

Ptクラスター上の水素分子解離 – 反応ポテンシャル面のクラスターサイズ依存性 –

寺前 裕之^{*a}, 伊藤 裕哉^a, 長嶋 雲兵^b

^a城西大学 理学部化学科, 〒350-0295 坂戸市けやき台1-1

^b産業技術総合研究所, 〒305-8562つくば市梅園1-1-1

*e-mail: teramae@gmail.com

(Received: July 13, 2012; Accepted for publication: November 30, 2012; Advance publication: June 24, 2013)

Pt_n ($n = 1-4$) クラスターを用い, RHF/LANL2DZ レベルで水素分子 H_2 の 1 重項状態での解離反応の反応経路を求める試みを試みた。 Pt_1 - Pt_3 クラスターに対しては、水素原子の解離・吸着を表すようなポテンシャル面は得られなかった。一方、 Pt_4 クラスターにおいては、水素原子の解離・吸着を示すポテンシャル面が得られ、水素分子の解離・吸着の反応過程を再現するには Pt_4 以上のクラスターが必要なことがわかった。

キーワード: HF/LANL2DZ, Pt クラスター, Pt 表面, 水素解離, 水素吸着

1 はじめに

水素は燃焼時に二酸化炭素を排出しないことから、地球温暖化ガスを生じない燃料として再び注目されている。しかし、水素は、ガソリンなどの化石燃料と比較して、貯蔵が困難である。水素貯蔵には、高圧をかけ容積を小さくすること、そして、その高圧に耐え、安全に密封できる容器があることが必要になるが、いずれも困難であった。ただし、近年燃料電池自動車用として 70 MPa 級の高圧水素容器が実用化されつつあるが、貯蔵できる量は比較的小さい[1]。

一方で、水素を吸蔵する性質を持つ、Ti, Mg, Pd などの金属とそれらを元にした合金による水素吸蔵合金に、水素を吸蔵する方法がある[2,3]。しかし、この方法にも、水素の取り出しにエネルギーが必要なこと、重量が重くなりすぎること、水素の吸収・放出を繰り返すことにより、水素吸収率が低下すること、などの問題点がある。

他に、提案されている方法として、Pt 表面で、水素分子を解離させてから、水素原子をカーボンナノチューブやグラフェン内に拡散させるという 2 段階のものである[4]。この方法だと、安全に、低エネルギーで、かつ大量に貯蔵することが期待できる。しかしながら Pt も希少な元素であり大量に利用するのは困難であるため Pt に代わる物質の発見が急務となっている。

Pt_n クラスターと H_2 のシステムに対する量子化学計算は非常に多くの精密な計算報告がなされているが[5,6]、水素原子の解離に関しては水素分子が表面に近づき、あるしきい値の距離になると急激に水素原子間の距離が伸びるという吸着解離のポテンシャル面は固体物理学的な手法では報告された例があるが[7]、ab initio 分子軌道法を用いたクラスター計算では報告されていない。

そこで、本研究では、代替物質探索の第一段階として分子軌道法による理論計算により Pt 表面での水素分子解離の解析を行った。

2 計算方法

分子軌道計算には、Gaussian09 プログラム[8]を用いた。基底関数は Gaussian09 に内蔵されている LANL2DZ [8] を用いた。一重項を仮定して RHF 法により計算を行った。

H_2 解離遷移状態近傍では RHF 法の記述が良くない事が知られている。しかしながらより大域的なポテンシャル面を求める場合には、例えば UHF 法では波動関数の不安定性から構造の違いにより波動関数の混じり方が異なりエネルギーギャップを生じるため、連続した大域的なポテンシャル面が得られない。また MCSCF 法 (CASSCF 法) では、MC 空間の取り方を非常に注意深く行わないとやはり連続的なポテンシャル面を得ることができない。

