

アルカリ金属-GICの密度汎関数法による構造解析

○大島 正人、岡部 裕介、武田 馨、松本 里香
東京工芸大学工学部 (〒243-0297 神奈川県厚木市飯山 1583)

【緒言】

アルカリ金属が黒鉛層間にインターカレートしたアルカリ金属-黒鉛層間化合物 (**Graphite Intercalation Compounds**) についてはこれまでに多くの研究が報告されており、電極、熱電材料、水素吸蔵材料などへの応用が期待されているが空気中で不安定などの欠点があり、分子・原子レベルの詳細については情報が限られている。

本研究では Li, K, Rb, Cs を挿入したアルカリ金属-GIC の構造の詳細を理論計算を利用して明らかにすることを目的とし、アルカリ金属-GIC に相当するモデル分子を密度汎関数法で解析した。

【方法】

高精度な密度汎関数法を適用できるように巨大な黒鉛層の一層を芳香族分子に置き換え、それが二分子アルカリ金属に配位した分子を層間化合物のモデル錯体とした。

計算プログラムは Gaussian03 に実装されている密度汎関数法 (B3LYP) に基底関数としてアルカリ金属に LANL2DZ、炭素と水素には 3-21G を組み合わせ、分子の最適化構造・電子状態を調べた。

【結果】

当初、黒鉛層の最小モデルとしてベンゼン(A)を用いた Bis(benzene)Cs の構造最適化では、計算中にベンゼンがセシウムから大きく離れ、想定しているモデル錯体にはならないことがわかった。黒鉛層を芳香族分子に置き換える際に黒鉛層端に相当する炭素-炭素結合を炭素-水素結合に換

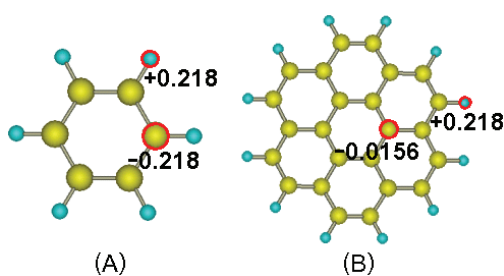


図3 ベンゼン(A)とコロネン(B)の電荷

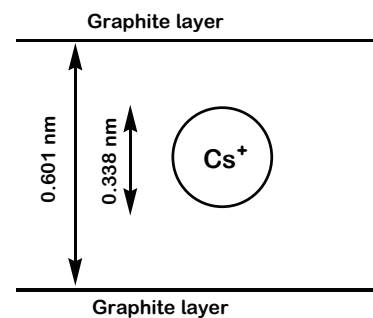


図1: Cs-GIC

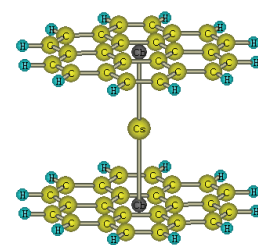


図2 Cs-GIC モデル錯体

えている為、図3に示すように水素原子上の正電荷の影響で炭素原子が負電荷を帯びており、セシウム原子との反発が生じたと考えた。そこで、やや大きいコロネン(B)を用いると中央の六員環上の炭素の負電荷は緩和され、Bis(coronene)Cs では図2に対応するモデル錯体が収束した。セシウムをリチウム、カリウム、ルビジウムに替えたモデ

ル錯体も同様に構造最適化計算を行いそれぞれ収束した。2つのコロネン配位子間の距離が実測の層間距離に対応すると考え、アルカリ金属の含有量の最も多いステージ1の GIC と比較したところ、いずれも10%以内の誤差であった。(表1)

