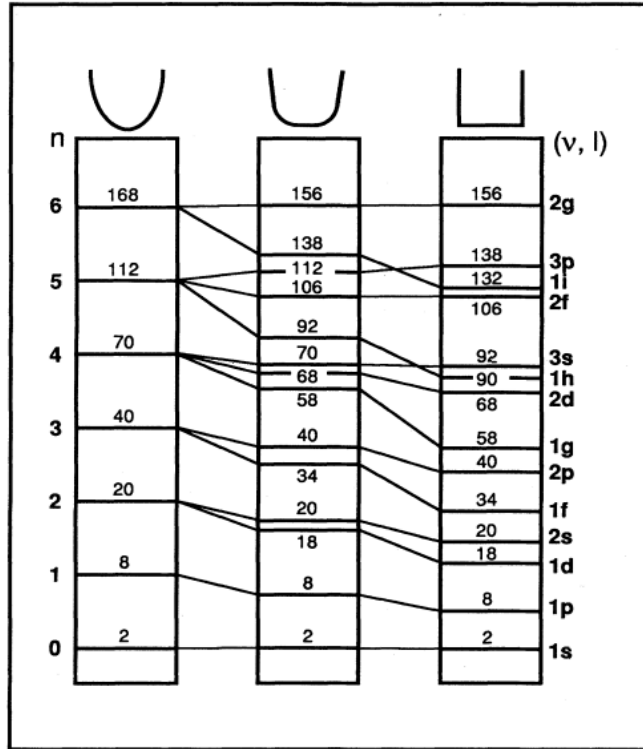


図 1.1.1 金属クラスターの価電子が受けるポテンシャル[3]。左が調和振動子モデル、右が井戸型モデル。金属クラスターはその中間的な形状のモデルである Woods-Saxon モデル[2]でよく近似できる。

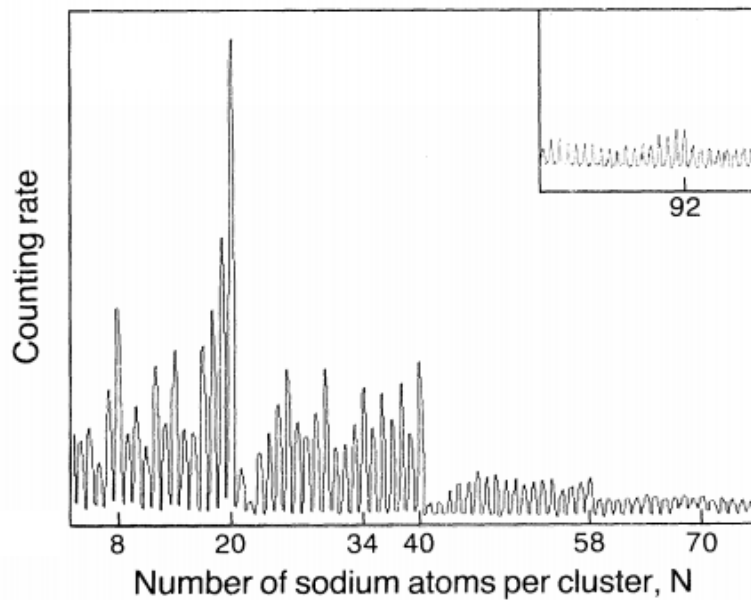


図 1.1.2 Na_n クラスターの質量スペクトル[3]。横軸が原子数、縦軸が強度。

1.2 シリコンクラスター

Si は古くから様々な分野で研究されており、Si クラスターも研究対象となっている。一般にクラスターはサイズが極めて小さいため表面原子の割合が多く、多数の原子がダングリングボンドを持つ。シリコン(Si)は結晶中ではダイヤモンド型の構造を取り結合は共有結合であるが、クラスター化するとダングリングボンドの影響によりコンパクトな構造に変化し、結合性が金属的なものになる[4]。しかし、ダングリングボンドに水素を結合させた水素化 Si クラスターはダイヤモンド構造を取り、結合性も共有結合に変化する(図 1.2.1)。つまり、同じ Si のクラスターでも構造を制御する事で構造や物性を変化させることができるという事である。構造制御を施したクラスターを用いることで、今までにない新しい材料の開発に繋がると期待されている。

Si クラスターを用いた薄膜作製の例として、遷移金属内包シリコンクラスターによるクラスター薄膜がある[5-6]。SiH₄ 雰囲気中で M (M=Mo, Nb) にレーザーアブレーションを施し MSi_nH_m クラスター(図 1.2.2)を発生させ、基板上に堆積させ熱処理することで、特徴的なクラスター構造を維持した薄膜が成長する。この薄膜は水素を含んでいないが a-Si:H と同様の Si ネットワークを持ち、p 型 a-Si:H のホール易動度(0.1 cm²/(V s))と比較して、32 cm²/(V s)という高い易動度を持つ事がわかった。このため、クラスター薄膜は新機能を持った魅力的な材料として考えられている。

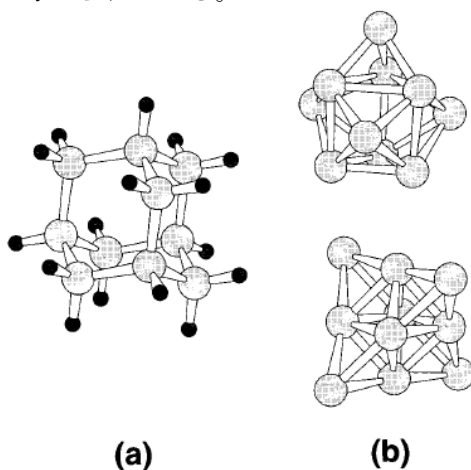


図 1.2.1 Si₁₀H₁₆ クラスター(a)及び Si₁₀ クラスター(b)の構造[4]

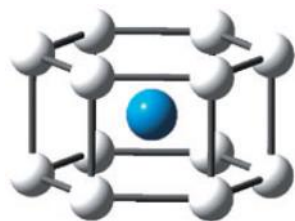


図 1.2.2 MoSi₁₂ クラスターの構造[5-6]

1.3 アルミニウムクラスター

アルミニウムは周期表で13族の元素で原子番号は13である。Alクラスターはボロンクラスターに比べて、原子数の少ないクラスターの研究が主に行われている。クラスター作製に関しては、主にレーザーアブレーションやアーク放電法によって行われている[7-9]。そのうちの一つである Al_n 作製の質量スペクトルを図1.3.1に示す[7]。このスペクトルにおいて $n=13$ においてピークを示している。これは、 Al_{13} は価電子数が40の魔法数クラスターであるためであると考えられる。また、原子内包型の正二十面体構造は最密充填構造に近い充填率を有しており、幾何学的にも閉じた構造であるためにピークが表れたと考えられる[10]。

Alクラスター及び水素化Alクラスターについて、安定な質量数や構造を計算で求めたという報告があるが[11-12]、質量数の大きな水素化Alクラスターの構造を実験的に特定したという報告はほとんどなされていないのが現状である。質量数の大きな水素化Alクラスターを詳しく分析するためにはクラスターのトラップなどが必要である。そのため、後に触れる四重極イオントラップ装置(EQSIT)はAlクラスターを研究する上で有用であると考えられる。

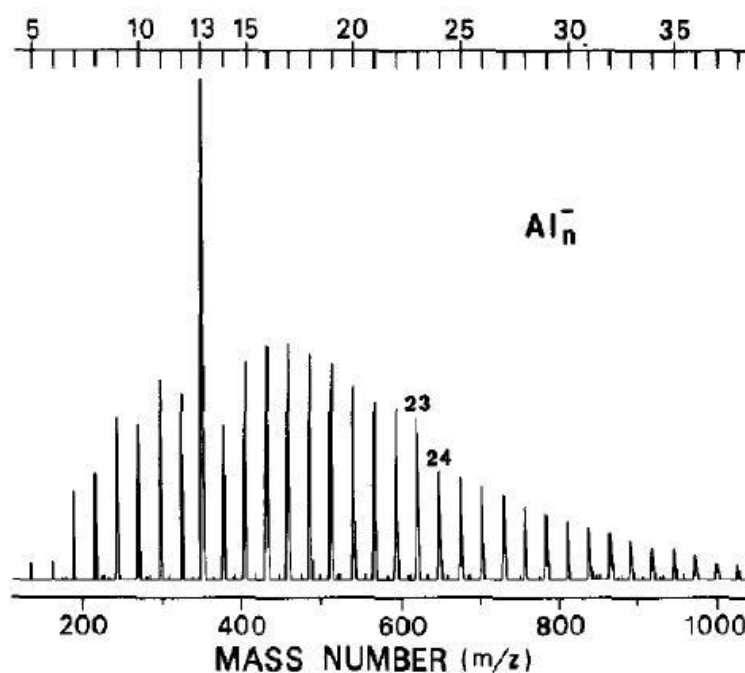


図 1.3.1 レーザーアブレーションによって発生させた Al_n^- クラスターの質量スペクトル

1.4 ボロンクラスター

ボロンはAlと同じ13族元素で原子番号は5である。ボロン単体ではあまり使用されないが、p型Si半導体作製のドーパ源に使用されたり、金属に添加することで極めて硬い材料として用いられる。ボロン(B)単体を含めたボロン系の固体には中空の B_{12} 正二十面体クラスター構造を組み合わせた結晶構造を取るものがある。代表的な結晶である α 菱面体晶ボロンと β 菱面体晶ボロンの結晶構造を図1.5.1に示す。このようにクラスターを構造に持つ結晶をクラスター固体と呼び、正二十面体が5回対称性を持つため単位格子が複雑になる特徴を持つ。

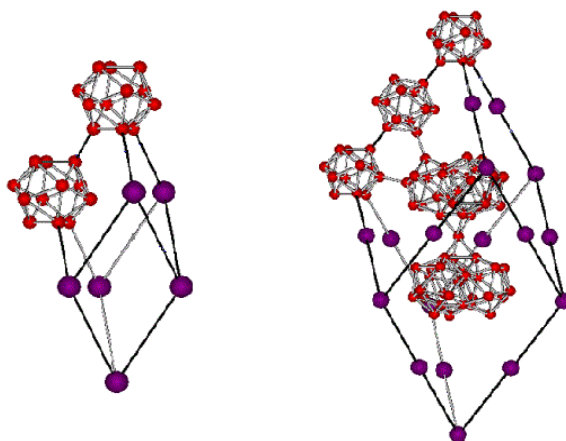


図 1.4.1 左; α 菱面体晶ボロン 右; β 菱面体晶ボロン
図中紫色の大球は B_{12} クラスターの位置を示している。

13族原子である水素化ボロン(ボラン)クラスターの研究の一つに、大石らによる $B_{12}H_n^+$ クラスターの研究がある[13-15]。これは四重極イオントラップ装置(EQSIT)およびガウシアンによる計算を用いた研究で、デカボラン $B_{10}H_{14}$ イオンとジボラン B_2H_6 を真空中でトラップし反応させることで $B_{12}H_n^+$ を作製している。 $n=0\sim 3$ では平面構造が、 $n=4\sim 12$ においては正二十面体構造が安定であるという計算結果が述べられている(図1.4.2)。Bクラスターは固体中では籠状正二十面体構造が安定であるが、真空中では正二十面体を取らず、平面構造が安定であるという特徴を持つ事が分かる。水素数によって結合性が変化する性質を持つ。

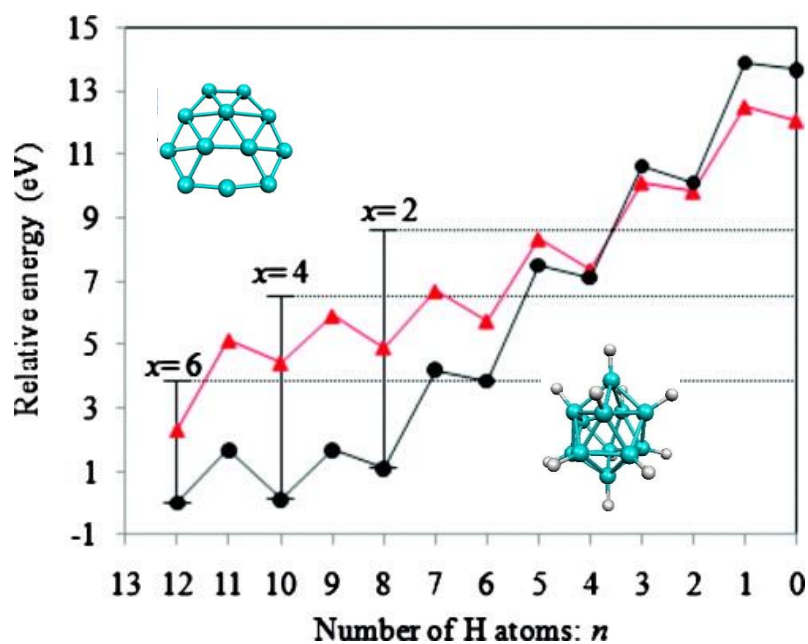


図 1.4.2 $B_{10}H_x^+$ と B_2H_6 から作製した $B_{12}H_n^+$ の水素数 n によるエネルギー推移。
赤線が平面構造、黒線が正二十面体構造。

固体中では正二十面体が安定であるのに対し、孤立ボロンクラスターは平面構造を取るという特徴から、ボロン単体からなるグラフェン様の二次元シート構造が安定に存在する事が計算から予測されている[16-18]。このボロン単体シート構造はボロンクラスターに見られるような正三角形を単位構造としており、三角格子から原子を取り除くことでできる六角形構造を含むことでより安定化する事が示されている(図 1.4.3)。この六角格子の割合はある程度の自由度を持ち、空孔の割合をコントロールする事でボロンシートの安定性や物性に变化を与える事が予想されている。このシートはわずか一原子分の厚みであるので、実現可能であればナノテクノロジー分野の進展に大きく貢献するものと考えられる。

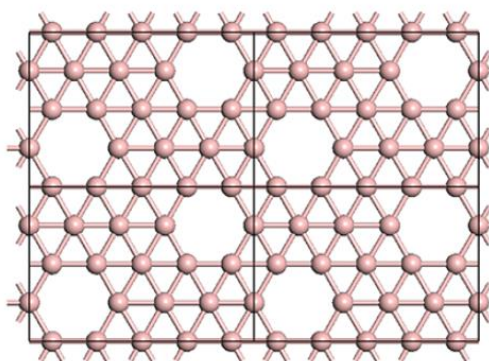


図 1.4.3 B 単体からなる二次元シート構造の例[17]。黒枠は単位格子。

1.5 B₁₃⁻、Al₁₃⁻クラスターの安定構造と軌道

正二十面体 B₁₃⁻, Al₁₃⁻ クラスタは価電子数が 40 であり、これは魔法数クラスターとなる。また、正二十面体であるので細密充填構造に近い充填率を持ち、幾何学的にもコンパクトな構造である。B、Al どちらも 13 族元素であるので、幾何学的、電子軌道的に B₁₃⁻, Al₁₃⁻ はいずれも安定であることが予想される。しかし、分子軌道計算の結果から、Al₁₃⁻ は安定であるのに対して B₁₃⁻ は不安定であり正二十面体構造を維持できないことが分かっている。大石らの先行研究[19]によると、安定なクラスターは HOMO 軌道が反結合的に、不安定なクラスターは HOMO 軌道が反結合的になるということが示されている。これはクラスターの軌道と安定構造に関係があることが示唆され、B₁₃⁻ の反結合性軌道である 1f_a 軌道を占有しないように中心原子を調整することで B₁₂M⁻ クラスタの一部が安定化する事を発見している。

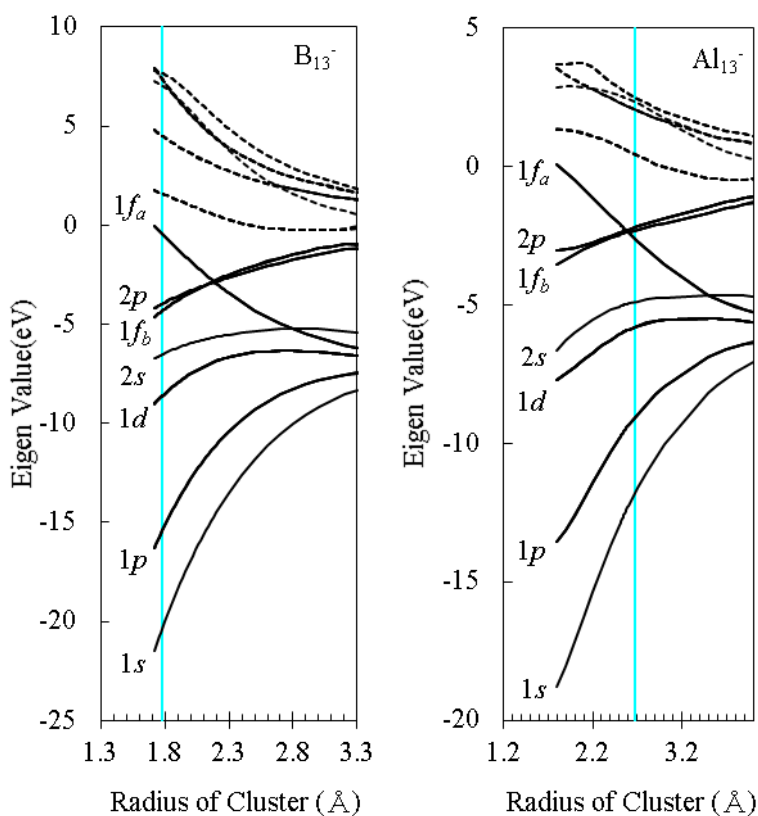


図 1.5.1 B3LYP/6-31G(d)で計算した R_{cluster} に対する正二十面体 B₁₃⁻, Al₁₃⁻ の軌道エネルギー。実線は占有軌道を、破線は非占有表している。垂直の線は最安定な R_{cluster} の値である。

1.6 Al クラスターの水素吸蔵材料としての可能性

温室効果ガスを排出することで地球温暖化がおり、自然環境の破壊が起こると言われている。人間の活動によって排出される温室効果ガスの代表に CO_2 が挙げられ、地球温暖化対策として CO_2 の排出量削減が課題となっている。排出量削減の手段として、主な CO_2 発生源である化石燃料に依存しない発電方法が研究されている。近年 CO_2 を発生させないクリーンなエネルギー源として水素が注目を浴びており、水素を利用した発電方法のひとつとして燃料電池発電が研究されている。また、近年は水素燃料電池を搭載した自動車の普及を進めるため、水素ステーションの建設計画や水素自動車の開発が盛んになってきている。燃料電池を搭載した自家用車を実用化するにあたって水素の貯蔵方法が問題となる。安全かつ安価に、高密度の水素を貯蔵・放出できるデバイスを得るための研究が日々進められている。

水素は高エネルギーであるが軽い元素であるので、高密度の状態での保存が運用の上で必須である。しかし、高圧ガスボンベや低温液化ガスはタンクを小型化が難しいという問題点がある。そこで水素貯蔵デバイスとして水素吸蔵合金が挙げられるが、その中でも特に水素化アルミニウムは水素貯蔵能力が高いため注目されている[20]。水素化アルミニウムの化学式は AlH_3 と表される。Al 原子が金属の中でも比較的軽い元素であるため、他の水素吸蔵合金と比べて重量当たりの水素の比率が多く、全重量の最大 10.1%まで水素を貯蔵できる。 AlH_3 の全重量の 10.1%という水素含有量は、アメリカエネルギー庁の掲げた 2015 年の目標値である、水素貯蔵デバイス重量の 9%の水素貯蔵能力を上回っている。そのため、 AlH_3 を水素貯蔵デバイスとして活用できる可能性がある。

水素吸蔵合金に求められる性質は上で述べた重量当たりの水素貯蔵能力の他に、水素の吸蔵と放出に掛かるエネルギーの小ささ、水素の素早い吸収と放出、反応熱のコントロールのし易さ、重量と体積、長期間繰り返し使用できること、高い物理的強度、安全性などが挙げられる。アルミニウムはこれらの条件を多数満たしていると考えられるが、一方でアルミニウムを直接水素化する過程に特殊な条件を必要とし、実用的な圧力である 100 気圧以下で水素化する事が難しいので、繰り返し使用できるようにするためには水素化プロセスの改善が必要である。一方、高真空状態でレーザーアブレーション法などにより気体となった Al はクラスターを形成し、固体に比べて比較的容易に水素を吸着する事が計算で示唆されている[11]。そのため、Al クラスターの性質の解明は Al の水素化過程の究明に重要であると考えられる。

1.7 クラスタ構造の保持方法

金属クラスターを水素吸蔵材料として主要する場合、十分な量を確保しなければならない。レーザーアブレーション法などで発生させた場合は高真空中に発生させるため、非常に濃度が薄くなってしまふ。しかし、クラスターをそのまま凝縮させるとバルクになってしまひ、クラスターの構造を保持できない。クラスター構造を保持したまま、固定化できるような材料として提案されているのが、有機金属構造体(MOF)である。MOFとは、ノードと呼ばれる金属原子がリンカーと呼ばれる有機配位子で架橋された三次元構造を有する多孔性材料のことである。代表的なMOFとして、MOF-5の構造を図1.7.1に示す[21]。MOF-5は、リンカーのテレフタル酸でノードの正四面体構造を持つ Zn_4O が4つ連結されたゼオライト状の大きな空間を持つ構造をしている。MOF-5は直径が 15.2\AA の空洞が形成され、この空洞中でのクラスターの保持が可能である。

実験的に、水素吸蔵媒体として利用できる金属クラスターを有機金属構造体内に導入し、その水素吸蔵特性を測定した結果が報告されており[22]、MOF-74(Mg)に $AlNaH_4$ クラスターを保持することで水素吸蔵性能および放出性能が向上する事が示されている。

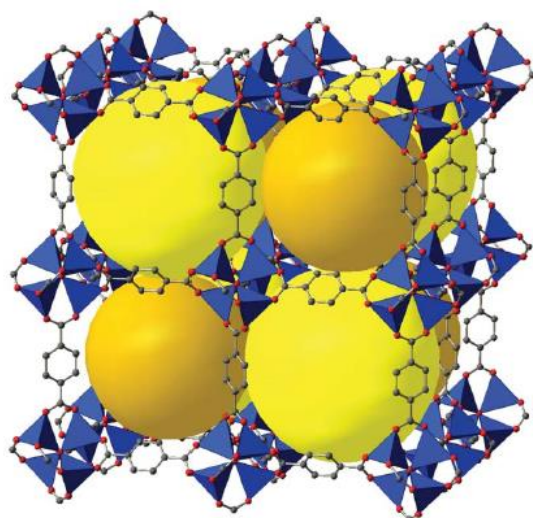


図 1.7.1 MOF-5 の構造 [21]

赤 : O 原子、灰 : C 原子

O 原子で構成される四面体の中心に Zn 原子が位置

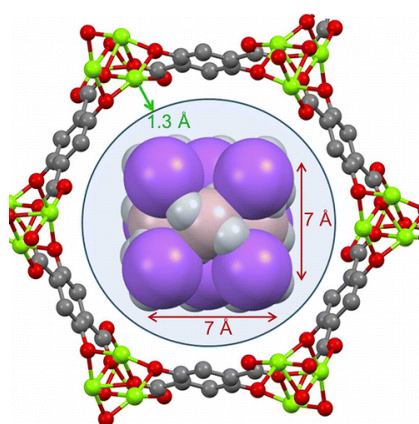


図 1.7.2 $NaAlH_4@MOF-74(Mg)$ の構造 [22]

ゼオライト状の空孔に $(NaAlH_4)_n$ を保持する構造となっている。

1.8 気相クラスターの作成方法

気相中での孤立クラスターの作成方法は、気化した原料ガスを冷却し、クラスターへと成長させる方法が基本である。現在利用されているクラスターの作製方法について説明する。

1.8.1 超音速ジェット法

試料気体を小孔から真空中に噴出することで気体が断熱自由膨張して急激に冷却され、気体が凝縮しやすくなる。小孔から噴出する際に他の分子と衝突しながらクラスターが成長する。低温を実現しているため、希ガスクラスターのようなファンデルワールス力で弱く結合する分子のクラスターを作製する事が出来る。通常放出されるガスは電氣的に中性である。

1.8.2 イオンパッタ法

希ガスイオンを真空中で数 keV の運動エネルギーに加速して試料に照射し、衝突の衝撃で試料の構成元素を真空中に放出させる。重い原子のほうが高効率であるため、キセノンが用いられる。クラスターを作製する際に用いられるだけでなく、薄膜作製や蒸着にも利用される。

1.8.3 レーザー蒸発法

試料表面に可視光レーザーを集光して照射することで照射した部分を蒸発させ、構成原子のクラスターを作製する方法である。ヘリウムガスをバッファガスとして導入することで発生したガスを冷却し、クラスターに成長させる。試料の連続的な加熱による劣化や高温化を防ぐためパルスレーザーを用いる。

1.8.4 アーク放電法

試料を電極にして高電流をかけることで放電現象を起こす。電圧を負荷することで高温になった電極から蒸発した気体が発する熱電子により放電現象が起こるが、その時生じた蒸気をクラスターの原料にする方法である。非常に高融点の物質を蒸発させる時に用いる。炭素電極を用いた熱陰極アークによるフラーレン作製が有名である。

1.8.5 四重極イオントラップ法 (EQSIT)

高周波イオントラップの一種で、4本の端子に電圧を印加することでイオン化したクラスターを捕獲して成長させる。電圧の周波数によりトラップできるイオンの質量を調節する事が出来るので質量を選別する目的で使用する。

1.9 本研究の目的

Al と B は同じ 13 族元素であるのに、クラスター化した時に安定構造と結合性に大きな差ができることが知られているが、その起源は明らかになっていない。また、金属結合クラスターは、定性的には自由電子近似が良い近似になるとされているが、定量的に評価されたことはなかった。

第 2 章では B、Al クラスターの結合性や安定構造の起源を明かし、クラスターの構造制御方法に新しい指針を示す。また、Al, B, Si クラスターとそれらの水素化クラスターについて、軌道エネルギー準位とエネルギー準位の原子間結合距離依存性を計算し、クラスター構造の安定性の起源、及び Woods-Saxon モデルによるクラスターの金属結合性の判定方法を、それぞれ検証した。

1.5 章で述べたようにアルミニウムは水素吸蔵材料として有望であるが、アルミニウム単体を直接水素と反応させて水素化アルミニウムを得ることは非常に難しい。しかし、クラスター化することで水素を吸着しやすくなると考えられている[12]。ナノレベルでのアルミニウムと水素の反応過程を調査することでアルミニウムの水素吸蔵材料としての性能を評価する事ができると考える。しかし、水素化 Al クラスター作製の研究は十分に進んでいない。そこで、水素化アルミニウムクラスターを作製し、Al クラスターの水素吸蔵性能を検証することが求められる。

第 3 章では、Al₁₂ クラスターが正二十面体構造を局所安定構造に持つ事に注目し、分子軌道計算により Al₁₂H_n⁺の水素吸着反応、脱離反応の経路及び全エネルギーから水素吸蔵性能を調査した。また、Al₁₂H_n⁺クラスターの作製実験を行うために Al クラスターの原料である AlH₃について調査した。

単体の軽金属の水素吸蔵材料として、AlH₃ と同時に水素化マグネシウム MgH₂ が注目されている。MgH₂ は AlH₃ と比べて比較的穏やかな温度と圧力の条件で水素を吸蔵するが、放出の際は逆に AlH₃ よりも高温が必要であり、常圧では約 300°C まで加熱する必要がある。しかし、Mg_mH_n もクラスター化することで放出の条件が穏やかになる事が計算から示唆されている。

第 4 章では、水素化 Al,Mg クラスターの水素吸蔵材料としての性能を、水素分圧を様々に変えながら生成ギブスエネルギーを比較し、実用的な範囲の環境の下で水素の吸蔵、放出が起こるかという観点から評価する。

常温常圧において、AlH₃ 固体を加熱する事によって水素が発生し金属 Al 粉末になる。その際水素化 Al ガスが発生していることは確認できない。しかし、これまで高真空中での AlH₃ が昇華するかの実験は行われていない。高真空中では僅かにでも AlH_n ガスが昇華し、水素化 Al クラスターの原料として利用できる可能性がある。

第 5 章では EQSIT で孤立 Al_mH_n クラスターを作製するために必要な水素化アルミニウムのガスを発生させる条件及び方法について考察した。また、AlH₃ 粉末を利用して AlH_n ガスの発生が起こるか調査し、EQSIT で Al_mH_n クラスターの作製実験を行った。

第2章 B, AI クラスターの構造安定性と結合状態の分子軌道による判定

2.1 ガウシ안의機能

本研究は計算機による計算機科学が中心であり、分子計算プログラムである GAUSSIAN 03W および GAUSSIAN 09W (以下 Gaussian) を用いた[25,26]。Gaussian プログラムは以下に示すような分子や反応のさまざまな性質を予測できる。

1. 分子エネルギーと構造
2. 遷移状態のエネルギーと構造
3. 結合エネルギーと反応エネルギー
4. 分子軌道
5. 多極子モーメント
6. 原子電荷と静電気ポテンシャル
7. 振動周波数
8. IR とラマンスペクトル
9. NMR 物性
10. 分極率と超分極率
11. 熱力学的性質
12. 反応経路

Gaussian では電子構造論に基づいた計算が行われる。分子の物理的性質は量子力学により、シュレーディンガー方程式を解くことによって正確に求めることができると考えられる[27,28]。しかし、シュレーディンガー方程式は複数の原子核と電子を対象とした多体問題であるので、水素原子のようなごく単純な系を除くと方程式の解を解析的に得ることは不可能である。したがって、大きな系では近似を用いて数値解を得る。より正確な解を得るために様々な数学的近似を用いるが、計算の手法によって大きく半経験的方法、*ab initio* 法、に大別できる。

半経験的方法は実験値から得られたパラメータを用いて計算を簡略化する。そのため、良く知られた分子については正確だが、未知の系については使用したパラメータが実際に適用できるかどうか依存する。*ab initio* 法は実験的なパラメータを用いず、量子力学の法則と光の速度、プランク定数、原子核や電子の質量、電荷などの化学反応によって変化しないいくつかの基本的な数値のみに基づいて計算する。

代表的な *ab initio* 法の一つにハートリー・フォック(HF)法がある。現在用いられている分子軌道計算で最も基本的な手法であり、電子同士の相互作用を平均化近似し一様な電場中で振る舞うとして計算する。この近似により多体問題を一体問題として扱う事ができるが、電子の交換相関相互作用を過小評価してしまうので、ごく小さな系でさえエネルギーを正確に記述できないと言った問題がある。

密度汎関数法(DFT)は計算したい系の基底状態の電子密度からシュレーディンガー方程式(DFT では特にコーン・シャム方程式と呼ぶ)を導き出し、方程式を解くことでさまざまな物理量を得ることができる方法である。DFT の基本的な原理となる、Hohenberg – Korn の定理によると、系の基底状態のエネルギーは電子密度の汎関数として表すことができる。電子密度は位置の関数であり、エネルギーは密度の関数形に依存する。エネルギーが「関数の関数」つまり汎関数の形を取っており、これが密度汎関数法の名称の由来である。Hohenberg – Korn の定理はエネルギーを正確に与える汎関数がただ一つだけ存在する事を保証する定理であるが、その具体的な形式は与えない。現在用いられる手法はエネルギー汎関数をいくつかの項に分けて記述する。電子エネルギーE は、

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

と表される。ここで、 E^T は電子の運動エネルギー、 E^V は電子・核間のクーロン相互作用、 E^J は電子・電子間のクーロン相互作用、 E^{XC} は電子の交換相関相互作用を表す項である。このうち E^{XC} は厳密に決定する事の出来ない項であり、手法によって様々な仮定や近似を用いる。 E^{XC} を電子密度の局所的な汎関数と仮定したものを局所密度近似(LDA)、それに電子密度の勾配を含んだものを一般化密度勾配近似(GGA)と呼ぶ。さらに、HF 法による交換積分を交換汎関数に一定の割合で混合したものを混成汎関数(hybrid GGA)と呼ぶ。密度汎関数法は、汎関数の形式の改善が計算精度の向上に繋がっており、基底関数を増やすことは計算精度の向上を必ずしも保証しないという特徴を持つ。

HF 法は近似が荒いので計算にかかるコストが小さいが、基底関数の数を N 倍にするとクーロン積分が N の 2 乗、エネルギーが N の 4 乗に比例して計算時間が増加するが、DFT はクーロン積分が N の 1 乗、エネルギーが N の 2 乗に比例して大きくなる。そのため DFT は HF と同程度の計算コストではるかに高い精度で計算できる事が期待できる。

上記の計算方法はいずれも近似的な方法なので条件によっては正しくない結果を得ることがある。求めたい内容により適切である方法、不適切である方法を把握し、可能であれば実際に測定された実験結果と比較して吟味する事が重要である。

本計算で用いた計算手法は密度汎関数法である。密度汎関数法は通常、HF 法より高精度な *ab initio* 分子軌道計算と同程度の精度の計算を、HF 法と同程度の計算コストでできる。

2.2 Al-H クラスタに最適な汎関数の決定

密度汎関数法による計算に関して、計算の規模を示す基底関数と計算手法を示す交換相関汎関数が存在する。系統的には基底関数を大きくすれば計算時間が大きくなる代わりに計算精度が上がる。しかし、むやみに大きな基底関数を用いても一定の精度からさらに精度が上がることは期待できず、計算時間は指数関数的に増大していく。そのためある一定程度の精度が確保できる十分おおきなサイズ、かつその中でなるべく小さいようなものを選択する必要がある。その一方で、交換相関汎関数は数理解物理的な意味を重視するものや、実際の物性と良く合うようにパラメータを経験的に混合させているものなどがある。理想的にはどの汎関数を選択しても正確に物性を予測できることが望ましいが、汎関数の選択によって各種の物性の計算結果の再現性が異なったり、強束縛的な計算条件には適しているが周期的な計算条件には適しておらず物性を再現できない場合、重元素の再現性が十分ではない汎関数などが存在する。そのため、物性を正確に予測できるかどうかは実際に計算して実験値と比較する必要がある。今回用いた計算ソフトである Gaussian は主に孤立分子を非周期的な基底関数の条件で計算することに用いされており、本論分でもそのような条件で計算している。

