

固体金属表面上での化学吸着と触媒反応の電子論

中辻 博・波田 雅彦・中井 浩巳

京都大学工学部合成・生物化学教室 606-01 京都市左京区吉田本町

(1993年8月30日受理)

Electronic Theory of the Chemisorption and Catalytic Reactions on Metal Surface

Hiroshi NAKATSUJI, Masahiko HADA and Hiromi NAKAI

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,
Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyou-ku, Kyoto 606-01

(Received August 30, 1993)

固体金属表面での触媒反応は工業的にも重要であり、多くの実験結果が蓄積されている。しかしながら、それらの電子的過程に関する理論的研究は、緒についたばかりであり、多くの課題が残されている。本稿では、われわれがこの分野で行った研究の中からいくつかを紹介する。まず、パラジウムを触媒とする水素分子の解離吸着と、アセチレンの水素化反応をクラスターモデルにより量子化学的に研究した結果について述べる。つぎに、電子移動をともしう表面-分子相互作用系に対する新しい理論モデル、Dipped Adcluster Model を紹介し、以前のクラスターモデルでは記述が困難であった銀表面における酸素分子の解離吸着の研究に応用し、その有用性を確認した例を示す。

1. はじめに

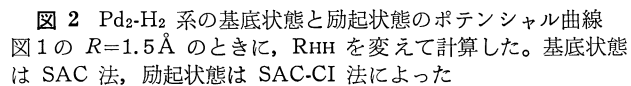
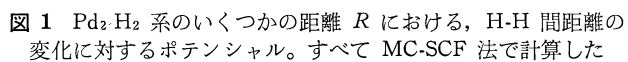
固体金属表面の触媒作用を理論的に研究する際にまず問題になることは、表面をどのように表現するかということである。吸着分子と金属表面の相互作用の局所性を考え、表面を吸着分子と相互作用している数個の金属で代表させるのがクラスターモデルであり、実際的な理由からよく使われる。われわれもパラジウム¹⁾やプラチナ²⁾、酸化亜鉛³⁾上での水素分子の解離吸着反応や、オレフィンの水素化反応⁴⁾における触媒作用の研究などに、このモデルを用いた。しかしながら、このクラスターモデルは、クラスターの背後にある固体金属の影響を完全に無視しているため、電子移動の大きな表面反応過程の研究には不十分である。われわれは、このような系を考えるのに都合の良い理論モデルを提案し⁵⁾、いくつかの系に応用して成功を収めている⁵⁻⁹⁾。以下に、これらの研究の中からいくつかの例を紹介する。

2. 水素分子の解離吸着とアセチレンの水素化反応

パラジウムや白金はオレフィンの水素化の良い触媒として知られている。たとえば、パラジウムの存在下でアセチレンは容易に水素化を受け、エチレンとなる。この反応はきわめて選択的であり、アセチレン-エチレン混合系ではまずアセチレンのみが水素化を受け、エタンは生成しない。この水素化反応は、(1)水素分子の金属表面での解離吸着、(2)解離吸着した水素によるアセチレンの水素化、という2段階の反応過程に分けることができる。以下にこれら2段階について、クラスターモデルを用いて研究した例を紹介する。

2.1 水素分子の解離吸着

水素分子は 104 kcal/mol もの大きな結合エネルギーをもつにもかかわらず、パラジウム表面で容易に解離する。このメカニズムを $\text{Pd}_n\text{-H}_2$ 系をモデルとして考察した。1個の Pd 原子に H_2 が接近すると Pd-H 距離が 1.90 Å の三角形構造で安定となる。このときの H-H 距



離は $0.77\text{\AA}$ であり、気体水素の H-H 距離 $0.74\text{\AA}$ よりわずかに長くなっているが、解離吸着状態とはいえず、分子状吸着状態である。これに対して、 $\text{Pd}_2\text{-H}_2$ 系では図 1 に示すように Pd-Pd 結合上にブリッジ型に吸着したとき、H-H 結合の解離が見られた。 $\text{Pd}_2\text{-H}_2$ 距離、 R が長いとき、 H_2 のポテンシャル曲線は気体の水素分子のポテンシャル曲線と同様放物線型をしている。 R が $2.5, 2.0\text{\AA}$ と近づくにつれて、系の安定化が見られる。 R が約 $1.6\text{\AA}$ になると急にポテンシャルは H_2 の解離に対して平坦になり、 $R=1.5\text{\AA}$ では解離吸着状態に対応する新たな安定点が H-H 距離 $2.0\text{\AA}$ 付近に出現している。