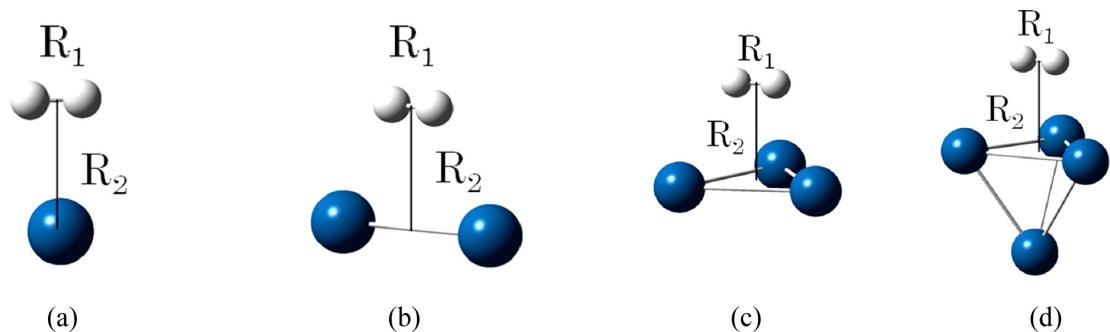


Figure 1. View of the structures of Pt_nH_2 ($n=1-4$) clusters, (a) PtH_2 , (b) Pt_2H_2 , (c) Pt_3H_2 , and (d) Pt_4H_2 .

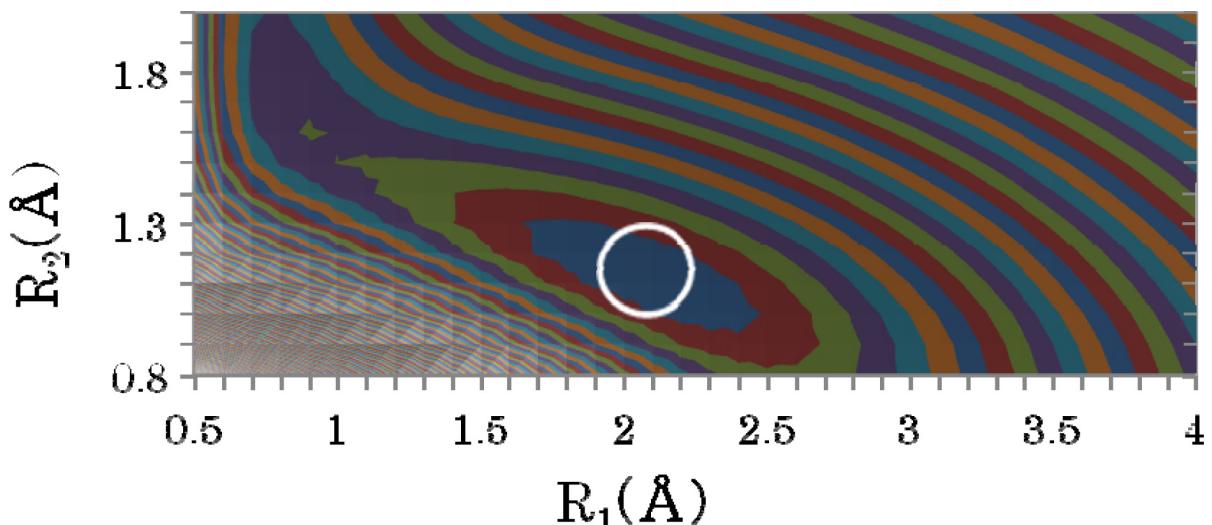


Figure 2. Contour plots of RHF/LANL2DZ energy of PtH_2 system. The circle indicates the energy minimum. R_1 indicates the H-H bond length and R_2 indicates the length between Pt and the center of H_2 .

RHF法では遷移状態近傍以外での大域的なポテンシャル面が全体としてはそれなりの結果が得られるため、本研究ではRHF法を用いて計算を行った。

Pt表面はクラスターにより近似した。計算に用いた Pt_n ($n=1-4$) クラスターの構造をFigure 1に示した。Ptの核間距離は結晶構造から 2.77\AA とした[9]。 Pt_3 クラスターは正三角形、 Pt_4 クラスターは正四面体とした。 Pt_4 クラスターでの計算については、水素分子をon-top site, bond fold siteおよびthree-fold fcc hollow site[10]の3種類のサイトにend-on形およびside-on形に置いて複合体を計算したところ、本研究で用いた、side-on形でthree-fold fcc hollow siteに置いたモデルが一番エネルギー的に安定であったため、 Pt_3 および Pt_4 についてはこの構造で計算を行った。 Pt および Pt_2 についてはそれぞれside-on形でon-topおよびbond fold siteに置いた形となっている。

