

分子軌道法による化学吸着の研究

小林 久芳・山口 克

A Molecular Orbital Study on Chemisorption

HISAYOSHI KOBAYASHI and MASARU YAMAGUCHI

A molecular orbital study was carried out to investigate the chemisorption of gaseous molecules onto the transition metal surfaces. In the adsorption of hydrogen, ethylene and carbon monoxide onto the nickel and platinum surfaces, the bonding of adsorbates was remarkably weakened at the sites of surface defects called steps and kinks. The mechanism of the bond weakening was explained in terms of the charge transfer between the adsorbate and the surface atoms.

The chemisorptive interactions of the transition metals with the different number of *d* electrons were examined and compared with each other. The adsorption of acetylene and carbon monoxide was investigated using the nickel, platinum and tungsten surfaces. The *d* orbitals of nickel and platinum contribute to only the charge transfer from metal surfaces to adsorbates, while they contribute to the charge transfer in both directions in tungsten. So the interactions were much stronger than those in nickel and platinum, and the dissociation of adsorbed molecules was much easier in tungsten.

(Received July 12, 1982)

1. 序

近年の大型電子計算機の進歩により、多数の原子から成る固体表面上での化学反応を量子化学の手法を用いて研究することが可能になってきた。一方、単結晶表面のように、よく規定された表面上で反応を行ない、これを光電子分光法と呼ばれる一群の測定技術によってモニターするというような精密な実験が行なわれるようになった。これらの実験は量子化学的計算を行なう場合の表面のモデル化や、得られた結果の実験との比較において貴重なデータを提供する。

現段階では、量子化学的計算により実用触媒の微妙な活性の差を説明することは無理であるが、活性点の構造や金属による反応性の違い等を電子レベルで理解することが可能となりつつある。本論文は、「金属触媒への気体分子の化学吸着に関する分子軌道法による研究」において著者らの行なった最近の成果をまとめたものである。

2. 活性点のモデルとしてのステップ・キンク表面

2.1. 水素分子の白金表面への化学吸着¹⁾

固体触媒上の反応サイトについては、古くから活性

点という概念が提出されている。すなわち表面上で反応が起こる場所は、何かの格子欠陥と関連しているというものであるが、漠然とした概念のままであった。1975年頃から Somorjai²⁾ のグループは白金単結晶表面を用いて、種々の格子欠陥を人工的かつ制御された形でつくることに成功した。(Fig. 1) この表面上で化学反応を行なわせることにより、ステップ表面 (Fig. 1(b)) では H-H 結合および C-H 結合の開裂が起きやすいこと、またキンク表面 (Fig. 1(c)) ではさらに C-C 結合の開裂まで起きることを示した。この表面構造 (ステップ・キンク) は彼らによって触媒反応の活性点のモデルとされている。

著者らはこの表面構造の周期性 (ステップ・キンクが、一定の間隔をおいて繰り返し現れること) が、分子軌道法計算を行なう上で適していることに注目し、Fig. 2 のような白金の平滑およびステップ表面を考え、この上に水素分子を吸着させた計算 (拡張 Hückel 法) を行った。計算で用いた個々の吸着サイトを Fig. 3 に示す。水素分子と白金表面との相互作用エネルギー (ΔE)、H-H および Pt-H bond population (結合稠度: M) を Table 1 に示す。 ΔE は H-H 結合の開裂に伴

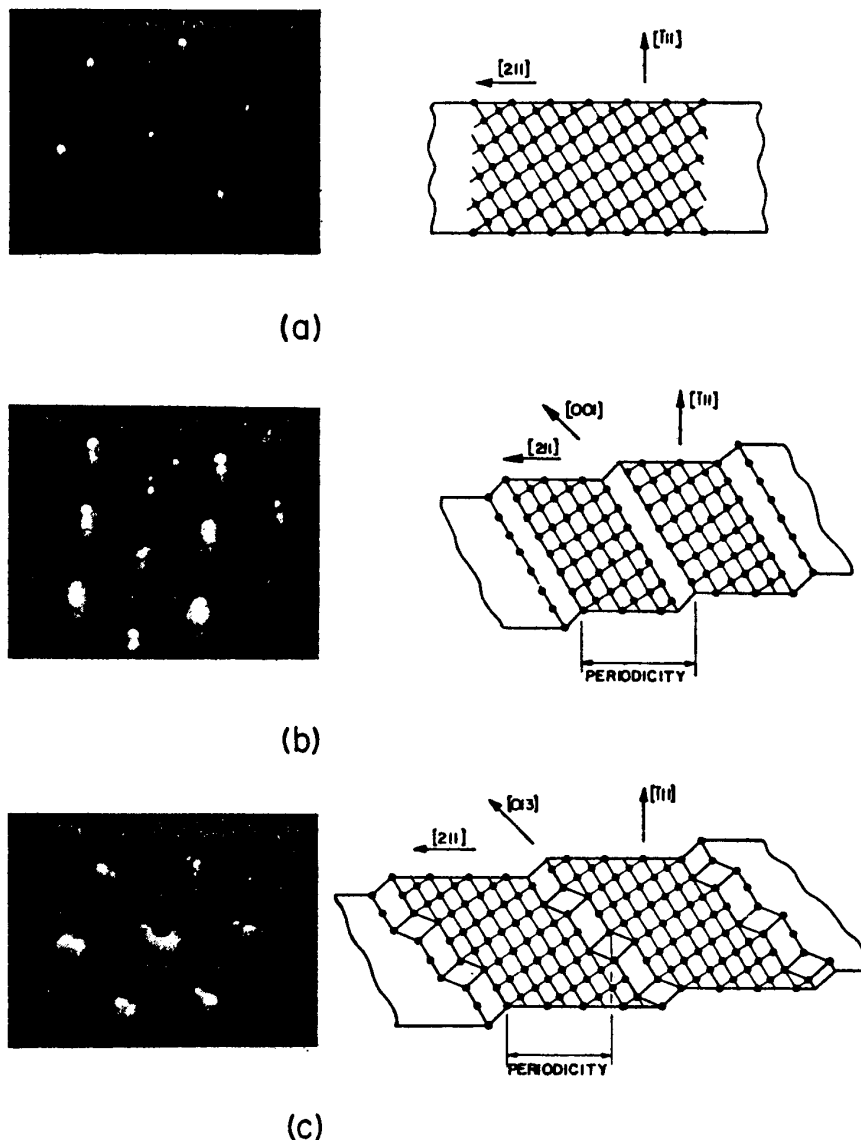


Fig. 1. LEED patterns and schematic representations of the surface configurations of platinum single-crystal surfaces. (a) Pt(111) containing less than 10^{12} defects/cm², (b) Pt(557) face containing 2.5×10^{14} step atoms/cm² with an average spacing between steps of 6 atoms, and (c) Pt(679) containing 2.3×10^{14} step atoms/cm² and 7×10^{14} kink atoms/cm² with an average spacing between steps of 7 atoms and between kinks of 3 atoms.

