
15 金属表面における化学吸着と触媒作用

中井浩巳, 福西快文, 中辻 博

固体表面の科学は, さまざまな応用技術・先端技術と深く関係しており, 科学的にも工学的にも興味深い分野である^{1,2)}. とりわけ, 化学工業において触媒の担う役割には大きなものがある. 触媒化学は重要な分野であるだけに, 「魔法の石」といわれた時代から現代に至るまで, 数多くの研究がなされてきた. にもかかわらず, 触媒作用の本質は未だにわからないことが多い. その主な理由は, 本質に迫る観察を行うことが, この分野ではきわめて困難であったことによる. そのような研究が可能になり始めたのは, 最近のことである³⁾.

この分野における理論研究の現状はどうであろうか. 触媒作用といえども原子核と電子のなす技にほかならない. そのため, それらを支配する運動方程式である Schrödinger 方程式によって記述されるはずである. これまで, 量子化学は閉じた系, つまり分子に関しては, かなり信頼できる精度でこの方程式を解くことに成功してきた. 一方, 金属表面など無限系の記述については, 結晶の周期性を利用したバンド理論の有効性が確かめられてきた. しかし, 表面科学における理論の問題点は, 対象が無限系の金属表面と有限系の小さな分子との相互作用であるところにある. つまり, 理論的にもフロンティアであるため, 新たなモデル・理論が必要である. 本章では, このフロンティア領域に対する量子化学の挑戦とその成果について⁴⁾, 実際の研究を紹介しながら論じていくことにする.

1 金属表面のモデル

1.1 クラスタモデル

金属の清浄表面の安定構造や準安定構造, 化学吸着した原子の配列構造に対するバンド理論の有効性は, 前章でもみてきた通りである. この理論は, 「結晶の周期性」という点に主眼を置き, ブロッホ関数を用いて電子状態を記述するものである^{5,6)}. しかし, 化学者の金属表面に対する関心は, このような静的な表面構造にとどまらず, 吸着や表面反応など動的な挙動にまで至っている. そして, 化学者はこれらの表面-分子系においては, むしろ「局所的な相互作用」が支配的であろうという直感をもってきた.

たとえば, 結合距離 0.75 \AA の水素分子が金属表面に近づく過程を考えてみる. 元来, 原子は van der Waals 半径(水素原子で 1.2 \AA) 程度の範囲しかみえないので, この水素分子の視界は 3.1 \AA 程度ということになる. これが, 格子定数 2.5 \AA の鉄, 2.8 \AA のパラジウム, 3.7 \AA の

ナトリウムに近づいても、たかだか数個の金属原子しか直接はみえないことになる。

このような観点から表面-分子間の相互作用を取扱うときには、無限系の金属固体から反応に参与する有限個の金属原子(クラスター)を切り出して表面のモデルとすればよいと考える。これがクラスターモデルである。このモデルでは、固体の電子状態や局所構造に対する問題をクラスターの電子状態や安定構造により議論し、吸着という現象をクラスターと分子との間の相互作用として、また、触媒反応はクラスター存在下での吸着子間相互作用としてとらえる。これらの相互作用の記述には、通常の分子軌道法が適用できる。

クラスターモデルでは、金属クラスターと金属バルクの反応性が等しいという仮定に基づいている。しかし、実際にはどれくらいのクラスターサイズ(クラスターに含まれる原子数)でバルクに特有な性質を示しうるのであろうか。この問題に対して、クラスターとバルクの電子状態の比較により議論した研究がある⁷⁻¹³⁾。Demuyck らは、銅クラスターを用いてこの問題に挑戦した^{10b)}。原子1個当りの結合エネルギーは、図1のようにクラスターサイズとともにほぼ直線的に増加し、バルクへの収束はみられない。

また、Cu₁₃ クラスターでは、バルクの fcc (面心立方格子) 構造に相当する立方8面体 (O_h) より、20面体 (I_h) のほうが安定となった。さらに、3d 軌道と 4s 軌道のエネルギーレベルは、Cu₉ ではまったく分かれているが、Cu₁₃ では重なり始める。実際の金属バルクでは、4s バンドは 3d バンドと完全に重なっている。これらは、むしろバルクの性質との違いを強調する結果となった。しかし、結合エネルギーに関しては、館脇らは結合当

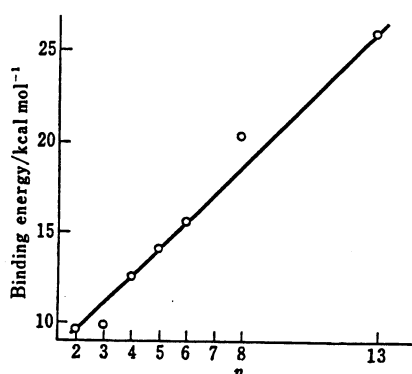


図1 銅クラスターの原子1個当りの結合エネルギー^{10b)}。

りのエネルギーに換算することにより収束することを示している^{12a)}。Perez らの Au₁₃ クラスターの計算は、相対論的效果により sd 混成が促されることを示した¹¹⁾。したがって、バンド構造を反映する状態密度 (DOS) 曲線は、図2のようにバルクの光電子スペクトルと類似したものとなった。また、dバンドの幅やスピン-軌道分裂について、表1に示すようにバルクの値と比較している。彼らは、これらの値はバルクのおよそ75%であり、かなりの金属状態がこのサイズのクラスターでも表現できていると主張している。さらに、館脇らは Zn, Cu では、原子5~6個のクラスターでもほぼ金属の電子構造が再現され、そのイオン化過程ではdホールが1原子に局在するため原子におけるイオン化過程と類似していることを示した¹²⁾。ここで述べた研究では、電子状態に関して相違点・類似点が指摘されたが、反応性についてはどうであろうか。最近では、これらの疑問を実験的に解決しようという試みも報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。

表1 Au₁₃ クラスターのdバンド幅とdバンドのスピン-軌道分裂¹¹⁾

	O _h 構造	I _h 構造	バルク 金属
dバンド幅/eV	3.74	3.92	5.24
スピン-軌道分裂/eV	2.1	2.2	2.80

クラスターモデルは、このサイズの問題を残しつつも、表面-分子相互作用系を理論的に解明

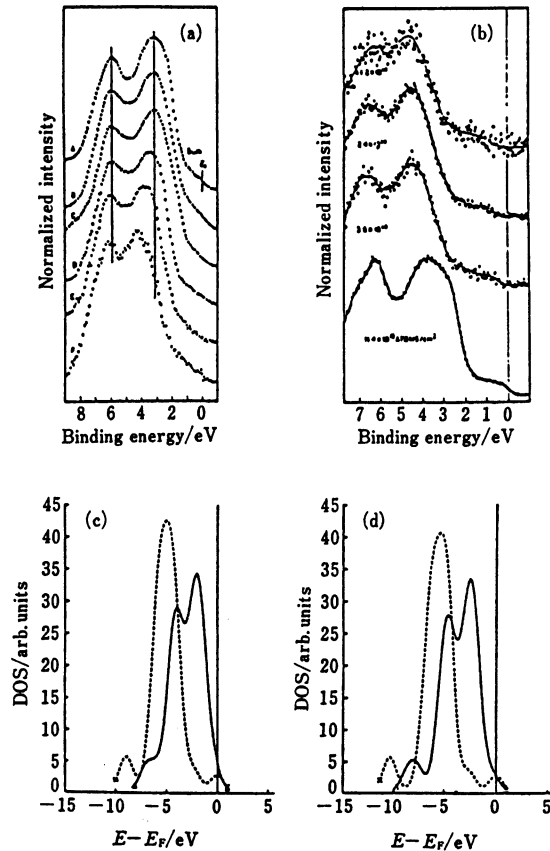


図2 NaCl (a)と炭素(b)に種々の被覆率で吸着した金クラスターの価電子バンドに対する光電子スペクトルと Au₁₈ クラスタ (c) O_h, (d) J_h の非相対論的 DOS (点線)と相対論的 DOS (実線)¹¹⁾.

するうえで、後でみるような成功を納めてきた。この成功の原因は、化学者の「相互作用が局所的である」という直感が正しかったこと、そして、その局所的な相互作用を定量的に記述する非経験的分子軌道法の存在であろう。ここでいう定量性とは、化学反応を論じるオーダー、つまり kcal mol⁻¹ のオーダーである。このオーダーの議論をするには、少なくとも double- ζ クラスの基底関数を用い、電子相関を考慮することが必要である。クラスターモデルでは、本来バルクの金属と相互作用をもつはずの金属原子が、切り出す境界にくることによりバルクの影響を受けなくなる。この境界原子の効果が表面-分子間の相互作用に影響すると、モデルが不適切になる場合がある。たとえば、Madhavan と Whitten は、Cu(100) 面への水素原子の吸着エネルギーに対して、最近接原子の影響を示している^{21a), 21)}。つまり、吸着サイトの原子 (Cu₉) だけを用いた場合、吸着エネルギーは 73.5 kcal mol⁻¹ であるのに対し、最近接原子も含めたモデル (Cu₂₅) では、53.7 kcal mol⁻¹ となる。この吸着エネルギーの減少は、最近接原子の存在により吸着サイトが安定化し、結果として水素原子と結合しにくくなるためである。ただし彼らの Cu₂₅ の計算は次節に示す Embedded Cluster 法に従っている。

1.2 Embedded Cluster Model

バルクの効果は、バルク金属の原子核と電子によってつくられる静電場と、バルクの軌道とクラスタの軌道の重なりに起因している。この軌道の重なりを無視すると、バルクとの電子の交換などは起らない。これらの効果を取込む方法として、Embedded Cluster 法が Grimley¹⁷⁾ によって提案された。さらに、Gunnarsson と Hjelmberg¹⁸⁾ によって吸着系に適用され、Pisani らによって改良されてきた^{19~25)}。まず、その手順を図3を用いて説明する。

Step. 1: 比較的大きな金属クラスタ (S) を選び、その波動関数を求める。

Step. 2: S を吸着系に用いるクラスタ (B) とバルク金属を表す領域 (D) に分割する。step. 1 で求めた S の電子構造は、吸着クラスタ (C=A∪B) の密度行列やフォック行列の中に反映されるようにする。