B-H クラスタについては、前の論文[19]で、デカボランの構造最適化に B3LYP を用い、エネルギー計算には PBE0 を用いることが最適であることが示されている。一方水素化 Al に関しては、Chertihin らにより Al-H 結合の波数と結合エネルギーが、Schriver らにより Al_n クラスタのイオン化エネルギーが、それぞれ実験的に求められている[23, 24]。水素化 Al クラスタの計算に最適な汎関数を選択するため、一般化勾配近似(GGA) 汎関数としてよく用いられる BLYP, PW91, BPBE, PBE, TPSS, B3LYP, B3PW91, PBE0, TPSSh を用い、実験値と比較した。基底関数は 6-31g(d,p)基底で計算した。

AlH 分子について結合エネルギーと振動数を計算した結果、Al-H の結合エネルギー、振動数の実験値との差の最も小さい汎関数は B3LYP であった (図 2.2(a),(b)) が、実験値の最大値と最小値の差程度に収まる数値であった。また、 Al_n ($n=1\sim 13$) について、各汎関数で Al_n の構造最適化計算を実行した。そして垂直イオン化エネルギー vIE (eV) を Al_n と Al_{n+1} のエネルギーの差として計算し、実験値と比較した。その結果、各 n での値は図 2.2(c) のようになり、表 2.2 に示すように B3LYP の場合に各 n での絶対誤差の平均が 2.21% で最小となったが、こちらも各汎関数の誤差が実験誤差に収まる程度の差であることがわかった。従って Al-H 結合の再現性と合わせて考えると、水素化 Al クラスタの計算においてはいずれの汎関数を用いても実験値から大きく外れた極端な差を生じないことがわかった。

以上から、[19]で水素化ボロンクラスタの構造最適化に用いられている B3LYP を用いることにした。Si、Mg クラスタに関しても周期表上で Al と近い位置にあり、同程度の精度が期待されるため、B3LYP を用いることにした。

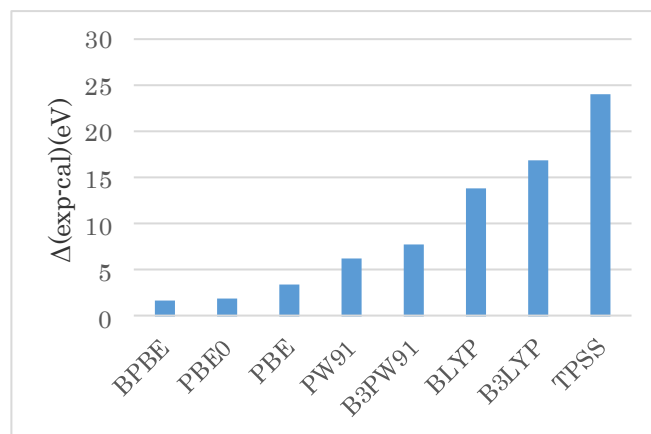


図 2.2.1(a).AlH 分子の結合エネルギー(eV)の実験値と各汎関数での計算値の差

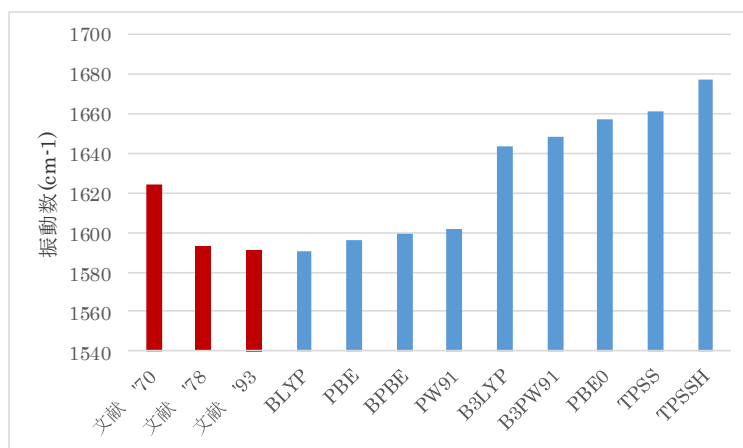


図 2.2.1(b).AlH 分子の波数(cm⁻¹)の実験値と各汎関数での計算値の差

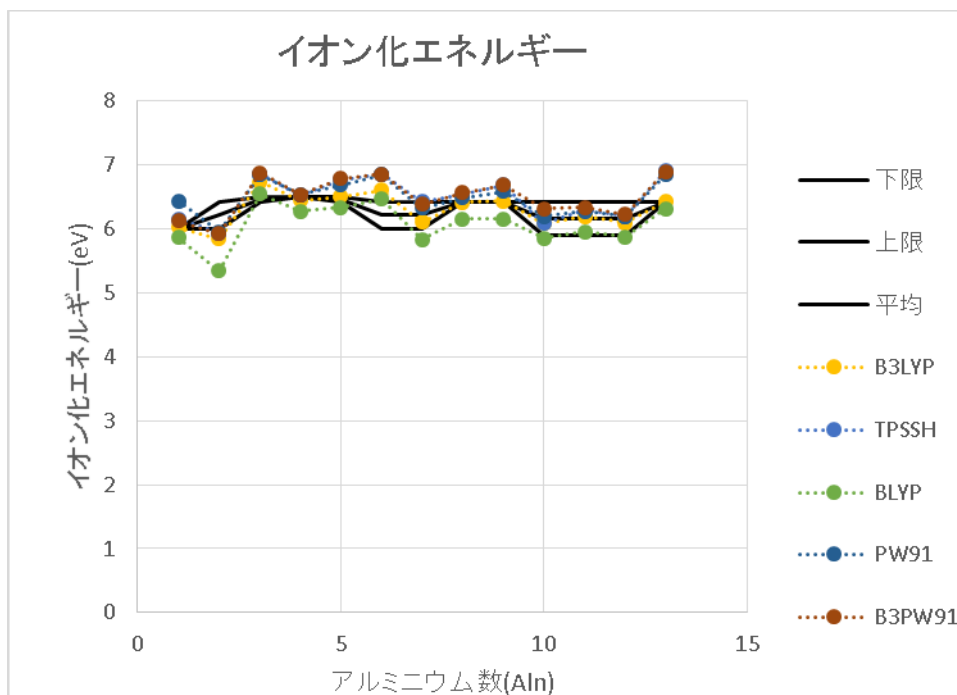


図 2.2.1(c). Al_n クラスターの垂直イオン化エネルギー(eV)の実験値と各汎関数での計算値

表 2.2.垂直イオン化エネルギー(eV)の実験値と各汎関数での計算値の平均誤差率

汎関数	絶対誤差率の平均
B3LYP	2.218
BPBE	3.149
PBE	3.205
TPSS	3.510
PW91	3.767
TPSSh	3.909
B3PW91	3.988
PBE0	3.991
BLYP	4.063

2.3 計算手法

本章では、 Al_{13}^- 、 B_{13}^- 、 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ クラスター、及び Si_{10} 、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ を用いて、クラスターの結合性が金属的であるか共有結合的であるか判定する新しい方法として各価電子軌道の準位と Woods-Saxon モデルのエネルギー準位と比較する方法を用いた。また、正二十面体 B_{13}^- クラスターが不安定である原因が HOMO 軌道のサイズ依存性にあることを発見した。構造の安定性の寄与を調べるため、クラスターの原子間結合長を変化させた時の軌道エネルギーの変化を比較した。

密度汎関数法から得られる軌道であるコーンシャム軌道はエネルギーが電子数の差分ではなく微分として求められるため物理的な意味が異なるが、実際の分子軌道と非常によく似ており、一定の正確さがあるとされる。本章ではクラスターの分子軌道のエネルギーの相対値及び軌道の順番と入れ替わりの様子を比較しており、完全に正確な値である必要はないため、軌道エネルギー計算はすべて計算コストの低い B3LYP/6-31g(d) レベルで計算した。ICOSAHEDRON、PLANE、CAGE の構造の最適化をするため、 Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (PLANE)、 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)、 Si_{10} 、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ の構造最適化を行った。不安定な構造のクラスターである Al_{13}^- (PLANE)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON) は Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (PLANE) で構造最適化した ICOSAHEDRON、PLANE の構造を用いて、全エネルギーの最も低くなる結合長を求めた。次に、B, Al 骨格の結合長を変化させながら、クラスターの軌道エネルギーを計算し、価電子体の軌道エネルギーのサイズ依存性を調べた。ここで、 Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (PLANE)、 Si_{10} 、 Al_{13}^- (PLANE)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON) は価電子数が金属クラスターの魔法数 40 になるように揃えられている。水素化クラスターである $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE) の価電子数は 50、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ は 56 である。

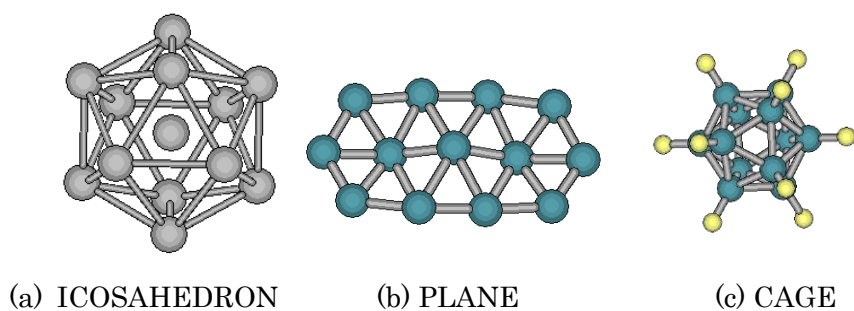


図 2.3.1 B, Al クラスターの安定構造

2.4 クラスター構造の安定性及び考察

2.4.1 Al_{13}^- , B_{13}^- の安定性と軌道エネルギー

各クラスターの軌道は軌道の形状と縮重度で分類した。 Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 $Al_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE), $B_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON)は原子軌道との比較から $1s, 1p, 1d, 2s, 1fa, 1fb, 2p, 1ga, \dots$ と分類する事ができる (図 2.4.1(a))。f、g 軌道は正二十面体対称であるため球対称の場合の 7 重、9 重の縮重が解けて 2 つの軌道グループ (a と b) に分離している。 Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON)は価電子数が 40 であるため占有軌道は $1s, 1p, 1d, 2s, 1fa, 1fb, 2p$ である。 $Al_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)は価電子数が 50 であるため占有軌道は $1ga$ まであり、25 個の軌道が占有されている。また、平面クラスター B_{13}^- (PLANE)、 Al_{13}^- (PLANE)は球対称から大きく外れているため原子軌道と比較する事は出来なかった。そのため各軌道は B_{13}^- (PLANE)を基準にエネルギーの低い順から通し番号を振って分類した(図 2.4.1(b))。 Al_{13}^- (PLANE)の軌道で B_{13}^- (PLANE)と一致する形状の軌道は同じ番号が割り当てられている。従って、 B_{13}^- (PLANE)の HOMO 軌道は番号 20 の軌道、LUMO 軌道は番号 21 の軌道であるが、 Al_{13}^- (PLANE)の HOMO 軌道は番号 25、LUMO 軌道は番号 20 の軌道である。Si クラスター Si_{10} 、 $Si_{10}H_{16}$ は正 20 面体対称よりも球対称からの崩れが大きいので、多くの軌道で縮重が解けているが、軌道の形状から B, Al クラスターと同様に分類する事ができる(図 2.4.1(c), (d))。

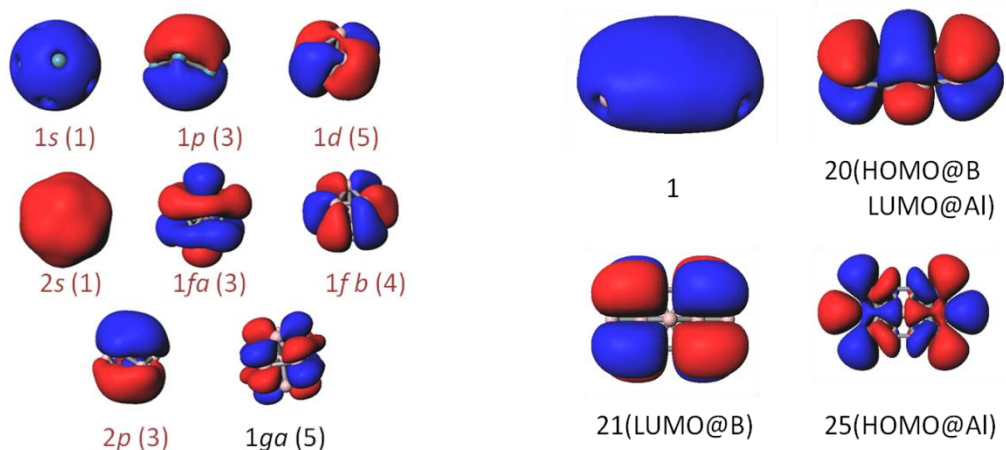
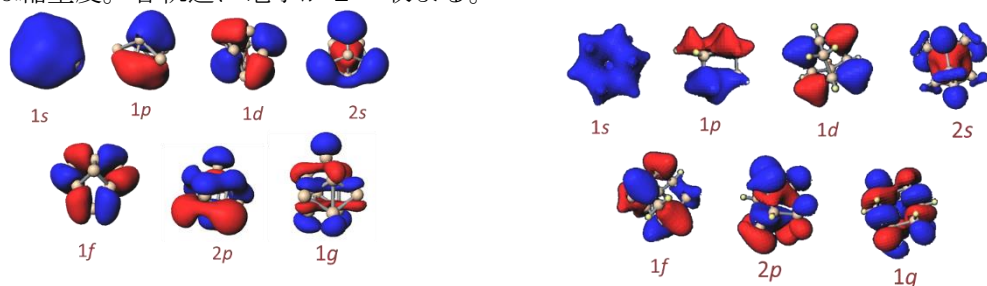


図 2.4.1(a) ICOSAHEDRON の価電子帯の軌道。 (b) PLANE の価電子帯の軌道の一部。

括弧内は縮重度。各軌道に電子が 2 つ収まる。



(c) Si_{10} の価電子帯の軌道。

(d) $Si_{10}H_{16}$ の価電子帯の軌道。

すべてのクラスターにおいて、全エネルギーが最小になる時のクラスターのサイズを最安定なサイズと呼ぶことにする。ICOSAHEDRON、CAGE はクラスターの中心と外部原子 (B か Al) との距離、PLANE は最隣接原子間距離の平均である。B-H、Al-H の距離は、再安定なクラスターサイズでの値で固定した。価電子軌道のサイズ依存性は図 2.4.2 のようになった。ICOSAHEDRON について、 Al_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)の最安定のサイズは 1fa 軌道と 2p 軌道が交差する点の大きい側にあるため、HOMO 軌道が結合的になっている。一方、 B_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)は 1fa 軌道と 2p 軌道の交差する点より小さいサイズが最安定であるため、HOMO 軌道がサイズに対し反結合的になっている。

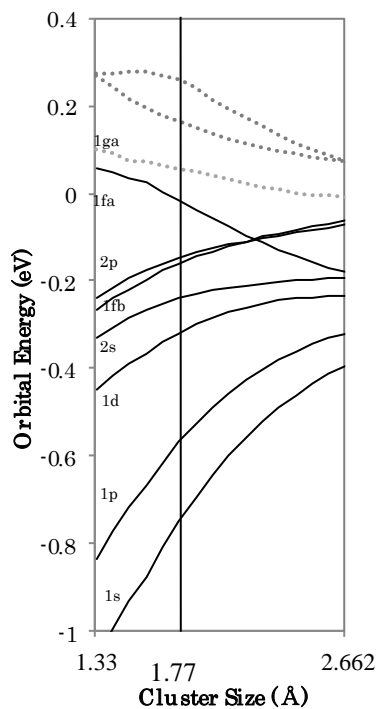
また、PLANE について、 B_{13}^{-} (PLANE)は HOMO 軌道が結合的であるのに対し、 Al_{13}^{-} (PLANE)は HOMO 軌道が反結合的になっている。これらの結果は、同じ 13 族元素でありながら、B と Al に明確な差があることを示している。

CAGE について、 $Al_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)は共に安定構造であり、HOMO 軌道が結合的になった。ただし、エネルギー準位のサイズ依存性は良く似ているが最安定なサイズの相対的な位置が異なる結果になった。Si クラスター Si_{10} 、 $Si_{10}H_{16}$ はともに安定構造であり、HOMO 軌道が結合的になった。まとめると、安定なクラスターは HOMO 軌道が結合的になり、不安定なクラスターである Al_{13}^{-} (PLANE)と B_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)は最安定なサイズ付近で HOMO 軌道が反結合的になった。以上から、B,Al における最安定なクラスターサイズでの安定構造は HOMO 軌道の結合性、反結合性により決定されることが分かった。

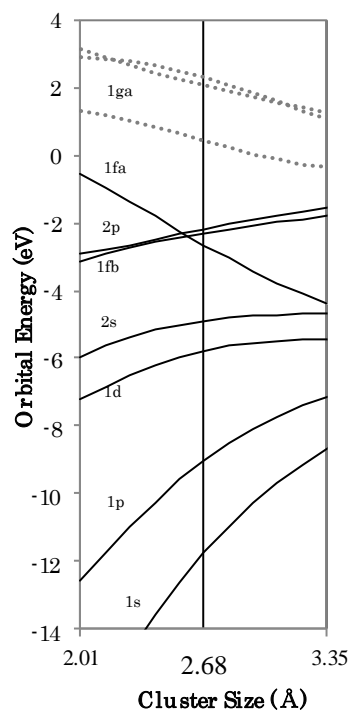
同じ構造を持つ B、Al クラスターに着目すると、軌道エネルギーのサイズ依存性は互いによく似ているが、最安定なクラスターサイズの相対位置が異なることが分かる。 Al_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)に着目すると、各クラスターの軌道エネルギーのサイズ依存性はクラスターの構造が同じであるため非常によく似た傾向を示すが、クラスターの最安定なサイズは、 Al_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)が結合軌道と反結合軌道が交差する点の右側に、 B_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)が交点の左側に来ると言う違いがある。この違いはクラスターを構成する原子の軌道のサイズ差に起因すると考えられる。 Al_{13}^{-} 、 B_{13}^{-} (ICOSAHEDRON)のグラフを 1fa 軌道と 2p 軌道の交点が一一致するように重ね、2つのグラフの曲線が重なるように B クラスターのグラフのエネルギーとサイズの比を変えてグラフのスケールリングをした(図 2.4.3)。その時のエネルギーとサイズの比率と B,Al の各種の値の比を比較した(表 2.4.1)。その結果、エネルギーの比率に関しては s 軌道のエネルギー比が非常によく一致している。サイズの比は、これも s 軌道の大きさの比が最も近くなった。これに対して、最安定サイズのクラスター半径の比は、大きく異なっており、p 軌道の大きさの比の影響を受けていると考えられる。s 軌道の場合、B の 2s 軌道の内側には 1s 軌道があり、Al の 3s 軌道の内側には 2s 軌道がある。これに対して、p 軌道の場合、B の 2p 軌道の内側には 1p 軌道は存在せず、Al の 3p 軌道の内側には 2p 軌道が存在する。このため、s 軌道の大きさの比 (1.36) に比べて、p 軌道の大きさの比 (1.69) が大きくなっていると考えられる。そして、分子軌道全体の様子は、s 軌道のエネルギーと大きさをスケールすることにより、ほぼ同じになるが、最安定サイズが p 軌道の影響を受けて B と Al で異なるために、HOMO の結合性が異なり、安定性が異なると考えられる。

ICOSAHEDRON

B_{13}^-

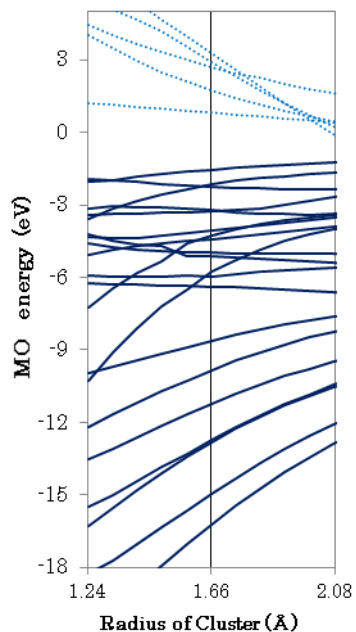


Al_{13}^-



PLANE

B_{13}^-



Al_{13}^-

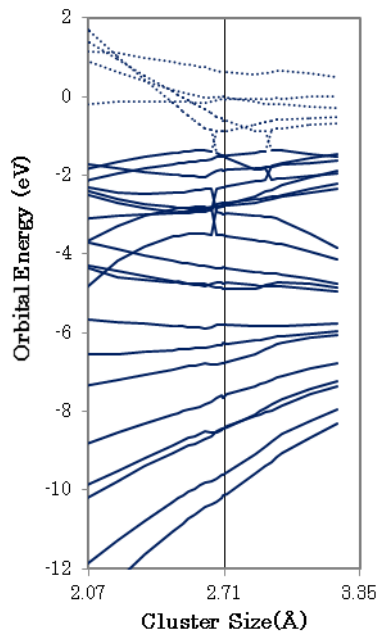


図 2.4.2(a) Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (PLANE)、 Al_{13}^- (PLANE)の軌道準位のクラスターサイズ依存性

CAGE

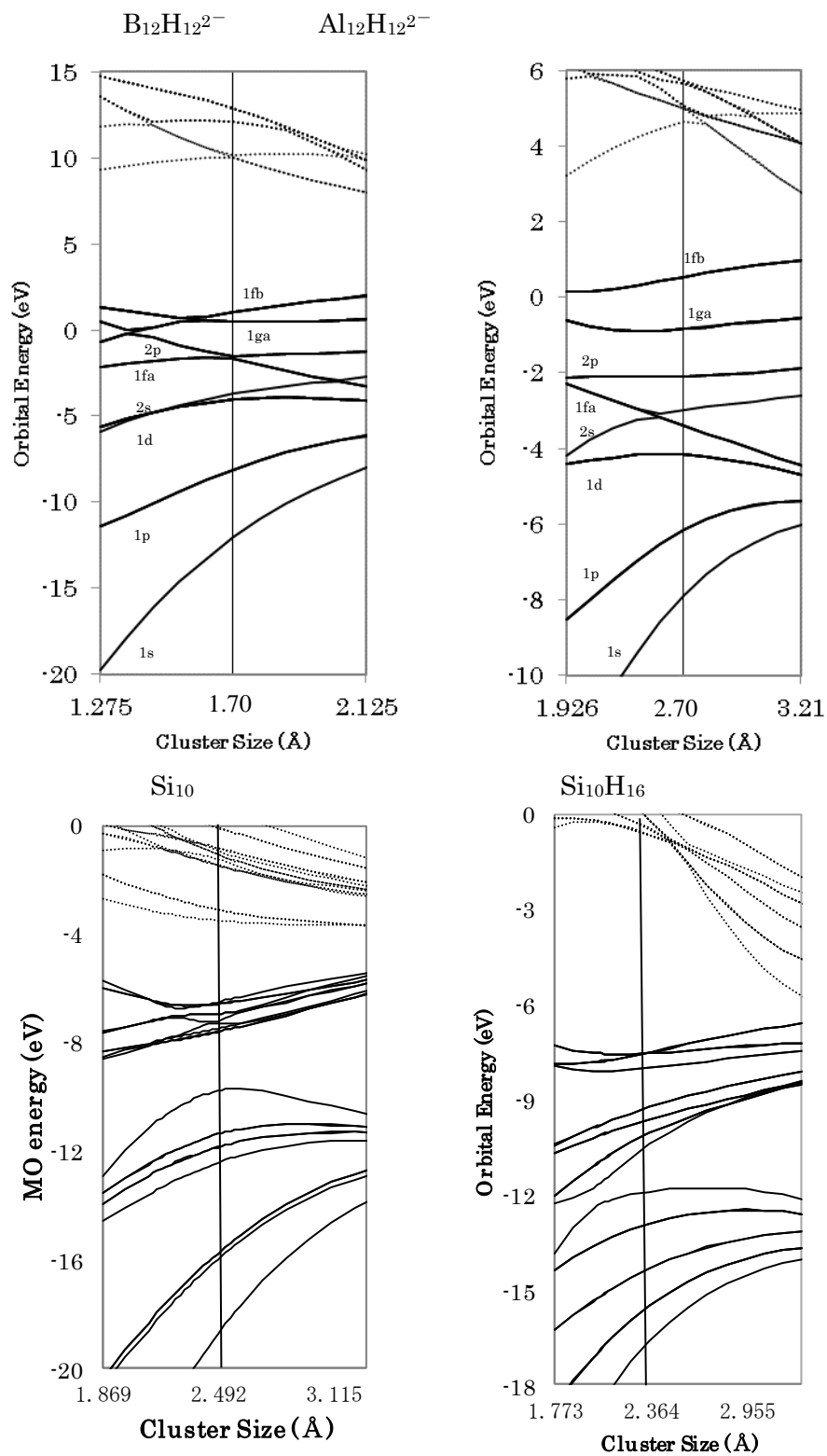


図 2.4.2(b) $Al_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)、 Si_{10} 、 $Si_{10}H_{16}$ の軌道準位のクラスターサイズ依存性

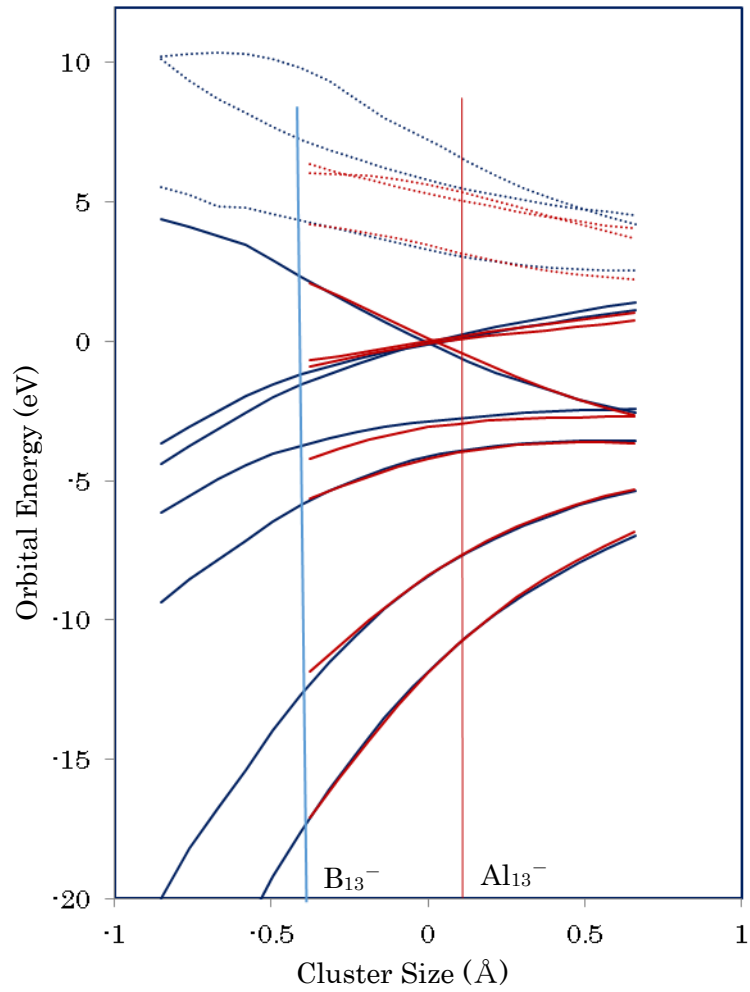


図 2.4.3 ICOSAHEDRON 構造の B_{13}^- と Al_{13}^- のグラフを 2p 軌道と 1fa 軌道の交点が原点になるように重ねたグラフ。青い線が B_{13}^- , 赤い線が Al_{13}^- である。グラフ中の縦線は B_{13}^- と Al_{13}^- の最安定なクラスター半径を示している。

表 2.4.1 B, Al のエネルギーとサイズに関する各種の値。

エネルギー		B	Al	Al/B
B,Al イオン化エネルギー (eV) [a]		8.298	5.986	0.721
軌道エネルギー(eV) [c]	s (2s of B, 3s of Al)	-10.37	-8.684	0.869
	p (2p of B, 3p of Al)	-4.677	-3.572	0.764
B, Al のエネルギー比				0.86
サイズ		B	Al	Al/B
最安定サイズのクラスター半径(Å)[c]		1.776	2.68	1.51
原子軌道の動径分布の極大値(Å)[b]	s(2s of B, 3s of Al)	0.769	1.044	1.36
	p(2p of B, 3p of Al)	0.776	1.312	1.69
X ₂ 分子結合長(X=B,Al、Å)[c]		1.641	2.56	1.55
B, Al のサイズ比				1.4

[a]D. R. Lide, CRC handbook of Chemistry and physics. (90 ed.)

[b]J.T. Waber and D.T.Cromer, J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965)

[c] In this work, GAUSSIAN 03,09 / B3LYP / 6-31g(d)

2.4.2 Si₁₀,C₁₀の安定性と軌道エネルギー

B₁₃⁻,Al₁₃⁻、および Si₁₀、Si₁₀H₁₆ クラスタにおいては HOMO 軌道の結合性、反結合性により安定構造であるかどうか決定されることを確認した。

水素化されていない B クラスタが平面構造をとり、Al クラスタがコンパクトな構造をとる起源として、クラスタの分子軌道のクラスタ半径依存性が非常に良く似ていることにあると考察した。クラスタの分子軌道の HOMO 軌道が B,Al 原子の s 軌道に強く依存し、p 軌道の影響はあまり見られない。一方で、最安定なクラスタ半径は、Al と B の p 軌道と s 軌道の軌道半径の比に違いがあるため、軌道の安定性が入れ替わり、B では HOMO が反結合性になるのに対して Al は p 軌道に押し広げられることで HOMO が結合性になる。つまり、クラスタの構造が同じならば分子軌道は良く似たサイズ依存性を持つが、構成原子の原子軌道の違いにより安定な軌道であるかどうか決まることがわかった。

安定構造に関して Al,B と同様の現象が Si と C にも言える。炭素はダイヤモンド状構造を取るが最安定ではなく、グラファイトのように平面構造を取る方が安定である。しかし、Si はダイヤモンド状構造が安定でグラファイト構造を取ることはなく、グラフェンのような 2 次元構造を持つ Si を作ることは困難であった。

2.4.1 章の結果から、Si クラスタと C クラスタの分子軌道にも Al,B クラスタと同様な関係性があると予想でき、C と Si の安定構造の起源を明らかにすることが期待される。Si₁₀ クラスタと比較するため、同じ構造の C₁₀ クラスタを用意し、B₁₃⁻と同様な計算を行った。構造最適化の結果、C₁₀ クラスタは Si₁₀ で最安定であった構造では安定構造とならず、構造が崩れてしまうことが明らかとなった。また、最安定なクラスタ半径は 1.646 Å となった。また、各軌道の順番は Si₁₀ と同様であったが、B₁₃⁻と同様に、HOMO 軌道が反結合性になった。(図 2.4.4)。

図 2.4.5 で示すように、Si₁₀ と C₁₀ のグラフを重ね合わせた際、Al₁₃⁻,B₁₃⁻とは異なり各軌道のグラフは完全には重ならなかった。クラスタ半径の比は 1.250 であり、C、Si 原子の p 軌道のサイズ比 1.791 よりも、s 軌道のサイズ比 1.458 に近いことが分かった。

以上から、Si₁₀,C₁₀ に関しても、各軌道エネルギーのクラスタ半径依存性はどちらも s 軌道の影響を受けているが、2s,2p 軌道の広がり差がほとんどない C₁₀ の最安定なクラスタ半径と比べ、Si₁₀ の最安定なクラスタ半径は内殻の 2p 軌道に押し広げられた 3p 軌道の影響を受けて右にずれた。結果的に、C₁₀ の HOMO 軌道が反結合的に、Si₁₀ の HOMO 軌道が結合的になったと考えられる。

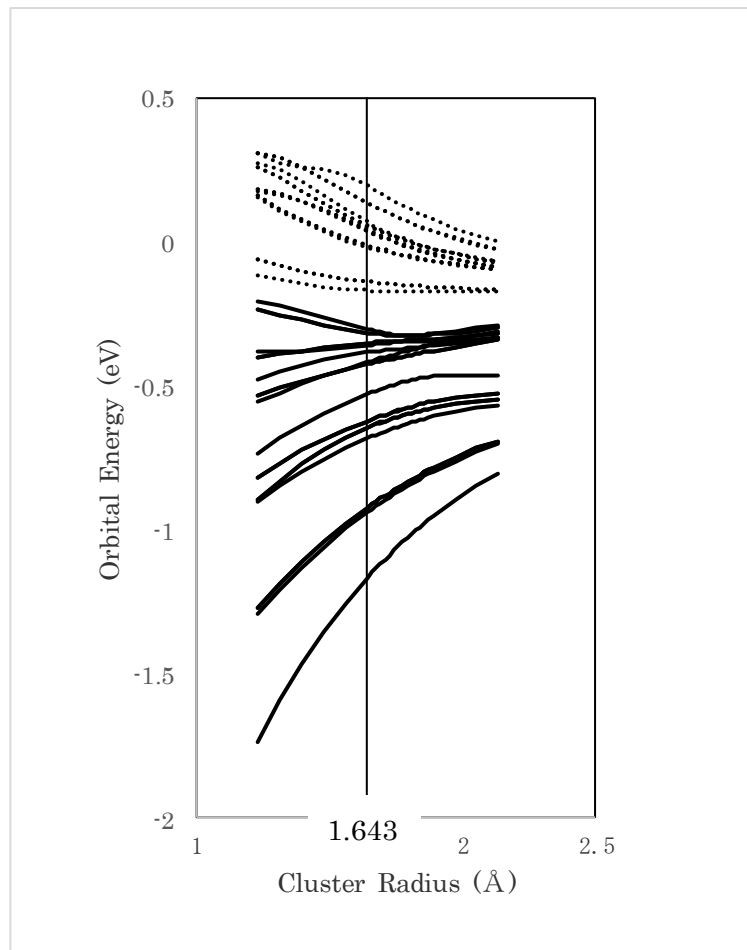


図 2.4.5 C₁₀ の軌道エネルギー
のクラスターサイズ依存性

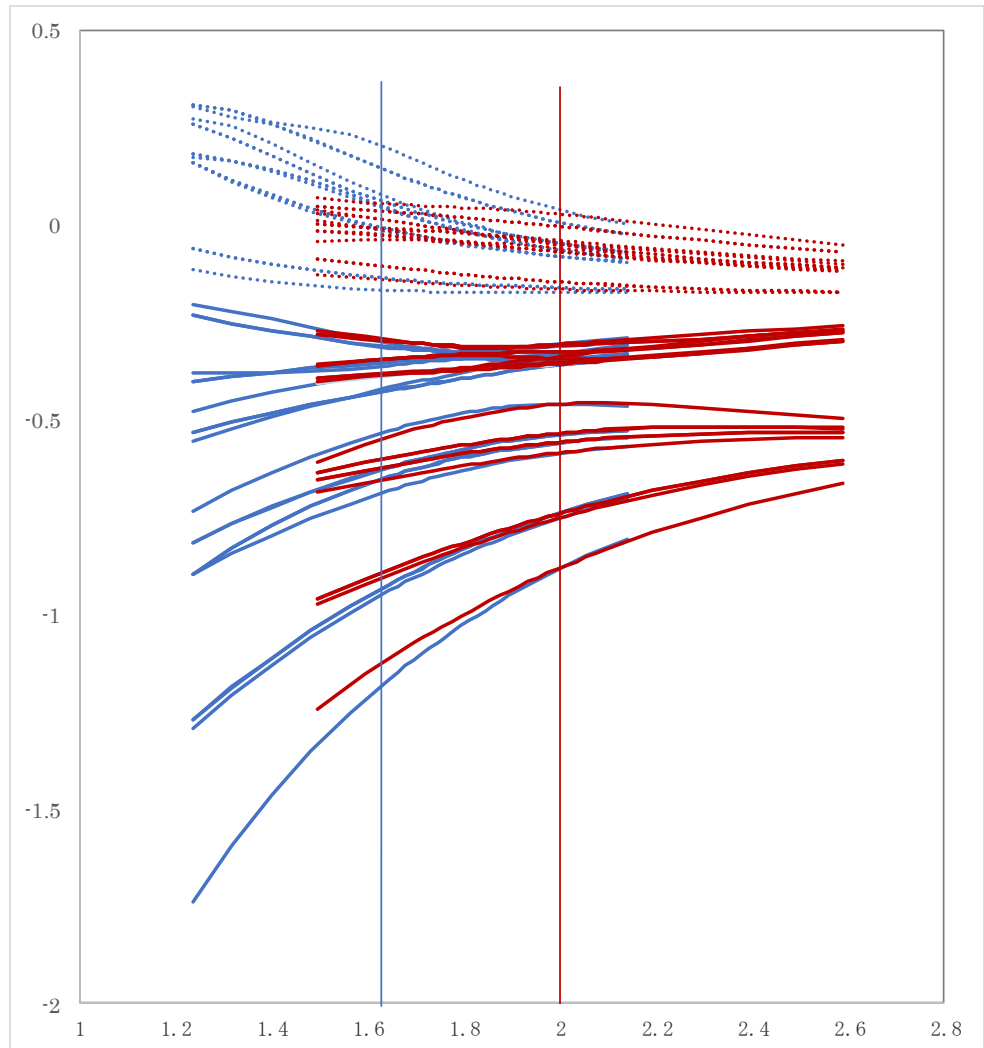


図 2.4.5 Si_{10} と C_{10} のグラフを各軌道が重なるように重ね合わせたグラフ。青い線が C_{10} , 赤い線が Si_{10} である。グラフ中の縦線は C_{10} と Si_{10} の最安定なクラスターサイズを示している。

表 2.4.2 C, Si のエネルギーとサイズに関する各種の値

エネルギー		C	Si	Si/C
C,Si イオン化エネルギー (eV) [a]		11.26	8.152	0.723
軌道エネルギー(eV) [c]	s (2s of C, 3s of Si)	-14.46	-11.65	0.805
	p (2p of C, 3p of Si)	-5.250	-4.200	0.800
C, Si のエネルギー比				0.780
サイズ		C	Si	Si/C
最安定サイズのクラスター半径(Å)[c]		1.646	2.493	1.514
原子軌道の動径分布の極大値(Å)[b]	s(2s of C, 3s of Si)	0.620	0.904	1.458
	p(2p of C, 3p of Si)	0.596	1.068	1.791
X ₂ 分子結合長 (C、Si、Å) [c]		1.658	2.311	1.394
C, Si のサイズ比				1.250

[a]D. R. Lide, CRC handbook of Chemistry and physics. (90 ed.)