H-H間距離を R_1 として、 0.5\AA から 0.1\AA 間隔で 4\AA まで、

Pt表面から H_2 分子までの距離を R_2 として 0.5\AA から 0.1\AA 間隔で 2.0\AA までの各点で、RHF/LANL2DZにより計算を行った。

3 結果と考察

Figure 2に横軸を R_1 、縦軸を R_2 として、 PtH_2 の計算により得られたエネルギー値を等高線グラフで示した。

H_2 がPtに接近して $R_2 = 1.2\text{\AA}$ の時、H-H間距離が丸で囲んだ $R_1 = 2.2\text{\AA}$ 付近が最安定であり解離は起こらない。

Figure 3に横軸を R_1 、縦軸を R_2 として、 Pt_2H_2 の計算により得られたエネルギー値を等高線グラフで示した。 Pt_1 と同様に、 $R_2 = 1.5\text{\AA}$ の時、H-H間距離が丸で囲んだ $R_1 = 2.5\text{\AA}$ 付近が最安定であり、 PtH_2 よりも伸びているが、やはり解離は起こらないと考えられる。

Figure 4に横軸を R_1 、縦軸を R_2 として、 Pt_3H_2 の計算に

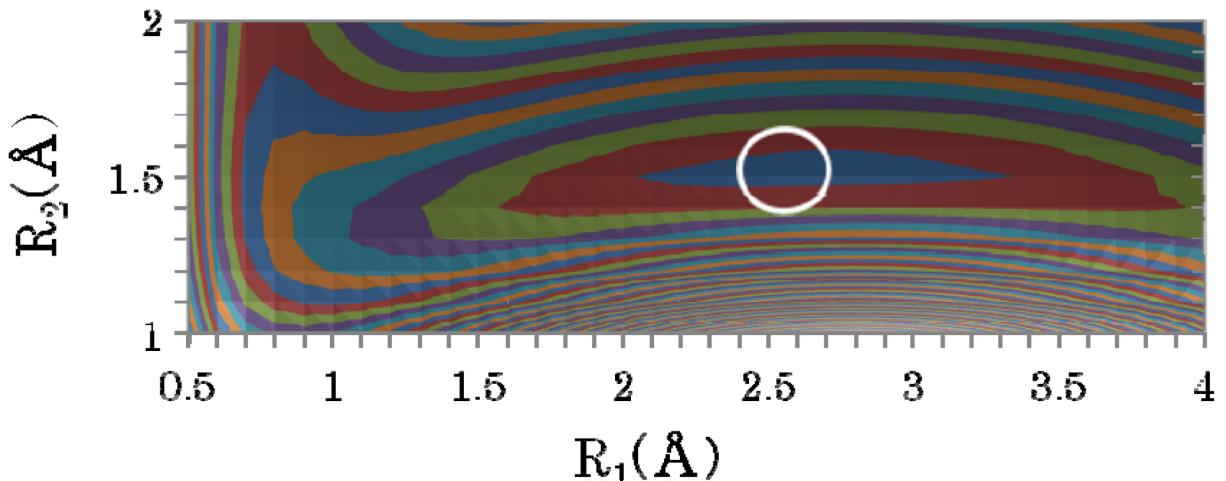


Figure 3. Contour plots of HF/LANL2DZ energy of Pt_2H_2 system. The circle indicates the energy minimum. R_1 indicates the H-H bond length and R_2 indicates the length between the center of Pt_2 and the center of H_2 .