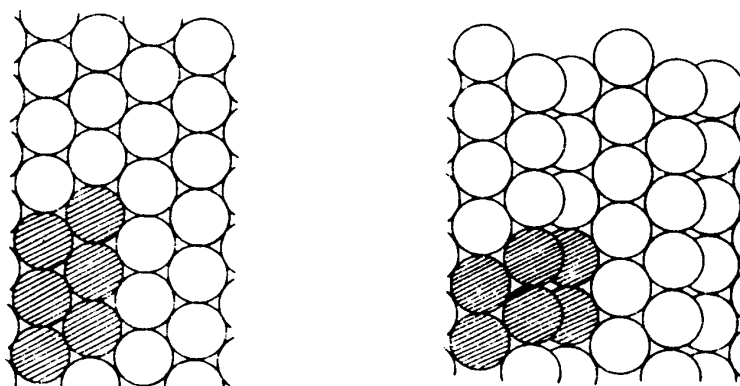


Fig. 2. Top views for the flat and stepped surfaces. (a) Pt(111), (b) Pt(s)-[3(111) × (100)]. Shaded region shows the LUC in each surface.

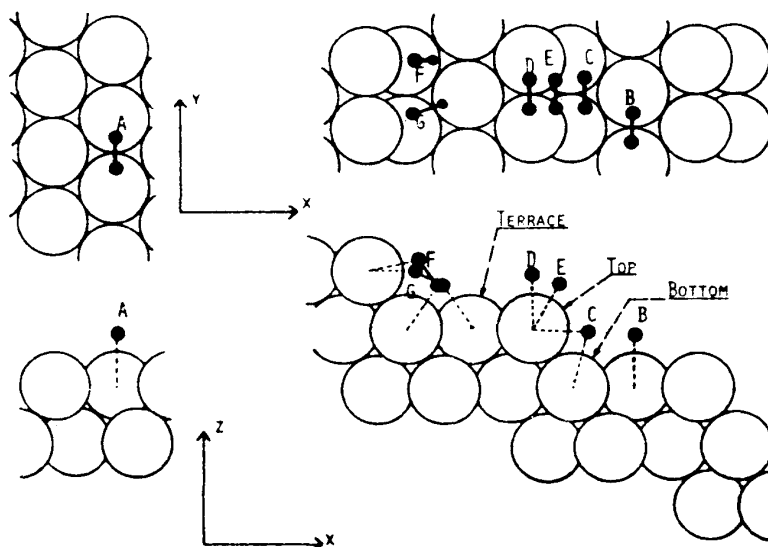


Fig. 3. The sites for hydrogen adsorption. (a) Site A on the flat surface, (b) Sites B-G on the stepped surface. The dashed lines link the hydrogen atoms to the nearest neighbor platinum atoms. The atoms on the stepped surface are classified into terrace, top and bottom atoms according to the position in the LUC.

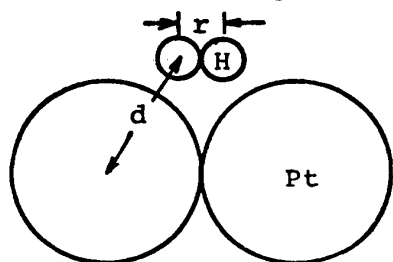
Table 1. Adsorption energies, and H-H and Pt-H bond populations for various configurations of the hydrogen on the surfaces

d, r (Å)		ΔE (eV) ^a	$M_{\text{H-H}} \times 10$	$M_{\text{Pt-H}} \times 10^{2b}$
$d=2.0$	A	1.300	2.900	3.005
$r=1.2$	B	1.276	2.866	3.157
	C	1.271	2.810	4.216
	D	1.320	2.901	3.008
	E	1.348	2.906	2.975
	F	1.400	2.969	2.632 ^c
	G	1.404	2.974	2.731 ^c

^a $\Delta E = [(\text{the energy of the chemisorption system}) - (\text{the energy of the surface}) - (\text{the energy of hydrogen with } r=0.74 \text{ \AA})] / (\text{number of hydrogen molecules})$.

^b The values were collected over the nearest neighbour Pt atoms because other distant atoms essentially do not contribute to the bonding.

^c The average values over the two Pt-H bonds for the two H atoms are not in the equivalent surroundings.



H-H bond length r and nearest Pt-H distance d .

う活性化エネルギー(不安定化)を示しているが、その値はCサイトが最も小さい。またCサイトではH-H結合の弱まりおよびPt-H結合の形成が最も著しい。

このことからCサイトの場所であるステップ表面の溝部(凹部)へ分子が吸着した場合に、その分子の解離が容易に進行することが示唆される。

次にCサイトでの結合開裂の容易さの理由を、水素分子と白金表面の分子軌道間での相互作用の立場から調べる。一般的に分子と分子の反応において、分子間で新しい結合が形成されたり、分子内での結合が弱まる場合には、分子間で電荷移動を伴うような分子軌道間の混合が不可欠である。水素分子と白金表面間では表面の被占分子軌道から水素の空軌道(σ^*)への電荷移動が反応の初期には支配的である。Fig. 4には白金の $5d_{z^2}$ 原子軌道(以下AOと略す)および $5d_{yz}$ AOから水素の σ^* 軌道への電荷移動の様子が示されている。この相互作用はCサイトだけでなくA~Eの各サイトにおいても起きており、H-H結合を弱めPt-H結合を形成する。しかし、Cサイトではさらにステップの上部にある白金原子のAOも水素の σ^* 軌道と相互作用をするため相互作用の大きさが増大する。この多中心相互作用の様子はFig. 5に示す。これがステップの溝部でH-H結合の開裂が進む理由である。このステップでの溝部での高い反応性はSomorjaiらによる水素の分子線を用いた実験によっても確かめられている³⁾。

2.2. エチレンの白金表面への化学吸着⁴⁾

計算にはFig. 2のもの他にFig. 6に示した(100)面および(110)面のような表面をも用いた。4つの表面上に23種類の配置でエチレンを吸着させた場合のC-HおよびC-H結合の弱まりの大きさをTable 2に

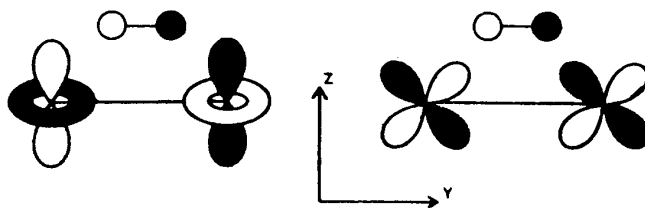


Fig. 4. The typical modes of orbital interactions at Sites A, B and D. The σ^* MO partly mixes into the d -BF's which are out-of-phase with the nearest two atoms just below.

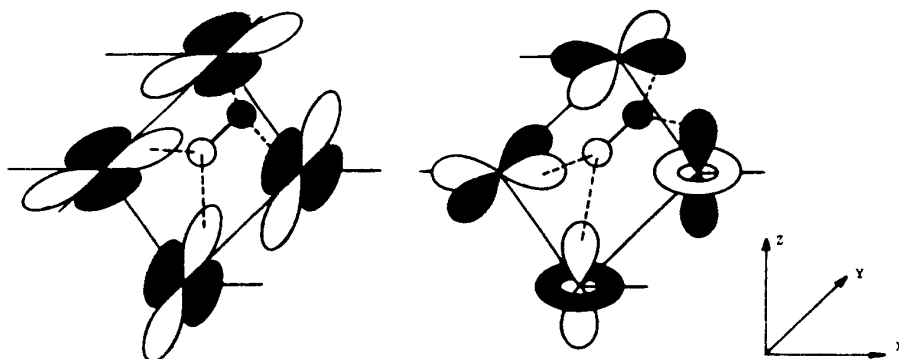


Fig. 5. The typical modes of multicentric orbital interactions at Site C. The dashed lines indicate that the σ^* MO is in-phase with both the d orbitals on the top and bottom atoms.