アルカリ金属-GIC は黒鉛とアルカリ金属から合成するが、層間ではアルカリ

金属はイオン化していることが実験的に確かめられている。本研究の結果でもモデル錯体分子全体を中性として計算しているが、中心金属は正電荷を帯びており、実験と合致することがわかった。しかし、Valence, Rydberg 軌道への黒鉛層からの電子供与が多少あり、そのため中心金属の電荷は +1 より小さくなった。アルカリ金属から黒鉛層に移動した電子がキャリア電子となるために、黒鉛はアルカリ金属の挿入により電気伝導度が飛躍的に増すことが知られている。表1に示すようにアルカリ金属の正電荷のやや大きい Rb, Cs-GIC の電気伝導度が K, Li-GIC に比べてやや大きくなっており、分子軌道計算により相対的な電気伝導度が予測できる可能性があることがわかった。

つぎに、図4の金属と1, 4の炭素原子を含む、黒鉛層に垂直な面に電子密度をプロットしたところ(図5)、Cs をはじめ、いずれのアルカリ金属と黒鉛層の間も電子密度は極めて低いことがわかった。

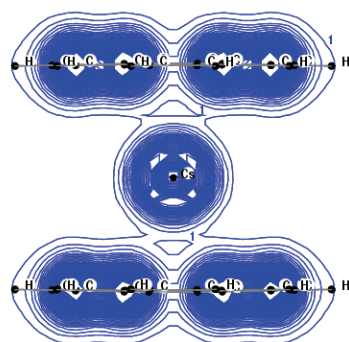


図5 Cs-GIC の電子密度

アルカリ金属と黒鉛層との相互作用をさらに詳細に調べるためにNBOを使って検討した。

コロネン配位子の中央の6員環内部の π 結合(π_{C1-C2})と6員環から外向かう π 結合(π_{C1-C7})のそれぞれについて、それらの結合性軌道から中心金属の空軌道への電子供与による安定化を求めた。イオン半径の小さいリチウムは π_{C1-C2} がとの相互作用による安定化が 0.91 kcal/mol と π_{C1-C7} の 0.66 kcal/mol より大きく、イオン半径が大きいルビジウムやセシウムでは金属では π_{C1-C2} との安定化と π_{C1-C7} との安定化が同程度あることがわかった。

表2 π_{C1-C2} , π_{C1-C7} から金属への電子供与による安定化

	$\pi_{C1-C2} \rightarrow M$ [kcal/mol]	$\pi_{C1-C7} \rightarrow M$ [kcal/mol]	中心金属の イオン半径[pm]
Li(C ₂₄ H ₁₂) ₂	0.91	0.66	60
K(C ₂₄ H ₁₂) ₂	0.55	0.66	133
Rb(C ₂₄ H ₁₂) ₂	0.26	0.26	148
Cs(C ₂₄ H ₁₂) ₂	0.22	0.23	169

表1 アルカリ金属(C₂₄H₁₂)₂ の構造と電荷

アルカリ金属	C ₂₄ H ₁₂ 層間距離			電子密度			電気伝導度 [Scm ⁻¹] (LiC ₆)
	計算値 (Å)	実測値 (Å)	誤差 (%)	中心金属 の電荷	Valence 軌道	Rydberg 軌道	
Li	3.979	3.706 (LiC ₆)	7.4	+0.866	0.0371	0.0316	2.4×10 ⁵ (LiC ₆)
K	5.514	5.350 (KC ₈)	3.1	+0.871	0.0371	0.0293	1.1×10 ⁵ (KC ₈)
Rb	5.998	5.650 (RbC ₈)	6.2	+0.912	0.0220	0.0234	8.6×10 ⁵ (RbC ₈)
Cs	6.503	5.940 (CsC ₈)	9.5	+0.930	0.0188	0.0175	7.9×10 ⁵ (CsC ₈)

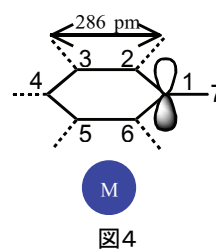


図4

参考文献

GIC に関する実測値は以下を参照した。
“Intercalation compounds of graphite”, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Physics* **30**, 139-326 (1981).