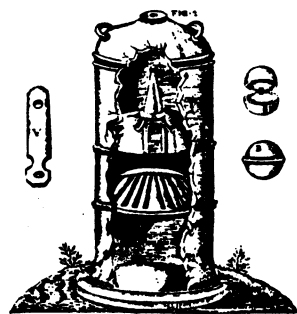


触媒の量子化学

表面・分子相互作用系の視点から



中 辻 博

表面の科学はこの特集の中でも幾つかとりあげられている通り、科学的にも工学的にも興味深い分野である。とりわけ化学の分野では、固体触媒の研究が現在大きく変貌を遂げつつあり、表面科学としての質的な発展を目指して研究を展開している化学者が増えている。

私達の身の回りを眺めても、私達がいかに化学の恩恵に浴しているかが分る。種々のプラスチックを初め、衣食住のあらゆるところで化学製品は顔を出す。病気のときにお世話になる医薬品もしかりである。これら化学製品の大半は、工業的には触媒を使って製造されている。触媒と言えば我々の生命の営みも、まさにそれによって支えられている。極めて温和な条件下で合目的に組み合わせられた生化学反応サイクルを支えているのは触媒（酵素）に外ならない。

このように重要な分野であるだけに、触媒に関する研究は数多い。「魔法の石」と言われた時代から、現代に至るまで、多くの挑戦がなされてきた。にもかかわらずその本質は未だに分っていない。主な理由は本質に迫る観察を行うことが、この分野では極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¹⁾。

触媒作用といえども原子核と電子のなす技に外ならないのだから、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て

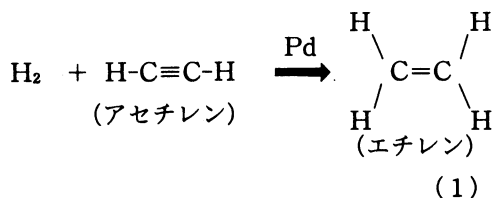
いるはずである、と我々量子化学者は考える。Schrödinger 方程式が触媒系で解けないことは厳としているが、この方程式の近似的な解法とも言える分子軌道法や、もっと信頼できる電子相関*を考慮した方法によってアタックする方法はないであろうか？これが本稿の主題である。（*電子相関とは正確な波動関数と、Hartree-Fock 分子軌道法による波動関数との差を意味する。）

本稿では、固体触媒を考える際の二つのモデルを紹介する。クラスターモデルと Dipped Adcluster Model である。（後者は最近の理論であり、まだ和名を考えていない。）そこで、これらのモデルに共通する考え方をまず説明しておこう。それは、相互作用の局所性、という考え方である。今、読者が水素分子になったとしよう。H-H 間距離は 0.75 Å であるから、随分小さくなってしまった。しかも原子は、いわゆる Van der Waals 半径内にあるものしか“見れ”ないのだから、読者の視界は水素の Van der Waals 半径を 1.2 Å として、約 3.1 Å 程度ということになる。さて、水素分子が金属の表面に近づいたとしよう。表面に並んでいる金属の大きさは、パラジウムで 2.8 Å、鉄で 2.5 Å、ナトリウムだと 3.7 Å である。結局、読者に直接見えるのは、一個程度、高々数個の金属原子である。その外は、全くの暗闇の中にある。これが相互作用の局所性ということである。金属の表面は、なるほど無限の金属原子が並んだ広大な場であるが、吸着分子自身は小さな分子であるから、金属

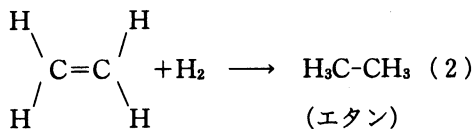
がこの吸着分子に与える影響を調べるときには、吸着分子から見える高々数個の金属分子のみを金属から切り出して(これをクラスターという)、これとの相互作用を考えれば足りるであろう。これが、クラスターモデルである。本稿の前半では、このモデルによって、パラジウムによる水素分子の解離吸着と、引き続いて起るアセチレンの水素化反応を調べ、触媒作用の電子的メカニズムを探る。後半では、このクラスターモデルが実は片手落ちであることを説明した上で、新しいモデルとして Dipped Adcluster Model (DAM) を導入する。そして、このモデルを酸素分子の化学吸着系に適用する。

I. パラジウム触媒による水素分子の解離吸着と水素化反応

パラジウムやプラチナは水素化反応の良い触媒である²⁾。例えばアセチレンと水素を混合しただけでは何の反応も起らないが、パラジウムの存在下では、次の水素化反応はスムーズに進行する。



この水素化反応は極めて選択的であり、エチレンとアセチレンが共存する系において、パラジウムは、アセチレンが存在する限り、それだけを選択的に水素化し、エチレンを生成する。エタン $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ の生成は微量である。このことは、石油化学の方法によって製造されるエチレンの中に含まれる微量のアセチレンを除去しエチレンにしてしまう上で極めて有用である。なぜならアセチレンは、エチレンを原料とする重合プロセスにおいて、しばしば触媒毒として作用する有害な不純物であるからである。このような選択性は、パラジウムが同時にエチレンの水素化



の良い触媒であるにもかかわらず発現していることも注意しておこう。

このような水素化反応は、(1)水素分子の金属表面での解離吸着、(2)この解離吸着した水素によるアセチレンの水素化、という二段階の反応過程で起る³⁾。そこで、本稿でもこの二段階に分けて、この触媒反応を考察しよう。

I-1. 水素分子の解離吸着

水素分子の結合エネルギーは 104 kcal/mol もあり、非常に強い結合である。にもかかわらずパラジウムの表面ではこの結合はスムーズに切れて吸着される。このマジックはどのようにして起るのだろうか？ 何個のパラジウムがあれば起るのだろうか？ そのようなはげしい化学変化が起

