

金属と金属酸化物表面への 水素の吸着と化学反応

中 辻 博* 波 田 雅 彦**

1. はじめに

固体表面における水素分子の挙動は、吸着、解離、移動、吸蔵、再結合などといった表面の基本的な現象を含んでいる。それゆえ、表面-水素分子系は表面反応を理論的に研究する上での最も単純かつ有用なモデル系として採用され、数多くの研究がなされてきた。我々も、パラジウム表面での水素分子の化学吸着に関する研究⁽¹⁾を始めとして、表面反応に関する幾つかの研究⁽²⁾⁻⁽²⁴⁾を進めてきた。今回、金属表面および金属酸化物表面での水素分子の解離吸着と、解離水素の関与する化学反応に絞って、我々の研究を中心に述べ、金属と金属酸化物における電子的な解離メカニズムの相違や、解離水素の反応性の特徴について考察することにする。

まず最初に、固体表面を扱う理論について、本稿の話題の範囲で若干説明を加えておきたい。量子化学の理論を表面の問題に適用するために、多くの場合クラスターモデルが用いられる。この方法では、表面の部分構造を模した原子の集まり(クラスター)を表面のモデルとして採用する。このため、分子計算のために作られた理論や計算方法がそのまま利用できるが、他方、定量的な結果がクラスターの形やサイズに依存し、大きな電荷移動を伴う表面反応ではクラスターの電子状態が正しく記述されない、といった恨みがある。例えば、パラジウム⁽⁶⁾や銀表面での酸素分子の解離吸着⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾、アルカリ金属でのハロゲン分子の吸着、発光、電子放出⁽¹¹⁾など、表面と吸着分子間で1~3電子もの移動を伴う現象では、ク

ラスターモデルで電子状態を正しく記述することが困難となる。このような困難を解決するため、我々はDipped Adcluster Model⁽⁵⁾⁽⁶⁾を提案し、これらの問題に適用してきた。この方法では、吸着分子を持つクラスターが周囲の固体と電子を授受して平衡状態にあるとすることによって、クラスター周囲の効果を取り込んでいる。幸いにも、水素の解離や移動の関与する現象では、これほど大きな電荷移動は起こらず、したがってクラスターモデルが有効に働くと考えられる。他にも、embedded cluster model⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾や表面構造に周期境界条件を用いる方法⁽³¹⁾⁽³²⁾などがあり、興味のあるかたは各々の文献を参照していただきたい。

電子状態を表現する波動関数の信頼性は、表面のモデル化と並んで、もう一つの重要な問題である。表面の反応や物性を研究する上で、Hartree-Fock法(分子軌道法)の与える結果はしばしば不十分であるため、Hartree-Fock近似を越えた理論、すなわち電子相関を考慮した理論が必要となる。例えば、後に述べる金属表面での水素分子の解離反応では、電子相関を考慮しない場合、解離状態を定性的にすら得ることができない⁽¹⁾。また、解離反応に励起状態が関与する場合⁽²⁾、複数の吸着種が存在し、それぞれが表面の基底状態や励起状態に関係している場合⁽⁷⁾⁽⁹⁾、表面光反応を始め、表面からの発光や電子放出を伴う反応⁽¹¹⁾などでは電子相関が重要であり、特に表面励起状態を考慮することが重要である。これらの系の記述には、我々の研究室で開発してきた、基底状態と励起状態の波動関数を電子相関を含めて有効に計算する理論であるSAC/SAC-CI法⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾が有用であることが、本稿で

* 京都大学教授；工学部合成・生物化学教室(〒606 京都市左京区吉田本町)

** 京都大学助手；工学部合成・生物化学教室

Chemisorption and Chemical Reaction of Hydrogen on Metal and Metal Oxide Surfaces; Hiroshi Nakatsuji*, Masahiko Hada** (Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: hydrogen chemisorption, surface reaction, metal surface, metal oxide surface, cluster model, symmetry adapted cluster(SAC), symmetry adapted cluster-configuration interaction(SAC-CI), molecular orbital method

1994年11月14日受理

も示すように、多くの研究例の中で示されてきた。この方法のプログラムは、京都大学大型計算機センター、分子科学研究所電子計算機センターを通じて入手できる⁽²⁸⁾。

2. 水素分子の解離吸着

水素分子の解離吸着に関しては多くの研究が報告されている。SiegbahnらはNiやCu表面での水素や酸素の吸着に関して、クラスターサイズ依存性などを検討⁽³³⁾⁽³⁴⁾している。BalasubramanianらはNi, Pd, Ptクラスター上での水素分子と水素原子の吸着⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾, Salahubらは密度汎関数法によって金属表面への水素原子の吸着⁽³⁸⁾を研究している。小林ら⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾, 諸熊ら⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾は酸化物表面への水素分子やC-H結合の解離メカニズムを研究している。ここでは、我々の研究結果から、Pt⁽²⁾, Pd⁽¹⁾表面、およびZn-O⁽³⁾, ZrO₂表面⁽¹²⁾への水素分子の解離吸着について説明し、各表面での解離反応の電子的メカニズムを比較検討したい。

(1) パラジウム表面⁽¹⁾

水素分子はパラジウム表面で殆ど活性化エネルギーを必要とせず解離し、さらにパラジウム内部に吸蔵されることが知られている。435 kJ/molもの結合エネルギーを持つ水素分子が容易に解離するための電子的メカニズムは如何なるものであろうか？ まず、パラジウム原子1個のモデルから検討した。1個のパラジウムに水素分子を接近させると、水素間距離が0.0741 nmから少し伸びた0.0768 nm安定な三角形構造となり、解離状態に対応する構造は存在しなかった。パラジウム2個のクラスターでは、水素分子はPd₂上

