The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	遷移金属表面及びその水素吸着の電子構造
Author(s)	田邉, 哲朗
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/848
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

遷移金属表面及び
その水素吸着の電子構造

大阪大学附属図書館
53.5.15

1977

田 邊 哲 朗

遷移金属表面及び
その水素吸着の電子構造

1977

田 邊 哲 朗

論　文　梗　概

本研究は，遷移金属表面の電子状態と表面に水素が吸着した場合の電子状態を解明するため，Hartree－Fock－Slater の Xα法に従って，クラスター模型の分子軌道計算を Self－Consistent－Charge 近似による Discrete Variational 法によって行ったものである。

本論文は，6つの章で構成され，

第一章では，本研究の目的を述べ，原子力工学においてその果す役割を示した。

第二章では，本研究で採用した Hartree－Fock－Slater の理論と数値計算法として使用した，Self－Consistent Charge 近似による Discrete Variational（SCC・DV－Xα）法を解説した。

第三章では，このSCC・DV－Xα法を使用してNi_5クラスターの分子軌道計算を行い，その他の計算方法に比べ，この方法が格段に信頼性が高いものであることを示すとともに，この方法が表面の理論的研究の一手段として，種々の実験結果を解析する上で，非常に有用なものであることを示した。

第四章では，SCC・DV－Xα法をNi_5クラスターだけでなく，Ni_9，Pd_9，Pd_{19}，W_9の各クラスターに適用し，得られた結果を実験やバンド理論による結果と比較することにより，DV－Xα法によるクラスター計算が表面の電子状態の解析に非常に適したものであることを示した。

第五章では，Ni_9，Pd_9，W_9 クラスターにH原子を吸着させたH・Ni_9，H・Pd_9，H・W_9のクラスターを計算し，種々の実験結果と比較した。その結果，遷移金属表面への水素吸着の電子構造を明らかにすると共に，光電子分光によって得られるスペクトルを理論的に解析できることが示された。

第六章では，本研究の成果と結論を述べ，さらに今後の研究の方向及び期待される結果等について述べた。

目　　次

第1章　緒　　言 …… 1

第2章　計算方法 …… 5

1. 序　　言 …… 5
2. Hartree－Fock－Slater 法の理論 …… 5
3. 数値計算法（Discrete Variational 法） …… 11
4. Population Analysis と SCC近似 …… 16
5. 基底函数 …… 18
6. 状態密度 …… 19

第3章　Ni_5 クラスターの電子状態の計算 …… 23

1. 序　　言 …… 23
2. 計算方法 …… 23
   - 2－1. Ni_5 クラスターの幾何学的構造 …… 23
   - 2－2. 数値計算 …… 24
3. 結果と考察 …… 25
   - 3－1. Ni_5 クラスターの基底状態 …… 25
   - 3－2. 基底函数依存性 …… 31
   - 3－3. Ni_5 クラスターのフェルミレベルの遷移状態 …… 34
   - 3－4. 実験から得られる情報との比較 …… 38
4. 結　　論 …… 40

第4章　遷移金属表面クラスターの電子状態 …… 42

1. 序　　言 …… 42
2. クラスターの幾何学的構造と計算方法 …… 43
   - 2－1. クラスターの幾何学的構造 …… 43
   - 2－2. 数値計算 …… 43

3. 結果と考察 …… 45
3－1. Ni クラスター …… 45
3－2. Pd クラスター …… 51
3－3. Pd クラスターとNi クラスターとの比較 …… 56
3－4. W クラスター …… 58
3－5. 全般的考察 …… 61
4. 結　　論 …… 63

第5章　遷移金属表面への水素の吸着 …… 65
1. 序　　言 …… 65
2. クラスターの幾何学的構造と計算方法 …… 66
3. 結果と考察 …… 67
3－1. Ni 表面への水素の吸着 …… 67
3－1－1. H・Ni_5 クラスター …… 67
3－1－2. H・Ni_9 クラスター …… 71
3－1－3. Ni 表面への水素吸着の機構 …… 76
3－1－4. 実験結果との比較 …… 82
3－2. Pd 表面への水素の吸着 …… 83
3－3. W表面への水素の吸着 …… 86
4. 結　　論 …… 90

第6章　結　　論 …… 92

謝　　辞 …… 96

文　　献 …… 97

発表論文及び学会講演 …… 101

第1章　緒　　言

水素と金属との相互作用は，原子力工学の各分野において様々な問題に関係している。例えば，原子炉圧力容器や熱交換器の溶接部分の遅れ破壊，金属材料の水素ぜい性[1]，あるいは，原子炉内で生成されるトリチウムの炉壁を通っての炉外への透過[2]，又核融合炉壁での水素同位体イオンとの相互作用など，枚挙にいとまがない。これらは，いずれも原子炉の安全性や炉内の反応条件などに直接影響を与えるもので，これらの現象を解明し制御することが急務とされている。

ところで，このような金属と水素との相互作用は，まず第一に気体水素と金属との界面で引き起されるものであり，実際の金属の表面状態によりその挙動が著しく変化することが知られている。水素と金属にかぎらず，一般に気体と固体あるいは液体と固体など二相間での反応（相互作用）は，必ずその界面で起こるわけであり，このような界面での反応の重要性が，単に原子力工学の分野に限らず，多方面で認識され数多くの研究が行われている。特に固体表面では，ガスの吸着あるいは触媒作用など様々な表面現象が起るとともに，物理的にも，表面磁性や表面伝導など特殊なふるまいをするので，触媒化学や固体エレクトロニクスあるいは電気化学などの各分野でも，表面の性質を明らかにし，界面でおこる諸現象を制御しようとする試みが数多く行われている[3-9]。

このような固体表面での諸現象は，固体そのものの違いや固体表面の幾何学的な形状や大きさの影響を受けるばかりでなく，表面に付着している原子や分子の種類によっても，大きな影響を受ける。時には，固体表面に吸着している原子や分子が表面での反応を大きく制御し，あたかも母体である固体の物理的化学的性質とは一見全く無関係であるかの如くふるまうことすらあり，従来より表面に関する多くの実験研究が行われているにもかかわらず表面の諸現象に

関して，再現性の良い実験結果を得ることは非常に難しく，表面現象が"Black Box"として放置される傾向すらあった。しかし最近の真空技術の発展により表面の性質が明らかにされてくると共に，再現性のある表面状態を作り出すことが可能になってきた。そして超高真空技術とこれにともなう各種電子技術の発展が，低速電子線回析（ＬＥＥＤ），オージェ電子分光（ＡＥＳ），各種光電子分光（ＸＰＳ，ＵＰＳなど），電子エネルギー損失（ＥＥＬＳ），Ｘ線及びイオンマイクロアナリシス（ＥＰＭＡおよびＩＭＡ）などによる表面から放出される電子やＸ線あるいはイオンなどのエネルギー分析を可能にするとともに，表面とその近傍の微小部分の分析（Micro Analysis）をも可能にし，さらに表面の組成や構造，付着原子の種類などをも明らかにできるようになってきた[3-7,10]。

そして，このような実験方法の向上と新技術の発展によって得られた実験結果を，理論的に解析することが必要となり，様々な方法を通じて，表面の理論的研究が，盛んに進められている[3-7]。特に，多くの物理的・化学的な現象は，そのほとんどが系の電子のふるまいによるものであり，系の電子のエネルギー状態と電荷の分布を理論的に計算し，系の様々な現象を解析しようとする電子理論[11,12]が大きな成功をおさめているところから，これを表面の諸現象に適用し，表面の電子のエネルギー状態と，その分布を計算し，各種の電子分光によって測定された電子の結合エネルギーや放射される電子の性質，表面電位など，様々の実験結果を解析しようとする試みが数多く現われてきた[3-7,16-18]。

このような状況下にあって，本研究は，金属表面の電子状態と，最も簡単な原子である水素原子が金属表面へ吸着した時の電子状態を，Hartree－Fock－SlaterのＸα法[13]によって理論的に計算し，金属の表面状態と，金属と水素の相互作用とに電子論的な解析を加えることにより，表面現象の電子論的な解析法を確立しようとするものである。

金属の表面や水素原子などの吸着した表面状態に対応する多電子系の問題を，量子力学の第一原理に従って厳密に解くことは，現実問題としては不可能であ

る。そこで種々の近似解法が提案され実行されている。その中で最も近似が良いと考えられているのは，Hartree-Fock[14] の一電子理論である。しかしこの Hartree-Fock（ＨＦ）の方法に従って計算を行おうとすれば，H_2O のような小さな分子ですら莫大な計算時間（現在の超大型計算機をもってしても）が必要であり，金属のような大きな系にはとても適用できない。それ故大きな系の電子状態を短時間で計算するためにいろいろな工夫が行われている。その多くは金属の表面あるいは表面における諸現象をモデル化し，そのモデルについて電子状態を計算するものである。そのモデル化の方向に２つの大きな流れがある。その一つは，系を周期的境界条件に従う無限あるいは半無限空間に拡大してしまう方法であり，金属のバンド理論が[12,15]その典型である。表面は，その周期的境界条件を乱すものとして導入される。もう一方は，第一の方法とは逆に，非常に少数の原子で系をおきかえてしまう方法である。本研究のように数ケ～数十ケの原子で構成される『クラスター』を考え，そのクラスターの電子状態を計算しようとするものがそれである。理論的には，クラスターを構成する原子の数を増していって無限大にすれば，第一の方法と全く同じ『答え』が得られるはずである。

第一の無限空間を考える方法として，最近 Newns[16] や Grimley ら[17,18]が，金属中の不純物準位を議論した Anderson の理論[19]を表面に応用して，第二量子化法あるいは Green 函数法を駆使した理論を発表している。理論的には非常に洗練されてはいるが，厳密な解を求めるのは難しく，きわめて単純化された系にしか，現在のところ適用されておらず[16-18]，また現実の実験結果との対応も多分に思惟的である。

第２の方法として，数多くのパラメータを含んだ半経験的なＬＣＡＯ（分子軌道）法[20-23]がその簡便さの故に，非常に多くのクラスターに対して適用されており，吸着現象などの定性的な理解に数多く貢献している。しかしあくまでも半経験的な方法であるので，同じ方法でも全く異った結果を産み出すこともあり，定量的な議論を行うには問題が多いし，又，実験の発展に応じきれない面

も出てきている。そこで，半経験的でなく，Hartree－Fockの方法（HF法）[14]に従って，第一原理より計算しようとする試みも出現しつつある。しかしHF法では，先に述べたように，莫大な計算時間が必要とされ，少し大きなクラスターになると，現在の超大型計算機をもってしても，まず不可能といって支障ない。ところが，最近，Slaterによって，交換相互作用のポテンシャルを統計的に処理して，電荷密度の1/3乗に比例した形をもつものとして近似したHartree－Fock－Slater のXα法[13,25]が開発された。この方法によると，計算時間を著しく短縮できる上，HF法と同じような精度で計算を実行することが可能であることが示された。このXα法を利用してJohnsonら[26]は，Multiple Scatterig 又は Scattering Wave 法（MS－Xα又はXα－SW）を開発し，クラスター計算に応用して有用な結果を導いている。またEllisら[27]は，最近，MS－Xα法よりもさらに精度の良い計算が可能な方法としてDiscrete－Variational 法[28,29]を開発しDV－Xα法を確立した。

本研究では，このHartree－Fock－Slater（HFS）のXα法を金属のクラスターに適用し，Discrete－Variational 法によって数値計算を行い，その電子状態を計算し，実験結果と比較しつつ，金属の表面状態と水素の吸着した状態との電子構造を詳細に議論する。

第2章　計算方法

1。序　言

本研究では，数ケないし十数ケの原子からなるクラスターの電子状態を計算するわけであるが，このようなクラスターは，数十ないし数百ケの電子を含んだ多電子系であり，そのような多電子系の Hamiltonian を量子力学の第一原理に従って解くことは不可能である。本研究では，Hartree－Fock－Slater（ＨＦＳ）の一電子理論に基づき，クラスターの電子状態を，分子軌道法（ＬＣＡＯ法）によって計算した。そこで本章では，本研究の基礎であるＨＦＳ法の理論を概説し，つづいて数値計算法として使用した Self－Consistent－Charge（ＳＣＣ）近似による Discrete－Variational 法（略してＳＣＣ－ＤＶ－Ｘα法）について詳説する。

2．Hartree－Fock－Slater 法の理論

Hartree－Fock－Slater のＸα法については，その詳細がすでに Slater 自身の手によって成書[30]として出版されているので，ここではその概略だけを述べる。

多電子系のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (1)$$

に対し，非経験的な Hartree－Fock 法[14]によれば，全エネルギー E_{HF}[30]（本章では，すべて原子単位を使用し，エネルギーは R_y 単位で表わされている。）は

$$\begin{aligned}\langle E_{HF}\rangle = &\sum_i n_i \int u_i^*(1)\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right\} u_i(1)\,dv_1 \\ &+ \frac{1}{2}\int \rho(1)\rho(2)\frac{1}{r_{12}}\,dv_1\,dv_2 \\ &+ \frac{1}{2}\int \left\{\rho_\uparrow(1)\,U_{XHF\uparrow}(1) + \rho_\downarrow(1)\,U_{XHF\downarrow}(1)\right\} dv_1 \qquad (2)\end{aligned}$$

で与えられる。ここで

$$\rho_{\uparrow}(1) = \sum_{i} n_i \, u_{i\uparrow}^{*}(1) \, u_{i\uparrow}(1) \tag{3}$$

$$U_{XHF\uparrow}(1) = -\sum_{i\uparrow,j\uparrow} n_i n_j \frac{\int u_i^{*}(1) u_j^{*}(2) \frac{1}{r_{12}} u_j(1) u_i(2) dv_2}{\sum_{k\uparrow} n_k u_k^{*}(1) u_k(1)} \tag{4}$$

