

# 固体触媒作用の量子化学

中辻 博<sup>\*</sup>, 波田雅彦<sup>\*\*</sup>, 中井浩巳<sup>\*\*\*</sup>, 福西快文<sup>\*\*\*\*</sup>

## 1. はじめに

固体表面上の触媒反応は工業的に重要であるのみでなく、表面-分子相互作用系として学術的にも興味ある対象である。これらの系は有限系である「吸着分子」と無限系である「表面」を含んでおり、理論的に扱うにはなんらかのモデル化が必要となる。

また、遷移金属を含む系や、反応に関与しうる低い励起状態が存在する系では電子相関の効果が重要となる。理論的研究の結果は用いるモデルの性質や波動関数の精度に大きく依存するため、我々はこれらを注意深く検討する必要がある。

化学吸着や触媒反応を研究するため、しばしば cluster model (CM) が用いられる。この方法は近年注目を集めているクラスター化学の分野には適しているが、表面のモデルとして考えた場合、クラスター背後の固体の効果を無視しているという欠点を持っている。この効果を導入するため、Grimley と Pisani は embedded cluster model (ECM)<sup>1-3)</sup>を、

Nakatsuji は dipped adcluster model (DAM)<sup>4,5)</sup>を提案している。

本稿では、我々の研究室で行った CM と DAM を用いた研究例を紹介する。ECM の結果は原報を参照されたい<sup>3)</sup>。2章では金属酸化物上での水素分子の解離吸着、3章では Ga-As 半導体の結晶成長、4章では dipped adcluster model (DAM) の簡単な説明、5章と6章では DAM を用いて銀表面への酸素分子の吸着とアルカリ金属表面上へのハロゲン分子の吸着に伴う化学発光と電子放出についての研究を紹介する。水素分子の吸着過程や半導体表面の成長過程では大きな電荷移動が伴わないため、cluster model を適用する良い対象となる。銀-酸素系やアルカリ金属-ハロゲン分子系の相互作用では1~3電子が移動するため DAM の適用が有効である。

## 2. 水素分子の解離吸着

パラジウムや白金表面上では、104 kcal/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。この現象は理論的に再現され、その電子的メカニズムも明らかにされている<sup>6,7)</sup>。白金表面での水素分子の解離過程では励起状態が関与する点でパラジウムと対照的である<sup>8)</sup>。また、解離水素によるオレフィンの水素化についても理論的な報告がなされている<sup>9)</sup>。これらの詳細については他のレビュー<sup>10)</sup>を参照して頂きたい。

酸化亜鉛や酸化ジルコニウム上の化学種の挙動は分光学的測定によって詳細な検討が進められている。このため表面上の化学種の吸着構造や解離過程、およびその電子的メカニズムについての理論的研究が求められている。

### 2.1 酸化亜鉛<sup>11)</sup>

酸化亜鉛上の水素分子は IR スペクトルによって研究され、幾つかの分子状吸着状態と解離吸着状態の存在が示唆されている<sup>12,13)</sup>。我々の研究では<sup>11)</sup>,

<sup>\*</sup> HIROSHI NAKATSUJI 京都大学工学部合成・生物化学教室教授

**筆者紹介** [最終学歴] 1971年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。[専門] 量子化学・触媒電子論。[趣味] 散策。[連絡先] 606-01京都市左京区吉田本町 Fax. 075-753-5910 (勤務先)

<sup>\*\*</sup> MASAHIKO HADA 京都大学工学部合成・生物化学教室助手

**筆者紹介** [最終学歴] 1985年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。[専門] 物理化学。[趣味] 囲碁, ドライブ。[連絡先] 中辻氏に同じ。

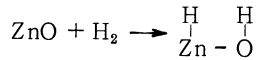
<sup>\*\*\*</sup> HIROMI NAKAI 京都大学工学部合成・生物化学教室助手

**筆者紹介** [最終学歴] 1992年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。[専門] 量子化学。[趣味] テニス。[連絡先] 中辻氏に同じ。

<sup>\*\*\*\*</sup> YOSHIFUMI FUKUNISHI 京都大学工学部合成・生物化学科博士課程3年在学中

**筆者紹介** [最終学歴] 1991年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。[専門] 量子化学。[趣味] スキー。[連絡先] 中辻氏に同じ。

一個の ZnO 分子と静電場からなるクラスターモデルを用い、触媒作用に重要であると考えられるヘテロリテックな解離吸着を検討した。



固体表面の静電場を ZnO を取り囲む表面第一層と第二層の 32 個の電荷の配列により表現した。解離吸着の経路と、各点で H 原子に働く力を Fig. 1 に示す。