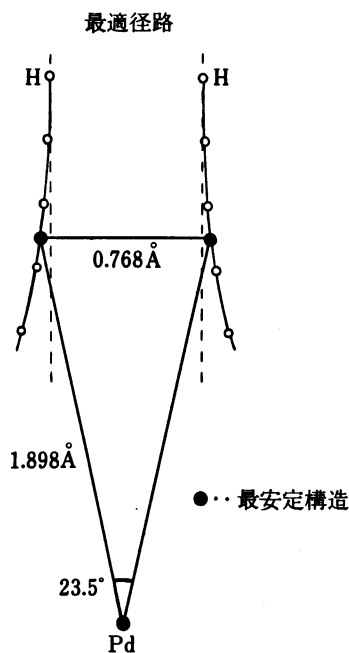


図1 Pd原子と H_2 の相互作用。白丸は最もエネルギーの低い径路を示し、黒丸は、系の最安定構造を示す。

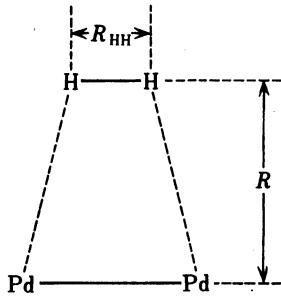
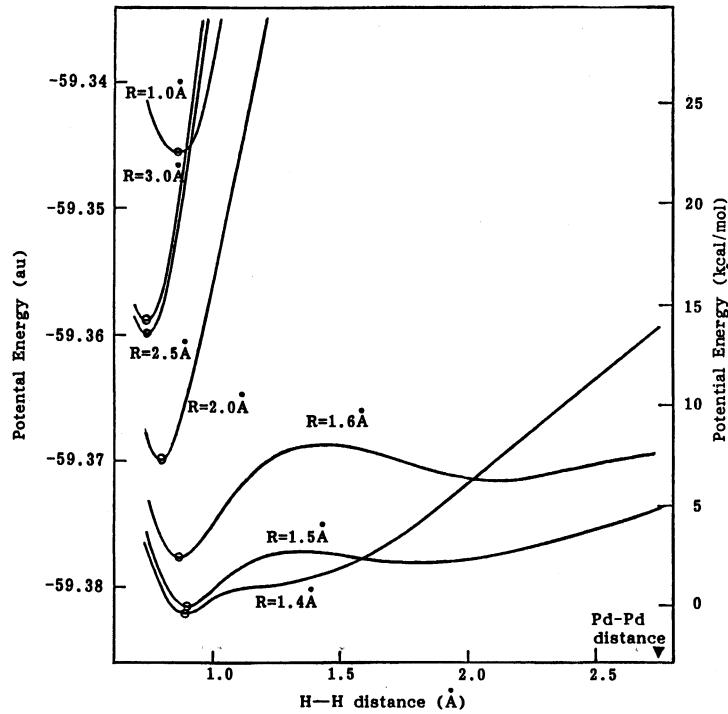


図2 ↑
Pd₂とH₂の相互作用。距離RとR_{HH}を変えて研究した。

図3 →
Pd₂-H₂系のいくつかの距離Rにおける、H-H間距離の変化に対するポテンシャル。図2に示した構造によりCASSCF法で計算した。



っても触媒の表面が安定なのは どうしてだろうか？

私達はこのような疑問を抱いて、パラジウムの触媒作用を、信頼度の高い量子化学理論を用いて研究した^{4,5)}。このようなシステムでは表面に吸着した分子と金属との間の電荷移動は大きくないので、先に説明したクラスターモデルを用いた。

まず、一個のPd原子と水素分子の相互作用を調べた。その結果、この系の最も安定な構造は図1に黒丸で示した構造であって、長い三角形の形をしている。白い丸はこの構造に至るH₂の道筋と解して良いものである。最も安定な構造でのH-H間の距離は0.768 Åであり、ガス状態の水素分子のH-H間距離0.741 Åより僅かに長いだけで、解離吸着状態とはいえない。分子状吸着状態である。吸着エネルギーは、約15 kcal/molと計算された。

そこで次に、Pd₂クラスターとH₂の相互作用を研究した。図2はいくつかの準備計算の後に決めたH₂のPd₂への接近過程である。図3はいくつかの距離RにH₂を置いて、そのときのH₂のポテンシャル(H-H間距離R_{HH}を変えたときの

系のエネルギー変化)を調べたものである。Rとして、3.0, 2.5, 2.0, 1.6, 1.5, 1.4, 1.0 Åをとった。H₂が近づくに従って、系のエネルギーは安定になり、R=1.5 Åの近くで最も安定になる。遠いところ(R≥2.0 Å)ではH₂のポテンシャルは尖った放物線状であり、孤立状態のポテンシャルと良く似ている。ところがもっと近づいてくると(R≤1.6 Å)、このポテンシャルは急にH-Hの解離に対してフラットになり、R=1.5 Åのときのポテンシャル曲線にも見られるように、R_{HH}=0.85 Åの位置の外に、R_{HH}=1.9 Åの近くに第二の谷が現れてくる。R=1.0 Åでは近づきすぎて、系は極めて不安定になる。

この現象は大変面白いので、図3で用いた理論よりもずっと信頼度の高い理論で、R=1.5 ÅのときのH₂のポテンシャルを計算しなおしたのが図4である。図中の下のカーブは基底状態のポテンシャルであり、図3のそれに対応する、50 kcal/mol程上にあるこみ合ったカーブは、この系の励起状態のポテンシャルである。SAC, SAC-CIとあるのはこの計算に用いた理論の名前である⁶⁾。基底状態のポテンシャルの左側の谷はR_{HH}=

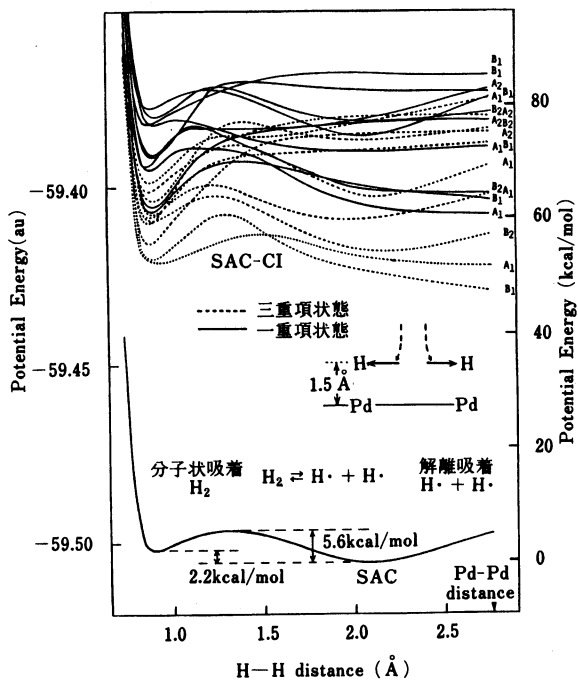


図4 Pd₂-H₂系の基底状態と励起状態のポテンシャル曲線。図2のR=1.5 Åのときに、R_{HH}を変えて計算した。基底状態はSAC法、励起状態はSAC-CI法によった。

