

銅クラスター上への2-メルカプトベンゾチアゾールイオンの化学吸着と酸素の影響

秋田大学・鉱山学部・資源・素材工学科

沼田芳明*)

(1993年11月24日受理)

要旨

Cuクラスターの(100)₁₁₁面への2-メルカプトベンゾチアゾールイオン(MBT⁻)の吸着、および酸素の影響を拡張Hückel法を用いて検討した。Cuクラスター上へ吸着するときは、電子は主としてMBT⁻のSからCuクラスターへ流れる。MBT⁻のSとCuクラスターの端のCu原子とに強い結合を生じ、一方N原子と端のCu原子の間には弱い結合が見られる。その結合の寄与はCuの4sp軌道が主な役割を果たす。MBT⁻のCu上への吸着は化学的であり、安定している。Cuクラスター上への吸着酸素の役割は、Cu原子の真上に吸着する時はMBT⁻の吸着に対してエネルギー的に安定化をもたらして有効に働くが、橋かけ構造をとって吸着するようになると、MBT⁻のSとNとCu原子との結合はできにくくMBT⁻の吸着に有効に働かない。

1. 緒言

固・液・気相の表面は複雑であり、その解明には多くの努力がなされてきた。複雑な要素の多いなかで、表面と界面活性剤との相互作用を究明することは大切である。Schrödingerによって提唱された量子化学は、原子、分子、固体の電子状態の解明に多大の成功収めてきた。この量子化学的方法は触媒化学、表面化学においても適用されるようになり、その微視的様相の解明に大きな成果をあげてきている¹⁾。MBTは化学工業の分野では、分析試薬²⁻⁸⁾、金属腐蝕防止剤^{9, 10)}、ゴムの加流促進剤^{11, 12)}、などの多くの用途での使用例をみることができる。一方、鉱業の分野ではMBTが浮選**^{*)}捕収剤として使用されている。

化学吸着へ拡張Hückel¹³⁾法を適用することには意義がある。しかし金属表面上への比較的大きな分子の化学的吸着は十分に論じられていない。そこで本研究では、拡張Hückel法を銅クラスター上へのMBTイオンと酸素の固-気界面への化学吸着に適用し、それら吸着系の電子状態、結合状態、安定性などについて半定量的に計算し、得られた結果

*) Yoshiaki, NUMATA

**^{*)} 水中に懸濁した微細な鉱物粒子群より、目的とする鉱物粒子を気泡に付着させて分別採取する方法(Flotation)である。対象がイオンの場合はイオン浮選と呼ばれる。

に基づいて量子化学的に検討したものである。

2. 解析方法

拡張Hückel法による計算では、Atomic Orbital Population, N_r (各原子軌道の電子密度、AOP), Atomic Orbital Bond Population, N_{rs} (原子軌道 r, s 間の結合次数、AOBP), Atomic Population M_x (電子 x の電子密度, AP), Atomic Bond Population, M_{xy} (原子 x, y 間の結合次数, ABP), Total Energy (全エネルギー, TE) は以下の(1) - (5)式で与えられる¹⁴⁾。

$$AOP \quad N_r = 2 \sum_i^{occ} \sum_S C_r^i C_s^i S_{rs} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$AOBP \quad N_{rs} = 4 \sum_i^{occ} C_r^i C_s^i S_{rs} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$AP \quad M_x = \sum_r^{onx} N_r \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$ABP \quad M_{xy} = \sum_r^{onx} \sum_S^{ony} N_{rs} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$TE \quad E = 2 \sum_i^{occ} E_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに C_r^i は i 番目の分子軌道における r 番目の原子軌道の係数、 S_{rs} は、 r, s 番目の原子間の重なり積分を示し、 \sum_i^{occ} は電子により占められているすべての分子軌道の和、 \sum_r^{onx} は原子 x に属するすべての原子軌道の合計を意味し、 $\sum_i^{occ} E_i$ は電子の占めている軌道の一電子エネルギーの和を各々意味する。計算に用いられたクーロン積分^{15, 16)} スレータ係数¹⁷⁾ は表1に与えられている。

