

表面光化学反応の理論展開

中辻 博、中井 浩巳

京都大学工学部合成・生物化学教室

金属や酸化物の表面は分子を特異的に吸着し、種々の触媒反応を示す。この表面に光を照射し、その特徴を生かした新しい表面化学反応を実現しようとするのが表面光化学の目的である。しかしながら、容易に想像される通り、表面光化学反応の素過程は非常に複雑であり、現象を理解し設計するためには多くの研究が必要である。信頼性の高い理論は、表面素過程を設定された理想的条件下で、駒取り写真のように実現してみせることを可能にするうえに、何故その現象が起こるかについての理解を与えてくれる。このことは、表面光化学反応を設計するうえで必須の条件であり、我々はそのような研究を展開している。ここでは、その中から、アルカリ金属表面がハロゲン分子を吸着する際に見せる興味ある電子過程と、COやNOの白金表面における光刺激脱離のメカニズムについて研究した結果を紹介する。表面光化学過程は複雑であるだけに、実験のみでは現象を解明することができない。理論も定量的で信頼度の高いものでないと使いものにならない。我々の方法論はこの現象解明に充分使えそうであり、これを用いて研究を展開していく予定である。

Hiroshi NAKATSUJI, Hiromi NAKAI

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,

Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-01, Japan

Theoretical study of surface photochemical reaction

I. はじめに

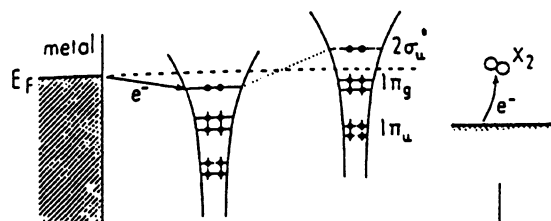
金属表面-吸着子系の反応を理論的に取り扱う際、その効果を局所的なものと考え、表面を数個の金属原子で代表させるクラスターモデルがしばしば用いられる。しかし、実際の表面はクラスターの背後にあるバルク金属の効果があり、電子移動の大きな表面反応過程の研究にはこのモデルでは破綻をきたす。そこで我々は、バルク金属の効果をあらわに取り込んだ Dipped Adcluster Model (DAM)を提案した。¹⁻⁴⁾ DAMとは、バルク金属の効果をその自由電子の効果と考え、バルク金属と見たてた電子浴とアドクラスターとの電子交換に対する平衡を考えるモデルである。表面反応ではしばしば表面励起状態が関与したり、電子相関の効果が重要となる。

我々は、先に分子の基底状態及び励起状態の波動関数を精度よく計算できる SAC/SAC-CI法を提案している。⁵⁻⁸⁾

本稿では上記の2つの理論を用いることにより、アルカリ金属表面上のハロゲン分子の化学吸着過程について研究を紹介する。⁹⁾ この吸着過程は、'harpooning'・表面化学発光・表面電子放出といった興味ある電子移動を伴うことが知られており、¹⁰⁾ 我々の方法によりこれらの現象の記述を試みる。更に、電子移動のオリジンや化学発光と電子放出との相互の関係など電子的メカニズムを解明する。

まず、従来から提案されているアルカリ金属表面上にハロゲン分子が吸着する際の素過程を説明する。ハロゲン吸着は、図1にあるように4つのステップで進行する。¹¹⁾

1) HARPOONING



2) ACCELERATION



3) PARTIAL DISSOCIATION



4a) CHEMILUMINESCENCE

4b) ELECTRON EMISSION

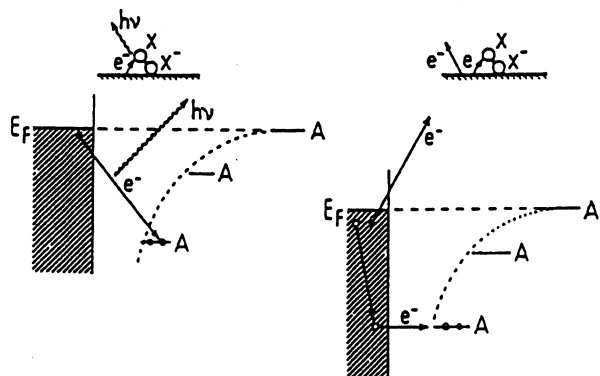


図1. アルカリ金属表面上へのハロゲン吸着の物理モデル (文献11)

