

## 論文の内容の要旨

### 遷移金属表面における分子の吸着と光解離に関する理論的研究

秋永宜伸

#### 序論

##### 表面科学について

遷移金属表面で見られる触媒作用に対しては、主に工業面への応用から数多くの研究が行われている。Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Ni といった金属を触媒とした steam reforming process は、天然ガスとして豊富に存在する炭化水素から、 $\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2$  といった、 $\text{NH}_3$  合成・ $\text{CH}_3\text{OH}$  合成において重要な出発物質を供給する反応として表面触媒反応の重要な一例である。steam reforming に代表される熱的触媒反応、あるいは基底状態の触媒反応に代わる新しい触媒反応の可能性として、活発な研究活動が行われるようになったのは、表面における光化学反応であるが、金属表面における光化学反応はほとんどが基礎研究の段階にあり工業面・実生活面への応用は少なく、現状では金属表面における多くの表面光反応の機構が未解明のままである。

また、表面科学の別の応用として、主として金基盤上にアルカンチオールによって形成される自己集積化膜 (self-assembled monolayer, SAM) が高密度・高周期性・高い熱力学的・化学的安定性を持つことが見出され、注目を集めている。しかし、SAM についても応用的な研究が先行しており、SAM の構造・形成の機構・安定性を左右する因子といった基礎的な側面については不明な点が多いのが現状である。

##### 表面化学における理論の役割

このように、表面における化学は、応用面で重要とされながらもその反応機構を実験的に明らかにすることは困難であった。このような状況では、理論化学的手法が威力を発揮する。表面化学に対する理論的アプローチにはモデルハミルトニアンを用いる方法、ジェリウム等の極端にモデル化した系で表面を近似する方法などが過去に存在したが、ハード面・ソフト面での著しい発展

を経た現在、主流となっているのは、分子軌道法・密度汎関数法を駆使した第一原理電子状態計算である。これにより、実験的な観察が困難であった、分子の吸着構造・表面における反応のエネルギーダイアグラムなどの特定が可能となった。本研究では、このような利点を活かして、次の2つの反応系に対して理論化学的アプローチを試みた。

## 1. Pt, Pd, Ni 表面における CH<sub>4</sub> の光解離

近年、Pt, Pd(111)表面に吸着した CH<sub>4</sub> 分子が波長 193 nm (約 6.4 eV) の光照射で H と CH<sub>3</sub> に解離することが見出された。一般に、固体表面における光化学反応は、最初のステップとなる光吸収の機構によって 2 通りに大別される。吸着した分子が光を吸収し、励起されることによって反応が進む場合を直接励起型と呼び、主に絶縁体表面で見られる反応機構である。一方、基盤表面によって光が吸収された後、吸着種に電子移動することによって活性種が生成され、反応する場合を表面を介した間接励起型と呼ぶ。間接励起は半導体・金属表面で主に見られる。金属表面で起こる直接励起の例としては、Ho らによって報告された Mo(CO)<sub>6</sub> の光解離が挙げられるが、Mo(CO)<sub>6</sub> の励起状態は表面の影響をほとんど受けず、励起エネルギーにもシフトは見られないことが報告されている。

Pt, Pd 表面での CH<sub>4</sub> の光解離で用いられた 193 nm の励起光は、気相の CH<sub>4</sub> の光解離における吸収波長に比べ、約 2 eV 低い励起エネルギーに相当する。表面との相互作用が非常に弱い系で、励起エネルギーにこのような大幅なシフトが見られる系は過去になく、表面科学的に極めて興味深い現象であるが、励起エネルギーがシフトする機構については有効なモデルがなく、不明のままであった。また、表面における光化学を理論的に検討した例は過去にほとんど存在しない。本研究では、*ab initio* 電子状態理論を用いて Pt, Pd, Ni クラスタ上に吸着した CH<sub>4</sub> の励起状態の計算を行い、(1)表面との相互作用によって CH<sub>4</sub> の励起状態が安定化されているか、(2)安定化の機構、(3)Ni 表面で同様な反応が起こる可能性について検討した。CH<sub>4</sub> の吸着構造は密度汎関数法 (B3LYP 交換・相関汎関数) によって、7 原子クラスタを用いて決定した。励起状態の計算には CASSCF 法を用いた。金属原子には相対論的有効ポテンシャルを用い、C, H には cc-pVDZ に diffuse 関数を加えた基底を置いた。

