

金属における吸着水素と吸蔵水素の電子状態と反応性

福西快文^{*}, 波田雅彦^{**}, 中辻 博^{***}

1. 序

金属 Pd 中に水素が吸蔵されることが最初に発見されたのは 1866 年であった。以来多くの金属や合金がその内部に水素を吸蔵することが発見され、多くの点で興味ある現象として注目されている。まず第一に、金属表面と水素分子の相互作用が挙げられる。水素分子は強い共有結合を有するにもかかわらず、Pd 等の金属表面で容易に解離吸着する。さらにその解離水素によって多くの水素化反応が引き起こされる。例えば、Pd 表面上の解離水素によってアセチレンは水素化を受けてエチレンとなる。この反応はエチレン-アセチレン系からアセチレンのみを水素化する選択性をもっており、吸着水素の反応性や水素化のメカニズムを理論的に研究する上でも興味ある対象である¹⁾。第二は吸蔵水素の特性である²⁾。金属に吸蔵された水素の濃度は液体水素に匹敵し、温度の変化に伴い吸収・放出のサイクルが可能のため、水素の貯蔵媒体として注目されている。また、Pd や Th が水素を吸蔵することにより半導体や超伝導体に転移することや、金属中の水素が超伝導体の臨界温度を上昇させ、仕事関数や表面での触媒作用に影響を与えることも知られている。最近では、金属中の水素によって、室温での核融合が可能だとさえ言われた。他方、原子炉の壁が水素を吸収し、脆くなってしまうなど、不都合なことも知られている。

水素が様々な金属に吸蔵されるのは水素原子が小さいためであるが、ヘリウムは殆ど吸蔵されない。この特異性は、水素が最外殻の s 殻に電子が一個しか入っていないため周囲の金属と結合を作り易いことと、他の元素に比

べて中間の電気陰性度を持ち、アルカリとしてもハロゲンとしても振舞うことができることなどによる。

最近では量子化学の理論的発達や計算機の目覚ましい進歩により、上記の現象に対する信頼度の高い理論計算が可能になりつつある。それに伴って、金属表面における水素分子の解離吸着や水素化反応のメカニズム、金属内部に吸蔵された水素の性質を理論的に研究することができるようになってきた。理論的立場からの表面の触媒作用を研究するための方法といくつかの結果については、著者のレビュー³⁾があるので参照されたい。電荷移動の大きな表面反応については固体の表面電子の効果を考えることが必要である^{4,5)}。

2. 水素分子の解離吸着とアセチレンの水素化反応

金属表面における水素分子の解離吸着は、水素吸蔵や水素化反応の初期過程として重要である。金属表面と孤立分子との相互作用を理論的にとり扱うために、クラスターモデルを利用することが多い。まずこのモデルについて簡単に説明する。このモデルは金属表面と吸着分子の相互作用が極めて局所的であることに基づいている。例えば、金属表面に水素分子が接近する場合を考えると、水素分子に化学的な影響を及ぼしうる金属原子は高々数個である。この数個の金属原子のみをとりだした金属クラスターを考えれば、金属表面と水素の相互作用は、金属クラスターと水素の相互作用に置き換えることができるであろう。このモデルに基づいた研究がいくつか報告されている⁶⁾。例えば、Pt 表面での水素分子の解離吸着を、Pt_n-H₂系(n=1,2,3)を用いて研究している^{6,7)}。精密な計算の結果、例えば Pt₃ に接近した水素分子は僅かな活性化エネルギーで解離吸着状態に至り、さらに隣の Pt へ活性化エネルギーなしで移動することが示された。Pd 表面での水素分子の解離吸着も研究されている^{8,9)}。水素分子が解離吸着するには、Pt では Pt 原子上(on-top)に接近する必要があるのに対し、Pd では Pd-Pd 結合上(bridge-site)に接近する。また Pd 表面では分子吸着状態と解離吸着状態が共に存在するのに対して、Pt では解離吸着状態のみが存在する。Pd では基底状態で水素分子を解離するのにに対し、Pt 原子では励起状態

^{*} YOSHIFUMI FUKUNISHI 京都大学工学部合成化学教室 学生(修士2年)

筆者紹介 [最終学歴] 京都大学工学部合成化学教室在学中。[専門] 量子化学。[趣味] 料理。[連絡先] 606 京都市左京区吉田本町

^{**} MASAHICO HADA 京都大学工学部合成化学教室助手
筆者紹介 [最終学歴] 1985年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了。[専門] 量子化学。[趣味] 囲碁。[連絡先] 福西氏と同じ

