

# 4P112 Ni、Pd、Pt 金属クラスターと水素分子の相互作用の理論的研究

(筑波大化<sup>1</sup>・科技振<sup>2</sup>・産総研グリッド<sup>3</sup>)○増山 敬<sup>1</sup>、渡邊 寿雄<sup>2</sup>、稲富 雄一<sup>2</sup>、長嶋 雲兵<sup>1,3</sup>

## 【序論】

10 族金属である Ni、Pd、Pt は同族であるにもかかわらず、その水素吸蔵特性は大きく異なっている。Pd は水素を多量に吸蔵し、水素の貯蔵などにも使用されているが、Ni は高圧でのみ水素化物を作り、Pt は水素を透過させるだけで吸蔵はしない。また、金属をナノ粒子化するとバルク状態と異なる性質を示すことが知られており、バルク状態では水素を吸蔵しない Pt のナノ粒子は水素化物を作ることが報告されている。これらは非常に興味深い結果だが、その原因はまだ解明されていない。

そこで本研究では、分子軌道計算を用い同族体である Ni、Pd、Pt の水素との相互作用の違いを解明し、その水素吸蔵特性を理解することを目的とする。

## 【計算方法】

水素分子と金属原子との相互作用を理解するために、分子軌道計算を用いて  $M_nH_2$  ( $M = Ni, Pd, Pt, n = 1, 2$ ) の水素分子と金属の距離に対するポテンシャル曲線を求めた。計算プログラムは Gaussian03 を用い、計算レベルは B3LYP/LANL2DZ である。

B3LYP/LANL2DZ を用いた  $NiH_2$  の計算では、Singlet の Bent 型構造が Triplet の 2 つの極小よりも安定になった。これは実験<sup>[1]</sup>と高精度 ab initio の計算結果<sup>[2],[3]</sup>と一致する。したがって、この計算方法は定性的に信頼できる。

## 【モデル】

金属-水素分子間距離  $R_2$  の関数としてポテンシャル曲線を求めた。その際に水素原子間距離  $R_1$  は最適化した。 $M_2H_2$  の金属原子間距離  $R_3$  はバルク結晶の格子定数を用い (Ni 2.492 Å, Pd 2.751 Å, Pt 2.774 Å)、 $H_2$  を数種類の方向から近づけた。そのうちのひとつのモデルを Fig. 1 に示す。

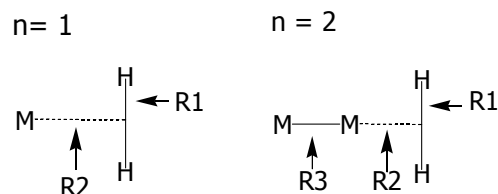


Fig. 1  $M_nH_2$  のモデル ( $n = 1, 2$ )

## 【計算結果】

### 1) $NiH_2$

$NiH_2$  のポテンシャル曲線を Fig. 2 に示す。Ni の電子配置は  $^3F_4(3d^84s^2)$  であるため、解離極限では Singlet より Triplet の方が安定である。また、Singlet の  $R_2 = 1.1$  Å が安定で Bent 型の構造をとるが (+ 2.9 kcal/mol、 $R_1 = 1.891$  Å)、解離極限から  $R_2 = 1.6$  Å 付近の Singlet と Triplet の交差点まで 12 kcal/mol 程度の障壁が存在し、エネルギー曲線が反発的であるため水素分子は近づきにくい。

### 2) $PdH_2$

$PdH_2$  のポテンシャル曲線を Fig. 3 に示す。Pd の電子配置は  $^1S_0(4d^{10})$  であるため、解離極限では Triplet より Singlet の方が安定である。Singlet は引力的であり、 $R_2 = 1.7$  Å に水素分子の吸着に対応する極小が存在する (- 14.3 kcal/mol、 $R_1 = 0.841$  Å)。また、 $R_2 = 1.2$  Å に水素化物に対応する極小が存在する (- 10.6 kcal/mol、 $R_1 = 1.882$  Å)。水素分子の吸着と