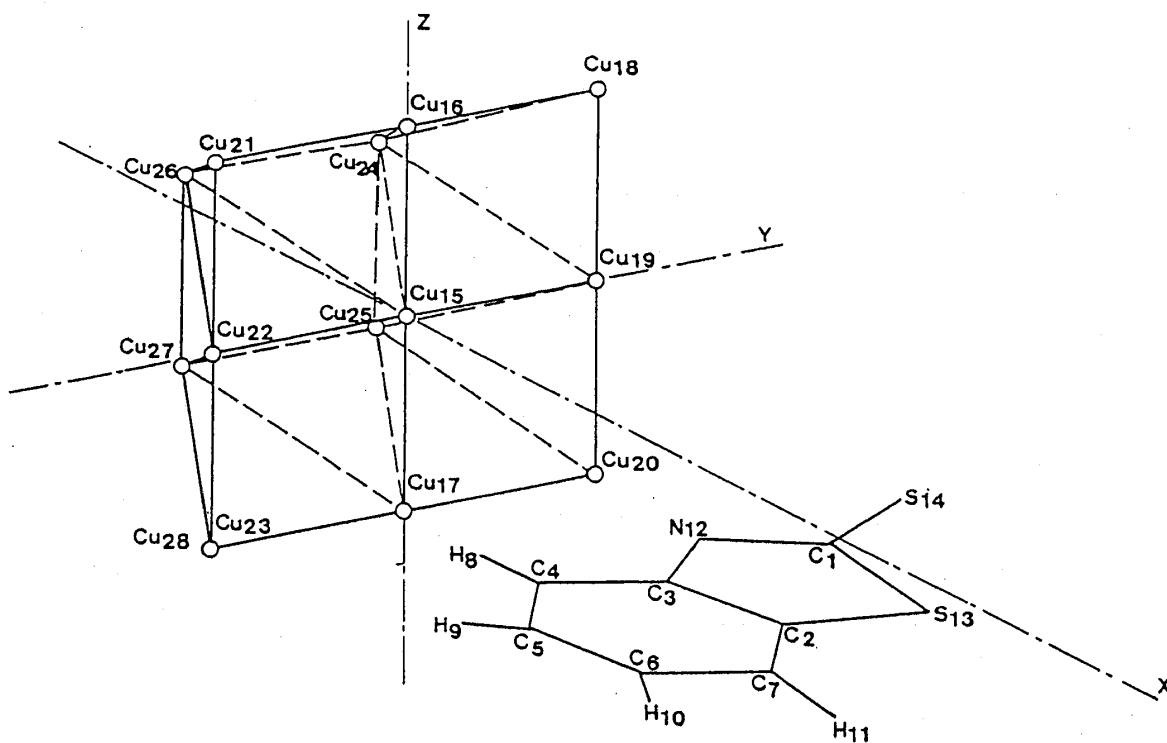
入力データの概要

- 1) 捕収剤、鉱物の原子の総数、電子の総数を入力する。
- 2) 原子のスレータ係数、原子の軌道別イオン化ポテンシャルの値を用いる。
- 3) 原子の座標は直交座標とし、小数点以下6桁の数値を採用する。
- 4) 3d軌道をもつ原子の種類を入力し、d軌道をもつ原子は2原子とする。

銅クラスターの(100)_{1s}面へのMBTイオンの吸着系は模式的に図1に与えられている。MBTイオンは銅表面に垂直に中心の銅原子(Cu₁₅)をその硫黄原子(S₁₄)と原子(N₁₂)の間に挟むように吸着するものとする。MBTは単斜晶系に属することが知られている。文献¹⁸⁾よりX線構造解析結果の直交座標値を原子座標値として用い計算した。図1には、各原子に番号を付記したMBTイオンの図を示している。MBTの各原子のAtom Population (AP, 原子の電子密度)と形式荷電=原子価数-電子密度ではS