^{***} HIROSHI NAKATSUJI 京都大学工学部合成化学科教授
筆者紹介 [最終学歴] 1971年京都大学工学部燃料化学専攻博士課程修了。[専門] 量子化学、物理化学。[趣味] 散策、園芸。[連絡先] 福西氏と同じ

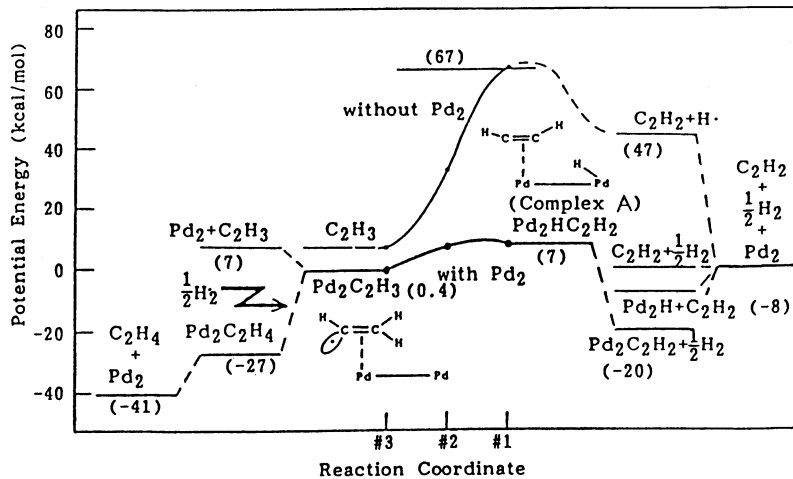


Fig. 1 Energetics for the hydrogenation reaction of acetylene in the Langmuir-Hinshelwood mode involving complex A. Energetics for the same pathway without Pd_2 is also shown. The numbers in parentheses show relative energies in kcal/mol. (H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.*, **185**, 319 (1987))

で解離している。このように同族の原子であるが、理論面からも極だった相違が見られた。

このように理論的方法で水素の解離吸着は記述できる。次にこの吸着水素の反応性を考える。吸着水素原子の反応性に関する理論的研究は意外に少ない。具体的な反応を扱った例として、Pd 上でのアセチレンの水素化反応の研究がある^{8,9)}。この反応の機構として、気相中のアセチレンが表面に吸着した水素を直接攻撃する反応機構 (Eley-Rideal 機構) と水素とアセチレンがともに表面に吸着して反応する機構 (Langmuir-Hinshelwood 機構) が考えられる。前者の機構は分子線による実験で実現されるが、後者の機構が実際に起こっている。アセチレンと Pd 表面の平衡距離 2.4 \AA は Pd-H 距離 1.535 \AA より大きいので、吸着水素はパラジウム表面上を移動し、アセチレンの下方からアセチレン炭素に接近する。この反応を理論的に研究し、そのエネルギー変化を示したのが Fig. 1 である。水素原子とアセチレンが共にパラジウム上に吸着した状態で反応してビニルラジカル ($\text{CH}_2\text{-CH}$) を生成する場合のエネルギー変化が肉太の曲線で示されている。僅かに 7 kcal/mol 程度のエネルギーバリアーであり、パラジウムが存在しない場合のバリアー 67 kcal/mol に比べて随分小さい。これがパラジウムの触媒作用である。このビニルラジカルにさらに水素が付加すると、エチレンが生成するが、このエチレンは、生成された構造では、 Pd_2 から離れた方が安定となる。したがってエチレンは表面から気相中に放出される。このことがアセチレンの水素化が一旦エチレンで止まり、エタ

ンにならない選択性の理由である。

3. 金属中の水素の状態

金属を自由電子の海と近似するのは最も簡単な近似であろう。Norskov¹⁰⁾ は金属を原子核のない、一様な正電荷を帯びたポテンシャルと、それを中和するだけの電子を満たしたもので近似し (ジェリウムモデル)、そこに H_2 分子を入れ H-H 間距離を引き伸ばしたときエネルギーがどうなるかを密度汎関数法で計算した。Fig. 2 で、 r_s は伝導電子の密度の関数であり、 r_s が小さいほど電子密度が大きいことを表している。電子密度の小さい Na では二つの H は結合状態にあるが free な水素に比べる