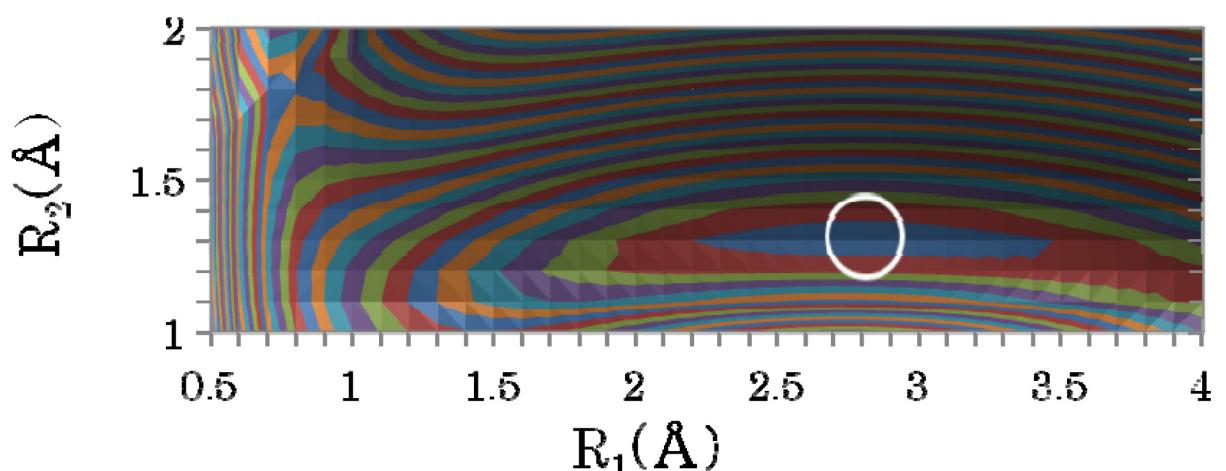


Figure 4. Contour plots of RHF/LANL2DZ energy of Pt_3H_2 system. The circle indicates the energy minimum. R_1 indicates the H-H bond length and R_2 indicates the length between the center of gravity of Pt_3 and the center of H_2 .

より得られたエネルギー値を等高線グラフで示した。この場合、 R_2 はPt原子で作られる正三角形の重心とH-H結合の中心との距離である。 H_2 がPtに接近して $R_2 = 1.2\text{\AA}$ の時、H-H間距離が急激に伸びていかず、丸で囲んだ $R_1 = 2.8\text{\AA}$ 付近が最安定であり解離は起こらない。

Figure 5に横軸を R_1 、縦軸を R_2 として、 Pt_4H_2 の計算により得られたエネルギー値を等高線グラフで示した。 Pt_4 は正四面体構造としFigure 4と同様に R_2 はPt原子で作られる正三角形の重心とH-H結合の中心との距離である。矢印は水素分子が解離する反応経路の1つを示している。

上部からPt表面に近づいてきた H_2 分子は、 $R_1 = 0.8\text{\AA}$ および $R_2 = 1.5\text{\AA}$ にある遷移状態を経て、Pt表面からの距離が、約 1.5\AA になったところで表面への距離がほぼ一定のまま、H-H間距離が約 3.3\AA 以上に伸びた方がより安

定になっていくのがわかる。始状態は H_2 がPt表面から充分に離れた状態と考えられ $R_1 = 0.74\text{\AA}$ および $R_2 = 2\text{\AA}$ で近似すると、活性化エネルギーは約 17.2 kcal/mol となる。Pt表面からの距離が近い場合には、 H_2 分子は解離した方が安定になり、解離吸着が起こるということを示している。これはFigure 2-Figure 4では見られなかった事であり、 Pt_4 クラスターになって初めて発現した性質と考えられ興味深い。一層のPtの被占軌道から H_2 の反結合性軌道への電荷移動だけではうまく解離構造を得ることができず、二層目のPtからの電荷移動も必要という事を示していると考えられる。繰り返すが、ab initio分子軌道法を用いたクラスター計算で、このようなH-H間が急激に伸び解離する計算結果は、今までに報告されていない。なお、LDF計算[7]によって、本論文の Pt_4 クラス