Step. 3: 吸着クラスタ (C) に対して、step. 2 で補正した密度行列やフォック行列を用い波動関数を決定する。

この方法の基本概念は、D の領域を用いてバルクの効果を表現することである。Ravenek らは、Pisani の embedding スキームを改良して、HFS-LCAO 法による計算方法を提案した^{22,46)}。まず、Pisani の導入した近似は次に示す通りである。

- Ⓐ D の領域の波動関数は、金属 (S) のまま用いる。
- Ⓑ 吸着分子 A とバルク D との直接的な相互作用は無視する。
- Ⓒ フェルミレベルは、金属 (S) の値に固定する。

この近似に基づくと、吸着クラスタ (C) の電子は波動関数の重なりを通じてバルクへ浸み出す。あるいは逆にバルクから吸着クラスタへ浸み込む。この効果により、電子は単に吸着クラスタの軌道に1個ずつつまるのではなく、フェルミレベル付近の軌道に占有数の増減がみられるようになる。この傾向を「結合行列」 $M(e)$ で表現し、密度行列 P を次のように補正すればバルクの影響を取込みながら吸着クラスタの HF 方程式を解くことができる。結合行列 $M(e)$ は金属の状態密度、またはエネルギーレベルなどの関数として与えられている。

$$P_{\mu\nu} = \sum_k \bar{C}_{\mu k} \bar{C}_{\nu k}^* \theta(\epsilon_F^f - \bar{e}_k), \quad \mu \in C, \nu \in A \quad (1.1a)$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_k \sum_{\alpha}^B \bar{C}_{\mu k} \bar{C}_{\alpha k}^* M_{\alpha\nu}(\bar{e}_k), \quad \mu \in C, \nu \in B \quad (1.1b)$$

ここで、 C は LCAO 係数、 \bar{e}_k は軌道エネルギーである。 $\theta(X)$ はステップ関数、 ϵ_F^f は金属中のフェルミエネルギーである。添え字 f は吸着子と相互作用がない金属の値であることを示している。具体的なフォック行列の紹介は避けるが、最終的に解くべき吸着クラスタの HF 方程式は次式の通りである。

$$F_{cc} \bar{C} = S_{cc} \bar{C} \bar{E} \quad (1.2a)$$

$$\bar{C}^\dagger S_{cc} \bar{C} = 1 \quad (1.2b)$$

Ravenek らは、この Embedded Cluster 法を Li(100) 面への水素原子の on-top 吸着に適用

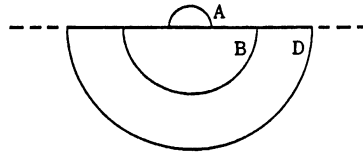


図3 Embedded Cluster Model における吸着系の模式図。Aは吸着分子、Bは金属クラスタ、Dはバルク金属を表現するクラスタである²²⁾。

表2 Li_nH クラスターの計算において誘起される電荷の変化²²⁾

n	1	5 ^{a)}	10	18	26
Embedded cluster					
Gross atomic charges					
H	+0.06	-0.08	-0.21	-0.20	-0.20
Li (I)	-0.17	-0.37	-0.22	-0.19	-0.20
Li (II)	—	—	+0.00	+0.01	+0.01
Li (III)	—	+0.10	+0.10	+0.07	+0.07
Li (IV)	—	—	-0.01	-0.01	-0.01
Net population in Li_nH	+0.108	+0.038	+0.028	+0.029	+0.019
Nonembedded cluster					
Gross atomic charges					
H	-0.42	-0.15	-0.07	-0.24	-0.23
Li (I)	+0.42	-0.24	-0.23	-0.09	-0.16
Li (II)	—	—	-0.03	-0.01	+0.03
Li (III)	—	+0.10	+0.10	+0.07	+0.06
Li (IV)	—	—	+0.04	-0.04	-0.01

a) Lis (5,0) cluster.

した²²⁾. 電荷分布に対するクラスターサイズ依存性を示した表2によると, Embedded Cluster法の収束性のよさがわかる. また, Li_nH の全電荷も, クラスターサイズの増加に伴い, ゼロに近づく. これは, クラスターを大きくするとバルクの効果は小さくなるという現象に対応している.

1.3 Dipped Adcluster Model (DAM)

Embedded Cluster法は, バルクの効果を取込むことにより, 電荷分布や吸着エネルギーのより正確な記述に成功した. しかし, この方法は吸着分子の摂動は局所的であるという仮定に基づくため, 酸素分子やハロゲン分子の吸着など金属-吸着子間の電子移動が重要な系には適さない. つまり, 金属に広がった自由電子が吸着分子に移動し, 摂動は局所的ではない. 吸着分子の有無で金属クラスターの電子状態はかなり変化し, 吸着分子がないときに求めたバルクの効果は正し

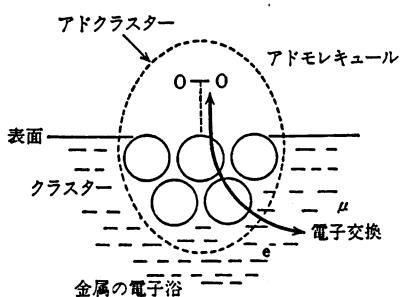


図4 Dipped Adcluster Modelにおける吸着系の模式図. adclusterはbulkと電子の交換を行うことにより平衡に達している.

くなくなる. これらの現象を取扱うために提案されたのが, Dipped Adcluster Model (DAM)である²⁶⁾. このモデルでは, 吸着分子と金属クラスターからなる系(adcluster)は, 金属の自由電子の海にdip(浸)されており, 電子交換により平衡に達する(図4). この電子交換に対する平衡条件は,

$$-\frac{\partial E(n)}{\partial n} = \mu \quad (1.3)$$

によって記述される. ここで, n はadcluster

に流入した電子数, $E(n)$ は adcluster のエネルギー, μ は電子交換に対する化学ポテンシャルである. この電子交換により, クラスタモデルのように, 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, クラスタは電子浴から電子をもらい吸着分子にわた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, クラスタ自身の電子状態に大きな影響を与え, モデルとしてよくない場合があるが, DAM ではそのようなことはない. すなわち, DAM では金属クラスターは化学的に非常に個性的な金属-吸着子相互作用をつかさどると同時に, 電子の流れの通路としての役割を果している. 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. また, 電荷の移動に伴って, 電荷を帯びた吸着分子が金属表面全体に誘起した電荷と静電的に引き合う効果(鏡像力)も重要となる.

次に, adcluster に流入した電子数の関数として, adcluster 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だとは限らない. 図5にいくつかの

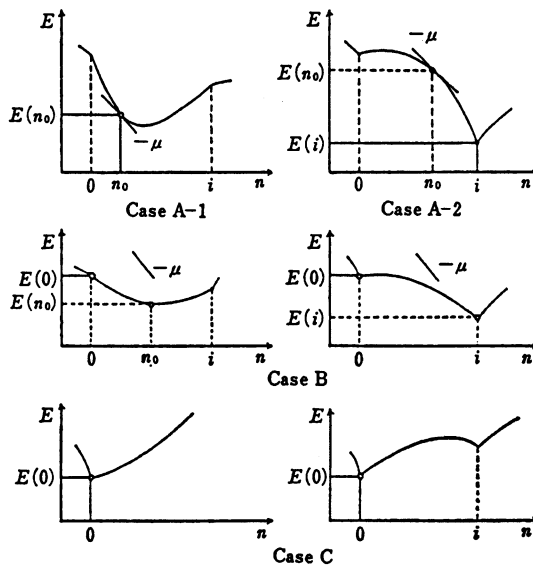


図5 Adcluster に流入する電子数 n の関数としての $E(n)$ カーブの挙動²⁶⁾. i は整数個の電子数を表し, μ は金属表面の化学ポテンシャルを表している.

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, 式(1)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みえ, 電子は $n=i$ に達するまで adcluster 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, 電子の流れは起らない. しかし, 助触媒を加えたり電荷を加えて μ を調節すると, 電子の流入が起りうる. ケースCでは, $E(0)$ が最安定であり, 電子移動は起らない. $E(n)$ の計算は分子軌道法によるのが簡便であるが, その方法は原報に述べられている²⁶⁾.

2 水素分子の吸着

水素分子は、気相中で2原子に解離するには、 $109.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ のエネルギーを要する。しかし、金属表面上では簡単に解離し、原子状で吸着する。また、金属表面によっては、オレフィンなどの水素化反応に触媒作用を示すものもある。この反応の活性種は、解離吸着した水素であるといわれている。このことから、水素分子の解離吸着のメカニズムや解離吸着水素の反応性は、大変興味深いことがわかる²⁷⁻³²。

ここでは、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)表面への水素分子の解離吸着を取上げる。Pt, Pd, Ni は周期表上、同族(白金族)で、類似した反応性が予想される。しかし、水素の解離吸着の反応機構に関しては、Pt, Ni と Pd とでは異なっている。また、Ni と Cu はともに第4周期に属する金属であるが、水素分子との反応においては、3d 軌道の関与に大きな差がみられる。それでは、個々の現象を具体的な研究をもとにみていくことにする。

2.1 Pt 表面への水素分子の解離吸着³³⁾

ここでは、白金表面のモデルとして $\text{Pt}_n (n=1, 2, 3)$ クラスタを用いて、水素分子の解離吸着の可能性を調べた研究を紹介する。

1個の Pt 原子をモデルに用いた場合、水素分子の解離吸着は、Pt の基底状態 $^3\text{D}(d^9s^1)$ ではなく励起状態 $^1\text{S}(d^{10})$ との相互作用により起る。この反応の機構は、 $\text{H}_2 \sigma_g$ 軌道から Pt 6s 軌道への donation と、Pt 5d 軌道から $\text{H}_2 \sigma_u$ 軌道への backdonation により説明される(図6)。この結果は、水素分子は本質的に1個の Pt によって解離することを示している。相対論的効果の一つであるスピン-軌道相互作用は、吸着の際に起る一重項と三重項の項間交差をより自然なものにすることが示された。