表1 クーロン積分 (H_{rr}) とスレーター係数 (ξ)

原子	H_{rr} (e. V.)								ξ
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	
H	-13.60								1.00
C		-21.43	-11.42						1.63
O		-35.30	-17.76						2.28
S				-20.08	-13.32				1.82
N		-27.50	-14.49						1.95
Cu						-10.66	-7.69	-3.97	2.95(3d) 1.00(4sp)



Cu(100)₁₃ - MBT⁻

図1 吸着系モデル

S_{14} と N_{12} は負の荷電を有し、一方 C_1 は正荷電となる。

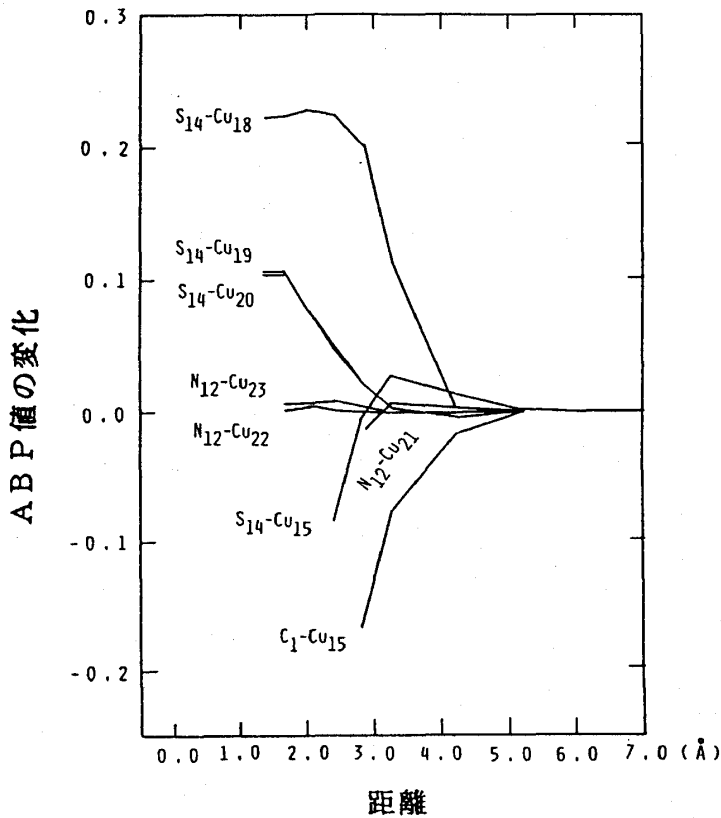
3. 計算結果および考察

3.1 MBTイオンの銅クラスター上への吸着

Cuの基底状態の電子配置は $3d^{10}4s^1$ で3d軌道は満たされている。計算では、中心原子で $3d=9.988$, $4sp=0.541$, (端原子で $3d=9.991$, $4sp=1.089$)程度の値を示して、Cuの基底状態とよく一致している。

図1に示されるような吸着系においてMBTイオンが無限遠方からCuクラスター上に近づく時、MBTのAP値は表面から5Åくらい離れた時から変化しはじめ、2Åに近づいた時にその変化はかなり大きくなる。これはMBT⁻とCuとの相互作用の結果MBT⁻の1個の硫黄、 S_{14} はそのAP値を大きく減じ、 C_1 は増加する。CとHの原子は変化は少ない。MBT⁻がCuクラスターに近づくとき電子は主としてMBT⁻の1つのSから固体へ流れ、Sが強い電子供与性を持つことが認められる。

表2 Cu(100)₁₃の第1層とMBTイオン間のAOBP値(D=2.42Å)