であり，$u_{i\uparrow}$は，上向きのスピンをもったスピン軌道函数，n_iは i 番目のスピン軌道を占める電子数である。(2)式において，第一項は，電子の運動エネルギーと核の引力によるエネルギーとの和であり，第二項は，電子雲のクーロン相互作用を，第三項は，交換相互作用を表わす。第三項の交換相互作用は，(4)式の交換相互作用のポテンシアルの形で表わされるが，このポテンシアルは，原子の場合は比較的容易に計算することができるが，分子や固体の場合は非常に難しい。

そこで，Slater[11,13]は，このポテンシアルが統計平均されたFermi holeによるものとし，自由電子気体の模型から交換相互作用のポテンシアルを

$$U_{HFS\uparrow}(1) = -\left(\frac{9}{2}\right) \alpha \left[\frac{3}{4\pi} \cdot \rho_{\uparrow}(1) \right]^{1/3} \tag{5}$$

で近似した。また，自由電子の場合は$\alpha = 2/3$[31,32]であるが，αを$2/3 \sim 1$の適当な値をとるパラメータとして使用すれば，系の全エネルギーをＨＦ法に一致させることができることを示した。[30,33] (5)式を(4)式の交換相互作用のポテンシアルのかわりに使用すれば，ＨＦ法に比べ，はるかに短時間で計算できるばかりでなく，はるかに大きな電子系の計算が可能である。この方法は，Hartree－Fock－Slater法と呼ばれ，特にαをパラメータ化する場合，Xα法と呼ぶ。[30] 本研究ではこのXα法を用いて計算を行った。

Xα法によるαの値は，全エネルギーを$\langle E_{HF} \rangle$に一致させるように選ぶか，virialの定理を満足するように選ぶか，任意に選べば良いが，[30] 原子の場合，

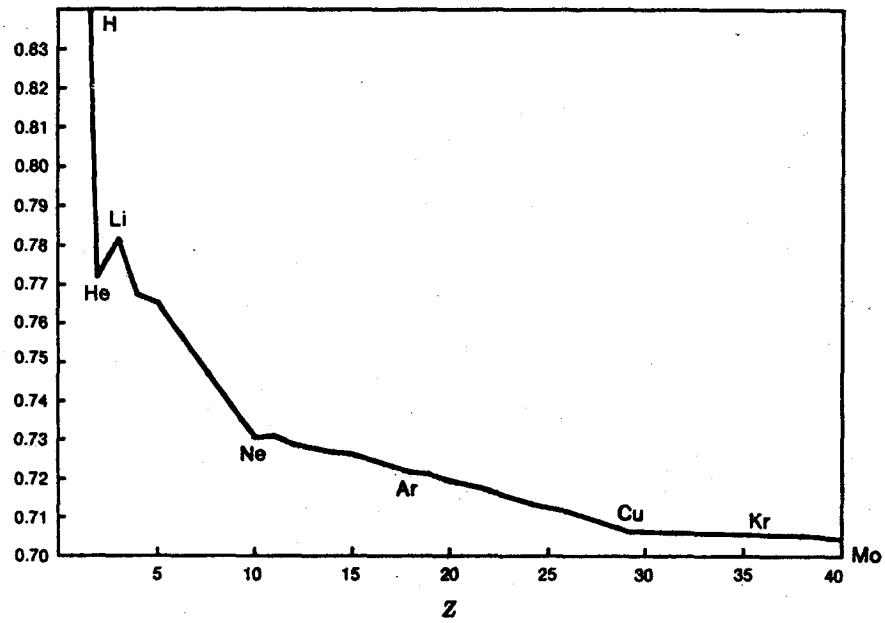


図２－１　ＨＦＳ法による全エネルギーがＨＦ法による結果と一致するように選んだαの値[33)]

$\langle E_{HFS}\rangle = \langle E_{HF}\rangle$となるように選んだαの値の原子番号による変化を示すと，図２－１のようになり，原子番号が増すに従って0.7に近づいていき，Cuより原子番号の大きいものでは，ほぼ0.7であることが知られている。[33)] 本研究では，原子によってαを変化させるようなことはせず，すべての原子に対しα＝0.7として計算を行った。

変分法を用いれば，(1)式よりＨＦＳの一電子方程式[30)]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}}+\int\frac{\rho(2)}{r_{12}}dv_2+V_{X\alpha}(1)\right]u_i(1)=\varepsilon_{iX\alpha}u_i(1), \qquad (6)$$

ただし，

$$V_{X\alpha\uparrow}(1)=-3\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\cdot\rho_{\uparrow}(1)\right]^{1/3} \qquad (7)$$

が得られ，両辺に$u_i^*(1)$をかけて積分すれば，エネルギー固有値

$$\varepsilon_{iX\alpha}=\int u_i^*(1)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}}+\int\frac{\rho(2)}{r_{12}}dv_2+V_{X\alpha}(1)\right]u_i(1)dv_1 \qquad (8)$$

が得られる。

ところで，ＨＦＳ法における固有値$\varepsilon_{i\mathrm{X}\alpha}$は，ＨＦ法における固有値$\varepsilon_{i\mathrm{HF}}$とは異った意味をもっており，$\varepsilon_{i\mathrm{HF}} \neq \varepsilon_{i\mathrm{X}\alpha}$である。ＨＦ法ではエネルギー固有値は

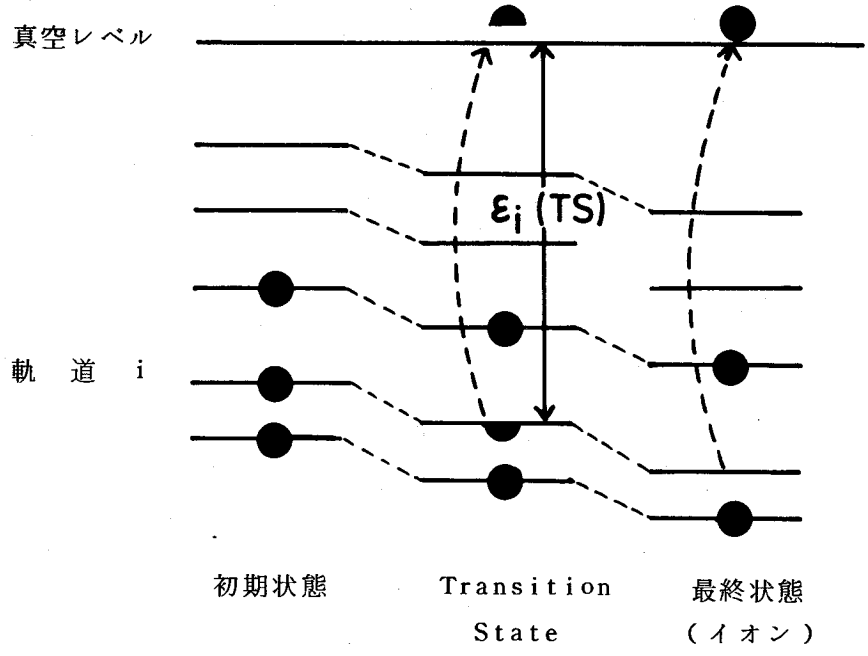
$$\varepsilon_{i\mathrm{HF}} = \langle E_{\mathrm{HF}} \rangle_{n_i=1} - \langle E_{\mathrm{HF}} \rangle_{n_i=0} \qquad (9)$$

であり，$-\varepsilon_{i\mathrm{HF}}$は，電子を励起イオン化した場合，イオン化にともなう軌道の変化や相互作用（緩和効果）を無視した場合のイオン化エネルギーに等しい。（Koopmans 定理）。[34] これに対し，ＨＦＳ法では$\varepsilon_{i\mathrm{X}\alpha}$は，Koopmans定理を満足せず

$$\varepsilon_{i\mathrm{X}\alpha} = \frac{\partial \langle E_{\mathrm{X}\alpha} \rangle}{\partial n_i} \qquad (10)$$

となり，$-\varepsilon_{i\mathrm{X}\alpha}$はイオン化エネルギーの近似値にはならない。（一般に$0 > \varepsilon_{i\mathrm{X}\alpha} > \varepsilon_{i\mathrm{HF}}$である。）ここで(10)式が意味をもつためには，$E_{\mathrm{X}\alpha}$が$n_i$の連続函数となっていなければならないが，その議論はSlat.erの成書[30]にゆずり，ここでは連続函数であるという仮定のもとに各種電子分光などの実験によって得られている電子遷移のエネルギーやイオン化のエネルギーをＨＦＳ法によって計算する方法を述べる。これは，Slaterによって提案されたもので，“transition state”[11,13,30]と呼ばれる初期状態と最終状態の中間の状態を仮定し，このtransition stateでの固有値を求めれば，その固有値がＨＦ法のKoopmans定理では考慮されていない緩和の効果をも取り入れた電子遷移のエネルギーに等しくなるというものである。例えばｉ番目の軌道の電子を取り去ってイオン化する場合，図２－２に示したように，軌道ｉの電子を$^1/_2$ケ取り去った状態の計算を行えば，その固有値の符号を逆にしたもの$-\varepsilon_i$（ＴＳ）が軌道ｉの電子の結合エネルギーとなる。又，軌道ｉからｊ軌道への電子遷移の場合は，軌道ｉから軌道ｊへ$^1/_2$ケの電子を移した状態について計算を行えば良いのである。このtransition stateのモデルは理論的にも次

a) イオン化の場合



b) 電子遷移の場合

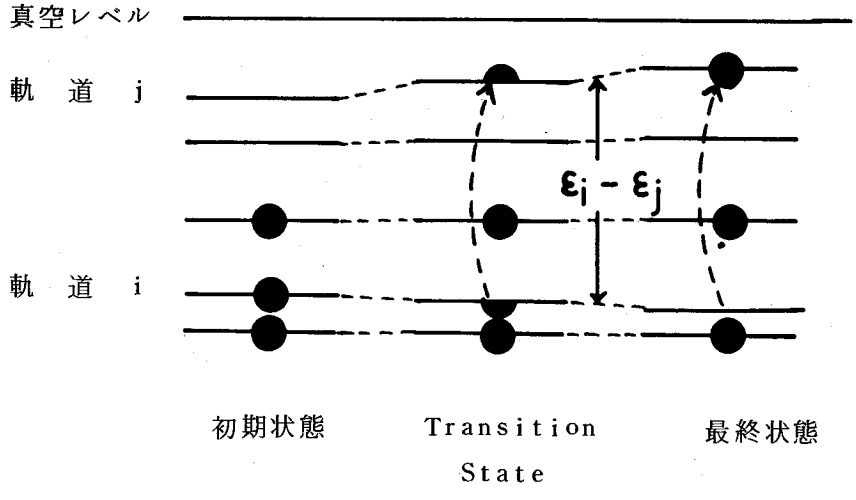


図２－２ イオン化および電子遷移の Transition State

のように確かめることができる。即ち，軌道 i の電子数 n_i の初期状態での値を n_{i0}（＝1）とし，全エネルギー＜E＞を $n_i - n_{i0}$ で級数展開すれば，

$$\langle E\rangle = \langle E\rangle_{n_{i0}} + (n_i - n_{i0})\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial n_i}\Big|_{n_{i0}} + \frac{1}{2}(n_i - n_{i0})^2\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial n_i^2}\Big|_{n_{i0}}$$

$$+\frac{1}{6}(n_i - n_{i0})^3\frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i^3}\Big|_{n_{i0}} + \cdots\cdots \qquad (11)$$

となる。ここでイオン化の場合を考えてみると，初期状態（$n_i = n_{i0} = 1$）と最終状態（$n_i = 0$）での＜E＞の値の差が電子の結合エネルギー（BE）であるから

$$-BE = \langle E_{n_i=1}\rangle - \langle E_{n_i=0}\rangle$$

$$= \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial n_i}\Big|_{n_{i0}} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial n_i^2}\Big|_{n_{i0}} + \frac{1}{6}\frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i^3}\Big|_{n_{i0}} + \cdots\cdots \qquad (12)$$

である。ところで transition state を考えると，$n_i = 1/2$ であり $n_i - n_{i0} = -1/2$ であるから，この状態に対応する固有値 ε_i（TS）は（10）式にもとずき＜E＞を n_i で微分し，$n_i - n_{i0} = -1/2$ を代入すれば求めることができ

$$\varepsilon_i(TS) = \frac{\partial\langle\varepsilon_{TS}\rangle}{\partial n_i}\Big|_{n_i - n_{i0} = \frac{1}{2}}$$

$$= \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial n_i}\Big|_{n_{i0}} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2\langle E\rangle}{\partial n_i^2}\Big|_{n_{i0}} + \frac{1}{8}\frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i^3}\Big|_{n_{i0}} + \cdots\cdots \qquad (13)$$

となる。（12）式と（13）式を比較すれば，2次の項までは全く一致し，ε_i（TS）はＨＦＳ法によって求められる正確な結合エネルギーと $\frac{1}{24}\frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i^3}\Big|_{n_{i0}}$ 及び4次以上の項の誤差で一致していることがわかる。一方，i 軌道から j 軌道への遷移を考えると，$n_i = 1/2$ 及び $n_j = 1/2$（$n_{i0} = 1$）の transition State を考えれば遷移エネルギーは固有値の差 ε_j（TS）－ ε_i（TS）に一致する。すなわち

$$\langle E\rangle_{n_i=0,\,n_j=1} - \langle E\rangle_{n_i=1,\,n_j=0} \cong \varepsilon_j(TS) - \varepsilon_i(TS) \tag{14}$$