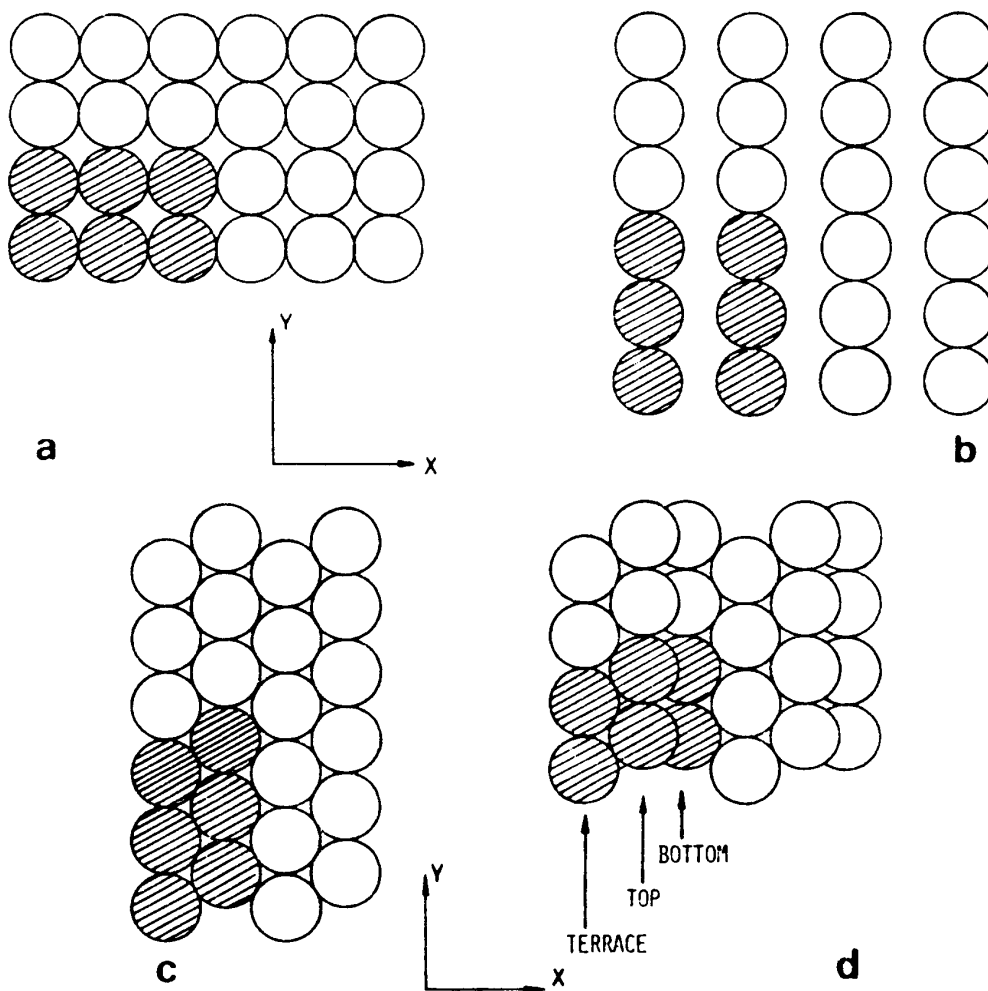


Fig. 6. Top views for the flat and stepped surfaces of platinum: (a) (100); (b) (110); (c) (111); (d) (112) faces. Shaded region shows the MUC in each surface. In the (112) face, surface atoms are divided into Terrace, Top and Bottom atoms.

Table 2. Difference populations (ΔP) of the C-C and C-H bond in twenty-three configurations

Type	Configuration	$\Delta P^a) \times 10^2$		
		C-C	C-H _r ^{b, c)}	C-H _l ^{b, c)}
A	Bridged	-6.33	0.29 ^{c)}	
A	Atop	-5.83	0.40	
B	Bridged	-4.44	0.46	
B	Atop	-3.97	0.41	
C	Bridged	-6.75	0.79	0.67
C	Atop	-5.77	0.15	0.23
D	Bridged	-6.89	0.58	0.42
D	Atop	-5.64	0.05	-0.04
E	Bridged	-6.30	0.72	0.50
E	Atop	-5.43	0.39	0.05
F	Bridged	-6.08	0.11	0.38
F	Atop	-5.41	0.35	0.48
G	Bridged	-0.67	-0.86	
G	Atop	0.65	-1.30	
H		0.15	-1.18	
I	Triangular	-2.62	-0.11	-1.63
I	Atop	-3.81	-1.27	-0.35
J	Triangular	-2.66	-1.05	-1.20
J	Atop	-1.42	-1.31	-0.26
K	Triangular	-3.13	-0.53	-1.66
K	Atop	-1.97	-1.68	
L		-3.81	0.36	-1.43
M		-5.36	-0.95	0.27

^{a)} $\Delta P = (\text{population in the chemisorption system}) - (\text{population before adsorption})$. The negative and positive values show the weakening and formation of the bonds, respectively.

^{b)} H_r and H_l or C_r and C_l indicate the right-hand-side and left-hand-side H or C atoms in Fig. 7, respectively.

^{c)} The positive values for some C-H bonds are due to the weak antibonding interactions between H and Pt atoms.

示す。結合が著しく弱まるサイトは Fig. 7 に示してある。C-C 結合は Type A, C, D, E で大きく弱まるが、これは (100) や (111) 平滑表面上のサイトあるいはステップ表面の平滑部分 (テラス) 上のサイトである。これに対して C-H 結合は Type I, K で著しく弱まるが、これはステップの溝部への吸着に対応しており、H原子が Pt 原子に接近できるような配置の場合のみである。さらに Table 2 の Type K-Atop 配置において右側の C-H 結合が大きく弱まっていることから、H原子と Pt 原子が 1:1 の対応をすることが必要であることがわかる。C-H 結合を弱めるためのこの条件は、エチレンが (110) 表面の第 2 層原子上

へ吸着する場合にも満たされることがわかる。これは Type G-Atop や Type H で表わされるが、実際はかなり C-H 結合が弱まっていることが Table 2 より示される。実験的にも (110) 表面が (100) や (111) 表面に比べて活性であることが報告されている⁵⁾。