この解離過程をより定量的に扱い、系の励起状態が関与する可能性を検討するため、われわれの研究室で開発した SAC (Symmetry Adapted Cluster)/SAC-CI 法^{10,11)} と呼ばれるより精度の高い理論が用いられた。図 2 はその結果で、図の下方にある基底状態のポテンシャル曲線には、H-H 距離 $0.9\text{\AA}$ 付近の分子状吸着状態のほか、解離吸着状態が H-H 距離 $2.0\text{\AA}$ 付近に見られ、後者は前者よりも 2.2 kcal/mol 安定になっている。この結果は固体表面でのいろいろな実験事実ともよく対応している。一方、励起状態のポテンシャル曲線は基底状態のそれより常に 50 kcal/mol 以上高くなっており、この系は以前 Melius¹²⁾ が $\text{Ni}_2\text{-H}_2$ 系でその可能性を提案した励

起状態の関与する解離過程ではないことを示している。

吸着解離過程に関する電子状態の変化を見るため、 H_2 が Pd_2 に接近し解離する過程での電子密度の変化を図 3 に示す。実線は電子密度の増加、破線は減少を示す。D が分子状吸着状態、G が解離吸着状態に相当する。 H_2 が Pd_2 に接近する過程 (A→D) では、 H_2 の結合領域の電子密度が徐々に Pd_2 方向へ歪む様子がわかる。また、 H_2 が解離する過程 (D→G) では、H-H 結合領域の電子雲が Pd-H 結合領域へ移動することがわかる。このような大きな電子状態の変化が、数 kcal/mol のエネルギー変化で起こることはきわめて興味深い。

2.2 アセチレンの水素化反応

つぎに、小さな金属 Pd クラスタ表面に作られた解離水素がどの程度活性であるか、またこのモデルによって水素化反応の選択性のメカニズムが理解できるかを確かめる必要がある。吸着水素による水素化反応の機構として、気相中の分子が表面に吸着した水素を直接攻撃する反応機構 (Eley-Rideal; ER 機構) と、水素と反応分子が共に表面に吸着して反応する機構 (Langmuir-Hinshelwood; LH 機構) が考えられる。実験的には、LH 機構で反応が起こると考えられているが、理論的にも LH 機構のほうがエネルギー的に有利であることが示された。本稿では、LH 機構の結果についてのみ示す。

アセチレンと Pd 表面の平衡距離 $2.4\text{\AA}$ は Pd-H 距

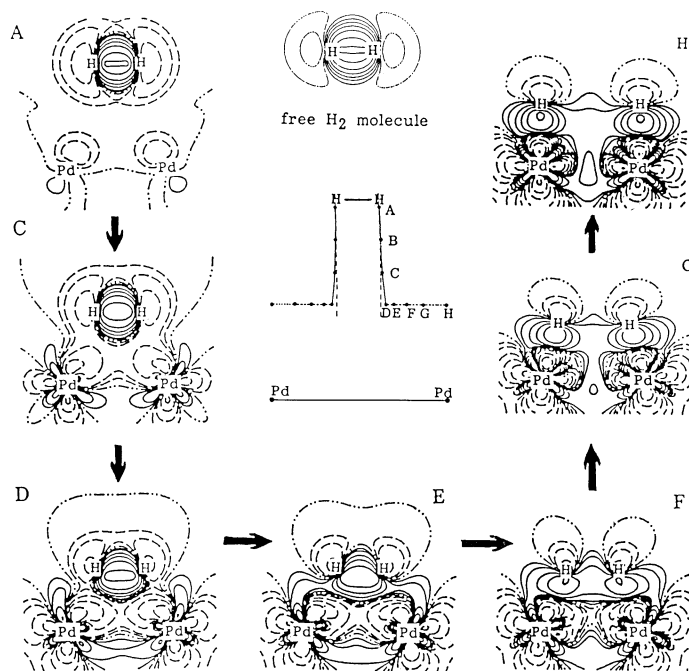


図 3 H_2 が Pd_2 上に化学吸着してゆくプロセスでの電子分布の変化。分布の定義式は、 $\Delta\rho = \rho(\text{Pd}_2\text{-H}_2) - \rho(\text{Pd}_2) - \rho(\text{H}) - \rho(\text{H})$ で与えられる