で，この時の誤差は

$$\frac{1}{24}\left\{\frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i^3} - \frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_j^3}\right\} - \frac{1}{8}\left\{\frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i^2\partial n_j} - \frac{\partial^3\langle E\rangle}{\partial n_i\partial n_j^2}\right\} \tag{15}$$

となる。このように(13)式や(14)式で表わされる transition stateの固有値を計算すれば，各種電子分光や電子エネルギー損失（ＥＥＬＳ）などのデータと直接比較することができる。

3　数値計算法（Discrete Variational）

ＨＦＳ法による分子軌道計算の大半は，Johnson らによって開発された Scattering Wave 法[26,35]（Multiple Scattering 法とも言う）によって数値計算を行っているが，本研究では，最近 Ellis ら[27-29]によって開発された Discrete Variational 法（ＤＶ－Ｘα法）によって計算を行った。ここではそのＤＶ法の詳細を述べる。

分子軌道函数は，通常のＬＣＡＯ法と同様に Symmetry Orbital の線型結合で表わされる。

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \chi_j(\mathbf{r})\, C_{ji} \tag{16}$$

ここで Symmetry Orbital $\chi_j(\mathbf{r})$ は，クラスターを構成する各原子 ν の原子軌道の線型結合

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\nu,m} W_{\nu m}^{j\ell}\, u_{n\ell}(\mathbf{r}_\nu)\, Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_\nu) \tag{17}$$

であり，動径函数と球面調和函数の積 $u_{n\ell}(\mathbf{r}_\nu)\, Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_\nu)$ は，位置 $\mathbf{r}_\nu$ を中心とし量子数（n，ℓ，m）を持つ原子 ν の基底函数である。（基底函数については，第５節で述べる）$W_{\nu m}^{j\ell}$ は，各基底函数より Symmetry Orbital を作る時

の係数で，クラスターの所属する対称性に応じて projection operator の方法を用いて求めることができる。係数 C_{ji} については，変分法を用いることにより，永年方程式

$$\mathbf{HC}=\mathbf{ESC} \tag{18}$$

が得られる。ここに各行列の行列要素は次式であらわされる。

$$H_{ij}=\langle \chi_i \mid H \mid X_j \rangle \tag{19}$$

$$S_{ij}=\langle \chi_i \mid \chi_j \rangle \tag{20}$$

永年方程式(18)を対角化することにより，エネルギー固有値**E**と波動函数の係数**C**(固有ベクトル)を求めることができる。ところで，Discrete Variational (DV)法では，この行列要素を，積分としてではなく，空間にとられた sample point での被積分函数そのものの値に，その点の重みをかけたものの和として計算を行う。

即ち

$$H_{ij}=\sum_k \omega(\mathbf{r}_k)\chi_i^*(\mathbf{r}_k)H(\mathbf{r}_k)\chi_j(\mathbf{r}_k) \tag{21}$$

$$S_{ij}=\sum_k \omega(\mathbf{r}_k)\chi_i^*(\mathbf{r}_k)\chi_j(\mathbf{r}_k) \tag{22}$$

ここで $\omega(\mathbf{r}_k)$ は sample point $\mathbf{r}_k$ の重みであり，ω を sample point の密度の逆数(体積素片)として点の数を増して行けば積分値に収束する。sample point は波動函数やポテンシアルの変化のはげしい核の近くでは密に，核から離れた変化の少いところでは粗になるように選ぶ。ここでは，核 ν からの距離を r_ν とし点の密度が

$$d_\nu(r)=A_\nu/[4\pi r_\nu^2\{1+\exp(r_\nu-R_0^\nu)\}] \tag{23}$$

のような Fermi 分布函数に従うように選ぶ。図2－3参照)但し A_ν は

$$\int d_\nu(r)\,dr^2=1 \tag{24}$$

となるように選んだ規格化定数であり，今考えているクラスターに対し，原子

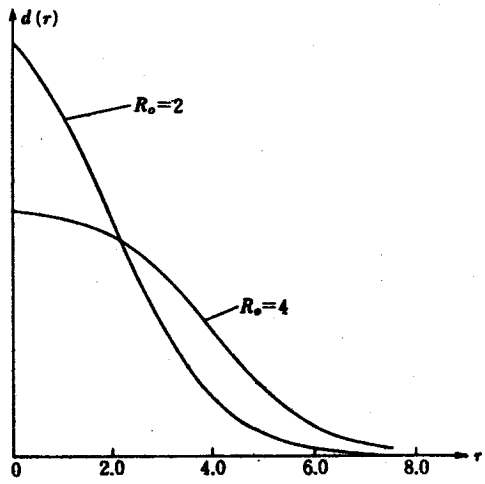


図２－３　DV法による sample point の密度の r による変化

ν に対する重みを t_ν（一般には $t_\nu = 1$ である。）として，sampling 函数 D(r)

$$D(\mathbf{r}) = \sum_\nu t_\nu d_\nu(r) \tag{25}$$

に従ってNケの点を分布させると，点 r のまわりの平均の点の密度は，ND(r) となり，r での点のまわりの体積は〔ND(r)〕$^{-1}$ に比例する。すると点 $\mathbf{r}_k$ での重みは

$$\omega(\mathbf{r}_k) = [ND(\mathbf{r}_k)]^{-1}$$

となる。このようにして，一原子当り 200～300 の sample point をとれば，valence level に関する限り 0.1 eV 以下の誤差で計算が可能である。この DV－Xα 法によれば，行列要素を(21)及び(22)式で計算するので，波動函数やポテンシアルの選択に数学的な制約を受けることがなく，どのような函数であっても計算が可能で，一般に波動函数として使用されている Slater type orbital（STO）や Gausian type orbital（GTO）だけでなく本計算のように数値的な軌道函数をも自由に使用できる。又，ポテンシアルの選択も自由で，MS－Xα 法のように Muffin－tin（MT）ポテンシアルに限定されることはなく，完全に Selt－Consistent－Field（SCF）のポテン

シアルを使用することができる。

ポテンシアルの選択は，計算の精度に大きく影響し，同じ Xα 法を用いても図２－４[36]に示したように，使用するポテンシアルによってその結果が著しく異る。図示した各分子について，ＳＣＦＤＶ－Xα法の結果は，ＥＳＣＡによる実験値と非常に良く一致している。また本研究でもちいるＳＣＣ近似でもその正確さは，あまり失われていない。しかし，ＭＴポテンシアルを用いたＭＳ－Xα 法では，誤差が非常に大きい。ただし破線で示されるように overlapping sphere[37]を用いてその結果を改良することもできるが，ＤＶ法ではパラメータが唯一つでしかも $\alpha = 0.7$ と固定されているのに，このような overlapping sphere を用いれば逆にパラメータを増すことになり望ましくない。また非経験的なＨＦ法による結果も必ずしも実験と，一致するものではないことがわかる。ＤＶ－Xα 法によれば，正確なポテンシアルを使用すればする程，良い結果が得られるわけであるが，[36] N_2 や H_2O のように小さな分子の場合は，正確なＳＣＦポテンシアルを用いても計算が可能であるが，本研究のような大きなクラスターを正確なＳＣＦポテンシアルを用いて計算するには，莫大な時間が必要とされるようになる。そこで，大きな系を計算するには，ある程度計算精度を犠牲にしても，近似的なポテンシアルを用いるのが現実的であろう。本研究では，完全なＳＣＦポテンシアルよりはやや精度が悪いが，ＭＴポテンシアルよりは，はるかに精度の良い Self－Consistent－Charge（SCC）近似[36,41]を使用した。このＳＣＣ近似では，全電子を Mulliken の population analysis[38]によってクラスターを構成する各原子に振り分ける方法をとる。population analysisについては次節で述べる。ＳＣＣポテンシアルよりも，もっと正確なポテンシアルを得るには，最小二乗法により各原子の電子密度の和を分子の電子密度に一致させる方法を用い，原子の電子密度函数として球対称な函数だけを用いた場合（ＳＣＦＳ近似），[39,40] さらに高次のものまで含めた場（ほぼ完全なＳＣＦ）[29,42-45]などが考えられ，図２－５にこれらのポテンシアルを模式的に示した。

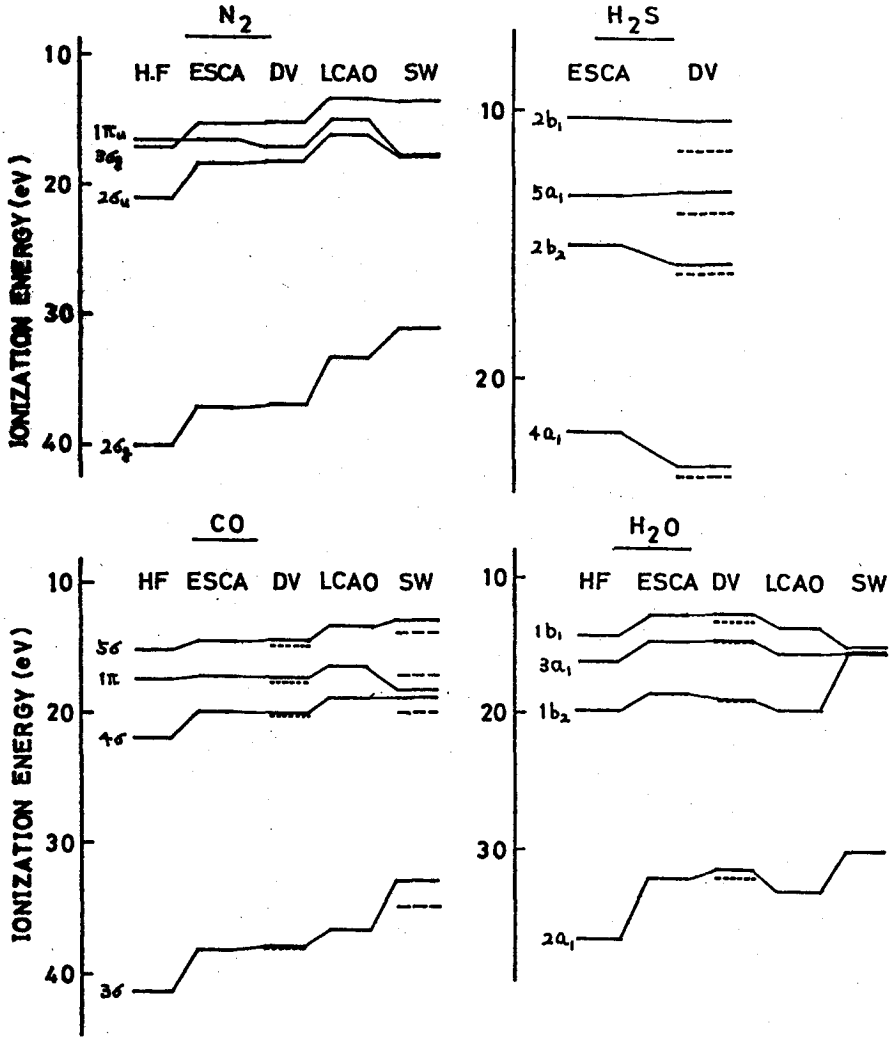
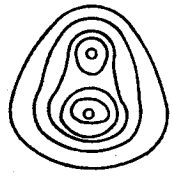
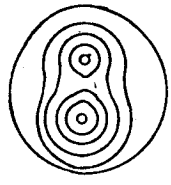


図２－４　小さい分子に対する種々のＸα法による計算結果の比較[36)]

ＨＦはＨＦ法の Koopmans 定理によるもの。ＤＶ法の実線は正確なＳＣＦ法によるもので，点線はＳＣＣ近似をもちいたもの。ＬＣＡＯはSambeらのＬＣＡＯ－Ｘα によるもの。ＳＷの実線はＭＴポテンシアル近似によるもので，破線は overlapping shere 法によりＭＴポテンシアルを改良したものである。Ｘα法による結果はすべて Transition State の計算による。





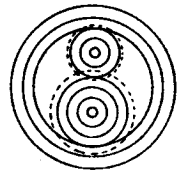


図２－５　種々のポテンシアルの模式図

ＳＣＦ：正確なＳＣＦポテンシアル

ＳＣＦＳ：球対称近似をもちいたＳＣＦポテンシアル

ＳＣＣ：ＳＣＣ近似によるポテンシアル

ＭＴ　：Muffin－tin ポテンシアル

4。Population Analysis とＳＣＣ近似

本研究では，Mulliken の population analysis[38] によってクラスターの全電子を各構成原子に分配した。クラスターの電荷密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{28}$$

で与えられ，(16) 式にもとずいて $\rho(\mathbf{r})$ を Symmetry Orbital であらわすことができる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j,k} \chi_j^*(\mathbf{r})\chi_k(\mathbf{r})\, t_{jk} \tag{29}$$

ただし

$$t_{jk} = \sum_{i=1}^{N} C_{ji}^{*} C_{ki} \tag{30}$$

である。Mulliken に従って $\rho(\mathbf{r})$ を積分すれば，系の全電子数Nが得られる。

$$N = \int \rho(\mathbf{r})\, d\tau = \sum_{j,k} S_{jk}\, t_{jk} = \sum_{j,k} Q_{jk} \tag{31}$$