分子軌道間の相互作用を調べる一つの方法として、吸着後のエチレンの分子軌道が電子によりどれだけ占められているか (分子軌道の population) を見ることは有用な知見を与える。C-C 結合が最も弱まる Type D と C-H 結合が最も弱まる Type K についてこの解析を行った結果を Table 3 に示す。吸着前の population は被占軌道に対しては 2、空軌道に対しては 0 である。Type D でのエチレン分子軌道の population の変化は主に π および π^* 軌道に限られている。これらの軌道と相互作用する表面原子の軌道パターンを Fig. 8 に示す。エチレンへの電荷移動は Pt 5d 軌道により、エチレンからの電荷移動は 6s, 6p 軌道によることがわかる。Type K では π , π^* 軌道の他に C-H 結合に局在した σ 軌道の population の変化が Type D に比べてずっと増大している。Type K の Triangular 配置でのエチレン 3a_u, 1b_{2g} および 1b_{3u} 軌道と表面の軌道との相互作用を Fig. 9 に示す。Fig. 9(a) はステップ上部 (トップ位) の白金 5d_{x²-y²} AO およびテラス位の 5d_{yz} AO からエチレンの空の 3a_u 軌道へと電荷移動が起きる様子を示す。Fig. 9(b) は逆にエチレンから表面への電荷移動を示す。この場合、ステップトップ位の白金 6s, 6p_x AO およびテラス位の 6s, 6p_z AO が電子を受け取る。以上の両方向の電荷移動により C-H 結合が弱められるとともに Pt-H 結合が形成される。

2.3. 一酸化炭素のニッケル表面への化学吸着⁶⁾

一酸化炭素 (以下 CO と記す) のニッケル表面への

Table 3. Populations of the ethylene BMO's in the chemisorption systems

Naming of BMO ^{a)}	Type D		Type K	
	Bridged	Atop	Triangular	Atop
3a _u	0.003	0.006	0.026	0.024
2b _{3u}	0.006	0.009	0.022	0.025
$\pi^*(1b_{3g})$	0.516	0.413	0.296	0.185
$\pi(1b_{2u})$	1.929	1.877	1.949	1.936
1b _{2g}	1.977	1.946	1.904	1.871
3a _g	2.000	1.955	1.984	1.976
1b _{3u}	1.997	1.997	1.958	1.965

^{a)} The BMO's of ethylene layer are named according to the symmetry of the MO's of ethylene (D_{2h}).

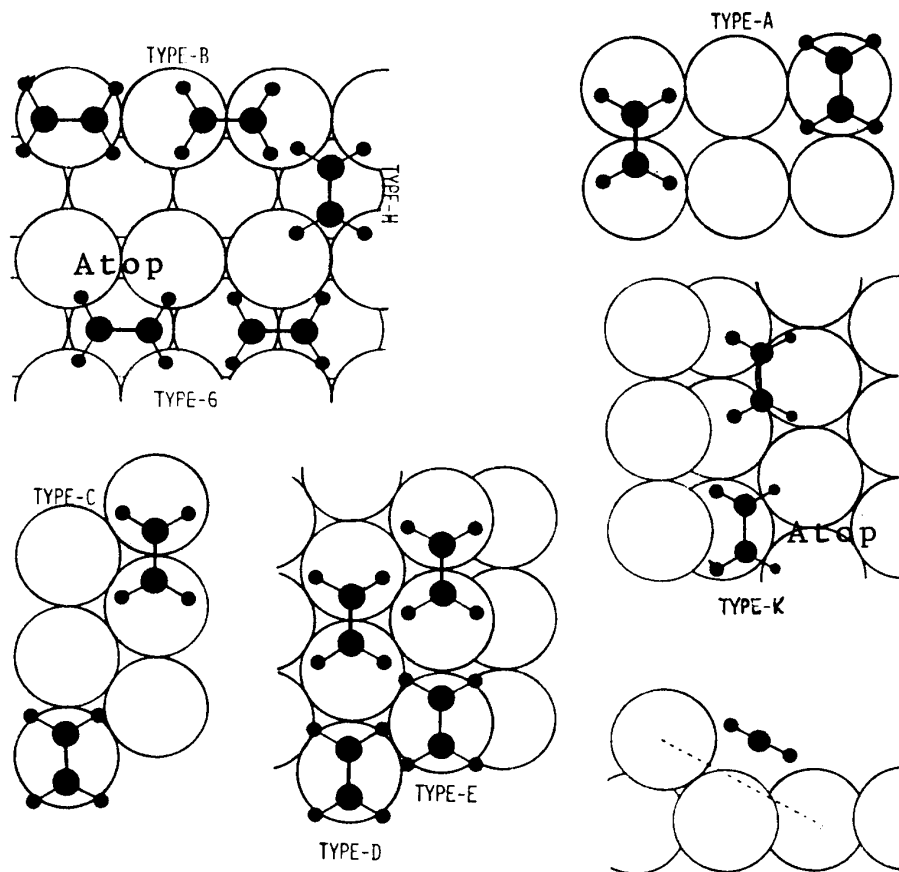


Fig. 7. Configurations of ethylene on the surfaces. Type A is on the (100) face. Type B on the first layer and Types G and H on the second layer atoms of the (110) face. Type C on the (111) face. Type D on Terrace and Type E on Top atoms of the (112) face. Type K into the trench of the (112) face.

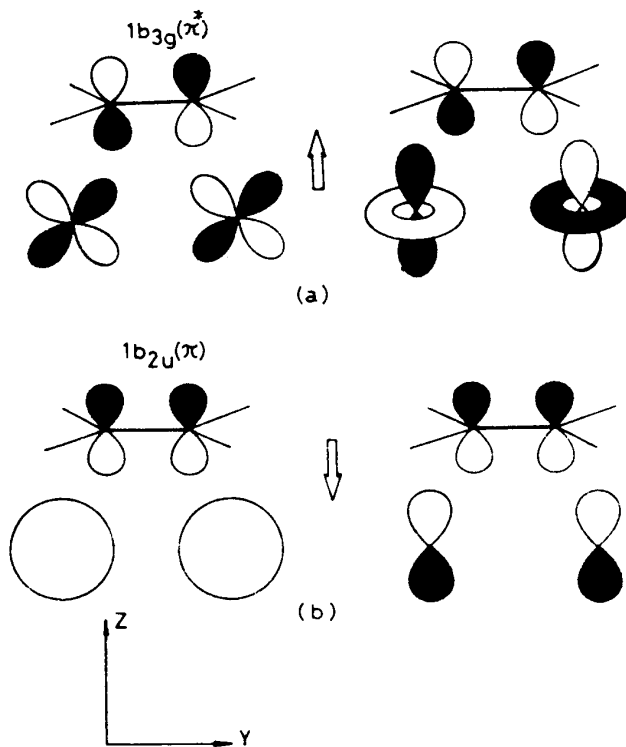


Fig. 8. Typical modes of the orbital interaction in the bridged configuration of Type D. Arrow shows the direction of the charge transfer. (a) The charge transfer from the occupied d_{yz} - and d_{xz} -like BMO's of the surface to the π^* BMO of ethylene. (b) The charge transfer from the π BMO into the unoccupied s- and p_z -like BMO's.

