

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 山村 仁

1 諸言

クラスターとは 2~数十個程度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ーの中には固体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。クラスターの特性を解明する事で、クラスター制御による物質のナノ構造制御が期待されている。構造制御クラスターとして、遷移金属内包シリコンクラスターが、ボロンドープの原料として $B_{10}H_{14}$ が挙げられる。

クラスターの形状の例として、水素化ボロンとアルミニウムクラスターは正二十面体構造を取るという特徴がある(図 1)。 Al_{13} は中心に原子のある正二十面体構造(図 1a ICOSAHEDRON)を取り、水素化することで中心に原子の無い、籠状正二十面体構造(図 1c CAGE)へと変化する。B クラスターは Al と異なり、正二十面体構造を取らず平面構造(図 1b PLANE)になるが、水素化することで Al と同じ中心に原子の無い籠状正二十面体クラスター(図 1c CAGE)になる。また、Si クラスターは正二十面体ではないが結晶中では見られないコンパクトな構造を取り、水素化することで結晶と同じダイヤモンド構造へと変化する。 Al_{13} -クラスターは他の原子数 Al_n ($n \neq 13$) の場合と比べ特異的に安定になることが知られている。これは価電子が希ガスのように閉殻状態になるためである。金属クラスターの特異的な安定性は価電子の閉殻状態で良く説明ができ、定性的には境界の影響を受けた自由電子モデルの一種である Woods-Saxon モデルで説明される。Woods-Saxon モデルとは、クラスターを球形分子と近似し、価電子の受けるポテンシャルを表面の影響を考慮して近似するモデルである。 Al_{13} は電子的な安定性に加え、幾何学的にも閉じた構造であるためより安定であると言える。Woods-Saxon モデルは定性的にはよく近似できるが、パラメータが複数あるため実際のクラスターの電子構造との整合性は不明であった。

水素化クラスターの応用例として水素吸蔵材料がある。水素は高エネルギーであるが軽い元素であるので、高密度で保存する事が必須であるが、高圧ガスボンベや低温液化ガスはタンクの小型化が難しいという問題点がある。水素吸蔵材料として水素吸蔵合金が挙げられるが、その中でも特に AlH_3 は水素貯蔵能力が高いため注目されている。また、固体 Al では起きにくい水素化反応がクラスターにすることで比較的容易に起こることが分子軌道計算から明らかになっている。Al クラスターは正二十面体構造を維持したまま固体より低い圧力で水素化と脱水素化ができると考えられる。

本研究では密度汎関数法により以下の内容を検討した。計算は分子軌道計算ソフト Gaussian を用いた。

1. ボロン、シリコン、アルミニウムのクラスターおよび水素化クラスターの構造と結合性、電子軌道の比較
2. Woods-Saxon モデルの枠組みでの金属クラスターの電子構造の判定と Si_{10}, Al_{13} におけるモデルの最適化
3. アルミニウム、マグネシウムクラスターの水素吸蔵性能の評価

2. クラスター構造の安定性

Al_{13}, B_{13} -クラスターは同じ 13 族の元素でありながら安定構造が正二十面体構造と平面構造で異なる。また、結合状態も Al_{13} は金属結合だが B_{13} は共有結合である。一方で水素化するとどちらも籠状正二十面体構造になり共有結合クラスターへ変化する。この構造の安定性の違いを調べるため、図 2 に示すように Al_{13} と B_{13} 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。クラスター半径は中心