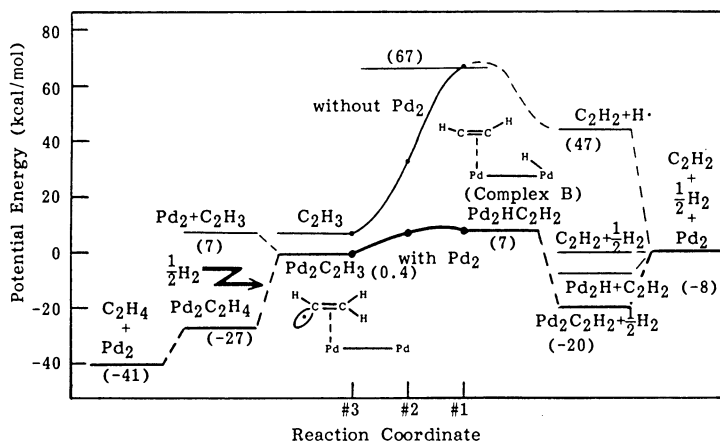


図4 Langmuir-Hinshelwood モードで反応するアセチレンと $\text{Pd}_2\text{-H}_2$ 系に対するポテンシャルエネルギー図。バリアーの高いポテンシャルは、 Pd_2 が不在の系のものである。()内の数値は kcal/mol を表す

離 $1.54\text{\AA}$ より大きい場合、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。図4はこのときのエネルギー変化である。 Pd_2 に吸着した水素原子とアセチレンが反応してビニルラジカル ($\text{CH}_2\text{-CH}$) を生成するエネルギー変化を、with Pd_2 と書いた曲線で示している。この反応はわずかに 7kcal/mol 程度のエネルギーバリアーで起こり、パラジウムが存在しない場合のバリアー 67kcal/mol に比べてずいぶん小さくなっている。これが Pd_2 の触媒作用の現れである。ビニルラジカルにさらに水素が付加しエチレンが生成すると、生成した構造では、エチレンは Pd_2 から離れたほうがより安定となる。したがってエチレンは生成すると同時に気相中へ放出され、エタンにまで反応することはない。これより、反応の選択性が理解できる。

3. 固体金属触媒の新しいモデル

—Dipped Adcluster Model

上記の研究では、表面を吸着分子と相互作用している数個の金属で代表させるクラスターモデルが用いられた。しかしながら、このモデルはクラスターの背後にある固体金属の影響を完全に無視しているため、電子移動の大きな表面反応過程の研究には不十分であると考えられる。先の系では、金属と吸着分子間の電子移動が小さかったが、金属-吸着分子間の電子移動が本質であると考えられる系も多い。金属への酸素分子やハロゲン分子の吸着、アルカリ金属の助触媒効果などはその例である。さらに、一般に金属による解離吸着能が、金属から吸着子への電子移動量が大きいほど大きいという事実も、金属-吸着分子間の電子移動の重要性を裏付けている。

われわれは、固体金属の自由電子が吸着サイトの金属

原子を通じて吸着分子に行き来する効果をつぎのように考えた。まず吸着子と金属クラスターからなる系をアドクラスター (adcluster) と呼ぶ。つぎに、固体としての金属の効果は主にその自由電子の働きにあると考え、このアドクラスターを金属の自由電子の海に dip (浸) して、互いに電子を交換させ、平衡に達せしめる。図5はその概念図である。アドクラスターと電子浴との電子交換に関する平衡は、

$$-\frac{\partial E(n)}{\partial n} \geq \mu \quad (1)$$

によって記述される。ここで n はアドクラスターに流入した電子数、 $E(n)$ はアドクラスターのエネルギーであり、したがって(1)式の左辺はアドクラスターの化学ポテンシャルである。 μ は固体金属の表面電子の化学ポテンシャルである。ここでは、部分系を考えているから、 n は整数でなくてもよい。このようなモデルを図5のような意味で、Dipped Adcluster Model (DAM) と呼