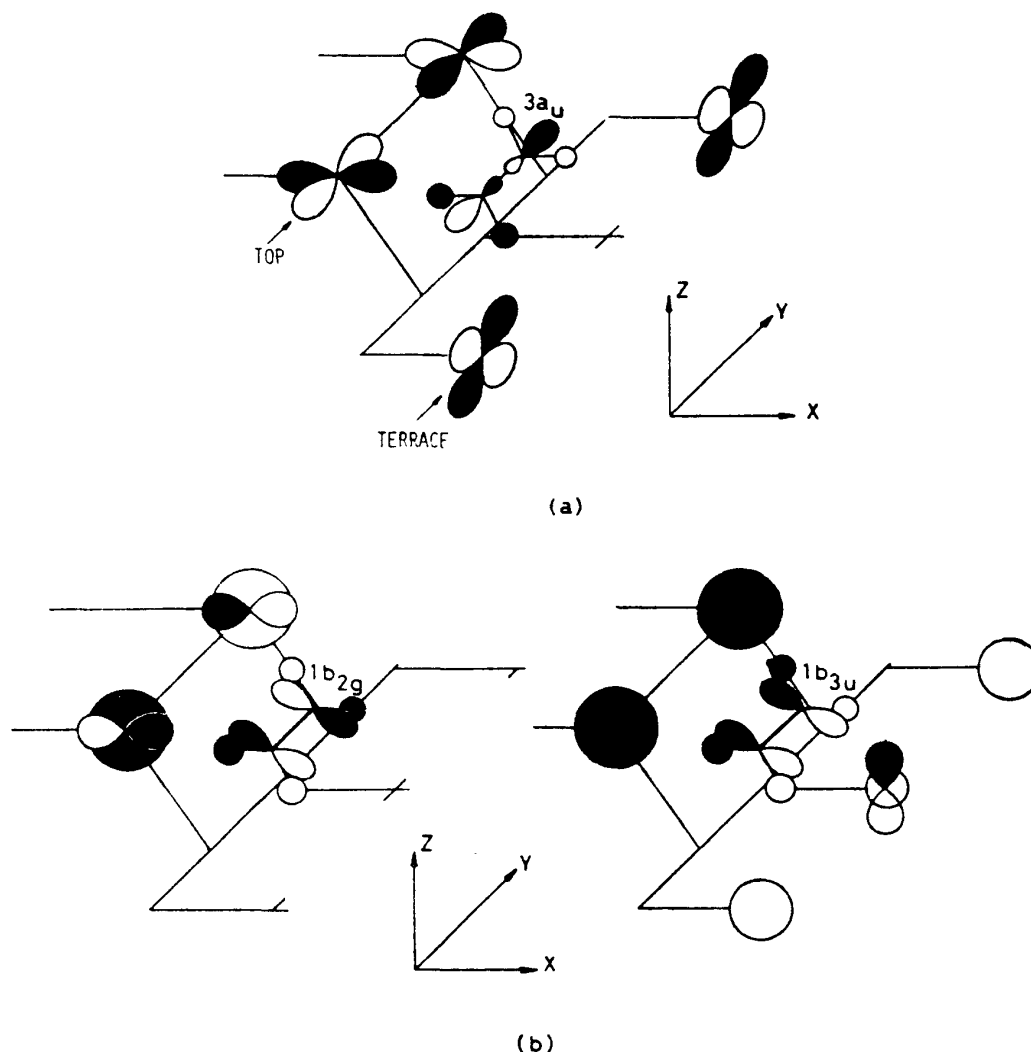


Fig. 9. Typical modes of the orbital interaction in the bridged configuration of Type K. (a) The BMO's which have the large coefficients of the $d_{x^2-y^2}$ and d_{yz} orbitals on Top and the second nearest Terrace atoms respectively, donate electrons to the unoccupied $3a_u$ BMO. (b) The surface BMO's composed of the s , p_x and p_z orbitals accept electrons from the occupied $1b_{2g}$ and $1b_{3u}$ BMO's.

吸着を Fig. 10 に示すような平滑表面, 2種類のステップ表面, キンク表面を用いて調べた. 本節以降の計算は CNDO/2 法による. 4つの表面上の23個の吸着サイトについて CO 結合の弱まり, Ni-C, Ni-O 結合の形成を調べ, 各表面上で最も CO 結合の弱まるサイトを Fig. 10 に●印で示す. 平滑 (111) 表面では CO と結合する表面原子数の増加する順に CO 結合は弱まる. 他の3つの表面ではすべてステップの溝部への吸着において CO 結合は著しく弱まる. 周期律表ではニッケルは CO を解離させる金属と解離させない金属の境界にあり, 実験的にもステップ・キンク表面では解離することが報告されている⁷⁾. $3(111) \times (100)$ 表面の B(4, 5) サイト(原子4と5にまたがるサイト)および B(7, 8) サイト (Fig. 10 右上に●印で示してある) について, CO 吸着による CO 分子軌道の電子密度の

Table 4. Occupation number of the BMO's on CO after adsorption

BMO	B(4, 5)	B(7, 8)
6σ	0.008	0.009
$2\pi_y$	0.066	0.266
$2\pi_x$	0.044	0.109
5σ	1.552	1.577
$1\pi_y$	1.933	1.840
$1\pi_x$	1.959	1.790
4σ	1.903	1.873
3σ	1.984	1.876

変化や表面の分子軌道との相互作用の様子をそれぞれ Table 4, Fig. 11 に示す. Table 4 より, 両サイトとも CO の 5σ 軌道からの電子密度の減少が著しいこと

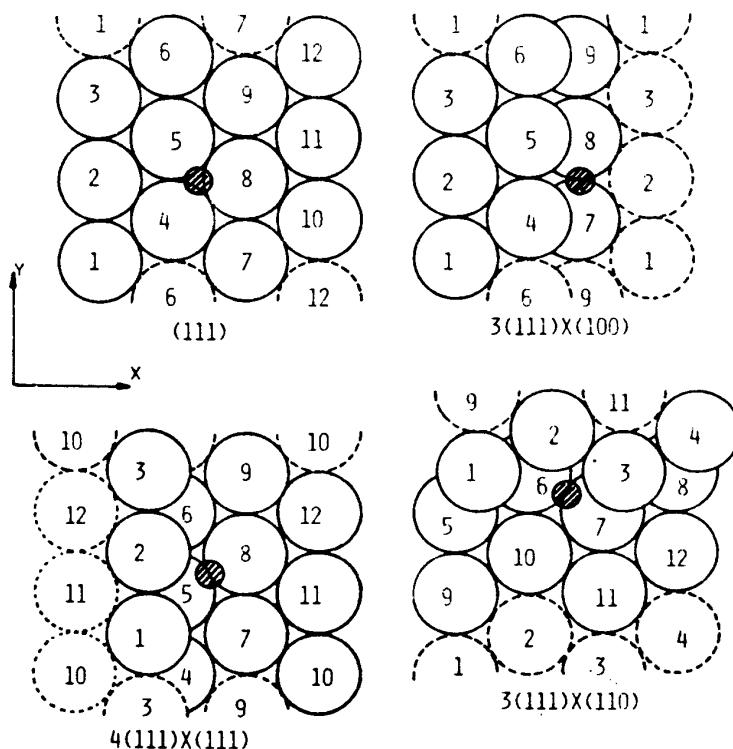


Fig. 10. Top views for the four surfaces. Solid circles indicate the Ni atoms in the particular MUC. Dashed circles indicate the atoms in the neighboring MUC's. The number on the atoms is used to specify the adsorption site later. Only the first layer atoms are shown. Small shaded circle represents the adsorption site where CO is weakened most.