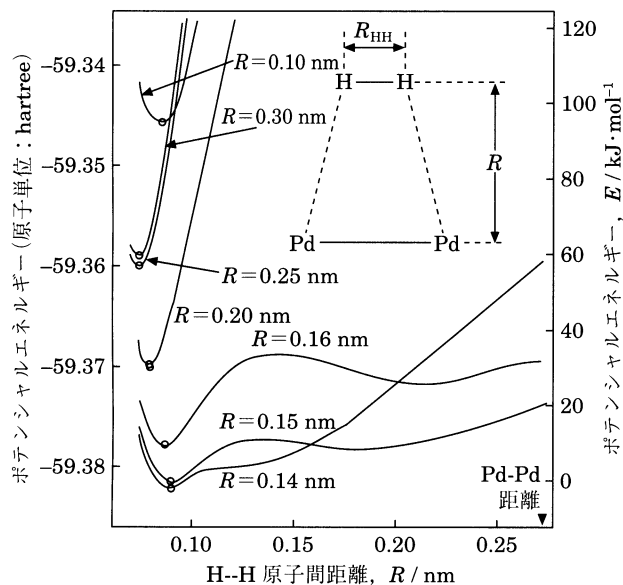


図1 Pd₂-H₂系のいくつかの距離RにおけるH-H結合の伸縮ポテンシャル曲線。計算方法はMCSCF法である。

にブリッジ状 side-on で吸着し、解離に至った。図1はパラジウムからの距離Rを固定したときの水素分子の伸縮ポテンシャル曲線をMCSCF法で計算した結果である。Rが大きいとき、すなわちパラジウムと水素分子の距離が遠いときには、伸縮ポテンシャルは単独の水素分子のものと大差ない。しかし、Rが0.16 nmになるとポテンシャル曲線は水素の解離に対して急に平坦となり始め、R=0.15 nmで解離吸着に対応する新たな極小点が出現する。このように、パラジウムは2個のクラスターによって水素分子を解離させることができる。

図1のR=0.15 nmでの解離過程を、励起状態も含めて、さらに定量的に扱うためにSAC/SAC-CI法で再度計算した。その結果を図2に示す。解離吸着は分子状吸着より9.2 kJ/mol安定となり、解離へ至るポテンシャル障壁は14.2 kJ/molとなった。また、この系の励起状態は基底状態より常に200 kJ/mol程度高くなっており、Melius⁽⁴³⁾が提案した励起状態の関与した解離過程でないことが分かった。

水素分子の解離反応に寄与する軌道相互作用を図3に示す。水素のσ軌道がパラジウムのσ_g軌道(5s)に電子を供与し、パラジウムのδ₀軌道(4d)から水素のσ*軌道に電子が逆供与される。これらの軌道相互作用によって、H-H結合が弱まると同時にPd-H結合が生成し、水素分子は基底状態のまま解離状態に至ることができる。

図4は水素分子がパラジウム表面に接近し解離する過程で

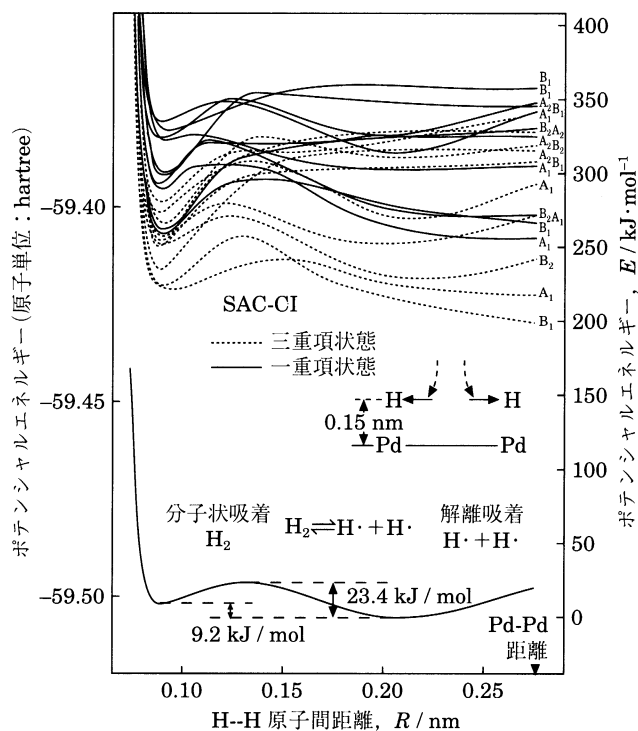


図2 Pd₂-H₂系のH-H結合の伸縮ポテンシャル曲線。R=0.15 nmの場合。計算方法はSAC/SAC-CI法である。

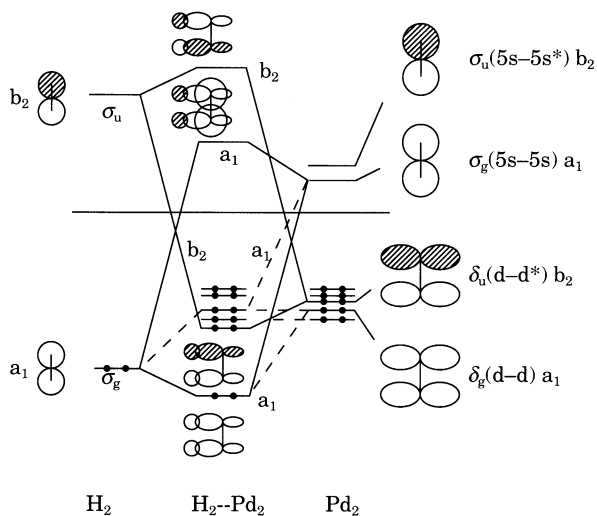


図3 H₂とPd₂の軌道相関図.

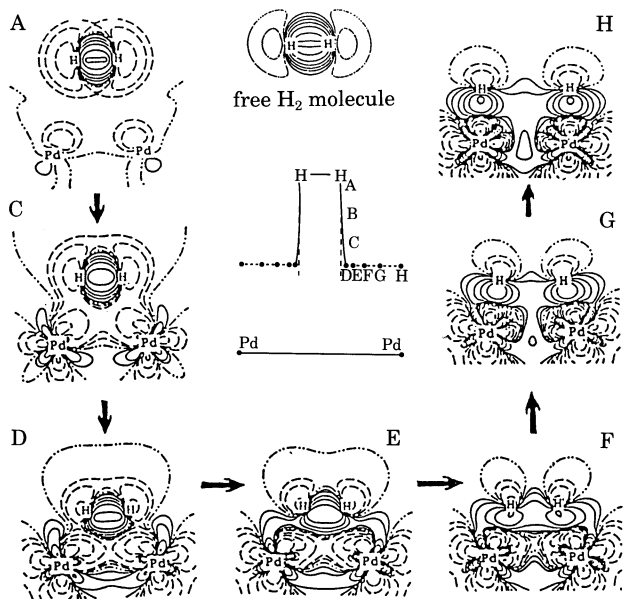


図4 H₂がPd₂上に化学吸着してゆくプロセスでの電子分布の変化. 分布の定義式は,

$$\Delta\rho = \rho(\text{Pd}_2\text{-H}_2) - \rho(\text{Pd}_2) - \rho(\text{H}) - \rho(\text{H})$$
 で与えられる.

