

チタン化合物上における分子解離の理論的考察

(日大理工) ○今村 賢司、佐甲 徳栄

【序】 固体表面を用いた化学反応は触媒化学、宇宙科学、また材料科学等に应用できる裾野の広い基礎研究分野である。表面反応で注目すべき反応機構の一つとして、分子の低障壁解離過程が挙げられる。触媒の酸化還元反応で重要な O_2 や N_2 の解離は、気相中においては 5 eV 以上の活性化障壁を越える必要がある一方、固体表面上では圧倒的に低い障壁で解離する。

近年、今村らは密度汎関数理論計算によって Ti を蒸着した Ag(100) 上において、 O_2 と N_2 がそれぞれ無障壁ならびにほぼ無障壁 (~ 0.09 eV) で解離することを見出した [1,2]。一方、この解離過程において、吸着分子の配向および表面-吸着分子間の電子状態の変化が解離機構とどのように相関しているかについては、表面金属原子の複雑な電子構造のため、未だ解明されていない。この固体表面における低障壁分子解離のメカニズムを明らかにするためには、d 電子が関与する複雑な表面-吸着分子の電子状態について、励起状態を含めた精密かつ詳細な解析が必要である。

そこで本研究では、Ti 化合物表面における分子解離の最も簡単なモデルとして、「 $Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$ 」モデル反応系に着目した。この系については、Multireference Configuration Interaction (MRCI) [3] および Complete-Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF) [4] を用いて基底状態および低励起状態のポテンシャルエネルギー曲面が計算されているが、本研究では特に、「Ti 原子の存在によって O_2 のポテンシャル曲線がどのような変化を受けるか」という点に着目し、Ti- O_2 間の空間配置を変化させてポテンシャルエネルギー曲線および電子構造の変化を調べた。

【理論モデルおよび計算方法】 $Ti + O_2$ モデルの原子配置を図 1 に示す。吸着分子の配向は、Ti と O_2 の重心を結ぶ直線が O_2 の分子軸となす角 θ によって指定される。本研究では特に、T 型構造 ($\theta = 90^\circ$) および直線構造 ($\theta = 180^\circ$) に着目し、Ti と O_2 との距離 R_{TiO} ($1.0 \text{ \AA} \leq R_{TiO} \leq 5.0 \text{ \AA}$) に対して O-O 間の結合距離の最適化およびポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。

基底関数は Ti, O に対して Wachters+f(14s11p6d3f)/[8s6p4d1f] および D95V(d)(9s5p1d)/[3s2p1d] をそれぞれ用いた。計算方法としては、CI singles and doubles (CISD) 法ならびに CASSCF 法を用いた。CISD および CASSCF はそれぞれ Gaussian03 ならびに GAMESS プログラム上で実行した。CASSCF では valence の 10 軌道に対して 10 電子の割り振りを行った。また、CASSCF (10,10) 参照関数を用いて、MR-second order Møller-Plesset (MRMP2) 法を適用し、動的相関を取り込んだ計算を行った。

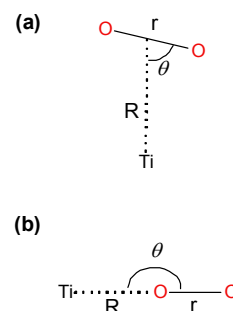


図 1: $Ti + O_2$ モデルの原子配置。
(a) T 型構造 ($\theta = 90^\circ$),
(b) 直線構造 ($\theta = 180^\circ$).

【結果および考察】 直線構造 1 重項基底状態($^1\Sigma^+$)において, Ti - O₂ 間距離 R_{TiO} を変化させた場合に, 全エネルギー E_{tot} および O₂ 平衡核間距離 r_{O_2} が変化する様子を図 2 に示す. 図の赤線が示すように, Ti - O₂ 間距離を小さくしていくと, エネルギーは単調に減少し, $R_{\text{TiO}} = 1.6 \text{ \AA}$ で極小点に達した後増加に転じることが示された. またこのとき O-O 結合距離 (青線) は, エネルギーの極小付近までは緩やかに変化し, その後急激に増大することが示された.