		C_3	N_{12}	S_{13}	S_{14}
Cu ₁₅	3 d	-0.053	-0.005	0.000	-0.014
	4 s p	-0.450	-0.116	-0.028	-0.072
Cu ₁₆	3 d	-0.000	-0.000	0.000	-0.000
	4 s p	0.000	-0.005	0.003	0.008
Cu ₁₇	3 d	-0.000	-0.000	0.000	-0.000
	4 s p	0.005	-0.001	-0.000	-0.001
Cu ₁₈	3 d	0.001	0.000	-0.000	-0.012
	4 s p	-0.105	-0.005	-0.001	0.259
Cu ₁₉	3 d	-0.000	0.000	-0.000	-0.000
	4 s p	-0.023	-0.000	0.002	0.050
Cu ₂₀	3 d	-0.000	0.000	-0.000	-0.000
	4 s p	-0.022	-0.001	0.001	0.045
Cu ₂₁	3 d	0.003	-0.007	-0.000	0.000
	4 s p	-0.122	-0.069	-0.005	-0.025
Cu ₂₂	3 d	0.000	-0.000	-0.000	-0.000
	4 s p	0.005	0.009	0.001	-0.010
Cu ₂₃	3 d	0.000	-0.000	0.000	-0.000
	4 s p	0.008	0.002	-0.001	-0.011

図2 MBT⁻の S_{14} と N_{12} とCu(100)₁₃第1層のCuとのAOBP値

MBT⁻ が(100)₁₃面に近づく時の結合状態を示すABP値が図2に示されている。Cu 固体表面からMBT⁻ が4 Å離れた位置でS₁₄-Cu₁₅ に結合が生ずることがわかり、またS₁₄-Cu₁₈, S₁₄-Cu₁₉, S₁₄-Cu₂₀はその結合性をMBT⁻ がCu 固体表面に近づくにつれて強めていく。N₁₂-Cu₂₂, N₁₂-Cu₂₃では2 Å-3 Åで弱い結合性がみられる。S₁₄-Cu₁₅は2 Åでは反結合性を示す。C₁-Cu₁₅は大きな結合性になっている。つぎに、(100)₁₃面にMBT⁻ が吸着する場合の表面から2 Å-3 Å程度離れた位置におけるAOBP値が表2に示されている。

Cuとの結合性に関する寄与はCuの3d軌道よりむしろ4sp軌道が主になっている。MBT⁻ S₁₄とN₁₂は中央のCu₁₅より隣接した端のCuとの結合が強い。またC₁-Cu₁₅の反結合性もCuのsp軌道が大きな役割を果たしている。

表3 Cu(100)₁₃にMBT⁻が吸着する場合の

全エネルギーの変化

距離D (Å)	全エネルギー(TE)	ΔTE
1.68	-2381.754	1.301
2.02	-2384.477	-1.422
2.42	-2384.382	-1.327
2.84	-2383.471	-0.416
3.29	-2382.896	0.159
4.22	-2382.784	0.271
5.18	-2383.022	0.033
6.15	-2383.077	-0.022
7.13	-2383.084	-0.029
8.11	-2383.055	0.0

単位: e. V.

表4 吸着系の安定化エネルギー

面	エネルギー差Kcal/mol	
	2.02 Å	2.42 Å
(100) ₁₃	-32.10	-29.84

CuクラスターにMBT⁻ が近づく場合の全エネルギーの値が表3に示されている。Cuの金属半径は1.28 Å, Sのイオン半径は1.84 Å、共有半径は1.04 Åでそれぞれ和はSでは3.12 Å、2.32 Å、Nでは2.99 Å, 1.98 Åである。表4には表面から2 Å-3 Å程度離れた位置でMBT⁻ がCu表面に吸着した場合の安定化エネルギーの値を示している。定性的には、S₁₄-Cu₁₅, N₁₂-Cu₁₅間の距離が2 Å-3 Åの範囲内にあり、MBT⁻ がCu表面に化学吸着しているものとみなしうる。