Pt<sub>7</sub> クラスタに吸着した CH<sub>4</sub> の吸着エネルギーは約 0.6 kcal/mol と算出された。実験によると、CH<sub>4</sub> と表面の間に化学的相互作用はなく、CH<sub>4</sub> の高い分極率による分散力が吸着の主な駆動力である。実験による CH<sub>4</sub> の Pt 表面への吸着エネルギーは約 5 kcal/mol と報告されている。得られた構造で、励起状態の計算を CASSCF 法を用いて行い、C-H 結合距離に関するポテンシャル曲線を描いた。基盤として Pt<sub>7</sub> クラスタを用いた時の各状態の主配置および CH<sub>4</sub> の正味電荷を下表に示す。

表：CH<sub>4</sub>-Pt<sub>7</sub> の基底状態・励起状態における主配置および CH<sub>4</sub> の正味電荷

State	C 2pσ	(6s-3s)σ	5dσ	6pπ	(6s-3s)σ*	Coef.	Excitation energy (eV)	CH <sub>4</sub> charge
X <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2	2	0	0	0	0.679	—	-0.144
	2	2	0	2	0	-0.511		
	2	2	1	1	0	-0.474		
5 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1	2	1	0	0	0.900	7.08	+0.559
	1	1	2	0	0	-0.283		

5<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 状態は C-H 結合解離的であることが、ポテンシャル曲線を描くことによって明らかになった。上表に示した主配置から、この状態が C-H 結合性軌道から CH<sub>4</sub> 3s Rydberg 軌道と Pt 6s 軌道の混成軌道への励起を主に含むことがわかる。また、電荷密度解析による CH<sub>4</sub> の正味電荷は +0.559 となっており、この励起が CH<sub>4</sub> から表面への電荷移動であることがわかる。同レベルの手法を用いた

CH<sub>4</sub>分子の励起エネルギーは 10.16 eV と算出されていることから、CH<sub>4</sub> 3s – Pt 6s 軌道間相互作用によって CH<sub>4</sub> の励起状態が約 3 eV 安定化されていることがわかる。これは観測されている励起エネルギーの変化量 2 eV を十分説明できる値である。得られた反応モデルの妥当性を検証するために、やはり CH<sub>4</sub> の光解離が観測されている Pd 表面について同様の計算を行ったところ、ほぼ同様の結果を得ることが出来た。そこで、得られたモデルを適用することによって、信頼性のある実験が行われていない Ni 表面での反応性の予測を試みた。Ni 表面では Pt, Pd 表面と同様、電荷移動状態の安定化が見られ、直接励起による C-H 解離反応が起こる可能性が示された。

本研究で明らかになったことをまとめると、

- (1) 表面との相互作用によって CH<sub>4</sub> の励起状態は安定化され、C-H 解離に要する励起エネルギーが低くなる。
- (2) 安定化の機構は、CH<sub>4</sub> 3s Rydberg 軌道を介した金属の s 軌道への電荷移動である。

## 2. Au, Ag, Cu 表面における SCH<sub>3</sub> の吸着および SAM 形成に関する考察

固体基盤上に分子が秩序を持って配列した自己集積化膜 (SAM) は、従来用いられてきた LB 膜に比べて(1)高い安定性、(2)膜表面の物性のより広範囲なチューニングが可能、等の利点を持ち、近年注目を集めている。Au(111)面上に形成されるアルカンチオールの SAM は高い構造秩序と扱い易さから、その分子配列構造・形成過程について数多くの研究が行われてきた。しかし、Au 基盤上でのチオールの吸着位置・表面でチオールが 2 量化している可能性など、不明な点が多い。本研究では、IB 族遷移金属 Au, Ag, Cu の(111)表面における SCH<sub>3</sub> の吸着挙動を密度汎関数法を用いて調べ、異なる金属表面間での吸着挙動の相違を明らかにし、それらが SAM 形成に及ぼす影響を考察する。計算には BLYP 交換・相関汎関数を用いた。金属表面のモデルとして 9 原子 x 2 層の 18 原子クラスターに周期的境界条件を課して用い、相対論的有效ポテンシャルを置いた。SCH<sub>3</sub> および金属の価電子軌道には数値的基底を用いた。