まず第1に harpooning が起こる。harpooning とは表面から比較的長距離はなれているハロゲン分子に電子がジャンプする現象である。古典的な物理モデルを用いて行われた研究では次のように表されている。A をハロゲン分子の電子親和力、R をハロゲン分子と金属表面との距離、 Φ を金属の仕事関数としたときに

$$A + (e^2 / 4R) > \Phi \quad (1)$$

が満たされているときに電子移行が起こり、Cl₂/Na, Cl₂/K, Cl₂/Rb系ではRがそれぞれ約10, 17, 27Åの時に起こるとされている。ここで、注意すべき点は、ハロゲン分子の電子親和力を用いていることである。電子親和力とは、断熱的に求められた量であり、(1)式の近似はharpooningが断熱過程で起こることを仮定している。また、電子移動が表面と分子の間に存在するトンネル障壁を越えて起こるためには、表面と分子の軌道の重なりが必要であり、(1)式ではこの効果は含まれていない。結局、この2つの問題点を解決した方法によりharpooningが起こる距離を再度検討する必要がある。

第2, 3のステップでは、電子を受け取った分子がアニオンとなったことからハロゲン原子間距離が伸び、それと同時に表面に引き寄せられる。このステップでハロゲン分子が表面に引き寄せられる要因は、ハロゲン分子アニオンの負電荷と金属表面の鏡映電荷とのクーロン相互作用によるものとされている。従来のクラスターモデルによる取り扱いではこの鏡映力は充分には表現できないが、我々の提案したDAMではその効果をあらわに取り込んでいる。また第2, 3のステップでは、長距離的なこの鏡映力の外に、短距離的な化学結合力も当然重要な動きをするものと思われる。

第4のステップでは、表面化学発光、表面電子放出が起こる。この過程では表面に引き寄せられた分子が表面に衝突し第2の電子移動が起こる。そのメカニズムは、金属のフェルミ準位に近い電子がハロゲン分子に移動し、フェルミ準位とハロゲンの電子親和力の差のエネルギーを持った光子または電子を放出すると考えられている。以上より我々は各ステップごとにその電子的メカニズムの解明を行った。

II. 結果と考察

II-1. harpooning

harpooningとは、表面に近づいてきた分子に対して表面からかなり長い距離を電子がジャンプする現象である。この系ではアルカリ金属表面からCl₂への電子のトンネル現象として説明されている。しかし、Cl₂の電子親和力は振動によるCl₂間距離に大きく依存し、Cl-Cl間が伸びることでより大きい電子親和力が得られることが我々のCl₂, Cl₂⁻分子の計算により明らかになった。トンネル現象により移動した電子が、分子振動と十分にカップルし、断熱過程で進行することは考えにくい。そこで本研究では電子移動が非断熱的なFranck-Condon過程

で起こると仮定した。すなわち、電子移動の前後でCl-Cl間距離は一定値(2.0025Å)に保つ。また、Cl₂のLUMOのσ*軌道が電子を受け取る軌道となるので、その軌道が表面と最も重なりを持ちやすい方向、すなわちend-on型で表面に近づいてくると仮定し、図2のようなK₂-Cl₂クラスターをモデルとして用いた。

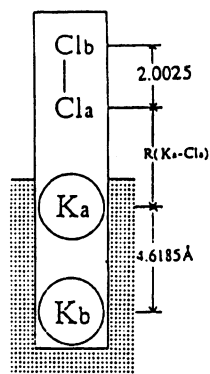


図2. harpooningの研究に用いたモデル

まず、K₂-Cl₂系のクラスターモデルでSAC/SA C-Cl法を用いて計算を行った。その結果、K₂からCl₂に1電子移動した K₂⁺-Cl₂⁻状態の安定化が起こらなかった。この理由としてはharpooningのような分子と表面が長い距離はなれた系を表すにはこのクラスターでは表面としてのモデルが小さすぎると考えられる。そこで、先に提案しているDAMをこの系に適用した。図2に示したように、DAMではK₂-Cl₂アドクラスターがカリウムの仕事関数2.3eVの電子浴に浸っていると考える。図3は、E(n)カーブでCl₂と表面との距離を5-8Åに変えて行った計算結果である。このE(n)カーブは電子をα, βスピンを同数にしてつめるpaired spin coupling(PSC)と、一方のスピンずつ電子をつめていくhighest spin coupling(HSC)とで計算した。また、非整数個の電子が占有されていく活性軌道をCl₂のLUMOのσ*軌道とした。PSC機構では、nの増加とともにポテンシャルも増加していく。一方、HSC機構ではE(n)カーブは上に凸のグラフとなりK_a-Cl_a間距離が7Å以下の場合には、E(n)カーブの傾きが-μとなるnの値が存在しえる。よって、7ÅのときにこのE(n)カーブに沿ってバルク金属よりCl₂σ*軌道へ1電子移行する。これがharpooningのDAMの上での描像である。E(n)カーブに沿って電子が移動すると考える際、このHSCのカーブはいずれもE(n)の傾き-E/nがほとんどの位置で-μより小さい。よってこの電子移動はE(n)カーブ上での「トンネル」により起こると考えられる。ただし、このトンネリングはn空間に対するものでR(M-Cl間距離)空間に対するものではない。