0.9 Åで分子状吸着状態に対応し、右側の谷はR_{HH}=2.1 ÅでH-H間の結合は完全に切れており、解離吸着状態に対応する（後で示す図8を参照せよ）。後者の方が前者より2.2 kcal/mol安定であり、固体表面での実験事実とも対応している。この系の励起状態はすべて基底状態より50 kcal/molも高く、この解離吸着過程に直接関与していない。

このように、水素分子の解離吸着はPd₂クラスターですでに発現すること、吸着過程は図2に示したようなブリッジ型であり、表面から1.5 Å程度の距離で起り、分子状吸着状態を経て解離吸着状態に進行すること、この全過程を通じてエネルギーのバリアーは殆んどなく、104 kcal/molもの結合エネルギーをもつH-H結合が、いともたやすく切断されてしまうこと、が示された。この計算によって得られた吸着エネルギーは15 kcal/molであり、固体のパラジウム表面に対する実験値24-29 kcal/molに比べてやや小さい。

では、こんなに有効なパラジウムの触媒作用の秘密は何であろうか？これに答えているのが図5-図7である。図5はH₂とPd₂の相互作用に対する軌道相関図であって、左側はH₂の分子軌道、右側はPd₂の主要な分子軌道を示し、中央はこの二つの軌道の相互作用によって生じるPd₂-H₂系の分子軌道を示している。a₁, b₂は軌道の対称性を示し、同じ対称性の軌道のみが相互作用する。フロンティア電子論によれば、H₂とPd₂の電子の入った被占軌道と、入っていない空軌道とが相互作用して、系は安定化する。すなわちこの場合Pd₂のd型反結合性軌道δ_u(d-d*)からH₂の反結合性軌道σ_uに電子が流入して安定化し、H-H結合の解離をもたらす。また、H₂の結合性軌道σ_gからPd₂の5s結合性軌道σ_g(5s-5s)に電子が

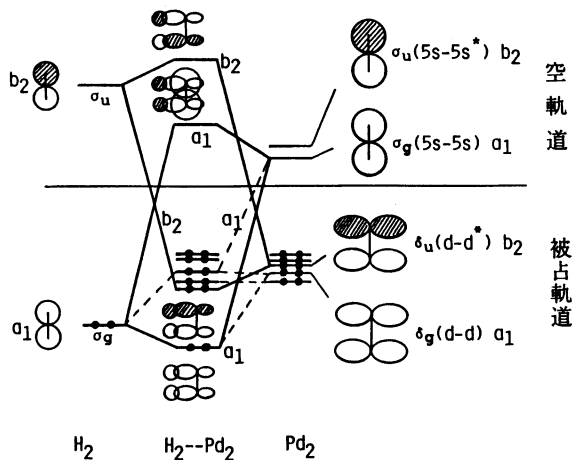


図5 H₂とPd₂の相互作用に対する軌道相関図

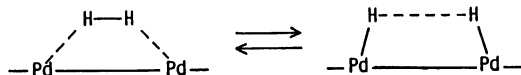


図6 パラジウム表面での水素分子の結合の組み替え。

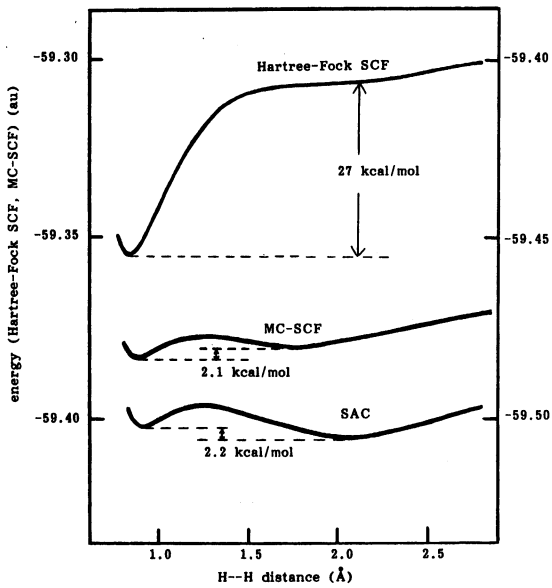


図7 Pd₂-H₂系のポテンシャル ($R=1.5 \text{ \AA}$, R_{HH} を変化)を, Hartree-Fock SCF法, MC-SCF法, SAC法で計算した結果. SAC法のエネルギーは前二法に比べてずっと低いので, 右側に目盛った.

流入して, やはり H-H 結合の解離をもたらす. これらの相互作用は, いずれも相対する Pd と H 間で分子軌道の符号が一致しているため, Pd-H 結合の生成をもたらす. この変化を Pd₂ の側で見ると, 電子は反結合性軌道 $\delta_u(d-d^*)$ から出て, 結合性軌道 $\sigma_g(5s-5s)$ に入っている. すなわち, この相互作用によって Pd-Pd 結合は強まりこそすれ, 弱まることはない. パラジウム触媒はこの触媒作用に対して安定なのである. この相互作用による結合の組み替えは図6のようにまとめられる. すなわち, H₂ が切れて Pd-H 結合が生成し, 水素が Pd 表面にとらえられる. Pd-Pd 結合はその間安定である.

このように解説すると, この触媒作用は実にスムーズに進行していることが理解されるのであるが, このような解説はあくまで図4のように定量的に信頼できる結果に裏打ちされたものであることを注意しよう. 図7はこの点を如実に示している. すなわち, この図は, Pd₂ 上での H-H の解離に関するポテンシャルを, 普通の分子軌道法である Hartree-Fock 法, やや電子相関[†]を考慮した MC-SCF (多配置 SCF) 法, ずっと完全な理論である SAC 法によって計算したものである. この図から電子相関を含めなければ右側の谷, すなわ

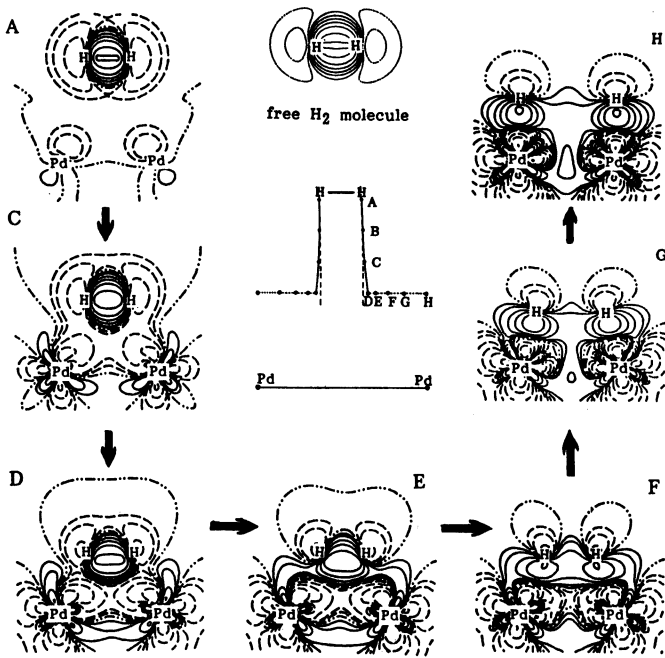


図8 H₂がPd₂上に化学吸着してゆくプロセスでの電子分布の変化. 分布の定義式は(3)式に与えられている.