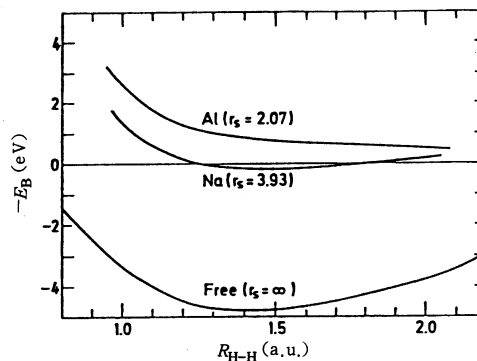


Fig. 2 Binding-energy curves for free hydrogen and hydrogen in jellium for $r_s=2.07$ and 3.93 , corresponding to Al and Na, respectively. (J. K. Norskov, *Phys. Rev. B*, **20**, 446 (1979))

と結合は極めて弱い。電子密度の大きい Al では二つの H はすべての距離で反発しあい原子状になってしまう。これは金属の伝導電子が H_2 分子の反結合軌道に入り、結合を切るためである。

このような単純なモデルでも金属中に H を入れると周囲の電荷分布が H を中心に同心円上に、+、- と正負に振動的に帯電することや、金属中ではプロトンの電荷が僅か 0.6 \AA で遮蔽されることなど面白いことがわかるのであるが、最近ではより厳密な計算が行われているのでそれらを見ていくことにする。

水素吸蔵には二つのタイプがある。通常の金属では H は原子状で金属格子のテトラヘドラルまたはオクタヘドラルサイトに配位する。格子は多少歪むが、金属の構造は保たれるのが普通である。一方、遷移金属と典型金属との合金ではやはり H は原子状で吸収されているが、水素吸蔵時に結晶構造に大きな変化がみられる。以下に、前者の例として Pd, Ru を、後者の例として Mg_2Ni , Mg_2Fe をとりあげた計算を紹介する。

3.1 Pd 中の水素

Pd は最も典型的な水素吸蔵金属である。表面が強い触媒作用をもち、吸着する物質を分解するため、不純物により表面を覆われることが少ない。したがって、混合ガス中で使用でき、しかも水素をよく透過するため他の吸蔵金属のコーティングにも用いられる。常温核融合がとりざたされたこともあって、研究例が多い。

Christensen¹¹⁾らは Pd が水素を吸蔵していくときの結合エネルギーの変化を周期的に並んだ Pd_{27} ($3 \times 3 \times 3$) のセル中にランダムに水素原子をばらまき密度汎関数法で調べている。H は Pd のオクタヘドラル位に吸蔵され、H が増えるにつれ結合エネルギーは増大していく。Pd は金属格子を連続的に膨張させながら PdH になるまで吸蔵し続ける。さらに、H を吸蔵させようとするとき、H はテトラヘドラル位に入らざるをえないが、この場合エネルギーは大きく不安定となる。温度 300 K では吸蔵は専らオクタヘドラル位であり、テトラヘドラル位への吸蔵には 10^4 気圧の水素分圧が必要であることが示された。もっとも、化学ポテンシャルを $1 \sim 2 \text{ eV}$ シフトさせれば PdH_n : $n > 1$ のものも実現しうると指摘する論文もある¹²⁾。

3.2 Ru 中への水素の浸透

Ru 表面への H の吸着について Chou¹³⁾らの研究がある。Ru は水素吸蔵金属とは言えないが彼らの研究は H が表面から Ru 内部に入っていく機構に触れていて興味深い。固体表面の周期性を考慮した 4 層からなる Ru を用い、密度汎関数法で計算している。まず、彼らは Ru(0001) 面に H を近づけ H がこの表面の吸着サイト (Fig. 3) であ

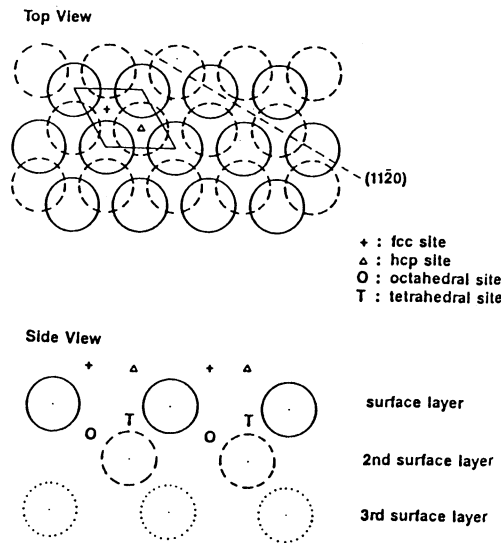


Fig. 3 Atomic arrangement of the Ru (0001) surface. The Ru atoms of first, second and third surface layers are marked by solid, dashed and dotted circles, respectively. The surface unit cell is also indicated. Various hydrogen adsorption sites considered in this study are labeled. The side view is shown in the $(11\bar{2}0)$ plane. (M. Y. Chou, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, **39**, 5623 (1989))