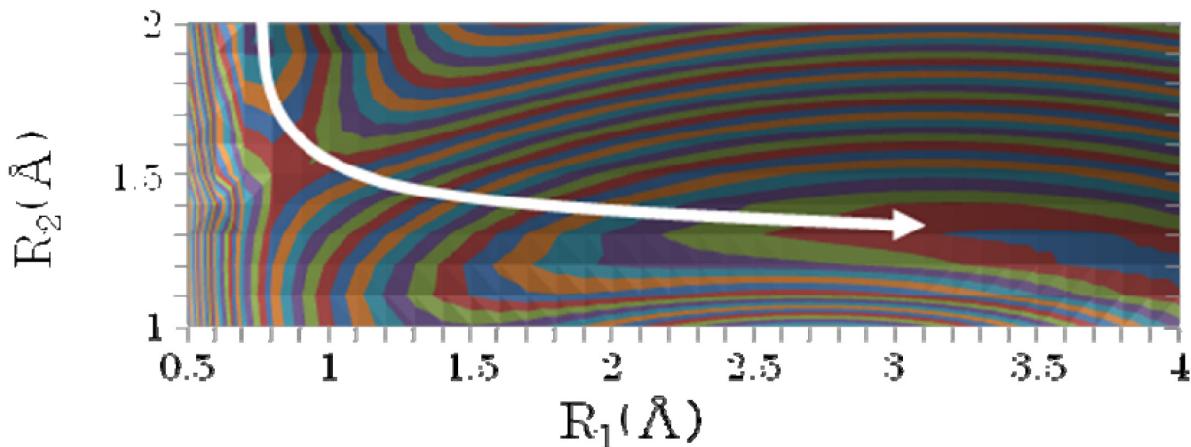


Figure 5. Contour plots of RHF/LANL2DZ energy of Pt_3H_2 system. R_1 indicates the H-H bond length and R_2 indicates the length between the center of gravity of Pt_3 and the center of H_2 . The arrow shows a possible reaction path to dissolve a hydrogen molecule.

ターを用いたポテンシャルエネルギー面と定性的に合致した結果が報告されているが、水素分子解離の活性化エネルギーは4分の1程度になっている。より定量的な議論には計算精度を上げた方法が必要と考えられる。

本論文では以上のように Pt_n ($n = 1\text{--}4$) クラスターを表面の近似として用い、RHF/LANL2DZ レベルで水素分子 H_2 の 1 重項状態での解離反応の反応経路を求める試みを試みた。 $\text{Pt}_1\text{-}\text{Pt}_3$ クラスターに対しては、水素分子が Pt 表面に近づくにつれ水素原子間の距離が Pt の原子数に対して徐々に伸びるが、水素原子の解離・吸着を表すようなポテンシャル面は得られなかった。一方、 Pt_4 クラスターにおいては、水素原子の解離・吸着を示唆するようなポテンシャル面が得られ、水素分子の解離・吸着の反応過程を再現するには Pt_4 以上のクラスターが必要なことがわかった。

本研究に関し、貴重な示唆と助言をいただいた東北大学多元物質科学研究所の京谷隆教授、西原洋知准教授に感謝する。

参考文献

- [1] 例えば、稻田、張、江口、石川島播磨技報, 45, 125 (2005).
- [2] Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, 28, Springer, New York, 1978, Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics, 29, Springer, New York, 1978.
- [3] H. Teramae, K. Tanaka, T. Yamabe, *J. Less-Common Metals*, **88**, 239 (1982). [\[CrossRef\]](#)
- [4] 例えば、S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim, *Phys. Rev. B*, **72**, 155404 (2005).
- [5] H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki, T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5759 (1988). [\[CrossRef\]](#)
- [6] 例えば、K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1253 (1991).
- [7] C. Diaz, E. Pijper, R. A. Olsen, H. F. Busnengo, D. J. Auerbach, G. J. Kroes, *Science*, **326**, 832 (2009). [\[Medline\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [8] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [9] 日本化学会編、化学便覧第5版、基礎編II、847、丸善、東京(2004)。
- [10] 例えば、L. G. Wang, E. Y. Tsymbal, and S. S. Jaswal, *Phys. Rev. B*, **70**, 075410 (2004).

Dissociation of Hydrogen Molecule on Pt Cluster – Cluster Size Dependencies of Potential Surface –

Hiroyuki TERAMAE^{a*}, Yuya ITO^a, And Umpei NAGASHIMA^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakado, Saitama 350-0295, Japan

^bNanoSystem Research Institute (NRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

**e-mail: teramae@gmail.com*

Approximating its surface with Pt_n ($n = 1-4$) cluster, the singlet state potential surface for the dissociation and absorption of H_2 molecule on the Pt surface is studied at the RHF/LANL2DZ level. For Pt_1 - Pt_3 , it is not possible to find the potential surface for the dissociation and absorption of H_2 molecule. On the other hand, the potential surface for the dissociation and absorption of H_2 molecule is found with the tetrahedral Pt_4 cluster. At least four Pt atoms are necessary to represent the the dissociation and absorption of H_2 molecule.

Keywords: HF/LANL2DZ, Pt cluster, Pt surface, Hydrogen dissociation, Hydrogen absorption