H<sub>2</sub> は活性化エネルギー 11.5 kcal/mol で解離吸着し、その遷移状態は #3 と #4 の間にあった。反応後の解離吸着構造は #6 で、H<sub>2</sub> は唯一の ZnO によってでも解離吸着され、吸着熱 73.5 kcal/mol を与えた。

単独の ZnO 分子では 2 つの電子状態  $1\Sigma^+$  と  $3\Pi$  が接近しているが、周囲の静電場を考慮すると、励起状態は大きく不安定化され、水素分子の解離反応はこの基底状態で起こる。このように静電場（マデリングポテンシャル）の考慮は正しい電子状態の記述に役立っている。

解離反応を促進する主要な電子機構は ZnO-H<sub>2</sub> 間の HOMO-LUMO 相互作用であるが、Zn<sup>+</sup>, O<sup>-</sup> という電荷分極による静電場が水素分子の HOMO と LUMO を変形し、反応を容易にすることが分かっ

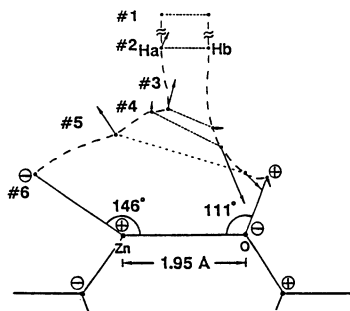


Fig. 1 Reaction path and forces acting on two hydrogen atoms of the ZnO-H<sub>2</sub> system.

Table 1 Energies and atomic charges of H<sub>2</sub> along the reaction path in which ZnO is replaced by the two point charges of ±0.5.

Point	$R_{\text{H-H}}(\text{Å})$	With point charges		Without point charges
		$\Delta E$ (kcal/mol)	Atomic charge H <sub>a</sub> /H <sub>b</sub>	$\Delta E$ (kcal/mol)
2	0.7417	-0.19	-0.03/+0.03	0
3	0.7846	-10.23	0.00/0.00	0.69
4	1.2191	18.14	-0.05/+0.05	39.91
5	2.1674	43.36	-0.45/+0.45	97.70

The energy of H<sub>2</sub> at the equilibrium bond length and without the point charges is taken as a standard.

た。この ZnO の電荷分極の役割を調べるために ZnO を 2 つの点電荷で置き換えて H<sub>2</sub> 分子を近づけてみた。H<sub>2</sub> を先ほどの反応経路の上で動かし、電荷がある時と、無いときとでエネルギーを比較したのが Table 1 である。点電荷によって H<sub>2</sub> は #3 までは引力を受け、遷移状態付近の #4 や #5 では、活性化エネルギーは電荷の無いときの半分以下である。このように金属酸化物では表面の電荷分極が重要な働きをしていることがわかる。

## 2.2 酸化ジルコニウム<sup>15)</sup>

酸化ジルコニウム上に吸着された水素分子の IR スペクトルによる研究によれば<sup>14)</sup>、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示唆されている。我々は Zr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> クラスタを静電場に埋め込んだモデルを用いてこれらの吸着状態を検討した結果<sup>15)</sup>、Fig. 2 に示す安定な吸着構造が得られた。

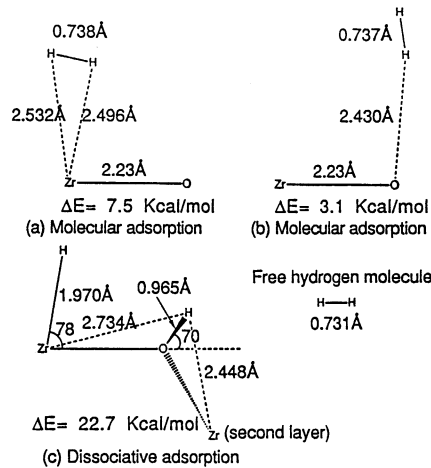


Fig. 2 Optimized geometries and optimized geometrical parameters for the two types of molecularly adsorbed hydrogen molecule (a, b), and one type of dissociative adsorption (c).

$\Delta E$  is the stabilization energy relative to the free H<sub>2</sub>.