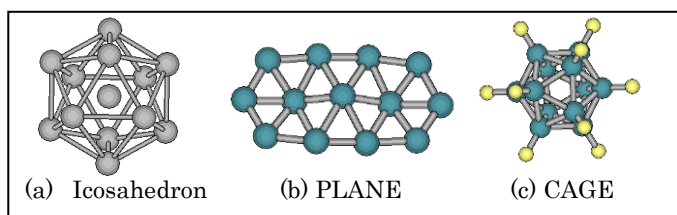


図 1 B, Al クラスターの安定構造及び結合性

原子の中心と外部原子の中心間距離である。その結果、軌道エネルギーのクラスター半径依存性は互いによく似ているが、最安定なクラスター半径の相対位置が異なることが指摘されていた。その結果、正二十面体 Al_{13}^- 、 B_{13}^- クラスターの HOMO 軌道がそれぞれ結合性、反結合性と異なることになり、この違いが安定性の原因であると考えられる。この状況は、水素化した平面構造では逆になる事や、Si を含めた安定クラスターの HOMO 軌道は全て結合軌道であることが確かめられた。また、最安定なクラスター半径比とその時のエネルギー比はいずれも 2s と 3s 軌道の軌道半径比および軌道エネルギー比に近いことが明らかとなった。従って分子軌道全体の様子は、s 軌道の半径とエネルギーでスケールすることでほぼ同じになるが、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 軌道の結合性が異なり、安定性が異なる結果となったと考えられる。B の 2p 軌道半径は 2s 軌道半径とほぼ同じであるが、Al の 3p 軌道半径は内殻に 2p 軌道があるため押し出されて 3s 軌道より大きくなっている。

表 1 B, Al のエネルギーとサイズに関する各種物性値

Energy		B	Al	Al/B
Ionization Energy (eV) [a]		8.298	5.986	0.721
Orbital energy (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
Ratio of energy level of B_{13}^- , Al_{13}^-				0.86
size		B	Al	Al/B
Stable cluster size (Å) [c]		1.776	2.68	1.51
Radius of orbital (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 bond length (X=B, Al, Å) [c]		1.641	2.56	1.55
Ratio of radius of B_{13}^- , Al_{13}^-				1.4

I

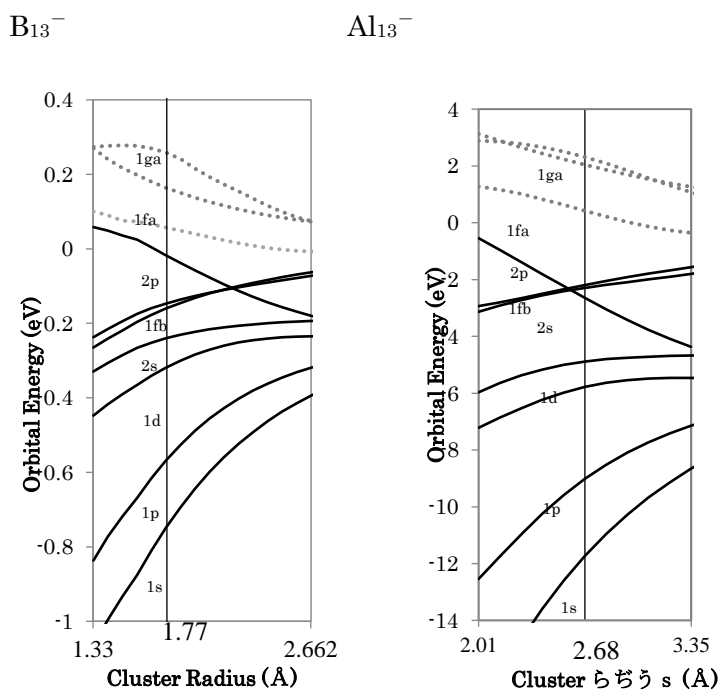


図 2 Al_{13}^- 、 B_{13}^- の軌道エネルギーのクラスター半径依存性

3. Woods-Saxon モデルによる結合性判定とモデルの最適化

3.1 Woods-Saxon モデルによる金属結合性の判定

Woods-Saxon ポテンシャルとは井戸型と調和振動子の中間的なポテンシャルで、以下の式で表すことができる。

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

これは金属結合固体の価電子に対して自由電子近似が良いことに対応しており、固体では端の影響は無視できるので井戸型ポテンシャルが良いが、クラスターでは端の影響が無視できず端でポテンシャルが緩やかに変化する状況を取り入れたものである。同じ元素のクラスターであっても水素化することで金属クラスターから共有結合クラスターへと変化する、Woods-Saxon モデルが適用できなくなる事が予想される。

そこで、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ため、球対称 Woods-Saxon ポテンシャルのエネルギー準位と Gaussian で計算した各価電子軌道の準位を比較した。Al₁₃⁻、B₁₃⁻、Al₁₂H₁₂²⁻、B₁₂H₁₂²⁻クラスター、及び Si₁₀、Si₁₀H₁₆について各軌道エネルギーと Woods-Saxon ポテンシャルの軌道エネルギーを比較したところ、金属結合クラスターである Al₁₃⁻と、図にはない Si₁₀は Woods-Saxon ポテンシャルと軌道の順番が一致したのに対し、(b)の不安定な B₁₃⁻と共有結合クラスターは準位が一致しなかった。以上から、小さいクラスターでも金属結合クラスターは自由電子近似モデルで記述できることが分かった。