3.2 銅クラスター上への酸素とMBTイオンの吸着

Cuクラスター上への酸素の吸着はLeedなどの表面分析法によって研究されてきており、観察されている¹⁹⁾。ここでは、Cu上への酸素の吸着を、Cu原子の真上に吸着する場合、また橋かけ構造に吸着する場合について図3に示す4通りの場合について計算した。この場合のCu-Oの距離は2.04 Åとしている。各表面構造に対するHOMOと酸素の荷電が表5に示されている。酸素が化学吸着することによって電子はCuから酸素へ移り、酸素は1.99~1.77程度の余分の電子をもつことが示されているが、拡張Hück-

kel 法による計算では分極が大きく出すぎる傾向をもつことから、この値は過剰な数値を示しているものと思われる。またCuのHOMOは酸素が吸着したことにより低くなる。図3の各場合における酸素とCu表面原子とのABP値が表6に与えられている。酸素とCu₂₀原子との間に相対的に強い結合を生ずる。また酸素が橋かけ構造に化学吸着した場合のほうが、Cu原子の真上に吸着した場合よりも結合力は強い。

Cuクラスターの(100)₁₃面にすでに酸素が化学吸着している状態に、MBTイオンがCu表面から2 Å離れた位置に吸着した場合のABP値が表7に示されている。CuとSの結合はMBT⁻のSの側にある近いCu、遠いCuすなわちS₁₄-Cu₁₈, S₁₄-Cu₁₉, S₁₄-Cu₂₀に強い結合が生じ、そしてCuとNの結合はMBT⁻のN側にある遠いCu、例えば(a)の場合では、N₁₂-Cu₂₂, N₁₂-Cu₂₃, N₁₂-Cu₁₅に結合が生じる。また、(a), (c)の各場合ともCuの3d軌道が結合に関与するよりも4sp軌道が結合に関与する効果は大きく、CuクラスターとMBT⁻の結合の主役を担うのはCuの4sp軌道であることが示されている。吸着酸素の作用を明らかにするため、表8に(a), (c)の場合における酸素とCu, S, N原子とのABP値があげられている。



図3 Cu(100)₁₃面上の酸素の吸着

表5 表面構造に対するHOMOと酸素の荷電の値

面	酸素吸着がない場合	(a)	(b)	(c)	(d)
HOMO (100)	-6.334	-6.668	-7.399	-6.66	-7.221
酸素 (100)		-1.993	-1.995	-1.97	-1.977

表6 酸素とCu原子とのABP値

	(a)	(c)
C ₁₅	-0.011	-0.016
C ₁₇	-0.016	-0.006
C ₂₂	-0.002	-0.014
C ₂₃	0.012	0.022

表7 D = 2.02 ÅにおけるMBTイオンとCu(100)面のAOBP値

(a)				
	S ₁₄	N ₁₂	C ₁	S ₁₃
Cu ₁₅ 3d	-0.043	-0.028	-0.018	0.000
4sp	-0.130	-0.188	-0.422	-0.082
Cu ₁₆ 3d	-0.000	-0.000	-0.000	0.000
4sp	0.003	0.003	0.002	0.004
Cu ₁₇ 3d	-0.000	-0.000	-0.000	0.000
4sp	0.003	0.007	-0.003	0.005
Cu ₁₈ 3d	-0.033	0.000	0.001	-0.000
4sp	0.303	-0.011	-0.069	-0.006
Cu ₁₉ 3d	-0.001	0.000	-0.000	0.000
4sp	0.076	-0.003	-0.013	0.001
Cu ₂₀ 3d	-0.001	0.000	-0.000	0.000
4sp	0.080	-0.002	-0.016	0.002
Cu ₂₁ 3d	0.000	-0.038	0.000	-0.000
4sp	-0.042	-0.134	-0.070	-0.018
Cu ₂₂ 3d	0.000	-0.000	0.000	0.000
4sp	-0.017	0.009	0.006	0.001
Cu ₂₃ 3d	0.000	-0.000	-0.000	0.000
4sp	-0.015	0.015	0.005	0.003