**Table 2** Vibrational frequencies of the hydrogens adsorbed on a  $ZrO_2$  surface ( $cm^{-1}$ ).

Molecular adsorption (H-H)			Dissociative adsorption				
			Zr-H <sup>2)</sup>		O-H <sup>2)</sup>		
geometry <sup>1)</sup>	calcd.	exptl. <sup>3)</sup>	geometry <sup>1)</sup>	calcd.	exptl. <sup>3)</sup>	calcd.	exptl. <sup>3)</sup>
a	4302	3996	c	1810	1562	3310	3663
b	4324	4031					
		4054					

1) Geometries a, b, and c are defined in Fig. 2.

2) Frequencies are calculated assuming that the Zr and O atoms are fixed during the vibrations.

3) ref. 14).

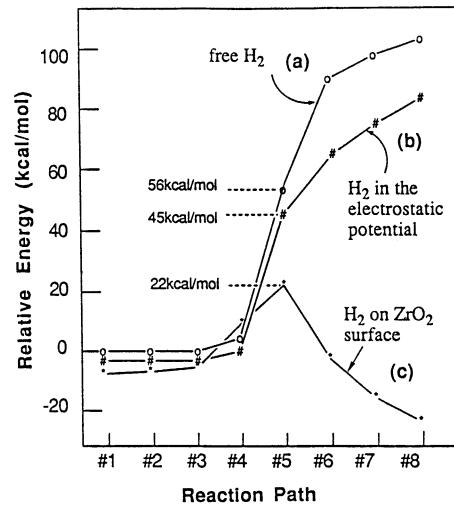
分子状吸着では Zr 上で side-on 型, O 上で end-on 型の構造が得られた. 解離吸着では, Zr 上と O 上にそれぞれ 1 個の水素原子が吸着し, O 上の水素原子は 2 層目の Zr 側へ傾いた構造が得られた. 解離吸着エネルギーは 22.7 kcal/mol であり, 実験値 8 kcal/mol<sup>14)</sup> より大きく計算された. Table 2 はこれらの吸着構造で計算した伸縮振動スペクトルと実測値との対応を示している.

Fig. 3 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. この経路は Fig. 4 の中央に示しており, 最適化されている.

Fig. 3 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)  $Zr_3O_8$  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  $Zr_3O_8$  上での水素分子の解離, に対する. 反応の活性化エネルギーは曲線 c の結果から 22 kcal/mol であり, 実験値 10 kcal/mol<sup>14)</sup> 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, その効果によって活性化エネルギーは 34 kcal/mol 低下している. 曲線 a と曲線 b の差は静電場が及ぼす影響を示しており, 遷移状態の構造で 11 kcal/mol の安定化に寄与している. Fig. 4 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

### 3. Ga-As 半導体表面の結晶成長

ガリウム-ヒ素半導体は, 金属 Ga と As の蒸気圧の違いから天然には存在せず, 真空蒸着法の一つである分子線エピタキシャル法が最も基本的な製造方法である<sup>18, 17)</sup>. 我々は GaAs 表面を Fig. 5 のようなクラスターモデルで表現し, 結晶成長のメカニズム



**Fig. 3** Potential energy curves along the dissociation of a hydrogen molecule.

(a) free hydrogen molecule, (b) hydrogen molecule on the point charges, (c) hydrogen molecule on the  $ZrO_2$  surface.

を研究した<sup>18, 19)</sup>.

#### 3.1 $As_2$ ビームによる反応<sup>18)</sup>

$As_2$  ビームによる結晶成長過程を Fig. 6 に示した. 表面に照射された Ga 原子は直ちに表面に組み込まれるが,  $As_2$  クラスタは反応中間体を経ることがわかった. すなわち, 照射された  $As_2$  分子は, 表面付近で遊離状態の Ga 原子と反応し速やかに  $GaAs_2$  クラスタを形成する. この  $GaAs_2$  クラスタは Ga 表面に吸着され, 結晶格子に組み込まれる. また,  $GaAs_2$  クラスタは As 表面にも吸着される. この場合には,  $GaAs_2$  クラスタのうち, Ga だけが直ちに結晶格子に組み込まれ, 残りの  $As_2$  は新たに生じた Ga 表面上に分子状吸着で残される. この  $As_2$  は活性化エネルギー 17 kcal/mol で熱により分

