

Pd 金属の H/D/T 吸蔵特性に関する理論解析

○石元孝佳^{1,2}、屋山巴^{1,2}、古山通久^{1,2,3}¹九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)²JST-CREST(〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町)³九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

fcc 構造を持つパラジウム(Pd)は常温・常圧下で多量の水素(H)を吸蔵する金属として知られている。しかしその H 吸蔵に伴う構造変化や吸蔵サイトでの安定性など未だに不明な点が多く存在する。例えば Pd 金属中では H よりも重水素(D)や三重水素(T)の方が拡散係数が大きくなるという逆同位体効果が報告されている[1]がその発現機構については解明されていない。金属中での水素の振る舞いを計算化学の立場から解析する上でプロトンの量子力学的振る舞いの重要性が指摘されている[2]。水素吸蔵プロセスの解明や新規水素吸蔵金属の設計のためにはプロトンの波動性に着目した詳細な解析が有効である。本研究では、プロトンの波動性を考慮した量子化学計算を用いて Pd 中のプロトンの挙動について解析した。

【方法】

本研究では、Pd の水素吸蔵サイトである四面体および八面体サイトを再現するために Pd₄ と Pd₆ からなる二種類のクラスターモデルを取り上げ、Pd クラスター中での水素の波動関数を精密に評価した。プロトンの波動性を考慮するため s 型ガウス関数([1s]GTF)をプロトンの基底関数として適用した[3]。波動関数には BHHLYP、電子の基底関数には MIDI を使用し、改良した GAMESS プログラムを用いて実行した。

【結果】

Pd クラスター中のプロトンの波動性を解析するために[1s]GTF ($\chi = \exp(-\alpha r^2)$)中の α を最適化した。得られたプロトンの波動関数を図 1 に示す。四面体および八面体サイト中のプロトンの α はそれぞれ 20.5 と 18.9 となり、四面体中のプロトンのほうが八面体中のプロトンよりも局在化していることが分かった。次に H を D および T に置換して同様な解析を行ったところ、四面体、八面体サイトともに α の値は H の場合よりも大きくなった。これはデュートロンおよびトリトンの波動関数がプロトンよりも局在化していることを意味している。より大きな Pd クラスターモデルを用いた計算結果の詳細等については当日報告する。

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] G. Sicking, *J. Less-Common Metals*, **101**, 169 (1984).
 [2] R. Caputo and A. Alavi, *Mol. Phys.*, **101**, 1781 (2003).
 [3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2677 (2009).

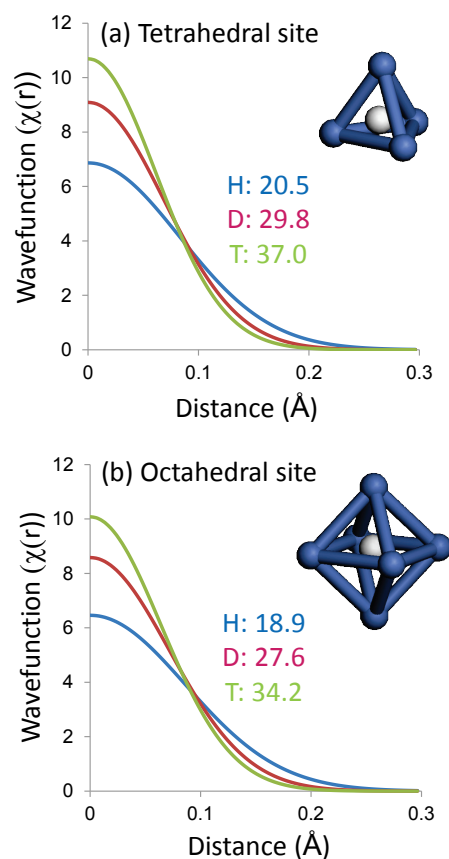


Fig. 1 Wavefunctions of H/D/T nuclei in (a) tetrahedral and (b) octahedral sites.