(c)				
	S ₁₄	N ₁₂	C ₁	S ₁₃
Cu ₁₅ 3d	-0.044	-0.022	-0.015	0.000
4sp	-0.117	-0.265	-0.466	-0.080
Cu ₁₆ 3d	-0.001	-0.000	-0.000	0.000
4sp	0.004	0.017	-0.004	0.005
Cu ₁₇ 3d	-0.001	0.000	-0.000	0.000
4sp	0.002	-0.034	-0.040	0.009
Cu ₁₈ 3d	-0.038	0.000	0.001	-0.000
4sp	0.303	-0.008	-0.065	-0.006
Cu ₁₉ 3d	-0.001	0.000	0.000	0.000
4sp	0.081	-0.004	-0.015	0.002
Cu ₂₀ 3d	-0.001	0.000	0.000	0.000
4sp	0.077	-0.001	-0.013	0.001
Cu ₂₁ 3d	0.000	-0.026	0.001	-0.000
4sp	-0.038	-0.200	-0.082	-0.017
Cu ₂₂ 3d	0.000	-0.000	0.000	0.000
4sp	-0.016	0.026	0.001	0.002
Cu ₂₃ 3d	-0.000	0.000	-0.000	0.000
4sp	-0.014	-0.032	-0.008	0.004

表8 MBT吸着の酸素とCu(100)面のABP値 (D = 2.020 Å)

	(a)	(c)
Cu ₁₅	-0.009	-0.138
Cu ₁₆	-0.000	-0.006
Cu ₁₇	-0.005	+0.040
Cu ₁₈	-0.000	-0.010
Cu ₁₉	-0.000	-0.003
Cu ₂₀	-0.002	-0.008
Cu ₂₁	-0.017	-0.093
Cu ₂₂	-0.001	-0.009
Cu ₂₃	+0.014	0.056
N ₁₂	-0.001	0.391
S ₁₄	0.000	-0.002

表9 酸素化学吸着による吸着系の安定性

距離D(Å)	反応 (a), (c) : Cu(100)-O+MBT ⁻ → Cu(100)-O-MBT ⁻ (b), (d) : Cu(100)-O--O+MBT ⁻ → Cu(100)-O-O-MBT ⁻			
	(a)	(b)	(c)	(d)
2.020	-46.98	-56.99	219.05	420.15
2.415	-43.10	-52.07	88.44	295.97

エネルギー差ΔE (Kcal/mol)

(a) の場合のように、Cu原子の真上に酸素原子が位置する時は、酸素とその真下のCu原子とのあいだに結合が生じ、また橋かけ構造に吸着する(c)の場合はCu₁₇, Cu₂₃との間に結合が生ずる。吸着酸素とMBT⁻のNとの結合は(a)の場合生じないが(c)の場合にはかなりの結合を生じる。表9にCuクラスター、酸素とMBT⁻の吸着系における全エネルギーの差が与えられている。(100)₁₃面に対して酸素がCu原子上に吸着した場合に全エネルギー差は負になり、安定化エネルギーをうることができ、(a), (b), MBTイオンの吸着が効果的に起こることを示しているが、酸素原子が橋かけ構造に吸着した場合は全エネルギー差は正になり、(c), (d)吸着が起こりにくくなる。一方前述したように(a)の場合吸着酸素原子とMBT⁻のS₁₄とN₁₂との間に結合はほとんど生じないが、(c)の場合酸素とN₁₂の間に大きな結合を生じ、この大きな結合がMBT⁻のN₁₂のCuへの結合作用を妨げ吸着しにくくしているものと思われる。酸素の吸着量が少ない場合はMBT⁻のCuクラスター上への吸着に対して、吸着酸素は有効に働くが、吸着量が多くなってくると、MBT⁻のクラスター上への吸着は困難になってくるものと考えられる。表4と表9を比べた場合、Cuクラスター上へのMBT⁻の吸着には、酸素がCu表面に少量吸着しており酸素を介して吸着するほうが安定化エネルギーの値も大きく有利である傾向が見受けられる。