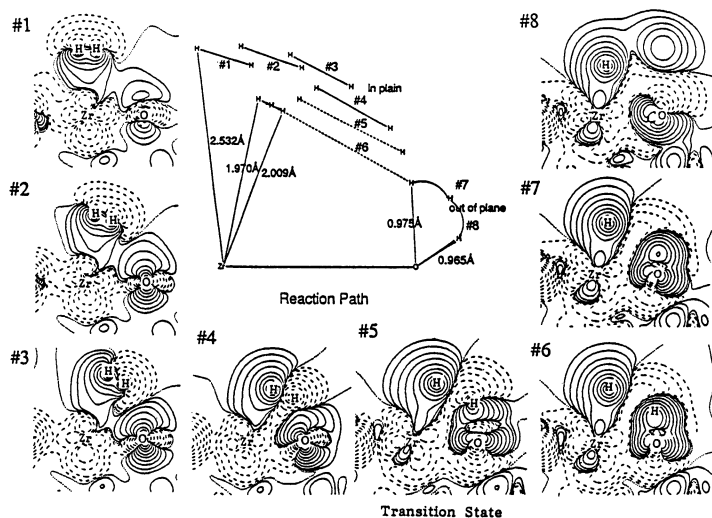


Fig. 4 Contour maps of the electron density difference along the reaction path.

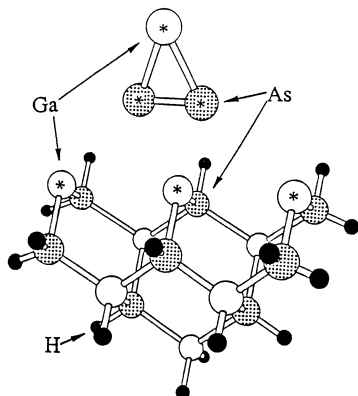


Fig. 5 Cluster model for the Ga-As surface.

解され新しい As 層を与える. 更に,  $As_2$  クラスタは平坦な表面には吸着されにくい(活性化エネルギー 24 kcal/mol), ステップサイトでは, 反応中間体を経なくても活性化エネルギー 10 kcal/mol で分子状吸着され, こうして生じた吸着種も同様に熱分解され As 層を与える.

これらの反応が繰り返されることにより, Ga, As 原子層が一層ずつ交互に成長する. 平坦な表面よりステップサイトの方が反応性が高い(結晶成長が速い)ことは, 結晶表面が島状に成長する事実を説明している. これらの反応では, 照射された  $As_2$  クラスタを全て, 結晶に組み込むことができるため, As の表面への付着率は 1.0 に達することができる. これは実験結果と一致している<sup>17)</sup>.

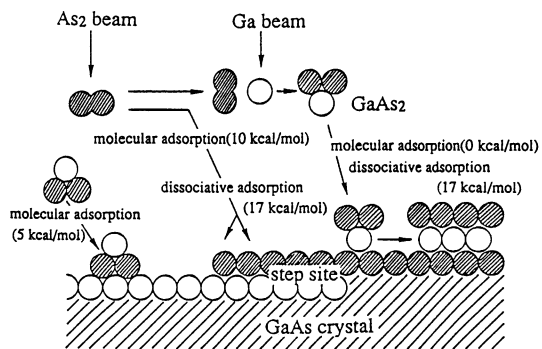


Fig. 6 Schematic representation of the crystal growth mechanism by the  $As_2$  beam epitaxy method.

Only the most probable reactions are displayed. The hatched and empty circles represent As and Ga atoms, respectively. The value in the parentheses shows the energy barrier for each reaction.

### 3.2 $As_4$ ビームによる反応<sup>19)</sup>

我々の計算の結果,  $As_4$  クラスタは, 真空中で  $2As_2$  に分解することなく,  $As_4$  ビームによる成長機構と  $As_2$  ビームによるそれとは全く独立であった.  $As_2$  ビームで重要であった Ga と As との反応中間体クラスターを経る反応はみられず, ビームに含まれる As のクラスタサイズによって反応機構が異なることが示された.  $As_4$  ビームによる成長機構も Fig.7 に示すようにまとめられた<sup>19)</sup>.

この結果は, 従来より示唆されていた反応機構が

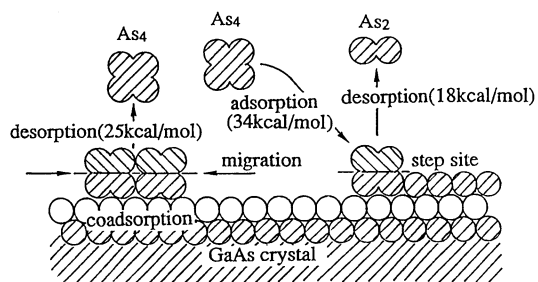


Fig. 7 Schematic representation of the Ga-As epitaxial crystal growth by the  $As_4$  cluster beam.