の電子密度の変化を示している. 実線は電子密度が増加したことを, 破線は減少したことを示す. 水素分子が表面に接近すると(A→D), 水素分子の結合領域に集まっていた電子が次第にパラジウムの方向へ歪み, 水素間の距離が伸びると(D→H)電子はH-Hの結合領域からPd-Hの結合領域へ移動する様子が分かる. このような大きな電子状態の変化が21 kJ/mol以内のエネルギー変化で起こることは極めて興味深い.

水素吸着したパラジウム表面の光電子スペクトルを図5上

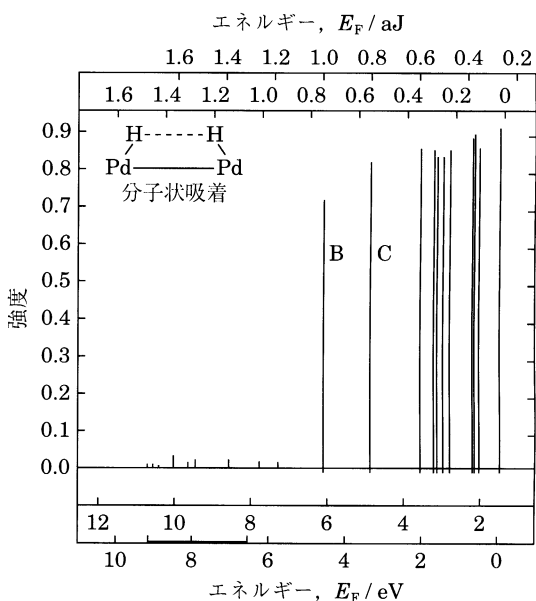
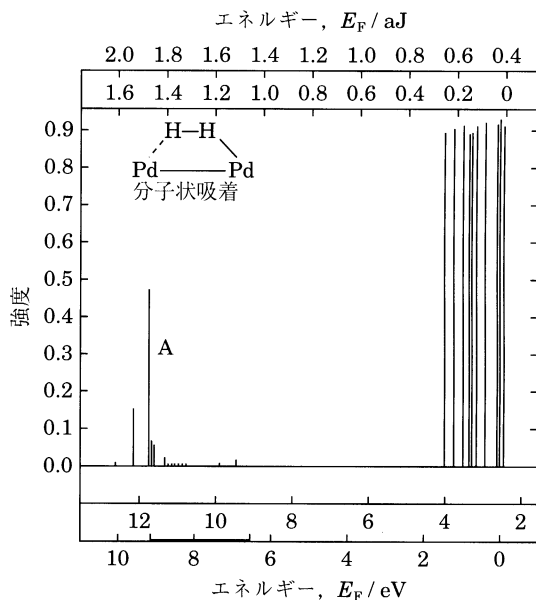
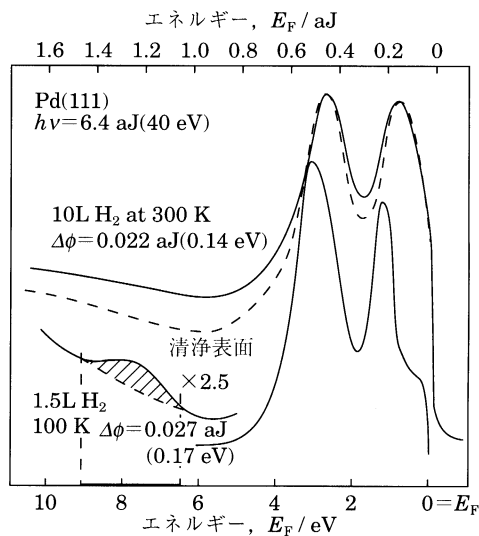


図5 清浄パラジウム表面と水素吸着したパラジウム表面の photoemission スペクトル(上段)と SACI法で計算したPd₂-H₂のイオン化スペクトル.(中段, 下段)

部に示す。低温でパラジウムの清浄表面に水素分子を吸着させると 1.1~1.4 aJ (7~9 eV) のバンドが出現し、温度の上昇に伴い不可逆的に消失する。SAC-CI 法で計算した Pd₂-H₂ 系のイオン化スペクトルを図 5 中下に示す。図中段は分子状吸着の場合であり、フェルミレベルから 1.47 aJ (9.2 eV) の位置(A)に H-H 結合に由来するピークが存在する。図下段は解離状吸着の場合であり、A のピークは消失し、Pd-H 結合に由来する 0.72 aJ (4.5 eV) (B) と 0.53 aJ (3.3 eV) (C) のピークが出現している。この結果は 1.1~1.4 aJ (7~9 eV) のバンドが分子状吸着に対応していることを示唆している。また、分子状吸着状態が解離吸着状態より不安定であることから、温度の上昇に伴う不可逆的なバンドの消失が説明された。

(2) 白金表面⁽²⁾

白金上での水素分子の解離吸着は、その電子的メカニズムにおいて、パラジウムとどのように異なっているだろうか。まず、白金原子 1 個に水素分子が接近する場合を図 6 で検討した。図の ¹A₁ カーブに見られるように水素分子は白金原子に対して side-on で接近し解離に至る。この解離吸着に至る白金原子の状態は基底状態 ³D (d⁹s¹) ではなく、励起状態 ¹S (d¹⁰) である。この点で、Pt 表面における電子的メカニズムは、パラジウムの場合と大きく異なっている。このように、触媒活性な状態は、表面の基底状態ではなく励起状態である場合も多く、表面反応の研究では、いくつかの低い状態を同時に研究することが重要である。SAC/SAC-CI 法はこの目的に適している。

次に、2 個の白金原子と水素分子との反応について、白金上 side-on とブリッジ状の side-on について検討したが、いずれの場合も解離吸着に対して高いエネルギー障壁が存在した。この結果は、Pt₂ クラスタが水素分子の解離吸着に対する表面のモデルとして適切でないことを示していると思われる。さらに、直線状に並んだ 3 個の白金原子からなるクラスタを検討した結果、1 個の場合と同様に水素分子の解離に対して活性であった。さらに、解離した水素原子は隣接した白金原子上へ自然に移動することが示された。