[b]J.T. Waber and D.T.Cromer, J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965)

[c] In this work, GAUSSIAN 03,09 / B3LYP / 6-31g(d)

2.5 Woods-Saxon モデルとの比較による金属結合性の判定

「金属」と「金属結合」は、しばしば混同して使われるので、最初に確認しておく（表 4.3）。金属元素は、少数（1～5 個程度）の価電子を放出して、安定なイオンになり易い。放出された電子（価電子）は、系全体に広がることによって運動エネルギーが下がり凝集する。これが金属結合の凝集機構である。金属元素のクラスターでも、固体金属と同じ金属結合で原子が結合していると考えられる。金属結合で凝集した固体では、価電子が自由電子的な振る舞いを見せ金属となる。金属とは、フェルミ・エネルギー (ϵ_F) での状態密度が有限で、かつ、そこでの波動関数が広がっているために、絶対零度で電気伝導率が有限になる固体である。一方、 ϵ_F での状態密度が 0 か、または、そこでの波動関数が局在していれば非金属となる。一方、クラスターは原子数が非常に小さいため電子のエネルギー準位が不連続であり、金属結合であっても電子数によっては HOMO が完全に満たされて、固体における非金属に近い状況になることがある。そこで、クラスターの結合が金属結合であるかどうかを、「クラスターの分子軌道の形状、及び各軌道のエネルギー準位の順番が、固体における自由電子近似に対応する Woods-Saxon モデルの固有関数の形状と固有エネルギー準位の順番と一致している」かどうかで判断した。つまりエネルギーの準位が一致する場合は金属結合である。

表 2.5.1 金属結合、共有結合と、金属、非金属の比較

Metallic Bond		Covalent Bond	
Many Atoms Open Shell (Metal)	Share of Electrons	2 Atoms Closed Shell (Insulator)	
Isotropic	Bond Direction	Strong	
High (~ 0.75)	Packing Fraction	Low (~ 0.34)	
Close-Packed Structure FCC, HCP	Typical Structure	Diamond Structure	
 13 Atoms B ₁₃	Icosa- hedral Cluster	12 Atoms B ₁₂ 	

Metal		Insulator (Semiconductor)
Finite	Density of States at ϵ_F $D(\epsilon_F)$	0 [n or $D(\epsilon_F)=0$]
and		or
Extended	Wave Function at ϵ_F	Localized [μ or $v_F=0$]

2.5.1 球対称ポテンシャルを持つシュレーディンガー方程式の差分法による解法

動径方向が任意の形状をした球対称ポテンシャルを持つシュレーディンガー方程式は、波動関数を動径方向と角度方向に変数分離ができる。固有値は方程式の動径方向の方程式と角度方向の方程式の合成となる。角度方向の解は主量子数の解と縮重しているため、動径方向の方程式を解くことで球対称ポテンシャルの固有値を得ることができる。動径方向の方程式は以下ようになる。

$$\mathbf{H}\mathbf{R}(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) + V(r) \right) \mathbf{R}(r) = E\mathbf{R}(r)$$

l は角運動量。ここで $r\mathbf{R}(r)=u(r)$ とすることで

$$\mathbf{H}u(r) = \left(-\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{2r^2} l(l+1) + V(r) \right) u(r) = Eu(r) \quad \dots(2.5.1)$$

となる。線形な微分方程式の固有値問題は差分法により、空間を n 分割した格子点 $r_0, r_1, r_2, \dots, r_n$ の間の連立一次方程式を解く問題に帰着する。

したがって、(1)式は

$$\Delta r = r_k - r_{k-1},$$

$$\frac{\partial u(r)}{\partial r} \approx \frac{u(r + \Delta r) - u(r)}{\Delta r}$$

$$\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} \approx \frac{u(r + \Delta r) - 2u(r) + u(r - \Delta r)}{\Delta r^2}$$

とおくと、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{u(r_{k+1}) - 2u(r_k) + u(r_{k-1}))}{\Delta r^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2mr_k^2} (l(l+1) + V(r_k)) u(r_k) = Eu(r_k) \quad \dots(4.3.2)$$

となる。境界条件 $u(r=0) = 0$ 、 $u(r=\infty) = 0$ とする。すると固有値は(2)式から得られる 3 重帯行列の対角化で得られることとなる。

数値計算ではとることのできる k が有限のため、 $k=0\sim 10000$ とし、 $\Delta r=0.001\text{nm}$ として計算した。行列の対角化には QR 法を用いた。QR 法の計算精度は有効数字 7 桁、Gaussian との比較の際には各パラメータを有効数字 4 桁で計算した。

2.5.2 Al, B, Si クラスタへの Woods-Saxon モデルの適用

Woods-Saxon モデルの固有エネルギーと、各クラスタの軌道エネルギー準位を比較した(図 4.3.1 (a)、(b))。

左側のエネルギー準位は Woods-Saxon モデルの準位を表わし、右側は各クラスタの価電子の軌道準位を表わしており、軌道エネルギーの順番の入れ替わりを比較している。

金属結合をもつクラスタである Al_{13}^- (ICOSAHEDRON) と Si_{10} クラスタが Woods-Saxon モデルとよく一致した。 Al_{13}^- (ICOSAHEDRON) は HOMO 軌道が 1fb 軌道であり 2p 軌道よりエネルギーが高いが、1fb 軌道と 2p 軌道は非常に近いエネルギーをもつため入れ替わりはほとんど起こっていないと言える。 Si_{10} は対称性が低いため d 軌道と f 軌道が複数に分裂しているが、軌道の順番の入れ替わりは起こっていない。これらは Al_{13}^- (ICOSAHEDRON) と Si_{10} が金属結合であることと矛盾しないことを示している。

その他のクラスターは一致しなかった。 B_{13}^- (ICOSAHEDRON)は1fa軌道が2p軌道より高いエネルギーをもち、エネルギー準位が入れ替わっている。これは B_{13}^- (ICOSAHEDRON)が不安定なクラスターであるため一致しなかったと考えられる。 $Al_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)及び $Si_{10}H_{16}$ は共有結合であるため一致しなかったと考えられる。 $Al_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)は1fa軌道が2s軌道よりエネルギーが低く、1fb軌道が1ga軌道よりエネルギーが高い。 $B_{12}H_{12}^{2-}$ (CAGE)は1fb軌道が1ga軌道よりも高いエネルギーをもつ。 $Si_{10}H_{16}$ は対称性が低いため1d軌道が2つに、1f軌道が3つに分裂している。そのため、1d,2s,1f軌道が複雑に入れ替わっている。平面クラスターである B_{13}^- (PLANE)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON)は構造が球対称から遠く、軌道の縮重度とエネルギーがWoods-Saxonモデルから大きく離れていたため比較できなかった。

以上より、同じ構造をもつクラスターについて、各軌道の縮重度は一致しているが、軌道のエネルギー準位がWoods-Saxonモデルの軌道の並び方と一致するのは金属結合のクラスターである Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 Si_{10} だけである事が分かった。軌道の形状と縮重度はクラスターの構造の対称性に依存し、軌道のエネルギー準位の順番はクラスターの結合性を反映している事が分かった。

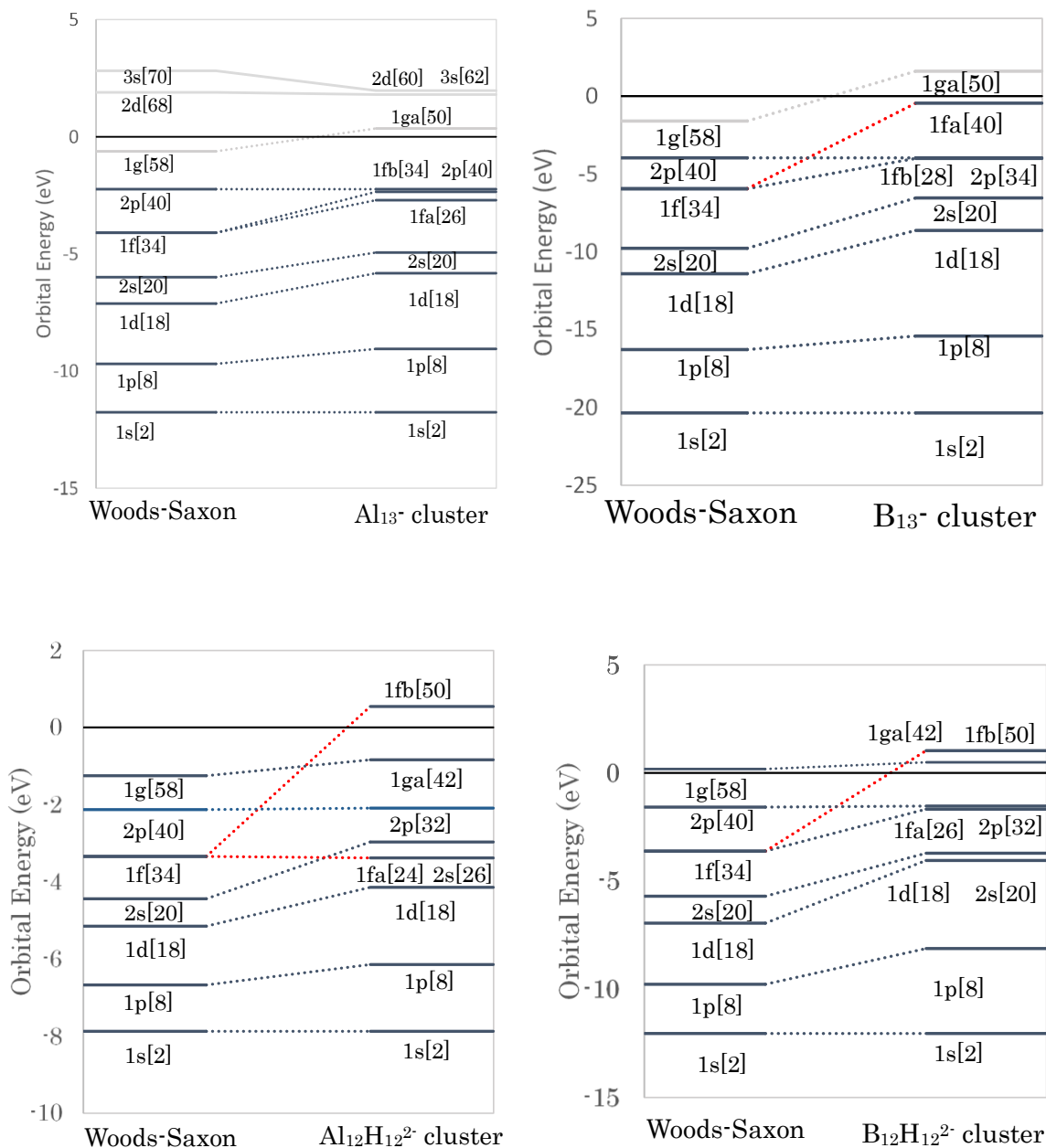


図 2.5.1(a) Al_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 B_{13}^- (ICOSAHEDRON)、 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)の最安定サイズの軌道エネルギー準位と Woods-Saxon モデルの固有値の比較。1s 軌道と 2p 軌道が同じ高さになるように揃え、入れ替わりのおきている軌道を赤色点線で示した。軌道横の数字は、下からその軌道まで占有したときの電子数、灰色の文字の軌道は空軌道である。

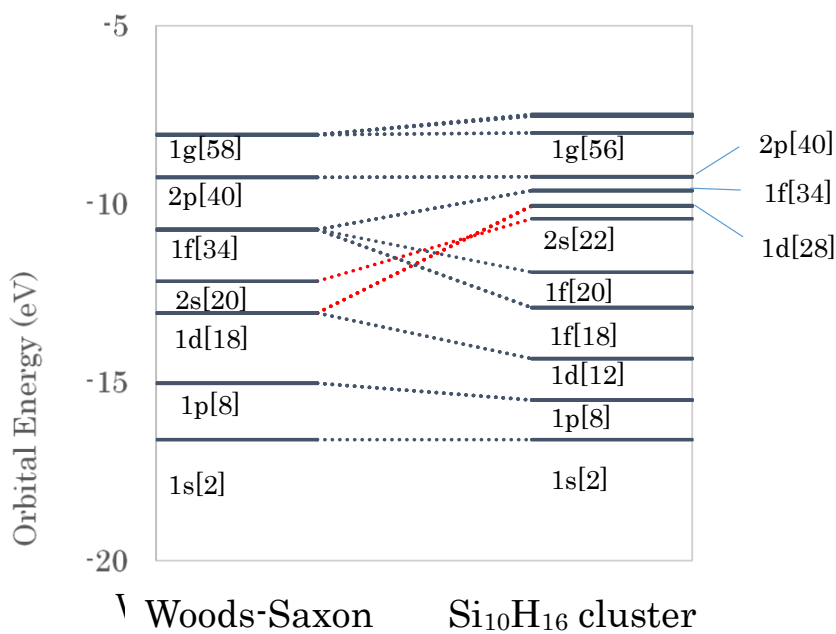
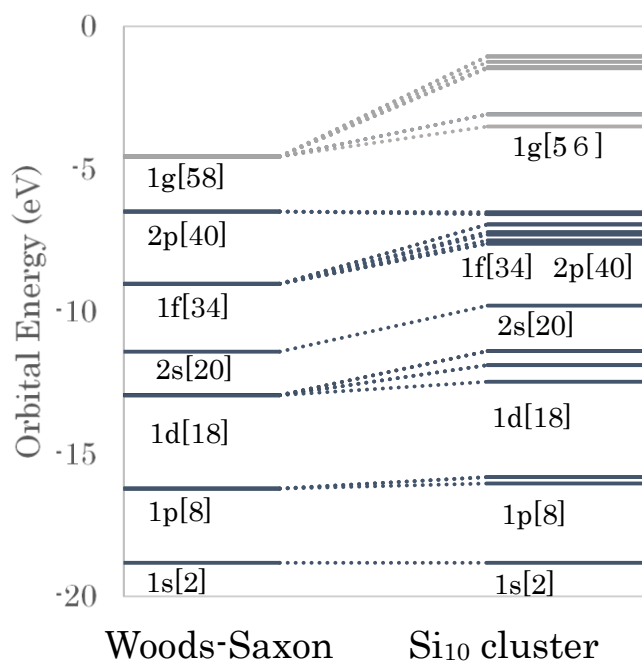


図 2.5.1(b) Si_{10} , $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ の最安定サイズの軌道エネルギー準位と Woods-Saxon モデルの固有値の比較。1s 軌道と 2p 軌道が同じ高さになるように揃え、入れ替わりのおきている軌道を赤色点線で示した。軌道横の数字は、下からその軌道まで占有したときの電子数、灰色の文字の軌道は空軌道である。

Woods-Saxon ポテンシャル $V(r)$ について、

$$V(r) = V_0 \left(1 + \exp\left(\frac{r-R}{a}\right) \right)^{-1}$$

V_0 はポテンシャル深さ (eV)、 R はクラスター半径 (nm)、 a は境界厚さに関する項 diffuseness parameter (nm) である。金属結合クラスターの価電子軌道のエネルギーを再現するような Woods-Saxon モデルのパラメータを求めるため、動径方向に関するシュレーディンガー方程式の数値解を差分法によって計算した。

クラスターのポテンシャルを球対称とみなすことで、金属クラスターは球対称 Woods-Saxon モデルで近似できると考えられる。動径方向のシュレーディンガー方程式を差分方程式に置き換えることで行列の対角化問題に帰着し、任意のパラメータの $V(r)$ に対して固有値を求めるプログラムを C 言語で作成した。Gaussian09 で計算したクラスターの価電子帯のエネルギー準位 E_{Gaussian} を近似するように Woods-Saxon ポテンシャルのパラメータを調整し、固有値 E_{Calc} を求めた。

Al_{13}^- , Si_{10} クラスターに対し、①パラメータ R と a の各値に対して V_0 を変化させることで 1s 軌道と 2p 軌道の固有エネルギーの差が Gaussian で求めたクラスターの 1s 軌道と 2p 軌道のエネルギー差と一致するような V を求めた。②その後 Woods-Saxon モデルで求めた各軌道エネルギーと Gaussian の軌道エネルギーの差の二乗和の平均を求めた。③ R, a を変化させながら同様の計算を繰り返し、Gaussian の結果を最も良く再現するような R, a, V を求めた (図 2.5.2)。最適な R, a, V_0 のときの $V(r)$ の概形を図 2.5.3 に、固有値を図 2.5.4 に示す。

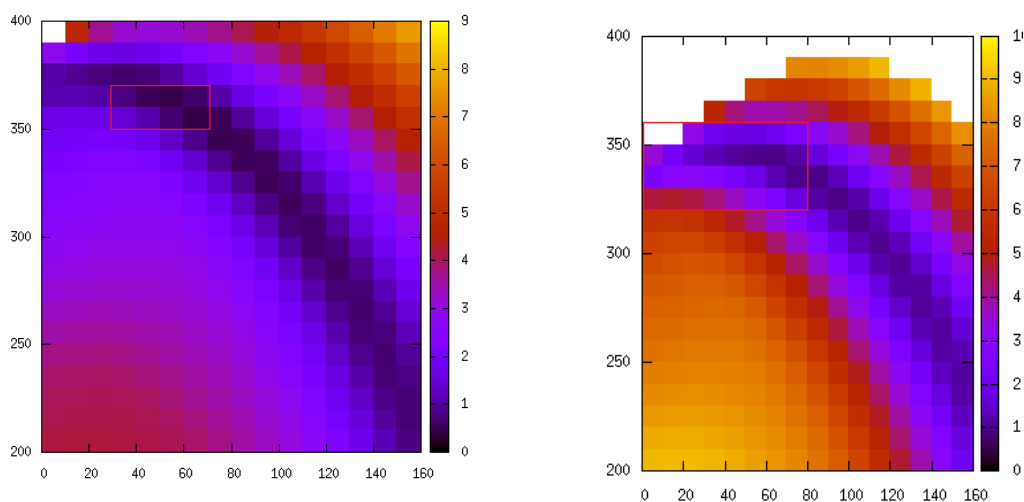


図 2.5.2 左 Al_{13}^- における結果、右 Si_{10} における結果。

図の数値は $(\sum (E_{\text{Gaussian}} - E_{\text{Calc}})^2)^{1/2}$ である。Gaussian との差が小さいものほど暗い色になる。

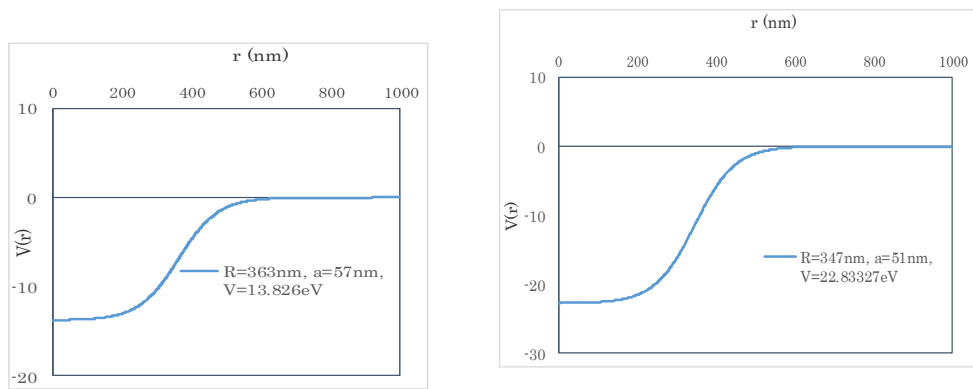


図 2.5.3 最小となるパラメーターとそのときのグラフの概形（左 Al_{13}^- 右 Si_{10} ）。

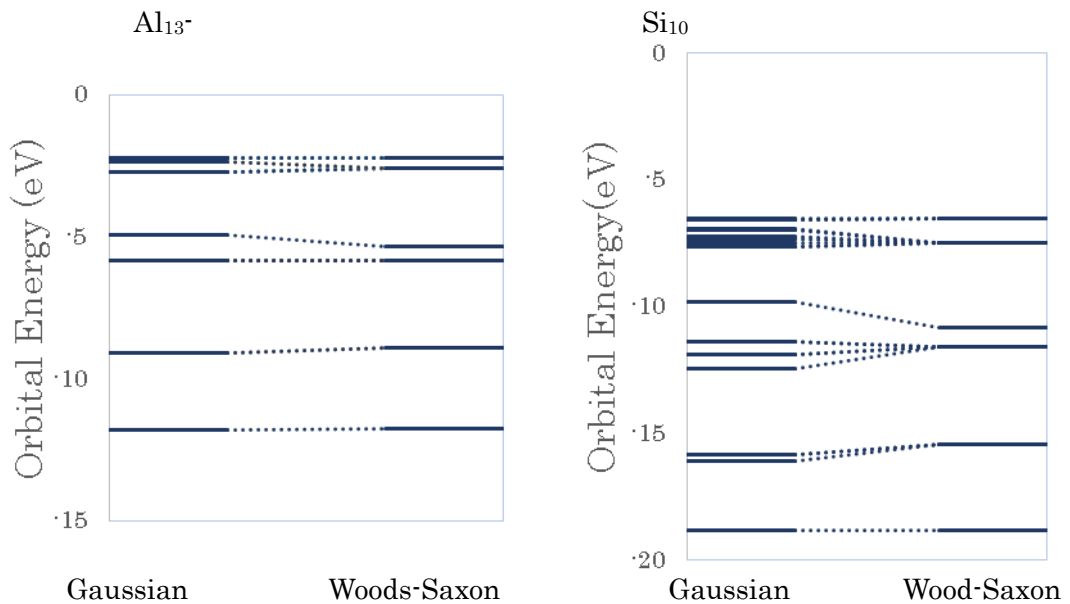


図 2.5.4 軌道の固有値。左 Gaussian のよる計算結果、右 Woods-Saxon モデルによる計算結果。

Gaussian で求めたクラスター半径と比較して、 Al_{13}^- のクラスター半径 R の値がクラスター中央と外部原子の距離+外部原子の原子半径より 1.35 倍に、 Si_{10} は 1.54 倍になった。これは差分法により求めたクラスター半径が、中心から外部原子の外周までの距離と近い値になったことを示している。従って金属的結合をもつクラスターの価電子が受けるポテンシャルは Woods-Saxon モデルでよく近似できることを示している。

2.6 結論

安定なクラスターの HOMO 軌道は結合的であり、不安定なクラスターの HOMO 軌道は反結合的であることが分かった。正二十面体 B_{13}, Al_{13} クラスターの安定性は B, Al 原子の軌道のエネルギーとサイズの差によることが分かった。また、金属的結合をもつクラスターの軌道エネルギー準位は Woods-Saxon モデルと一致し、共有結合的クラスターのエネルギー準位は一致しないことが確かめられた。

第3章 水素化Alクラスターの安定構造の計算

3.1 Gaussian による構造計算

EQSIT (四重極イオントラップ) で作製できるクラスターである $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+ (n=0\sim 12)$ について計算した。ボロンクラスターの安定構造などを参考にして、 $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+ (n=0,12)$ の初期構造を4種類(CAGE, CAGE', PLANE, CLOSE PACK)決定し(図 3.1.1)、水素原子を1原子ずつ Al-H 結合として吸着できる位置(図 3.1.2)に結合、または1原子ずつ取り去っていく操作を行って、その時の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+ (n=0\sim 12)$ の最安定構造と相対エネルギーをガウシアンで計算した。初期構造は、正二十面体構造に水素を付けたクラスター(CAGE)、水素の付いていないクラスター(CAGE')、CAGE'の頂点の Al 原子をクラスター中央に移動させた構造(CLOSE PACK)、 B_{12} クラスターにおける安定構造である平面構造(PLANE)となっている。

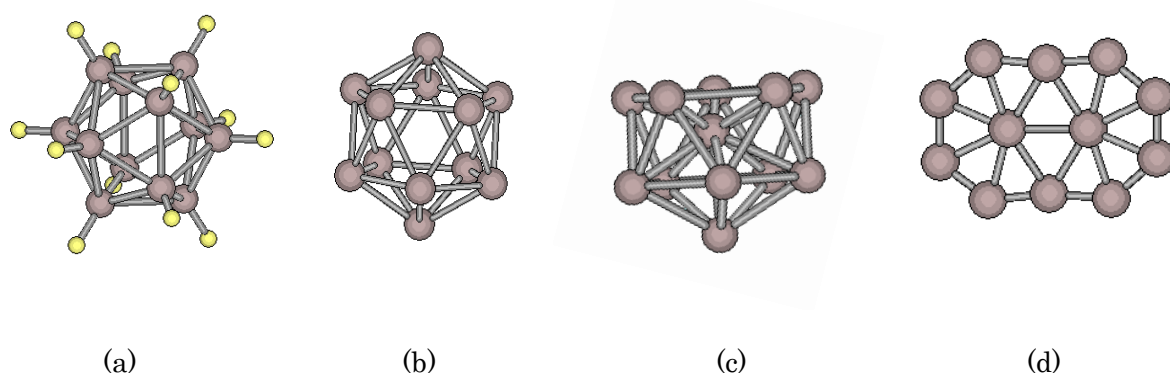


図.3.1.1 $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ クラスターの初期構造
(a)CAGE, (b)CAGE', (c)CLOSE PACK, (d)PLANE

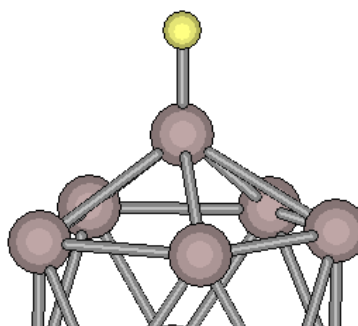


図 3.1.2 Al-H 結合の例

4つの構造それぞれについて、最終構造を初期構造として、逆の操作も行った (CAGE0, CAGE", CLOSE PACK12, PLANE12)。構造最適化には Hartree-Fock 法と B3LYP を、エネルギー計算には PBE0 を使用した。相対エネルギー $\Delta E(n)$ は $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ (CAGE)を基準としており、計算式は

$$\begin{aligned} & E_{tot}(\text{Al}_{12}\text{H}_n^+) + (11-n)/2 \cdot E(\text{H}_2) + E(\text{H}) - E_{tot}(\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+ \text{ (CAGE)}) \quad (n \text{ が奇数}) \\ & E_{tot}(\text{Al}_{12}\text{H}_n^+) + (12-n)/2 \cdot E(\text{H}_2) - E_{tot}(\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+ \text{ (CAGE)}) \quad (n \text{ が偶数}) \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

である。なお、水素原子が脱離する際にクラスターが失うエネルギー $E(\text{H})$ はおよそ 13.6eV、水素分子が脱離する際に失うエネルギー $E(\text{H}_2)$ はおよそ 31.7eV である。

ボランクラスターの構造最適化及びエネルギー計算に用いる汎関数及び基底関数の妥当性は大石らによって検証されている[15]。この結果を $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ でも十分妥当であると仮定した。計算時間短縮のため、構造最適化計算の精度は低い計算の速い HF/3-21G で一旦収束させたのち、DFT の B3LYP/6-31G(d)レベルで計算を行った。

3.2 最適化した構造の結果

上記の方法により計算をした結果、相対エネルギー変化は図 3.2.1 から図 3.2.8 のようになった。

3.2.1 CAGE

CAGE は正二十面体 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ (右下) が初期構造である。 $\text{Al}_{12}\text{H}_6^+$ までは多少の歪みはあるものの正二十面体構造を維持しているが、水素数が 5 以下になると急激に構造が変化し、潰れたような構造になった。 Al_{12}^+ は中央に Al 原子を含むが、CLOSE PACK の初期構造とは形状が大きく違う。

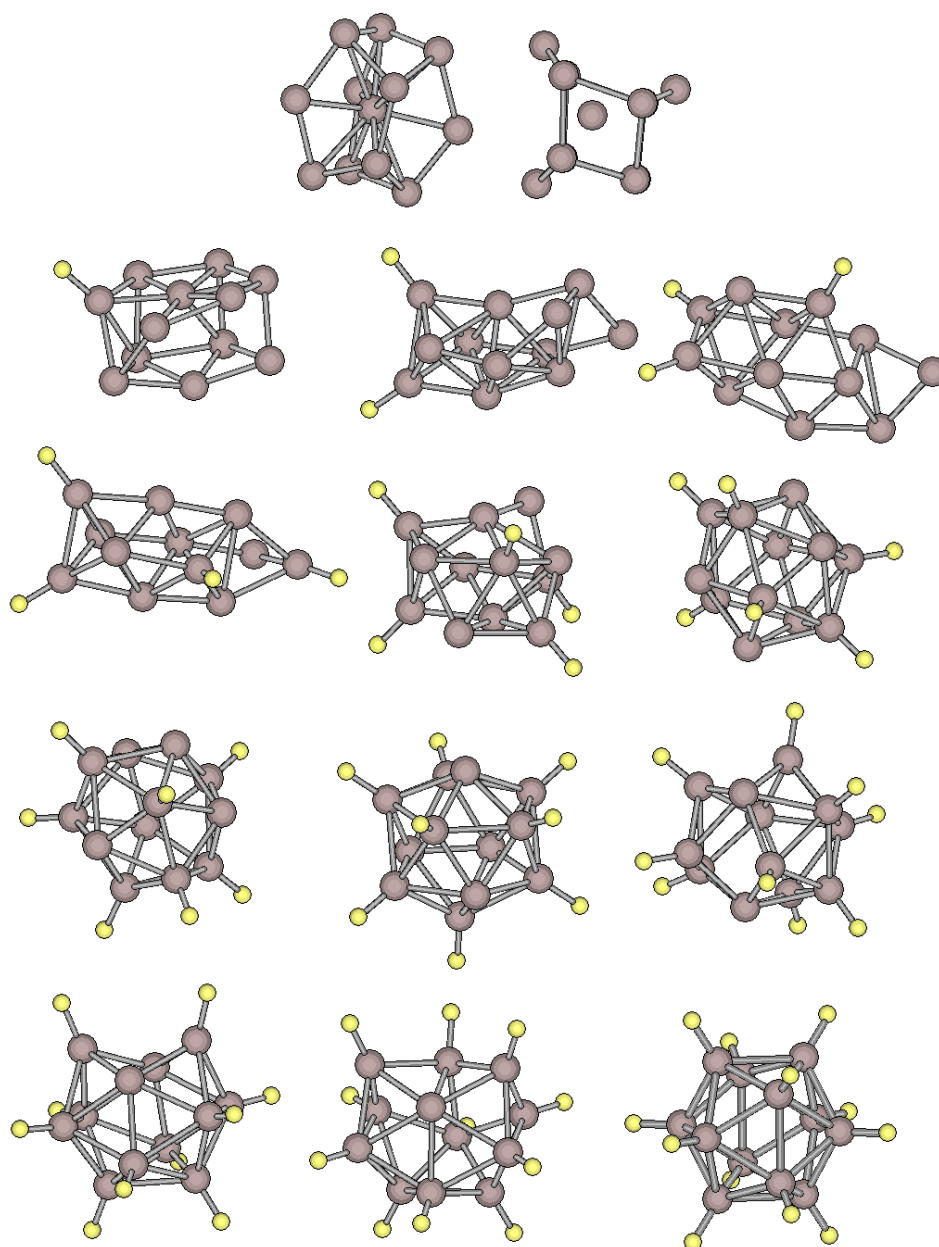


図 3.2.1 CAGE の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造

上から一段目は Al_{12}^+ の構造、二段目の左上から順に $\text{Al}_{12}\text{H}_1^+$ 、 $\text{Al}_{12}\text{H}_2^+$ と続いていく。
以下のクラスターについても同様。