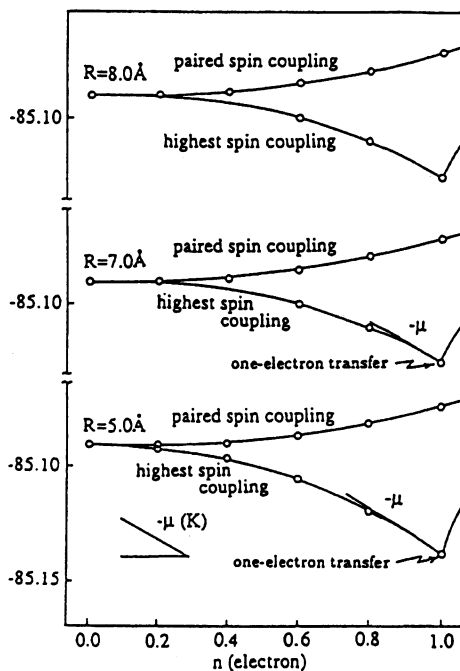


図3. DAMを用いて計算したCl₂/K系のE(n)カーブ

Na, Rbについても同様にして計算を行ったところ、M-Cl間がそれぞれ6Å, 8ÅのときにHSC機構で電子が移動することが示された。この様にNa, K, Rbと表面が変化すると、harpooningが起こる距離が長くなっている。これは金属の違いにより仕事関数が2.75, 2.30, 2.16eVと減少すること、及び金属の軌道の広がり例えば格子定数が3.71, 4.62, 4.95Åと増加していることに対応している。

また、(1)式から求められるharpooningの起こる距離に比べて、我々の求めた値は短いものとなっている。この距離に依存する値として、ハロゲン分子とアルカリ金属表面の軌道の重なりがある。我々の結果にはその効果が含まれており、そのために短くなったと考えられる。

II-2. 化学吸着過程

harpooningが起こると、Cl₂はCl₂⁻となりCl-Cl間距離は伸びる。図4は、K_a-Cl_a間距離を7Åに固定しCl_a-Cl_b間をのぼしたときのK_a-Cl₂⁻系でのポテンシャルカーブである。Franck-Condon的にharpooningが起こったCl₂間2.0025Åに比べてCl₂間が2.64Åまで伸びることにより約48kcal/mol安定化する。その際のCl₂⁻の結合エネルギーは7kcal/molと計算され、このエネルギーはfreeのCl₂⁻分子の29kcal/molに比べてかなり小さい値となっている。よってharpooning後、表面からClラジカルが放出されると予想されるが、実験的な検証が待たれる。

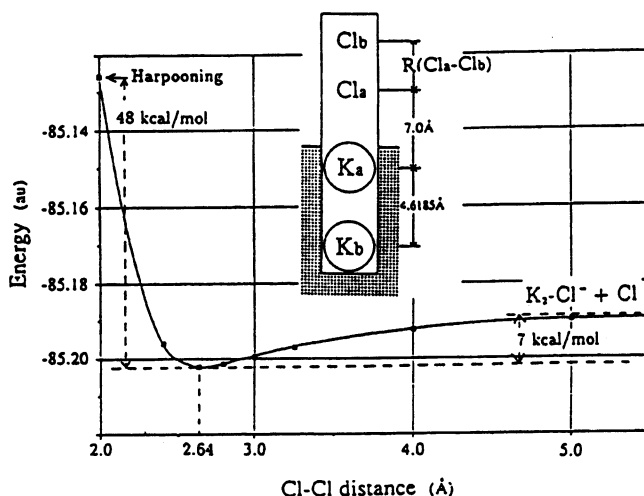


図4. harpooning後のCl-Cl伸縮に対するポテンシャルカーブ (HF法)