がわかる。しかし、B(4, 5) サイトでは CO 結合の弱まりは B(7, 8) サイトに比べてずっと小さいことを考えると、CO 結合の弱化には別の相互作用が大きく寄与していると思われる。Table 4 より 1π および 2π 軌道での電子密度の変化が B(7, 8) サイトでずっと大きくなっていることが示される。B(7, 8) サイトでの CO の 5σ , $1\pi_x$, $2\pi_y$ 軌道と表面の軌道との相互作用を Fig. 11 に示す。 5σ 軌道から表面への電荷移動は Ni-C 結合形成に大きく寄与する。一方、CO 結合は 1π 軌道から表面への、および表面から 2π 軌道への電荷移動により有効に弱められることがわかる。この π 型相互作用は CO がステップの溝部へ吸着したときに増大する。特に CO の酸素原子も表面のニッケル原子と結合をつくるのが Fig. 11 より読み取れる。

以上のように、水素分子、エチレン、CO とステップ、キック表面との相互作用を調べた結果、すべて溝部への吸着により分子内の結合が著しく弱められることが示された。この結果は多中心相互作用の観点からは当然のように思われる。しかし、以前にはステップのトップ位にある原子が、表面原子間での結合不飽和性と強い電場勾配により活性点であると考えられていたことを思えば、ここでの分子軌道による研究の結果

が、必ずしも当然の結果ではないことは明らかである。

3. 遷移金属間での吸着相互作用の系統的比較

今までの分子軌道法による研究のほとんどは、ニッケル、パラジウム、白金、あるいは銅、銀等の金属を扱っている。これはこれらの金属が触媒として広く用いられていることを考えればもっともな事であるが、遷移金属の触媒作用について一般的法則を導出しようとする場合、例えば遷移金属上の d AO の役割を論ずる場合等には、ニッケル、白金よりも、もっとも d 電子数の少ない鉄やタングステン等を含めて研究を行なうことが不可欠である。

3.1. アセチレンのニッケル、白金およびタングステンへの化学吸着⁸⁾

アセチレンの Ni(111), Pt(111) および W(110) 表面への吸着について記す。表面での原子配列を Fig. 12 に、その上でのアセチレンの吸着サイトを Fig. 13 に示す。アセチレンが吸着する前の表面原子の電子配置を Table 5 に示す。ニッケル、白金では d ホールが $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} AO に局在していること、タングステンでは d AO が半分位しか満たされていないことがわかる。アセチレンを種々の配置で吸着させ、その相対的安定

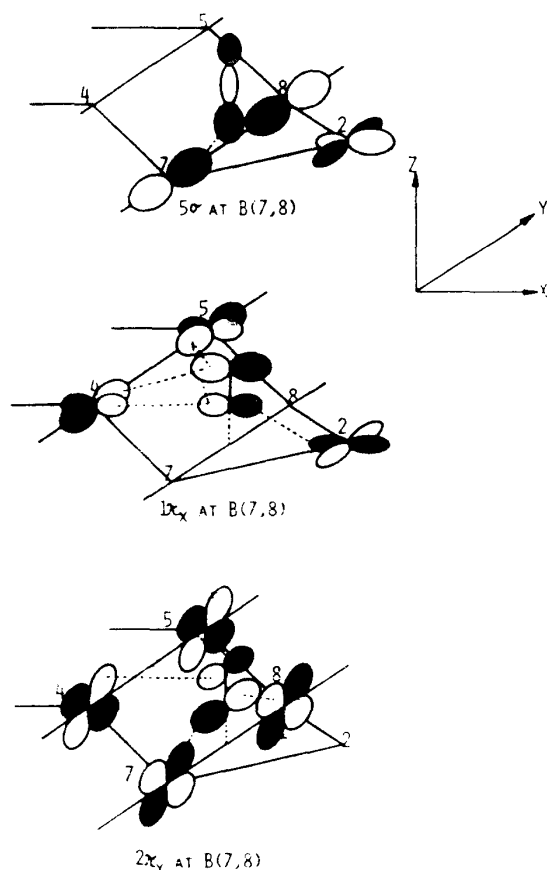


Fig. 11. The modes of the interactions of the adsorbate BMO's, the 5σ , $1\pi_x$ and $2\pi_y$ BMO's with the surface AO's for the B(7, 8) site on the $3(111) \times (100)$ surface. The number on the Ni atoms is the same as that of fig. 10.

性から表面での構造を推定したが、ここでは3つの金属間で比較するためアセチレンの C-C-H 角が 150° 、C-C 結合距離が 1.2 \AA の配置での結果を示す。種々の原子-原子間での結合の強さを E_{AB} という量（負で大きな値は強い結合を表わす。また正值はその原子-原子間が反結合性になっていることを示す。）により評価した結果を Table 6 に示す。ニッケルと白金では

Table 5. Electron density of AO's for the clean surfaces

	Ni(111)	Pt(111)	W(110)
s	0.51	0.54	0.34
p_x	0.26	0.27	0.28
p_y	0.26	0.27	0.31
p_z	0.50	0.50	0.32
d_{z^2}	1.99	1.98	1.16
d_{xz}	2.00	1.96	1.01
d_{yz}	2.00	1.96	0.97
$d_{x^2-y^2}$	1.24	1.26	0.55
d_{xy}	1.24	1.26	1.06

Table 6A. E_{AB} values and the s , p and d components of their covalent terms (eV) for C-Ni, C-C and C-H bonds^a

Configuration	Bond	s, p component	d component	E_{AB}
$\theta=150^\circ$	C(1)-Ni(1)	-5.4	-0.6	-3.7
	C(1)-Ni(2), (4)	-8.0	-0.8	-4.8
$h=1.2 \text{ \AA}$ $d_{CC}=1.2 \text{ \AA}$	C-C	-73.6	—	-54.7
	C-H	-25.2	—	-18.8

^a The two C atoms of acetylene are not placed in the equivalent environment due to the Ni atoms in the second layer. The difference in the two corresponding bonds, however, is very small ($\leq 0.1 \text{ eV}$) and the averaged values are cited.

Table 6B. E_{AB} values and the s , p and d components of their covalent terms (eV) for C-Pt, C-C and C-H bonds^a

	Bond	s, p component	d component	E_{AB}
B-site ^b	C(1)-Pt(1)	-4.2	-1.1	-3.8
	C(1)-Pt(2), (4)	-7.6	-1.9	-6.5
	C-C	-73.7	—	-54.7
	C-H	-25.7	—	-19.4
T-site	C(1)-Pt(2)	-8.7	-4.2	-6.5
	C(1)-Pt(3)	-6.2	-1.0	-5.4
	C(1)-Pt(4)	-3.2	0.3	-2.3
	C-C	-74.5	—	-55.5
	C-H	-25.6	—	-19.3

^a The configuration of acetylene is $\theta=150^\circ$, $h=1.8 \text{ \AA}$ and $d_{CC}=1.2 \text{ \AA}$ for both sites.

^b See caption a in table 6A.