ただし Q_{jk} は $\chi_i^{*}\chi_k$ による電荷である。ここで(17)式を用いると，この分子軌道の電荷を，原子軌道の被占電子数（Orbital Population）と関係づけることができる。ここでは解析を簡単にするため two－center charge を幾分任意的ではあるが次のように one－center charge に分配する。

$$Q_{\ell} = \sum_{i,j} n_{\ell}\, C_{ij} C_{j\ell}\, S_{ij} \tag{32}$$

$$q_i = \sum_{\ell,j} n_{\ell}\, C_{i\ell} C_{j\ell}\, S_{ij} = \sum_{\ell} q_{i\ell} \tag{33}$$

$$q_{i\ell} = \sum_{j} n_{\ell}\, C_{i\ell} C_{j\ell}\, S_{ij} \tag{34}$$

$$q_{ij} = \sum_{\ell} n_{\ell}\, C_{i\ell} C_{j\ell}\, S_{ij} \tag{35}$$

ここで Q_{ℓ} は ℓ 番目の分子軌道を占める電子数，q_i は原子軌道 i を占める被占電子数（atomic orbital population），$q_{i\ell}$ は ℓ 番目の分子軌道の中で原子軌道 i に属する電子数，q_{ij} は overlap population を表わす。

実際の Self－Consistent－Charge（SCC）近似は次のような過程で行う。まず最初に基底状態の電子配置をもった原子軌道函数を使用し，永年方程式(18) を解く。そして(33)式にしたがって各原子軌道の被占電子数 q_i を計算する。得られた q_i の値 $q_i^{(1)}$ をもった原子軌道函数を計算しなおし，再び q_i を計算する。このような過程を $q_i^{(n-1)} = q_i^{(n)}$ となるまでn回繰り返す。このようにして得られた被占電子数 q_i や overlap population q_{ij} は，クラスター内における各原子の結合の状態や電荷移動など，クラスターの電子状

態を議論するのに，非常に有用な情報を与えるものである。

5. 基 底 函 数

基底函数としては，ＨＦＳ法により完全なＳＣＦポテンシアル中で解かれた各原子の原子軌道函数（ＳＣＦＡＯ）を使用した。また，このＳＣＦＡＯを基底函数とした場合，valence state よりエネルギーの高い励起状態を計算することが出来ないので，ＳＣＦＡＯを改良した Single Site Orbital（ＳＳＯ）[29]を用いた計算を行った。本計算ではＤＶ法による数値計算を行うのでこれらの基底函数は数値解のままで，何ら解析函数におきかえていない。ところで，このＳＳＯとは，基底函数としての原子軌道函数を計算する時に，単に原子のＳＣＦポテンシアルを用いた計算を行うのではなく，原子のＳＣＦポテンシアルに，半径 R_0 ，深さ V_0 の井戸型ポテンシアルを重ねあわせたものを使用する。（図２－６参照）そうすると，各軌道のエネルギーが全体に押し下げ

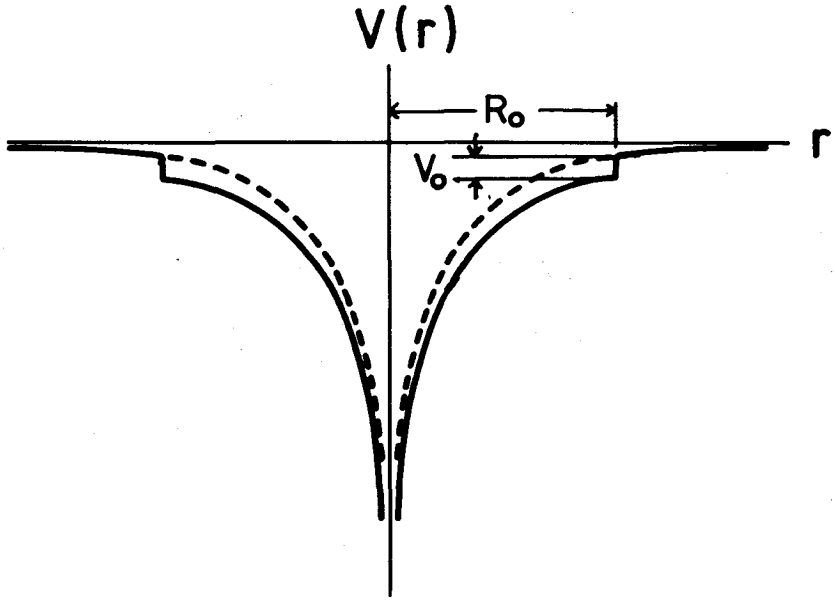


図２－６　基底函数としての原子軌道函数を計算する時のポテンシアル
破線は原子のＳＣＦポテンシアル。実線は井戸型ポテンシアルを重ね合わせたＳＳＯを計算するためのポテンシアル。

られ，空間的に拡がった励起状態の軌道が空間的に押し縮められたものになる。図２－７に N_i の３d，４s，４p の各軌道に対し，ＳＣＦＡＯ及びＳＳＯを図示した。内殻の軌道にはほとんど変化がないが，４s，４p 軌道は空間的にやや押し縮められたものになっている。 R_0 を無限大にするか V_0 を零にすればＳＳＯはＳＣＦＡＯと全く同じものになる。このような井戸型ポテンシアルを重ねあわせるのは，次の理由による。分子やクラスターの計算を行う場合，各構成原子のポテンシアルを重ね合わせると，図２－８に示すように原子の時のそれよりも幾分深いポテンシアルとなるので，基底函数を計算する時に，あらかじめ井戸型ポテンシアルを重ね合わせておいて，分子あるいはクラスター中でのポテンシアルにすこしでも近づけた形のポテンシアルを用いるのである。このＳＳＯを使用する利点は，すでに Averill ら[29]によって明らかにされているように，励起状態の基底函数を考慮に入れることができ，基底函数の数を拡張できるばかりでなく，第３章で詳しく議論するように，内殻の軌道を一部無視した場合でも，比較的正しい解が得られるところにある。第４章以降で述べる計算結果は，すべてこのＳＳＯを用いて得られたものである。

6。状態密度

計算の結果得られた各分子軌道のエネルギーを，energy diagram として図示するわけであるが，valence state では，狭いエネルギー範囲の間へ数多くのレベルが集っている。例えば Pd_{19} クラスター（第４章参照）の場合，$-0.5R_y$ から $-0.3R_y$ の約 $0.2R_y$ のエネルギー範囲に約５０のレベルが集中している。そこで，レベル構造を簡単に表わし，解析を容易にするため，図２－９に示したように，Lorentz の分析函数に従って，各レベルをある幅をもった分布曲線でおきかえ，状態密度[41]として表わす。即ちクラスターの全状態密度Ｄ（Ｅ）は

$$D(E) = \sum_p n_p \frac{\sigma/\pi}{(E-E_p)^2+\sigma^2} \qquad (36)$$

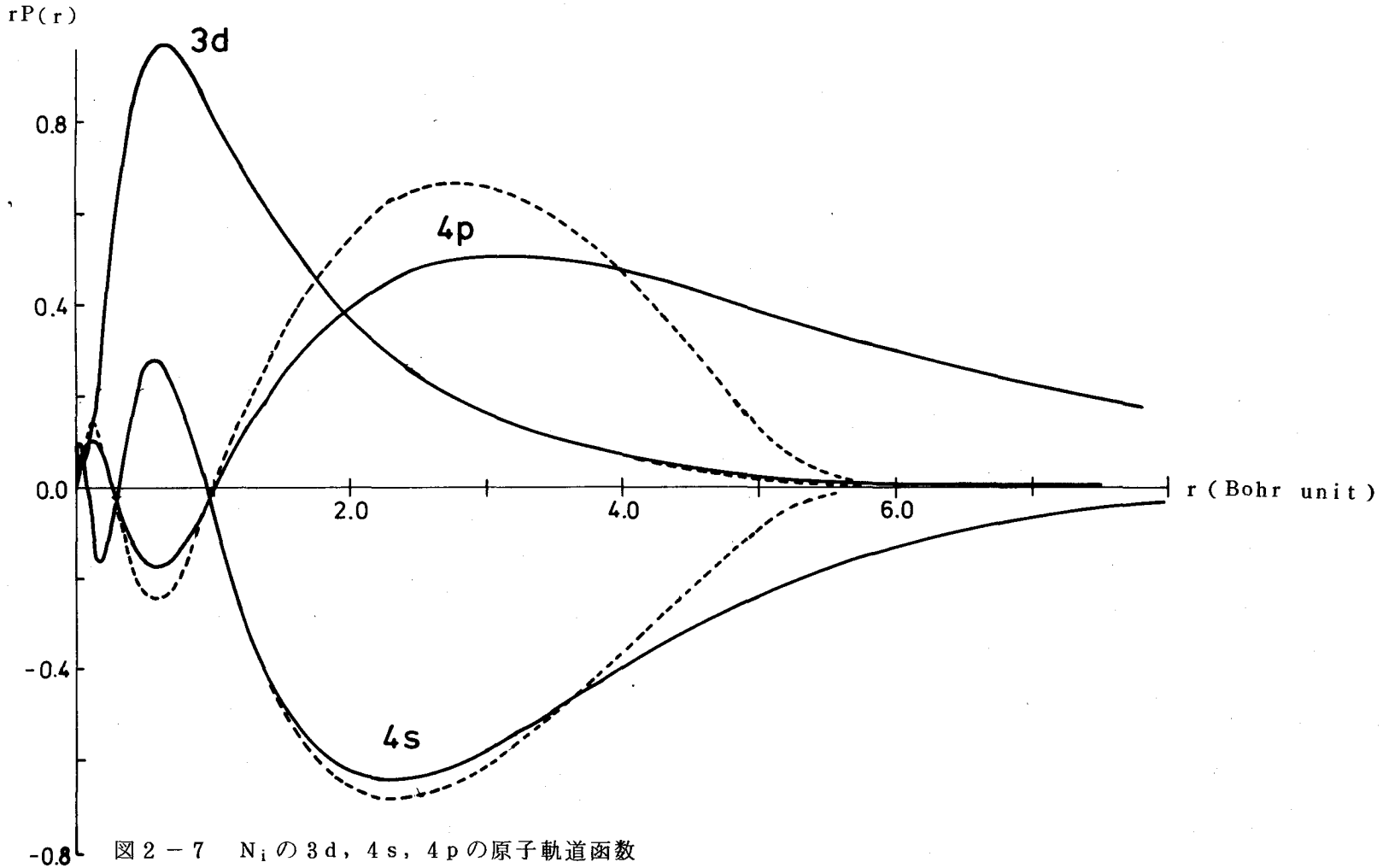


図２－７　N_i の３ｄ，４ｓ，４ｐの原子軌道函数

実線はＳＣＦＡＯ，破線はＳＳＯである。３ｄより内殻の軌道は殆んど差がない。

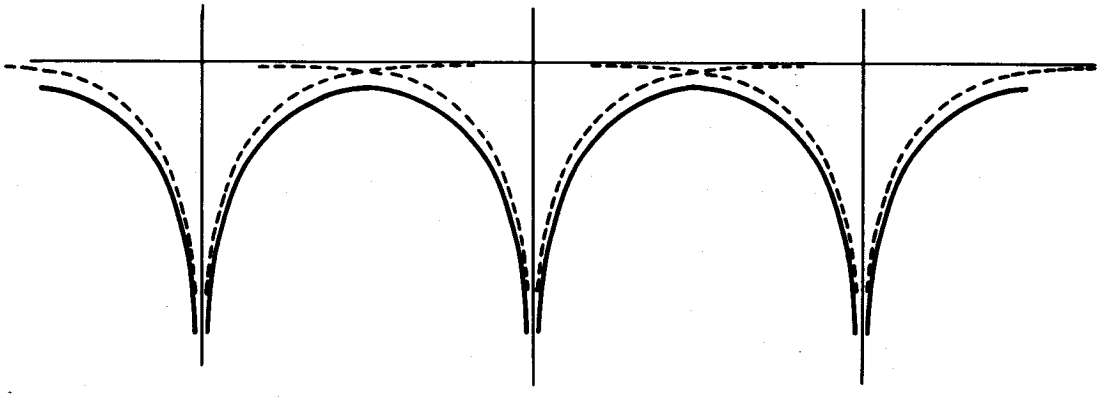


図２－８　クラスターのポテンシアル（実線）と原子のポテンシアル（破線）

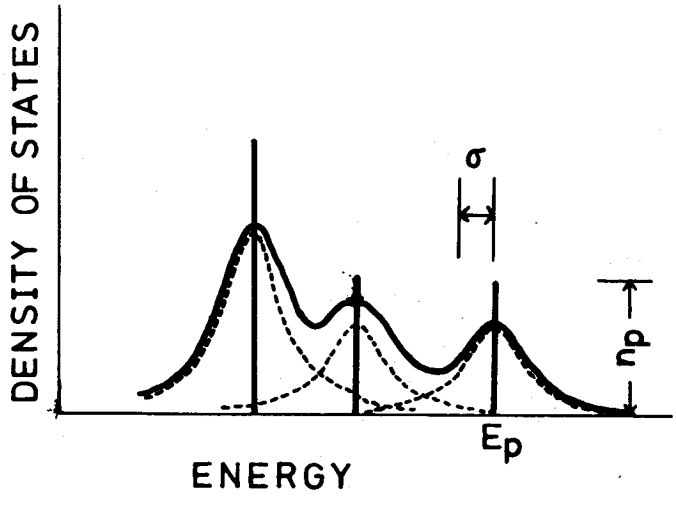


図２－９　状態密度

で表わされる。ここで n_p は，エネルギー E_p を持った分子軌道pを占める電子数，σ はピークの半値幅である。本計算では σ を約 0.02 Ry と，ほぼ計算の誤差に等しくとり，レベルエネルギーの不確定さを減じるようにしている。また各レベルに占める原子軌道成分の割合が population aualysis によって求められているのでクラスターを構成する各原子 ν の量子数（n,ℓ）をもった軌道の local な状態密度を求めることができる。

$$D^{\nu}_{n\ell}(E) = \sum_{p} f^{\nu}_{n\ell,p} \frac{\sigma/\pi}{(E-E_p)^2+\sigma^2} \tag{37}$$