Cl₂間が伸びることによって得られた過剰エネルギーは表面で拡散されると仮定して、表面上でのCl₂⁻の断熱ポテンシャルカーブを計算した。安定点は、K_a-Cl_a間が3Åの時、その安定化エネルギーは約27kcal/molと計算された。その結果、Cl₂⁻は表面に近づく方向に安定となり、Cl₂⁻が表面に近づけられることが分かった。従来より考えられている鏡映力の効果はDAMを用いることにより含まれている。鏡映力エネルギーは、harpooning直後では9.2kcal/mol、安定点で

は12.9kcal/molであり、その効果はポテンシャルカーブ全体を安定方向にシフトするのみである。いま得られている安定化は、むしろK表面とCl₂⁻分子の化学吸着によるものと考えられる。なお安定点における各電荷は、Cl_b(-0.067), Cl_a(-0.875), K_a(+0.141), K_b(-0.199)で、harpooningによる電子はCl_aに局在化している。

II-3. 表面化学発光

表面化学発光過程は、第2の電子が表面からハロゲン分子へ移行する際に起こる。この反応経路は、先のharpooningに有利なend-on型構造(#1, #2)からCl₂の解離吸着構造(#8, #9)へと移行する図5に与えたpathを考えた。K_a-Cl_a間距離は#2-#8では2Åに固定し、#1では3.25Å, #9では2.5Åとした。またCl_a-Cl_b間距離は#1, #2では2.73Åとした。

ここで「ハロゲン分子へ移行する第2の電子はどこから来るのだろうか」という問題がわく。この電子は、バルク金属から供給されるのだろうか、もしくはCl₂と直接相互作用している局所的なK₂サイトに由来するものだろうか。この問題を明らかにするために、バルク金属、局所的なカリウム、それぞれから電子が移行したK₂-Cl₂⁻とK₂⁺-Cl₂²⁻の各状態についてSAC/SAC-CI法を用いて計算を行った。その結果、#2から#8まで後者の方が安定化し、第2の電子移行はCl₂⁻と直接相互作用しているK₂サイトから起こることが明らかとなった。

そこで、始状態K₂-Cl₂⁻と終状態K₂⁺-Cl₂²⁻のSAC-CI計算を行った。その結果を図6に示す。発光の終状態は'chemiluminescence'と示している。Cl₂⁻はかなりの速度を持って表面に近づいてくる。系は図6の'initial'のカーブをある運

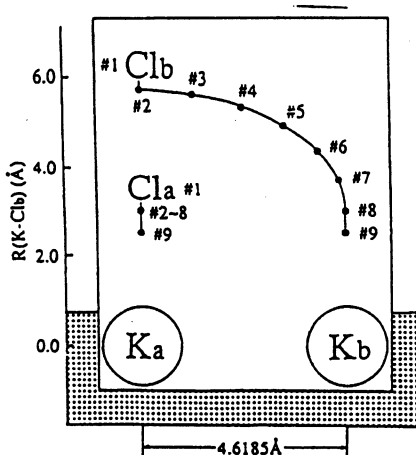


図5. 表面化学発光及び表面電子放出の研究に用いたモデルと反応経路

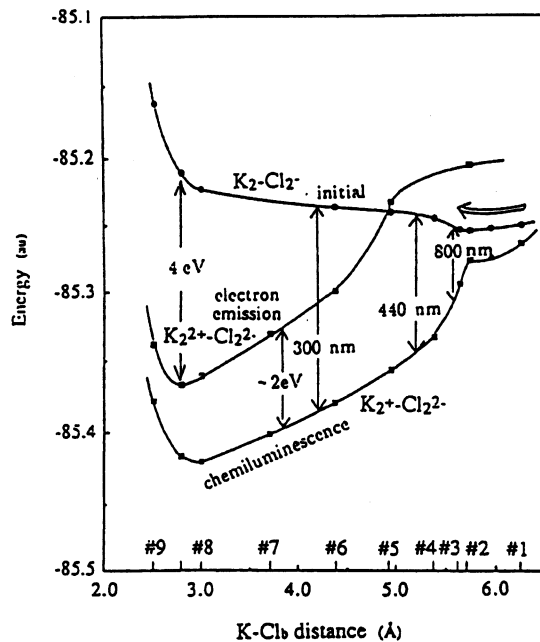


図6. 表面化学発光・表面電子放出過程のポテンシャルカーブ (SAC/SAC-CI法)