[†] 電子相関とは, 正確な波動関数と普通の分子軌道法である Hartree-Fock 法による波動関数との差を意味する.

ち解離吸着状態を得ることはできないことが分る。すなわち電子相関を含めなければ定性的にすら正しい結論が得られない訳であり、従って、この触媒作用の一つのオリジンは電子相関である、とすることができる。

図8は、H₂の化学吸着過程に伴う、系の電子分布の変化を示す等高線図である。この図は、

$$\Delta\rho = \rho(\text{Pd}_2\text{-H}_2) - \rho(\text{Pd}_2) - \rho(\text{H}) - \rho(\text{H}) \quad (3)$$

で定義される電子密度差 $\Delta\rho$ を図示しており、実線で示された領域はおおまかに言って化学結合の存在する領域に対応していると考えていただければよい。図Dが分子状吸着状態、図Gが解離吸着状態である。スペースの関係で説明は省略するが、時間をかけてゆっくりと眺めていただくと、先に説明した事柄が電子雲の流れとしてどのように起っているのかが理解されて興味深いものがある。

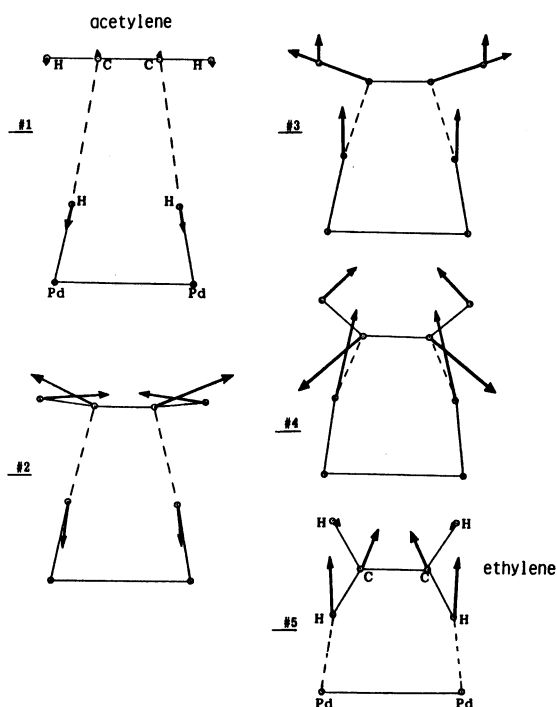


図9
Eley-Ridealモードで反応するアセチレンとPd₂-H₂系。矢印は原子核に働く力を示している。

I-2. アセチレンの水素化反応

前節の理論的研究の結果、Pd₂クラスターは固体パラジウムと同様、立派にH₂を解離吸着する能力があることが予言された。そこで次に考えたことは、「このPd₂上の水素はアセチレン等を水素化する能力があるだろうか?」という設問である。そして、もしこの点がyesであるなら、「実際の触媒に見られる活性や選択性のメカニズムをこのような小さなモデル計算によって理解できるだろうか?」。本節では、この辺りを目的として行った研究⁷⁾を紹介する。

固体触媒反応の機構として、触媒上に吸着された水素を気相中のアセチレンが攻撃して反応するものと、水素もアセチレンも触媒上に吸着されていて表面上で互に接近して反応する機構とが考えられている。前の機構をEley-Rideal(ER)モード、後者をLangmuir-Hinshelwood(LH)モードと呼ぶ。アセチレンの水素化の場合、実際の固体触媒系ではLHモードで進行していることが知

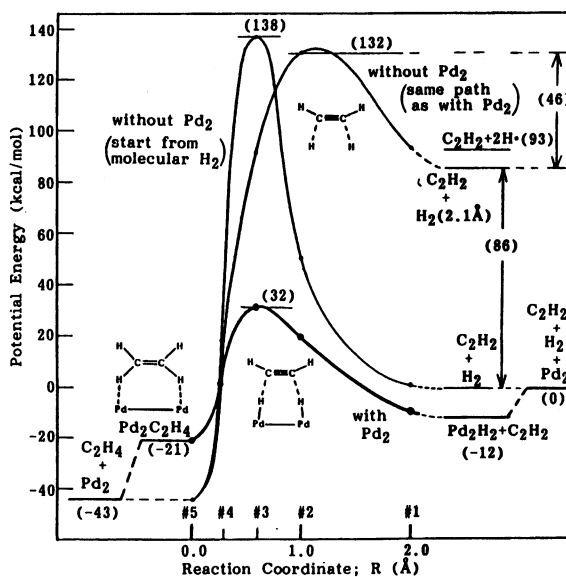


図10
Eley-Ridealモードで反応するアセチレンとPd₂-H₂系に対するポテンシャルエネルギー図(太線)。反応の径路は図9に示してある。バリアーの高い二つのポテンシャルは、Pd₂がない系のもので、詳細は本文中で説明した。()内の数値はkcal/molを表す。

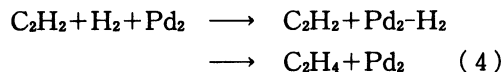
られているが、ERモードも後述するようにクラスタービームによる実験を設計すれば実現可能であり、興味深い。