但し，$f^{\nu}_{n\ell,p}$ は分子軌道pにおける原子 ν の量子数（n,ℓ）をもった原子軌道の成分である。$D^{\nu}_{n\ell}(E)$ を ν についての和をとれば，原子 ν の状態密度を得ることができる。又（n,ℓ）について和をとれば，local なd軌道，s軌道，p軌道などの状態密度が得られる。そして $D^{\nu}_{n\ell}(E)$ の総和は全状態密度に等しい。

$$D(E) = \sum_{n\ell,\nu} D^{\nu}_{n\ell}(E) \tag{38}$$

第3章　Ni_5クラスターの電子状態の計算

1. 序　言

本章では，Ni(100)表面のモデルとして最も簡単なNi原子5ケからなるNi_5クラスターの電子状態をSCC・DV−Xα法により計算した結果を述べる。このNi_5クラスターは，MS−Xα法により[46,47]すでに計算されているばかりでなく，EHT[48]やCNDO法[49]などの半経験的な方法によるNi(100)表面への原子や分子の吸着のモデル計算に数多く使用されている。しかし，このNi_5クラスターがNi(100)表面のモデルとして適当なものであるかどうか，あるいは(100)表面のモデルとして使用するさいに，どのような問題点があるのか，などの議論が全く行われていない。そこで本研究では，吸着のモデル計算を行う前に，現在のところ，クラスター計算では，最も信頼性が高いと考えられるDV−Xα法によって，このNi_5クラスターの分子軌道計算を行い，Ni表面から得られる種々の情報や，Niのバンド計算などによって得られている情報と比較し，このNi_5クラスターがNi(100)表面のモデルとして，適当であるのか，あるいはどのような物理量をどの程度まで議論できるのかを検討する。またDV−Xα法によるNi_5クラスター計算の結果を種々の計算法による結果と比べることにより，DV−Xα法の信頼性を確かめると共に，DV−Xα法において，基底函数の選び方が，計算結果にどのような影響を与えるかを調べた。

2. 計 算 方 法

2−1　Ni_5クラスターの幾何学的構造

計算を行ったNi_5クラスターの幾何学的な構造を図3−1に示した。このクラスターはNi(100)表面をモデル化したもので，(100)面上(±d，0，0)および(0，±d，0)にある4ケのNi(I)原子と，第二層(0，0，−d)に

ある1ケのNi(II)原子とからなり，C_{4v}の対称群に属する。5ケのNi原子は，その対称性より，2種類即ち第一層の4ケの原子Ni(I)と第2層の1ケの原子Ni(II)とに分類することができる。原子間距離として，金属Ni結晶の値を採用したのでd＝3.3293 Bohr unitである。

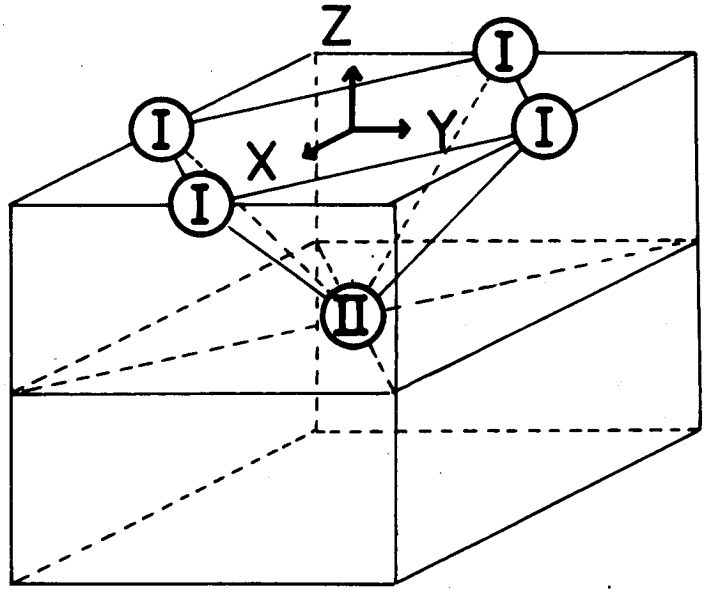


図3－1　Ni_5クラスターの幾何学的構造

2－2　数値計算

計算は，第2章で述べた，SCC近似によるDV－Xα法によって行った。交換相互作用のポテンシアル中の因子αは0.7とし，DV法により行列要素を計算する時のSample pointの数をNi1原子当り400点とした。基底函数にはSCF－Xα法によって計算されたNi原子の1sから4pまでの原子軌道函数(SCF AO)を使用した。このSCF AOは，解析函数として表わさず，原子軌道を計算する時に得られる数値解のままで使用した。

内殻の影響や基底函数の選び方による影響を調べるために，1sから2pまでの軌道と，3sから4pまでの各軌道との相互作用を無視した計算を行うとともに，第2章で述べたSSOを基底函数として使用した計算を行った。また基底状態の計算だけでなく，フェルミレベルから電子$^1/_2$ケをとり去った遷移

状態（transition state）の計算をも行った。

Ni_5 クラスターが C_{4V} 対称群に属するので4つの縮退していない既約表現 a_1，a_2，b_1，b_2 と1つの2重に縮退した既約表現 e の各表現ごとに永年方程式を解き，得られた分子軌道を低エネルギーのものから順に $1a_1$，$2a_1$，$3a_1$・・・，$1a_2$，$2a_2$，$3a_2$・・・などと呼ぶ。

3. 結果と考察

3－1　Ni_5 の基底状態

表3－1に，基底函数としてNiの1sから4pまでのSCFAOを使用して得られた Ni_5 クラスターの基底状態での各分子軌道のエネルギーを示した。比較のためSCCの被占電子数を持つNi原子の各原子軌道のエネルギーをも示した。図3－2(a)は，valence state の各レベルを population analysis によって3dと4s＋4p成分とに分解して図示した。また，各原子軌道の被占電子数を表3－2に示した。

5ケのNi原子が集って Ni_5 クラスターを形成する時，1sから3pまでの内殻電子は互いに，重り合うことが少く，相互作用も小さいのでそのエネルギーは，孤立した原子の値に比べあまり変化していない。これに対し，valence 軌道である3d，4s，4pの各軌道は，互いに重り合い混じり合って Ni_5 クラスターとしての分子軌道を作る。この時，各原子の3d，4s，4p 軌道のエネルギーの縮退が解け，各分子軌道は，表3－1に示したように様々なエネルギーをもつようになる。どのようなエネルギーをもつかは，各原子軌道の重りの大きさと，相互作用の大きさによって異るが，結合性の軌道は，低エネルギー側に，反結合性の軌道は高エネルギー側に位置するようになる。結合性でも，反結合性でもない非結合性の軌道も存在するので，Ni_5 クラスターの valence state の分子軌道のエネルギーレベルは，図3－2(a)に示したように広く分布したものとなる。4sと4p軌道は，空間的に拡がっており，相互の重りが大きく，相互作用も大きいので，4sと4pを主成分とした結合性の分子軌道と反

表 3 − 1(a)　Ni_5 クラスターの基底状態における分子軌道のエネルギー(Ry)

	A_1	A_2	B_1	B_2	E
1	−596.2910	−61.6931	−596.2868	−61.6931	−596.2993
2	−596.2621	−5.0616	−70.5606	−5.0669	−70.5609
3	−70.5610	−0.5748	−61.7054	−0.6922	−61.7039
4	−70.5481	−0.5533	−61.6923	−0.6457	−61.6938
5	−61.6936	0.3408	−7.7683	−0.5776	−61.6891
6	−61.6884		−5.0643	−0.2319	−61.6685
7	−61.6678		−5.0558		−7.7690
8	−7.7687		−0.7887		−5.0673
9	−7.7531		−0.6351		−5.0636
10	−5.0705		−0.6069		−5.0572
11	−5.0590		−0.5683		−5.0446
12	−5.0506		−0.5509		−0.7104
13	−0.9161		−0.2499		−0.6298
14	−0.6846		0.03830		−0.6284
15	−0.6697				−0.6112
16	−0.6342				−0.5832
17	−0.5660				−0.5616
18	−0.3782				−0.4811
19	−0.2241				−0.4576
20	−0.1421				−0.2002
21	−0.0151				0.0049
22					0.1087

〰〰 より低エネルギーの軌道は満されており，17e が最高被占軌道である。

表３－１(b)　ＳＣＣの電子配置をもつNi原子の原子軌道のエネルギー（Ry）

Ni（Ⅰ）			Ni（Ⅱ）		
原子軌道	電子配置	エネルギー(Ry)	原子軌道	電子配置	エネルギー(Ry)
1 s	2.0	−596.1354	1 s	2.0	−596.1540
2 s	2.0	−70.4200	2 s	2.0	−70.4334
2 p	6.0	−61.5502	2 p	6.0	−61.5640
3 s	2.0	−7.6218	3 s	2.0	−7.6395
3 p	6.0	−4.9138	3 p	6.0	−4.9326
3 d	8.84	−0.4522	3 d	8.98	−0.4780
4 s	0.48	−0.3538	4 s	0.40	−0.4066
4 p	0.72	−0.0698	4 p	0.46	−0.1082
ionicity	−0.04		ionicity	+0.16	

表３－２　Ni_5 クラスターの基底状態における各原子軌道の被占電子数（Orbital Population）

	Ni(Ⅰ)	Ni(Ⅱ)
$3d_{z^2}$	1.71	1.96
$3d_{x^2-y^2}$	1.87	1.34
$3d_{xy}$	1.34	1.98
$3d_{yz}$	1.95	1.82
$3d_{zx}$	1.95	1.82
total 3d	8.81	8.93
4s	0.49	0.42
$4p_z$	0.04	0.20
$4p_x$	0.36	0.13
$4p_y$	0.36	0.13
total 4p	0.75	0.46
Ionicity	−0.05	0.19

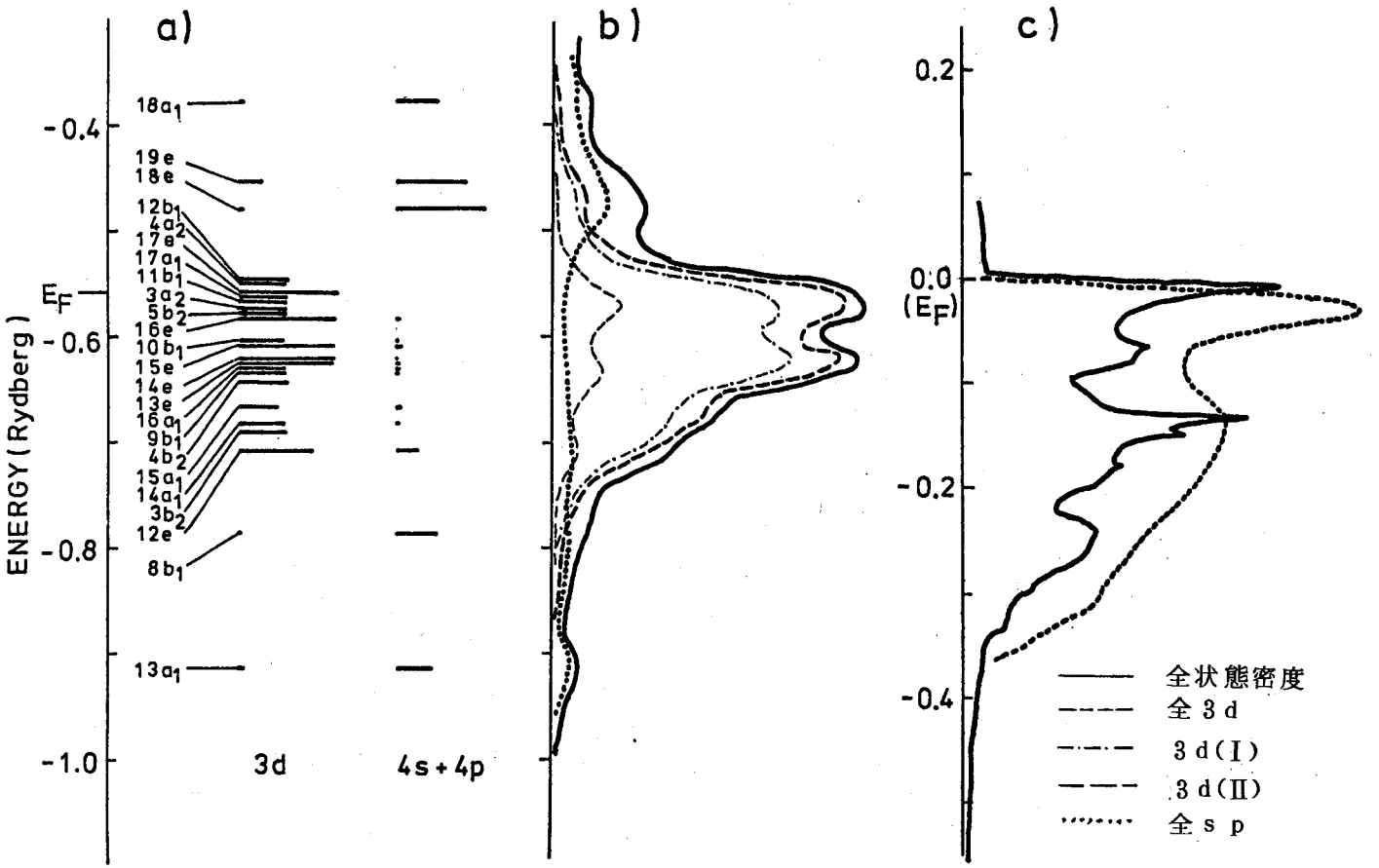


図3－2 (a) Ni_5 クラスターの基底状態の valence state の energy diagram
(b) その状態密度
(c) バンド計算による状態密度[50]とUPSスペクトル[53]