3.2.2 CAGE'

初期構造は正二十面体 Al_{12}^+ で、構造最適化後も同形であったが、水素原子が付着すると潰れたような形状になり、対称性を失った。 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ の最安定構造は Al-H-Al の結合を 3 つ含み、H と結合していない Al 原子が 1 つある。 $\text{Al}_{10}\text{H}_7^+$ の構造から、 Al_{10}H_n クラスターに Al_2H_n が付加しているように見える。

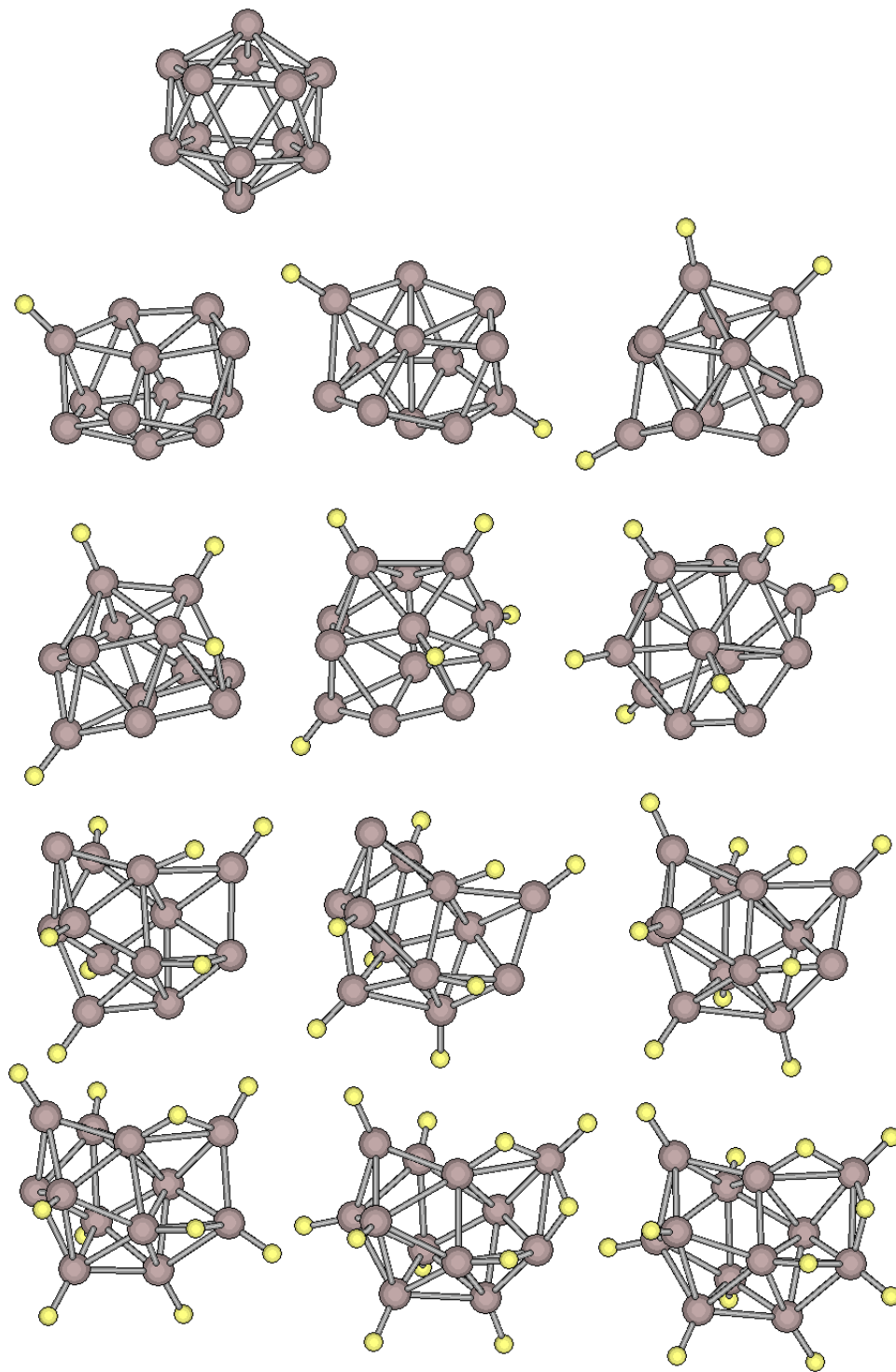


図 3.2.2 CAGE' の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造

3.2.3 PLANE

初期構造は Al_{12}^+ (左上) で、最適化したものがその右側である。画像は角度を変えて観察したものである。初期構造は平面だが、最適化すると平面ではなくなった。水素が付着すると CAGE 構造と同様な潰れた構造になった。 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ は Al-H-Al を 4 つ持つが、水素と結合していない Al 原子は存在しない。

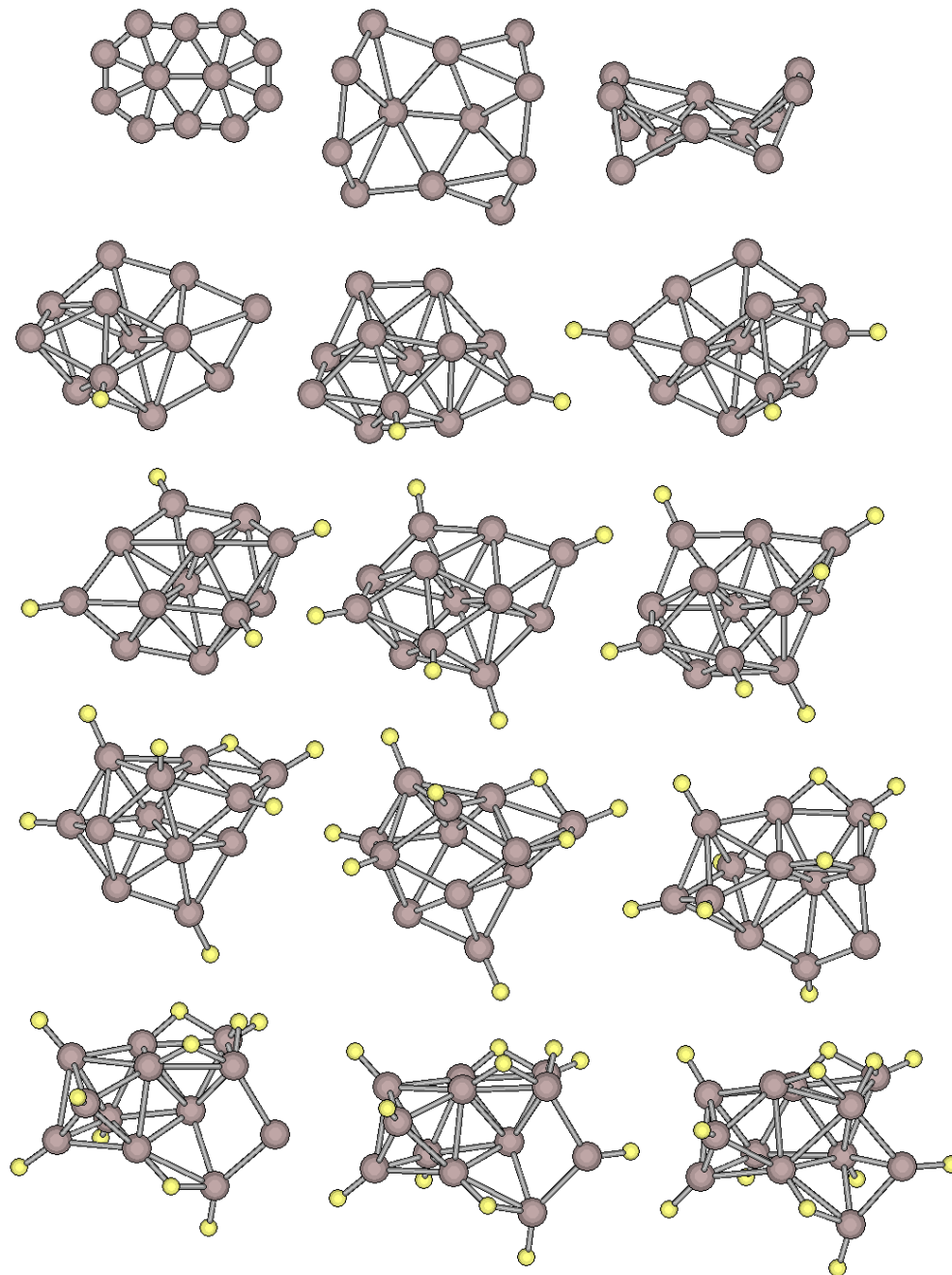


図 3.2.3 PLANE の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造

3.2.4 CLOSE PACK

初期構造は Al_{12}^+ (左上) で、最適化すると正二十面体構造ではなくなった。水素数が 2 の時点で $\text{Al}\cdot\text{H}\cdot\text{Al}$ 結合を持つ。 $n=8$ まで Al 原子が 6 原子集まった平面構造とドーム状構造からなる二層構造に見える。

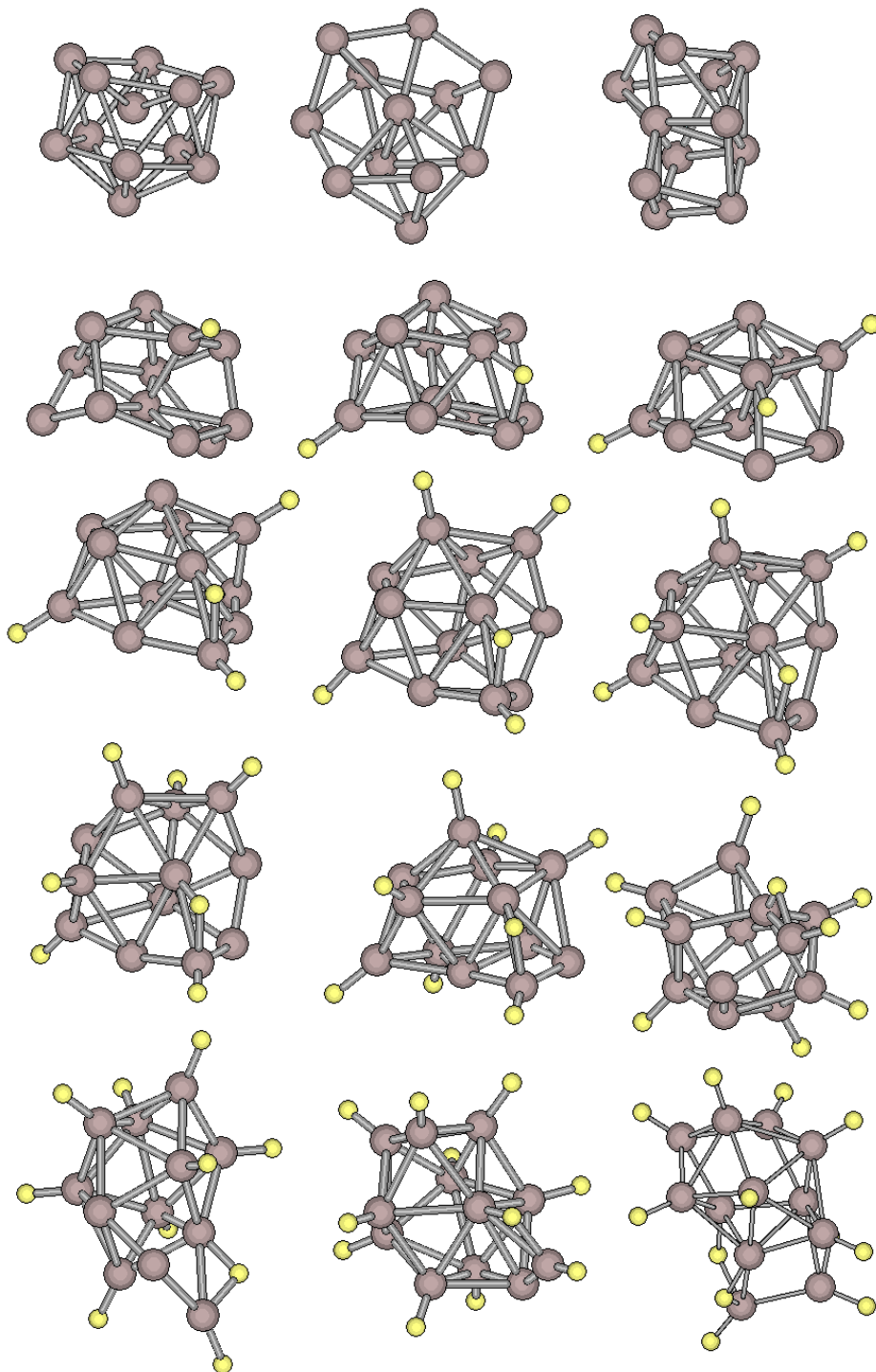


図 3.2.4 CLOSE PACK の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造

3.2.5 CAGE0

CAGE から得られた Al_{12}^+ の構造(左上)を初期構造としている。CAGE とは異なる構造の変化をしており、度の構造も CAGE とは異なる。 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ は籠状の構造を持つが、正二十面体に見られる五角形の構造ではなく、四角形の構造を持つ。左側の 9 個の Al 原子と右側の 3 個の Al 原子を水素が Al-H-Al 結合でつないでいるような構造である。

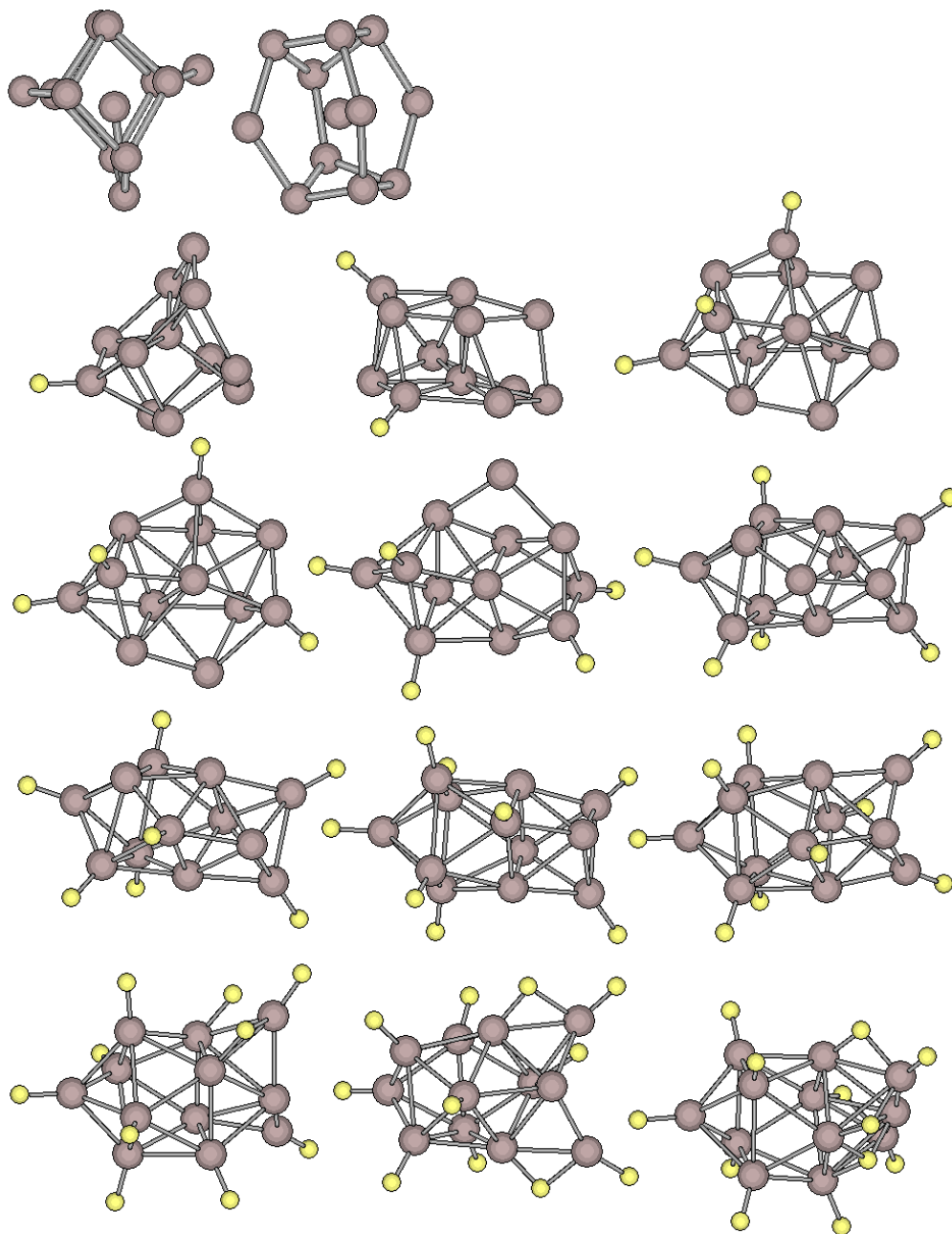


図 3.2.5 CAGE0 の $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ の構造

3.2.6 CAGE"

CAGE の $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ (右下)を初期構造としている。得られた Al_{12}^+ は対称面を持ち、四角形の層が3つ交互に重なったような構造になっている。

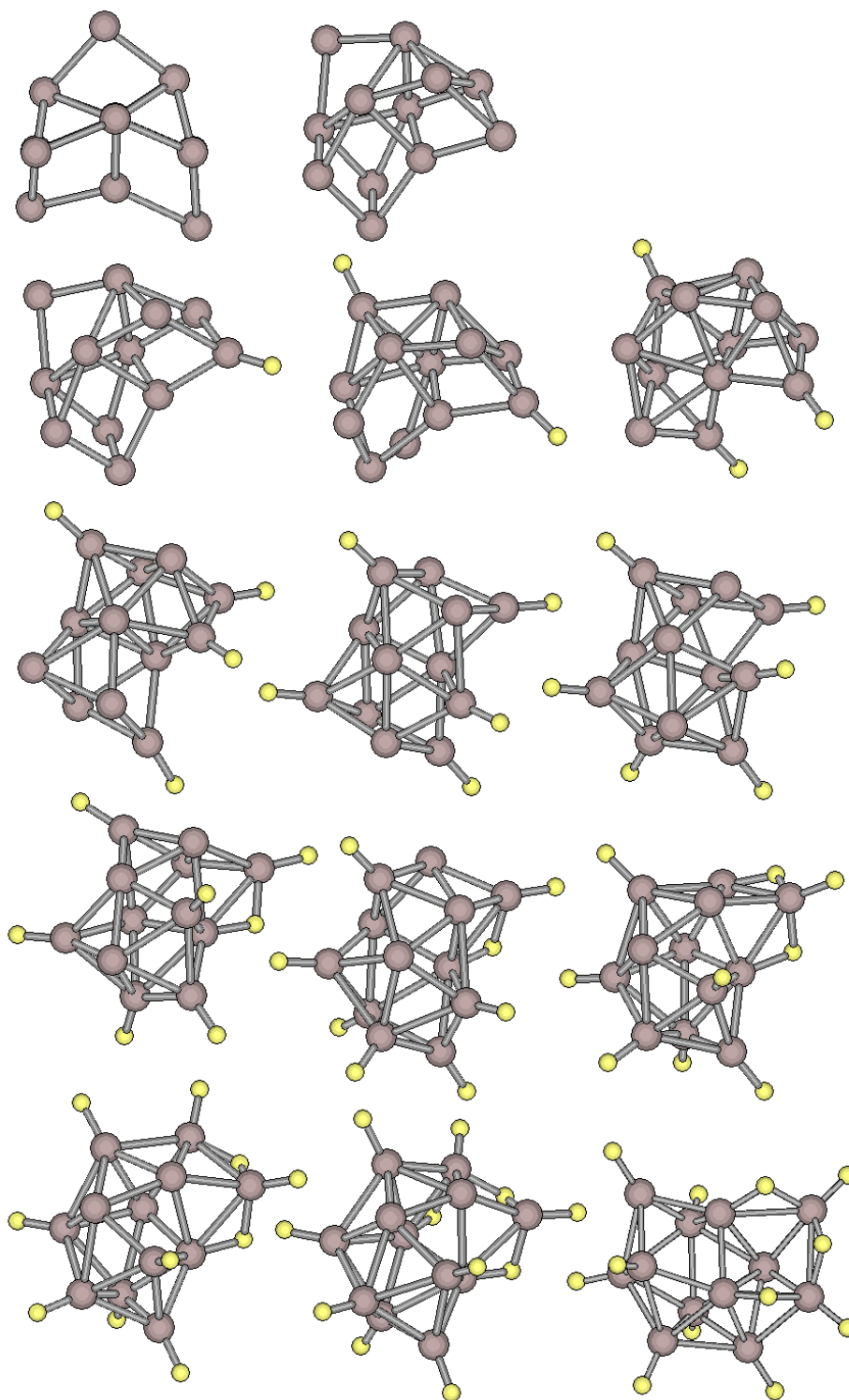


図 3.2.6 CAGE"の $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ の構造

3.2.7 PLANE12

PLANE から得られた $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ の構造(右下)を初期構造としている。PLANE12 構造は水素数が多い時は他の構造と同様に潰れ得た籠状の構造を取っているが、水素数 n が 3 から 2 に減少する過程で大幅に変化しており、 Al_{12}^+ で正六角形を 2 つ組み合わせたような、知恵の輪状の構造になった。しかし、各水素数におけるエネルギーは他の構造と比べ、大きな差はなかった。

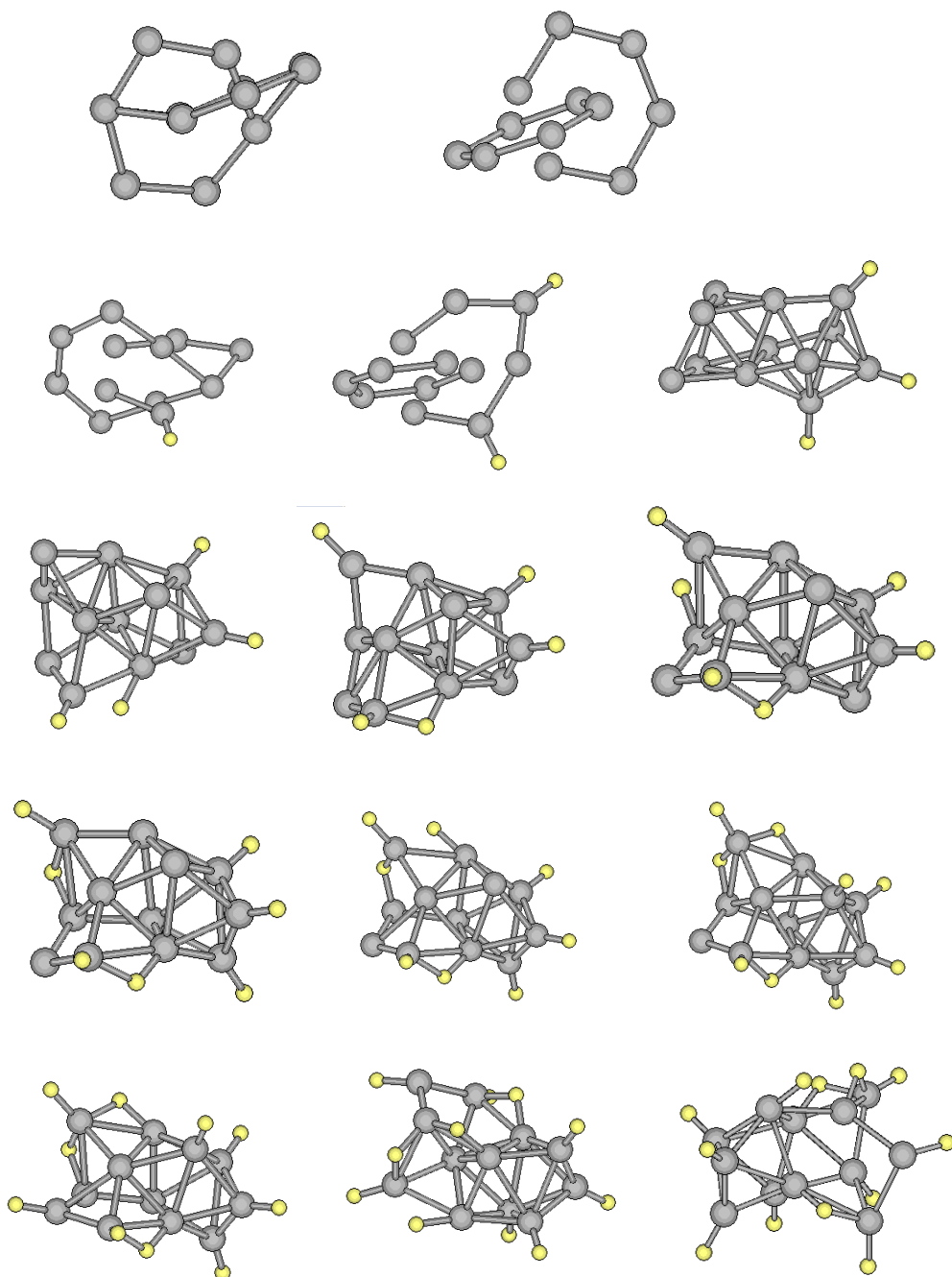


図 3.2.7 PLANE12 の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造

3.2.8 CLOSE PACK 12

CLOSE PACK の計算から得られた $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^+$ の構造 (右下) を基にしている。水素数 n が 0 の時は鏡面对称の構造をしており、CLOSE PACK と同様に潰れた構造をしている。

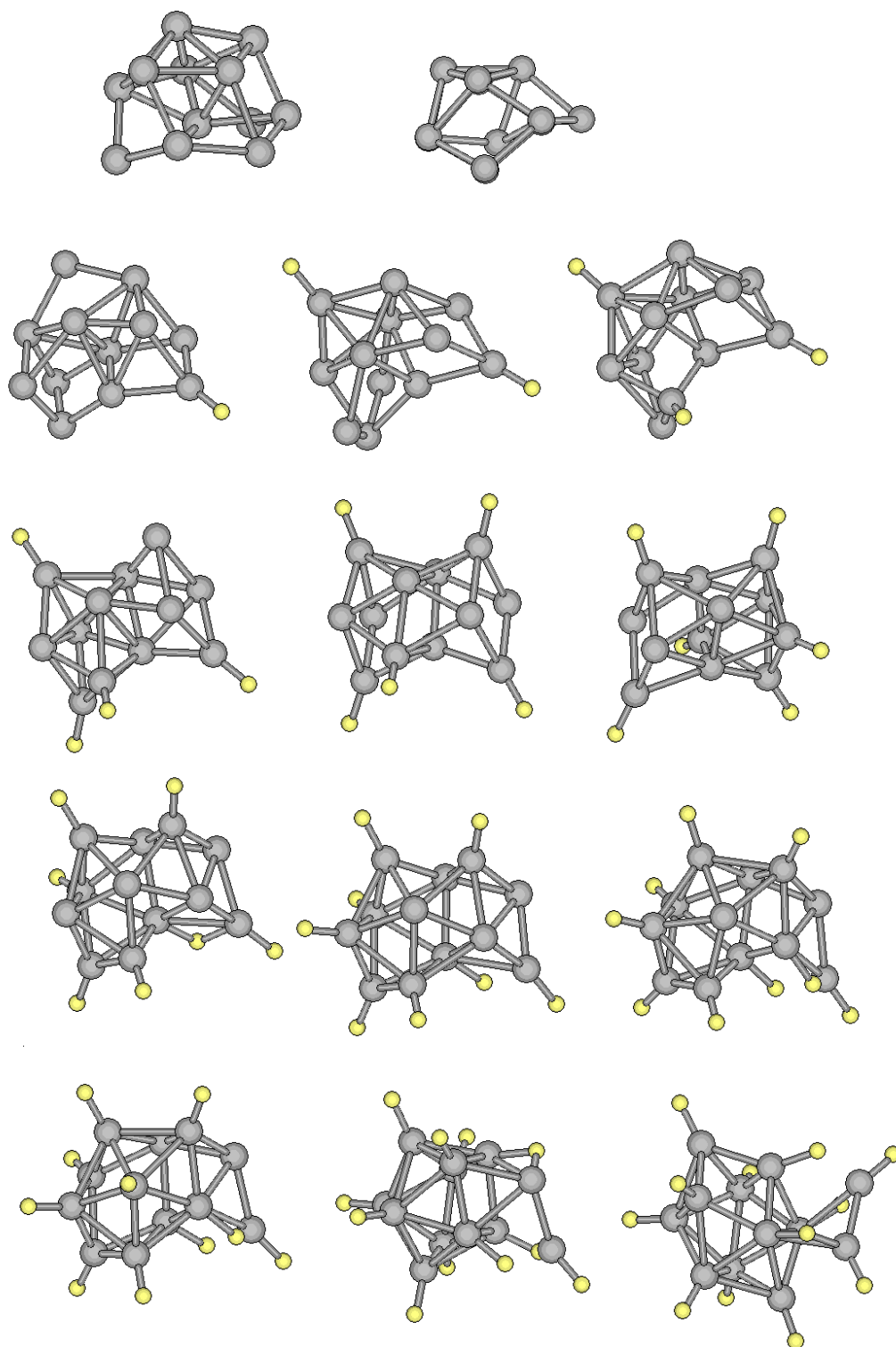


図 3.2.8 CLOSE PACK 12 の $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造

3.3 最適化した構造の相対エネルギー

各 n における $\Delta E(n)$ の最小値は表 3.3.1 のようになった。

表 3.3.1 各 n における構造とその時の $\Delta E(n)$ の最小値

水素数 n	構造	$\Delta E(n)$
0	CAGE	3.11
1	CAGE0	4.60
2	CLOSE PACK	2.04
3	CAGE0	3.61
4	CLOSE PACK	1.18
5	CAGE'	2.88
6	CAGE0	0.32
7	CAGE0	1.91
8	CAGE0	-0.48
9	CAGE''	1.37
10	CAGE''	-1.00
11	CAGE 0	0.48
12	CAGE''	-1.71

各構造のエネルギー変化のグラフは図 3.3.1 である。

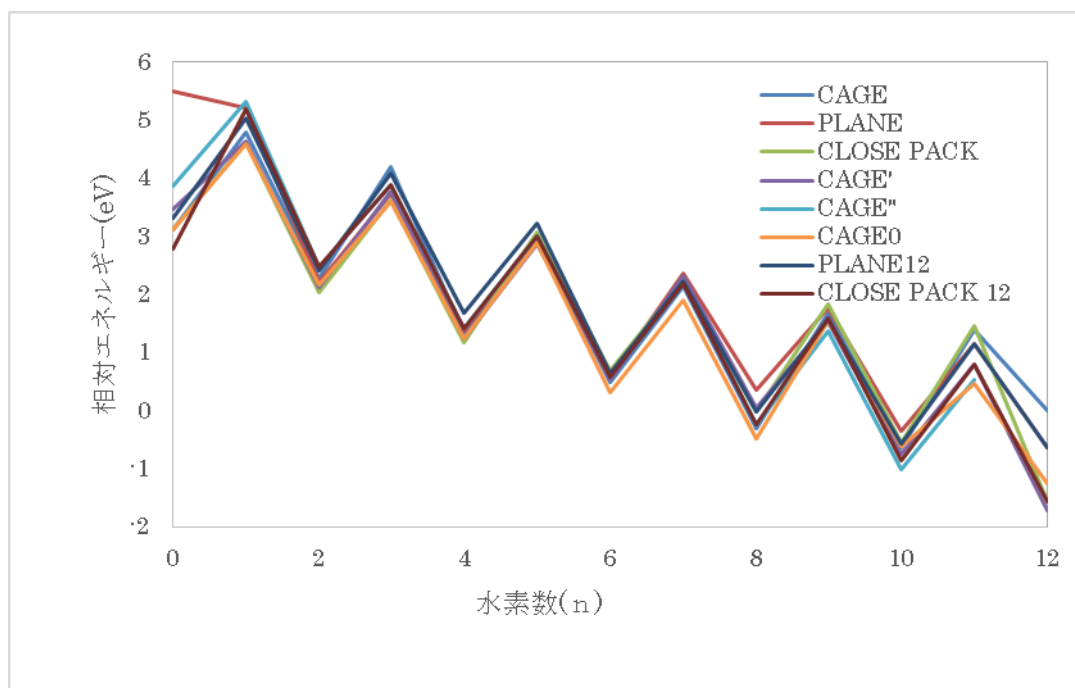


図 3.3.1 水素数 n と $\Delta E(n)$ の関係

3.4 各クラスターの構造とエネルギーの関連性

計算した 8 種類の構造とエネルギーの関係に一定の傾向があることを確認できる。Al₁₂⁺ について、CLOSE PACK の初期構造は最密充填構造に近く、バナジウムや希ガスクラスターに見られる 12 原子クラスターの安定構造の一つだが[1,10]、Al₁₂⁺ の場合は最安定構造ではない。12 原子クラスターのもう一つの安定構造である籠状正二十面体構造 (CAGE' の初期構造) は他のつぶれた構造より全エネルギーが高く不安定である。一方で、PLANE のような平面状に広がっているクラスターほどエネルギーが高く不安定であり、CAGE0 のようにまとまった形状であるほど安定である。これらの構造は電子の殻構造から説明される[3]。金属クラスターは価電子が自由電子としてふるまい、自由電子の受けるポテンシャルは井戸型モデルと調和振動子モデルの中間的なモデルである Woods-Saxon モデルでよく近似できる。このモデルの固有エネルギー準位を満たしている場合、電子の殻構造が閉殻となる。この時、球形が最安定であるため、CLOSE PACK や CAGE のような正二十面体が最安定構造となる。しかし、電子数が閉殻に満たない場合、球形から変形する[3]。CAGE' 以外の構造間でエネルギー差が小さいことから、ややつぶれた、コンパクトな構造を持つという電子的な安定化機構が支配的であり、クラスターの構造の持つ幾何学的な安定化機構の影響がほとんど働いていないことが分かる。