まず、ERモードを考えよう。図9は本研究で想定した反応径路を示しており、Pd₂上に解離吸着したH₂をアセチレンが攻撃してくるようすを示している。原子核の位置に示した矢印は、これに働く力である⁹⁾。#1、#2、#3、#4、#5の順に反応は進行し、生成物の構造に近づく。最初の段階(#1、#2)では、全ての力は反応の進行方向と逆向きであるが、#3になるとPd₂上のH₂に反応の進行方向の力が働き、#4では全ての力が、ほぼ反応の進行方向に向いている。このことは、エネルギー的には最初バリアーがあるが、これを越えると急に系は安定化に向かうことを意味している。図10にこの系のポテンシャルエネルギー曲線を示した。肉太の曲線がそれであるが、確かにその通りである。この反応のバリアーは自由な系を基準として32 kcal/molと計算されている。#5はPd₂上でエチレンが生成した状態であり、確かにエネルギー的にも低い。図9に見られる通り、全ての原子は反発力をうけており、生成したエチレンはPd₂表面からガス中に放り出され、さらに水素の攻撃をうけることはない。実際、図10の左端にも見られるように、#5の状態は、別々のエチレンとPd₂の系より22 kcal/molも不安定である。このために、アセチレンの水素化はエチレンで終結し、エタンまでは進行しない。触媒反応の選択性の秘密は、こんな所に存在しているのである。

注意すべき点が二つある。まず第一は#5の構造での反発力であるが、これは生成したエチレンがその水素をパラジウムに向けているためであって、もしC-C軸に関して90°回転し、エチレンのπ軌道がパラジウムに向くようになれば、この系は安定になることである。実際、エチレンはそのような構造でパラジウムに吸着されることを、理論的にも確認している。第二は、図10に示した他の二つの高いカーブである。まず138 kcal/molの

バリアーを持つカーブはH₂とアセチレンをPd₂なしに反応させたときのカーブであって、Pd₂の存在によってバリアーは106 kcal/molも小さくなっていることが分る。これがパラジウムの触媒作用である。もう一つのカーブは、図9と全く同じ座標で、Pd₂を取り去ってH₂とアセチレンを反応させたときのエネルギーを示している。触媒なしでH₂を#1の距離まで伸ばすのに86 kcal/mol必要であるので、そこからカーブは始まっている。ここから頂上に至るまでの勾配は、Pd₂存在下のカーブの同じ部分の勾配より、やや急ではあるが、互に似通っている。このことは、Pd₂上に解離吸着した水素のアセチレンに対する反応性は、ほぼ完全に解離した水素原子のアセチレンに対する反応性をも凌ぐほどであることを意味する。パラジウム上の水素は前節に示した通り安定であるが、アセチレンに対してはこんなにも反応性が高いのである。触媒のマジックを見る思いがする。

図10の肉太のカーブを右側からたどってゆくと



なる反応サイクルが得られる。第一ステップは水素分子の化学吸着であり、前節でも調べたようにほぼバリアーの無い反応である。図10の計算に用いた方法では、15 kcal/molの安定化が得られている。第二ステップは、水素化反応であり、このERモードでは32 kcal/molのバリアーがあり、31 kcal/molの発熱反応である。こうして、再び、Pd₂が再生され、全体として

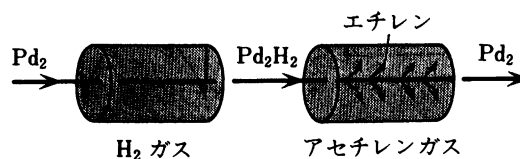
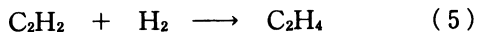


図11
本研究から提案される分子線実験の概念図。
Pd₂はより大きなPd_nクラスターでも良い
だろう。



という反応が進行するのである。

このERモードの反応は、図11に示したような分子線による反応を提案している。Pd₂クラスタのビームをH₂ガス中に走らせると、その上にH₂を解離吸着したビームが出て来よう。このビームをさらにある温度のアセチレンガス中に通すと、その径路からエチレンが木の枝のように放射し、Pd₂クラスタが出てくる。最近Kaldor等⁹⁾によって、Pd_nクラスタのビームが作られ、CO等との反応が調べられているが、その研究で、Pd₂クラスタの存在が報告されている。上記の反応はPd_nクラスタ(n≥2)でも行く予想される。交差型分子線の実験も考えられるが、実験はより複雑になる。

より実際の固体触媒反応に近いのはLHモードである。我々はこのモードについても詳細に研究したが⁷⁾ここでは紙数の関係で省略せざるを得ない。大事な結果だけを述べると、(1)LHモードの方がERモードよりエネルギー的に有利である。特に、中間にビニルラジカル(CH₂-CH)を径由する二段階径路の方がより有利である。このことは、実験事実とも対応している。(2)触媒の選択性は、ERモードの場合と同様に説明される。また、アセチレンの吸着エネルギーの方が、エチレンのそれより大きいことも選択性と関係がある。より詳細については、原報⁷⁾を参照していただきたい。

II. 触媒作用の Dipped Adcluster Model (DAM)

前節では、小さな金属クラスタと水素分子との反応、生じた生成物とアセチレンの反応を研究し、クラスタの反応性を論じるとともに、固体金属の触媒作用のモデルとした。このクラスタモデルは、先にも説明したとおり、金属-吸着子間の相互作用の局所性に基づくモデルであるが、クラスタ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に、電荷移動やスピン移動の大き

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		D	D			D	D/M	M	
CO	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
			D	D		M	M	M	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
			D	D/M	D/M		M	M	

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		D				D		M	
N ₂	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
			D	D			M	M	
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
			D	D	D/M		M	M	

図12

室温におけるCOとN₂の吸着状態。Mは分子状吸着、Dは解離吸着を示す。太い線は室温で分子状吸着か、解離吸着かを分ける境界線である。(豊嶋勇、田中勝巳、宮原孝四郎、「化学吸着」；田丸謙二編「表面の科学」第15章、学会出版センター、1985年より、変更を加えて引用した。)

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Pd_n-H₂-C₂H₂の系では、金属と吸着子間の電荷移動は小さかったのであるが、金属-吸着子間の電荷移動が本質的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、アルカリ金属の吸着による電荷移動型触媒反応への助触媒効果等はその例である。さらに、一般に金属による分子の解離吸着能が、金属から吸着子

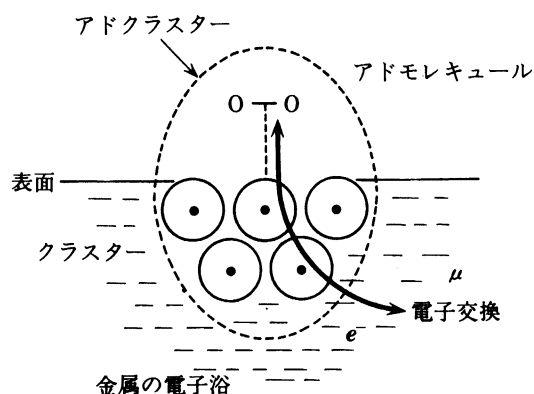


図13

Dipped Adcluster Model (DAM) の概念図。点線内がアドクラスターであり、クラスタとアドモレキュール(吸着分子)より成っている。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。