次に金属酸化物表面での水素分子の解離反応について考えてみよう。分光学的方法によって、幾つかの金属酸化物で表面水素の挙動が詳細に研究されている。これらの挙動は金属表面とは異なるメカニズムに基づいているのであろうか。以下に 2 つの研究例を紹介する。

(3) 酸化亜鉛表面⁽³⁾

酸化亜鉛表面では幾つかの解離吸着と分子状吸着の存在が実験的に示唆されている。ここでは水素分子が解離し Zn-H 結合と O-H 結合が生成するヘテロリティックな解離を研究した。この解離状態はその後の触媒作用に重要であると考えられている。クラスタは 1 個の Zn-O を用いた。酸化物表

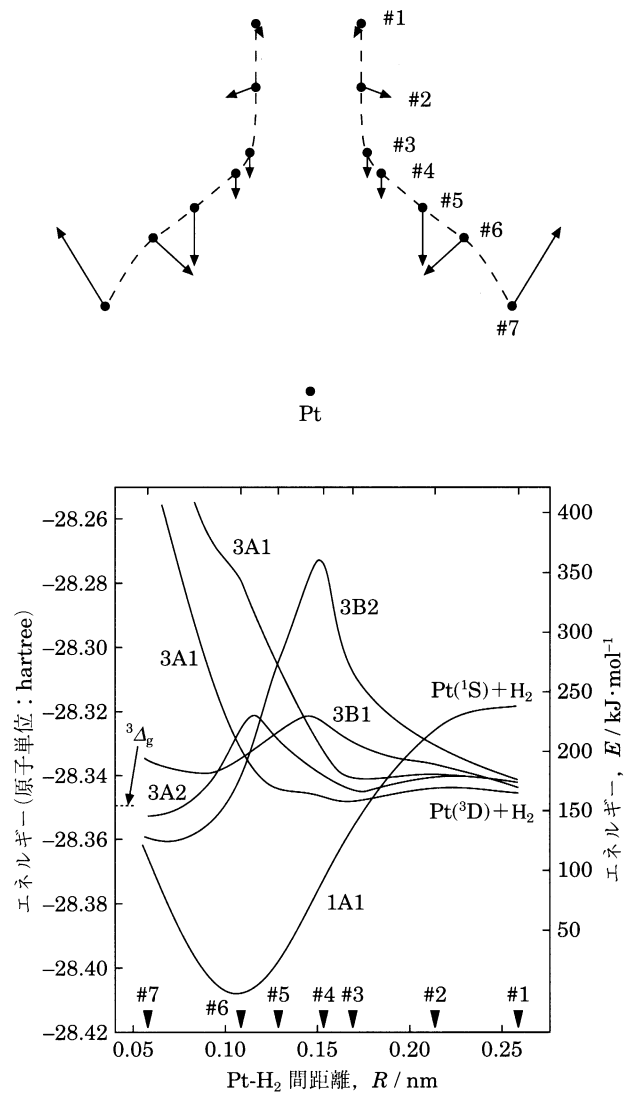


図 6 Pt-H₂ 系での H₂ の解離反応の経路および基底状態と励起状態のポテンシャル曲線。左側の ³A_g はリニア型における最安定状態を示している。計算方法は SAC/SAC-CI 法である。

面では表面の電場は重要な役割を果たすと考えられるため、Zn-O クラスタの周囲を取り囲む第 1 層と第 2 層に点電荷を配置した。単独の Zn-O 分子では 2 つの電子状態 (¹Σ⁺, ³Π) が接近している。周囲の静電場を考慮すると ³Π は不安定化し、水素分子の解離反応は基底状態である ¹Σ⁺ で起こると考えられる。このように表面の静電場は、クラスタの電子状態が表面の電子状態をよりよく再現するように作用する。

Zn-O 上での水素の解離過程を図 7 に示す。図中の矢印は水素に働く force である。#2~3 で force は反発的であるが、#4 ではほぼ零となり、その後引力に転じる。したがって、遷移状態は #4 近傍であり、活性化エネルギーは 48.1 kJ/mol と計算される。#6 が解離状水素の安定構造であり、

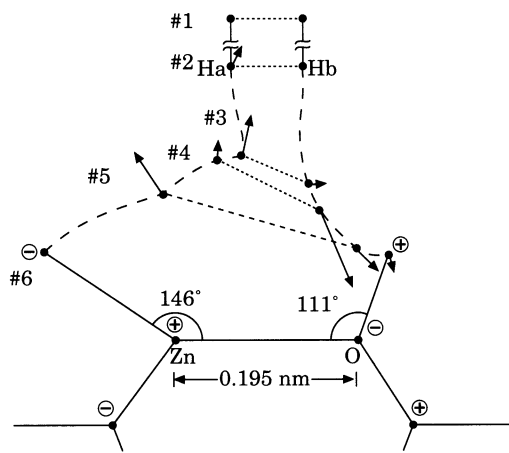


図7 ZnO-H₂系でのH₂の解離反応の経路と各構造での水素原子に働くforceを示す。

吸着エネルギーは308 kJ/molと計算された。

解離反応を促進する電子的メカニズムはZn-OとH₂のHOMO-LUMO相互作用であるが、直接相互作用しているZnOのZn⁺とO⁻という電荷分極による表面静電場が水素分子のHOMOとLUMOを変形させ、ヘテロリティックな解離反応を容易にすることが分かった。この状況を図8に示す。電子が占有するH₂のHOMOは電場と逆方向の水素側へ変形し、LUMOはHOMOとの直交性から逆方向に変形する。一方、表面の電子状態は酸素上がHOMO、Zn上がLUMOであり、したがって水素分子の軌道変形は表面との相互作用が容易となるように作用する。このように金属酸化物では直接相互作用する表面原子の電荷分布が作る電場が重要な働きをしていることが分かる。