Pt_2 クラスタは、水素の接近に対して反発的で、吸着は起らない。図7は、 $\text{Pt}_3\text{-H}_2$ 系での

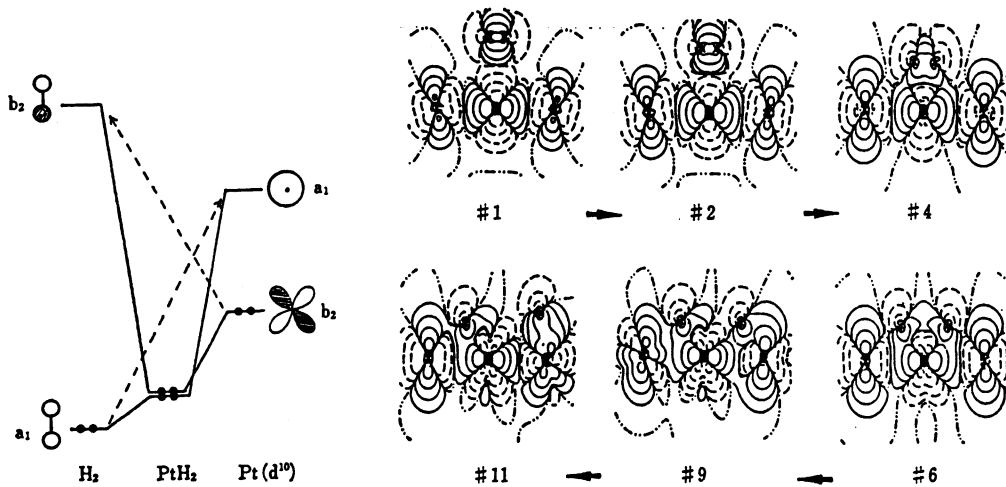


図6 Pt と H_2 の相互作用に対する軌道相関図³³⁾。

図7 $\text{Pt}_3\text{-H}_2$ 系の差電子密度等高線図³³⁾。

物理吸着、化学吸着、そして引き続いて起る表面拡散の様子を示している。拡散過程ではバリエーが存在せず、解離した水素は、ほとんど自由に表面上を動き回っている。この過程において Pt-Pt 結合は安定である。また、この吸着過程において、両端の Pt 原子付近の電子密度はほとんど変化せず、中央の Pt と水素の付近の電子密度の変化は、Pt-H₂ 系のもものとよく似ている。このことは、Pt₃-H₂ 系でも水素の吸着はほとんど1個の Pt によって起ることを意味している。このモデルでの吸着エネルギーは 32 kcal mol⁻¹ であり、実験値の 24 kcal mol⁻¹ より多少過大評価している。

2.2 Pd 表面への水素分子の解離吸着とアセチレンの水素化反応^{84,85)}

水素分子は、Pd 原子への on-top 吸着で、Pd の基底状態 ¹S(4d¹⁰) との相互作用により 15.0 kcal mol⁻¹ 安定化する。この吸着は H-H 間の距離がわずかに伸びた分子状吸着に相当する。Pd₂ クラスタへの bridge 型の吸着では、異なる計算方法(HF, MCSCF, SAC)により表面解離のポテンシャルカーブを計算してみた(図8)。SAC 法では、 $R_{H-H}=0.89 \text{ \AA}$ と $R_{H-H}=2.1 \text{ \AA}$ のところで安定となる分子状吸着と解離吸着がある。分子状吸着から解離吸着へのバリエーはわずか 3.4 kcal mol⁻¹ で、Pd₂ クラスタが水素分子の解離能をもつことが示された。HF 法では分子状吸着しか得られていない。MCSCF 法では、解離吸着の極小は得られているが、分子状吸着より不安定である。以上のことから、水素の解離吸着を記述するうえで電子相関は不可欠であることがわかる。また、Pd 表面に H₂ を吸着させるとイオン化スペクトルが温度変化に対し非可逆な振舞いをする事が知られている。これは、熱的にも解離吸着のほうが安定であるため、

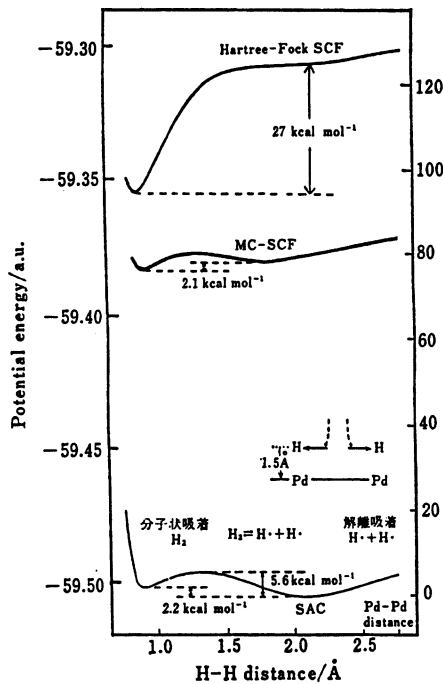


図8 異なる計算方法(Hartree-Fock, CAS-MC-SCF, SAC)によるPd₂ 上でのH-H解離のポテンシャルカーブ⁸⁴⁾。

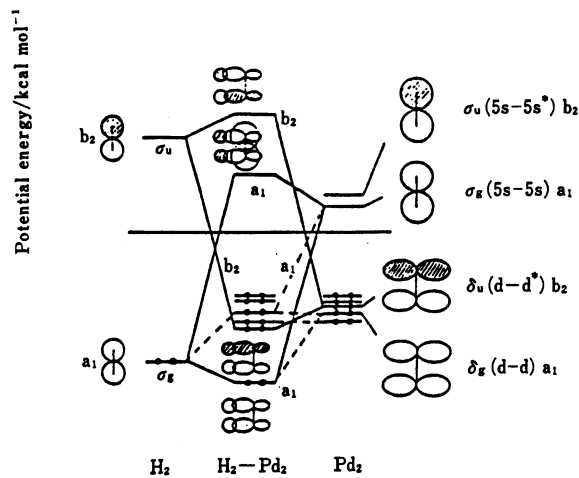


図9 Pd₂ と H₂ の相互作用に対する軌道相関図⁸⁴⁾。

いったん解離吸着すると分子状吸着には戻らないことに対応している。このように Pd 表面は、先の Pt 表面とまったく異なる反応性をもつことがわかる。

この反応機構は、図 9 に示すように、Pd₂ の反結合性軌道 $\sigma_u(d_z^2-d_z^2)$ から H₂ σ_u 軌道への donation と、H₂ σ_g 軌道から Pd₂ の結合性軌道 $\sigma_g(5s-5s)$ への backdonation で理解される。このことから、H₂ の解離吸着過程で Pd-Pd 結合は強まることが予想される。これは H₂ の吸着に伴い表面から Pd 原子が失われないこと、つまり表面の安定性を示している。

触媒反応における触媒の役割は、反応の活性化エネルギーを低下させ反応速度を増加させる作用と、いくつかの反応経路の中から特定の経路の反応のみを進行させる選択的作用とに大別される。したがって、表面に存在する反応活性種をとらえただけでは、触媒作用の解明として不十分である。吸着種の反応まで追った信頼できる研究はまだ数少ないが、ここに例として、Pd 表面によるアセチレンの水素化反応に関する研究を取上げる³⁵⁾。

触媒反応には、吸着分子間で反応が進む Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構と、吸着分子と気相中の分子との衝突により反応が起る Eley-Rideal (ER) 機構とがある。アセチレンの水素化は、LH モードであることが実験的に知られている。

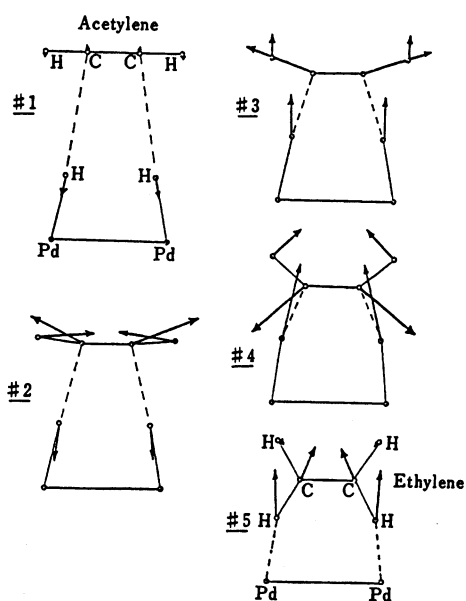


図 10 アセチレンの生成反応中に炭素原子と水素原子に働く力の変化^{35b)}。

図 10 は、解離吸着した水素と気相中のアセチレンとが反応 (ER 機構) する際に各原子に働く力を表している。この図によると、最初、アセチレンと水素は反発し合うが、#4 から引力に変わっている。この引力に従って、エチレンが生成する。生成したエチレンの分子面は表面に垂直になっているため、表面から斥力を受け気相に放出される。逆に、分子面が表面に水平だと、 π 軌道により表面に吸着され脱離することができない³⁶⁾。このような配向性は、Pd 触媒がエチレンに含まれるアセチレンのみを選択的に水素化することを説明している。最後に、Pd₂ クラスタが後に残り触媒サイクルが閉じている。この反応は HF 法ではうまく表現できず、活性化エネルギーが 63 kcal mol⁻¹ と大きく計算されるが、MCSCF 法では 32 kcal mol⁻¹ とかなり小さく

計算される。ここでも、電子相関の重要性が指摘されている。また、触媒がない場合の活性化エネルギーの計算値が 138 kcal mol⁻¹ であるので、触媒による活性化も示されている。

図 11 に示される LH モードによる計算では、活性化エネルギーは 2 個の水素原子が同時に吸着アセチレンに付加する場合 28 kcal mol⁻¹、2 段階的に付加する場合 7 kcal mol⁻¹ である。このことから、この触媒反応では LH 機構で、しかもビニルラジカルを経由する 2 段階的の反応が最も有利であることが示唆される。