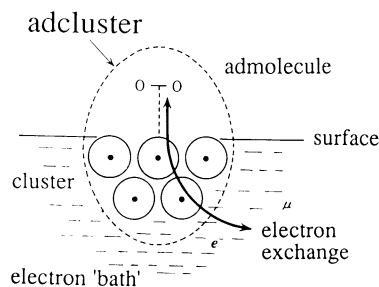


図5 Dipped Adcluster Model (DAM) の概念図。点線内がアドクラスターであり、クラスターとアドモレキュール (吸着分子) より成り立っている。このアドクラスターが化学ポテンシャル μ をもつ金属の電子浴に浸り、電子交換をしている

ぶ⁵⁾。

このモデルでは、クラスターモデルのように、小さい金属クラスターが吸着分子に流れるすべての電子を負担する必要はなく、クラスターは電子浴から電子をもらい吸着分子に渡せばよいことになる。一般に、小さな金属クラスターから電子を抜き出すことは、クラスター自身の電子状態に大きな影響を与え、モデルとして良くない場合があるが、DAMではそのようなことはない。DAMでは金属クラスターは化学的に非常に個性的な金属-吸着子相互作用を司ると同時に、電子の流れの通路としての役割を果たしている。また、化学ポテンシャル μ によって、助触媒・担体・合金などの効果、電場や光の効果などを表現できる。

つぎに、アドクラスターに流入した電子数の関数としてのアドクラスターのエネルギー $E(n)$ の挙動を考える。一般に $E(n)$ は n が整数の位置で連続だが、微分は連続とは限らない。図6にいくつかの典型的な $E(n)$ 関数の型を示す。ケースAでは $n=n_0$ で勾配が $-\mu$ に一致し、(1)式を満たす領域での最低エネルギーは $E(0)$ より低い。エネルギーが下に凸の A-1 では、電子は n_0 まで流れ込む。上に凸の A-2 では、なんらかの方法（たとえばトンネル効果）で n が n_0 に達すると急に深い谷が見え、電子は $n=i$ に達するまでアドクラスターに流れ込む。ケースBでは、 $E(0)$ より低い $E(n)$ の領域があるが、その勾配は $-\mu$ に達するほど急ではない。したがって、電子の流れは起こらない。しかし、助触媒を加

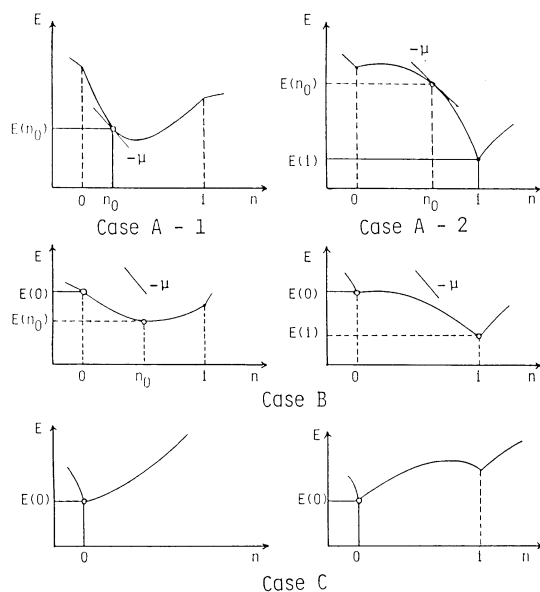


図6 n の関数としての $E(n)$ カーブの概念図。
 i はある整数を表す。 μ は金属の表面電子の化学ポテンシャルである

えたり電荷を加えて μ を調節すると、電子の流入が起こりうる。実際の触媒設計にあたって、このことは大切である。ケースCでは、 $E(0)$ が最安定であり、電子移動は起こらない。

つぎに、アドクラスターの電子状態とエネルギー $E(n)$ を分子軌道法で計算する方法を示す。いまアドクラスターはそのフロンティア軌道、HOMO（最高被占軌道）、LUMO（最低空軌道）、あるいは SOMO（半占軌道）を介して固体と電子交換していると仮定する。この活性軌道を m とし、これを占めている電子の数を x とすると、系のエネルギーは

$$E^{(0)} = 2 \sum_k H_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) + x \sum_k (2J_{km} - K_{km}) + x H_m + Q \quad (2)$$