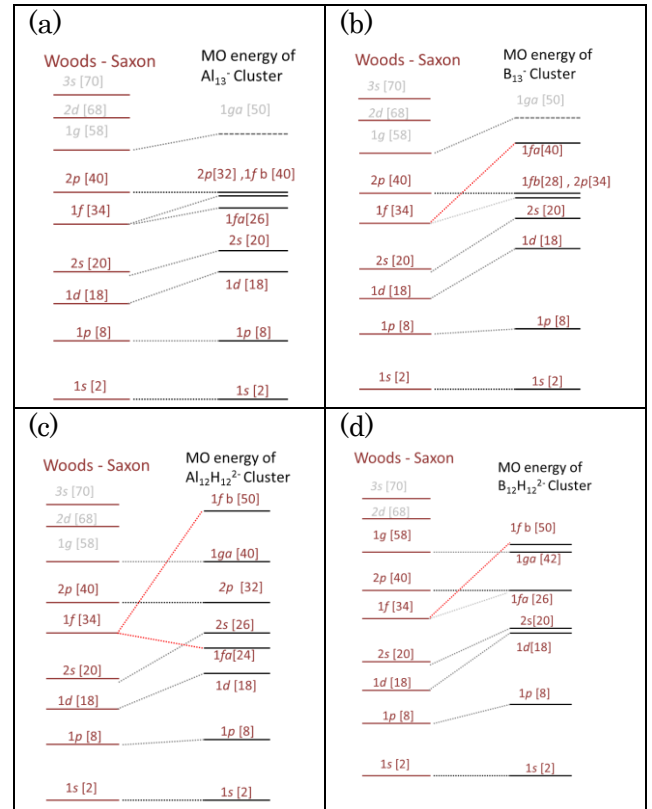


図 3 (a)Al₁₃⁻, (b)B₁₃⁻, (c)Al₁₂H₁₂²⁻, (d)B₁₂H₁₂²⁻の価電子の軌道エネルギー準位と Woods-Saxon モデルの固有値の比較。1s 軌道と 2p 軌道が同じ順位に来るように揃え、入れ替わりのおきている軌道を赤色点線で示した。軌道横の数字は占有する電子数、灰色の文字の軌道は空軌道である。

3.2 Al₁₃⁻, Si₁₀ に対する Woods-Saxon モデルの最適化

Woods-Saxon モデルは金属クラスターのエネルギー準位をうまく説明する事ができるモデルであるが、定性的な議論で用いられ、定量的には考察されてこなかった。そこで、Al₁₃⁻と Si₁₀について、Woods-Saxon ポテンシャルによる軌道エネルギーと Gaussian による軌道エネルギーとの差が最小となるように、Woods-Saxon モデルの 3 つのパラメータであるポテンシャル深さ V₀, クラスター半径 R, 境界のなめらかさのパラメータ a を数値計算で最適化した。数値計算には C 言語で独自にコードを起し、差分法で 4 桁以上の精度で求めた。パラメータの設定は、Gaussian で得られた結果と整合するように範囲を定め、V₀, a, R を少しずつ変化させ、軌道エネルギーの二乗誤差が最小となるような V₀, a, R を求めた。その結果、Al₁₃⁻について、クラスター半径が 0.363nm、Si₁₀について 0.347nm となった。これは Gaussian で求めた Al₁₃⁻クラスターの半径 0.268 の約 1.35 倍、Si₁₀クラスターの半径 0.249nm の約 1.39 倍であるが、これはクラスターの境界、つまり外部原子の表面と外界との境界に近い値である。この結果は Woods-Saxon モデルの概念である、外部原子の境界付近でポテンシャルがなめらかに立ち上がる様子を良く再現したものであると言える。以上から、金属結合クラスター Al₁₃⁻、Si₁₀は Woods-Saxon モデルで定量的にも良く近似する事ができることが明らかとなった。