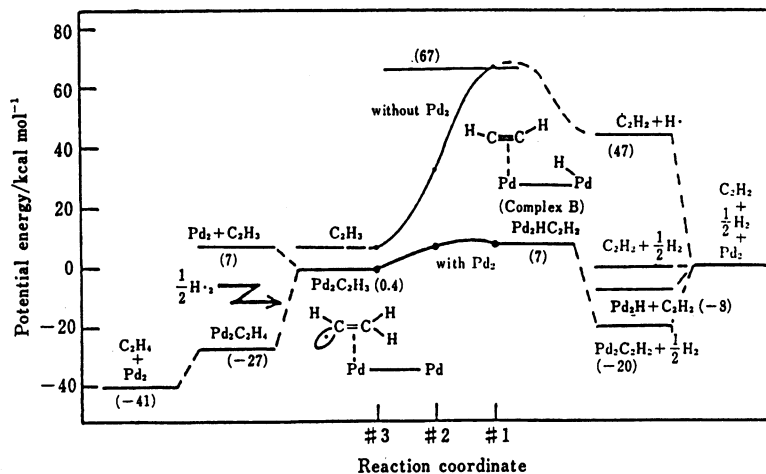


図 11 LH モードによるアセチレンの生成反応のポテンシャル曲線^{35b)}. 最終的には clean な Pd クラスタが再生され、触媒サイクルが閉じている。

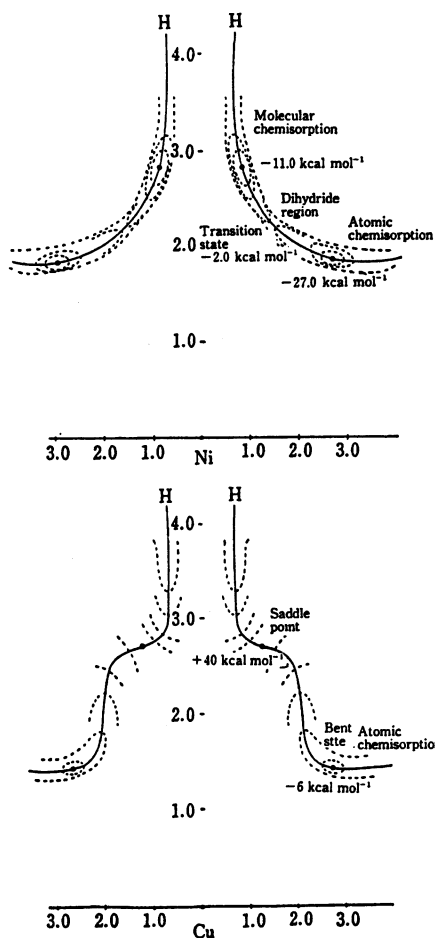


図 12 (a) Ni₁₃ と (b) Cu₁₃ 上での H₂ の on-top 解離に対するポテンシャルエネルギー曲面^{37d)}.

2.3 Ni, Cu 表面への水素分子の解離吸着^{37,38)}

Ni と Cu は、周期表上で隣り合う金属であるが、水素化反応における触媒作用は Ni しか示さない。また、Ni 表面では、低温でも水素分子が解離吸着するのに対し、Cu 表面では、吸着の際にバリアーが存在することも実験的に知られている。このような Ni と Cu の反応性の差は何に起因しているのだろうか。Siegbahn らの研究に従って、これらの違いを論じていくことにする^{37e)}。

彼らはバルクの効果を取込むために比較的大きな金属クラスター M₁₃ (M=Ni, Cu) を用いている。しかし、実際は水素が吸着する金属原子以外はすべて ECP (有効内殻ポテンシャル) を用いて、1 電子的な取扱いをしている。そのため、基底関数のバランスは悪くなっている。

水素分子の Ni(100) 面への解離吸着は、図 12(a) のポテンシャル面のように、分子状吸着・dihydride を経て導かれる。つまり、異なる三つの電子状態を経由するのである。分子状吸着は、H₂ の σ_g からクラスターへの donation によりバリアーなく導かれる。ま

た、このとき中心の Ni 原子上では sd 混成が起り、 H_2 に向かって伸びている d_{σ} 軌道にホールが生じる。この効果により、 H_2 との電子雲の反発を減少している。dihydride に移る過程では、3d 軌道は H-H 結合を切断するのに重要な役割を演じる。その役割は、2.1 項で述べた水素分子の解離機構に対する Pt の 5d 軌道のそれと同じである。最終的に得られる解離吸着水素の安定構造は four-fold に位置する。その電荷は -0.55 と水素にしてはかなり大きい。これは、先に述べたバランスの悪さが現れたためであろう。

Cu の場合、sd 混成しても H_2 へ向かって伸びている軌道に電子が一つ残ってしまうため反発は避けられない。また、軌道混成には 3d 電子の分布に変化を伴うためエネルギーの損失を招く。したがって、Cu では sd 混成は起らず、Ni のような分子状吸着の安定化はみられない。さらに、Cu は d^{10} 系で、 d_{π} 軌道が H_2 との結合に関与できないため、dihydride もみられない。したがって、水素分子の Cu(100) 面への解離吸着は、Ni の場合と異なり、これら中間状態を経ない。この違いが、Cu では図 12(b)のように 40 kcal mol^{-1} という大きなバリアーが存在するという結果を与える。

3 酸素分子の化学吸着

酸素分子の金属表面への化学吸着は、種々の接触酸化反応の第 1 段階として注目すべき過程である。吸着酸素の構造には、表面に平行な side-on 型と垂直な end-on 型がある。また、吸着する場所も on-top, bridge など多数観測されている。さらに、吸着酸素には、superoxide 種 O_2^- , peroxide 種 O_2^{2-} , 解離吸着種 O^- , O^{2-} などさまざまな状態の存在が報告されている³⁹⁻⁴⁶⁾。

酸素分子の吸着には、吸着種の電荷からもわかるように、表面からの電子移動が本質である。このような系に対しては、クラスターサイズを大きくするか、あるいは Dipped Adcluster Model を用いる必要がある。そこで本節では、まずクラスターモデルと DAM の比較の例として、 O_2/Pd に関する研究を紹介する。次いで、大きなクラスターを用いて解離吸着の記述に成功した O_2/Ni の研究を、そして最後に、エチレンの部分酸化反応との関連で、実験的にも理論的にも注目されている O_2/Ag に関する研究を紹介する。

3.1 Pd 表面への酸素分子の吸着²⁶⁾

Pd 表面への酸素分子の吸着を DAM を用いて研究した例を紹介しよう。図 13 は、adcluster として図中に示したような構造の PdO_2 を用い、分子軌道法により計算された $E(n)$ カーブである。この図は、図 5 のケース A に属し、adcluster に電子が 1 個流入して吸着安定化することを示している。図 14 に Pd 表面と O_2 の相互作用によるポテンシャル曲線を示した。電子の流入がないクラスターモデル ($n=0$) では、系の安定化はみられず、化学吸着を説明できないが、電子の流入を許した DAM では安定な化学吸着が説明され吸着エネルギーは 53 kcal mol^{-1} と計算されている。実験による吸着エネルギーは 72 kcal mol^{-1} なので、DAM の優位は明らかであろう。さらに $n=1$ のカーブから、Pd- O_2 の力の定数は 485 cm^{-1} と計算されている(実験値は 480 cm^{-1})。また、O-O の力の定数についても、計算値 1023 cm^{-1} と実験値 1035 cm^{-1} はかなりよく一致している。結局、DAM を用いてバルクからの電子移動を考慮すると、1 個の Pd 原

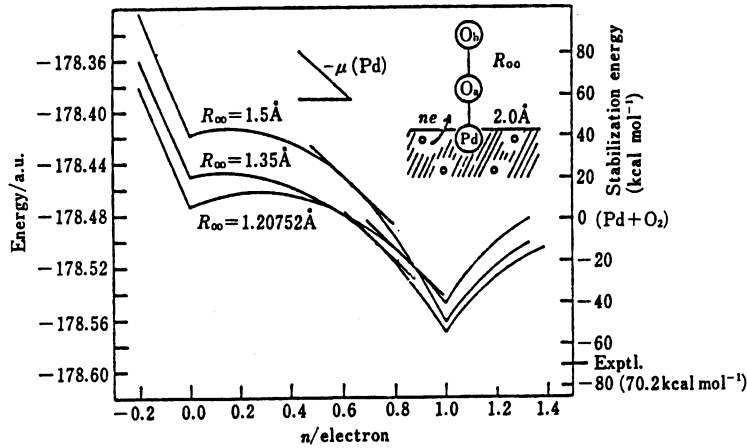


図 13 Pd-O₂ 系に対する $E(n)$ カーブ²⁶⁾.