る hcp サイトと fcc サイトのうち fcc サイトへの吸着がより安定であることをみいだした。次に H を Ru のユニットセル当たり 1 個 ($\theta = 1$) まで吸着させておき、H を Ru の内部の吸蔵サイトであるオクタヘドラルサイトへ動かしてみた。するとエネルギーは不安定となり H は金属中に入ってゆかず表面にとどまることがわかった (Fig. 4 (a))。ところが、表面に吸着している H の量を増やし $\theta = 2$ として、再び H を金属内部へ動かしてみるとエネルギーは低下し、H が表面から内部へ入っていくことがわかった (Fig. 4 (b))。

これは主に表面での H-H 間の反発が増大し、表面への吸着が不安定となったためと考えられている。表面の H と内部の H との間には直接には相互作用はないが、内部に H が吸収されることによって、仕事関数の変化や表面の fcc サイトと hcp サイトの H の吸着エネルギー差 (0.1 eV) が、なくなるなどの影響が見られた。

3.3 Mg_2Ni , Mg_2Fe 中の水素

Lindberg¹⁴⁾らは Mg_2Ni をとりあげた。これは実用的な吸蔵合金である。Mg そのものは水素吸蔵に化学的には関わっていないだろうから、+2 または +1 の電荷で置き換え、その中にある NiH_4^{4-} または NiH_4^{2-} 錯体に

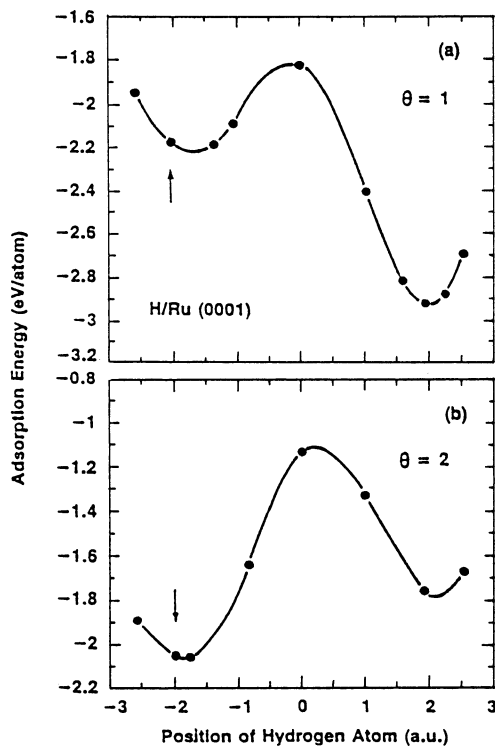


Fig. 4 Adsorption energy of hydrogen on Ru (0001) along the path from the surface fcc hollow site to the subsurface octahedral site (indicated by an arrow) (a) without and (b) with the surface hcp site occupied. (M. Y. Chou, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, 39, 5623 (1989))

ついて、HF, MCSCF, CI法により計算を行っている。

NiH_4^{2-} は平面4配位構造であり、Ni-H結合はNiの3d軌道とHの1s軌道の共有結合から成りNiの4s, 4pも多少関わっていた。ところが電荷を増やした NiH_4^{4-} では構造がテトラヘドラルに変化し(Fig. 5)、平面型では d^9 であった電子構造がほぼ d^{10} となってしまう、はっきりとどの軌道が結

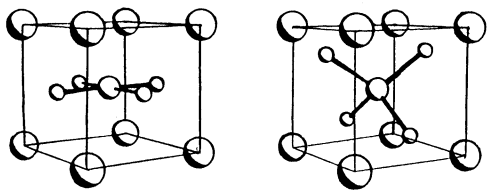


Fig. 5 Possible conformation of NiH_4 complex; square planar, tetrahedral, shown within the surrounding Mg cube. (P. Lindberg, D. Noreus, M. R. A. Blomberg, P. E. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 85, 4530 (1986))