への電子移動量が多い程大きいという事実も、金属-吸着子間の電子移動の重要性を裏づけている。図12はCOとN₂の各種金属表面への吸着状態を整理したもので、仕事関数あるいは電気陰性度の小さな金属程、解離吸着能が大きいことが見られる。この傾向は、金属から吸着子への電子移動量と平行である。

我々は、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子に行き来する効果を次のように考えた¹⁰。まず吸着子-金属クラスターから成る系をアドクラスター(adcluster)と呼ぶ。次に、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adcluster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13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、

$$-\frac{\partial E(n)}{\partial n} = \mu \quad (6)$$

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の数、 $E(n)$ はアドクラクターのエネルギー、 μ は固体金属の表面電子の化学ポテンシャルである。あとで述べるように $E(n)$ は n が

整数の位置で折れまがる(微分が連続でない)ことのできる関数であるので、(6)式は、より一般的には、

$$\left[\text{平衡は } -\frac{\partial E(n)}{\partial n} > \mu \text{ なる領域での } \min(E(n)) \text{ となる位置で起る} \right] \quad (7)$$

と書かれる。また、ここで考えたアドクラスターは部分系であるので、 n は整数でなくてよい。化学ポテンシャルとしては、金属のフェルミエネルギーあるいは仕事関数をとる。半導体のような場合には、電子過程によって、 I_P, E_A , あるいは $\frac{1}{2}(I_P + E_A)$ をとる。ここに $I_P, E_A, \frac{1}{2}(I_P + E_A)$ はそれぞれイオン化ポテンシャル、電子親和力、マリケンの電気陰性度である。このようなモデルを、図13のような意味で、Dipped Adcluster Model (DAM) と呼ぶ。

このモデルでは、クラスターモデルのように、少数の金属クラスターで吸着子に流れる全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貰い吸着子に渡せばよい。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

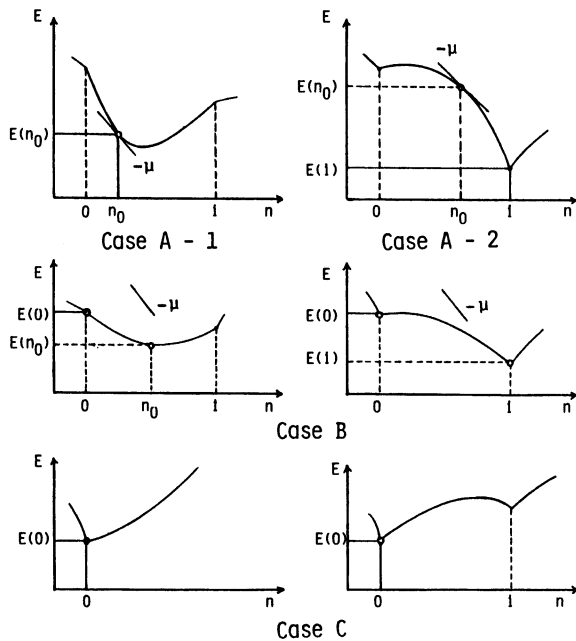


図14 n の関数としての $E(n)$ カーブの概念図、 i はある整数を表す。 μ は金属の表面電子の化学ポテンシャルである。

ラスタ自身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も果している。また化学ポテンシャル μ によって、助触媒、担体、合金等の効果、電場や光の効果等を表現することができる。

次に、アドクラスタに流入した電子の数 n の関数としてのアドクラスタのエネルギー $E(n)$ の挙動を考えてみよう。一般に $E(n)$ は n が整数の位置で連続であるが微分は連続であるとは限らない。図 14 に幾つかの典型的な $E(n)$ 関数の型を示した。場合 A では $n=n_0$ で勾配が $-\mu$ に一致し、 $\partial E(n)/\partial n < -\mu$ の領域での最低エネルギーは $E(0)$ よりも低い。A-1 ではエネルギーは下に凸であるが、A-2 では上に凸である。A-1 の場合には、電子は n_0 まで流れ込み、アドクラスタのエネルギーは $E(n_0)$ となる。A-2 の場合には、何らかの方法(例えばトルネル効果や活性化)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に流れこむ。エネルギーは $E(i)$ である。A-2 の場合、 n が自然と整数になっている点は興味深く、量子的とも言える。経験では、後で述べる highest spin coupling の場合に A-2 は出現し易い。

図 14 の B の場合には、 $E(0)$ より低い $E(n)$ の領域はあるが、その勾配は $-\mu$ に達する程急ではない。従って、電子の流れは起らない。しかし、助触媒を加えたり電圧を加えて μ を調節すると、 $E(n)$ 曲線を変えるような化学的な工夫を系に加えることによって、電子の流入が起るようにすることもできる。実際の触媒設計にあたっては、このような考え方は大切であろう。次に C の場合であるが、この場合には電荷移動は不可能に近い。最後に $E(n)$ は実際は n のみの関数ではなく、金属-吸着子間の距離やその構造などの変数(まとめて R と書く)にも依存することを注意しておこう。上の議論は n 毎に最適化した R_{opt} に対する

E すなわち $E(n, R_{opt})$ に対するものである。

II-1. DAM の分子軌道法

アドクラスタの電子状態とエネルギー $E(n)$ を計算する方法として、分子軌道法を考えよう。いまアドクラスタはその HOMO (最高被占軌道)、LUMO (最低空軌道)、あるいは SOMO (半占軌道) を介して金属と電子交換を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

$$E^{(0)} = 2 \sum_k H_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) + x \sum_k (2J_{km} - K_{km}) + xH_m + Q \quad (8)$$

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 は電子が二つ入った分子軌道を指す。最後の項 Q は活性軌道 m 内での電子間の反発をあらわす項で、常に α スピンと β スピンの電子を同数入れるとき

$$Q = \left(\frac{x}{2}\right)^2 J_{mm} \quad (9)$$

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

$$Q = \|x-1\| J_{mm} \quad (10)$$

と書ける。ここで

$$\begin{aligned} \|a\| &= 0; a < 0 \\ &= a; 0 \leq a \leq 1 \\ &= 1; a > 1 \end{aligned} \quad (11)$$

である。(9)式の場合を paired spin coupling, (10)式の場合を highest spin coupling と呼ぶが、一般に後者の場合の方が反発エネルギーが小さく、安定である。