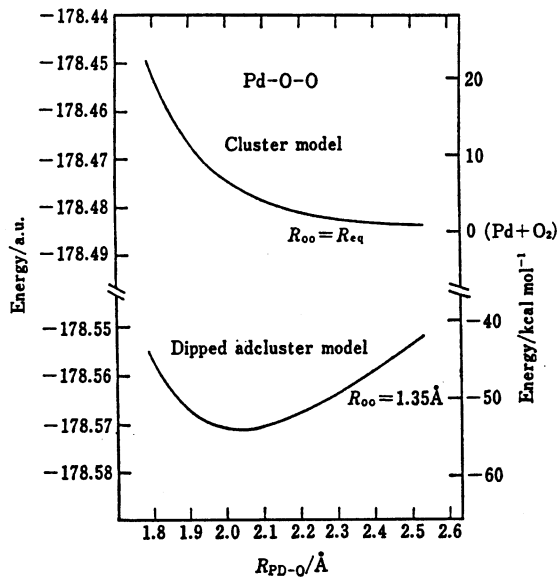


図 14 Pd と O₂ 分子の相互作用に関するポテンシャル曲線²⁶⁾.
上はクラスターモデルによって、下は DAM によって計算されたものである。

子を用いても O₂ の吸着安定化を示すことができ、その吸着 O₂ の力の定数も信頼性が高いことがわかる。

3.2 Ni 表面上での酸素分子の解離⁴⁷⁻⁴⁹⁾

Panas, Siegbahn, Wahlgren は、Ni(100) 面上での酸素分子の解離機構について、クラスターモデルによる研究を行った^{49b)}. on-top, bridge, four-fold の 3 チャンネルに関して、おのおの Ni₁₃, Ni₂₀, Ni₂₅ というクラスターを用いている (図 15). ここでも 2.3 項の Ni₁₃ クラスターと同様の取扱いをしており、吸着サイトの Ni 以外は 4s 電子しか考慮していない。

図 16 に各サイトでの O-O 解離に対するポテンシャル曲面を示す。いずれも反応の初期過程

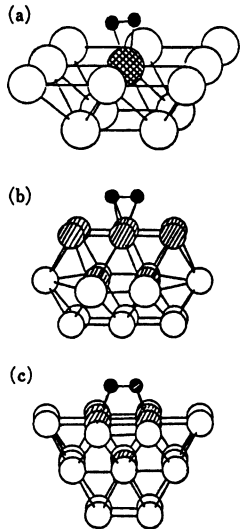


図 15 (a) on-top 解離の計算に用いた Ni₁₈ クラスタ、(b) bridge 解離の計算に用いた Ni₂₀ クラスタ、(c) four-fold hollow 解離の計算に用いた Ni₂₅ クラスタ^{49b)}。●は酸素原子を、●、◎と○は Ni 原子を表している。●の原子は all-electron、◎と○は 1 電子的な取扱いとなっており、◎の原子には○のものよりよい基底関数を用いられている。

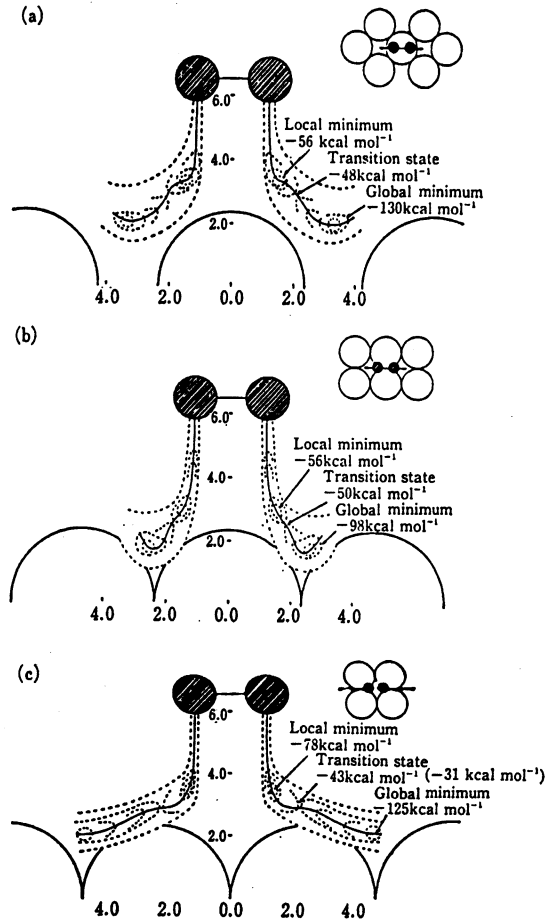


図 16 (a) on-top サイト、(b) bridge サイト、(c) four-fold サイトにおける O₂ 解離のポテンシャル曲面^{49b)}。

には、分子状の peroxide 種に相当する準安定状態が存在する。この状態は、表面の s 軌道と O₂ の π_g 軌道との共有結合によって安定化されている。とくに、four-fold サイトでの安定化は 78 kcal mol⁻¹ と大きい。しかし、実験では Ni(100) 面上の分子状吸着酸素の存在については観測されていない。解離過程では、O₂ の σ_g 軌道の占有数の減少と π_u 軌道と π_g 軌道の占有数の差の減少が示された。また、水素分子の解離吸着に深く関与した Ni の 3d 軌道は、酸素分子の解離吸着には不活性であることが示された。

3.3 Ag 表面上での酸素分子の活性化

銀は、エチレンの部分酸化反応において唯一の高活性・高選択性を示す触媒である。しかし、反応の主役である吸着酸素の状態ですら未だ謎となっている。そのため、この酸化反応のメカニズム解明までは至っていない。そこで、この反応の活性種は何であるかという観点から、銀表面上に存在する酸素について理論的研究がなされてきた⁵⁰⁻⁵⁸⁾。

Upton らは、Ag(110) 面のモデルとして図 17 のような Ag₂₄ クラスタを用いて、[110] と

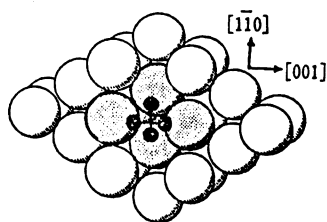


図 17 Ag_{24} クラスターの構造と $[001]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ に沿う O_2 分子の吸着構造⁵³⁾. 中心の 4 個の Ag 原子は 11 電子系として, その他の Ag 原子は 1 電子系として取扱っている.

表 3 $\text{O}_2/\text{Ag}(110)$ における結合距離, 伸縮振動数と結合エネルギーの計算値⁵³⁾

Azimuth	$R_{\text{O-O}}^{\text{a)}$	$R_1^{\text{a)}$	$R_{\text{Ag}_1\text{O}}^{\text{a,b)}$	$R_{\text{Ag}_2\text{O}}^{\text{a,b)}$	$\nu_{\text{O-O}}^{\text{c)}$	$\nu_1^{\text{c)}$	BE(gs) ^{d)}	BE(es) ^{e)}
$[001]$	1.46	1.71	2.16	3.55	921	443	-49.2	-23.3
$[\bar{1}\bar{1}0]$	1.55	0.94	2.38	2.48	627	278	-14.8	11.1

a) Bond distance in Å. b) $R_{\text{Ag}_n\text{O}}$ designates from O to nearest Ag in n th layer. c) Vibrational frequency (in cm^{-1}) assume substrate atoms are fixed. d) Chemisorption bond energy relative to $^1\text{A}_1$ cluster ground in kcal mol^{-1} . e) Chemisorption bond energy relative to $^3\text{A}_2$ cluster excited state in kcal mol^{-1} .

$[001]$ に沿った side-on, bridge-site 型の吸着酸素について調べた⁵³⁾. 表 3 に, おおのこの安定構造, 力の定数, 吸着エネルギーを示す. この結果によると, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の酸素がより安定である. この吸着種は, O_2 の π^* 軌道に 2 個の電子が移動した peroxide 種 O_2^{2-} である. そして, この状態では, 表面に垂直な O_2 の π 軌道は表面第 2 層と, 平行な π 軌道は第 1 層と強く相互作用していることが示された. peroxide 種の O-O, Ag- O_2 の力の定数は, EELS^{45d)} によるとおのおの $640, 240 \text{ cm}^{-1}$ と測定されており, また, EXAFS^{45e)} によると O-O 距離の実験値は $1.47 \pm 0.05 \text{ \AA}$ である. したがって, 彼らの計算結果はこれらの実験値をよく再現している. しかし, 吸着酸素の電荷は -0.7 と peroxide 種にはかなり小さい. これも 2.3 項で述べたクラスター軌道のアンバランスが影響しているのであろう. さらに, 吸着エネルギーも $-14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ と負の値になっており, 24 原子の銀クラスターを用いても化学吸着エネルギーは説明できない. 彼らは, この吸着状態は表面励起状態から導かれるので, その状態と比較すると $11.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ の安定化があると論じ, またこの吸着エネルギーの不一致は, クラスターと金属との励起エネルギーの差に依存していると考察している.

一方, DAM を用いた研究では⁵⁷⁾, 小さな Ag_2 クラスターを用いても peroxide 種 O_2^{2-} の吸着エネルギーが $17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算された. またこの研究では, 吸着エネルギーが $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ の superoxide 種 O_2^- の存在も示された (図 18). 吸着エネルギーの実験値は, Ag(110)面で $9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, Ag(111)面で $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^{45b)} なので, DAM による吸着エネルギーの信頼性の高さがわかる. また, 吸着酸素の電荷に対しても, peroxide 種で -1.4 , superoxide 種で $-0.5 \sim -0.6$ という結果を与えている. さらに, Ag_4 クラスターを用いた計算で, 解離吸着は peroxide 種から導かれること, 解離過程でさらに電子が酸素に流れること (解離吸着酸素の電荷はほぼ -1.0) が示された (図 19). すなわち, 酸素分子の化学吸着と解離吸着において, 表面からの電子移動が中心的役割を果たしていることがわかる.

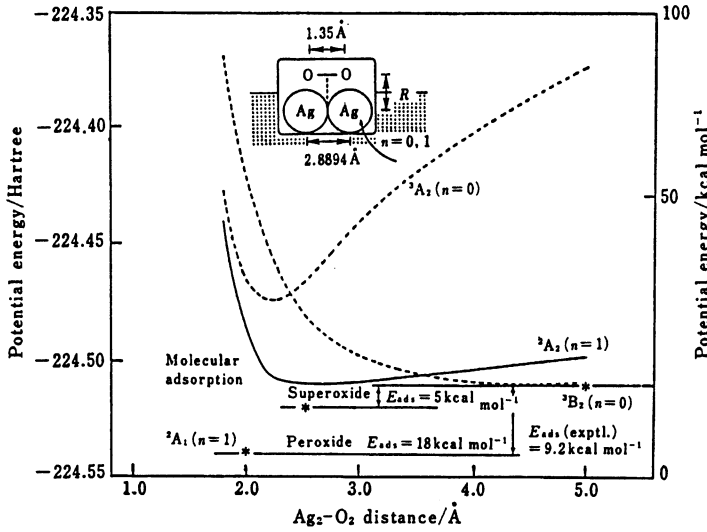


図 18 Ag_2 クラスタに O_2 分子が吸着する過程のポテンシャル曲線. バルクからの電子の流入がない場合 ($n=0$) は吸着安定化しないが, 1 個流入すると ($n=1$) 安定化する. O-O 距離は 1.35 Å に固定して計算されている. * O-O 距離を reoptimize したときのエネルギー.