$n > 1$ の各クラスターについて、 $n = 0$ と同じようにいずれも n が小さい時はつぶれた構造を持ち、特徴的な構造を持たないように見える。しかし、 $n = 6$ 付近に注目すると、Al 原子 3 つからなる三角形の構造を持ち、 $n = 12$ の CAGE に見られるような、頂点に水素の付加した籠状構造を持ち始めるのが観察できる。CAGE' については特に顕著で、Al₁₀H_n からなる籠状構造に Al₂H_n 構造が結合している事が良く分かる (図 3.4.1)。これは水素化ボロンクラスターに特徴的な籠状構造[13-15]であり、Al 原子間で共有結合が形成されていることが考えられる。この事は Al₁₃⁻ が金属的で、Al₁₂H₁₂²⁻ が共有結合的であるということと一致する。以上から、水素数の少ないクラスターは金属的な特徴を強く持ち、水素数が多くなるにつれ共有結合性が強くなっていくと言う事が分かる。



図 3.4.1 Al-H 結合 (左) と Al-H-Al 結合 (右) の例

3.5 n=13~20 の相対エネルギー

籠状正二十面体構造の CAGE' を除き、水素を付加していくにつれ一定の割合で全エネルギーが低下していく傾向がある。B₁₂H_n⁺ クラスタにも同様の傾向がみられる [15]。B₁₂H_n⁺ においては、n=12 がエネルギー最小で、それ以降は水素を付加するとエネルギーが上昇していく。つまり水素付加による全エネルギーの利得に上限があると言う事である。Al₁₂H_n⁺ クラスタにも同様に水素付加による上限があるか調べるため、正二十面体クラスタである CAGE、CAGE' について n=13~20 まで同じ条件で計算した。その結果のグラフが図 3.5.1 である。

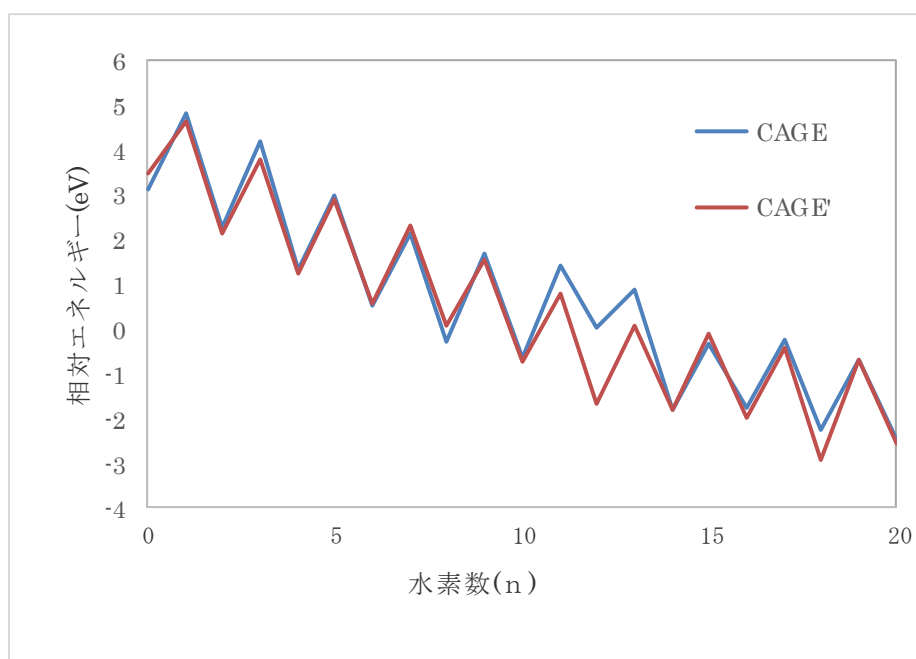


図 3.5.1 水素数 n と $\Delta E(n)$ の関係
青線が CAGE、赤線が CAGE'

水素数 n が大きくなるにつれ、相対エネルギー $\Delta E(n)$ が緩やかに下がっている事が分かる。n > 13 に注目すると、n=15 の時は CAGE が、それ以外では CAGE' が、よりエネルギーが低くなった。しかし、n=12, 18 以外は 2 つの構造間のエネルギーに大きな差はない。n=18 の CAGE 構造がエネルギー最小であり、n=20 の時よりも小さい。以上より、Al クラスタが水素を多く結合しても安定であり、水素の吸蔵性能が大きいと言う事が言えるが、安定して化合できる水素数に上限があり、水素数をさらに増やしていくとエネルギーが上昇して不安定になる可能性があることが分かった。

第4章 水素化 Al、Mg クラスターの計算と水素吸蔵性能の評価

4.1 脱離過程での安定構造の決定

金属単体の水素吸蔵材料として、Al と同時に Mg が有望とされているが、Al と異なり水素吸蔵反応は起こりやすい一方で水素放出には Al より高温にする必要がある。しかし、クラスター化することで水素吸蔵反応の条件が緩和され、より水素を放出しやすくなることが期待される[18]。Al, Mg 及び不純物をドーブしたクラスターの水素吸蔵性能を見積もるため、Al₁₃、Mg₁₀、およびそれらから 1 原子別の原子に置換した Mg₉Ni、Mg₉B、Mg₉C、Al₁₂N⁺、Al₁₂Li₃ クラスターの計算を行った。水素吸蔵・放出反応の手順は第 3 章と同様であり、クラスターに H 原子を 1 原子ずつ脱着させていき、複数の構造異性体の中から相対エネルギーが最小の物を選ぶという方法を取った。Al クラスターに関しては H₂ 分子を脱着させるパターンについても検討した。計算は前章同様、汎関数として B3LYP を、基底関数として 6-31g(d)を使用した。

4.2 ギブス自由エネルギーによる水素吸着・脱離条件の検討

クラスターを水素吸蔵材料として使用する場合、反応の要求される温度や圧力が現実的なものでなくてはならない。反応温度は高分子系の燃料電池の動作に適した 85°C 付近で、反応水素分圧は高圧ポンベの標準的な値である 5~12atm 程度が望ましい。また、繰り返し使用するという事を想定するとクラスターの構造は、吸蔵・放出サイクルの過程で構造の変化がないことが望ましい。このことを踏まえ、第 3 章で述べた手順で、水素数 x を 0 から最大数まで増加し、 $x=0$ まで減少させるサイクルで最安定構造を決定した。その後、決定した水素吸着・脱離過程での安定構造をもとにして、水素との反応前後のギブス自由エネルギー変化の決定を行い、水素吸着・脱離反応が進行するかどうかを判断する。

反応は $MH_{x-a} + H_2 \Rightarrow MH_{x+2-a}$ という反応式に従って進行していくと考えて、吸着反応のギブス自由エネルギー変化を $\Delta G-a(x) = G(MH_{x+2-a}) - G(MH_{x-a}) - G(H_2)$ と定める。同様脱離反応前後のギブス自由エネルギー変化を $\Delta G-d(x) = G(MH_{x-2-d}) + G(H_2) - G(MH_{x-d})$ と定める。等温等圧条件下では反応前後のギブス自由エネルギー変化 $\Delta G < 0$ となる場合に、反応が自発的に生じることから、 $\Delta G-a < 0$ 、 $\Delta G-d < 0$ となる場合にそれぞれクラスターの水素吸着反応、脱離反応が生じるとみなす。

クラスターの圧力を 1atm と固定し、温度条件を水素吸着反応で 298.15K、水素脱離反応で 360K とした上で H₂ 圧力を 10 倍また 1/10 倍刻みで 1atm から変化させながら、 $\Delta G(x)$ の値を計算し、 $\Delta G(x) < 0$ となる H₂ 圧力条件を検討した。そして、全ての x で $\Delta G-a(x) < 0$ となる最小の圧力を水素吸着圧 $P-a$ 、全ての x で $\Delta G-d(x) < 0$ となる最大の圧力を水素放出圧 $P-d$ とし、これと上記の温度圧力条件との比較検討を行った。ギブス自由エネルギーの計算は Gaussian09 に備わった計算機能を用いて行った。

4.2.1 Mg₁₀ (原子吸着)

安定構造は初期構造と終構造が一致した。吸蔵反応は 100000atm という高圧まで上昇させないと、すべての x で $\Delta G\text{-a}(x) < 0$ とならず、Mg₁₀ の最初の吸着反応が特異的に生じにくい、 $x > 1$ では全ての条件で吸蔵反応が進む。脱離反応は $x > 8$ で全ての圧力で $\Delta G\text{-d}(x)$ が正であり、360K では自発的な脱離は起きにくい事が分かった。

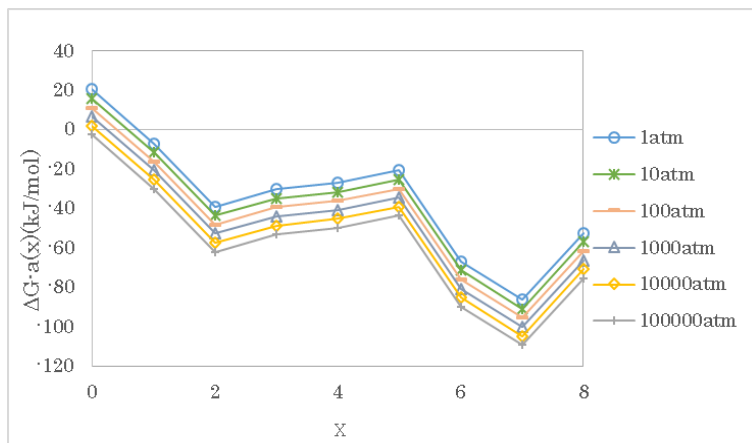


図 4.2.1(a) Mg₁₀ の H 原子吸着での $\Delta G\text{-a}(x)$ (298.15K)

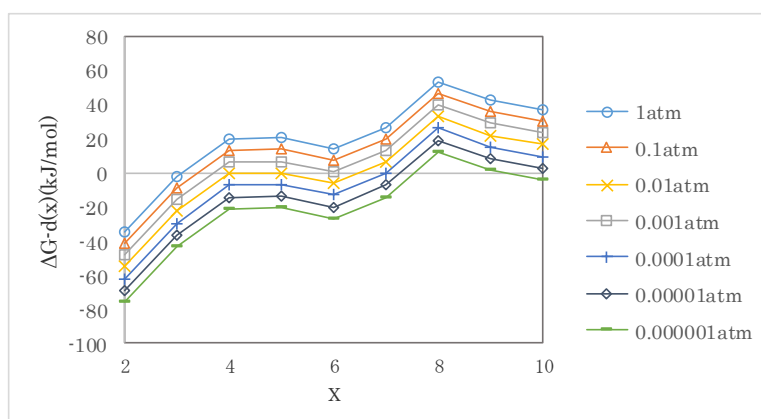


図 4.2.1(b) Mg₁₀ の H 原子脱離での $\Delta G\text{-d}(x)$ (360K)

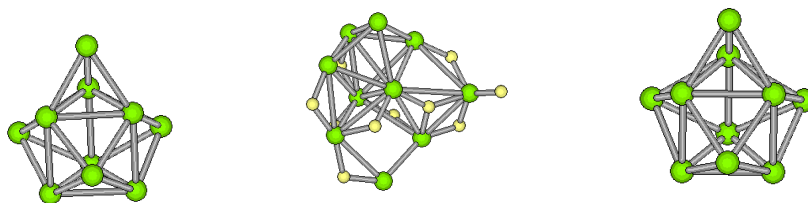


図 4.2.1(c) Mg₁₀ の H 原子脱着の安定構造 (初期構造, $x=10$ 終構造)

4.2.2 Mg₉Ni, Mg₉B, Mg₉C (原子吸着)

Mg₉B は初期構造と終構造が一致し、Mg₉Ni は初期構造と終構造が一致しなかった。Mg₉Ni, Mg₉C では、H₂ 圧力を 0.000001atm と下げても、すべての x で $\Delta G\text{-a}(x) < 0$ 、Mg₉B では、H₂ 圧力を 0.01atm としても $\Delta G\text{-a}(x) < 0$ となり、Mg₁₀ の一原子置換により水素吸着特性が改善された。

脱離反応では、いずれのクラスターにおいても H₂ 圧力によらず、すべての x で $\Delta G\text{-d}(x) < 0$ とはならず、水素脱離反応は起きにくいことが分かった。

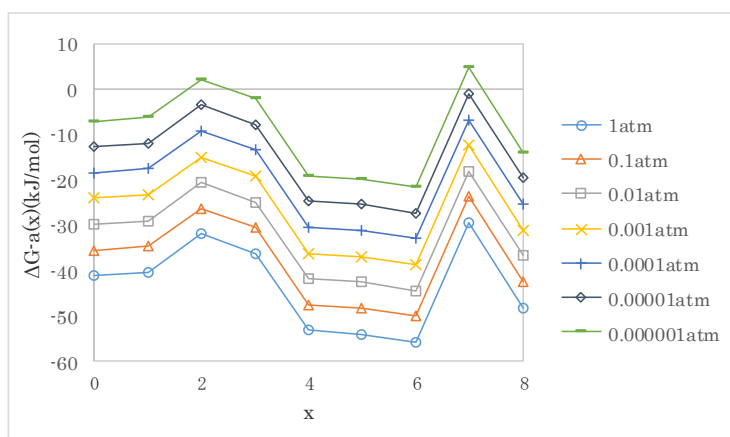


図 4.2.2(a) Mg₉Ni の H 原子吸着での $\Delta G\text{-a}$ (298.15K)

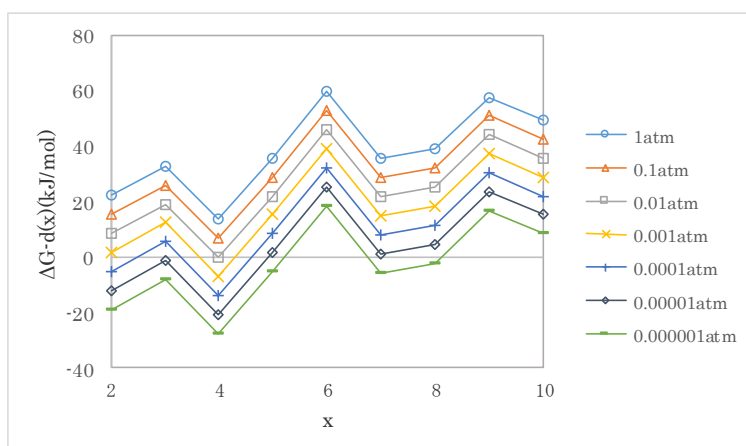


図 4.2.2(b) Mg₉Ni の H 原子脱離での $\Delta G\text{-d}$ (360K)

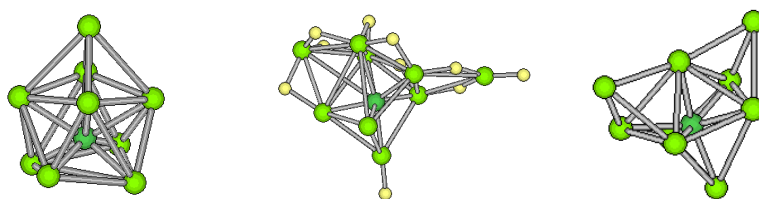


図 4.2.2(c) Mg₉Ni の H 原子脱着の安定構造 (初期構造、x=10、終構造)

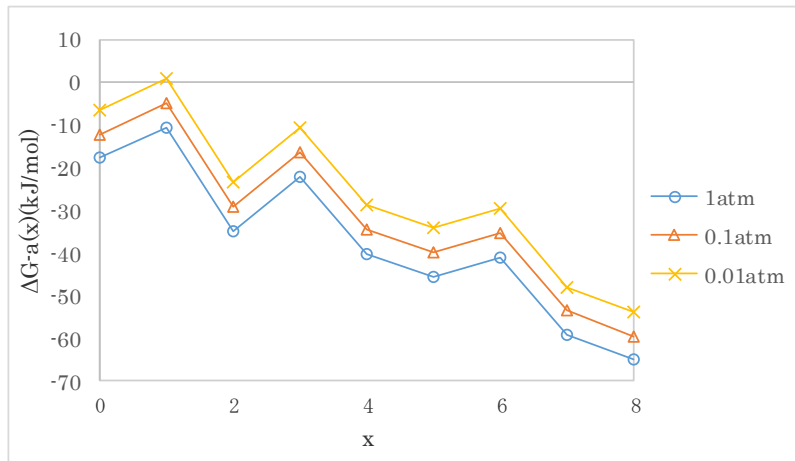


図 4.2.2(d) Mg₉B の H 原子吸着での ΔG -a (298.15K)

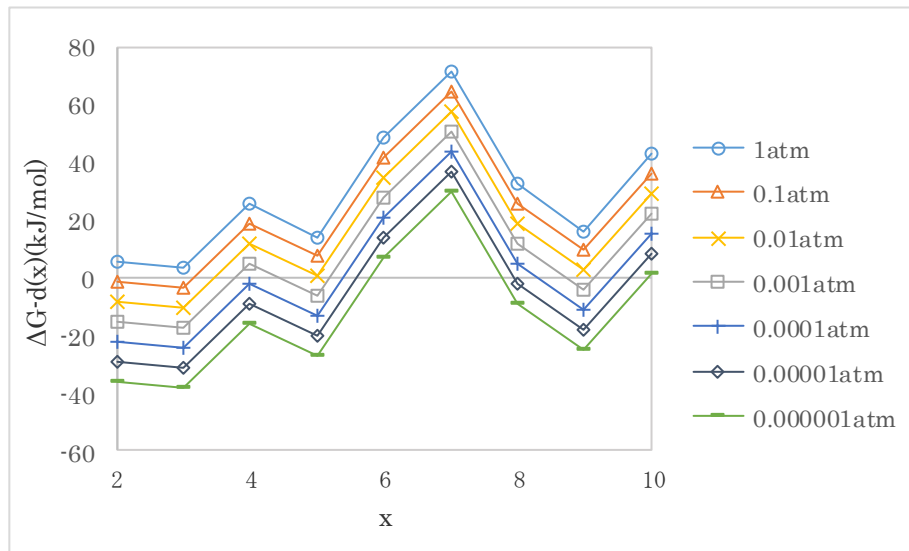


図 4.2.2(e) Mg₉B の H 原子脱離での ΔG -d (360K)

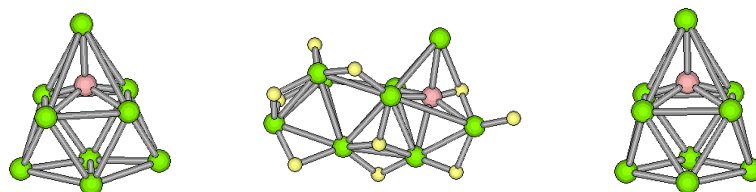


図 4.2.2(f) Mg₉B の H 原子脱着の安定構造 (初期構造、x=10、終構造)

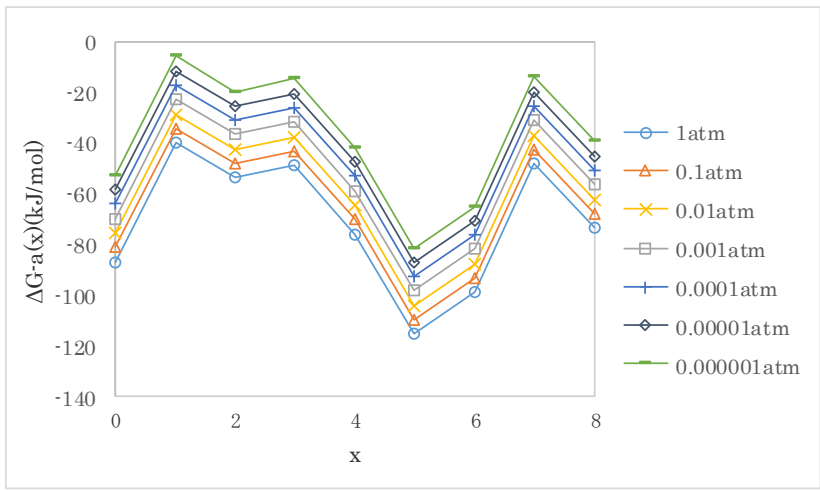


図 4.2.2(g) Mg₉C の H 原子吸着での $\Delta G\text{-a}$ (298.15K)

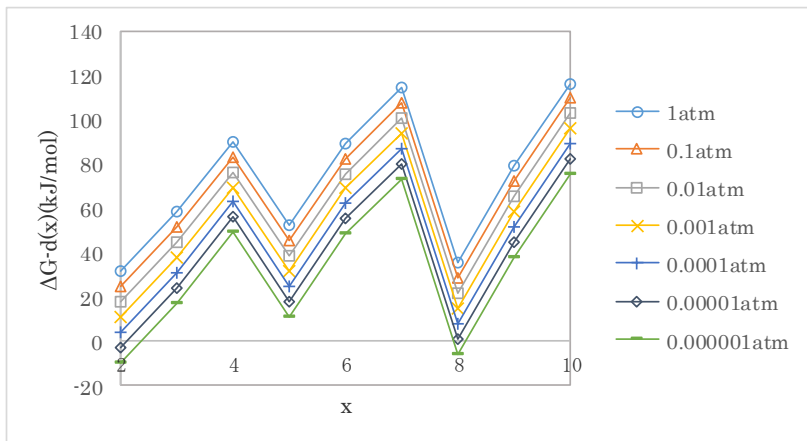


図 4.2.2(h) Mg₉C の H 原子脱離での $\Delta G\text{-d}$ (360K)

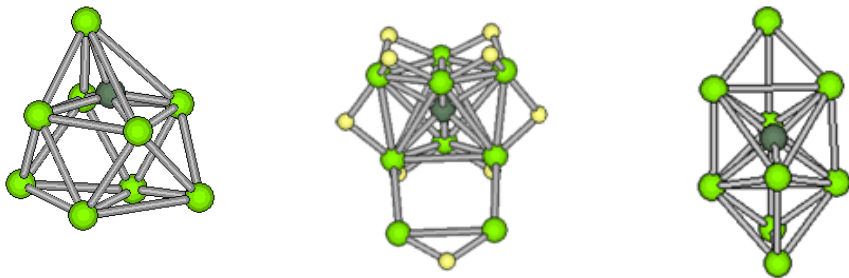


図 4.2.2(i) Mg₉C の H 原子脱着の安定構造 (初期構造、 $x=10$ 、終構造)

4.2.3 Al₁₃⁻ (原子吸着)

Al₁₃⁻は初期構造と終構造が一致しなかった。水素吸蔵に関しては 1atm 以下で容易に起こることが分かった。また、 $x < 8$ で正二十面体構造を保持し、 $x > 8$ で内部原子が外部に飛び出る構造変化を起こすことで $\Delta G-a(x)$ が大きく変動した。

しかし、水素脱離反応は、0.000001atm まで H₂ 圧力を低下させてもすべての x で $\Delta G-d(x) < 0$ とならず、脱離しにくいことが分かった。

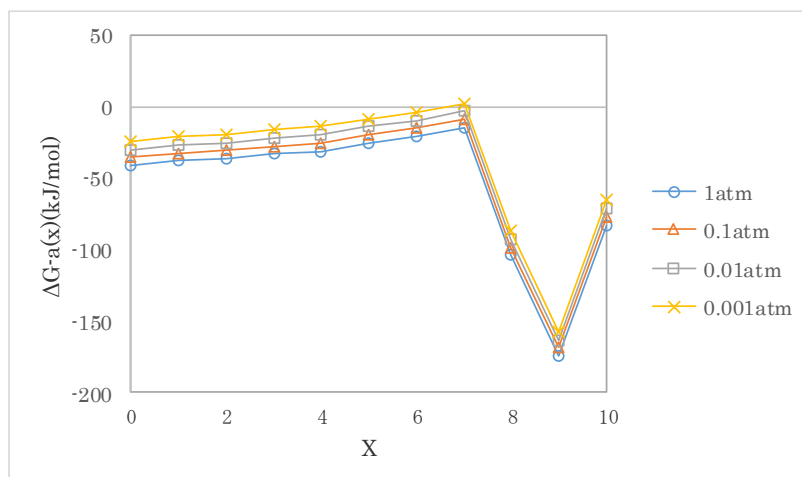


図 4.2.3(a) Al₁₃⁻の H 原子吸着での $\Delta G-a$ (298.15K)

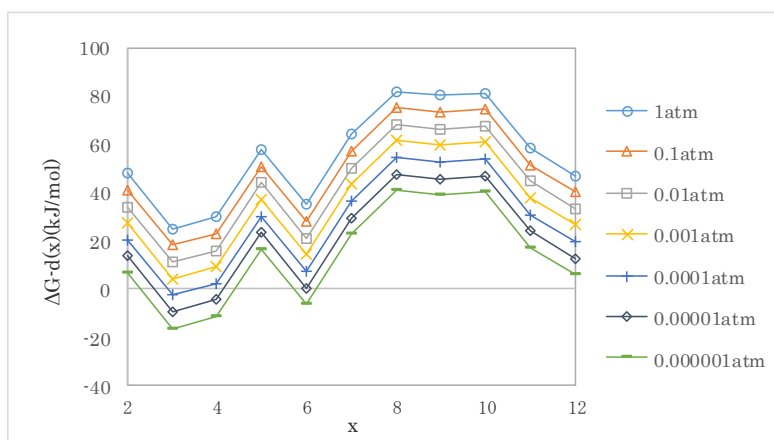


図 4.2.3(b) Al₁₃⁻の H 原子脱離での $\Delta G-d$ (360K)

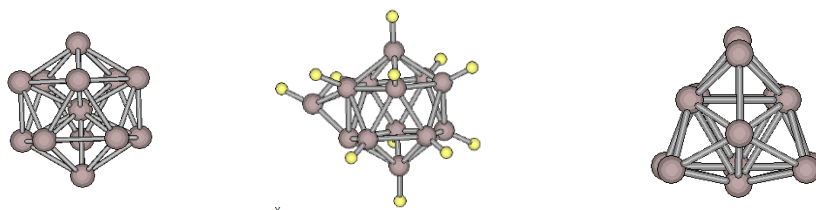


図 4.2.3(c) Al₁₃⁻の H 原子脱着の安定構造 (初期構造、 $x=13$ 、終構造)

4.2.4 $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3+}$ (原子吸着)

初期構造と終構造は一致しなかった。 $x=9$ で構造が籠状に変わり、の $\Delta G\text{-a}(x)$ の値が特異的に大きくなったため十分な量を吸蔵できないと考えられる。 $x < 10$ では、 0.000001atm まで H_2 圧力を低下させてもすべての x で $\Delta G\text{-d}(x) < 0$ とならず、水素脱離反応が生じにくい事が分かった。

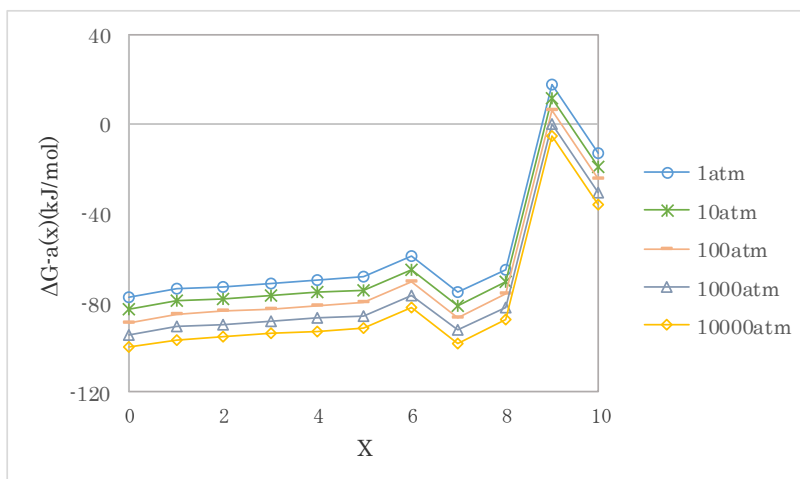


図 4.2.4(a) $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3+}$ の H 原子吸着での $\Delta G\text{-a}$ (298.15K)

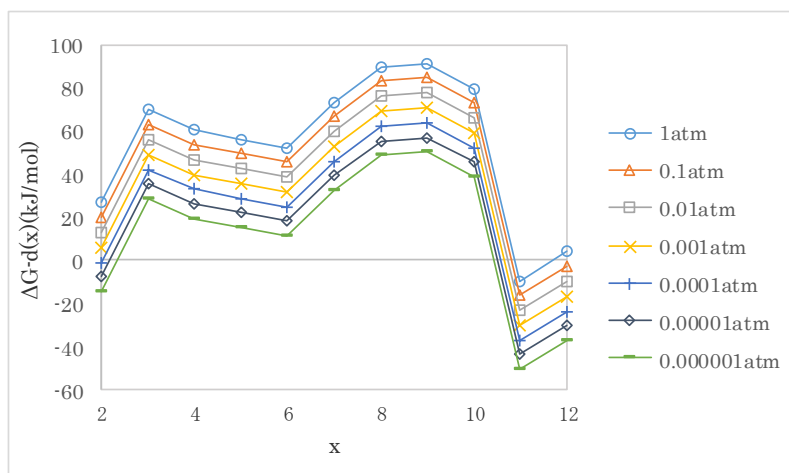


図 4.2.4(b) $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3+}$ の H 原子脱離での $\Delta G\text{-d}$ (360K)

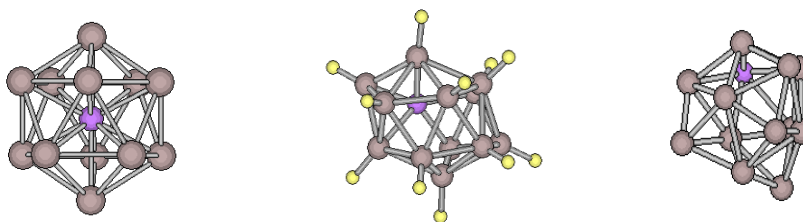


図 4.2.4(c) $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3+}$ の H 原子脱着の安定構造 (初期構造、 $x=13$ 、終構造)

4.2.5 Al_{13}^- , Al_{12}N^+ , $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3-}$ (分子吸着)

原子脱着と比べて、分子脱着の過程では H_2 との結合が弱いため、クラスターの構造に大きな変化は見られなかった。 Al_{13}^- , Al_{12}N^+ , $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3-}$ いずれも、すべての x で $\Delta G\text{-a} < 0$ となるのは、 H_2 圧力が大気圧より高いそれぞれ 1000atm, 100atm, 10000atm であり、水素吸蔵反応の生じにくさが示された。また Al_{13}^- , $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3-}$ ではすべての x で $\Delta G\text{-d} < 0$ となるのが、 H_2 圧力 10atm と大気圧より大きい値となるが、 Al_{12}N^+ では 0.1atm と大気圧よりも小さい値となった。

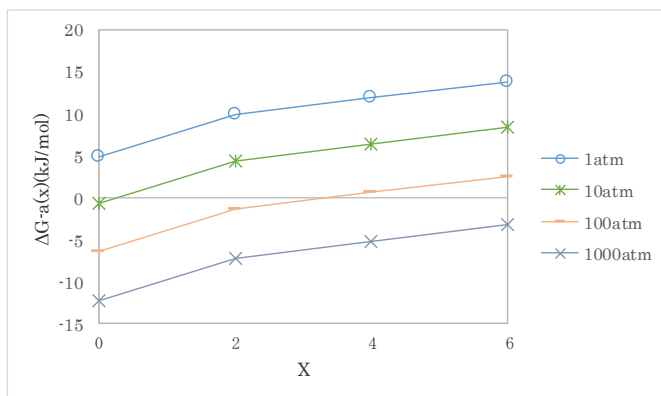


図 4.2.5(a) Al_{13}^- の H_2 分子吸着での $\Delta G\text{-a}$ (298.15K)

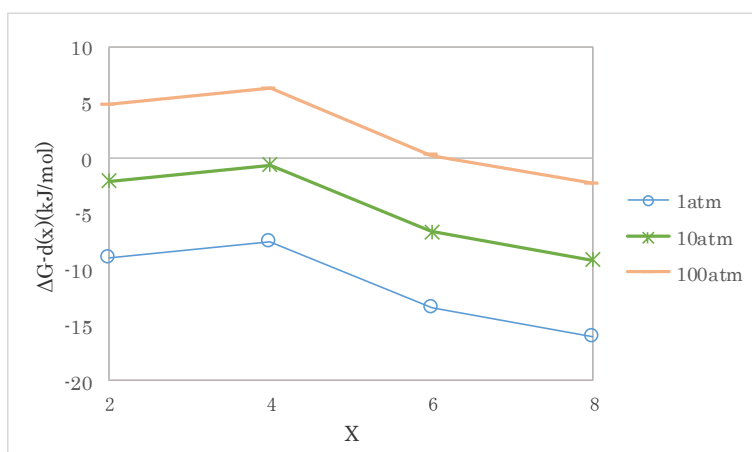


図 4.2.5(b) Al_{13}^- の H_2 分子脱離での $\Delta G\text{-d}$ (360K)