(4) 酸化ジルコニウム表面⁽¹²⁾

もう1例の金属酸化物表面の研究として酸化ジルコニウムを取りあげる。酸化ジルコニウム上に吸着された水素分子

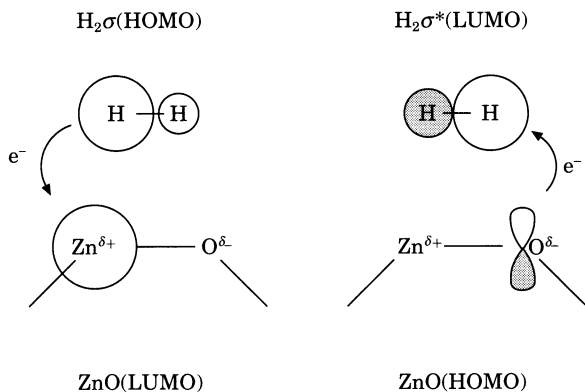


図8 表面の電荷分布によって水素分子のHOMOとLUMOが変形し、ZnO表面と水素分子の相互作用が促進されることを示す概念図。

には3種類の分子状吸着状態と2種類の解離吸着状態の存在が実験的に示唆されている。我々はZr₃O₈クラスターをZn-Oと同様に点電荷に埋め込んだモデル(図9)を用いてこれらの吸着状態を検討した。その結果、図10に示す安定な吸着構造が得られた。分子状吸着ではZr上でside-on型、O上でend-on型の構造が得られた。解離吸着では、Zr上とO上にそれぞれ1個の水素原子が吸着し、H₋, H₊型の荷電をもっていて、O上の水素原子は2層目のZr側へ傾いた構造が得られた。解離吸着エネルギーは95.0 kJ/molであり、実験値33 kJ/mol⁽⁴⁴⁾より大きく計算された。表1はこれらの吸着構造で計算した伸縮振動スペクトルを実測値と比較したものである。

図11に分子状吸着状態から解離状吸着状態に進む反応の経路に沿ったエネルギー変化を示す。反応経路は図12の中央に#1~#7として示しているので同時に参照していただきたい。#1と#7は、それぞれZr上での分子状吸着構造とZr-O上の解離吸着構造であり、図10の(a)と(c)に対応する。#1~#3では水素分子がZrを中心とした円周上を移動している。#4~#6で水素間距離が伸びて解離に至る。遷移状態は#5近傍である。図11には3本のポテンシャル曲線が描かれているが、それぞれ、(a) freeな水素分子の解離、(b) Zr₃O₈の代わりに置いた点電荷上での水素分子の解離、(c) 酸化ジルコニウムZr₃O₈上での水素分子の解離、に対応する。反応の活性化エネルギーは曲線cの結果から92 kJ/molであり、実験値42 kJ/mol⁽⁴⁴⁾より大きい。曲線aと曲線cの差は酸化ジルコニウム表面の触媒活性を表しており、表面の効果によって活性化エネルギーは142 kJ/mol低下し

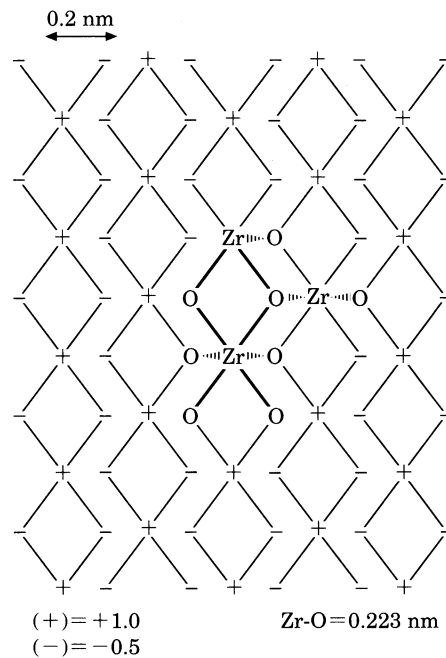


図9 酸化ジルコニウム表面のモデルとして用いたZr₃O₈クラスター。

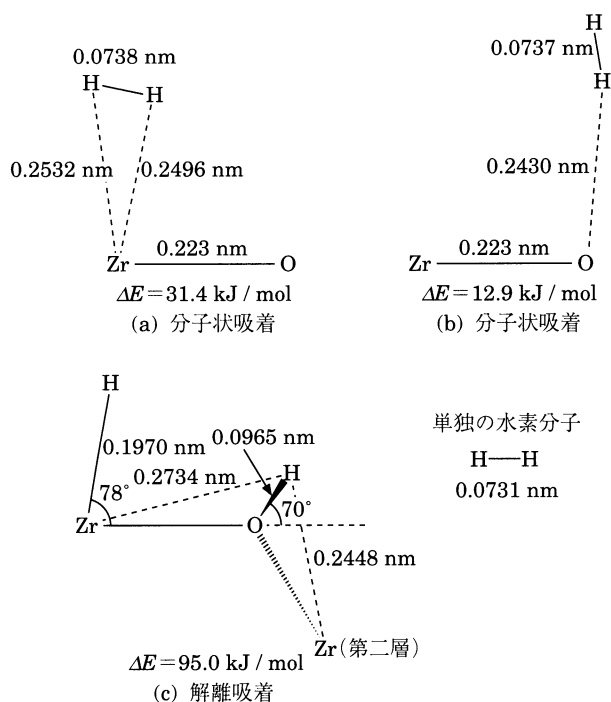


図10 Zr_3O_8 クラスタ上での水素の吸着構造. クラスタ中央の Zr-O 近傍で分子状吸着と解離吸着の構造を最適化した.

ている. 曲線 a と曲線 b の差 46 kJ/mol は静電場のみの効果であり, 142 kJ/mol と比べて小さい. 静電場は, Zn-O 表面と同様に, 水素分子の HOMO と LUMO を変形させることによって反応を促進しており, その効果は曲線 a と曲線 c の差に含まれている. 図12には反応経路に沿って電子密度の変化を描いた. 水素分子の結合が, 反応の進行に伴い Zr-H 結合と O-H 結合に変化していく様子が理解できる.

以上のように, 固体表面での水素分子の解離反応は, 表面と水素の電子的相互作用, つまり HOMO-LUMO 相互作用, によって促進される. これは金属表面と金属酸化物表面で共通である. 一方, 金属表面では電子相関や表面の励起状態が重要であるのに対し, 金属酸化物では電荷分極による表面静電場の役割が大きく, この効果を考慮しないで解離過程を定量的に記述することは困難である.