合を作るのか示すことはできなかった。 Mg_2NiH_4 では温度を上昇させると相転移をおこすことが知られており、高温相ではHがNiの回りを動き回りHが再配位されている。計算で見つかったこの二つの錯体と直接関係があるか断言はできないが、比較してみるの興味深い。

Mg_2FeH_6 についても同様の計算を行い、Fe-H結合はFeの3d, 4s, 4pとHの1sとの共有結合であることを示した。しかし、 FeH_6^{2-} , FeH_6^{4-} 錯体はともにオクタヘドラルで、 Mg_2NiH_4 のような電荷の違いによる構造の変化は見られなかった。

4. 金属中での水素の拡散

表面から内部へ侵入したH原子は金属中を動かないといけない。浸透速度は金属中の不純物にも影響を受けるが、Pd, Ta, Vやレアメタルでは大きく、Fe, Ni, Cu等がこれに続き、W, Ge, Siでは遅い。吸着サイトから隣の吸着サイトへのバリアーが低いため、Hはトンネル現象によってもサイト間を移動する¹⁶⁾(量子拡散)。

Baykara^{16, 17)}らは、 Pd_{10} クラスター中でのH原子の運動を X_α 法で調べた。表面の吸着サイトから内部へ行くにしたがって、吸着エネルギーは不安定となる傾向がみられ、表面から内部へ入るには0.39 eV、内部から表面へ出るには0.14 eVのバリアーがあることなどを示した(Fig. 6)。

Sohlberg¹⁸⁾らは、Ti中でのHの運動をHF法で調べている。彼らは5~6個のTi原子からなる小さいクラスターを用い、HがTi中での吸着サイトであるテトラヘドラルサイトから隣のサイトへ移動するときのバリアーを計算した。隣のサイトにHが存在すると大きなエネルギーが必要だが、隣のサイトが空の時、Hは僅か3.67 kcal/molでサイト間を移動できることが示された。

拡散速度の遅いSiでは事情は複雑である¹⁹⁾。Siでは、B, AlやP, As等の不純物原子のドーピングによりHの拡散速度は大きく増大する。1000℃程度の高温では原子状で拡散することがわかっているが、普通Si格子中には H_2 分子も見られ、移動するものの実体ははっきりとはわかっていない。Siでは微量にドーピングされた元素により格子中を拡散するHの電荷とHの移動する道筋が変わってくる。一般に、B, Al等をドーピングしたp型半導体では、 H^+ が電子密度の大きいSi-Si結合上をジグザグに移動していくが、P, As等をドーピングしたn型半導体では、 H^- が電子密度の小さいSi原子同士の隙間を通っていくといわれている(Fig. 7)。

Chang²⁰⁾らは、周期的に並んだ Si_{18} のセルを密度汎関数法で計算し、二つの H^- , H^+ 原子がペアになって移

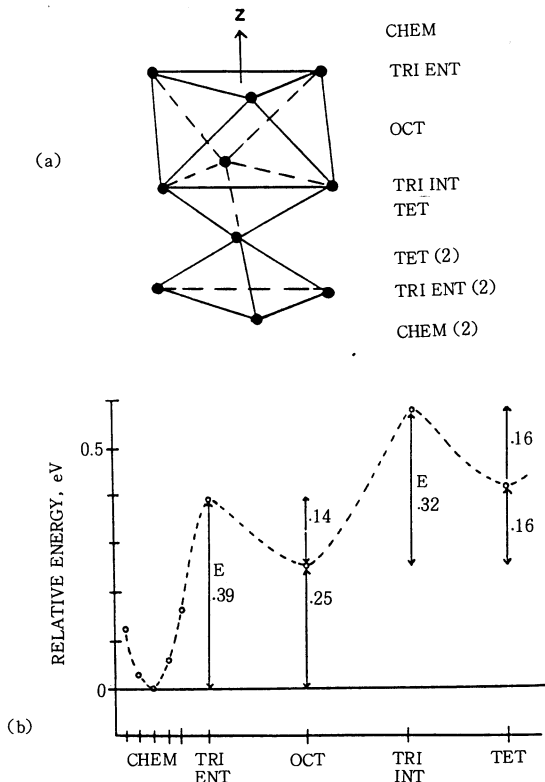


Fig. 6 (a) A 10-atom Pd cluster representing the (111) surface and various site on a diffusion path. (b) Energy variation as hydrogen approaches Pd (111) and diffuses through the solid. (N. A. Baykara, J. Andzelm, D. R. Salahub, S. Z. Baykara, *Int. J. Quan. Chem.*, **29**, 1025 (1986))