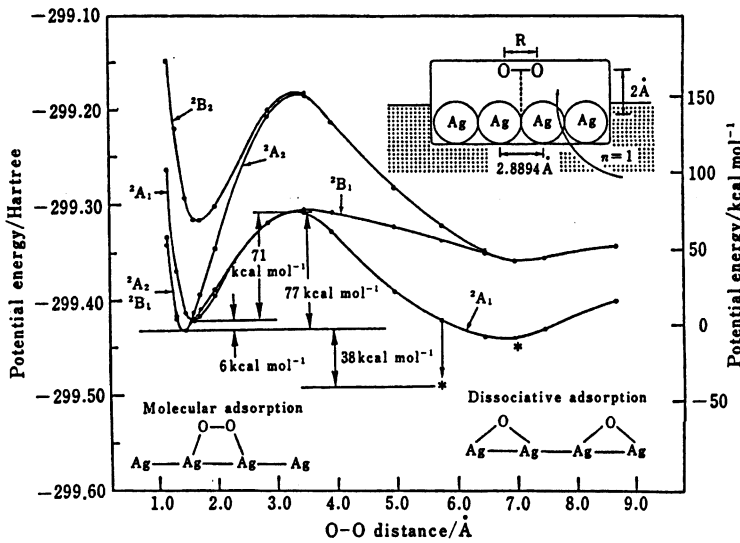


図 19 Ag_4 クラスタ上で O_2 分子が解離する過程のポテンシャル曲線. Ag_4-O_2 距離は 2.0 Å に固定して計算されている. * Ag_4-O_2 距離を reoptimize したときのエネルギー.

次に, end-on 吸着した酸素に対しては, Broomfield ら⁵⁵⁾と筆者ら⁵⁸⁾の研究があり, とともに $Ag-O-O$ の結合角が約 110° で安定な superoxide 種を示した. このように bent 型の吸着構造は, Clarkson らの ESR スペクトル⁴⁵¹⁾からも, Bange らの ESDIAD スペクトル⁴⁵²⁾からも示唆されている. 表 4 は, この bent 型の吸着種に対する電荷分布とスピン分布を表している. この表によると, 負電荷は Ag 原子に結合した酸素原子のほうが大きいのに対し, スピン密度は端

の酸素原子のほうが大きくなっている。スピン密度はラジカル軌道の電子雲の偏りに相当しており、この吸着酸素では端の酸素原子がより高い反応活性をもつことを表している。

4 CO の吸着

CO の金属表面への吸着は、工業的に重要な反応であるため多数研究されてきた。CO はその結合エネルギーが $256.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ と大きいので、多くの金属表面上で分子状で吸着する。遷移金属と CO の結合は C 側で起り、金属カルボニルにみられる結合様式とよく似ている。CO の分子軌道は 3σ と二重に縮退した 1π とから三重結合を形成している。そのほかに C および O にそれぞれ局在している 5σ と 4σ が弱い結合を与えている。吸着 CO は、CO の HOMO である 5σ 軌道から金属の空の軌道への donation と、金属の軌道から CO の LUMO である反結合性軌道 $2\pi^*$ への backdonation により安定化する。Blyholder は 1964 年に、吸着による C-O 伸縮振動数のシフトは、 $2\pi^*$ 軌道に backdonation する電子数によって変化することを報告した⁵⁹⁾。このように CO の化学吸着のメカニズムに関しては古くから知られているので⁶⁰⁾、ここでは CO を吸着研究の一つのモデル物質として、クラスターサイズ依存性・助触媒効果・吸着子間相互作用について調べた研究を紹介しよう。

4.1 吸着エネルギーのクラスターサイズ依存性

クラスターモデルは、表面における電子状態の変化が局所的であるとき有効である。しかし、吸着エネルギーは、1.1 項でも示したようにしばしばクラスターサイズに依存する。それでは、この吸着エネルギーに差が出るのは何に起因しているのだろうか。

Hermann らは Cu(100) への CO 吸着を例にとり、金属-CO 相互作用をいくつかの要素に分けて、クラスターサイズの影響を調べている⁶¹⁾。図 20 は、 Cu_nCO クラスターの大きさを $n=1, 5, 10, 14, 34$ と変えたときの各相互作用の変化である。この図によると、反発を与える

表 4 $\text{AgO}_2(\text{C}_s)$ の ${}^2A'$ 状態の構造とスピン・電荷分布の計算値⁵⁵⁾

$R(\text{O-O})/\text{au}$	2.498
$R(\text{Ag-O})/\text{au}$	4.08
O-O-Ag angle/degrees	110.7
Gross atomic charges Ag	+0.752
Bridging O	-0.592
Terminal O	-0.160
Dipole moment/Debye	8.703
Spin density Ag	0.015
Bridging O	0.141
Terminal O	0.844

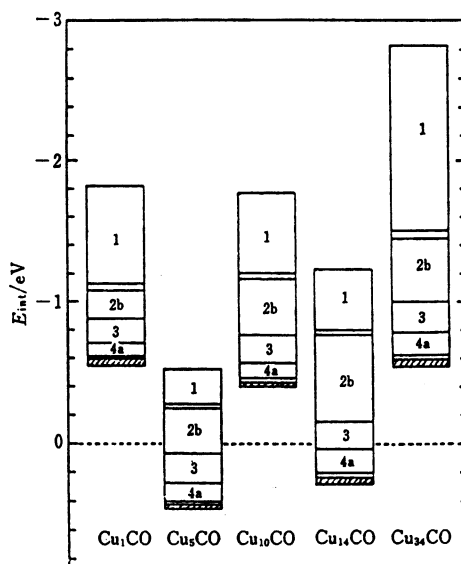


図 20 $\text{Cu}_n\text{-CO}$ 間に働く相互作用の分類⁶¹⁾。各ブロックの上端は表面と CO 分子の重なり反発、下端は HF 法での吸着エネルギーを表す。1 は金属の分極、2a, 2b は $\text{Cu}\rightarrow\text{CO}\sigma$, $\text{Cu}\rightarrow\text{CO}\pi$ backdonation, 3 は CO の分極、4a, 4b は $\text{CO}\sigma\rightarrow\text{Cu}$, $\text{CO}\pi\rightarrow\text{Cu}$ donation による安定化である。2a, 4b はきわめて小さい影響しか与えないことがわかる。

CO と表面との電子雲の重なりが最もサイズの影響を受けている。次に影響が大きいのは、この反発を弱める金属の分極である。一方、CO の分極や電子移動にはクラスターサイズ依存性はわずかである。電子雲の重なりや金属の分極はともに各クラスターの表面電子密度を反映するものである。したがって、表面電子密度の違いが吸着エネルギーの違いを生む原因であると彼らは指摘している。

4.2 アルカリ金属による助触媒効果

アルカリ原子の吸着は、金属表面の仕事関数の減少や反応活性の増大などをひき起す⁶²⁾。さらに、その影響は、吸着分子の電子状態にまで及ぶこともしばしばである。たとえば、アルカリ原子は、吸着 CO に対して C-O 伸縮振動数を大きく red-shift ($>500\text{ cm}^{-1}$) させる効果をもっている。このような助触媒効果は、アルカリ金属の最外殻の s 電子が金属の伝導バンドに移動するために起きるものである。助触媒効果が、離れた吸着分子に及ぶのはこのためである。しかし、表面に移った電子は分散するのではなく、吸着原子と表面の結合領域に局在化しているとの報告もある⁶³⁾。

Katsuki, Sakai, Miyoshi は、 $\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$ 系を用いて、助触媒 K と吸着 CO が短距離的な相互作用をする場合について調べた⁶⁴⁾。もっとも、 Cu_{12} クラスターは CO の吸着する Cu 原子以外は ECP により 1 電子系として取扱われている。CO 伸縮振動数は、CO 分子、 Cu_{12}CO 、 $\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$ と変ると、それぞれ 2339 cm^{-1} 、 1923 cm^{-1} 、 1393 cm^{-1} とシフトする。CO/K/Pt(111) での実験値は $1390\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ なので⁶⁵⁾、このモデル計算の妥当性を示している。K から CO への電子移動は、金属 Cu を通してではなく、K と CO の 2π 軌道との重なりを通して起っている。つまり、これは助触媒効果が、吸着子と助触媒の直接的な相互作用によって現れる例である。今後は、遠距離的な助触媒効果についても、理論的に解明していく必要がある。

4.3 吸着子間相互作用

吸着子の被覆率が増すと、吸着子間の相互作用が大きくなり、吸着構造に影響が及ぶようになる⁶⁶⁾。Pt(111) 面上の吸着 CO は、被覆率 $\theta=1/3$ までは $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ の構造であるのに対し、 θ が増加すると $c(4\times 2)$ の構造に変化する。このとき CO 伸縮振動数も 2089 cm^{-1} から 1855 cm^{-1} に変化する。また、CO/Pt(110) では、被覆率の増加に伴い、CO 分子軸が表面に垂直な方向から $26\pm 2^\circ$ 傾くことも報告されている。Bauschlicher は、Pt, Ni, Cu 表面について吸着 CO 間の相互作用を調べた⁶⁷⁾。その結果、CO 分子軸の傾きは、CO 間の反発を減少させる効果があることが示された。とくに Cu 表面上では、 11.5° 傾くと最近接 CO と次に近接した CO から受ける反発力の和が 0.64 eV から 0.18 eV に減少している。しかし、この研究では、具体的な金属表面は考慮しておらず、吸着構造の決定にのみその実験値を用いている。

吸着子間相互作用として、共吸着も興味ある現象である。たとえば、Ni(100) 表面への CO, H 共吸着では、80 K で $p(1\times 1)H-c(2\times 2)CO$ 構造をとるのに対し、150 K まで加熱すると、非可逆的に $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ 構造へ転移する。この転移では、CO は on-top サイトから four-fold サイトへ移動し、解離吸着水素の一部が分子状吸着水素へ変化する。Li, Schiott, Hoffmann, Proserpio は、拡張 Hückel を用いてこの共吸着を調べた⁶⁸⁾。Ni にまず CO を吸着させ、次に H_2 を吸着させると、Ni の d_{z^2} 軌道と CO の反結合性 $2\pi^*$ 軌道の占有数がともに減