可能であることを示すとともに、 $As_4$ は表面で会合することなく、単独でも、反応しうることを示している。すなわち、 $As_4$ は平坦な表面には吸着されにくい(活性化エネルギー62 kcal/mol)、ステップサイトではそのまま吸着され(活性化エネルギー34 kcal/mol)、 $2As + As_2$ となって、新しいAs層と分子状吸着の $As_2$ クラスターを与えることが期待される。ここで生じた $As_2$ クラスターは真空中に再び放出される。

いずれの反応でも律速段階は $As_4$ クラスターの分子状吸着の過程であり、この2つの反応は同時に進行すると考えられる。この活性化エネルギーは $As_2$ のときより大きく、これは $As_4$ より $As_2$ ビームの方が結晶が成長し易いという実験結果と一致している。また、どちらの反応でも $As_4$ クラスター吸着の後に余分なAs原子が真空中に放出され、そのためAsの表面への付着率は0.5を越えることが無く、実験結果と一致している<sup>16, 17)</sup>。この結果は $As_2$ の付着率が1.0に達することと対照的である。分子状吸着や解離のサイト効果は $As_2$ のときと同様でステップサイトの反応性の高さが示された。

結晶成長は高温(600~750 K)で行われるため、その反応機構の実験による説明は容易でなく、このような知見は計算によって初めて得られた。

#### 4. 固体金属触媒の新しいモデル —

##### Dipped Adcluster Model (DAM)<sup>4, 5)</sup>

表面-吸着分子間の電子移動が大きな系では、上記の研究で用いたクラスターモデルでは電子状態の記述が不十分となる。これはクラスターモデルが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である。先の研究例ではこの電子移動が比較的小さく、クラスターモデルが有効であると考えられた。しかし、表面-分子間の電子移動が本

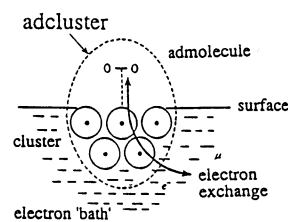


Fig. 8 Illustration of the concept of the dipped adcluster model.

質的であると考えられる系もまた多い。パラジウム表面への酸素分子の化学吸着<sup>4, 5)</sup>や後節に述べる反応系がその例である。これらの系を研究するため、我々はDipped Adcluster Model (DAM)を提案した<sup>4, 5)</sup>。

Fig. 8にDAMの概念図を示した。

吸着分子と金属クラスターから成る系をadclusterと呼び、このadclusterを固体金属の自由電子の海にdip(浸)して、電子の交換を許し平衡に達せしめる。この平衡条件は固体金属とadclusterの化学ポテンシャルを用いて次式のように記述される、

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

ここで $E(n)$ はadclusterのエネルギー、 $n$ は固体金属からadclusterへ移動する電子の数、 $\mu$ は固体金属の化学ポテンシャルである。部分系を扱っているため、 $n$ は非整数であってもよい。このモデルではクラスターを構成する原子が全ての移動電子を受け持つ必要がなく、その一部は固体金属が供給する。

$E(n)$ 曲線はいくつかの一般的挙動に分類されており、この曲線の形に応じて、非整数個の電子移動、1個の電子、2個の電子が、固体金属とadcluster間を移動する<sup>4)</sup>。DAMの分子軌道法も考慮されており、その際HOMO, LUMO, もしくはSOMOといった活性な軌道のみが電子移動の過程で非整数の占有数をもつと仮定した。非整数の電子を満たす方法は2通り考えられる。ひとつはhighest spin couplingであり、まず $\alpha$ 電子が完全に満たされた後に $\beta$ 電子が入る。二つ目はpaired spin couplingであり、 $\alpha$ 電子と $\beta$ 電子が等量移動する。前者は局部的に常磁性であり、後者は常に反磁性である。エネルギー的には前者は後者より常に安定である。

表面-吸着分子間に電子移動が起こり、吸着分子が電荷を帯びると、両者の間に働く静電力が重要となる。金属表面では、電荷を帯びた分子が近づいた

ときに作用する引力-鏡像力-が働いており<sup>5)</sup>, この効果を導入する必要がある. 酸化物表面ではこの効果はもっと局所的である<sup>4)</sup>.