動エネルギーを持って右から左へ移行する。その移行の途中で発光の終状態に遷移し、その遷移エネルギーに相等するエネルギーの光を発光すると考えられる。

発光の実測スペクトル¹²⁾を図7に示す。スペクトル幅は800nmから300nmまでで、強度の最大値は440nmで得られている。

このエネルギー領域を図6に示すと、ほぼ#3から#6の間で発光が起こることが分かる。各位置における計算によって得られた遷移強度を図8に示す。グラフは1つのピークを持った形状で傾向は似ているが、強度の最大は#3で実験のスペクトルに比べて低エネルギー側へシフトしている結果となった。この理由については、#3の位置ではかなりの運動エネルギーを持っており、そのため滞在時間がその位置では実際はもっと短いことが考えられる。その効果も含めると強度のピークは高エネルギー側へ移動し、実験と一致の方向へ向かうことが考えられる。

また、強度のピークとなる#5の近辺で、以下で説明する電子放出の終状態のカーブと交差する位置がある。この交差後は反応のチャンネルが発光、電子放出の2つ存在し、それ以降は発光の強度が減少することが予想される。これは、実測のスペクトルで400nm近くでピークとなり、400-300nmで強度が大幅に減少することを説明している。

表面発光過程の際の#4の位置における各電荷は、始状態はCl_b(-0.158), Cl_a(-0.778), K_a(-0.017), K_b(-0.047)、終状態はCl_b(-0.996), Cl_a(-0.947), K_a(+0.737), K_b(+0.206)となっており、電子移動が主にCl_aが直接結合しているK_aから解離していくCl_bに起こることが分かる。

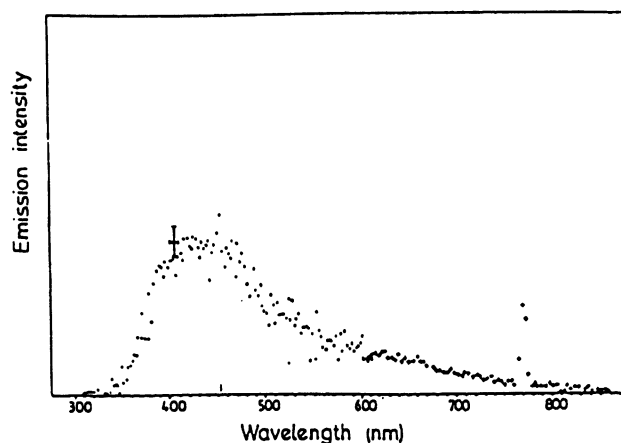


図7. 表面化学発光の実測スペクトル (文献12)

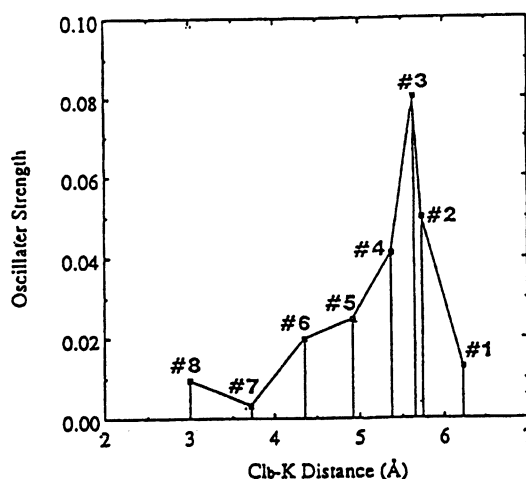


図8. 表面化学発光過程の遷移強度

II-4. 表面電子放出

このプロセスは2電子過程で、表面から1個の電子が放出されると共に、もう1電子が Cl_2^- に移行する。この過程で表面から移行する2つの電子は互いに強く相関しているため、 Cl_2^- と直接相互作用している局所的な K_2 によるものと仮定した。この過程の反応の始状態は、表面化学発光のものと同一であること、また Cl_2^- に移行する電子が解離吸着を導くことが予想されるので、反応経路は図6と同じものを用いた。終状態 $\text{K}_2^{2+}-\text{Cl}_2^{2-}$ をSAC/SAC-CI法を用いて計算したところ、図7に'electron emission'として示したカーブが得られた。このカーブは#5で始状態のカーブと交差するため、電子放出は#5以降で起こると考えられる。電子放