と書ける。ここで、 H_k, J_{kl}, K_{kl} はコアハミルトニアン、クーロン反発、交換反発の積分を意味し、 k, l は電子が入った分子軌道を指す。最後の項 Q は活性軌道 m 内の電子間の反発を表す項で、通常 α スピンと β スピンの電子を同数入れるとき

$$Q = \left(\frac{x}{2}\right)^2 J_{mm} \quad (3)$$

であり、まず α スピン電子が1になるまで入れ、つぎに β スピン電子を入れるときは、

$$Q = \|x-1\| J_{mm} \quad (4)$$

と書ける。ここで、

$$\begin{aligned} \|a\| &= 0; a < 0 \\ &= a; 0 \leq a \leq 1 \\ &= 1; a > 1 \end{aligned} \quad (5)$$

である。(3)式の場合を Paired Spin Coupling (PSC)、(4)式の場合を Highest Spin Coupling (HSC) と呼ぶ。

電子がアドクラスターに流れると、金属内にホールが生じると考えられる。この電子-空孔間の静電的な相互作用エネルギー $E^{(1)}$ も系の安定化にとって重要である。われわれは、この $E^{(1)}$ を見積る方法として、2通りのモデルを提案した。ひとつは、金属内のホールがアドクラスターの最近接原子にのみ存在するという局在化モデル⁵⁾で、もうひとつは、ホールが表面全体にひろがるという非局在化モデル⁶⁾である。後者の見積りによる $E^{(1)}$ は古典電磁気学的な鏡像力エネルギーに対応している。結局、系のエネルギーは、アドクラスター内の電子状態による $E^{(0)}$ と、金属バルクとの静電相互作用による $E^{(1)}$ との和で表わされることになる。

$$E(n) = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (6)$$

4. 銀表面における酸素分子の解離吸着と活性化^{7~9)}

銀表面に化学吸着した酸素分子の化学はたいへん興味

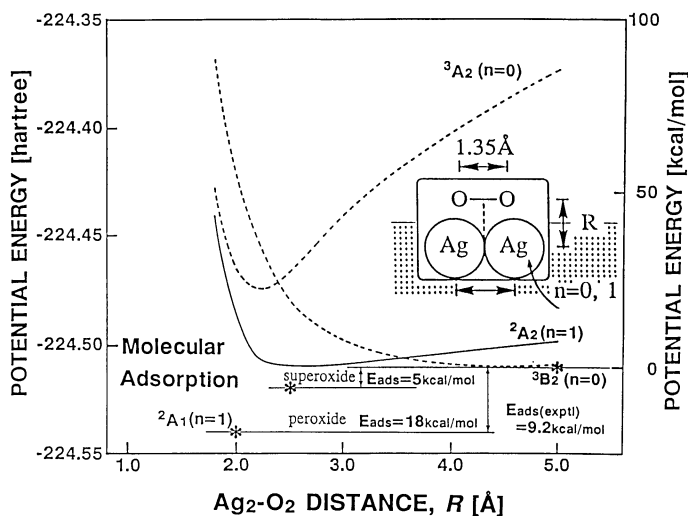


図7 Ag_2 に O_2 が近づく過程のポテンシャル曲線。 n は金属バルクからアドクラスターに流入した電子数を表わす。O-O 距離は $1.35 \text{ \AA}$ に固定して計算したが、最適化したエネルギーは星印*で示した

深い。実験的には、銀表面上には少なくとも4種類の吸着酸素種があることが知られている。すなわち、物理吸着種 (O_2)、superoxide 型の分子状吸着種 (O_2^-)、peroxide 型の分子状吸着種 (O_2^{2-})、そして解離吸着種 (O^-/O^{2-}) である。しかしながら、理論的にこれらの化学吸着を定量的に記述した例はない。この系を記述するには金属と酸素間の電子移動とともに、電子相関を正しく考慮することが必要である。そこでわれわれは、DAM にわれわれの研究室で基底状態や励起状態を研究するために開発してきた SAC/SAC-CI 法^{10,11)}を応用することによって、この二つの理論的要請を解決した。

