

水素化パラジウムクラスターにおける化学結合のストレステンソルに基づく研究

(京大院工) 我妻歩, 市川和秀, 立花明知

w-ayumu@tdj.media.kyoto-u.ac.jp

【序】パラジウムは水素吸蔵金属や燃料電池に必要な高純度水素生成のための水素透過膜として利用されるなど水素との間に特異な性質を示すことが知られており、その水素化物に関して研究が数多くなされている。近年少数の原子から成る金属クラスターの水素化物の第一原理計算による構造の研究がされており、パラジウムも例外ではない[1]。本研究では水素化パラジウムクラスターの化学的性質について新たな知見を得るために、第一原理計算で得られた電子状態から構成される電子のストレステンソルを用いて、水素化パラジウムクラスターにおける結合の性質を詳細に解析した。

【理論・計算方法】[1]により報告されたHが吸着したPdクラスターのモデルに基づき、相関交換汎関数をPW91、基底関数としてHに6-31G**, PdにLanL2DZを用い、Gaussian03により最適化を行った。これらを領域密度汎関数法(RDFT: Regional Density Functional Theory)[2]により解析した。

【結果と考察】RDFT法による結合次数[3]を原子間距離に対して計算することにより、従来の結合次数に比べ距離との相関が良いこと(Fig 1)や結合様式により分類が可能であることが明らかとなった(Fig 2)。

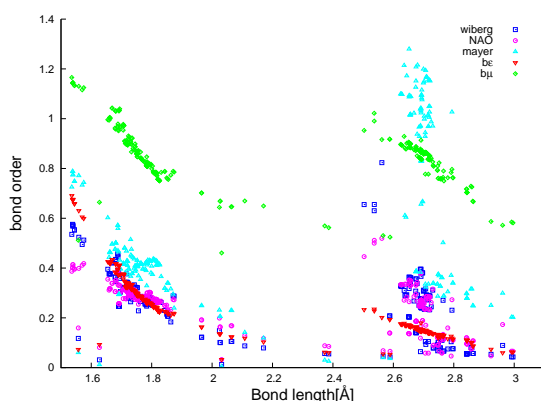
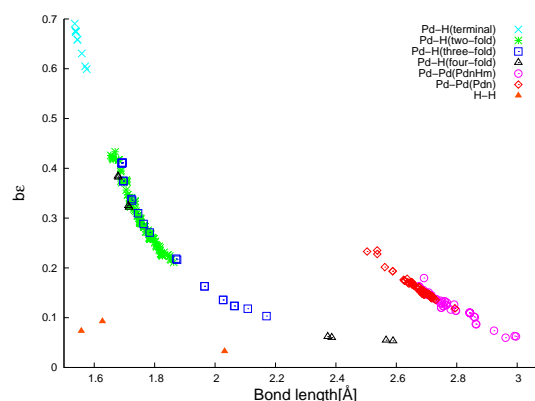


Fig 1: 結合長に対するMRDFT結合次数と従来の結合次数

Fig 2: 結合様式により分類したMRDFT結合次数 b_e

Pd-Pd結合について、水素が吸着することにより結合長が長くなり結合は弱くなるが、結合距離との関係は水素の吸着前と比べ変化が無いことからPd-Pd結合に対する水素吸着による影響は少ないと考えられる。

Pd-H結合については、terminal結合からfour-fold結合まで存在しており、three-fold結合やfour-fold結合ではかなり結合長の長いPd-H結合が確認された。この結合について詳細に解析するため、ストレステンソルの最大固有値と固有ベクトルやテンションを図示すると、固有ベクトルが結合の方向に流れている様子やテンションが消える点を確認できることから確かに結合していることが明らかとなった(Fig 3)。