出過程は K_2-Cl_2^- から $\text{K}_2^{2+}-\text{Cl}_2^{2-}$ へ遷移する際に起こり、その各始状態、終状態の間のエネルギー差が放出される電子の運動エネルギーとなる。始状態のポテンシャルは、#8,#9で急激な立ち上がりが見られ、さらにその位置は終生成物 K^+-Cl^- となる位置である。よって、表面に近づいた Cl_2^- 分子が表面と強くぶつかる#8近くで強度が最大となることが予想される。その位置での電子の運動エネルギーは、4eVと計算される。実験的にはイットリウムとルビジウムを修飾したイットリウム表面での Cl_2 の放出電子エネルギースペクトル(図9)が測定されており、¹³⁾ そのピークは約4eVで我々の結果に近い値となっている。

電子放出の後の電荷は、#6で $\text{Cl}_b(-0.936)$, $\text{Cl}_a(-0.947)$, $\text{K}_a(+0.956)$, $\text{K}_b(+0.927)$ となっており、 K_2 から移動する2電子のうち1個が Cl_b にもう1個が真空中に放出されていることが分かる。そして、最終的には2つの K^+-Cl^- を形成している。

電子放出過程と発光過程の各カーブはほぼ平行しており、その差は約2eVとなっている。このエネルギー差は、 K_2 から電子を取り出すためのエネルギーつまり仕事関数で実験値2.3eVに近い値となっている。

III. 終わりに

我々の方法論、すなわちDAMとSAC-CI法をアルカリ金属表面上のハロゲン分子の化学吸着に適用した。特異な電子移動であるharpooningについては、DAMを用いることにより $E(n)$ カーブ上のトンネル効果として表現できた。その移動する電子は局所的なものではなく、むしろバルク金属に由来するものと分かった。

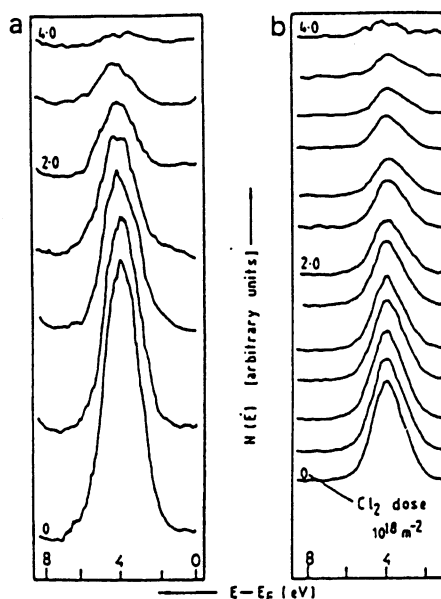


図9. 表面電子放出の実測スペクトル(文献13)

さらに表面化学発光、表面電子放出について双方とも局所的な電子移動としてとらえられ、実験によって得られたスペクトルをうまく説明するポテンシャルカーブが得られた。

このように表面と吸着子との間に電子移動を伴うとともに、化学発光、電子放出を示す系について、その挙動を我々の方法論により明らかにできることが確認され、表面光化学の1つの新しい考え方を提示することができた。今後は、本研究で用いた理論を様々な表面光化学反応の理解と設計に応用していく予定である。

文献

- 1) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 87, 4995(1987).
- 2) H. Nakatsuji, H. Nakai and Y. Fukunishi, *J. Chem. Phys.*, 95, 640(1991).
- 3) 中辻 博、波田雅彦、中井浩巳、有機合成化学研究所講演集, 5, 59(1991).
- 4) H. Nakatsuji, H. Nakai and M. Hada, in D. R. Salahub and N. Russo(eds.), *Metal-Ligand Interaction: from Atoms, to Cluster, to Surfaces*, Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 251-285.
- 5) H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 68, 2053(1978).
- 6) H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 59, 362(1978); 67, 329(1979).
- 7) H. Nakatsuji, *Acta Chim. Hung.*, 129, 719(1992).
- 8) 中辻 博、江原正博、有機合成化学研究所講演集, 6, 115(1992)
- 9) H. Nakatsuji, R. Kuwano, H. Morita and H. Nakai, *J. Mol. Catal.*, 82, 211(1993).
- 10) J. K. Norkov, D. M. Newns and B. I. Lundqvist, *Surf. Sci.*, 80, 179(1979).
- 11) P. A. Dowben, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 13, 191(1987).
- 12) D. Anderson, B. Kasemo and L. Wallden, *Surf. Sci.*, 152/153, 576(1985).
- 13) M. P. Cox, J. S. Ford, R. M. Lambert and R. H. Prince, *Surf. Sci.*, 129, 399(1983).