表1 ZrO_2 表面の各サイトへ吸収した水素の伸縮振動数 (m^{-1})

構造	分子状吸着 (H-H)		解離吸着			O-H	
	計算値	実験値	構造	計算値	実験値	計算値	実験値
a	430200	399600	c	181000	156200	331000	366300
b	432400	403100					
		405400					

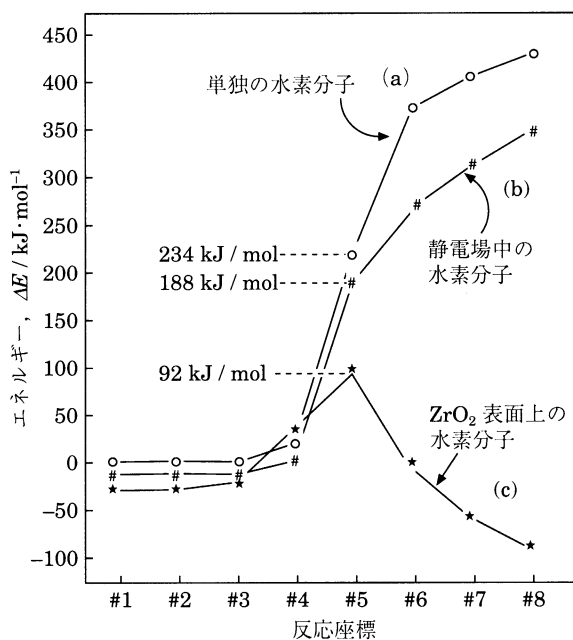


図11 水素の解離過程に伴うエネルギーの変化. (a)は気相中の水素分子, (b)は点電荷上の水素, (c)は ZrO_2 表面上の水素を示す. #1~#8は図12中央に定義する.

3. 固体表面の化学反応

次に, 解離水素の関与する化学反応について説明し, 固体表面で解離した水素原子が如何なる反応活性を持つかを検討する. 金属表面と金属酸化物表面について1例ずつ紹介する.

(1) パラジウム表面でのアセチレンの水素化反応⁽⁴⁾

上記したように, パラジウム上で水素原子は容易に原子状に解離した. この解離水素の反応活性を調べるため, パラジウム上でアセチレンの水素化反応を研究した. 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と直接反応する反応機構 (Eley-Rideal; ER 機構) と反応分子も表面に吸着してから水素化が起こる機構 (Langmuir-Hinshelwood; LH 機構) が考えられる. 実験的にはアセチレンは LH 機構で反応すると考えられている. 我々は両

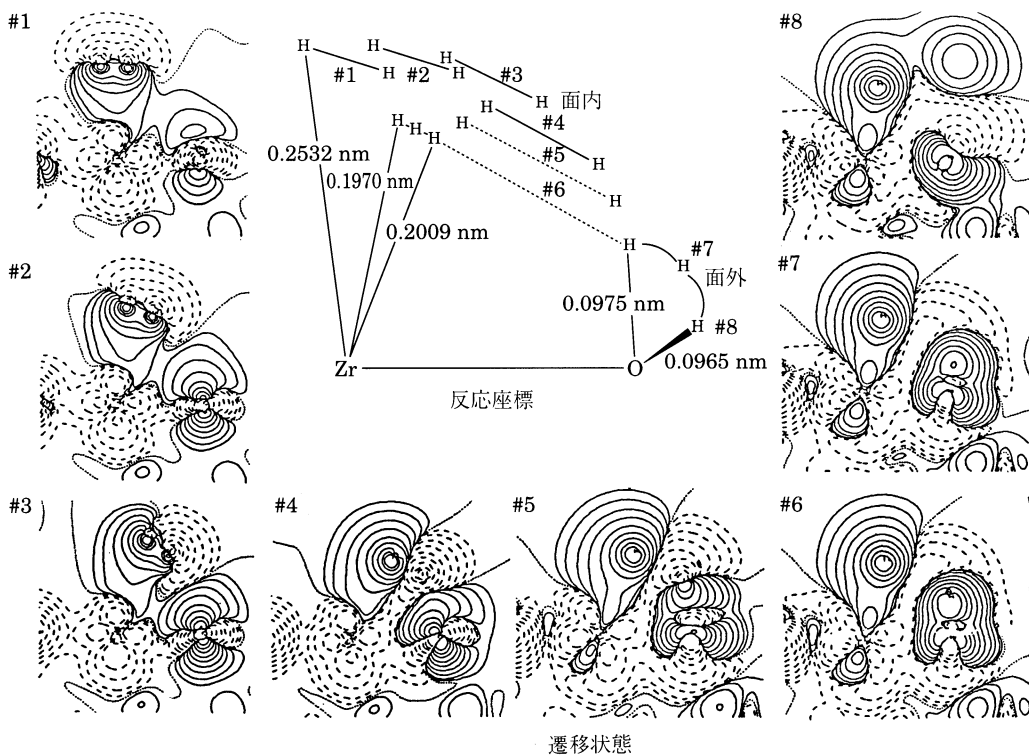


図12 ZrO₂表面での水素分子の解離反応に伴う電子密度の変化. 実線は電子の増加, 破線は減少を表す. 電子密度の変化 $\Delta\rho$ は

$$\Delta\rho = \rho(\text{ZrO}_2\text{-H}_2) - \rho(\text{ZrO}_2) - \rho(\text{H}) - \rho(\text{H})$$

で定義する.

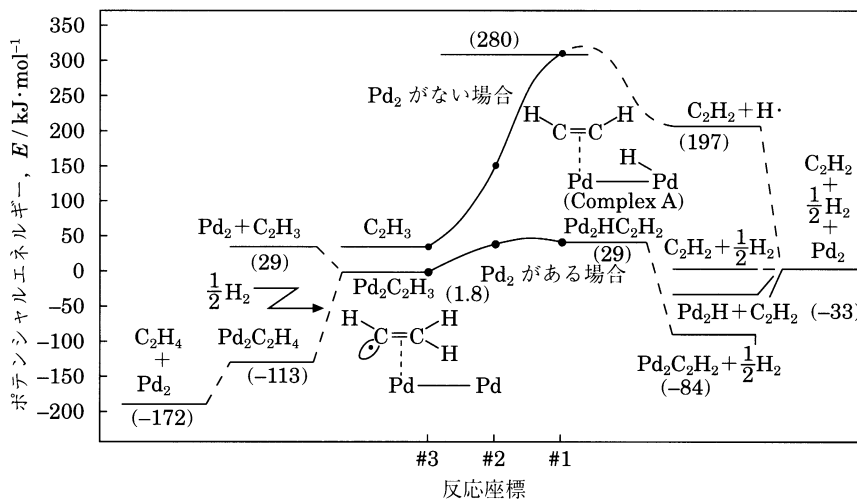


図13 Pd表面でのアセチレンの水素化反応に対するポテンシャルエネルギー変化. Langmuir-Hinshelwood 機構で反応し, 水素が1個ずつ逐次に付加するモードを仮定した. ()内はエネルギー(kJ/mol)を表す.