4. 結言

Cuクラスター上へのMBT⁻の吸着、および酸素の吸着の影響を拡張Hückel法を用いて検討した。Cuクラスターについては、その電子密度など良好な値がえられた。MBT⁻は強い電子供与性を持ち、Cuクラスター上へ吸着するときは、電子は主としてMBT⁻のSからCuクラスター上へ流れる。MBT⁻のSおよびCuクラスターの端のCu原子とに結合を生じ、この結合への寄与はCuの4sp軌道が主な役割を果たす。MBT⁻のCu上への吸着は化学的である。Cuクラスター上への吸着酸素の役割は、Cu原子の真上に吸着する時は、MBT⁻の吸着に対してエネルギー的に安定化をもたらして有効に働くが、橋かけ構造をとって吸着するようになると、MBT⁻のSとNとCu原子との結合はできにくく、MBT⁻の吸着に対して有効に働かえないことがみられた。

謝辞

日頃御指導を賜わっております京都大学工学部教授若松貴英先生に対して厚く御礼申し上げます。また、計算処理に、際してなにかと御指導を賜りました山口大学工学部教授高橋克侑先生に対して厚く御礼申し上げます。

数値計算は京都大学大型計算機センターのFACOM M-780/30, (VP400E, VP-200)システムによって行なわれたものである。

参考文献

- 1) S. R. Morrison : The Chemical Physics of Surfaces, 151~300, (1977), Plenum Press (New York).
- 2) G. Spacu, and M. Kuras, : Bull. Soc. Stunte Cluj, 8, 243, (1935).
- 3) G. Spacu, and M. Kuras, : Z. Anal Chem., 104, 88, (1936).
- 4) E. G. Wallicgek: Talanta, 11, 573,(1964).
- 5) H. Hopkala, and L. Prgyborowski, : Annales Universitatis Mariae Curie Skiodowska, Lublin. Polonia, vol xxvl, 9, Sec, D, (1971).
- 6) B. C. Bera and M. M. Chakrabarthy: Microchem. J., 11, 420, (1966).
- 7) A. V. Nikolaev, V. M. Shulman, L. M. Gindin and S. V. Larionov: Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk. 4, 60, (1970).
- 8) I. Ubaldini : Gagg. Chim. Ital. 78, 293,(1948).
- 9) S. Jeannin, Y. Jeannin and G. Lavige, : Transition Met. Chem., 1,186,(1976).
- 10) S. Jeannin: Proc. 5th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrara (Italy), September 15-19,(1980)
- 11) I. Auerbach: Ind. Eng. Chem. Ind. (Int.), 45, 1526, (1953).
- 12) 霜永忠平 ; 有機合成化学協会誌, 34卷, 11号, 888, (1976).
- 13) R. Hoffman : J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
- 14) R. S. Milliken : J. Chem. Phys., 23. 1833 (1955).
- 15) H. B. Gray : Electrons and Chemical Bonding, 217 (1965), W. A. Benjamin, Inc. (New York).
- 16) J. A. Pople and D. L. Beveridge, : Approximate Molecular Orbital Theory, 27, 30, (1970), Mcgraw-Hill (New York).
- 17) J. Hize and H. H. Jaffe : J. Amer. Chem. Soc., 84, 540 (1962).
- 18) j. P. Chesick and J. Donohue : Acta Cryst., B27, 1441(1971).
- 19) G.A. Somorjai : Surface Sci., 34, 156-173 (1973).