今、 n 個の電子がアドクラスタに流れると、金属に何らかの形で n 個の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。このエネルギーは静電気学に現れる image force (鏡像力) とも考えられる。系のエネルギーは、

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (12)$$

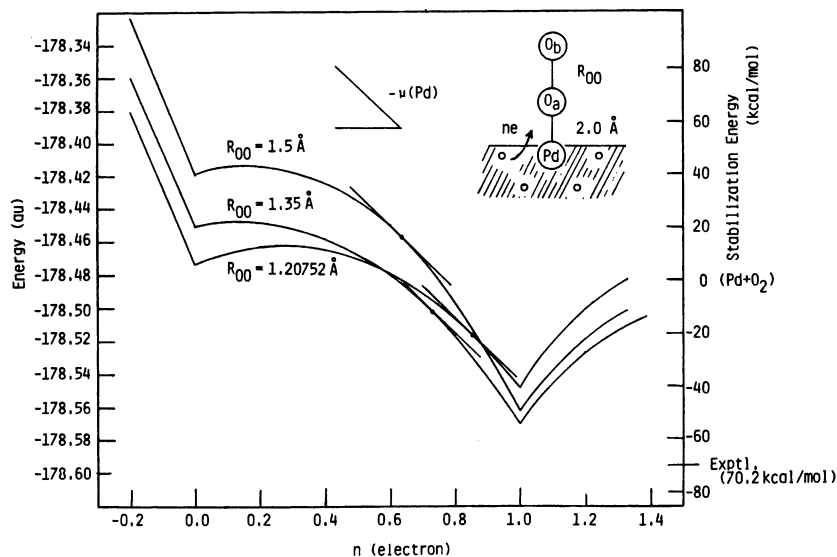


図15
Pd-O-O系に対して計算された $E(n)$ カーブ。Pd-Oa距離は2.0 Åに固定し、O-O距離を1.20752 Å (孤立酸素分子の平衡核間距離)、1.35 Å, 1.5 Å に変えて計算した。

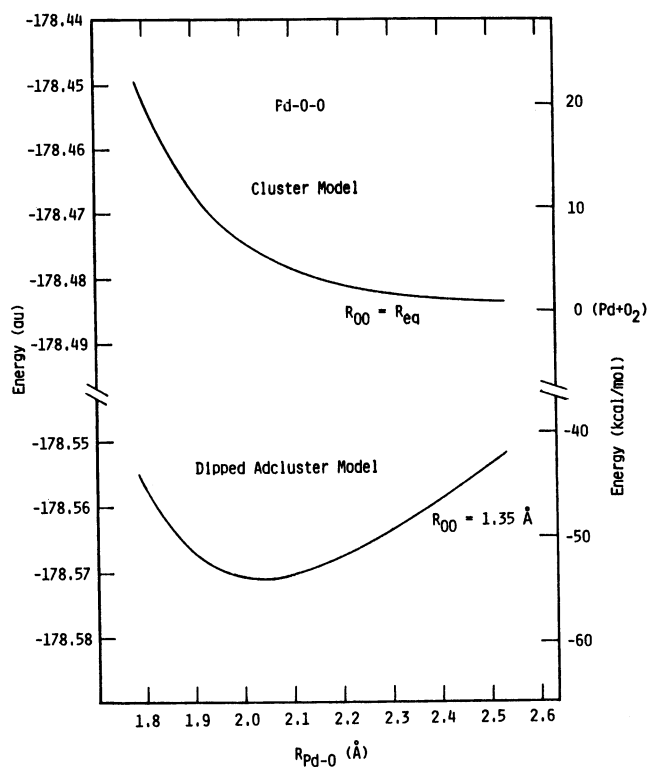


図16
酸素分子とパラジウムの相互作用に関するポテンシャルカーブ。上はクラスター・モデルによって計算されたもの。下は dipped adcluster model によって計算されたもの。

である。

開殻の制限型分子軌道法のエネルギー表現は、

$$E = \sum_k \lambda_k H_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \lambda_k \lambda_l (\alpha_{kl} J_{kl} - \beta_{kl} K_{kl}) \quad (13)$$

で与えられる¹¹⁾。式(8) (または式(12))と式(13)を比較することによって、全てのパラメタ λ , α ,

β を決めることができるから、これにより、通常
の制限型開殻分子軌道法のプログラムを用いて、
DAMの分子軌道を計算できることが分る。

電子相関は、前節でも述べたように、触媒作用
の研究に際して極めて重要である。DAMの場合、
 $n=i$ なら通常の方法が応用できるが、 $n \neq i$ の
ときには新しい定式化が必要になる。

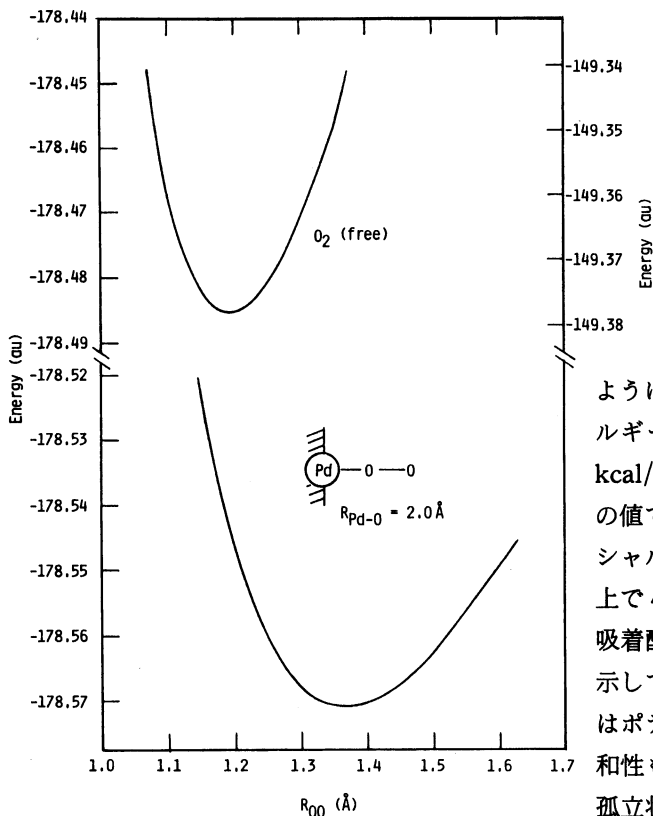


図 17
O-Oの伸縮振動に対するポテンシャル曲線。上は孤立したO₂分子に対するもの(エネルギーは右側の縦軸)、下はPd上に吸着したO₂に対するもの(エネルギーは左側の縦軸)で、DAMを用いて計算した。