### 5. 銀表面への酸素分子の化学吸着<sup>20~23)</sup>

銀表面に化学吸着した酸素分子の化学は大変興味深い. 実験的には, 銀表面には少なくとも4種類の吸着酸素種があることが知られている<sup>24)</sup>. しかしながら, 理論的にそ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. この研究では, DAMとSAC-CI (Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction)<sup>25)</sup>を用いることにより, この2つの理論的要請を解決した. SAC-CI法は励起状態の電子相関を定量的に記述でき, この研究の目的にかなっている.

$\text{Ag}_2\text{O}_2$  アドクスターを用いて, 酸素分子が銀表面に近づく場合のポテンシャル曲線をFig.9に示した.

バルク固体からアドクスターに電子の流入がない $^3\text{B}_2$ 状態( $n=0$ )は, 解離極限ではそれぞれの基底状態につながるが, その曲線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( $n=1$ )の曲線は引力的であり極小点を持つ. また,  $^2\text{A}_1$ 状態( $n=1$ )も解離極限より安定な状態として存在する. これらの状態はそれぞれ superoxide ( $\text{O}_2^-$ ), peroxide ( $\text{O}_2^{2-}$ )に相当する. \*印は各状態で酸素間距離を最適化したときのエネルギーを示

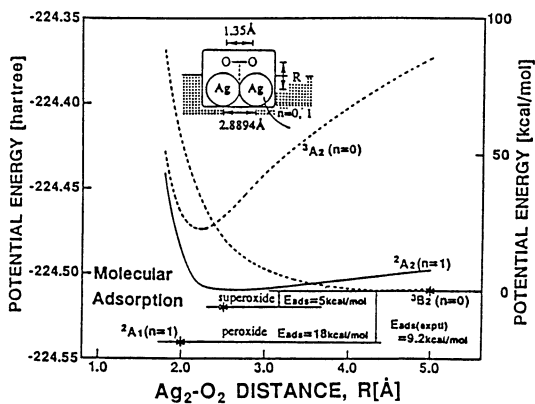


Fig. 9 Potential energy curves for the side-on approach of  $\text{O}_2$  onto a silver surface.

$n$  denotes the number of electrons transferred from the bulk metal to the adcluster.

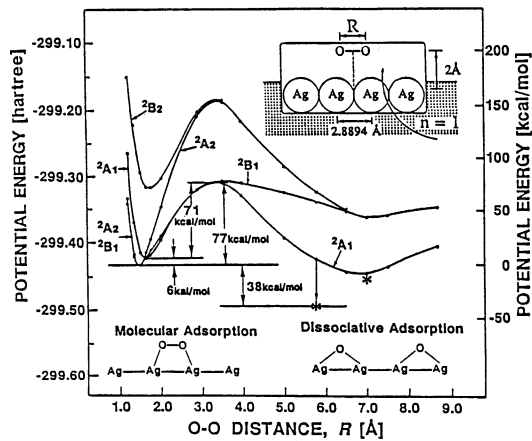


Fig. 10 Potential energy curves for the O-O dissociation process in the lowest three states of the  $\text{Ag}_4\text{O}_2$  adcluster with  $n=1$ .

している. 吸着エネルギーは実験値  $9.2 \text{ kcal/mol}$ <sup>26)</sup>に対して, superoxideとperoxideで, それぞれ  $5.5$ および  $17.8 \text{ kcal/mol}$ と計算された. このことから,  $\text{O}_2$ の化学吸着の記述にはバルクからの電子移動が不可欠であることがわかる.

銀表面上で酸素分子が解離する過程では, 解離する酸素アニオン間に長距離的な静電反発があるため, 最小でも  $\text{Ag}_4$  (linear) クラスタを用いる必要がある. この  $\text{Ag}_4\text{O}_2$  系のポテンシャル曲線 (Fig. 10) では, 左側の谷に対応する分子状吸着状態のほか右側の谷に対応する解離吸着状態が計算されている. \*印は酸素分子と銀表面の距離を最適化した場合のエネルギーを示している.

この解離吸着状態は peroxide 種から導かれており, 分子状吸着状態より  $38.5 \sim 43.6 \text{ kcal/mol}$  安定であり, 実験値  $31.6 \sim 34.7 \text{ kcal/mol}$  と概ね一致している. この解離吸着状態を表現できたのは, 本報告が最初である.