最初に酸素分子が銀表面に近づく過程のポテンシャル曲線を示す。アドクラスターとして図7に示したように Ag_2O_2 をとり、クラスターモデルと DAM を用いて計算している。 $^3\text{B}_2$ 状態 (破線) はバルク固体からアドクラスターに電子の流入がない状態 ($n=0$) で、解離極限でそれぞれの基底状態につながる。しかし、この状態のカーブは反発的で吸着は起こらない。一方、バルクから1個の電子が流入した $^2\text{A}_2$ 状態 ($n=1$) は引力的で、 $2.6 \text{ \AA}$ に極小点をもつ。この状態は superoxide (O_2^-) に相当する。さらに、 $n=1$ では peroxide (O_2^{2-}) に相当する $^2\text{A}_1$ 状態の極小点が $2.0 \text{ \AA}$ に存在する。これらの状態の吸着エネルギーの計算値は、おおよそ 5.5 と 17.8 kcal/mol である (実験値 9.2 kcal/mol)。 $^3\text{A}_2$ 状態は、 Ag_2 から O_2 への電子移動状態であるが、バルクからは電子が供給されていない。そのため、 O_2 の接近とともに系は安定化するが、解離極限に比べ高いエネルギーとなっている。この状態が従来のクラスターモデルにより得ら

れる分子状吸着種に相当している。以上のことから、 O_2 の化学吸着の記述にはバルクからの電子移動は不可欠であり、これを考慮した DAM により初めて信頼できる吸着エネルギーが得られることがわかる。実際、クラスターモデルにより、電子相関も含めた多くの計算例が報告されているが^{13~15)}、すべて負の吸着エネルギーしか得られておらず、正の吸着エネルギーを理論的に正しく与えたのはわれわれの研究が最初であった。

つぎに、銀表面上で O-O 距離が伸びる過程について述べる。上と同じくアドクラスターとして Ag_2O_2 を用い、 $\text{Ag}_2\text{-O}_2$ 距離を $2.0 \text{ \AA}$ に固定して O-O 距離を変えた。図8が得られたポテンシャル曲線であり、三つの状態が安定ですべて分子状吸着状態に対応している。O-O