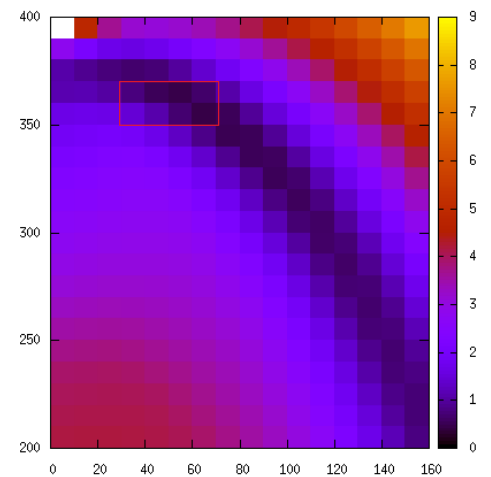


図 4 Al₁₃⁻の Woods-Saxon ポテンシャルにより計算した軌道エネルギーと Gaussian により計算した軌道エネルギーとの二乗誤差。枠内が Gaussian との二乗誤差が最小となる。

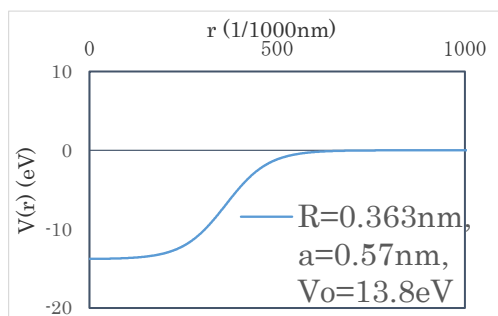


図 4 Al_{13}^- の Woods-Saxon ポテンシャルの概形。

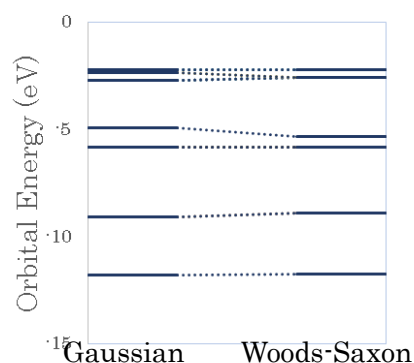


図 5 Al_{13}^- の最適化した軌道エネルギー準位。

4 アルミニウム、マグネシウムクラスターの水素吸蔵性能の評価

水素吸蔵性能の評価方法として、クラスターの吸着可能な水素数を調べる事が有効である。以下の手順を用いて Mg_{10} , Al_{13}^- と一原子置換クラスターを用意し、各クラスターの水素化物の最安定構造と全エネルギーを求めた。構造を決定した後、各分子の生成ギブスエネルギーを計算し、水素脱着のおこる温度と圧力を求めた。水素吸蔵材料として繰り返し使用するためには構造の変化が小さい事が望ましい。結果は、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^+ , $\text{Al}_{12}\text{Li}^{3-}$ 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 3 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}N^+			
	$\text{Al}_{12}\text{Li}^{3-}$	10000	$10^{-6} >$	>3.5
吸分 着子	Al_{13}^-	1000	10	2.4
	Al_{12}N^+	100	0.1	5.9
	$\text{Al}_{12}\text{Li}^{3-}$	10000	10	5.2
目標値		1～数百 atm	5～12 atm 程度	>5.5

総括

水素化 Al、B、Si、Mg クラスターの安定性、結合性、水素吸蔵性能を評価するため、分子軌道計算ソフト Gaussian を用いて密度汎関数法により計算した。汎関数は B3LYP を使用した。

B_{13}^- と Al_{13}^- は同じ 13 族元素でありながら最安定構造が異なるが、その違いの起源は軌道エネルギーのクラスター半径依存性が s 軌道によって決まるのに対し、最安定なクラスター半径がで内閣の p 軌道の有無によって大きさの異なる p 軌道の影響を受けるためであることが分かった。

Woods-Saxon モデルを用いて Al、B、Si およびそれらの水素化物クラスターの結合性を判定する事ができた。金属結合である Al_{13}^- , Si_{10} は Woods-Saxon モデルの固有値と軌道エネルギーの準位がよく一致し、共有結合クラスターなどは軌道の入れ替わりが起きて一致しないことが確認できた。また、金属結合クラスターについて Woods-Saxon ポテンシャルの最適化を行う事で軌道エネルギーを定量的にもかなり再現できた。

水素化 Al、Mg クラスターの水素吸蔵性能の評価の結果、 Al_{13}^- と Al_{12}N^+ は分子吸着において、室温で 1000 気圧と 100 気圧の吸着水素圧、約 100℃で 10 気圧と 0.1 気圧の脱離水素圧、2.4wt% と 5.9wt% の水素吸蔵密度という目標値に近い値を実現できることが分かった。