### 6. アルカリ金属表面へのハロゲン分子の化学吸着<sup>27)</sup>

アルカリ金属表面上へのハロゲン分子の吸着過程は, Harpooning と呼ばれる電子移動と, 表面化学発光, 表面電子放出を伴うためその電子的メカニズムは大変興味深い. 化学発光及び電子放出過程のメカニズムの解明には, SAC-CI法を用いて, 定量的に対応する波動関数が求められた.

Harpooning は, 表面に近付いてきた分子に対し表面から分子までかなり長い距離を電子がジャンプ

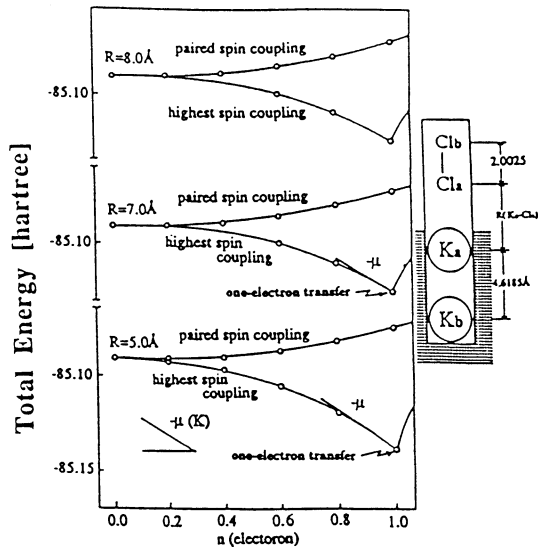


Fig. 11  $E(n)$  curves calculated by the DAM for the  $\text{Cl}_2^-$  potassium surface system.  $\text{K}_a$ - $\text{Cl}_a$  distance is 8.0, 7.0 and 5.0 Å.

する現象である。  $\text{Cl}_2$  は実際は伸縮振動しており、  $\text{Cl}_2$  の電子親和力は  $\text{Cl}_2$  間距離に大きく依存するが、電子移動は素速いため Franck-Condon 過程で起こることが予想される。 DAM により、固体の自由電子を adcluster に流入させた場合のポテンシャルカーブが Fig. 11 である。

カーブの傾きが固体金属の化学ポテンシャル  $\mu$  より大きな領域で電子移行が起こる。 その結果によると Paired Spin Coupling では電子移動が起こらず、 Highest Spin Coupling 機構でバルク金属からハロゲン分子の  $\sigma^* \text{MO}$  へ 1 電子移動が初めて起こることが示されている。

Harpooning により  $\text{Cl}_2$  はアニオンとなり、原子間距離が伸びるだけでなく、表面との鏡像力が働く。 この力により引き付けられたハロゲン分子は、かなりの運動エネルギーを持ち表面に衝突する。

化学発光・電子放出は分子状吸着では起こらず、 Fig. 12 のようにハロゲン分子が解離吸着する過程で起こる。

これらの過程で起こる電子移動は、 DAM を用いた計算により、バルク金属によるものではなくむしろハロゲンが直接相互作用している局所的なアルカリ金属によることが示された。 SAC-CI 法で計算された化学発光・電子放出の始状態及び終状態に対するポテンシャル曲線が Fig. 13 である。

発光の実測スペクトルの幅は 800 nm から 300 nm

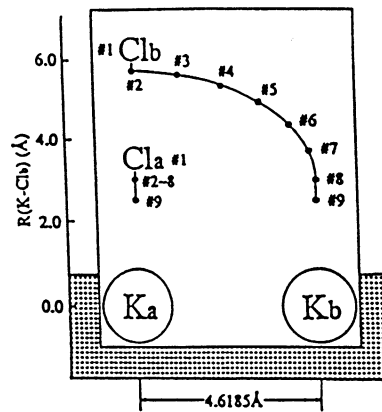


Fig. 12 Assumed reaction path for the surface chemiluminescence and electron emission processes.