結合性の分子軌道との間のエネルギー差は，非常に大きい。これに対し，空間的にやや局在化している3d軌道は，互いの重りが幾分小さく，3d軌道による結合性と反結合性軌道とのエネルギー差は比較的小さい。その結果，4sおよび4p軌道を主成分とする$13a_1$，$8b_1$および17eより上の各分子軌道が－0.91Ryから0.11Ryまで拡がって散在するのに対し，d軌道を主成分とする$14a_1$から$12b_1$までの分子軌道は，－0.68Ryから－0.55Ryの間に密に分布している。これらは，Niのバンド理論[50,51]によって得られるdバンドおよびspバンドに対応しているものと考えられ，レベル構造を状態密度で表わした図3－2(b)を見れば，さらにその対応がよくわかる。dバンドの幅は，APW法によるバンド計算で得られる0.35Ry[50]と比べると，かなり狭いものであるが，spバンドとdバンドの重り方は，バンド理論によって計算された状態密度（図3－2(c)）と良く対応している。又，フェルミレベルの位置もdバンドの上端近くにありバンド理論と良く一致している。

表3－2からわかるように，Ni(II)原子より第一層のNi(I)原子への電荷移動が見られる。これは，4ケのNi(I)原子の4p軌道が相互に大きく重り合い，安定な結合性軌道を作るためやや孤立した傾向のあるNi(II)原子よりこの結合性軌道に電子が流れ込むためと考えられる。

図3－3は，現在までに得られているXα法によるNi_5クラスター[46,47]のvalence stateのレベルエネルギーをフェルミレベルを基準として比較したものである。本研究のみがDV－Xα法によるもので，他の2つはMS－Xα法によるものである。2つのMS－Xα法による結果は，レベルの順序がかなり異っており，MS－Xα法におけるMuffin－Tin（MT）ポテンシアルの選び方によって，結果が左右されることを示している。Batraら[46]のMS－Xαの結果は，一部のレベルの逆転を除けば本研究の結果とかなり良く一致している。彼らのMTポテンシアルの選択がうまくいっていることを示すものであろう。Xα法による結果をCNDO法[49]やEHT法[48]などの半経験的な方法による結果と比較すれば，ここに示したXα法による3つの結果は，非

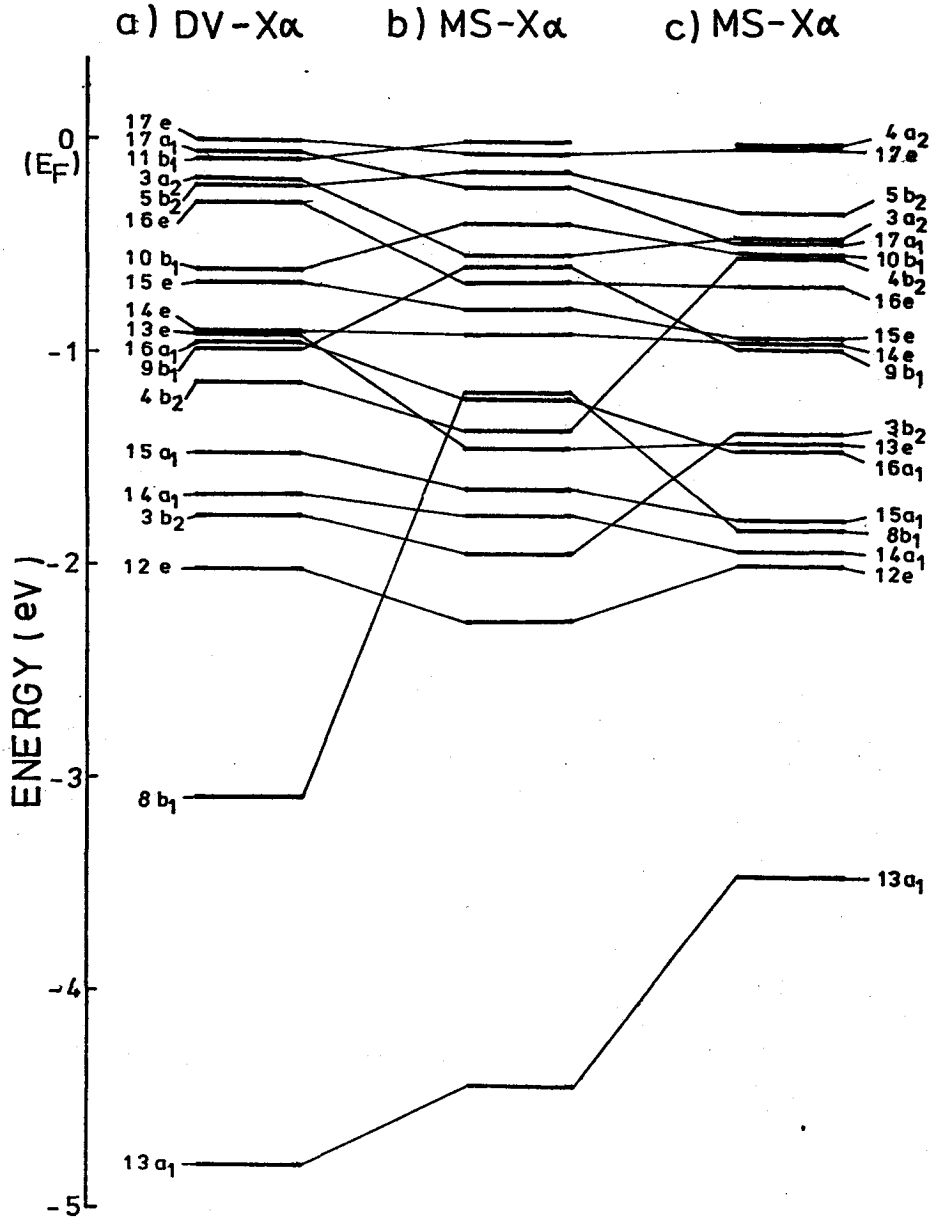


図３－３　種々のＸα法によるNi_5クラスターの基底状態のエネルギーの比較

(a)　ＤＶ－Ｘα（本研究）

(b)　ＭＳ－Ｘα（Batra et al.[46]）

(c)　ＭＳ－Ｘα（Niemczik[47]）

常に良く一致しており，Xα法が半経験的な方法より，はるかに信頼性の高いものであることがわかる。

Xα法による計算で著しく異っているのは，$8b_1$レベルである。このレベルは主として4s・4pによる結合性軌道であり，DV－Xα法において最も収束の遅いレベルの一つである。4s及び4p軌道は，空間的にやや拡がっており，バンド理論では，伝導バンドとして状態密度は低いが，非常に拡がったバンドを形成し，自由電子に近いふるまいをする。このような4s・4pによる結合性軌道である$8b_1$レベルのエネルギーの収束が悪いのは，Ni_5程度の小さいクラスターでは，伝導バンドにある自由電子に近い性質を持った電子をあらわすには，やはり少し問題があることを示している。

3－2　基底函数依存性

図3－4は，基底函数として1sから2pの原子軌道函数を抜いた場合（但し，本計算で行ったSCC近似では，厳密に言えば，1sから2pまでの原子軌道と3sから4pまでの原子軌道の相互作用を無視することに相当する。）と，1sから4pまでのすべての原子軌道を考慮した場合の結果を比較したものである。この図から明らかなように，内殻と valence state との相互作用を無視すると，valence level のエネルギーが全体に低くなる。中でも4s・4pを主成分とした分子軌道はすべて0.1～0.2Ry低くなっている。このことは，内殻とsp軌道には，ある程度反撥力が働いており，この反撥力を無視すると，sp軌道が過度に安定化されることを示している。ここでは示さないが，内殻としてさらに3s及び3pを無視すると，4s・4p軌道がさらに安定化され，3d状態よりも4s・4p状態の方がむしろ安定になってしまう。このことは一般に，半経験的な理論であるEHT[20,48]やCNDO[21,49]法などで valence state の軌道だけを考慮して計算を行うことの危険性を示すと共に，これらの理論では，core と valence との反撥力を何らかのパラメータとして導入しなければならないことを示している。

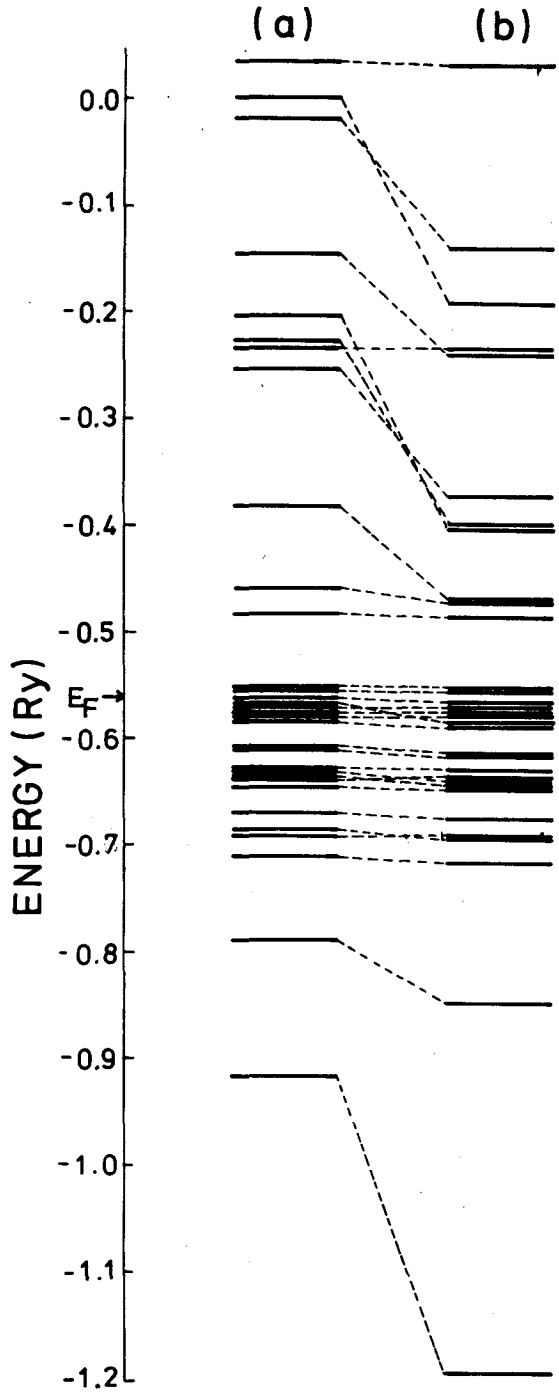


図３－４　内殻を無視した場合(a)と無視しない場合(b)の valence level のエネルギーの比較

(a)　１ｓ－４ｐのＳＣＦＡＯを使用した場合

(b)　３ｓ－４ｐのＳＣＦＡＯを使用した場合

1sから3pまでの内殻の軌道をすべて無視した場合は別として，1sから2pまでのように内殻の一部の軌道を無視した場合には，比較的局在化していると考えられる3d軌道を主成分とした各レベルは，1sから4pまですべての軌道を考慮した場合に比べ，あまり変化しておらず，内殻の影響をそれほど受けていないように思われる。この間の事情を図3－5のように状態密度で比較するとさらに明瞭なものとなる。即ち2つの状態密度の形は，密度が高いd軌道を主成分とした部分では，あまり変化していないが，内殻との相互作用を無視した場合は，spバンドが一様に低下し，spバンドの底に相当する部分が飛び離れて低エネルギー側に出現している。

このように，内殻とvalence stateとの相互作用を無視すると，spを主成分とする各分子軌道が著しく安定化され，そのエネルギーが下がるが，状態密度にはそれ程大きな差は見られないことから，レベルの分布を全体的に見れば，あまり大きな影響は現われていない。

ところで，この内殻とvalence stateとの相互作用を省略することは，原子番号の大きな原子を含むクラスターや，構成原子数の多い大きなクラスターを計算する上で，今後不可欠の問題になってくる。図3－3に示した3つのXα法によるNi_5クラスターの計算結果を比較すると，spの結合軌道である$8b_1$に問題があることはすでに述べたが，このこと，いいかえれば，sp結合軌道によるレベル（特にspバンドの底に対応するレベル）のエネルギーにやや問題があること，を念頭に入れてvalence stateよりも，少くとも主量子数で1だけ小さい内殻の原子軌道を基底函数に含ませれば（Niの場合であれば3sから4pまで，Pdの場合は4sから5pまで），全体としてのd軌道の分布やsp軌道の分布にはそれほど大きな誤差はないものと思われる。

一方，基底函数の数をさらに増加させ，例えばNiの場合に4dや5sあるいは5pなどの原子軌道を考慮に入れて，励起状態をも正確に計算する場合を考える。基底函数としてＳＣＦＡＯをそのままの形で用いたのでは，これらの励起状態の原子軌道函数は，空間的にかなり拡がっているため，本研究で用いた

ＳＣＣ近似によるＤＶ－Ｘα法ではうまく収束しなくなる。そこで，原子軌道函数としてＳＣＦ ＡＯをそのままの形で使用せず，第２章で述べたSingle Site Orbital[29]（ＳＳＯと略記する）を使用する。このＳＳＯは，ＳＣＦ－Ｘα法によるSelf－Consistentな原子のポテンシアルに半径R_0，深さV_0のポテンシアルの井戸を重ねた形（図２－７参照）のポテンシアルを用いて計算された原子軌道函数である。R_0が無限大又はV_0が零の場合は，今まで述べてきたＳＣＦ－ＡＯと全く同じ函数である。