者を理論的に検討した結果, やはり LH 機構がエネルギー的に有利であることを示した. 以下に LH 機構についての結果を説明する. Pd₃ と Pd₂ クラスターを表面のモデルとし, 2 個の吸着水素が同時に付加する場合と, 1 個ずつ付加する場合を検討した. 詳細は省くが, 後者がエネルギー的に有利

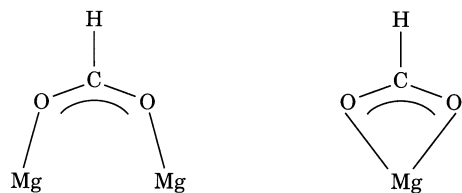
であり, この結果を述べる. アセチレンと Pd 表面の距離 0.24 nm は解離水素と Pd の距離 0.154 nm より大きいため, 吸着水素は表面上を移動しアセチレンの下方からアセチレン炭素に接近する. このときのエネルギー変化を図13に示す. アセチレンと水素の両者が Pd₂ に吸着した状態が図の中央

付近(Complex A)である。この状態からビニルラジカルが生成するためのエネルギー障壁(with Pd₂)は 29 kJ/mol とごく僅かであり、パラジウムが存在しない場合(without Pd₂)の 280 kJ/mol と比較すると格段に小さい。これが Pd₂ の水素化反応に対する触媒作用と考えられる。ビニルラジカルのまま Pd₂ を離れると不安定化するため、さらにもう 1 個の水素原子と反応しエチレンとなる。生成した直後のエチレンは H を Pd₂ に向けているため、Pd₂ から離れた方が安定であり、生成と同時に気相中で放出され、エタンまで水素化されることはない。これが、この反応の選択性の根拠である。

(2) 金属酸化物表面での蟻酸の分解反応⁽¹³⁾

蟻酸分子は種々の金属酸化物表面で分解反応を起こし CO と H₂O もしくは CO₂ と H を生成する。これらの表面では蟻酸は蟻酸アニオンとプロトンに解離吸着して存在している。蟻酸アニオンの分解反応のメカニズムと解離水素の挙動について研究した結果を報告する。計算方法はいずれもクラスターモデルを用い、外側の格子点には相当する点電荷を置いて表面の静電場を表現した。

蟻酸分子は MgO 表面上において室温で解離吸着し、下図に示すようなブリッジング型とバイデンテイト型の蟻酸アニオンを生成すると推定されている。



(a) ブリッジングタイプ (b) バイデンテイトタイプ

分子状吸着した蟻酸分子に関する実験的報告はないが、我々の結果では蟻酸分子は図14に示すようにシス型またはトランス型の構造で Mg-O 表面に吸着し、約 42kJ/mol 安定化する。吸着した蟻酸分子から水素が解離し、蟻酸アニオンと表面 O-H 吸着種を生成するが、その活性化エネルギーはシス型とトランス型ともに約 142 kJ/mol であった。生成物である蟻酸アニオンの吸着構造を最適化した結果、ブリッジング型で 151 kJ/mol、バイデンテイト型で 50 kJ/mol の安定化を得た。したがって、MgO 表面上ではブリッジング型の蟻酸アニオンがより安定に存在していると考えられる。さらに表面分子軌道の解析から、蟻酸アニオン吸着種は隣接する表面 O 原子を活性化することが示されたが、このことは触媒反応を考える上で注目すべきことである。

次に、MgO 表面でのプロトン移動と蟻酸アニオンの及ぼす効果を検討した。金属表面において H 原子が移動することは知られているが、金属酸化物表面のプロトンは表面 O 原子と局所的な強い結合を形成するため、表面上の移動は困難となる。実際、MgO 表面上では O 上のプロトンが他方の

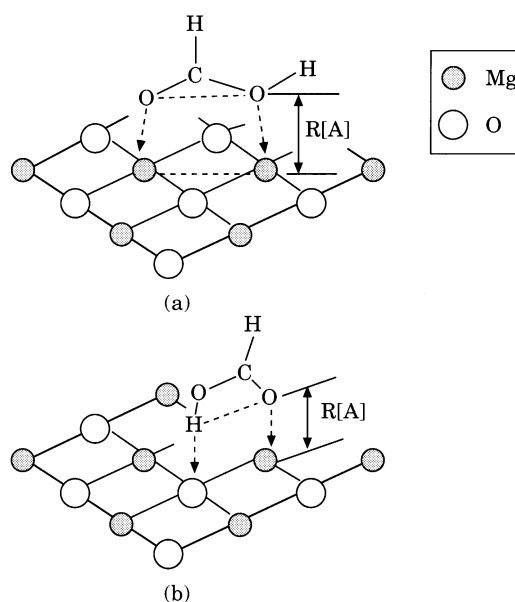


図14 MgO 表面上での分子状吸着。(a)はシス型分子状吸着、(b)はトランス型分子状吸着を示す。

O 原子へと移動するには約 393 kJ/mol のエネルギーを要する。蟻酸アニオン吸着種はこのプロトンの移動におけるエネルギーを約 184 kJ/mol に半減させるが、この過程では、先に述べた蟻酸アニオンによる表面 O 原子の活性化が大切な役割を果たしている。このように、蟻酸アニオンと水素の吸着系では水素のみの場合に比べてプロトン移動が比較的容易であることが示唆される。

MgO 表面では、吸着した蟻酸アニオンから一酸化炭素と水分子が生成する脱水素反応のみが選択的に進行することが報告されている。しかしながら、理論的研究の結果は、フラットな表面に吸着した蟻酸アニオンの分解には大きなエネルギーバリアーが必要であることを示している。我々は、O 原子の欠損した表面がこの分解反応に関与していると考えており、このメカニズムの検討を進めている。

4. ま と め

以上見てきたように、水素分子の解離吸着の電子的メカニズムは、金属表面と金属酸化物表面のいずれの場合も、基本的には表面と吸着水素の HOMO-LUMO 相互作用にある。しかし、それらの詳細は幾分異なっており、金属表面では励起状態の関与や電子相関の重要性が指摘され、酸化物表面では直接相互作用する酸化物による表面静電場が反応の促進に寄与している。解離水素の反応性は、両者で大きく異なる。特に、金属表面では水素は僅かに正の電荷を持つが、酸化物表面ではヘテロリティックに解離しており、大きな反応性の相違がある。