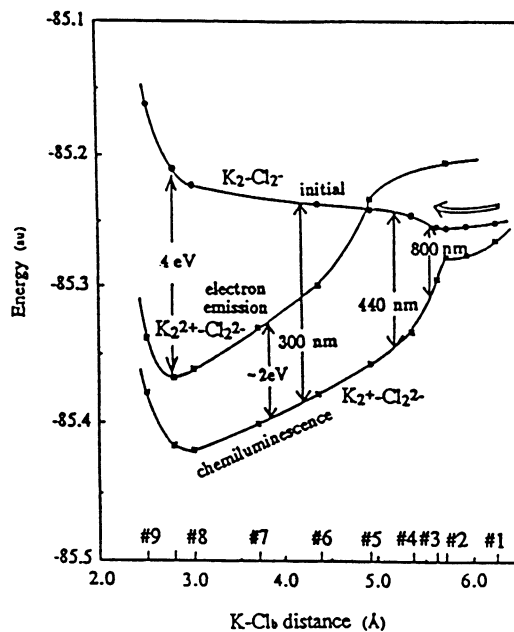


Fig. 13 Potential curves of the  $\text{Cl}_2$ -potassium surface chemiluminescence and electron emission processes.

で、 Fig. 13 の相当するエネルギー範囲で化学発光が起こる。 実測スペクトルのピークは 440 nm で、遷移強度の計算値ともほぼ一致している。 電子放出の実測スペクトルは 4 eV にピークを持っているが、 Fig. 13 のポテンシャルカーブからもそのエネルギーで電子放出の効率が最大になることが予想される。 より詳細は原報<sup>25)</sup>を見られたい。

## 文 献

- 1) T. B. Grimley, C. Pisani, *J. Phys.*, **C7**, 2831 (1974); C. Pisani, *Phys. Rev.*, **B17**, 3143 (1978)
- 2) W. Ravenek, F. M. M. Geurts, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1613 (1986)
- 3) Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6535 (1992)
- 4) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4995 (1987)
- 5) H. Nakatsuji, H. Nakai, Y. Fukunishi, *J. Chem. Phys.*, **95**, 640 (1991)
- 6) H. Nakatsuji, M. Hada, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8264 (1985)
- 7) H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1902 (1987)
- 8) H. Nakatsuji, Y. Matsuzaki, T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5759 (1988)
- 9) H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.*, **185**, 319 (1987)
- 10) 中辻 博, 数理科学, **304**, 46 (1988)
- 11) H. Nakatsuji, Y. Fukunishi, *Intern. J. Quantum Chem.*, **42**, 1101 (1992)
- 12) A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3781 (1969)
- 13) W. C. Conner, Jr., R. J. Kokes, *J. Catal.*, **36**, 199 (1975)
- 14) J. Kondo, K. Domen, K. Murayama, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 617 (1985); J. Kondo, K. Domen, K. Murayama, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 397 (1990)
- 15) H. Nakatsuji, M. Hada, K. Nagata, H. Ogawa, K. Domen, J. Kondo, 投稿中
- 16) J. R. Artur, *Surf. Sci.*, **43**, 449 (1974)
- 17) C. T. Foxon, M. R. Boudy, B. A. Joyce, *Surf. Sci.*, **44**, 69 (1974); C. T. Foxon, B. A. Joyce, *Surf. Sci.*, **50**, 434 (1975); **64**, 293 (1977)
- 18) Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, **291**, 271 (1993); **291**, 281 (1993)
- 19) Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, 投稿中
- 20) H. Nakatsuji, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 283 (1990)
- 21) H. Nakatsuji, H. Nakai, *Can. J. Chem.*, **70**, 404 (1992)
- 22) H. Nakatsuji, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **98**, 2423 (1993)
- 23) H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 362 (1978); **67**, 329, 334 (1979)
- 24) References 1-12 therein ref. 22
- 25) H. Nakatsuji, *Acta Chim. Hungarica*, **129**, 719 (1992)
- 26) C. T. Campbell, *Surf. Sci.*, **157**, 43 (1985)
- 27) H. Nakatsuji, R. Kuwano, H. Morita, H. Nakai, *J. Mol. Catalysis*, **82**, 211 (1993)

**Quantum Chemistry in Catalytic Activity on Surfaces.** Hiroshi NAKATSUJI, Masahiko HADA, Hiromi NAKAI, and Yoshifumi FUKUNISHI (Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606, Japan)

Surface-molecule interactions are important elementary processes in catalytic reactions. The results of these theoretical investigations largely depend on the quality of the wave functions and the nature of the model adopted. The cluster model (CM) is frequently used, but neglects the effect of the bulk solid. For including this effect, we have proposed dipped adcluster model (DAM). Here, we give a brief review of our recent theoretical studies on surface-molecule interactions and reactions by using CM and DAM.

Key-words: Surface, Metal, Metal oxide, Electronic state, DAM

(© 1994 Catalysis Society of Japan)