Table 6C. E_{AB} values and the s , p and d components of their covalent terms (eV) for C-W, C-C, H-W and C-H bonds

Configuration	Bond	s, p component	d component	E_{AB}
$\theta=150^\circ$	C(1)-W(1)	-5.5	-9.5	-10.7
	C(1)-W(2), (4)	-5.5	-6.6	-8.0
$h=1.8 \text{ \AA}$ $d_{CC}=1.2 \text{ \AA}$	C-C	-59.7	—	-40.3
	H(1)-W(1)	-1.4	-0.8	-1.3
	C-H	-24.0	—	-17.7

C-C, C-H 結合の弱まりにあまり差はない。また M (Ni, Pt)-C 結合の強さは Pt の方が少し強い。M-C 結合を形成する金属の AO ではともに s, p AO が主であるが d AO の寄与が Pt の方で大きくなっている。Pt 上の2つのサイトでは B サイトの方で C-C 結合が少し弱くなる。これに対して、タングステン上では C-C

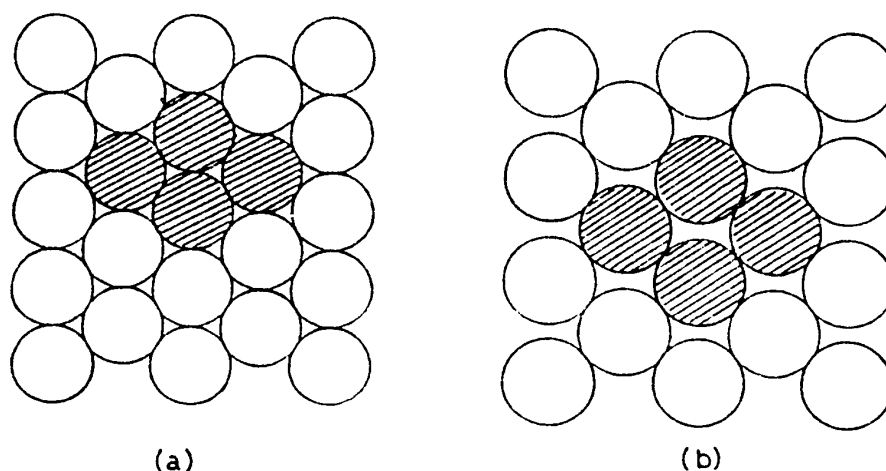


Fig. 12. Top views of the surfaces and MUC's (hatched region) employed in the calculation. Only the atoms in the first layer are shown. (a) Ni(111) or Pt(111) face, and (b) W(110) face.

結合が著しく弱まる。W-C 結合もニッケル、白金の場合に比べてずっと強いが、その軌道成分は dAO の寄与が s, p AO より大きい。このタングステン表面での吸着分子の結合開裂における高活性、あるいは強い相互作用は触媒化学においてよく知られている事である。吸着後のアセチレン分子軌道上の電子密度を Table 7 に示す。アセチレンの構造が直線でないため、一対の π, π^* 軌道と σ の軌道が多少混合しており、こ

れを (π), (π^*) で示してある。ニッケル、白金上のアセチレンではこれらの π および π^* 様の軌道上の電子密度が主に変化している。タングステン上のアセチレンでは同様の変化量が増大する他に、軌道番号 1 で表わされる σ 軌道においてもかなりの電子密度が減少している。この結果はタングステン上では C-C 結合の開裂がはるかに起こり易いことを示している。金属 dAO の寄与はニッケル < 白金 < タングステンのよう

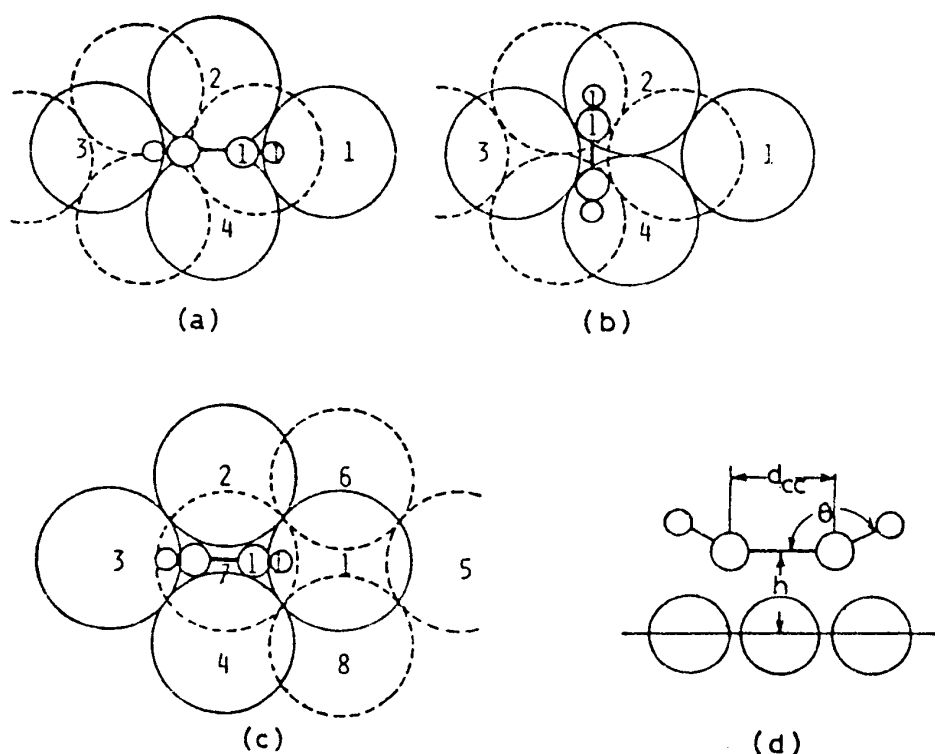


Fig. 13. Adsorption sites and configuration of adsorbed acetylene. Dashed circles indicate the atoms in the second layer. Numbers on atoms are used in later discussion. (a) μ -bridging (B) site on Ni(111) or Pt(111), (b) triangular (T) site on Pt(111), (c) μ -bridging site on W(110) and (d) three parameters (h , θ , d_{cc}) specifying the configuration of acetylene.

Table 7. Occupation numbers of the BMO's on acetylene on the surfaces

No.	On Ni	On Pt		On W
		B-site	T-site	
10	0.001	0.002	0.002	0.006
9	0.003	0.009	0.008	0.024
8	0.012	0.017	0.020	0.009
π^* 7	0.026	0.031	0.038	0.248
(π^*) 6	0.036	0.059	0.061	0.629
(π) 5	1.893	1.905	1.895	1.504
π 4	1.815	1.829	1.843	1.589
3	1.911	1.928	1.943	1.880
2	1.874	1.907	1.907	1.831
1	1.915	1.899	1.903	1.773

に増大する。これは Pt 5d AO は Ni 3d AO に比べて広がっていること。W 5d AO は約半分被占されているため吸着分子への電子供与にも、吸着分子からの電子受け取りにも寄与することができるためである。

3.2. 一酸化炭素の白金およびタングステンへの化学吸着⁹⁾

Pt(111) および W(110) 表面への CO 吸着を比較するとともに、種々の相互作用の役割について記す。用いた CO 吸着サイトを Fig. 14 に示す。本節では CO と表面原子間での相互作用を、CO と表面間での電荷移動(CT), CO 内部での分極(PL)等に分割し、特定の相互作用のみを許した場合の仮想的分子軌道を求め、これを用いてそのときの C-O, Pt-C, W-C 結合の強さを評価した。計算された E_{AB} 値を Table 8 に示す。CO 結合は PL, CT いずれの相互作用によっても弱まる。M-C 結合は CT 相互作用によって形成されるが、Pt5dAO は表面 \rightarrow CO への CT に、Pt6s,6p は CO \rightarrow 表面への CT に寄与することがわかる。後者の CT が Pt-C 結合形成に大きく寄与するが、C-O 結合の弱化への 2つの CT の寄与は同程度である。タングステ