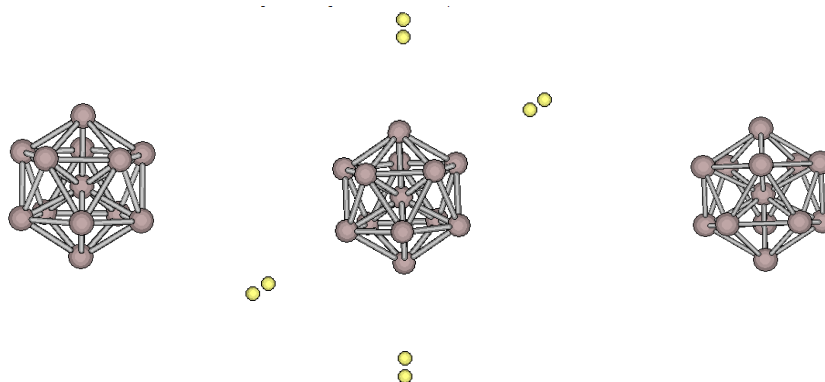


図 4.2.5(c) Al_{13}^- の H 原子脱着の安定構造 (初期構造、 $x=8$ 、終構造)

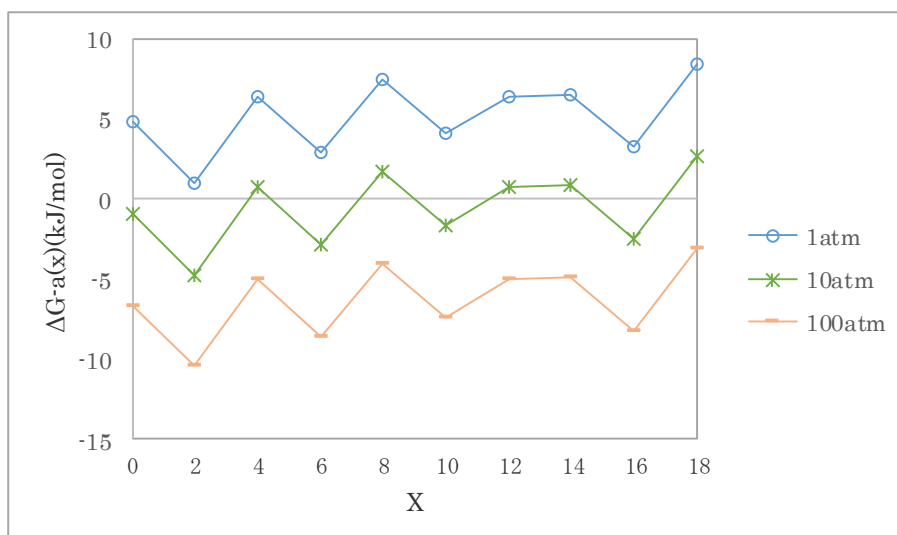


図 4.2.5(d) Al_{13}N^+ の H_2 分子吸着での $\Delta G\text{-a}$ (298.15K)

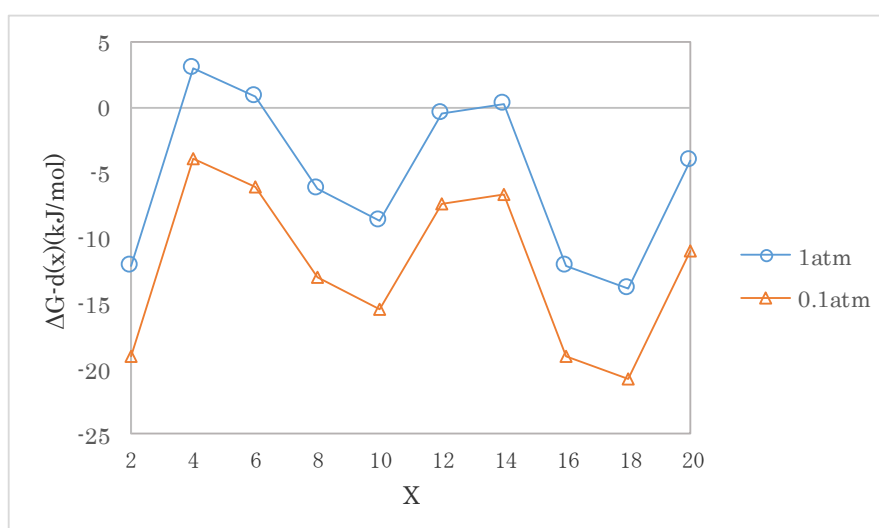


図 4.2.5(e) Al_{13}N^+ の H_2 分子脱離での $\Delta G\text{-d}$ (360K)

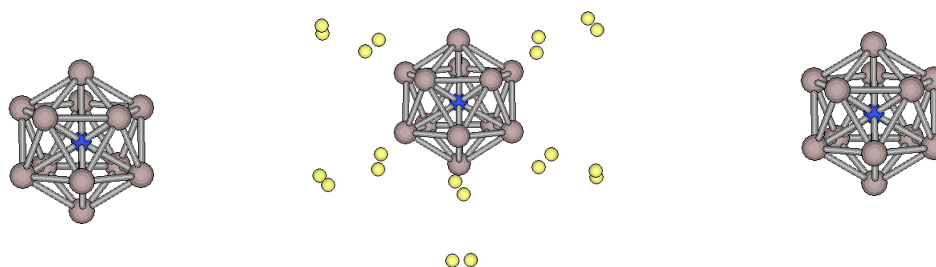


図 4.2.5(f) Al_{13}N^+ の H 分子脱着の安定構造 (初期構造、 $x=20$ 、終構造)

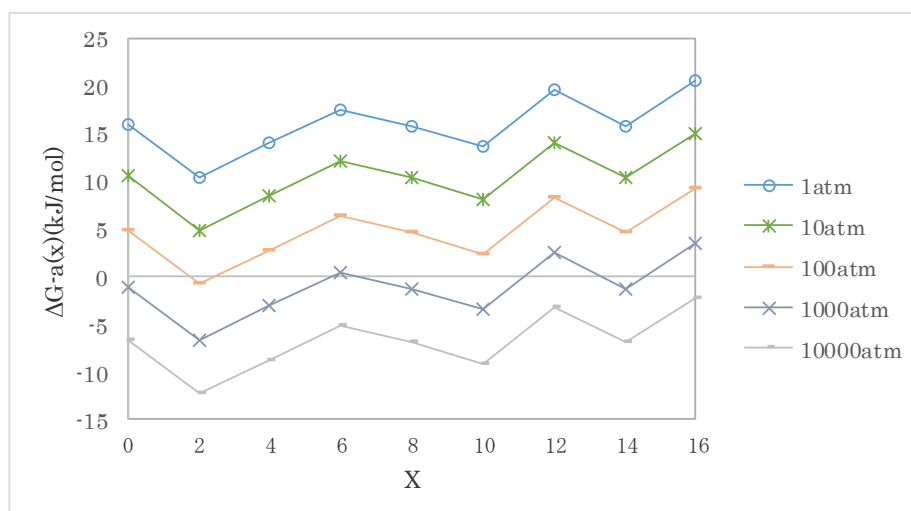


図 4.2.5(g) $\text{Al}_{13}\text{Li}^{3-}$ の H_2 分子吸着での $\Delta G\text{-a}$ (298.15K)

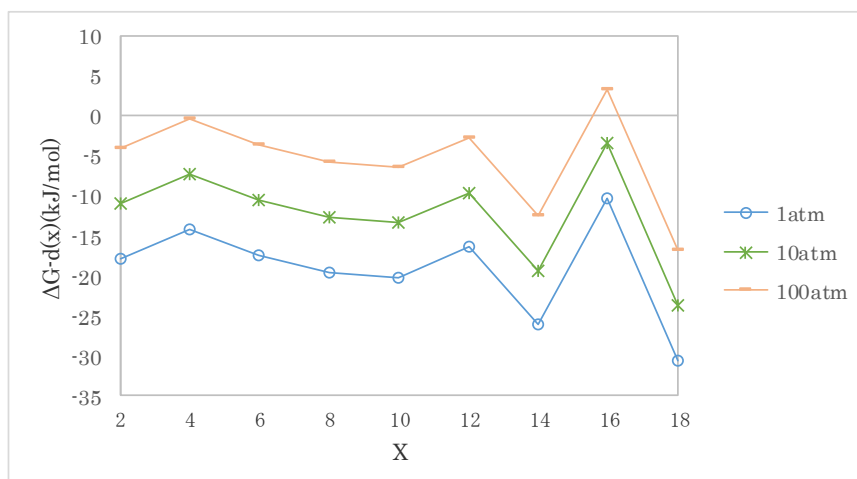


図 4.2.5(h) $\text{Al}_{13}\text{Li}^{3-}$ の H_2 分子脱離での $\Delta G\text{-a}$ (360K)

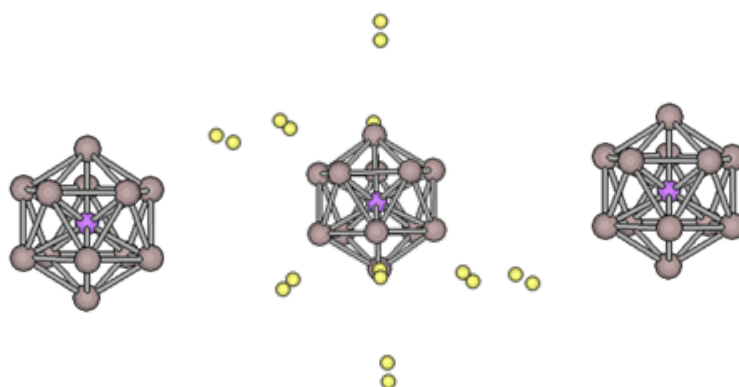


図 4.2.5(i) $\text{Al}_{13}\text{Li}^{3-}$ の H 分子脱着の安定構造 (初期構造、 $x=18$ 、終構造)

4.2.6 結果のまとめ

ΔG の値から検討した吸着水素圧と脱離水素圧を表 4.2.2 に示した。構造を保つクラスターは原子吸着で Mg_{10} , Mg_9B , 分子吸着で Al_{13}^- , $Al_{12}N^+$, $Al_{12}Li_3^+$ だった。そして水素脱着圧と水素吸蔵密度で目標値に最も近いのは Al_{13}^- と $Al_{12}N^+$ への分子吸着であることを示している。

表 4.2.2 ΔG の値から検討した吸着水素圧、脱離水素圧と水素吸蔵密度

		吸着水素圧 P-a (atm) at 298K	脱離水素圧 P-d (atm) at 360K	水素吸蔵密度 (wt%)
原子吸着	Mg_{10}	10^5	$10^{-6} >$	>4.0
	Mg_9Ni	10^{-5}	$10^{-6} >$	>3.5
	Mg_9B	0.1	$10^{-6} >$	>4.2
	Mg_9C	10^{-6}	$10^{-6} >$	>4.2
	Al_{13}^-	0.01	$10^{-6} >$	>3.3
	$Al_{12}Li_3^+$	10000	$10^{-6} >$	>3.5
分子吸着	Al_{13}^-	1000	10	2.4
	$Al_{12}N^+$	100	0.1	5.9
	$Al_{12}Li_3^+$	10000	10	5.2
目標値		1~100atm	5~12atm程度	>5.5

第5章 水素化Alクラスター作製に向けた調査結果

5.1 作製装置概略 (EQSIT)

本研究では、実験による Al_{12}H_n クラスターの作製は行っていないが、 Al_{12}H_n クラスターを選択的に作製する場合、質量選別が容易な EQSIT が最適である。そこで、本章では産業技術総合研究所の金山グループが独自に開発した EQSIT について説明する。

5.1.1 装置構成

EQSIT の略図を図 5.1.1 に示す。EQSIT の基本構成は、 10^{-6}Pa から 10^{-7}Pa に真空引きされた、真空容器 (メインチャンバー) 中心に配置された四重極電極とそれを囲むケージ電極とからなる。正方形に配置された四重極電極には直流電圧と位相を反転させた交流電圧がかかっている、ケージ電極には直流電圧がかかっている。四重極電極とケージ電極の間にかかる直流電圧の電位差が陽イオンに対して四重極方向への引力として働き、また四重極電極にかかる交流電圧は陽イオンに対して時間平均すると四重極電極から遠ざかる斥力として働く。多くのイオンはこの引力と斥力の釣り合う位置である四重極の先端にトラップされ、一部が四重極の中をとおり。トラップされたイオンは雰囲気中のラジカルや中性分子と反応し、より大きなクラスターへと成長する。成長したクラスターイオンは四重極の先にあるアインツェルレンズを通過して外部に取り出されるが、このとき四重極内部ではイオンが交流電場の影響を受け、質量電荷比の小さいイオンは大きく振動して四重極にふれてしまい、アインツェルレンズに到達できない。したがって、四重極はある質量数以上のイオンだけが通過できるマスフィルターの機能を持つ。これによって、質量選別されたクラスターイオンが取り出されることになる。取り出されたクラスターイオンは外部に取り付けられた質量分析装置 (四重極質量分析計、Q-mass) によって測定され、質量スペクトルとして検出される。

メインチャンバー、Q-mass は共に Varian 社製のターボ分子ポンプを用いて排気され、二つの装置の間には 5mm 径のピンホールが取り付けられており、これにより差動排気の効果を高めている。また、真空度の測定にはメインチャンバーでは B-A ゲージ及びサーモカップルゲージを、Q-mass においてはコールドカソードゲージ及びサーモカップルゲージを用いており、サーモカップルゲージは常圧から、残り 2 種は共に粗引きポンプで達成できる 10^0Pa 程度の低真空からターボポンプで到達できる 10^{-7}Pa 程度の真空度まで測定することができる。

また図 5.1.1 には示されていないが、アインツェルレンズ - ゲートバルブ間には 3mm^{ϕ} のピンホールが取り付けられてあり、差動排気によりメインチャンバーに比べて Q-mass 内部の圧力は 1 桁程度低く、メインチャンバーにガスを導入した時には 2 から 3 桁程度低くなる。

ガス導入ポートは、図 5.1.1 にあるガスポートは 2 つであるが、状況に応じて希ガスなどのバッファガス及びクラスター原料ガスの導入ポートを増設、または取り外しができ、バルブで調節することで目的に応じてそれぞれのガスを装置内に導入できる。

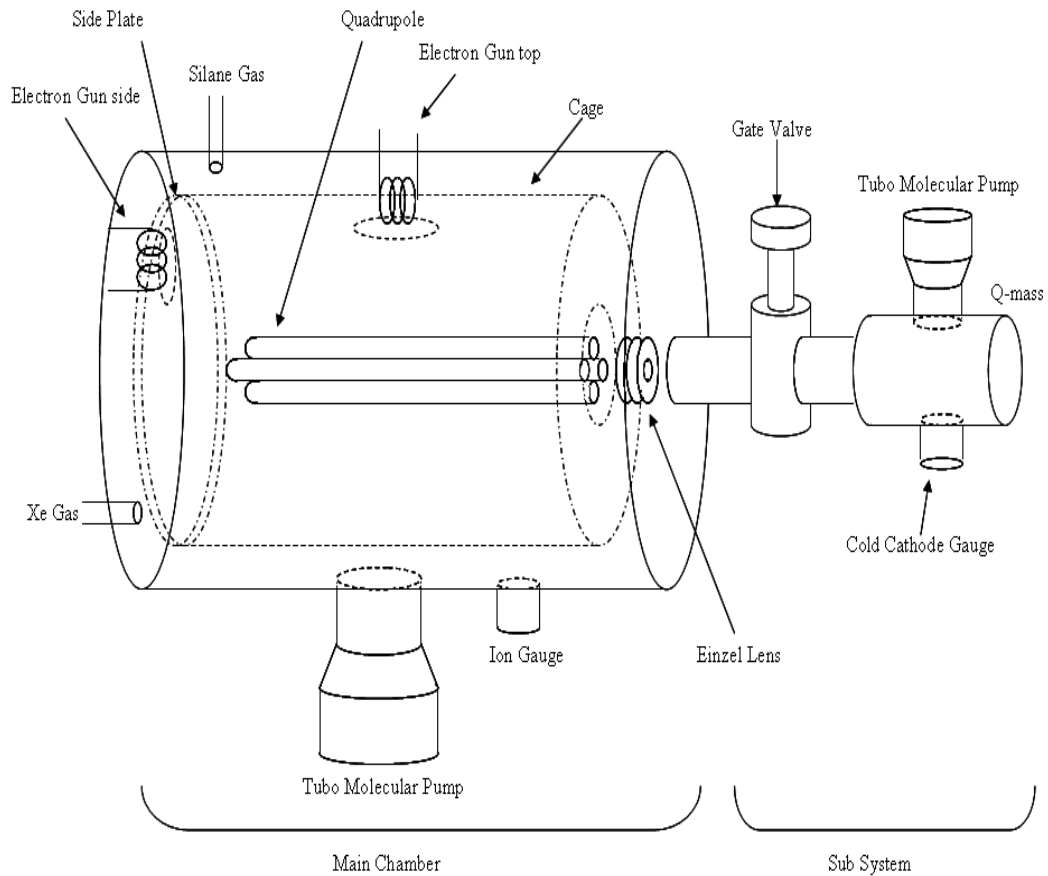


図 5.1.1 EQSIT の略図

5.1.2 ホットフィラメント電子銃 (E-gun)

EQSIT 内に導入されたガスをイオン化・ラジカル化するために、ホットフィラメント電子銃を用いる。略図を図 5.1.2 に示す。フィラメントの素材にはタングステン線を用いている。フィラメントに約 0.7~2.0A の電流を流し、アースに落としてあるグリッドに対して 0~-250V の電圧で浮かせると、熱電子が飛び出し加速しながらグリッドへ向かい、さらにケージ面のグリッドを通過してケージ内部に到達するようになっている。チャンパー内のガスは、およそ $V_{av}+V_{cage}$ のエネルギーをもらった電子にたたかれ、イオン化・ラジカル化する。emission 電流は基本的に下図でいう total のものである。発生するイオンの量は加速電圧に依存するが、フィラメントに十分な電流を流せば加速させていない熱電子のみでもある程度のイオンが発生する。また、後述の B-A ゲージによってもイオンが少量発生する。

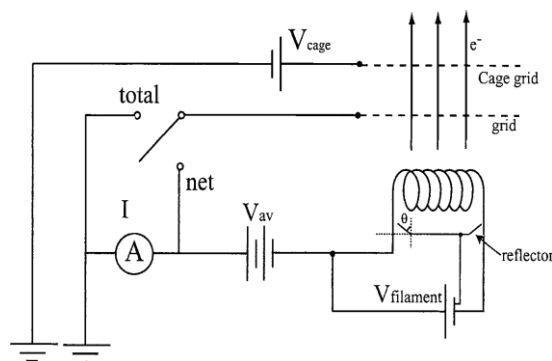


図 5.1.2 E-gun の略図

5.1.5 EQSIT の基本原理

EQSIT の基本原理を説明する。図 5.1.4 は、ケージ電極とその中心にある四重極電極の、四重極電極に垂直な方向の断面図である。まず四重極電極に加えた交流電圧がイオンに及ぼす力 F_{ac} を考える。四重極電極が作り出す電場は、四重極中心が原点の極座標を用いて、

$$E_r = E_{r_0} \cos \omega t = \frac{a \cos 2\theta}{r^3} \cos \omega t \quad (5.1.1)$$

$$E_\theta = E_{\theta_0} \cos \omega t = \frac{a \sin 2\theta}{r^3} \cos \omega t \quad (5.1.2)$$

となる。 a は交流電場の強さを表す比例係数、 ω は角振動数である。時間平均の U_{ac} は、イオンの質量を m 、電荷を q とすると、

$$U_{ac} = \frac{q^2}{4m\omega^2} (E_{r_0}^2 + E_{\theta_0}^2) \quad (5.1.3)$$

よって、

$$U_{ac} = \left(\frac{a^2 q^2}{16m\pi^2 f^2} \right) r^{-6} \quad (5.1.4)$$

となる。四重極電極の表面($r=d, \theta=0$)での交流電圧が $V_{ac} \cos \omega t$ であることから、係数 a は、

$$V_{ac} \cos \omega t = -\int E_r \Big|_{r=d, \theta=0} dr = \frac{a}{2d^2} \cos \omega t \quad (5.1.5)$$

よって、

$$a = 2d^2 V_{ac} \quad (5.1.6)$$

となる。

イオンが動径方向に受ける斥力 F_{ac} は、

$$F_{ac} = -\frac{\partial U_{ac}}{\partial r} = \left(\frac{3q^2 d^4 V_{ac}^2}{2\pi^2 m f^2} \right) r^{-7} \quad (5.1.7)$$

となることが知られている。

一方、直流電圧のつくる電場がイオンに対して及ぼす引力 F_{dc} は、 A を r によらない定数として、

$$F_{dc} = -\frac{qA}{r} \quad (5.1.8)$$

このときのポテンシャルは、 r で積分して、

$$U_{dc} = qA \ln r + C \quad (5.1.9)$$

ここで、 A は EQSIT の形状と V_{dc} から決まる値で、 C は積分定数である。境界条件 $U_{dc}(r=d)=0, U_{dc}(r=R)=V_{dc}$ より A が一意に求まり、

$$A = \frac{V_{dc}}{\ln \frac{R}{d}} \quad (5.1.10)$$

となる。これを式 5.1.8 に代入したものと式 5.1.7 とから $F_{dc} + F_{ac} = 0$ を解くと、イオンの平衡位置 r_0 は、

$$r_0 = \left(\frac{3d^4 V_{ac}^2 q \ln(R/d)}{2\pi^2 m f^2 V_{dc}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (5.1.11)$$

で与えられる。これは直流電圧と交流電圧とが作り出すトラッピングポテンシャルの極小値であり、図 5.1.5 に示すような形状のポテンシャルとなる。

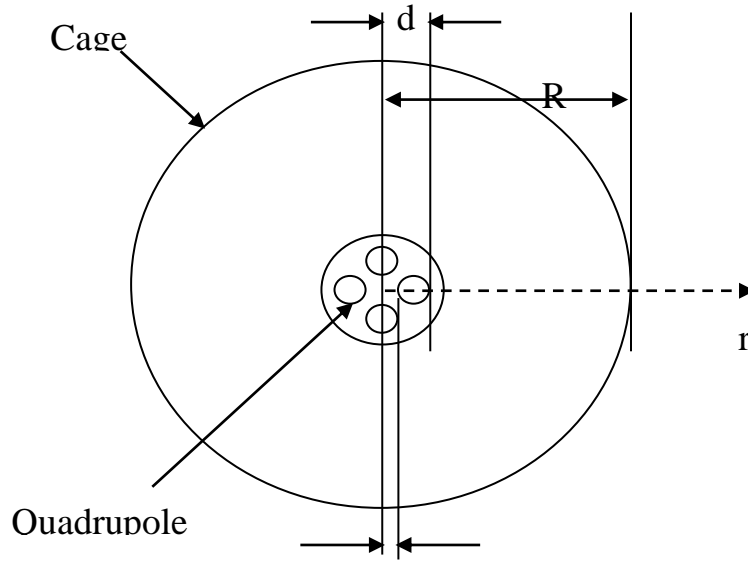


図 5.1.4 EQSIT の断面図

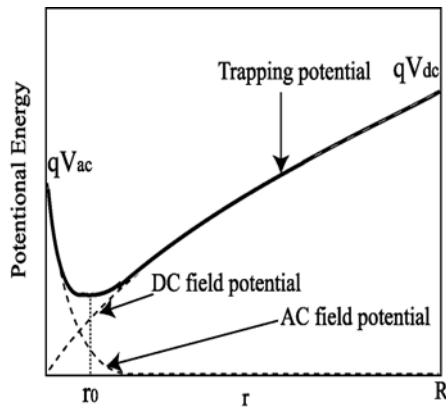


図 5.1.5 EQSIT の動径方向のポテンシャル曲線

5.1.6 EQSIT の特徴

このことから、質量の小さなイオンは r_0 大、質量の大きなイオンは r_0 小になり、重いイオンほど中心に、軽いイオンほど外側のケージ電極寄りにトラップされることがわかる。し

かし、イオンの平衡位置 r_0 は $m^{-\frac{1}{6}}$ に比例するため、十分軽量のイオンの r_0 がケージ内部に納まるよう設定すれば自動的に重いイオンの r_0 も内部に納まるようになるため、幅広い質

量範囲のクラスターをトラップできる。

また四重極電極の内部の場合は、以下の不等式で表せるハイパスマスフィルターとしての機能を持っている(R_0 は EQSIT の中心から四重極電極の内径までの距離)。 m が小さいと R_0 が大きくなり四重極と衝突し四重極を通過できないということである。つまり、2つの不等式をあわせると、EQSIT は所定の質量にまで成長したクラスターを(式 5.1.11)、外部に自動的に引き出すことのできる(式 5.1.12)、ケージ電圧と四重極電圧によって調節可能な質量選択的クラスタービーム源として機能する。

$$m > \frac{1.1qV_{ac}}{\pi^2 f^2 R_0^2} \quad (5.1.12)$$

さらに、EQSIT にトラップされているイオンは高真空中であるため平均自由行程が十分長く、他のガスと衝突する際に多数の粒子とほとんど相互作用しないため孤立系の反応に近似でき、運動エネルギーが内部(振動)エネルギーに変換された際により安定な構造をもったクラスターが優先的に形成され、構造異性体が発生しにくいと期待される。

以上の EQSIT の特徴を以下にまとめる。

1. 広い質量範囲のイオンを同時にトラップすることができ、クラスターイオンの効率的な成長による大きなクラスターの作成が期待できる。
2. ハイパスマスフィルターとして働き、指定の質量電荷比で質量選別したクラスター以下のイオンを遮断し、十分成長したクラスターのみを外部に取り出すことができる。
3. 低圧条件下における雰囲気ガスとの衝突により、構造の安定なクラスターが優先的に形成される。

5.2 水素化 Al クラスターの原料の候補

1.6 章で説明したクラスター作製法は EQSIT を除き、いずれも作製されるクラスターの質量をコントロールすることはできないため、効率よく Al_nH_m^+ クラスターを得るには EQSIT を用いたクラスターの選択が必要である。EQSIT はイオントラップ装置であるので原料となる Al_nH_m ガスまたは Al ガスを得る必要があるが、実験スペースが限られているため、大型のレーザーのような大きな発生装置を使わずに Al_nH_m を発生させたい。そこで、 Al_nH_m 蒸気を希ガスまたは水素雰囲気中で発生させる方法を調査した。

調査した Al_nH_m ガス作製方法は、(1)水素雰囲気中で固体 Al の表面に生成する Al_nH_m 分子を加熱して昇華する方法、(2)直接 AlH_3 を昇華して得る方法の 2 種類である。

5.2.1 Al 表面に生成する Al_nH_m 分子

Hara らは、金属 Al の表面をイオン洗浄して表面の酸化被膜を除去した後、水素雰囲気曝すことで、表層の Al と H_2 が反応して Al_nH_m が生成された[29]。 H_2 ガスを Al 試料の近く(8cm の距離)でタングステン製フィラメントにより 2000K に加熱する事で、表面の Al と H_2 を効率よく反応させた。Al 試料が酸化被膜を形成しないように高真空中で操作する。表面にある Al_nH_m は Al の表面に科学的吸着をしている状態であり、 Al_nH_m の配位方向、結合面の面方向、テラス、ステップなどの構造によって結合のエネルギーが異なる[30]。この状態の試料を背後から赤外線レーザーで加熱することにより、脱離しやすい分子から気相中に放出され、Al 表面から分離した Al_nH_m が得られた。同様の原理を利用した分析法に昇

温脱離ガス分析法があり、試料から分離したガスを計測することで試料表面の状態を分析する事ができる[30]。

このようにして Al 試料の表面に生成し、気化した Al_nH_m をクラスター原料とする。しかし、 Al_nH_m は清浄な Al 結晶のごく表層にのみ生成されるため、連続で蒸気を得るには水素化反応を継続させる必要である。従って、希ガス封入容器内に、W フィラメント、赤外線レーザーまたは電熱線などの加熱装置とともに Al 試料を設置し、放出された Al_nH_m が適切に導入できるように容器を EQSIT に接続できる図 5.2.1 のような装置が必要になる。

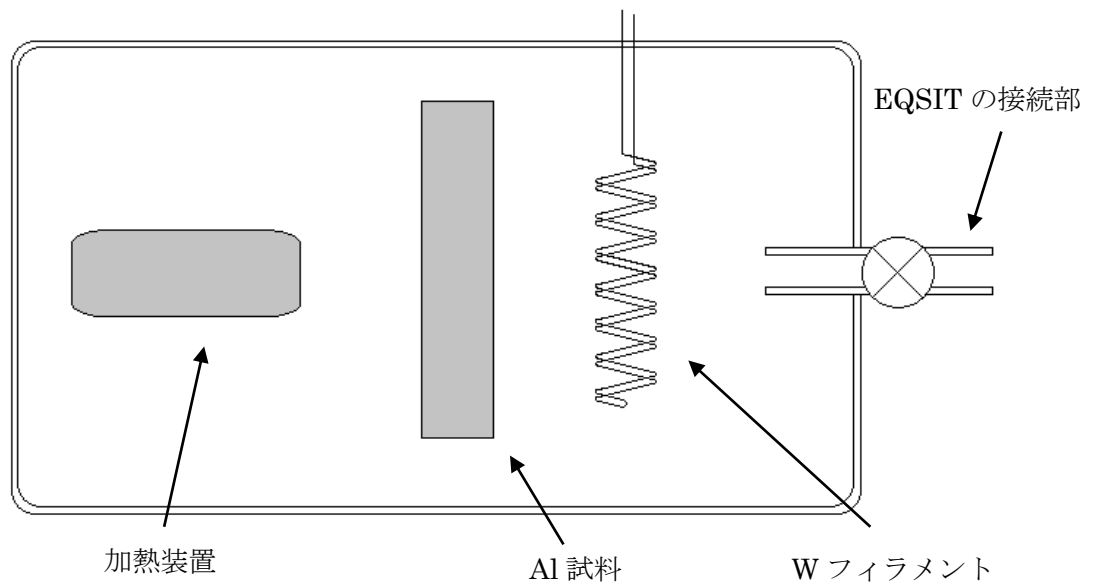


図 4.2.1 装置の概略図

5.2.2 固体 AlH_3 の昇華

蒸気圧の低い固体は高真空状態にした EQSIT に接続するだけで自然に昇華し、原料ガスを得る事ができる。たとえば、デカボラン $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ は常温で固体であるが、常温における蒸気圧は 10^2Pa 程度であるため、真空中で昇華する[31]。そのため、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ を簡単にクラスターの原料とすることができる。このように、固体 AlH_3 を真空中で昇華させる方法が最も単純である。しかし、 AlH_3 を作製する方法が特殊であり、酸素、水との反応性が高く扱いが難しいこともあり、 AlH_3 の蒸気圧特性が十分に調査されていない。実験を行う際に常温では十分な蒸気圧を得る事ができない事もありうる。しかし、 AlH_3 の結晶から Al_nH_m 蒸気を得ることができれば(1)のように EQSIT に接続する装置が不要であり、取り扱いに十分注意すれば最も安価に実験をすることができる。従って、この方法で Al_nH_m 蒸気を得るために AlH_3 の結晶の作製方法、および十分な蒸気圧を得る事ができるかを調査、検討した。

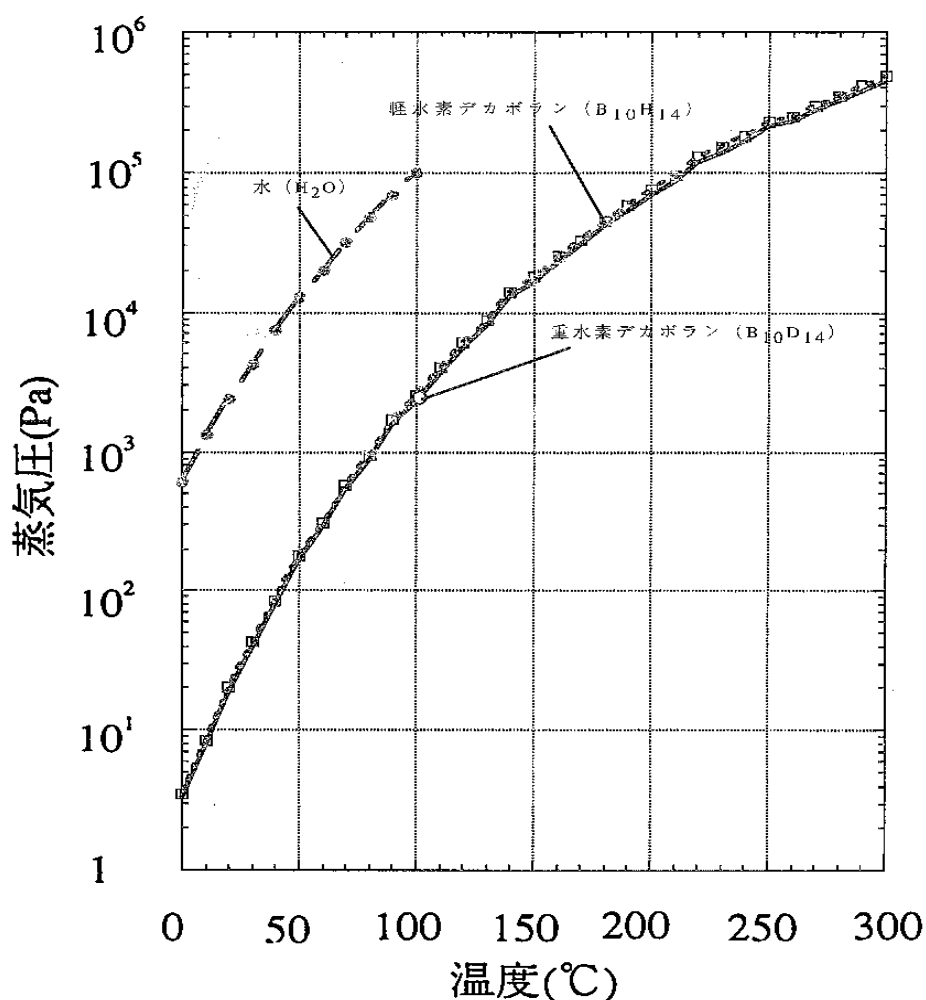


図 5.2.2 デカボラン $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ の蒸気圧曲線[26]

5.3 AlH₃ の精製方法

5.3.1 化学反応による方法

AlH₃ はジエチルエーテル(Et₂O)溶媒中の化学反応により生成する[32]。



LiAlH₄ は爆発性、AlCl₃ は潮解性、Et₂O は揮発性があり、原料はいずれも取り扱いが難しい。特に空気中の水が不純物として混入し、反応が爆発的に進行する恐れがあるので原料の保存、取扱いに注意しなければならない。そのため、このプロセスは循環純化型グローブボックスを使用し、不活性ガス中で操作することが必須である。