今後、表面の構造緩和や格子欠陥と反応性の関連なども検討する必要がある。モデル系をより現実に近いものにするため、さらに大きなモデル系の採用が望まれる。また、クラスターモデルのサイズ依存性や新たな表面モデルの開発、表面光反応の取り扱いなど理論的に解決すべき問題も多い。

文 献

- (1) H. Nakatsuji and M. Hada: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985), 8264; **109**(1987), 1902; **107**(1985), 8264.
- (2) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki and T. Yonezawa: *J. Chem. Phys.*, **88**(1988), 5759.
- (3) H. Nakatsuji and Y. Fukunishi: *Int. J. Quantum Chem.* **42**(1992), 110.
- (4) H. Nakatsuji, M. Hada and T. Yonezawa: *Surf. Sci.*, **185**(1987), 319.
- (5) H. Nakatsuji: *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 4995.
- (6) H. Nakatsuji, H. Nakai and Y. Fukunishi: *J. Chem. Phys.*, **95**(1991), 640.
- (7) H. Nakatsuji and H. Nakai: *Chem. Phys. Lett.*, **174**(1990), 283.
- (8) H. Nakatsuji and H. Nakai: *Can. J. Chem.*, **70**(1992), 404.
- (9) H. Nakatsuji and H. Nakai: *J. Chem. Phys.*, **98**(1993), 2423.
- (10) H. Nakatsuji and H. Nakai: *Chem. Phys. Letters*, **197**(1992), 339.
- (11) H. Nakatsuji, R. Kuwano, H. Morita and H. Nakai: *J. Mol. Catalysis*, **82**(1993), 211.
- (12) H. Nakatsuji, M. Hada, K. Nagata, H. Ogawa, K. Domen and J. Kondo: *J. Phys. Chem.*, in press.
- (13) H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, M. Hada, K. Domen and C. Hirose: submitted.
- (14) H. Nakatsuji: *Intern. J. Quantum Chem. Symp.*, **26**(1992), 725.
- (15) H. Nakatsuji, H. Nakai and M. Hada: *in Metal-Ligand Interactions: From Atoms to Clusters, to Surfaces*, Ed. by D. R. Salahub and N. Russo, NATO ASI Series, C378, Reidel, Dordrecht, (1992), 251.
- (16) H. Nakatsuji: *in New Functionality Materials, Vol. C. Synthetic Process and Control of Functionality Materials*, Ed. by T. Tsuruta, M. Doyama and M. Seno, (1993), 15.
- (17) 中辻 博, 波田雅彦, 中井浩巳: *表面科学*, **14**(1993), 603.
- (18) 中辻 博, 波田雅彦, 中井浩巳, 福西快文: *触媒*, **36**(1994), 33.
- (19) 中辻 博: *数理科学*, **304**(1988), 46.
- (20) 中辻 博, 中井浩巳, 福西快文: *季刊化学総説*, No. 1, 「無機量子化学」, 学会誌刊行センター, (1991), 158.
- (21) 福西快文, 波田雅彦, 中辻 博: *触媒*, **33**(1991), 270.
- (22) Y. Fukunishi and H. Nakatsuji: *Surf. Sci.*, **291**(1993), 271.
- (23) Y. Fukunishi and H. Nakatsuji: *Surf. Sci.*, **291**(1993), 281.
- (24) Y. Fukunishi and H. Nakatsuji: *Surf. Sci.*, **316**(1994), 168.
- (25) H. Nakatsuji: *Acta Chemica Hungaria, Models in Chemistry*, **129**(1992), 719; 中辻 博: *京都大学大型計算機センター広報*, **19**(4)(1986), 290; 中辻 博, *スーパーコンピュータワークショップレポート*, 分子科学研究所, No. 5, (1990), 27.
- (26) H. Nakatsuji and K. Hirao: *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 2053.
- (27) H. Nakatsuji: *Chem. Phys. Letters*, **59**(2) (1978), 362; *H. Nakatsuji, Chem. Phys. Letters*, **67**(2, 3) (1979), 329.
- (28) Program System for SAC and SAC-CI Calculations for Molecular Ground, Excited, Ionized, and Anion States, 中辻 博, 京都大学大型計算機センター, No. 146(Y4/SAC), (1985); SAC/SAC-CI Program for Ground, Excited, Ionized, and Anion States, 中辻 博, 分子科学研究所電子計算機センター, No. 1396 (SAC85), 1986.
- (29) T. B. Grimley and C. Pisani: *J. Phys.*, **C7**(1974), 2831; C. Pisani: *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 3143; W. Ravenek and F. M. M. Geurts: *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 1613.
- (30) Y. Fukunishi and H. Nakatsuji: *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 6535.
- (31) R. Orlando, C. Pisani, E. Ruiz and P. Sautet: *Surf. Sci.* **275**(1992), 482.
- (32) C. A. Scamehorn, A. C. Hess and M. I. McCreth: *J. Chem. Phys.*, **99**(1993), 2789.
- (33) P. E. M. Siegbahn and U. Wahlgrew: *Int. J. Quantum Chem.*, **42**(1992), 1149.
- (34) M. A. Nygren and P. E. M. Siegbahn: *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 7579.
- (35) H. Zhang and K. Balasubramanian: *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 6981.
- (36) K. Balasubramanian: *J. Chem. Phys.*, **94**(1991), 1253.
- (37) P. Y. Feng and K. Balasubramanian: *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 2881.
- (38) P. Mlynarski and D. R. Salahub: *J. Chem. Phys.*, **95**(1991), 6050.
- (39) H. Kobayashi and M. Yamaguchi: *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 7206.
- (40) T. Ito, T. Tashiro, M. Kawasaki, T. Watanabe, K. Toi and H. Kobayashi: *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 4476.
- (41) K. Sawabe, N. Koga, K. Morokuma and Y. Iwasawa: *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 6871.
- (42) J. L. Anchell, K. Morokuma and A. C. Hess: *J. Chem. Phys.*, **99**(1993), 6004.
- (43) C. F. Melius, J. W. Moskowitz, A. P. Mortola, M. B. Baillie and M. A. Ratner: *Surf. Sci.*, **59**(1976), 279.
- (44) J. Kondo, K. Domen, K. Murayama and T. Onishi: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985), 617; J. Kondo, K. Domen, K. Murayama and T. Onishi: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(1990), 379.

略 号

DAM : dipped adcluster model.

SAC 展開 : symmetry adapted cluster 展開.

SAC-CI : symmetry adapted cluster-configuration interaction.