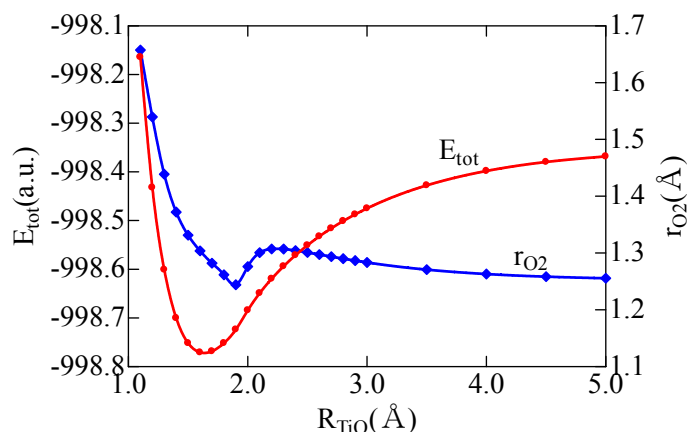


図 2: Ti - O₂ 直線構造の 1 重項基底 $^1\Sigma^+$ 状態における全エネルギー E_{tot} (a.u.) (赤) および O₂ 結合距離 r_{O_2} (Å) (青). CISD レベル.

これらの E - R 曲線の結果に基づき, 特徴的な Ti - O₂ 間距離において O₂ の解離曲線を計算したものを図 3 に示す. 直線構造における O₂ の解離エネルギー D_e は, $R_{\text{TiO}} \geq 1.9 \text{ \AA}$ ではほぼ一定値 $D_e \sim 2.7 \text{ eV}$ となるが, R_{TiO} が 1.9 \AA より小さくなると, $D_e = 1.9 \text{ eV}$ ($R_{\text{TiO}} = 1.5 \text{ \AA}$), $D_e = 1.3 \text{ eV}$ ($R_{\text{TiO}} = 1.3 \text{ \AA}$) となり, 解離エネルギーが著しく減少すること, すなわち, O-O 結合が軟化することが示された. 一方, T 型構造で同様の計算を行ったところ, R_{TiO} が小さくなるにつれ, D_e が大きく

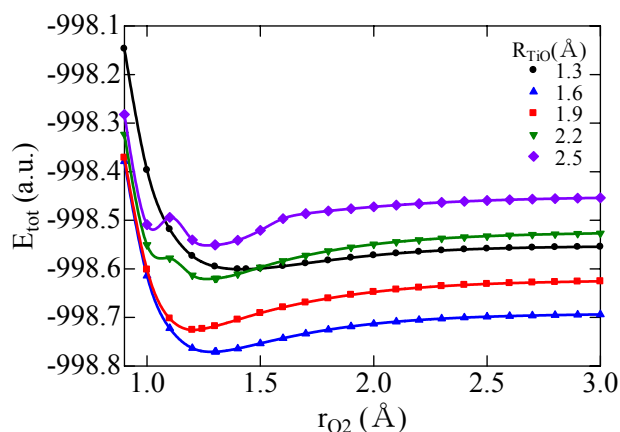


図 3: Ti-O₂ 直線構造の 1 重項基底 $^1\Sigma^+$ 状態における吸着 O₂ の解離曲線. CISD レベル.

なること, すなわち結合が硬化することが示された. 以上の結果から, Ti 蒸着表面上における O₂ の解離は, T 型構造ではなく直線構造を経由して起こることが理論的に示唆された.

【参考文献】

- [1] K. Imamura, H. Kaneko, K. Ozawa, K. Edamoto, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 7.
- [2] (a) 今村, 枝元, 第 89 日本化学会春季年会 (2009) 2E4-02; (b) 今村, 枝元, 第 29 回表面科学学術講演会 (2009) 1P17Y.
- [3] H. Sakurai, S. Kato, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 4350.
- [4] K. H. Kim, Y. S. Lee, J.-H. Moon, Y. Kim, G.-H. Jeung, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8385.