以下に式 5.3.1 の化学合成プロセスの模式図を示す(図 5.3.1)。

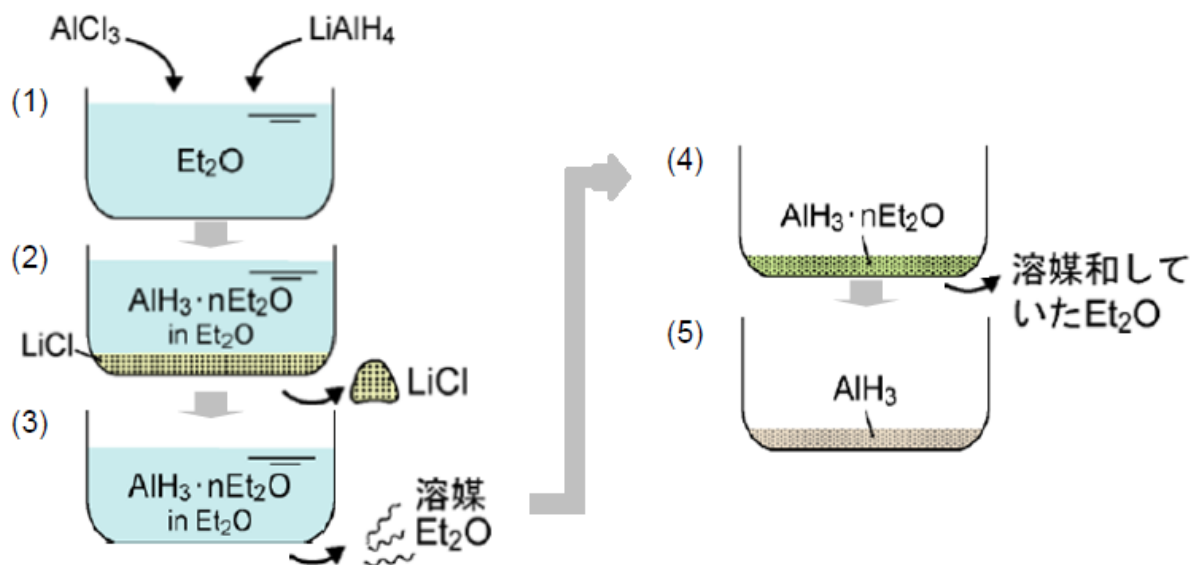


図 5.3.1 AlH₃ の化学合成プロセス

(1)の操作により析出した LiCl を濾過し(2)、AlH₃ エーテル溶液(3)になる。(3)を真空引きすることで AlH₃ エーテル和物(4)になる。さらに 60℃から 90℃の一定温度中で真空引きして脱エーテル化することで最終生成物である AlH₃ の白色粉末が得られる。出発原料比(LiAlH₄/AlCl₃)、および脱エーテルプロセスの設定温度で精製する相が決定され、最適化することで目的の相を得ることができる。溶媒と副産物を一般的な濾過、脱エーテル方法で取り除くことができ、最終的に純粋な AlH₃ の結晶を得る。

5.3.2 Al と水素流体の直接反応

キュービック型マルチアンビルプレスを用いることで Al と高圧水素流体を直接反応することにより AlH_3 を得ることができる[33]。

塩化ナトリウム製の水素封止カプセルを用いる。カプセル内に加熱により水素を発生させる NaBH_4 と Ca(OH)_2 の混合粉末を内部水素源とした。この水素源は約 300°C で Ca(OH)_2 が分解して NaBH_4 と反応する事により水素を発生する。水素化させる金属試料は内部水素源との混合を防ぐため、六方晶 BN カプセル内に保持する。BN は水素を透過するが内部水素源を透過しないため、金属試料を直接水素化する事が出来る。

この高圧実験により得られた相図が図 5.3.2 である。X 線解析の結果、 AlH_3 は単相の試料であることが分かった。反応は表面の酸化被膜の除去や熱処理、アルミニウム片の形状の工夫で進行度合いを調整する事ができ、反応圧力を最低で 4.5GPa まで低下させることに成功している。

精製した AlH_3 は高温になると分解してしまうが、低温では水素化反応は進行しない。反応に最適な温度と圧力を吟味することで効率よく水素化反応を進めることで AlH_3 の結晶を得ることができる。水素化は Al の表面から起るため、Al 試料は表面積が大きいほど水素化が進行しやすい。

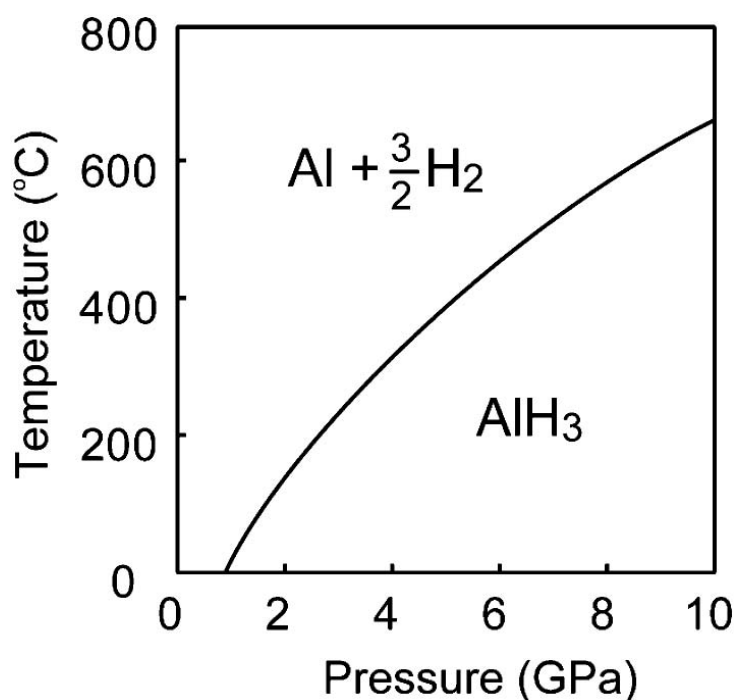


図 5.3.2 AlH_3 の水素化反応の相図[28]

5.4 AlH₃の物性

AlH₃は白色の結晶でエーテルに可溶、大気圧下では80℃以上で徐々にH₂を放出しながら分解していき、150℃で急激にH₂を放出してAlに分解する。

常温・常圧でやや不安定で徐々にH₂とAlに分解する。大気中で酸化しAl₂O₃やAl(OH)₃に変化する。AlH₃の結晶はα、α'、β、γ、δ、ε、ζの7種類の相が知られており、α相は古くから結晶構造が報告されている。α、β、γ相はAl原子を中心とした八面体状のAlH₆ユニットで形成されており、共有するH原子の様式で相が分類される。α相が最も安定で、γ相は加熱によりα相に転移する[32]。

5.4.1 熱重量測定

熱重量測定(Thermogravimetry, TG)とは、試料を一定の速度で加熱し、蒸発・昇華・分解・あるいは周囲の気体との反応で起こる重量の変化を測定することで、物質の熱による変化を分析する方法である。発生したガスや試料に吸収されたガス、測定後の試料の組成が分かっているならば、温度に対してどのような変化が起きているかを知ることができる。

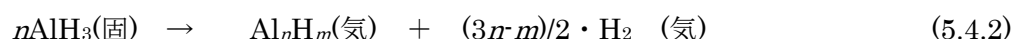
図5.4.1は5℃/minで測定したAlH₃の熱重量測定の結果である。約100℃から徐々に分解が始まり、約150℃で急激に分解反応がおこって質量が10.1wt%減少している。ただし、AlH₃は大気中で酸化するため測定は不活性ガス中で行われ、熱による分解、蒸発以外の反応はなかったとする。

主な反応は以下の式であらわされる。



Al、Hの原子量はそれぞれ26.9815、1.00794なので、すべての反応が式5.4.1のみであった場合の質量変化は10.0776%≒10.1%となる。

ここで、仮にAlH₃からAl_nH_m蒸気が発生した場合の式を考える。



式5.4.2にしたがってAl_nH_mが発生した場合、AlH₃の重量の減少はH₂とAl_nH_mの重量を合わせて10.1wt%以上になると考えられる。しかし、Al_nH_mの蒸発に相当する質量の減少が見られないことから、AlH₃からはAl_nH_m蒸気はほとんど発生しなかったと言える。

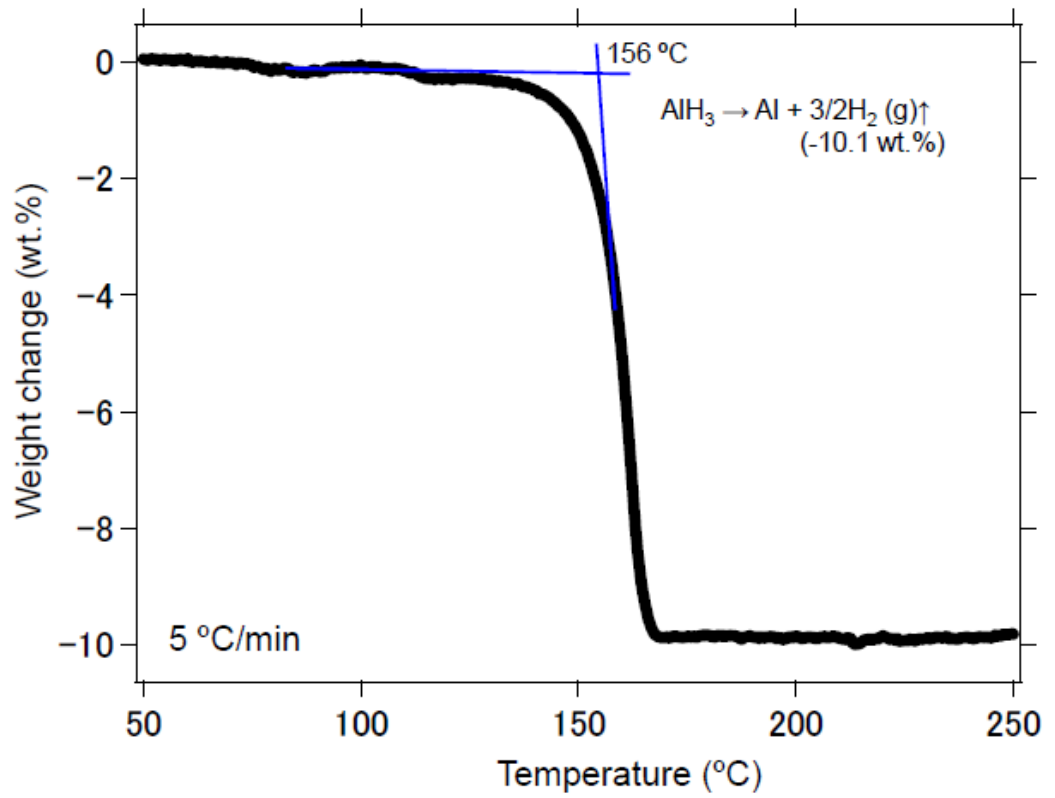


図 5.4.1 AlH₃の熱重量曲線
(東北大学金属材料研究所の折茂研究室のご厚意による)

5.5 AlH₃ の蒸気圧の計算

5.5.1 アレニウスプロットによる計算

1090°Cの溶融 Al を 40Pa の H₂ 中で反応させて生成した Al₂H₆ を飛行時間質量分析で分析した時、Al₂H₆/H₂ は 0.019 である[34]。ここから 1090°Cの Al₂H₆ 分圧を 0.80Pa と仮定する。また、AlH₃ の分圧は 1500°Cの H₂ 中では 46Pa であるという報告がある[35]。この 2 つの報告を元に式 3.4.3 から蒸気圧と温度の関係を計算し、蒸気圧のアレニウスプロットを作製した。

$$\text{Log}(P) = -R\Delta H/T + C \quad (5.5.1)$$

ただし、R：気体定数、ΔH：蒸発のエンタルピー、T：絶対温度、C：積分定数である。

式の T に 50K から 1500K まで、50K ごとの値を代入して Log(P) を計算し、直線上にプロットした。(図 5.5.1)

表 5.5.1 各温度における AlH₃ の蒸気圧

温度(°C)	蒸気圧 (Pa)
50	2.52×10^{-25}
100	5.08×10^{-21}
150	9.83×10^{-18}
550	8.13×10^{-6}

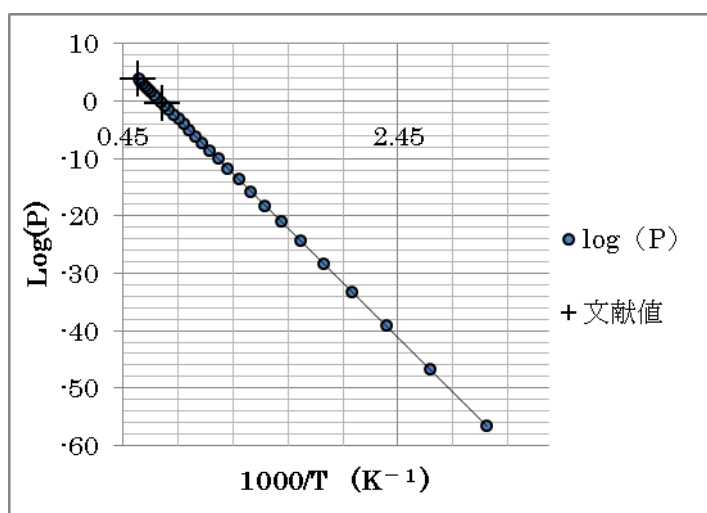


図 5.5.1 AlH₃ の蒸気圧のアレニウスプロット

AlH₃ の分解が始まる 100°C 付近では 10⁻²¹Pa、完全に分解する 150°C でも 10⁻¹⁷Pa 程度と、きわめて蒸気圧が低いという結果になった(表 5.5.1)。実験室で作れる真空とほぼ同じ蒸気圧 (10⁻⁶ 程度) にするには 550°C に加熱しなければならない。しかし、固体 AlH₃ についての各種の物性について詳しく調査した文献が非常に少ないという事に加え、(1)、1500°C での AlH₃ が二量体の Al₂H₆ である、(2)、1090°C での Al₂H₆ の分圧を検出された分子の比率から推測した、(3)、測定結果が飽和蒸気圧である、という 3 つの仮定の下で計算したため、実際の蒸気圧はこの計算結果と大きく異なることは十分にありうる。

5.5.2 各物質の蒸発エンタルピーからの計算

AlH₃が分解する過程で、部分的に金属Alとなった部分と、AlH₃のままである部分の境界面ができると考えられる。境界面上において、分子となったAl_mH_nが金属Al表面に吸着している状態から分離するときのエネルギーが十分低ければAl_mH_n分子が分離し、結果的にAl_mH_n分子を昇華ガスとして得られると考えた。

さまざまな無機物の蒸発エンタルピーと沸点[36]をグラフ上にまとめた(図 5.5.2)。図 5.5.2から、蒸発エンタルピーΔHと沸点T_mの関係はおおよそ式4.5.2で表すことができる。

$$\Delta H = 0.0011T_m \quad (5.5.2)$$

Al表面上のAl_mH_nの吸着のパターンによって、Al_mH_nの分離するエネルギーが変化する(図 5.5.2)[27]。Al結晶の(111)面上のそれぞれのパターンにおけるAl_mH_n分子の分離のエネルギーを式 5.5.2 に代入することで、分離する温度を算出した。

その結果を表 5.5.2 にまとめる。

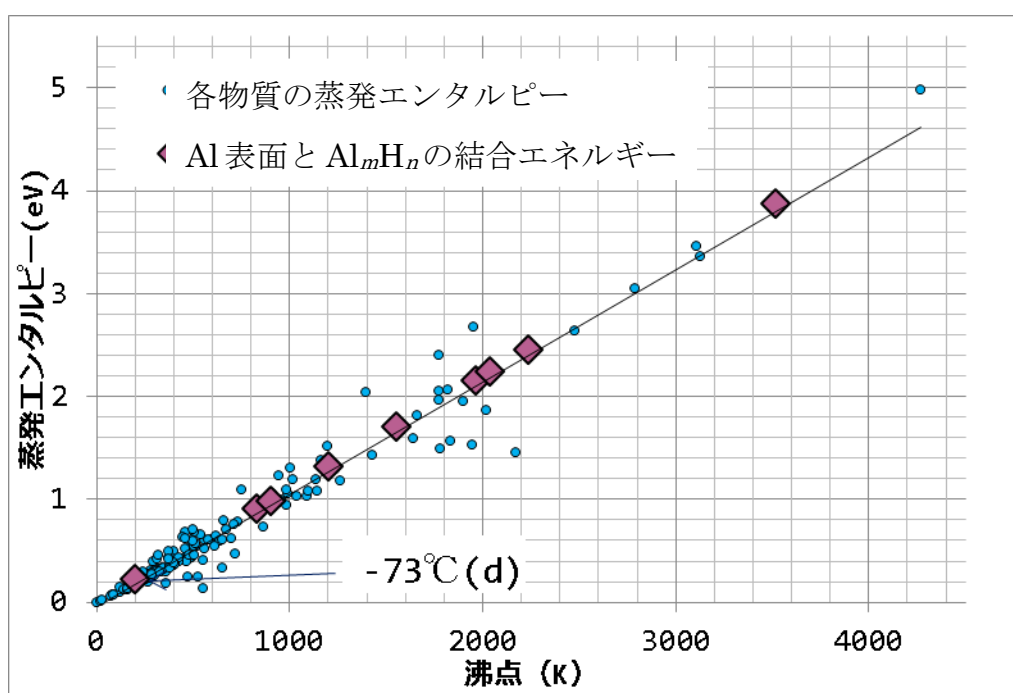


図 5.5.2 無機物の沸点とエンタルピーの関係

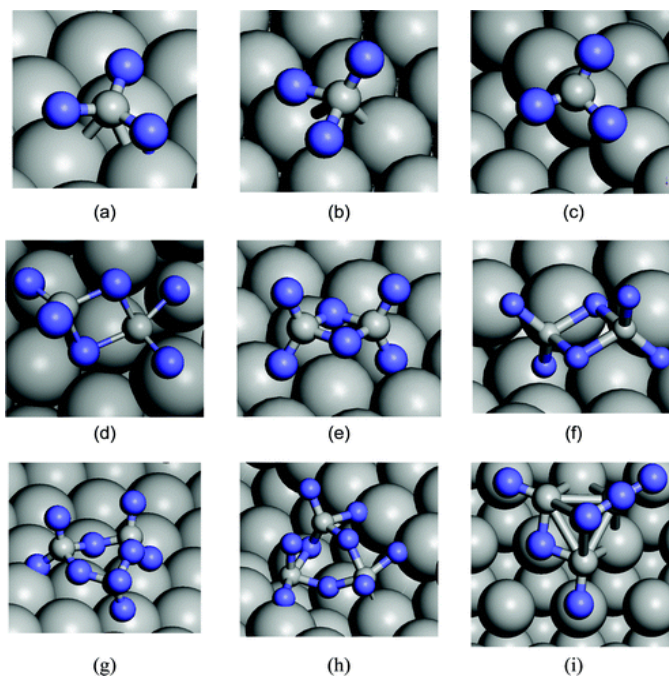


図 5.5.3 Al 表面に吸着している Al_mH_n のパターン[23]

表 5.5.2 各パターンにおける分離エネルギーと温度

パターン	分離のエネルギー (eV)	分離する温度 (K)
a	3.87	3518
b	0.91	827
c	0.99	900
d	0.22	200
e	2.16	1963
f	1.71	1554
g	2.24	2036
h	2.46	2236
i	1.32	1200

この表から、 150°C (423K)以下の温度では分離しにくい、(d)のパターンのみ -73°C で分離するという結果になった。この結果から、多くの Al_mH_n 分子は分離しないが、 Al_2H_6 分子がわずかに発生し、ガス状の水素化 Al を得る事が出来る可能性があると言える。

5.5.3 蒸気圧の計算結果の考察

上記のいずれの方法も、ほとんど Al_mH_n 蒸気を発生しないが、わずかに発生する可能性があるという結論に至った。しかし、蒸気圧を実際に計測してはいないため、今回考察した方法で実際に十分な量の蒸気を得られるか検証し、水素化 Al クラスターの作製実験をする事が望まれる。

5.6 水素化 Al クラスターの作製実験

水素化アルミニウムクラスターを作成するためには EQSIT へ水素およびアルミニウムの蒸気を送る必要がある。水素化ボロンの一種であるジボラン B_2H_6 やデカボラン $B_{10}H_{14}$ は水素化物として存在し、大石らの先行研究ではそれらを低圧下に置き直接気化させることでクラスター作成実験を行っている。アルミニウムの水素化物として AlH_3 が存在するので、それが直接気化しクラスターとして成長するか確認するため、EQSIT を用いて AlH_3 粉末を気化させる実験を行った。

AlH_n は常温常圧で安定な白色の粉末状固体として存在し、大気中の酸素と激しく反応するため密閉された容器内で保存する。 AlH_3 固体は 100°C 以下では安定であるが、 120°C から徐々に水素を放出し始め、 160°C から急激に水素を放出し灰色の Al 粉末になる。この際、脱離ガスのほとんどは H_2 分子と考えられる。図 5.4.1 から、常圧の元では AlH_n ガスは発生しないと見られるが、低圧の条件で AlH_3 の蒸気として分離するかは未知である。EQSIT のイオンをトラップして成長させるという機能の関係から、極僅かでも AlH_3 が発生していれば AlH_n クラスターを作成できると考えた。

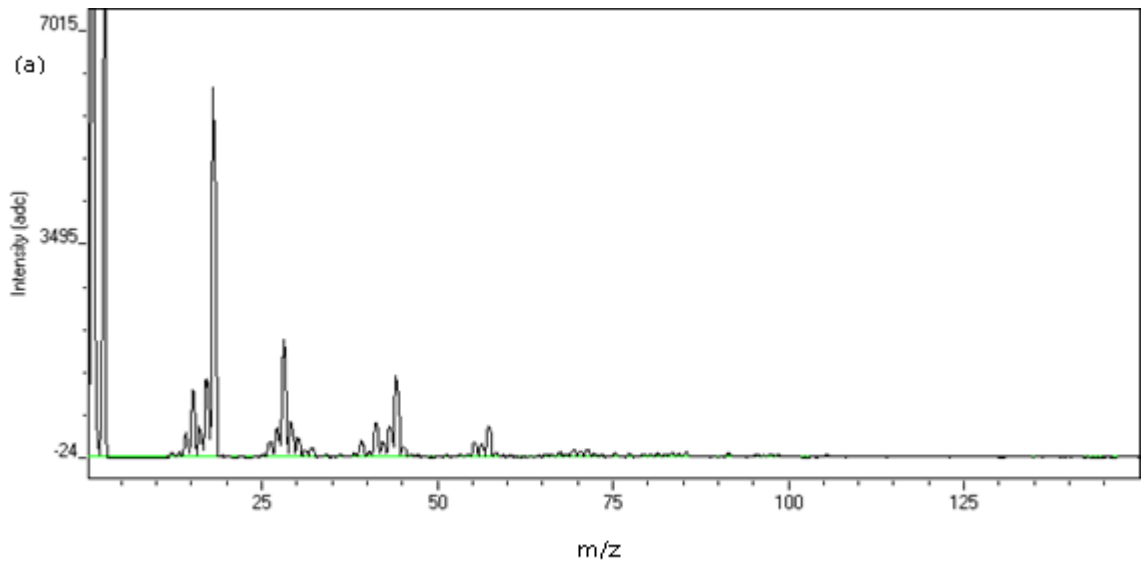
5.6.1 メインチャンバー内の残留ガスの測定

AlH_3 ガスが発生したと仮定した場合、分子量は 27~30 になるので、25~32 に現れるピークの主要成分である炭化水素や酸素、窒素を由来とする分子は除去できることが望ましい。したがって、実験前にはメインチャンバー及び Qmass 壁面に付着している不純物や残留ガスを極力取り除く必要がある。メインチャンバーおよび Qmass をアルコール、アセトン、純水を使用して洗浄し、 120°C で 1 日ベーキングの後、残留ガスのスペクトルを測定した。

ターボポンプの性能から、到達可能な圧力は $10^{-6}\sim 10^{-7}\text{Pa}$ である。メインチャンバーの圧力は $4.45 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 、Qmass は $1.70 \times 10^{-6}\text{Pa}$ であったため、正常に真空引きができていていると考えられる。

Qmass は質量電荷比を測定し、そこから分子量の情報を得ることができる。Qmass のイオンナイザーを使用し、残留ガスのピークを測定した。ピークはそれぞれ、水素原子、水素分子 (分子量 1, 2)、 CH_n 分子 ($n=0\sim 4$ 、分子量 12~16)、 OH_n 分子 ($n=0\sim 3$ 、分子量 16~18)、 N_2 分子 (分子量 28)、CO 分子 (分子量 28)、 C_2H_n 分子 ($n=0\sim 8$ 、分子量 24~32)、 O_2 分子 (分子量 32) と考えられ、それ以上はロータリーポンプ由来と思われる C_mH_n 分子のピークがおおよそ 12 分子量ごとにまとまって現れていることが観察できる。

以上の結果から、ベーキングや洗浄を繰り返しても完全に残留ガスを取り除くことはできなかった。



w

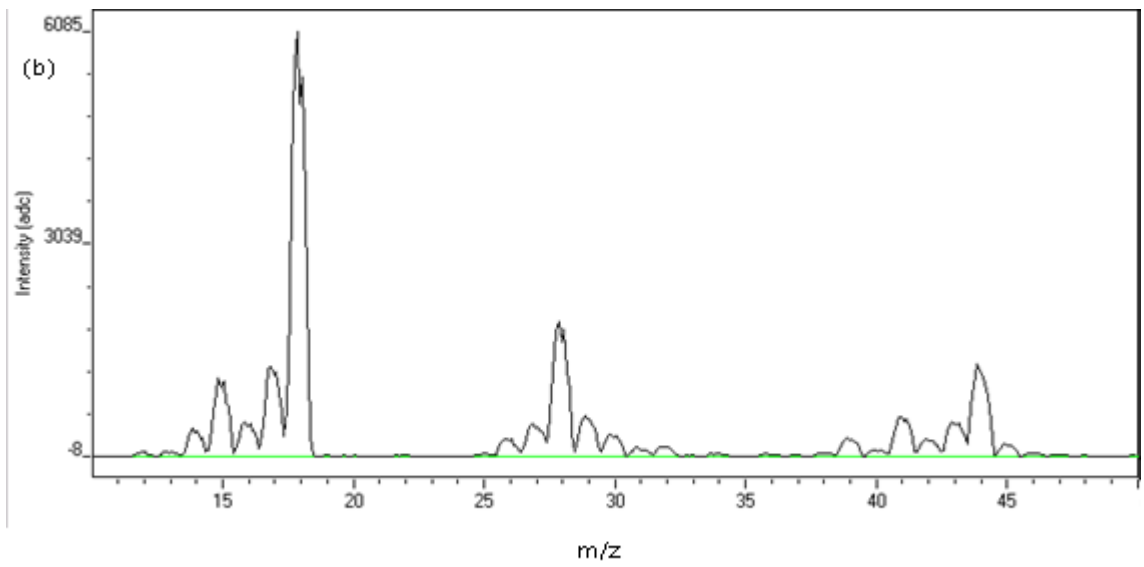


図 5.6.1 (a)残留ガススペクトル(b)分子量 10~50 までの拡大。H₂O 周辺、N₂ または CO 周辺、CO₂ 周辺に特徴的なピークが現れている。

5.6.2 AlH_n 密閉容器の接続および Qmass イオナイザーによる測定

上述のように AlH_n 固体は 120°C から分解し水素を放出し始めるが、常圧ではほとんど昇華しない。しかし、5.5 章の考察から、高真空環境では昇華する可能性がある。密閉容器にはチャンバーと同規格のフランジ管とバルブを用い、 AlH_3 を試薬ビンに 88mg 計りとしてアルゴンガスを充填したグローブボックス内で封入し作成した。

メインチャンバーに AlH_3 から発生したガスを導入し、EQSIT 内での反応を測定した。また、比較として水素ガスボンベから水素を導入し、同じ条件で測定した。

AlH_3 は 120°C から水素を放出し始め、 160°C で完全に脱水素化される。 AlH_3 粉末を水素を徐々に放出し始める 140°C に加熱し、その中に AlH_n ガスが含まれるか確認するため Qmass 及び EQSIT のイオナイザーでスペクトルを測定した。

初めに導入されたガスのスペクトルを調査するため、 Qmass のイオナイザーを使用し、残留ガスと比較してピークに変化が現れるか確認した。 AlH_n ガスが発生している場合は分子量 $27\sim 30$ の間で変化が見られると予想できる。残留ガス、高純度水素ボンベから水素を導入、 AlH_3 容器を 140°C に加熱して発生したガスを導入、の 3 パターンでスペクトルを比較したところ、 Qmass イオナイザーでは水素のピーク以外に大きな差を見ることはできなかった(図 5.6.2~図 5.6.4)。 AlH_n ガスが発生していれば分子量 28 前後でピークがことなると予想されるが、ほとんど差が見られなかったことから、 AlH_3 からは十分に検出できる量が発生しなかったと言える。

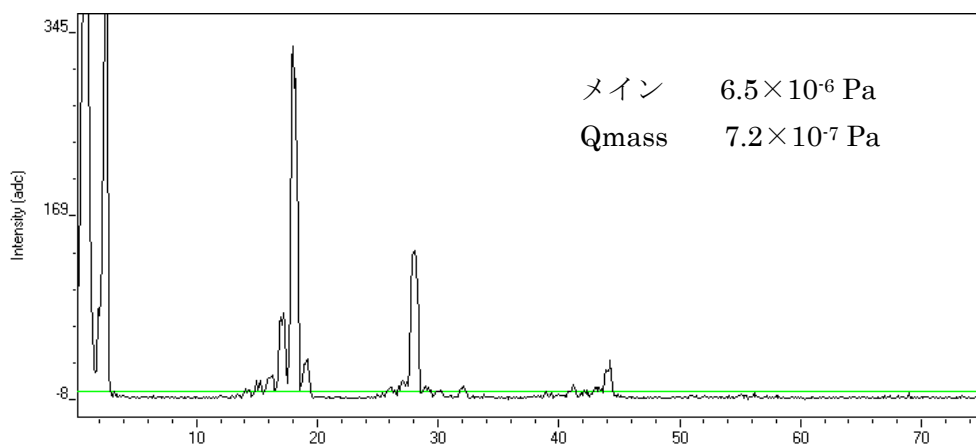


図 5.6.2 残留ガススペクトル。図中に表示している圧力はメインチャンバ一、及び Qmass 内部の圧力。

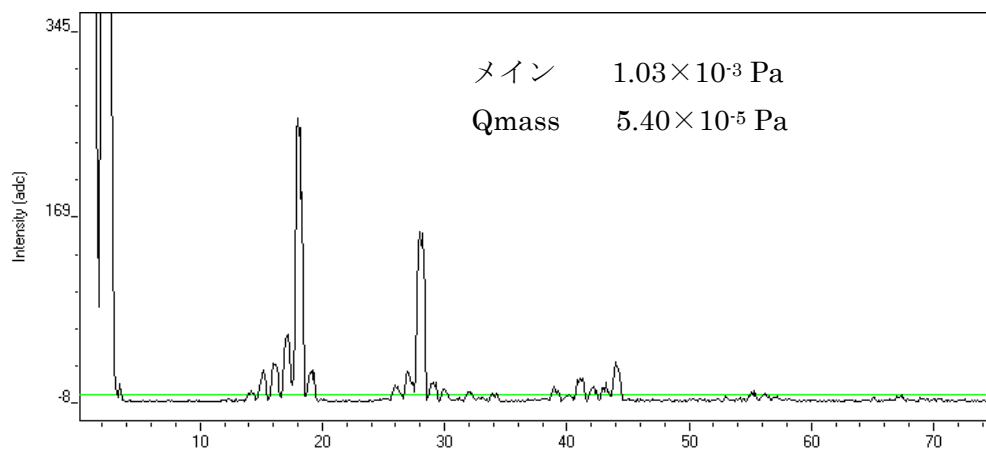


図 5.6.3 ポンベ H₂を導入した時のスペクトル。

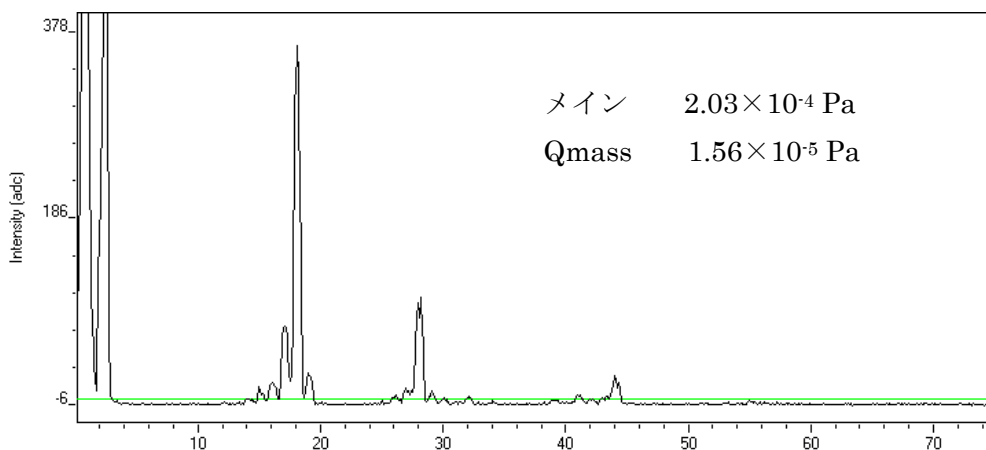


図 5.6.4 140°C AlH₃から発生した H₂を導入した時のスペクトル。

5.6.3 EQSIT イオナイザーによる測定

Q_{mass} で測定できる量は不十分であっても、イオンをトラップし成長させるという EQSIT の性質から、クラスターを作製積る可能性はある。次に、 AlH_3 粉末を 140°C に加熱し、その中に AlH_n ガスが含まれるか確認するため Q_{mass} 及び EQSIT のイオナイザーでスペクトルを測定した。EQSIT およびメインチャンバーの電子銃は以下の条件でそろえた。