少する。Ni の d_{z^2} 軌道は CO と結合性なので、H の共吸着は C-O 結合を強め C-Ni 結合を弱めていることがわかる。彼らは、この効果は 3d バンドと H の 1s 軌道の相互作用に起因していると述べている。つまり、この場合、吸着子間相互作用は H と CO 間に直接に働くのではなく、Ni 表面を通して伝わるわけである。

以上に紹介した二つの研究は、吸着子間相互作用に対して興味ある結果を与えているが、いずれもモデルあるいは計算レベルに問題があるため、その信頼性は充分ではない。

文 献

- 1) 塚田 捷, “表面物理入門”, 東京大学出版会 (1989).
- 2) 小間 篤, 八木克道, 塚田 捷, 青野正和編, “表面物性工学ハンドブック”, 丸善 (1987).
- 3) 田丸謙二編, “表面の科学—理論・実験・触媒科学への応用”, 学会出版センター (1985).
- 4) 中辻 博, “触媒の量子化学”, 数理科学, サイエンス社, 10月号 (1988).
- 5) 触媒学会編, “固体物性と触媒作用”, 講談社 (1985).
- 6) D.A. Dowden, *J. Chem. Soc.*, 1950, 242.
- 7) a) K. Balasubramanian, *Chem. Rev.*, 599, 85 (1985).
b) K. Balasubramanian and M.Z. Liao, *J. Chem. Phys.*, 86, 5587 (1987).
c) K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 91, 307 (1989).
d) K. Balasubramanian, P.Y. Feng, and M.Z. Liao, *J. Chem. Phys.*, 91, 3561 (1989).
- 8) a) J. Koutecky and P. Fantucci, *Chem. Rev.*, 86, 539 (1986).
b) I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, V.B. Koutecky, and J. Koutecky, *Phys. Rev.*, B35, 9437 (1987).
- 9) a) R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond, and C.Y. Yang, *Phys. Rev.*, B13, 1396 (1976).
b) R.P. Messmer, D.R. Salahub, K.H. Johnson, and C.Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.*, 51, 84 (1977).
- 10) a) C. Bachmann, J. Demuynck, and A. Veillard, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 14, 170 (1980).
b) J. Demuynck, M.M. Rohmer, A. Strich, and A. Veillard, *J. Chem. Phys.*, 75, 3443 (1981).
- 11) R.A. Perez, A.F. Ramos, and G.L. Malli, *Phys. Rev.*, B39, 3005 (1989).
- 12) a) H. Tatewaki, E. Miyoshi, and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 76, 5073 (1982).
b) M. Tomonari, H. Tatewaki, and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 80, 344 (1984).
c) H. Tatewaki, M. Tomonari, and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 82, 5608 (1985).
- 13) a) I.P. Batra, S. Ciraci, G.P. Srivastava, J.S. Nelson, and C.Y. Fong, *Phys. Rev.*, B 34, 8246 (1986).
b) D. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev.*, B37, 3999 (1988).
c) G. Durand, *J. Chem. Phys.*, 91, 6225 (1989).
d) T.J. Lee, A.P. Rendell, and P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 92, 489 (1990).
e) C.W. Bauschlicher, Jr., S.R. Langhoff, and H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, 41, 2412 (1989).
f) F. Reuse, S.N. Khanna, V. de Coulon, and J. Buttet, *Phys. Rev.*, B39, 12911 (1989).
- 14) a) M.D. Morse, *Chem. Rev.*, 86, 1049 (1986).
b) M.D. Morse, M.E. Geusic, J.R. Hearsh, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 83, 2293 (1985).
c) M.L. Alexander, N.E. Levinger, M.A. Johnson, D. Ray, and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 88, 6200 (1988).
d) D. Ray, N.E. Levinger, J.M. Pananikolas, and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 91, 6533 (1989).
- 15) a) R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, and A. Kaldor, *Surf. Sci.*, 156, 8 (1985).
b) D.M. Cox, K.C. Reichmann, D.J. Trevor, and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, 88, 111 (1988).
c) D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, 92, 421 (1988).
d) R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, and A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 1494 (1985).
e) M.R. Zakin, D.M. Cox, R.L. Whetten, D.J. Trevor, and A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.*, 135, 223 (1987).
f) P. Fayet, A. Kaldor, and D.M. Cox, *J. Chem. Phys.*, 92, 254 (1990).
- 16) a) K. Fuke, S. Nonose, N. Nikuchi, and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.*, 147, 479 (1988).
b) S. Nonose, Y. Sone, N. Kikuchi, K.

- Fuke, and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 152 (1989).
- 17) a) T.B. Grimley, in Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Course LVIII, F.D. Goodman(ed.), Compositori, Bologna (1974).
b) T.B. Grimley and C. Pisani, *J. Phys. C*, **7**, 2831 (1974).
c) T.B. Grimley and E.E. Mola, *J. Phys. C*, **9**, 3437 (1976).
- 18) a) O. Gunnarsson and H. Hjelmberg, *Phys. Scr.*, **11**, 97 (1975).
b) O. Gunnarsson, H. Hjelmberg, and B.I. Lundqvist, *Surf. Sci.*, **63**, 348 (1977).
- 19) a) C. Pisani, *Phys. Rev.*, **B17**, 3143 (1978).
b) C. Pisani and F. Ricca, *Surf. Sci.*, **92**, 481 (1980).
c) C. Pisani, R. Dovesi, and R. Nada, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7448 (1990).
- 20) a) J.P. Muscat and D.M. Newns, *Surf. Sci.*, **89**, 282 (1979).
b) J.P. Muscat and D.M. Newns, *Phys. Rev.*, **B27**, 2025 (1979).
c) J.P. Muscat, *Surf. Sci.*, **99**, 609 (1980).
d) J.P. Muscat and D.M. Newns, *Surf. Sci.*, **105**, 570 (1981).
e) J.P. Muscat, *Surf. Sci.*, **110**, 85 (1981).
f) J.P. Muscat, *Surf. Sci.*, **110**, 389 (1981).
g) J.P. Muscat, *Surf. Sci.*, **118**, 321 (1982).
h) J.P. Muscat, *Surf. Sci.*, **148**, 237 (1984).
- 21) a) J.L. Whitten and T.A. Pakkanen, *Phys. Rev.*, **B21**, 4357 (1980).
b) J.L. Whitten, *Phys. Rev.*, **B24**, 1810 (1981).
c) P. Cremaschi and J.L. Whitten, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1242 (1981).
d) P. Cremaschi and J.L. Whitten, *Surf. Sci.*, **112**, 343 (1981).
e) P. Madhavan and J.L. Whitten, *Surf. Sci.*, **112**, 38 (1981).
f) P. Madhavan and J.L. Whitten, *J. Chem. Phys. Lett.*, **111**, 215 (1982).
g) H. Yang and J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5329 (1988).
- 22) W. Ravenek and F.M.M. Geurts, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1613 (1986).
- 23) M. Matos, B. Kirtman, and C.P. DeMelo, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1019 (1988).
- 24) D.E. Ellis, J. Guo, and H.P. Cheng, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3024 (1988).
- 25) J.E. Inglesfield and G.A. Benesh, *Phys. Rev.*, **B37**, 6682 (1988).
- 26) a) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4995 (1987).
b) H. Nakatsuji, H. Nakai, and Y. Fukunishi, *J. Chem. Phys.*, **95**, 640 (1991).
- 27) a) K. Balasubramanian, P.Y. Feng, and M.Z. Liao, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6955 (1988).
b) K.K. Das and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2433 (1989).
c) K.K. Das and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, **91**, 6254 (1989).
d) K. Balasubramanian and J.Z. Wang, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7761 (1989).
e) K. Balasubramanian and M.Z. Liao, *J. Chem. Phys.*, **92**, 361 (1988).
f) K. Balasubramanian and P.Y. Feng, *J. Chem. Phys.*, **92**, 541 (1990).
- 28) a) R.C. Binning, Jr. and L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1860 (1990).
b) R.C. Binning, Jr. and L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3688 (1990).
- 29) C.M. Marian, M.R.A. Blomberg, and P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3589 (1989).
- 30) M.Y. Chou and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev.*, **B39**, 5623 (1989).
- 31) A.S. Hira and A.K. Ray, *Phys. Rev.*, **B40**, 3507 (1989).
- 32) T.N. Truong, D.G. Truhlar, J.R. Chelikowsky, and M.Y. Chou, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1973 (1990).
- 33) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki, and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5759 (1988).
- 34) H. Nakatsuji, M. Hada, and T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1902 (1987).
- 35) a) H. Nakatsuji and M. Hada, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8264 (1985).
b) H. Nakatsuji, M. Hada, and T. Yonezawa, *Surf. Sci.*, **185**, 319 (1987).
- 36) a) H. Kobayashi, H. Teramae, T. Yamabe, and M. Yamaguchi, *Surf. Sci.*, **141**, 580 (1984).
b) I.G. Cuesta, J.M. Sabater, A.M.S.D. Meras, M. Merchan, and I.N. Gil, *Mol. Phys.*, **66**, 659 (1989).
- 37) a) M.R.A. Blomberg and P. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5682 (1983).
b) P. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, and C.W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **81**, 2103 (1984).
c) A. Mattsson, I. Panas, P. Siegbahn, U. Wahlgren, and H. Akeby, *Phys. Rev.*, **B36**, 7389 (1987).
d) I. Panas, P. Siegbahn, and U. Wahlgren, *Theor. Chim. Acta*, **74**, 167 (1988).
e) P. Siegbahn, M. Blomberg, I. Panas, and U. Wahlgren, *Theor. Chim. Acta*, **75**, 143 (1989).
- 38) J. Harris and S. Andersson, *Phys. Rev.*, **B55**, 1583 (1985).
- 39) 季刊化学総説 No. 7, “活性酸素種の化学”, 学会出版センター (1990).