チオール分子は表面での S-H 結合解離によってチオレートラジカルとして存在し、金属-S 相互作用によって表面に結合していることが知られているが、Au(111)面におけるアルカンチオレートの吸着位置について、実験的に確たる証拠は現在でも得られていない。次表は本研究で得られた Au, Ag, Cu(111)面の3つの吸着サイトにおける SCH<sub>3</sub> の吸着エネルギーおよび構造である。fcc, bridge, on-top は図のように、それぞれ 3, 2, 1 配位の吸着サイトである。表中の  $h_{\text{surface-S}}$ ,  $\theta$ ,  $R(\text{Au-S})$  はそれぞれ表面-S 距離、表面垂直方向からの S-C 結合の傾き角、金属-S 結合距離を表す。

表：IB族金属表面におけるSCH<sub>3</sub>の吸着エネルギーおよび吸着構造  
Au(111)表面

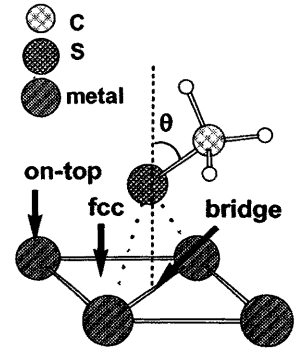
Adsorption site	$E_{ads}$ (kcal/mol)	$h_{surface-S}$ (Å)	$\theta$	$R(Au-S)$ (Å)
fcc	40.78	1.97	0.11	2.58
<b>bridge</b>	<b>41.48</b>	<b>2.14</b>	<b>51.52</b>	<b>2.58</b>
on-top	34.87	2.45	65.79	2.45

Ag(111)表面

Adsorption site	$E_{ads}$ (kcal/mol)	$h_{surface-S}$ (Å)	$\theta$	$R(Ag-S)$ (Å)
<b>fcc</b>	<b>46.94</b>	<b>1.99</b>	<b>1.89</b>	<b>2.60</b>
bridge	45.71	2.15	48.11	2.59
On-top	38.62	2.47	63.91	2.47

Cu(111)表面

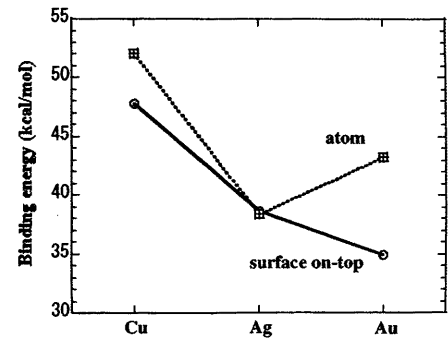
Adsorption site	$E_{ads}$ (kcal/mol)	$h_{surface-S}$ (Å)	$\theta$	$R(Cu-S)$ (Å)
<b>fcc</b>	<b>60.72</b>	<b>1.77</b>	<b>1.12</b>	<b>2.30</b>
Bridge	57.75	1.93	44.72	2.32
On-top	47.74	2.24	61.13	2.24



図：bridge 吸着構造  
および  
吸着サイト

1, 2 配位構造(on-top, bridge)と 3 配位構造(fcc)の間で SCH<sub>3</sub> 分子の配向の違いが見られる。本研究の結果では Ag, Cu(111)面では S-C 結合が表面垂直方向を向いた fcc 構造が最も安定となり、実験的観測と一致する。Au(111)面では 2 配位の bridge 構造が最も安定となり、これは Hayashi らにより最近行われた密度汎関数計算の結果と一致する。

右図に示すのは Au, Ag, Cu 原子と SCH<sub>3</sub> の結合エネルギーと、表面 on-top サイトでの吸着エネルギーの比較である。金属原子と SCH<sub>3</sub> の結合エネルギーは Ag で最小となる。これは相対論効果により Au-SCH<sub>3</sub> 結合が安定となるためである。一方、表面での吸着エネルギーは Cu, Ag, Au の順に低くなり、1 原子に対するモデルでは一連の金属間に見られる傾向を説明できないことが明らかになった。



図：金属-SCH<sub>3</sub> 結合エネルギーの比較

### 発表状況

- (1) "Theoretical study of CH<sub>4</sub> photodissociation on the Pt(111) surface" J. Chem. Phys., **107** (1997) 415
- (2) "Theoretical study of CH<sub>4</sub> photodissociation on Pd and Ni(111) surfaces" J. Chem. Phys., **109** (1998) 11010
- (3) "Density functional study for adsorption of methanethiolate on noble metal (111) surfaces" J. Chem. Phys., to be submitted.