残留ガスに対して EQSIT イオナイザーで測定したところ、目的の分子量でカットされていることを確認した。また、残留ガスが結合しクラスターに成長したことによる分子量の変化は観察できなかった。

表 5.6.1 EQSIT の諸条件

ポール間交流電圧	400Vp-p	
ケージ電圧	32V	
アインツェルレンズ	80V	
電子銃	2.00A	6.57V
加速電圧	150V	

表 5.6.2 周波数とカットされる分子量

周波数 (MHz)	分子量
1.80	16.96
1.45	26.14
1.15	41.56
0.99	56.08
0.89	69.39

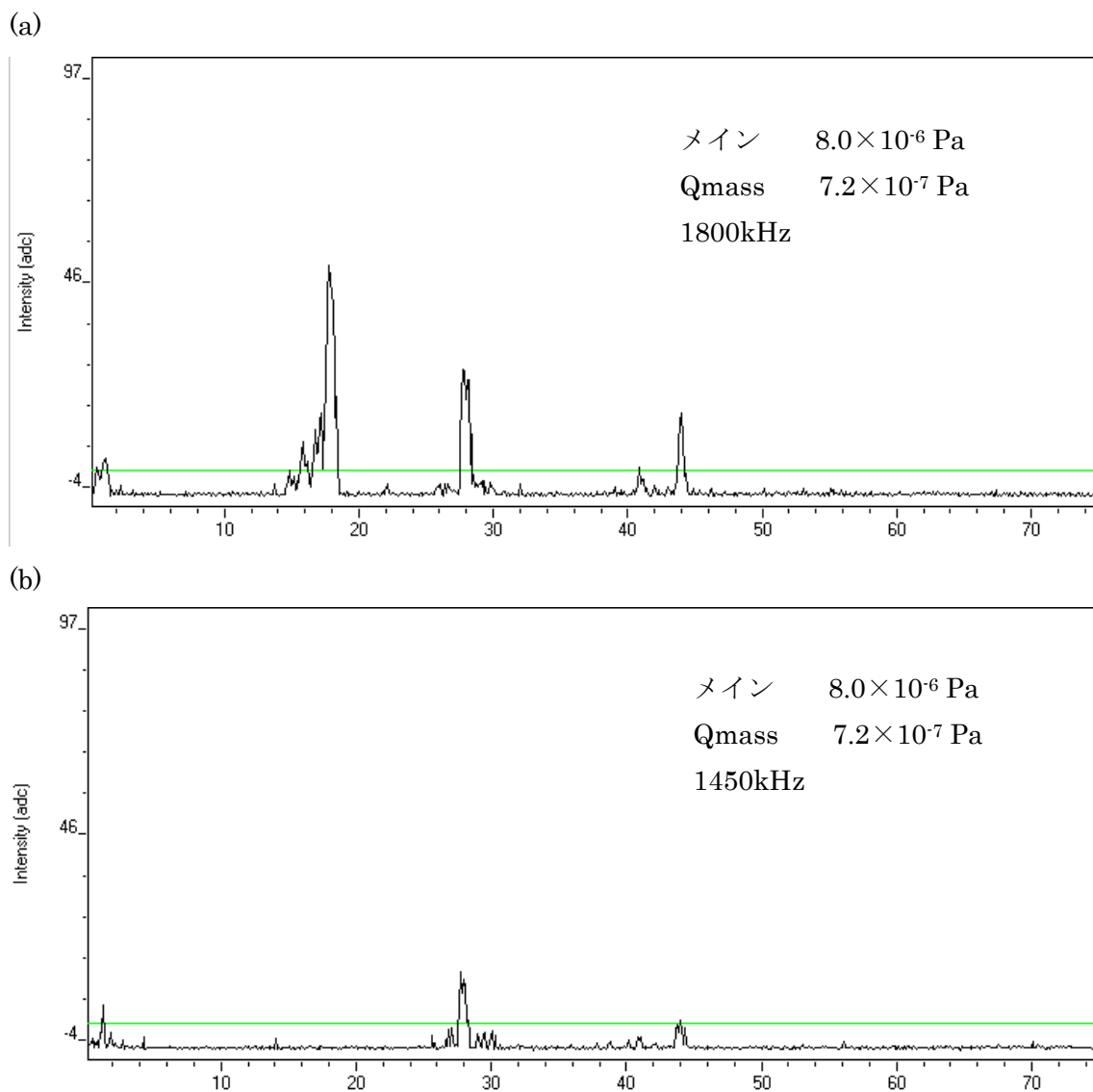


図 5.6.5 残留ガスのスペクトル。(a)1800kHz (b)1450kHz

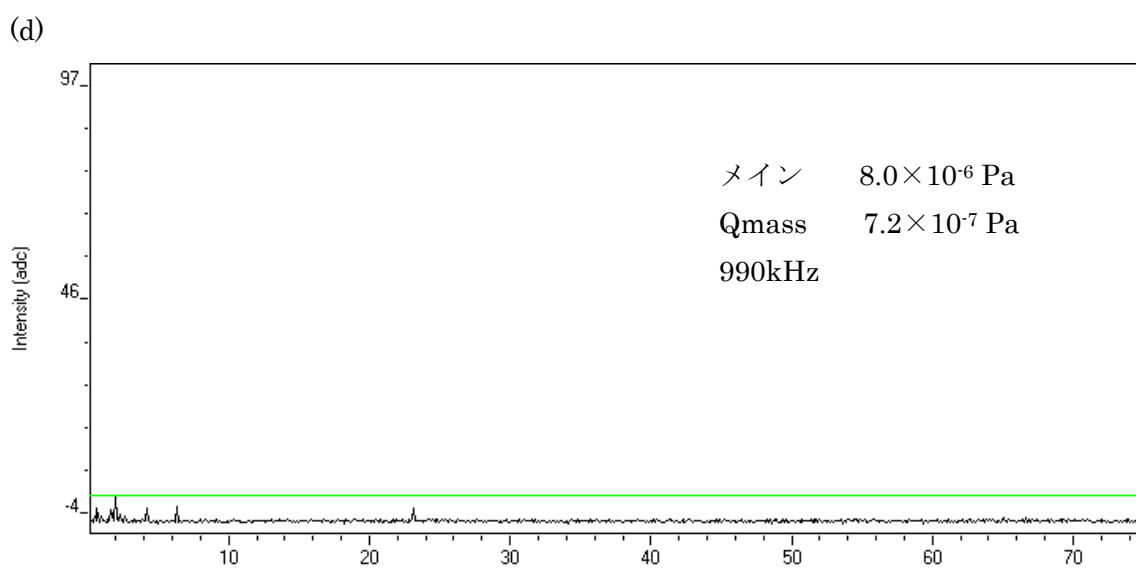
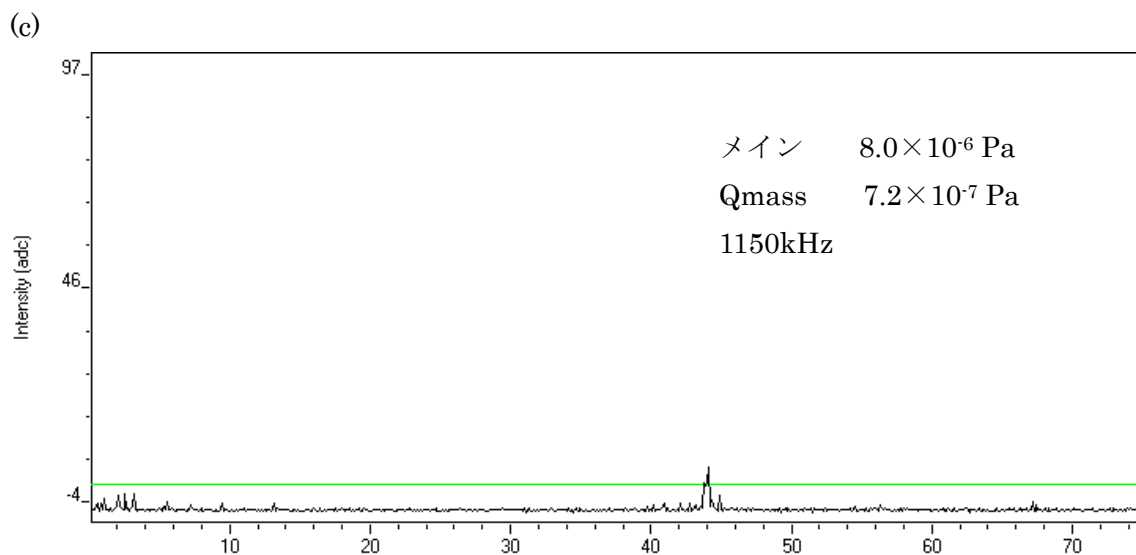


図 5.6.5 残留ガスのスペクトル。(c)1150kHz (d)990kHz

次に、水素ポンベから導入した H_2 のスペクトルの変化を観察したところ、水(分子量 18)のピークが増加しているが、そのほかのピークは大きく変化しなかった。

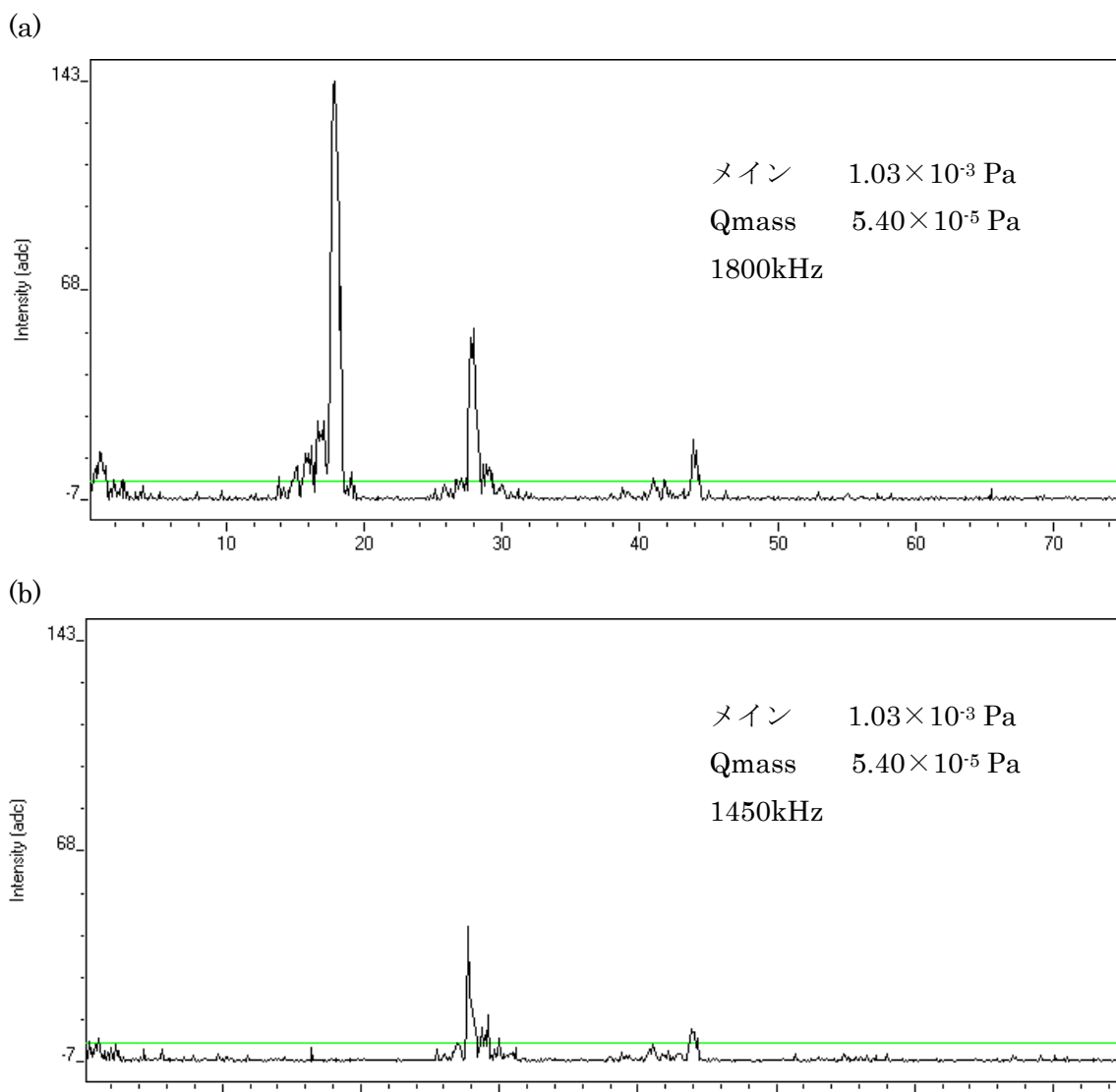
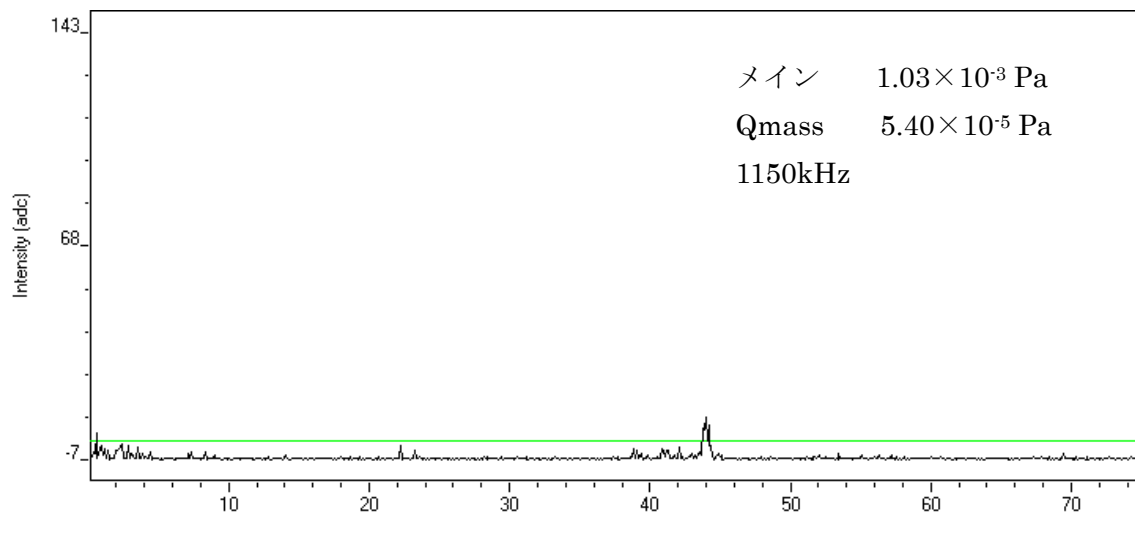


図 5.6.6 ボンベ H_2 のスペクトル。(c)1800kHz (d)1450kHz

(c)



(d)

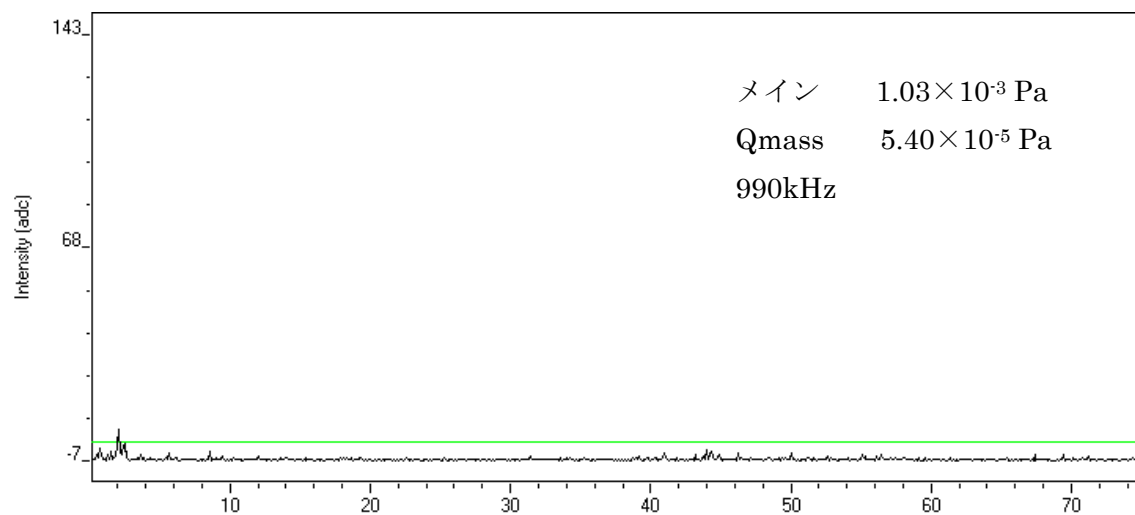


図 5.6.6 ボンベ H₂ のスペクトル。(c)1150kHz (d)990kHz

次に、140°Cに加熱した AlH_3 のピークを測定したところ、クラスターとして成長している分子は見つからず、ボンベから導入された H_2 のピークと大きな差がない事が確認された。

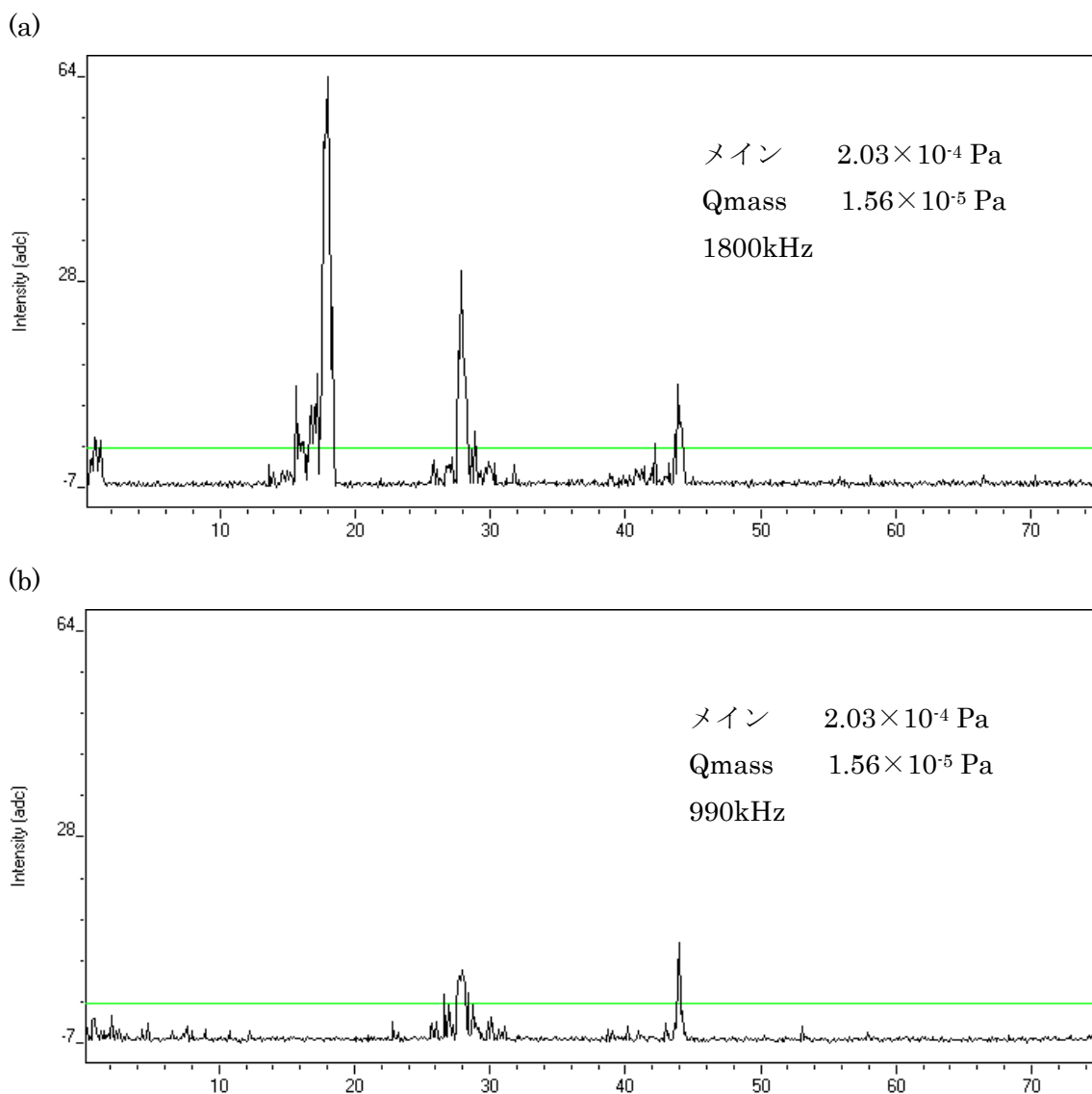


図 5.6.7 AlH_3 発生による H_2 のスペクトル。(a)1800kHz (b)1450kHz

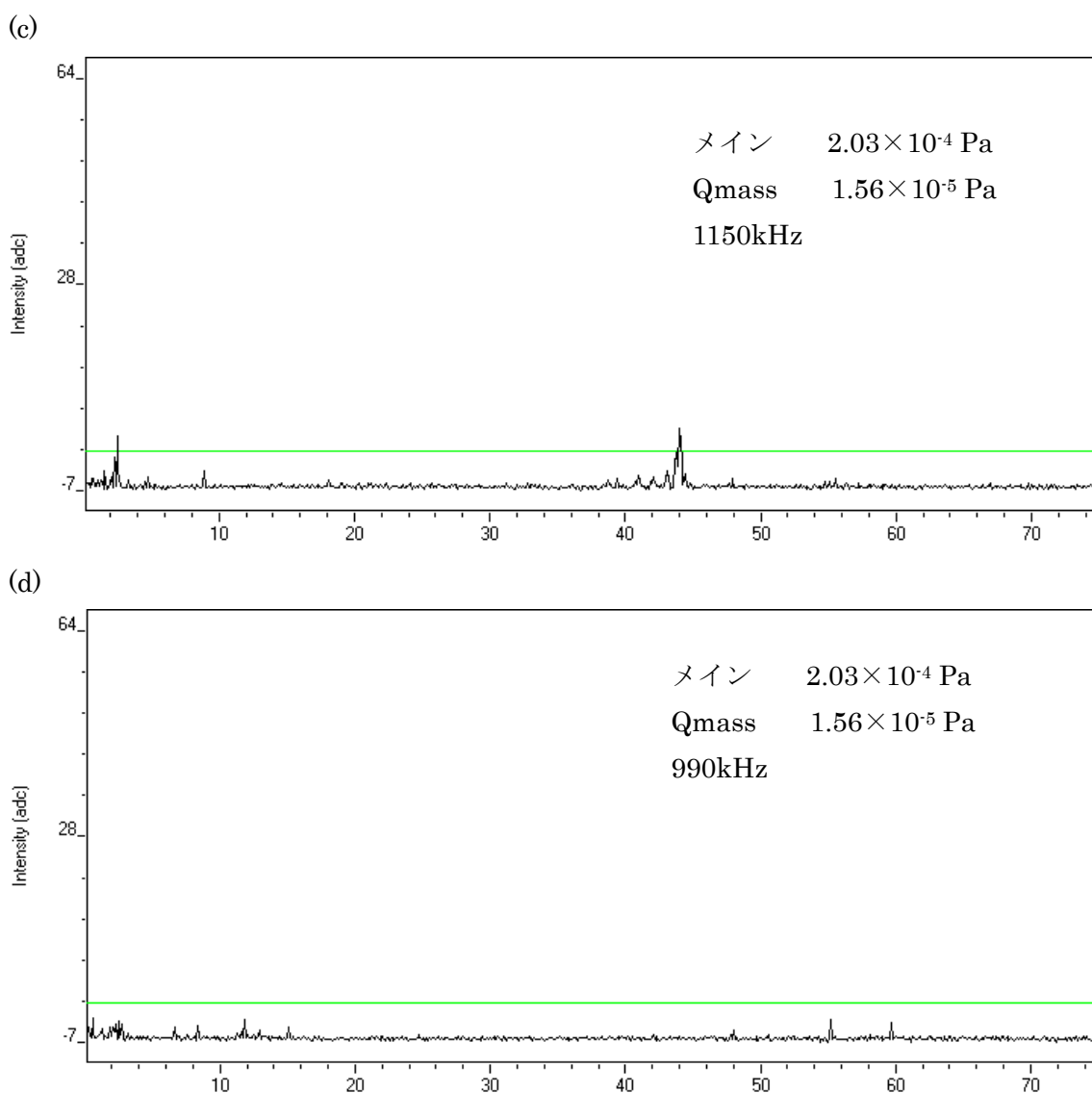


図 5.6.7 AlH₃ 発生による H₂ のスペクトル。(c)1150kHz (d)990kHz

5.6.4 考察及び今後の展望

EQSIT のマスフィルターとしての機能は確認できたが、AlH_n 分子の発見には至らず、また AlH_n を元にしたクラスターも発見できなかった。これはクラスターを作製するには AlH_n が不十分であったためであることが考えられる。5.5 章の考察、及び今回の実験結果から、AlH₃ を高真空中で加熱しても、クラスター作製に十分な量の AlH_n ガスを得ることはできないと結論された。今後の展望として、今回の AlH₃ の昇華ではなく、CVD やレーザーアブレーションの原理を利用した十分な量の Al ガスを得る方法を使用してクラスターの作製実験をする事が求められる。

第 6 章 結論

6.1 B, Al クラスターの構造安定性と結合状態の分子軌道による判定

第 2 章では、クラスターの安定構造と分子軌道の関係について計算した。安定なクラスターの HOMO 軌道は結合的であり、不安定なクラスターの HOMO 軌道は反結合的であることが分かった。特に Al_{13}^- と B_{13}^- (ICOSAHEDRON) が顕著な結果になった。構造の安定性が HOMO 軌道エネルギーの結合性、反結合性となって表れていることが分かった。

Woods-Saxon モデルとの比較による金属結合性の判定の結果について、金属クラスターである Al_{13}^- (ICOSAHEDRON) と Si_{10} は Woods-Saxon モデルと軌道エネルギー準位の並びが一致した。 $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (CAGE)、 $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ の 3 種類のクラスターは共有結合性のクラスターであるため Woods-Saxon モデルと一致しなかった。 B_{13}^- (PLANE)、 Al_{13}^- (PLANE) は球対称から遠い構造であるためモデルと比較する事は出来なかった。 B_{13}^- (ICOSAHEDRON) は不安定な構造であるため一致しなかった。

金属クラスターに対して定性的には Woods-Saxon モデルが適用できると言われてきた。今回 Al_{13}^- , Si_{10} クラスターに対して Woods-Saxon ポテンシャルのパラメータを最適化することで小さな金属結合クラスターにも 1 電子近似が成り立つことが示され、Woods-Saxon モデルが定量的に成立する事が明らかとなった。

6.2 水素化 Al クラスターの安定構造の計算結果

第 3 章では、 $\text{Al}_{12}\text{H}_n^+$ の構造計算の結果から、水素数の少ない時は対称性の高い CAGE 構造が最安定構造ではなく、やや潰れた構造が安定であるという結果を得た。したがって、 $\text{B}_{12}\text{H}_n^+$ クラスターと異なり、 Al_{12}^+ クラスターは典型的な金属クラスターの性質を持つことが分かった。

また、水素化が進むと籠状の構造が現れ始めることから、水素化が進むことで金属結合性から共有結合性のクラスターへ変わることが分かった。

水素化が進むにつれ全エネルギーがほぼ一定の割合で減少していき、水素数 18 で最小になった。しかし、水素数 18 が最小であると断定するには至らなかった。

6.3 水素化 Al、Mg クラスターの計算と水素吸蔵性能の評価

第 4 章では Al, Mg クラスターの水素吸蔵性能を評価するため、 Al_{12}M ($\text{M}=\text{Al}, \text{N}, \text{Li}$) 及び Mg_9M ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{B}, \text{C}$) クラスターの水素原子吸着、水素分子吸着について気圧や温度の条件を変えながら計算した。その結果、 Al_{13}^- や Al_{12}N^+ クラスターへ分子吸着する条件において、圧力 100atm 程度の穏やかな環境で吸着、脱離反応が可逆的に起きることが明らかとなった。

6.4 水素化 Al クラスタ作製に向けた調査結果

第 5 章では、水素化 Al クラスタを作製するため、高真空中での Al の水素化反応と、 AlH_3 から Al_mH_m 蒸気を発生させる方法について調査したが、 AlH_3 自体が作製しにくく、クラスタ原料として用いることは難しいと結論する。しかし、 AlH_3 に関する情報が少なく、調査した情報だけでは正確な物性を評価するには不十分である。

今回 EQSIT を使用した水素化 Al クラスタ作製に向けて、 AlH_3 固体を使用して水素化 Al クラスタの作製実験を行った。しかし、 AlH_n 分子の分子量(27,28,29,30)付近での残留ガススペクトルを完全に除去することはできなかつたため AlH_n のスペクトルをとらえることはできなかつた。また、 Al_mH_n クラスタのスペクトルの観察をすることもできなかつた。今後は水素化 Al ガスの発生源を変更し、十分な AlH_n 原料ガスを得る方法を考えることが必要である。

謝辞

本研究を行うにあたって、木村薫教授はお忙しい中貴重な時間を割いていただき、調査内容に対する的確な助言や指摘をして下さいました。発表の場においても活発な議論のお付き合いして下さいました。また、自分の至らないところは厳しく指導し、ようやく得た成果を評価して下さいましたこと、研究がうまくいかず気弱になっている時に励まして下さったことに本当に感謝しております。研究が行き詰まり、研究活動に対する漠然とした不安を抱えていましたが、研究とは道なき道を進むものだという言葉が何よりの励みとなりました。産業技術総合研究所の内田紀行さんからは計算や、博士での研究内容の指針、実験装置の使用方の指導、計算方法や結果など、さまざまな助言を頂きました。桂先生にはご自身の研究分野からは遠いにもかかわらず、計算結果の解釈の仕方、計算すべき対象やパラメータの設定の指針、図やグラフの効果的な見せ方などを、とても丁寧かつ的確にご指導して下さいました。

このような素晴らしい環境にありながら十分に生かせる事ができなかったことを悔やむと同時に、研究室の皆さまや木村研究室外の方々方が協力して下さり、独力では得ることができなかった研究に対する指針を得ることができた事に重ねて感謝致します。

参考文献

- [1] 近藤 保、市橋正彦 共著クラスター入門(2010)
- [2] R. D. Woods, D. S. Saxon, *Phys. Rev.* **95**, 577 (1954)
- [3] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611 (1993)
- [4] H. Murakami, T. Kanayama, *Appl. Phys. Lett.* **67** (16), 1995
- [5] N. Uchida, T. Miyazaki, T. Kanayama, *Phys. Rev. B* **74**, 205427 (2006)
- [6] N. Uchida, H. Kintou, Y. Matsushita, T. Tada, and T. Kanayama, *Appl. Phys. Express*, **1**, 121502 (2008)
- [7] A. Nakajima, T. Kishi, T. Sugioka, Y. Sone and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 297 (1991)
- [8] A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Gantefor, K. H. Bowen, B. Kiran, P. Jena, R. Burgert, and H. Schnockel, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5969 (2007)
- [9] G. V. Chertihin and L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **97**, 10295 (1993)
- [10] 芽 幸二、西 信之著: クラスター(産業図書, 1994)
- [11] I. Yarovsky, A. Goldberg, *Mol. Simul.* **31**, 475 (2005)
- [12] A. Goldberg, I. Yarovsky, *Phys. Rev. B* **75**, 195403 (2007)
- [13] Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida, and T. Kanayama, *J. Chem. Phys.* **128**, 124304 (2008)
- [14] Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida, and T. Kanayama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **176** 012030 (2008)
- [15] Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida, and T. Kanayama, *J. Chem. Phys.* **133**, 074305 (2010)
- [16] V. Stavila, R.K. Bhakta, T.M. Alam, E.H. Majzoub, M.D. Allendorf, *ACS Nano*, **6**, pp. 9807-9817 (2012)
- [17] X. Yu, L. Li, X. W. Xu, and C. C. Tang, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20075 (2012)
- [18] K. Lau, R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* **112**, 10217 (2008)
- [19] 大石佑治、博士論文「四重極および多重極イオントラップを用いた水素化ボロンクラスターの創製」(2011)
- [20] N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, 高圧力の化学と技術 Vol. 17, No. 3
- [21] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, *Nano Lett.*, **12**, 2441 (2012)
- [22] Wagner, L. K.; Majzoub, E. H.; Allendorf, M. D.; Grossman, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6611–6616 (2012)
- [23] S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalaver, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2464 (2006)
- [24] D. W. Lim, K. Y. Ryu, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **124**, 9952 (2012)
- [25] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B.

- Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [26] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [27] Foresman, Frisch 共著 田島健三 訳 電子構造論による化学の探求 (1998)
- [28] 里子 允敏, 大西 檜平著:密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態(講談社,1994)
- [29] G. V. Chertihin, L. Andrewa, *J. Chem. Phys.* 97, 10295 (1993)
- [30] K. E. Schriver, J. L. Persson, E. C. Honea, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* 64, 2539 (1990).
- [31] M. Hara, K. Domen, T. Onishi *J. Phys. Chem.*, **95** 6(1991)
- [32] S. Chaudhuri, S. Rangan, J. F Veyan, J. T. Muckerman and Y. J. Chabal, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10576(2008)
- [33] 柳生 純一, 新井 貴, 神永 敦嗣, 宮田 克行, 荒井 優, 「JT-60U に於ける重水素デカボランを用いたボロナイゼーション」, *JAERI-Tech* 2001-012, 2001/03,
<http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAERI-Tech-2001-012.pdf>
- [34] 中森裕子, 折茂慎一, 橋邦彦, 伊藤秀明, 兜森俊樹, C.M. Jensen, 「高密度水素貯蔵材料としてのアルミニウム水素化物の研究」 *燃料電池*, 7, 2008 pp.107-112
- [35] 齋藤 寛之 「AlH₃ の実用水素貯蔵材利用を目指した高圧研究」 *高圧力の科学と技術*, Vol. 20, No2, 2010, PP. 166-174,
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshpreview/20/2/20_2_166/_pdf
- [36] 大沢利昭, 大木道則, 田中元治, 千原秀昭 編 化学大辞典 (東京化学同人, 1989)
- [37] Peter. Breisacher, Bernard. Siegal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86 (22), pp 5053-5054
- [38] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (03 Jun 2009)