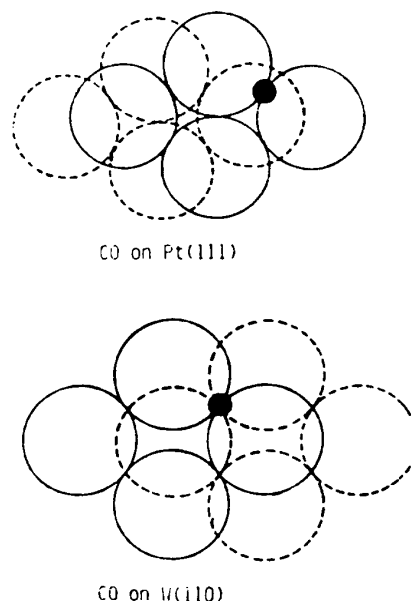


Fig. 14. MUC's used for the adsorption of CO on the Pt(111) and W(110) surfaces. The surface atoms are shown by large solid and dashed circles for the first and second layer atoms, respectively. CO molecule is adsorbed on the bridge sites normal to the surfaces and the sites are shown by small full circles.

ン上では、CO からの CT には 5d, 6s, 6p AO が同程度寄与するが CO への CT には 5d AO のみが寄与する。また後者の CT の方が CO 結合を弱めることがわかる。次に PL あるいは CT 相互作用のみを許した場合の CO 分子軌道上の電子密度を Table 9 に示す。白金上では PL 相互作用は非常に小さいことがわかる。これは Table 8 の結果とも一致する。白金上の CT 相互作用ではやはり CO の 5 σ 軌道からの電子供与が主に起きている。タングステン上ではかなりの PL 相互作用が起きているが、それは CO の 1 π から 2 π への励起であることがわかる。また CT 相互作用では 5 σ からの供与の他に 2 π 軌道への大きな逆供与が起きていることがわかる。

タングステン上の CO 吸着について、特定の軌道

Table 8. E_{AB} values (eV) for the C-O, Pt-C and W-C bonds under the particular interactions^a

Allowed interaction	Pt+CO			W+CO		
	E_{CO}	$E_{Pt-C(s,p)}$	$E_{Pt-C(d)}$	E_{CO}	$E_{W-C(s,p)}$	$E_{W-C(d)}$
None	-75.2	0	0	-75.2	0	0
PL: within CO	-74.2	0	0	-69.0	0	0
CT: surface \rightarrow CO	-73.4	-0.1	-3.7	-67.2	-0.4	-5.6
CT: CO \rightarrow surface	-73.2	-7.4	-0.5	-70.5	-6.8	-7.1
CT: both	-71.4	-7.5	-4.3	-62.6	-7.2	-12.9
All	-70.6	-7.8	-5.0	-60.8	-7.8	-15.4

^a Large negative values indicate strong bondings.

Table 9. Electron density on the BMO's in CO under the PL or CT interaction

	Pt+CO		W+CO	
	PL	CT	PL	CT
6 σ	0.007	0.008	0.005	0.006
2 π_y	0.008	0.093	0.116	0.440
2 π_x	0.001	0.059	0.100	0.357
5 σ	1.996	1.863	1.995	1.688
1 π_y	1.992	1.943	1.908	1.851
1 π_x	1.999	1.946	1.876	1.881
4 σ	1.999	1.928	2.000	1.853
3 σ	1.998	1.954	2.000	1.909

間のみの CT 相互作用を許した場合の C-O, W-C 結合の強さを Table 10 に示す. C-O 結合の弱まりに注目すると, CO の分子軌道の形から予想されるように, 5 σ , 4 σ 軌道からの電子供与は C-O 結合をあまり弱めない. かわりに π 軌道を通しての相互作用, 特に, 2 π 軌道への逆供与が C-O 結合を大きく弱めていることが示される.

以上, アセチレンと CO の吸着において明らかになったように, タングステンはニッケル, 白金に比べて吸着分子との相互作用が強く, 吸着結合における d AO の役割もずっと大きい. この d AO の役割は d AO が満たされてゆくにつれて小さくなっていく.

タングステンは吸着分子との相互作用が強すぎるためにあまり触媒としては用いられないことを考えると, ニッケルや白金が広く用いられているのは, その d AO の適度に弱い相互作用のためである, ということができる. またニッケル, 白金では電子受容の軌道として s, p AO を考えることは不可欠であり, これを d ホールによって説明した, 以前の触媒理論は再検討する必要に迫られている.

4. 結 語

遷移金属表面への気体分子の吸着を量子化学の手法である分子軌道法を用いて研究した. 水素分子, エチレン, 一酸化炭素の白金およびニッケル表面への吸着

Table 10. E_{AB} values (eV) for the C-O and W-C bonds under the particular CT interaction

Allowed CT interaction	E_{CO}	$E_{W-C}(s, p)$	$E_{W-C}(d)$
surface \rightarrow 2 $\pi_x, 2\pi_y$	-67.3	-0.3	-5.4
5 σ \rightarrow surface	-75.0	-3.3	-3.3
1 $\pi_x, 1\pi_y$ \rightarrow surface	-72.4	-1.0	-1.9
4 σ \rightarrow surface	-74.8	-2.1	-1.7
3 σ \rightarrow surface	-73.0	-1.2	-0.8

において, 吸着分子内の結合がステップ, キンク構造と呼ばれる表面上の格子欠陥の場所で著しく弱められることを示すとともに, その機構を吸着分子と表面原子間での電荷移動の概念により説明した. 次に d 電子数の異なる遷移金属として, ニッケル, 白金, タングステンを選び, これらにアセチレンや一酸化炭素が吸着された場合の吸着相互作用を比較した. ニッケル, 白金の d 軌道は吸着分子への電荷移動にのみ使われるが, タングステンでは両方向の電荷移動に d 軌道が使われ, 相互作用もニッケル, 白金よりずっと強く, 吸着分子の解離がより容易に起こることが示された.

(1982年7月12日受理)

文 献

- 1) H. Kobayashi, S. Yoshida, H. Kato, K. Fukui and K. Tarama, Surface Sci. 79 (1979) 189.
- 2) G. A. Somorjai, Advan. Catalysis 26 (1977) 1.
- 3) M. Salmeron, R. J. Gale and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 67 (1977) 5234.
- 4) H. Kobayashi, S. Yoshida, H. Kato, K. Fukui, K. Tarama and M. Yamaguchi, Surface Sci. 97 (1980) 329.
- 5) A. J. van Strien, and B. E. Nieuwenhuys, Surface Sci. 80 (1979) 226.
- 6) H. Kobayashi, S. Yoshida and M. Yamaguchi, Surface Sci. 107 (1981) 321.
- 7) W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald and H. Wagner, Surface Sci. 83 (1979) 585.
- 8) H. Kobayashi, S. Yoshida and M. Yamaguchi, J. Phys. Chem., to be published
- 9) H. Kobayashi, S. Yoshida and M. Yamaguchi, Theoret. Chem. Acta. 60 (1982) 391.