図３－５は，基底函数としてＳＳＯを使用した場合とＳＣＦ ＡＯを使用した場合とをvalence stateについて比較したものである。このようにＳＳＯを使用しても，その結果はほとんど変化しない。その上ＳＳＯを使用すれば，結合性のsp軌道のレベルの不安定さが減少する上，内殻との相互作用を無視しても（但し，先に述べたように，少くともvalence stateと同じか又は１だけ小さい主量子数を持った内殻の軌道は考慮に入れねばならない。），著しいｓｐ結合軌道の低下は見られず，より現実的な解を得ることができる。以後の章で示される計算は，すべてこのＳＳＯを使用して行ったものである。

３－３　Ni_5クラスターのフェルミレベルの遷移状態（Transition State）

図３－６は，Ni_5クラスターの基底状態と基底状態のフェルミレベルから$1/2$ケ電子を取り去った遷移状態のvalence levelを比較したものである。基底状態のフェルミレベル（E_F）は－0.56Ry（7.62eV）であったのに対し遷移状態では，－0.79Ry（10.7eV）に下がっている。遷移状態のE_F（10.7eV）は，Niの仕事函数（４～５eV）[24]に比べるとやや大きくなっている。また図から明らかなように，遷移状態の計算によって各レベルは，一様に約0.23Ry（ほぼ３eV）だけエネルギーが下がるが，レベルの逆転や成分の大きな変化はおこらない。図３－７に示したように状態密度を比較しても，その差は小さい。即ち，Ni_5クラスターより電子を一ケ取り出した場合，電子が取出された後に残されたholeは，まわりの電子によって緩和されてしまい，

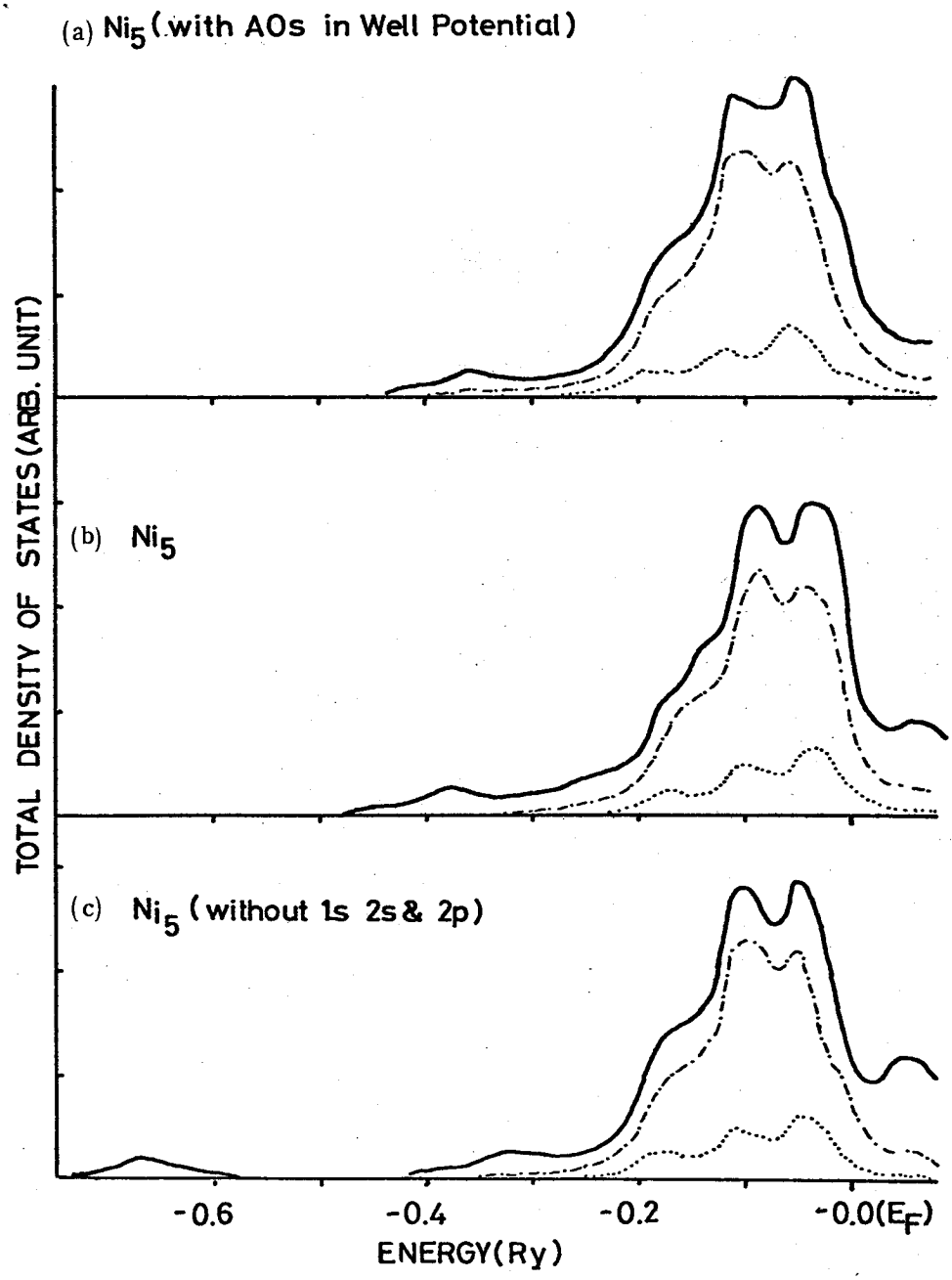


図３－５　基底函数による状態密度の変化

(a)　１ｓ－４ｐのＳＳＯを使用した場合

(b)　１ｓ－４ｐのＳＣＦ ＡＯを使用した場合

(c)　３ｓ－４ｐのＳＣＦ ＡＯを使用した場合

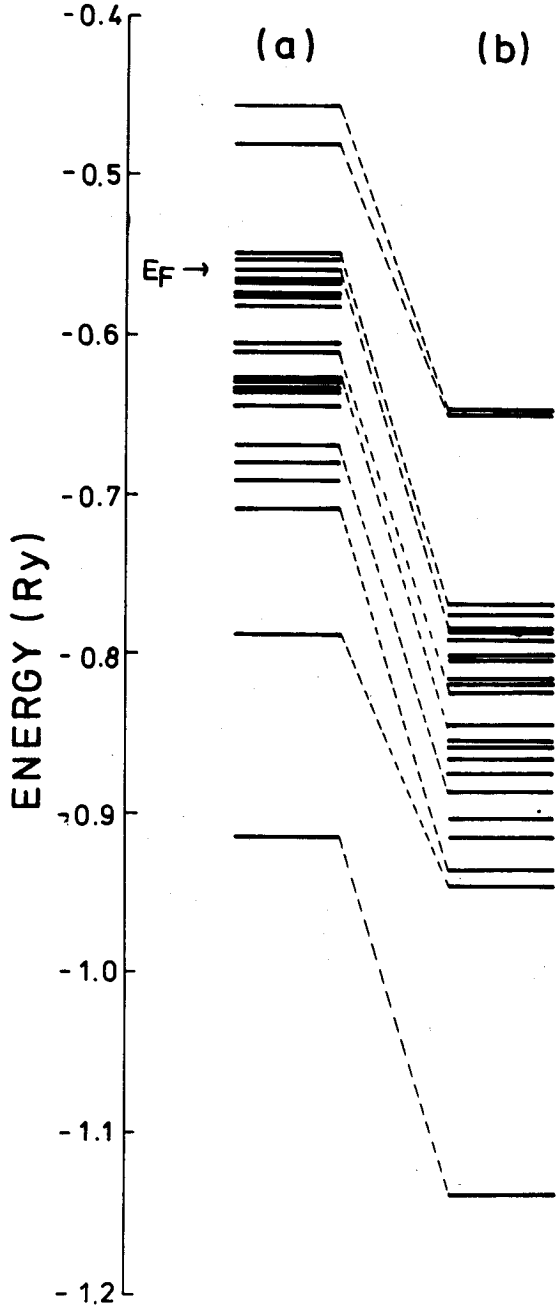


図３－６　フェルミレベルの transition state を計算した場合と ground state との比較

(a)　ground state

(b)　transition state

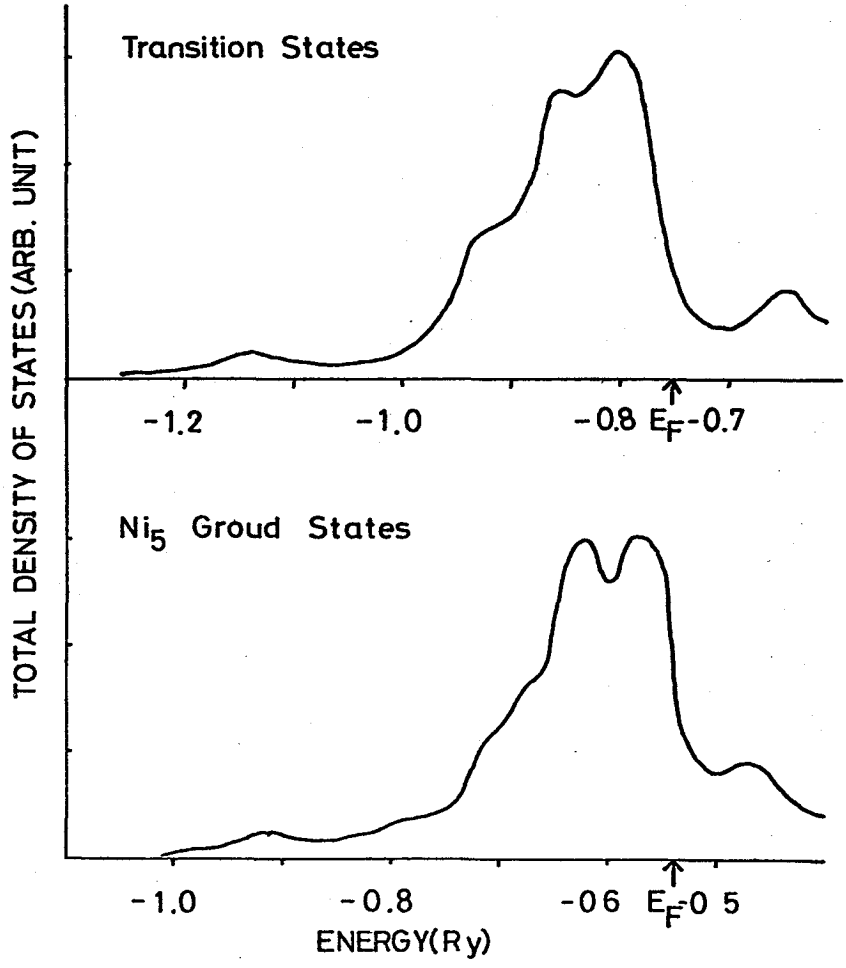


図３－７　transition state と ground state との状態密度の比較

残された各軌道にあまり大きな変化をもたらさない。この緩和の効果は，クラスターが大きくなるにつれて，より完全なものになり，非常に大きなクラスターでは，エネルギーの低下もほとんどおこらなくなる。ほぼ無限大の数の原子からなると考えてよい金属中では，この緩和の効果はより完全で E_F にある電子を1ケ取り出しても，その後にはほとんど何の影響をも及ぼさないことに対応する。

フェルミレベル以外の各レベルについても，ほぼ同様に緩和の効果がおこり，各電子の結合エネルギーは，クラスターの E_F を基準とした基底状態のエネルギーとほぼ等しくなる。このことは，小さなクラスター模型を用いても，そのクラスターをとり囲む周囲の金属との間の電子の受渡しを考慮すれば，一層明瞭となる。すなわち，図3－8に示したようにクラスターのある軌道（図a）から $1/2$ ケの電子を取りのぞいた遷移状態を考えると，クラスターは $1/2$ 価の正イオンとなるので，各軌道のエネルギーは低くなる。（図b）　この電荷の不足を補うように，低下したクラスターの空軌道へ周囲の金属から電子が流れ込む。このようにまわりの電子による緩和効果のためクラスターは中性にもどり，ふたたびエネルギーは高くなる（図c）。したがってこの状態の電荷分布は，元の基底状態のものと，そう異ったものにはならず，軌道のエネルギーもほとんど変化しない。即ち，クラスターの計算において，フェルミレベルを基準とした各電子のエネルギー準位がそのまま結合エネルギーに対応していると考えてもその誤差は小さい。次章で行う，Ni_9 や Pd_9 など Ni_5 よりも大きなクラスターの計算では，遷移状態の計算は行わず，E_F を基準としたレベルエネルギーとＵＰＳなどの実験で得られる電子の結合エネルギーとを直接比較した。