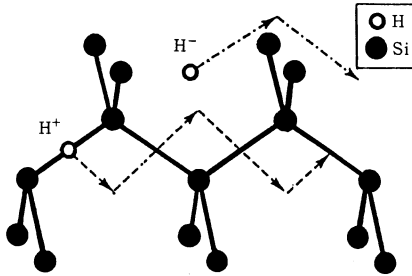


Fig. 7 Possible diffusion paths are marked by arrows for the H^+ and H^- species. Relaxation effects are neglected. (K. J. Chang, D. J. Chadi, *Phys. Rev. B*, **40**, 11644 (1989))

動する可能性を示している。Si格子中では、水素原子が衝突し電子を吸ったりはいたりして励起状態の水素分子が形成される。この励起状態の水素分子が分解すると H^+ と H^- を生じる。このイオンのペアが平行して移動すると、互いに拡散のバリアーを下げあい、 H^+ や H^- が単

独で移動するよりも速く移動できることを示した。

5. 水素吸蔵による物性の変化

金属が水素を吸蔵すると金属の性質は変化し、場合によっては、その金属にはもともとなかった性質が発現することもある。

5.1 超伝導

超伝導はフェルミレベル付近のエネルギーをもつ電子が、結晶の格子振動を介してカップルした状態(クーパー対)で電導をしめすことである。このカップルの場合には格子振動を左右する温度とフェルミレベル付近の電子の数で決まり、カップルした状態に転移する温度が臨界温度である。格子と電子の相互作用に関することがわかっていれば、フェルミレベルでの電子の状態密度を求めると臨界温度がわかる。そこで、量子化学的計算により状態密度を求め、物理的な散乱法による計算や実験によって得られた格子振動と電子の相互作用に関するパラメーターを組み合わせた臨界温度の研究が行われている。

金属Pdそのものは超伝導を示さないが、Pd, Th, Hf等の金属は水素を吸蔵することにより超伝導現象を示す。一般に、超伝導の臨界温度は構成元素を重い同位体で置換すると下がるということが知られているが、PdHではPdDにすることにより9 Kから11 Kへ臨界温度が上昇し(逆アイソトープ効果)、このためPdがとりわけ注目を集めている。

逆アイソトープ効果については理論的計算が行われている²¹⁾。DはHよりも重く、格子中で振動運動しにくい。Pd-H, Pd-D間の核間距離は平均すると等しいが、Pd-H間距離は大きく揺らいでいる。そのため、Pdのd軌道とHのs軌道の重なりは時間で平均するとPd-D間の平均の重なりより大きくなる。Pd-Hの結合はPd-Hの軌道の重なりにはほぼ比例するため、電気伝導に用いられるPdのd電子がPd-H結合により多く用いられてしまい、PdHは超伝導を示しにくくなる。また、D置換により格子振動の非線形性が増すためとも言われている。

Singh²²⁾らは、PdHが超伝導を示し、また金属酸化物などイオン性の物質が高い臨界温度を示すことから、イオン性のあるLiPdHはPdHよりも高い臨界温度を示すのではないかと予想した。彼らは、PdH系で知られている格子振動に関するパラメーター等を用いると同時にLiPdHの状態密度を X_α 法で計算し臨界温度を求めたのである。臨界温度は12 Kであった。この温度が高いと言えるかは別にして、PdH系ではHが超伝導に寄与する割合が大きいのに対して、LiPdH系ではHの寄与は減り、殆どLiからの寄与で超伝導が成り立っていること

が示された。

5.2 相転移

金属は水素を吸蔵することにより様々な相を作る。水素を多く含む部分と少ししか含まない部分に分離したり、結晶構造の異なる相になったりするが、量子化学計算では計算量の問題から金属格子を固定することが多く、相転移に関する計算は少ない。

Pd 表面には、表面にオクタヘドラル、テトラヘドラルの吸着サイト、内部にもオクタヘドラル、テトラヘドラルの吸蔵サイトをもっており、温度上昇にともなうサイト間の水素の移動により表面が相転移を起こすが、その温度は H の量に依存する。