ように、54 kcal/molと計算される。分子吸着エネルギーとしては、やや大きいかも知れない。72 kcal/molという実験値があるが、これは解離吸着の値であろう。Pd-Oの伸縮振動数は、このポテンシャルから372 cm⁻¹と計算される。実測値はPt上で485 cm⁻¹である¹²⁾。図17は孤立酸素分子と吸着酸素分子のO-O伸縮振動のポテンシャルを示している。孤立状態の場合に比べて吸着状態ではポテンシャルはより平らになり、またより非調和性も増しているように見える。O-O間の距離は孤立状態で1.20 Å(実験値1.207 Å)、吸着状態で1.37 Åである。振動数は孤立状態で1707 cm⁻¹(実験値1580 cm⁻¹)、吸着状態で1023 cm⁻¹(実験値1035 cm⁻¹)¹³⁾である。この計算では一個の電子がアドクラスターに流れている。このうち0.8個がO₂に流れており、その内訳は、近い方のOに0.55個、遠い方のOに0.25個となっている。

DAMは比較的最近の理論であり、今後いろいろの系に応用してゆくと同時に、理論的な展開も加えてゆく必要もあろう。ともあれ、今迄に得られている結果は、このモデルの有用性を支持している。

III. 今後の展開

表面の科学の最近の進歩には目覚ましいものがある。その中の一つの領域として、表面-分子相互作用系があり、広義に捕えると表面の生成プロセス、界面の生成プロセス、さらに分子的なメカニズムによる表面の制御と観察、そして化学の分野

II-2. パラジウムと酸素分子の相互作用

DAMの応用例として、パラジウム上への酸素分子の吸着を考えた。金属の表面をとりあえず一個のパラジウムで近似し、これにO₂を図15の中に示してあるような形(end-on)で近づけた。すなわち、アドクラスターはPd-O-Oである。Qとしてはhighest spin couplingをとり、化学ポテンシャルμはパラジウム金属の実験値5.12 eVを使った。計算はab initio SCF法により、かなり良い基底関数を使って行った。

図15は計算されたE(n)カーブを示している。図14のA-2の場合にあたり、アドクラスターに一個の電子が流入することになる。図16はO₂をパラジウムに近づけたときのポテンシャルを、クラスターモデルとDAMの両方で計算して比較したものである。クラスターモデルでは、O₂を近づける程系は不安定化し吸着を説明できないが、DAMでは下の曲線となり、安定な吸着が起る。Pd-O間距離が2.04 Åのとき最も安定である。また、吸着熱は、図16の右側のスケールに見られる

で最大の未知領域である固体触媒作用などが、その対象分野をなしている。この分野では、すでに、技術的・工業的に見て、多くの華々しい成果が上げられており、経験的には確かに「物質設計」の概念が存在している。しかしながら、基礎科学的には余りにも未知の領域が多いこの分野に、より分子論的な設計概念が可能になったとき、この分野に期待される技術的・工学的な発展には、旧来の設計概念の物差しでは計りえない程の飛躍的なものがある。原理の分らないところに設計はありえない。基礎科学からのアプローチが重視されなければならない所以である。

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」学会出版センター, 1985年.
- 2) 慶伊富長編著, 「触媒化学」東京化学同人, 1981.

- 3) B. J. Wood, H. Wise, *J. Catalysis*, **5**, 135 (1966).
- 4) H. Nakatsuji, M. Hada, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8264 (1985).
- 5) H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1902 (1987).
- 6) H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1980).
H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, **59**, 362 (1978); **67**, 329 (1979).
- 7) H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.*, **185**, 319 (1987).
- 8) H. Nakatsuji, K. Kanda, T. Yonezawa, *Chem. Phys. Letters*, **75**, 340 (1980); *J. Chem. Phys.* **77**, 1961, 3109 (1982).
- 9) D. M. Cox, K. C. Reichmann, D. J. Trevor, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **88**, 111 (1988).
- 10) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **87**, 4995 (1987).
- 11) 例えば, 藤永茂, 「分子軌道法」, 岩波書店, 1980.
- 12) J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher, *Surf. Sci.*, **95**, 587 (1980).
- 13) R. Imbihl, J. E. Demuth, *Surf. Sci.*, **173**, 359 (1986).

(なかつじ・ひろし, 京都大学・工学部・分子工学専攻)

数理科学特集一覧

63年/7~83年/7 省略	別冊・量子力学	/4 逆問題	/9 フラクタル周辺の数理
/8 数式処理	/11 応用論理	別冊・形・フラクタル	/10 場
/9 フォトン・	/12 言語	/5 様相論理	別冊・流れの数理
ファクトリー	85年/1 !と?	/6 宇宙の創成	/11 宇宙生命をさぐる
/10 X線天文学	/2 ソリトン	/7 自己組織	/12 エントロピーと
別冊・パターン認識	/3 パラドックス	/8 新しい暗号	量子力学
/11 コンピュータ統計学	/4 統計ソフトウェア	/9 推論	88年/1 ヒント
の新展開	別冊・知識と認知の	/10 生物の性と進化	/2 重力とはなにか
/12 画像	ソフトウェア	別冊・ゲーデルと	/3 認知的インタフェース
84年/1 パソコン数楽	/5 ナビエ・ストークス	チューリング	/4 超伝導新理論の展望
/2 遺伝子工学と	方程式	/11 超弦理論	別冊・相対論の座標
コンピュータ遺伝学	/6 記号	/12 計算力学における	/5 物理定数のイメージ
/3 ロボット	/7 オートマトン構造	動的解析	/6 生成発展系
/4 乱流と渦運動	/8 応用認知	87年/1 不可能	/7 相転移のルネサンス
別冊・エントロピーと混沌	/9 乱れと秩序	/2 ファジイ理論と応用	/8 次元のプロフィール
/5 計算物理	/10 計算理学	/3 組合せ理論と応用	/9 情報幾何
/6 音声	別冊・ソリトン	/4 量子力学と先端技術	/10 物質設計
/7 力の統一理論	/11 脳	別冊・宇宙	別冊・ファジイ理論への道
/8 境界要素法の新展開	/12 ゲーデル	/5 方程式の物理イメージ	/11 保存則とその破れ
/9 自動制御	86年/1 おもちゃ	/6 感情と情報	/12 光の時代
/10 コンピュータと	/2 確率過程の展開	/7 ニューラルネット	
トポロジー	/3 応用代数	/8 情報圧縮	