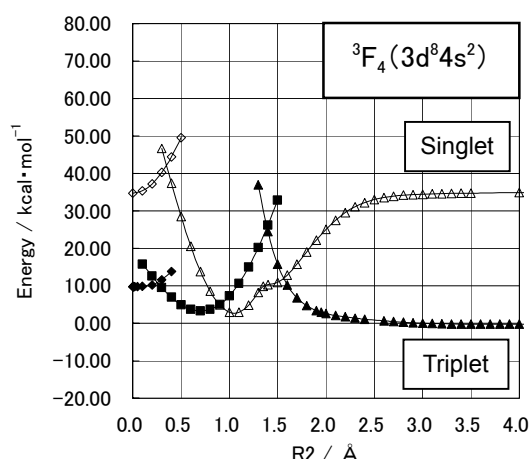


Fig. 2  $NiH_2$  のポテンシャル曲線

水素化物の極小が、エネルギー差 3.7 kcal/mol と近いエネルギーで存在しているため、水素分子の吸着と水素化物との移行が比較的容易に起こると考えられる。

### 3) PtH<sub>2</sub>

PtH<sub>2</sub> のポテンシャル曲線を Fig. 4 に示す。Pt の電子状態は <sup>3</sup>D<sub>3</sub>(5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>) であるため、解離極限では Singlet より Triplet の方が安定である。最安定構造は R2 = 1.1 Å の Singlet であり、Bent 型構造の水素化物である (-47.3 kcal/mol, R1 = 2.111 Å)。R2 = 2.2 Å で Singlet と Triplet が交差することによって水素化物が生ずる。Triplet は反発的であるが、解離極限からこの交差点までほとんど障壁がないので容易に水素化物になりうる。また、水素分子の吸着と水素化物に対応する曲線が R2 = 1.6 Å で連続的に交差しているため、Pt では水素分子の吸着に対応する極小が存在しない。

これらの計算結果は、先に述べたこれらの金属における水素吸蔵特性に対する実験結果と定性的によく一致している。

また、Fig. 5 のように水素分子の吸着のポテンシャル曲線を基準とし、水素化物と Triplet のポテンシャル曲線の相対位置によって水素吸蔵特性をうまく説明することができる。Ni は水素分子の吸着のポテンシャル曲線と Triplet との交差が金属から近いいため、Triplet の反発的な性質が強く出ている。Pd では、水素分子の吸着のポテンシャル曲線は Triplet とは交差せず、水素化物のポテンシャル曲線と近い距離で交差するため、二つの極小値が存在する。Pt では水素分子の吸着のポテンシャル曲線は Triplet とすぐに交差するため、Triplet の反発的な性質がほとんど出現しない。また、水素化物のポテンシャル曲線とも比較的すぐに交差するため、水素分子の吸着に対応する極小値が存在せず、水素化物の極小に落ちる。交差の位置や相対的なエネルギーは金属の電子状態によるものである。当日は n = 2 についても報告する。

#### 【参考論文】

- [1] S. Li, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 2055. [2] Maria Barysz *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 3699.  
 [3] Joshua R. Barron *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 1.

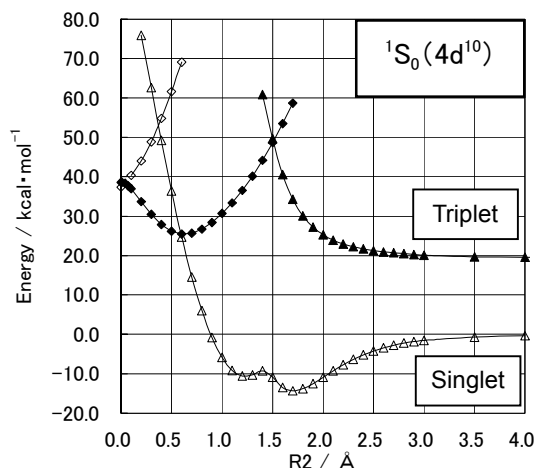


Fig. 3 PdH<sub>2</sub> のポテンシャル曲線

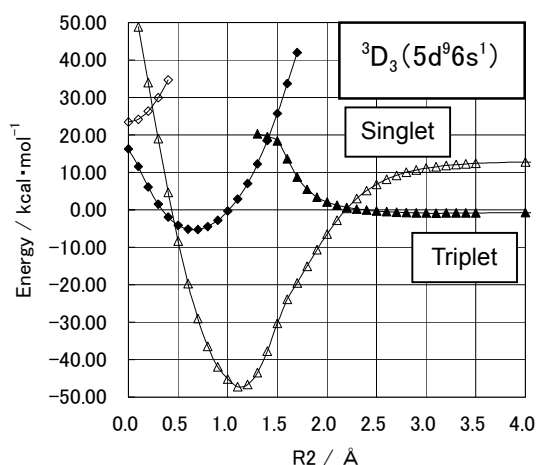


Fig. 4 PtH<sub>2</sub> のポテンシャル曲線

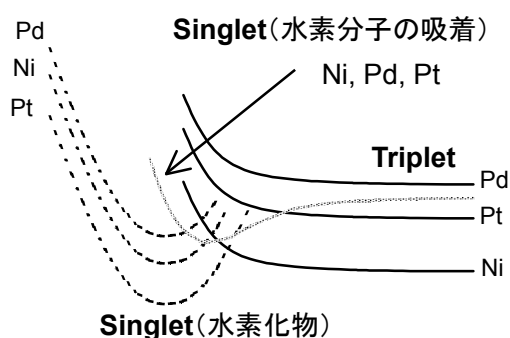


Fig. 5 10 族金属と水素のポテンシャル曲線のモデル図