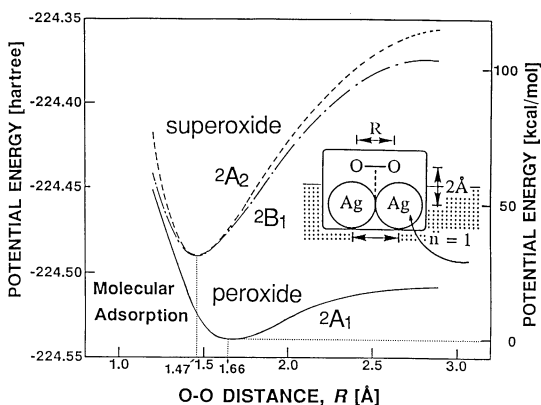


図8 Ag_2O_2 アドクラスターにおいて O-O が伸びる際のポテンシャル曲線

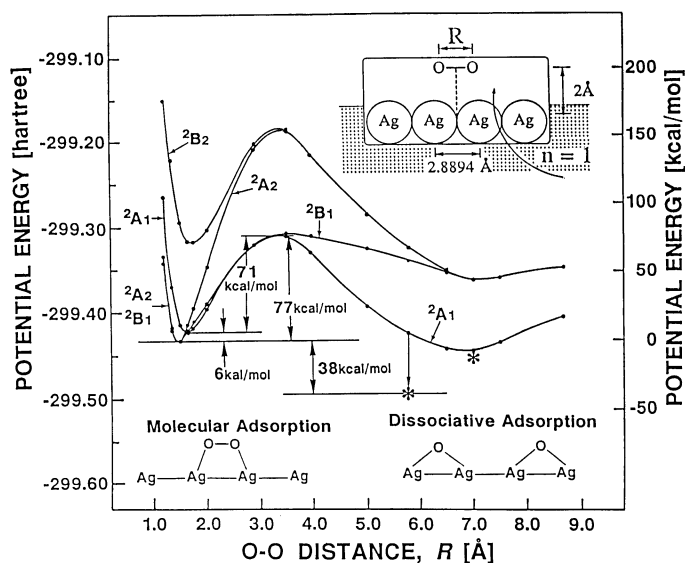


図9 Ag_4O_2 アドクラスターにおいて O-O が解離する過程のポテンシャル曲線

伸縮振動数は, superoxide の $^2\text{A}_2$ 状態が 1055 cm^{-1} , $^2\text{B}_1$ 状態が 974 cm^{-1} , peroxide の $^2\text{A}_1$ 状態が 689 cm^{-1} と計算される。これらの値は図中にも示したように実験値と非常によく一致しており, われわれが理論でとらえた状態が, 実在の状態を正しく表現していることを示している。安定構造での O_2 の電荷は superoxide が $-0.5 \sim -0.6$, peroxide が -1.4 である。

図8には, 分子状の吸着状態しかとらえていない。peroxide のカーブが最も安定であるが, O-O 間距離を Ag-Ag 間距離まで伸ばしても, つぎの谷は出てこなかった。ところが, この状態での O 上の電荷を計算すると -0.72 もあり, O-O 間の反発エネルギーは 60 kcal/mol にもなる。このことは, もっと O-O 間の距離を伸ばせば安定点が出現する可能性を示唆する。そこでわれわれは, Ag の表面場をより大きくするため, Ag を4個 linear に並べ, その上で O-O を伸ばすことにした。

図9に, Ag_4O_2 系 ($n=1$) のポテンシャル曲線を示す。この図には, 分子状吸着状態のほかに解離吸着状態に対応する極小点が存在している。この解離吸着状態は $^2\text{A}_1$ であるので, peroxide 種から導かれることがわかる。また, この解離吸着状態は, 分子状吸着状態より $38.5 \sim 43.6\text{ kcal/mol}$ 安定である。昇温脱離法による実験では, このエネルギー差は $31.6 \sim 34.7\text{ kcal/mol}$ と報告されている。解離吸着の構造は, 図中に示すとおりブリッジ型で, $R(\text{Ag}-\text{O})=2.16\text{ Å}$ と計算される (実験値 $2.06 \sim 2.17\text{ Å}$)。解離吸着酸素の電荷は -0.98 である。このように理論的に銀表面上での酸素分子の解離吸着がとらえ

られたのはこの研究が最初であった。

文 献

- 1) H. Nakatsuji and M. Hada: J. Am. Chem. Soc. **107**, 8264 (1985); **109**, 1902 (1987).
- 2) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki and T. Yonezawa: J. Chem. Phys. **88**, 5759 (1988).
- 3) H. Nakatsuji and Y. Fukunishi: Int. J. Quantum Chem. **42**, 1101 (1992).
- 4) H. Nakatsuji, M. Hada and T. Yonezawa: Surf. Sci. **185**, 319 (1987).
- 5) H. Nakatsuji: J. Chem. Phys. **87**, 4995 (1987).
- 6) H. Nakatsuji, H. Nakai and Y. Fukunishi: J. Chem. Phys. **95**, 640 (1991).
- 7) H. Nakatsuji and H. Nakai: Chem. Phys. Lett. **174**, 283 (1990).
- 8) H. Nakatsuji and H. Nakai: Can. J. Chem. **70**, 404 (1992).
- 9) H. Nakatsuji and H. Nakai: J. Chem. Phys. **98**, 2423 (1993).
- 10) H. Nakatsuji and K. Hirao: J. Chem. Phys. **68**, 2035 (1978).
- 11) H. Nakatsuji: Chem. Phys. Lett. **59**, 362 (1978); **67**, 329, 334 (1979).
- 12) C. F. Melius, J. W. Moskowitz, A. P. Mortola, M. B. Baillie and M. A. Ratner: Surf. Sci. **59**, 279 (1976).
- 13) M. L. McKee: J. Chem. Phys. **87**, 3143 (1987).
- 14) T. H. Upton, P. Stevens and R. J. Madix: J. Chem. Phys. **88**, 3988 (1988).
- 15) E. A. Carter and W. A. Goddard III: Surf. Sci. **209**, 243 (1989).