- 40) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1975).
- 41) J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic, New York (1975).
- 42) O₂/Pd:
a) C. Nyberg and C.G. Tengstal, *Surf. Sci.*, **126**, 163 (1983).
b) R. Imbihl and J.E. Demuth, *Surf. Sci.*, **173**, 395 (1986).
- 43) O₂/Pt:
a) K.C. Prince, K. Duckers, K. Horn, and V. Chab, *Surf. Sci.*, **200**, L451 (1988).
b) J.L. Gland, A. Sexton, and G.B. Fisher, *Surf. Sci.*, **95**, 587 (1980).
c) W. Eberhardt, T. Upton, S. Cramm, and L. Incocchia, *Chem. Phys. Lett.*, **146**, 561 (1988).
- 44) O₂/Cr:
N.D. Shinn and T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **176**, 635 (1986).
- 45) O₂/Ag:
a) D. Schmeisser, J.E. Demuth, and Ph. Avouris, *Phys. Rev.*, **B26**, 4857 (1982).
b) C. Pettenkofer, I. Pockrand, and A. Otto, *Surf. Sci.*, **135**, 52 (1983).
c) C. Pettenkofer, J. Eickmans, U. Erturk, and A. Otto, *Surf. Sci.*, **151**, 9 (1985).
d) A. Sexton and R.J. Madix, *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 294 (1980).
e) C. Backx, C.P.M. deGroot, and P. Biloen, *Appl. Surf. Sci.*, **6**, 256 (1980).
f) C. Backx, C.P.M. deGroot, and P. Biloen, *Surf. Sci.*, **104**, 300 (1981).
g) D.A. Outka, J. Stohr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon, and R.J. Madix, *Phys. Rev.*, **B35**, 4119 (1987).
h) C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, **157**, 43 (1985).
i) P.B. Clarkson and A.C. Cirillo, Jr., *J. Catal.*, **33**, 392 (1974).
j) K. Bange, T.E. Madey, and J.K. Sass, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 56 (1985).
k) K.C. Prince and A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **126**, 49 (1983).
l) M.A. Bartreau and J. Madix, *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 85 (1983).
m) A. Pushmann and J. Haase, *Surf. Sci.*, **144**, 559 (1984).
- 46) O₂/Cu:
a) A. Spitker and H. Luth, *Surf. Sci.*, **118**, 121, 136 (1982).
b) P.V. Kamath and C.N.R. Rao, *Surf. Sci.*, **88**, 464 (1984).
c) K. Prabhakaran, P. Sen, and C.N.R. Rao, *Surf. Sci.*, **177**, L971 (1986).
d) K. Prabhakaran and C.N.R. Rao, *Surf. Sci.*, **198**, L307 (1988).
e) J.M. Mundenar, A.P. Baddorf, E.W. Plummer, L.G. Sneddon, R.A. Didio, and D.M. Zehner, *Surf. Sci.*, **188**, 15 (1987).
f) J.M. Mundenar, E.W. Plummer, L.G. Sneddon, A.P. Baddorf, D.M. Zehner, and G.R. Gruzalski, *Surf. Sci.*, **198**, L309 (1987).
- 47) a) R.W. Godby, *Phys. Rev.*, **B32**, 7641 (1985).
b) R.W. Godby, *Phys. Rev.*, **B32**, 5432 (1985).
- 48) P.S. Bagus, C.J. Nelin, I.P. Batra, and C.W. Bauschlicher, Jr., *Phys. Rev.*, **B35**, 441 (1987).
- 49) a) I. Panas and P. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 458 (1988).
b) I. Panas, P. Siegbahn, and U. Wahlgren, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6791 (1989).
- 50) J.H. Lin and B.J. Garrison, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2904 (1984).
- 51) A. Selmani, J. Andzelm, and D.R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 829 (1986).
- 52) M.L. McKee, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3143 (1987).
- 53) T.H. Upton, P. Stevens, and R.J. Madix, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3988 (1988).
- 54) E.A. Carter and W.A. Goddard, III, *Surf. Sci.*, **209**, 243 (1989).
- 55) K. Broomfield and R.M. Lambert, *Mol. Phys.*, **66**, 421 (1989).
- 56) a) P.J. van den Hoek, E.J. Baerends, and R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6469 (1989).
b) P.J. van den Hoek and E.J. Baerends, *Surf. Sci.*, **221**, L791 (1989).
c) M.C. Zonneville, R. Hoffmann, P.J. van den Hoek, and R.A. van Santen, *Surf. Sci.*, **223**, 233 (1989).
d) K.A. Jorgensen and R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3046 (1990).
- 57) H. Nakatsuji and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 283 (1990).
- 58) H. Nakatsuji and H. Nakai, *Can. J. Chem.*, 投稿中.
- 59) G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2772 (1964).
- 60) a) H.L. Li, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1755 (1978).
b) T.T. Rantala and A. Rosen, *Phys. Rev.*, **B34**, 837 (1986).
c) P.S. Bagus, C.J. Nelin, K. Hermann, and M.R. Philpott, *Phys. Rev.*, **B36**, 8169 (1987).
d) S.P. Mehandru and A.B. Anderson, *Surf. Sci.*, **201**, 345 (1988).
e) R.F. Frey and E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5555 (1989).
f) C. Rong and C. Satoko, *Surf. Sci.*, **223**, 101 (1989).
g) Y. Mochizuki, K. Tanaka, and K. Ohno, *Phys. Rev.*, **B39**, 11907 (1989).
h) D. Drakova and G. Doyen, *Surf. Sci.*, **226**, 263 (1990).
- 61) K. Hermann, P.S. Bagus, and C.J. Nelin,

- Phys. Rev.*, B35, 9467 (1987).
- 62) a) S.R. Chubb, E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hiskes, and A.M. Karo, *Phys. Rev.*, B 36, 4112 (1987).
 b) R.J. Behm, D.K. Flynn, K.D. Jamison, G. Ertl, and P.A. Thiel, *Phys. Rev.*, B36, 9267 (1987).
- 63) H. Ishida and K. Terakura, *Phys. Rev.*, B36, 4510 (1987).
- 64) S. Katsuki, Y. Sakai, and E. Miyoshi, *Surf. Sci.*, 220, 181 (1989).
- 65) G. Pirug and H.P. Bonzel, *Surf. Sci.*, 199, 371 (1988).
- 66) C.W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.*, 118, 395 (1985).
- 67) C.W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.*, 115, 535 (1985).
- 68) J. Li, B. Schiott, R. Hoffmann, and D.M. Proserpio, *J. Phys. Chem.*, 94, 1554 (1990).

Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•Profile•

足立 裕彦・あだち ひろひこ 1940 年生れ。1963 年京都大学理学部化学科卒業／京都大学大学院理学研究科修士課程終了後、大阪大学工学部助手 (1965 年)、兵庫教育大学助教授 (1981 年) を経て、1986 年兵庫教育大学教授。現在に至る：工学博士

川村 恭範・かわむら やすのり 1968 年生れ。1989 年北海道大学理学部化学第二学科卒業／北海道大学理学研究科化学第二専攻修士課程進学。現在に至る：理学士〈研究テーマと抱負〉遷移金属とメチレンジラジカルの電子状態に関する研究。

北浦 和夫・きたうら かずお 1948 年生れ。1971 年大阪市立大学理学部化学科卒業／分子科学研究所理論系助手 (1979 年)、大阪市立大学理学部助手 (1981 年) を経て、1989 年分子科学研究所電子計算機センター助教授。現在に至る：理学博士〈研究テーマと抱負〉凝縮系のシミュレーションのための分子間ポテンシャルの研究を行っている。

古賀 伸明・こが のぶあき 1958 年生れ。1980 年京都大学工学部石油化学科卒業／京都大学工学研究科石油化学専攻博士課程中途退学後、分子科学研究所技官 (1983 年) を経て、1986 年分子科学研究所理論研究系助手。現在に至る：工学博士〈研究テーマと抱負〉有機金属反応を中心とした化学反応の量子化学。

小林 久芳・こばやし ひさよし 1951 年生れ。1979 年京都大学大学院工学研究科博士課程中退／京都府立大学生活科学部助手 (1979 年) を経て、1986 年京都府立大学生活科学部講師。現在に至る：工学博士〈研究テーマと抱負〉触媒の量子化学。特に固体触媒など大きな(複雑な)系を扱う方法を確立したい。

酒井 章吾・さかい しょうご 1948 年生れ。1972 年関西大学工学部応用化学科卒業／1978 年関西大学大学院工学研究科博士課程修了。ピッツバーグ大学化学科博士研究員、ノースダコタ州立大学化学科博士研究員を経て、1989 年大阪産業大学工学部助教授。現在に至る：工学博士〈研究テーマと抱負〉化学反応をより正確に、より容易に理解すること。① 典型金属の関係する反応。② 化学反応の電子論的分類。③ 情報関係化学、特にスイッチング分子 (分子素子) に興味がある。

榎 茂好・さかき しげよし 1946 年生れ。1969 年京都大学工学部燃料化学科卒業／1974 年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。熊本大学工学部助手、助教授を経て、1990 年熊本大学工学部応用化学科教授。現在に至る：工学博士〈研究テーマと抱負〉遷移金属錯体の構造・結合性・電子状態・触媒作用に関する分子軌道研究。複雑で多様性に満ちた遷移金属錯体の化学を理論の立場から、統一的に見通しよく理解し、新しい展開、発展に貢献できれば、と考えています。

島 信幸・しま のぶゆき 1954 年生れ。1977 年東京大学理学部物理学科卒業／東京大学大学院 (1977~81 年)、分子科学研究所理論第一 (1981~83 年)、東京大学理学部 (1983~90 年) を経て、1990 年姫路工業大学理学部助教授。現在に至る：理学博士〈研究テーマと抱負〉固体および表面の電子状態。強い電子相関のある系の電子状態。電極での微視的過程。生体の電子論的アプローチ。