Daw²³⁾らは、半経験的な方法により Pd 表面の H の吸着状態の変化を相図の計算により調べた。相図を計算するためにはモンテカルロ法を用いて、大きな Pd セルにランダムに水素をばらまき統計的に平均をとる必要があり、計算量は膨大になる。そこで、192 個の水素吸蔵サイトをもつ大きな Pd セルを用いるが、embedded atom 法という信頼性は低いが簡便な方法でエネルギーの計算を行っている。低温で内部のオクタヘドラル位にいる H は、温度上昇にともない表面のテトラヘドラル位にスムーズに移動するが、やがて内部の H と表面テトラヘドラル位の H が表面オクタヘドラル位に移動し相転移を起こす。

Daw らは、H の量を変えながら転移温度を調べ、H の量が $\theta = 1/3$, $2/3$ 付近では転移温度が 110~120 K であるのに対し、 θ がそれ以外の値をとるときには 50 K 程度であることを示した。これは、表面の水素の吸着構造が $\theta = 1/3$, $2/3$ のところで秩序構造 [(3×3) R 30°] となり安定なのに対し、それ以外の値では不安定な無秩序構造となるためである。

5.3 常温核融合

近年、金属 Pd, Ti 中で室温で水素の核融合が可能だという報告がなされ²⁴⁾、金属中で核融合が起こりうるかを量子化学計算により検討した研究が行われた。1989 年以降の論文が 10 報ほど集まったが、すべて核融合の可能性を否定している。しかし、広く関心をひいた問題であったから触れておくことにする。

重水素 D と D が接近すれば、原子核の波動関数の重なりにより $D + D \rightarrow He$ という発熱反応がすすみ、反応速度は D-D 間が 0.37 Å まで近づいたときには 10^{-28} s^{-1} になると言われている。気相中では D-D 間の平衡核間距離が 0.7 Å と大きいので反応が起こることはなく、実際には水素爆弾のような高熱下でしか反応は実現されない。しかし、1926 年に Pd 電極により重水を分解するとき、He が化学的に検出されるという報告がなされていた²⁵⁾。

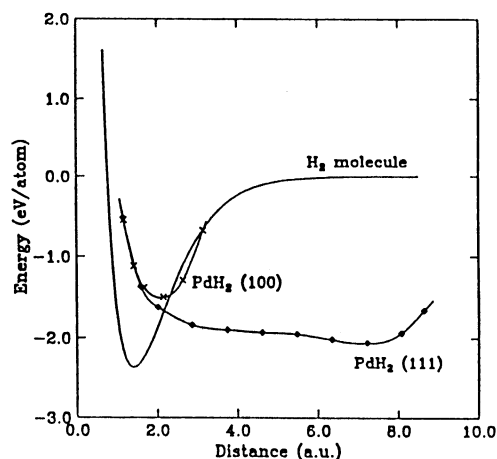


Fig. 8 Energy per hydrogen atom as a function of H-H separation. Shown in the figure are the H_2 molecule, PdH_2 with H_2 along the [100] direction, and PdH_2 with H_2 along the [111] direction. (X. W. Wang, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **40**, 5822 (1989))

反応の機構として、Pd または Ti 中で一つのテトラヘドラル位やオクタヘドラル位に二つの D 原子が存在するなどして、D-D 間の距離が異常に接近するのではないかと考えられた。量子化学的な方法では金属中に 2 個以上の D を置き、D-D 間の距離を変化させてポテンシャル曲線をかき、その曲線上での原子核の振動波動関数の重なりを WKB 法等で求めることが行われている^{11,12,18,26,27}。その結果、D-D 間の距離は気相中の D_2 分子より接近することはなく (Fig. 8)、核融合の反応速度は実験で報告されている 10^{-20} s^{-1} を大きく下回り、Pd では 10^{-60} s^{-1} ²⁷⁾、Ti では 10^{-84} s^{-1} ¹⁸⁾ といった数値が得られ、核融合の可能性は否定された。

文 献

- 1) 田丸謙二編, “表面の科学—理論・実験・触媒科学への応用”, 22, 学会出版センター (1985); 触媒学会編, “固体物性と触媒作用”, 講談社 (1985)
- 2) R. Lasser, “Tritium and Helium-3 in Metals”, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1989); G. Alefeld, J. Volkl, “Hydrogen in Metals I and II”, Topics Appl. Phys., Vol. 28, 29, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1978)
- 3) 中辻 博, 数理科学 (別冊), No. 304, 46 (1988)
- 4) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4995 (1987)
- 5) H. Nakatsuji, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 283 (1990)
- 6) J. Sauer, *Chem. Rev.*, **89**, 199 (1989); P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Chem.*