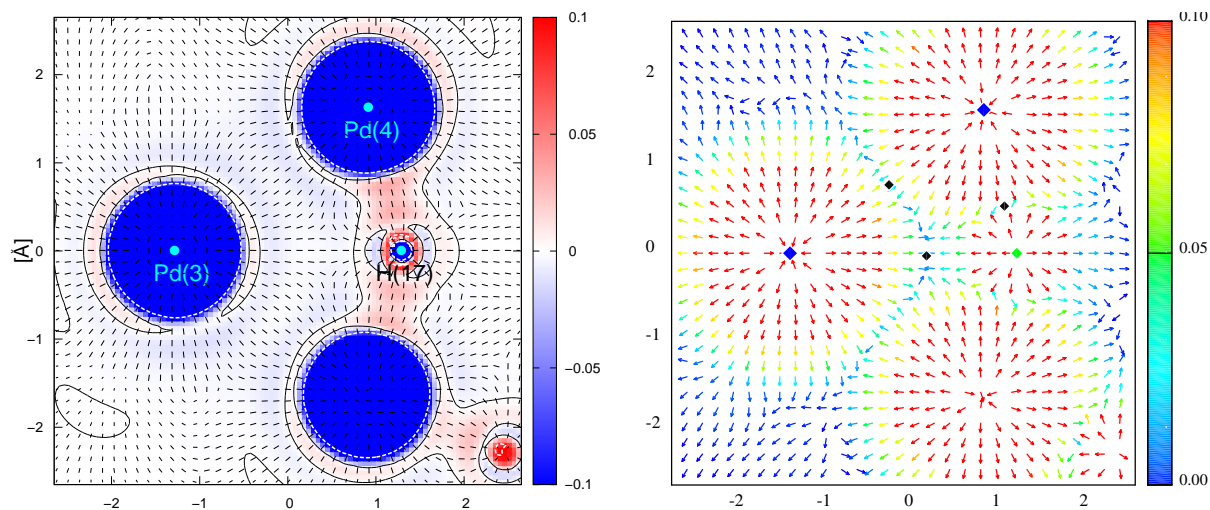


Fig 3: ストレステンソルの最大固有値、固有ベクトル(左図)とテンション(右図) (Pd_9H_{22})

また、いくつかの構造についてはH-H間に結合が存在していることが示唆された。本来水素は解離性吸着しているためこれらのH-H結合は興味深い。ストレステンソルの最大固有値や固有ベクトルを図示すると、これらの水素原子はパラジウムに囲まれておりパラジウムと結合すると共に水素原子同士でも結合していることが確認できた。また Pd_6H_{14} や Pd_7H_{16} 中のH-H結合では水素原子間に負のストレステンソルの最大固有値によって特徴付けられる「擬スピンドル構造」が存在していることから、 H_2 分子に見られるような典型的な共有結合性はパラジウムクラスター内のH-H結合では見られないことが明らかとなった (Fig 4)。

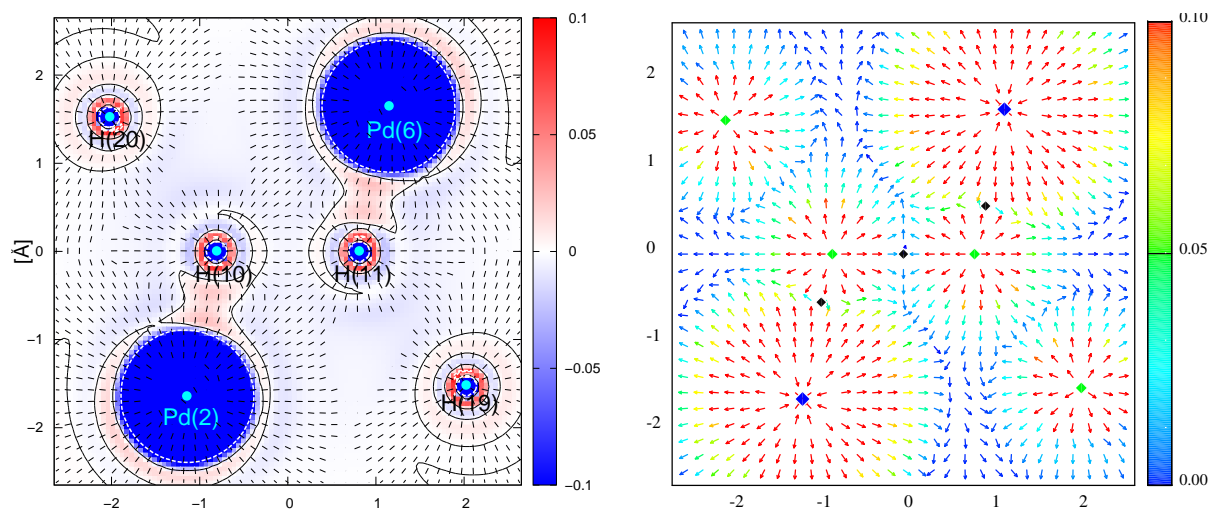


Fig 4: ストレステンソルの最大固有値、固有ベクトル(左図)とテンション(右図) (Pd_6H_{14})

- [1] C. Zhou, S. Yao, J. Wu, R. C. Forrey, L. Chen, A. Tachibana, and H. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 5445 (2008).
- [2] A. Tachibana, *J. Mol. Model.*, **11**, 301 (2005).
- [3] P. Szarek, and A. Tachibana, *J. Mol. Model.*, **13**, 651 (2007).