- Phys.*, **81**, 2103 (1984); C. F. Melius, J. W. Moskowitz, A. P. Mortola, M. B. Baillie, M. A. Ratner, *Surf. Sci.*, **59**, 279 (1976)
- 7) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki, T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5759 (1988)
- 8) H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1902 (1987); H. Nakatsuji, M. Hada, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8264 (1985)
- 9) H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.*, **185**, 319 (1987)
- 10) J. K. Norskov, *Phys. Rev. B*, **20**, 446 (1979)
- 11) O. B. Christensen, P. D. Ditlevsen, K. W. Jacobsen, P. Stolze, O. H. Nielsen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B*, **40**, 1993 (1989)
- 12) X. W. Wang, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **40**, 5822 (1989)
- 13) M. Y. Chou, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, **39**, 5623 (1989)
- 14) P. Lindberg, D. Noreus, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4530 (1986)
- 15) L. R. Pratt, J. Eckert, *Phys. Rev. B*, **39**, 13170 (1989); L. A. Nygren, R. G. Leisure, *Phys. Rev. B*, **39**, 7611 (1989)
- 16) R. P. Messmer, D. R. Salahub, K. H. Johnson, C. Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 84 (1977)
- 17) N. A. Baykara, J. Andzelm, D. R. Salahub, S. Z. Baykara, *Int. J. Quan. Chem.*, **29**, 1025 (1986)
- 18) K. Sohlberg, K. Szalewicz, *Phys. Lett. A*, **144**, 365 (1990)
- 19) S. Estreicher, *Phys. Rev. B*, **37**, 858 (1988); S. Estreicher, L. Throckmorton, D. S. Marynick, *Phys. Rev. B*, **39**, 13241 (1989)
- 20) K. J. Chang, D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1422 (1988); K. J. Chang, D. J. Chadi, *Phys. Rev. B*, **40**, 11644 (1989)
- 21) H. Chen, F. Liu, *Phys. Lett. A*, **137**, 485 (1989); D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou, L. L. Boyer, *Phys. Rev. B*, **17**, 141 (1978)
- 22) D. Singh, R. E. Cohen, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B*, **41**, 861 (1990)
- 23) M. S. Daw, S. M. Foiles, *Phys. Rev. B*, **35**, 2128 (1987)
- 24) M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 301; **263**, 187 (1989); S. E. Jones, E. P. Palmer, J. B. Czirr, D. L. Decker, G. L. Jensen, J. M. Thorne, S. F. Taylor, J. Rafelski, *Nature*, **338**, 737 (1989)
- 25) F. Paneth, K. Peters, *Ber. Deutsch. Chem. Ges. B*, **59**, 2039 (1926); F. Paneth, K. Peters, *Naturwissenschaften*, **40**, 956 (1926); F. Paneth, K. Peters, P. Gunther, *Ber. Deutsch. Chem. Ges. B*, **60**, 808 (1927)
- 26) Z. Sun, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 59 (1989); P. M. Richards, *Phys. Rev. B*, **40**, 7966 (1989); P. K. Lam, R. Yu, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1895 (1989); J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, D. W. Brenner, R. C. Mowrey, H. D. Ladouceur, P. P. Schmidt, C. T. White, W. E. O'Grady, *Phys. Lett. A*, **138**, 51 (1989); M. H. Kang, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B*, **41**, 10182 (1990); K. Szalewicz, J. D. Morgan III, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A*, **40**, 2824 (1989)
- 27) E. Louis, F. Moscardo, E. San-Fabian, J. M. Perez-Jorda, *Phys. Rev. B*, **42**, 4996 (1990)

Electronic Structures and Reaction Mechanisms

of Chemisorbed Hydrogen and Occluded Hydrogen in Metals

Yoshihumi FUKUNISHI, Masahiko HADA, Hiroshi NAKATSUJI

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto

University, Kyoto 606, Japan

We summarize some recent theoretical studies on hydrogen chemisorption and storage in metals. They include molecular and dissociative chemisorptions of hydrogen molecules on palladium and

platinum followed by hydrogenation reactions, reversible storage of hydrogen atoms in bulk metals, and the induced changes of metal properties such as conductivity including superconductivity, crystal structure, work function, etc.

(© 1991 Catalysis Society of Japan)