3－4　実験から得られる情報との比較

前節で述べたように，緩和の効果を考慮に入れれば，光電子分光（ＵＰＳ，ＸＰＳ）などの実験で得られる電子の結合エネルギーを，E_F を基準とした計

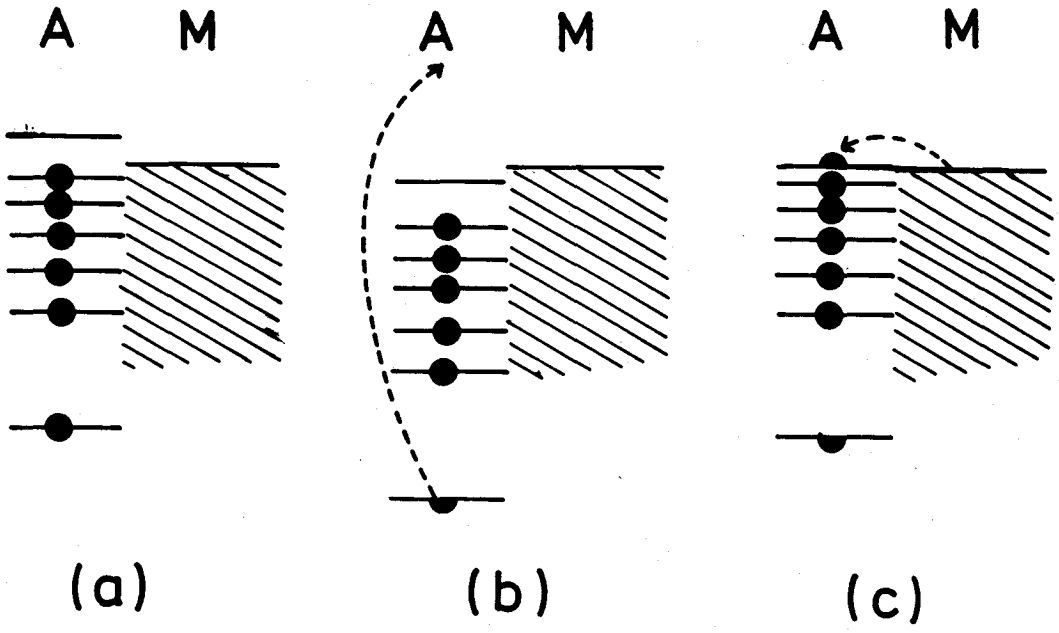


図３－８　(a) ground state, (b)クラスターAの transition state, $A^{+0.5}$ でAのレベルが下がるが，(c) $A^{+0.5}$ の空軌道へまわりの金属Mから電子が流れ込み，Aは中性にもどると同時にレベルも(a)の状態に近くなる。

算結果と比較することができる。そこで，さらに少し粗い近似であるが，各レベルにある電子の photon による励起確率が一定であると仮定すれば，実験で得られる光電子のエネルギー分布曲線（ＵＰＳ又はＸＰＳスペクトル）と Ni_5 クラスターの状態密度とを直接比較することができる。図３－2(c)に見られるように Ni_5 クラスターの状態密度が，ＵＰＳ[52]の特徴的な形やピーク幅に関して，かなりの対応を見せていることから，このようなクラスター計算は，表面のＵＰＳスペクトルの解析にも応用できることを示している。またＵＰＳの測定においては，２０～４０ｅＶの紫外線によって励起された光電子のエネルギーは非常に低く，その escape depth が非常に短いので，これは表面の局所

的あるいは数原子層の局在的な電子の情報をあらわすものと考えられ，このことから，Ni_5のような小さなクラスターでも，局所的な表面の性質（特に局所性のあるｄ電子に起因する）を議論できるものであると期待できる。

4．結　　論

本章では，Ni（１００）表面のモデルとして，最も簡単なNi_5クラスターについて，ＳＣＣ近似によるＤＶ－Ｘα法を用いてその電子状態を計算した。Ｘα法によりすでに計算され報告されているNi_5クラスターの他の結果と比較することにより，本計算の信頼性を確認することができた。

計算を行ったNi_5クラスターの状態密度をバンド計算の結果によるそれと比較してみると，Ni_5クラスターのような小さなクラスターでも，すでにバンド理論におけるｄバンド，ｓｐバンドに似た構造をもつ。ｄバンドの幅はバンド計算に比べるとやはりかなり狭いが，表面の電子状態に大きく依存すると思われるNi（１００）表面からのＵＰＳスペクトルとの対応も確認することができた。しかし$8b_1$レベルに示されるように，金属内のｉｔｉｎｅｒａｎｔな性格を持った電子の性質は，うまくあらわされているとは言い難い。

遷移状態の計算によって，Ni_5クラスターから電子を１ケ取り去っても，残されたholeは，まわりの電子によって緩和されてしまい，あまり大きな軌道の変化は起らないことが示された。このことから，フェルミレベルをエネルギーの基準にとれば，電子の結合エネルギーは，基底状態の計算によって得られたエネルギー固有値で近似しても，あまり大きな誤差はないことが示された。

内殻の反撥力を無視すると，valence stateの４ｓ・４ｐ軌道が著しく安定化されてしまい，バンド理論などとの対応が著しく悪くなるが，Single Site Orbitalを基底函数として使用し，少くともvalence stateより主量子数が１だけ低い内殻の軌道さえ考慮に入れれば，より現実的な解を得ることができることを示した。

以上をまとめて，ＳＣＣ近似によるＤＶ－Ｘα法がクラスター計算を行うの

に非常に信頼のおけるものであると同時に，Ni_5 クラスターは，Ni（100）表面のモデルとして使用可能であると結論できる。

第4章　遷移金属表面クラスターの電子状態

1. 序　言

前章では，Ni_5クラスターの計算結果を詳細に述べ，バンド理論や種々の実験結果と比較することにより，Ni_5のような小さなクラスターでも信頼し得る計算によれば，種々の実験結果の理論的うらづけを与えることができるものであり，表面の諸現象の研究手段として非常に有用なものであることを示した。しかし，一般に実験で得られる情報が，Ni_5のような局所的なモデルに果して本当に対応しているのかどうかという疑問や批判が全くないわけではない。[53] クラスターによるモデル計算も，その構成原子の数を増して数百ないし数千ケの原子からなるクラスターを計算すれば，より現実に近い結果が得られるものであろうが，現在の計算機では，そのような大きな系を計算するのは不可能である。そこで現実問題としてクラスター計算がNiに限らずその他の系にも有効であるのかあるいは，クラスターの大きさをどの程度のものにすればより現実的な結果が得られるのかを確認する必要があろう。

一方，クラスター計算は，すでに多くの研究者らによって，吸着現象や種々の表面現象などの解析に応用されている。[16-18,22,46-49] しかしそのような計算を行う前に，金属クラスターそれ自身を計算し，金属のどのような性質を，どの程度まで議論できるかを明らかにしておく必要がある。

このような観点より，本章では，Ni，Pd，W など各種金属原子からなる，種々の大きさのクラスターについて計算を行い，実験結果やバンド理論と対応させながら，このようなクラスター計算の応用性とその限界を明らかにした。特に金属表面をモデル化した金属表面クラスターの結果を中心として，表面準位又は表面状態についての議論を行った。

2. クラスターの幾何学的構造と計算方法

2－1　クラスターの幾何学的構造

計算は，Ni_5，Ni_9，Pd_9，Pd_{19}，W_9 の各クラスターについて行った。その幾何学的構造を図4－1に示した。Ni_9クラスターは，第3章で述べたNi_5クラスターの第2層原子のまわりに4ケのN_i原子を加えたものでC_{4V}の対称性をもち，3種類のN_i原子（4ケの表面Ni（Ⅰ）原子，1ケの第2層の中心にあるNi（Ⅱ）原子，そのまわりの4ケのNi（Ⅲ）原子）から構成される。これはNi（100）表面のモデルであり，Pd（100）表面のモデルであるPd_9も原子間距離を異にするほかは同様の構造をもつ。またW（100）表面のモデルであるW_9も同様の構造であるが，NiとPdが面心立方格子をもつのに対し，Wが体心立方格子をもつため，隣りあう原子と原子の関係は表4－1に示すようにNiやPdとは異ったものとなっている。

図には示されていないが，(a)のMe_9クラスターに第3層の4ケの原子を加えるとO_hの対称性をもつMe_{13}クラスターとなる。このMe_{13}クラスターについては，最近Messmerら[54)]によってMS－Xα法を用いて，Ni_{13}，Cu_{13}，Pd_{13}，Pt_{13}の計算が行われている。本研究ではPd_{13}クラスターにさらに6ケの原子を加えた図4－1(b)のPd_{19}クラスターについても計算を行った。各クラスターにおける最近接原子間距離は，それぞれの金属の値，Niに対し4.708，Pdに対し5.197，Wに対し5.984，Bohr unitを使用した。

2－2　数値計算

計算は，第2章で述べたSCC近似によるDV－Xα法をもちいて行った。αは0.7とし，DV法によるSample pointの数は，クラスターの構成原子1ケ当り100～300点とした。その時のエネルギーレベルの誤差は約0.02Ryである。基底函数として，Niの場合は3s，3p，3d，4s，4p，Pdは4s，4p，4d，5s，5p，Wは4s，4p，4f，5s，5p，5d，6s，6pの各SSOを使用した。計算は各クラスターの所属する対称群の既約表現ブロック

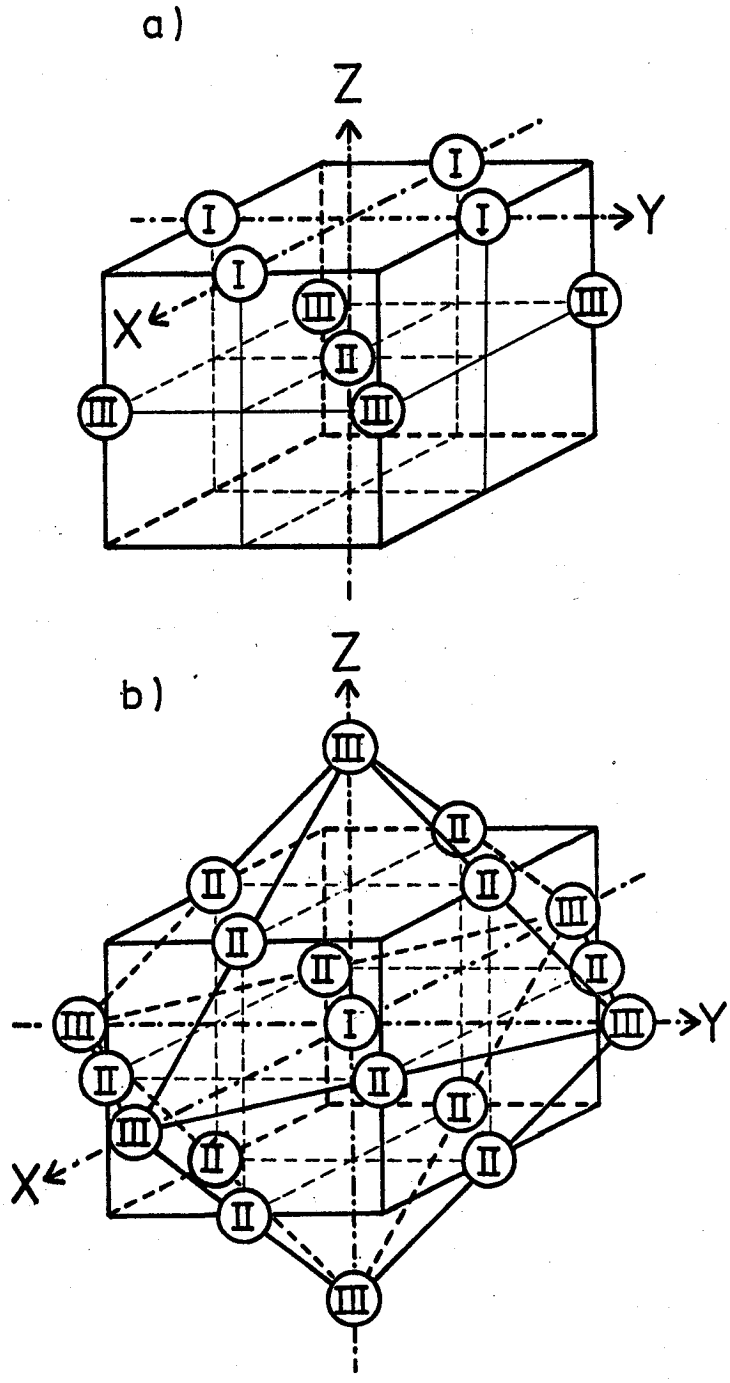


図４－１　クラスターの幾何学的構造

(a)　Me_9 クラスター，(b) Me_{19} クラスター

ごとに行い，エネルギーの低い方から順番に分子軌道に番号をつけた。

表４－１　Me_9 クラスターにおいて，fcc（N_i，Pd）と bcc（W）との近接原子間の関係の差異

	fcc(Ni, Pd)	bcc(W)
Me（Ⅰ）－Me（Ⅰ）	1st and 2nd	2nd and 3rd
Me（Ⅰ）－Me（Ⅱ）	1st	1st
Me（Ⅱ）－Me（Ⅲ）	1st	2nd
Me（Ⅲ）－Me（Ⅲ）	2nd and 3rd	3rd and 5th

3。結果と考察

３－１　Ni クラスター

図４－2(a)に Ni_9 クラスターの valence state の各分子軌道のエネルギーレベルを３d と４s＋４p 成分に分けて示した。第３章で述べた Ni_5 クラスターの場合と同様，クラスターを形成することにより，各構成原子の３d，４s，４p 軌道は，重り合い，結合的，反結合的あるいは非結合的な相互作用の結果，エネルギー的に広く分布した分子軌道を形成する。そして－0.43Ry から－0.19Ry の間には主として３d 軌道より形成されるレベルが，密に分布し，－0.68Ry から＋0.70Ry の間には，４s，４p 軌道を主成分としたレベルが散在する。Ni_9 クラスターでは，Ni_5 クラスターよりも，ほぼ倍近く分子軌道の数が多いので，図４－2(b)に示したように状態密度で示すとｄバンド，ｓｐバンドとの対応が明瞭であり，しかもｄバンド幅は約 0.25Ry と Ni_5 の約 0.20Ry よりも広く，バンド理論における 0.35Ry[50] に近づいている。そしてフェルミレベル（E_F）が状態密度の高い部分の高エネルギー側の端，即ちｄバンドがほぼ占められている状態にあり，しかも E_F での状態密度はかなり高い。これらはバンド理論によって計算された Ni のバンド構造[50,51] が示す基本的な特徴で

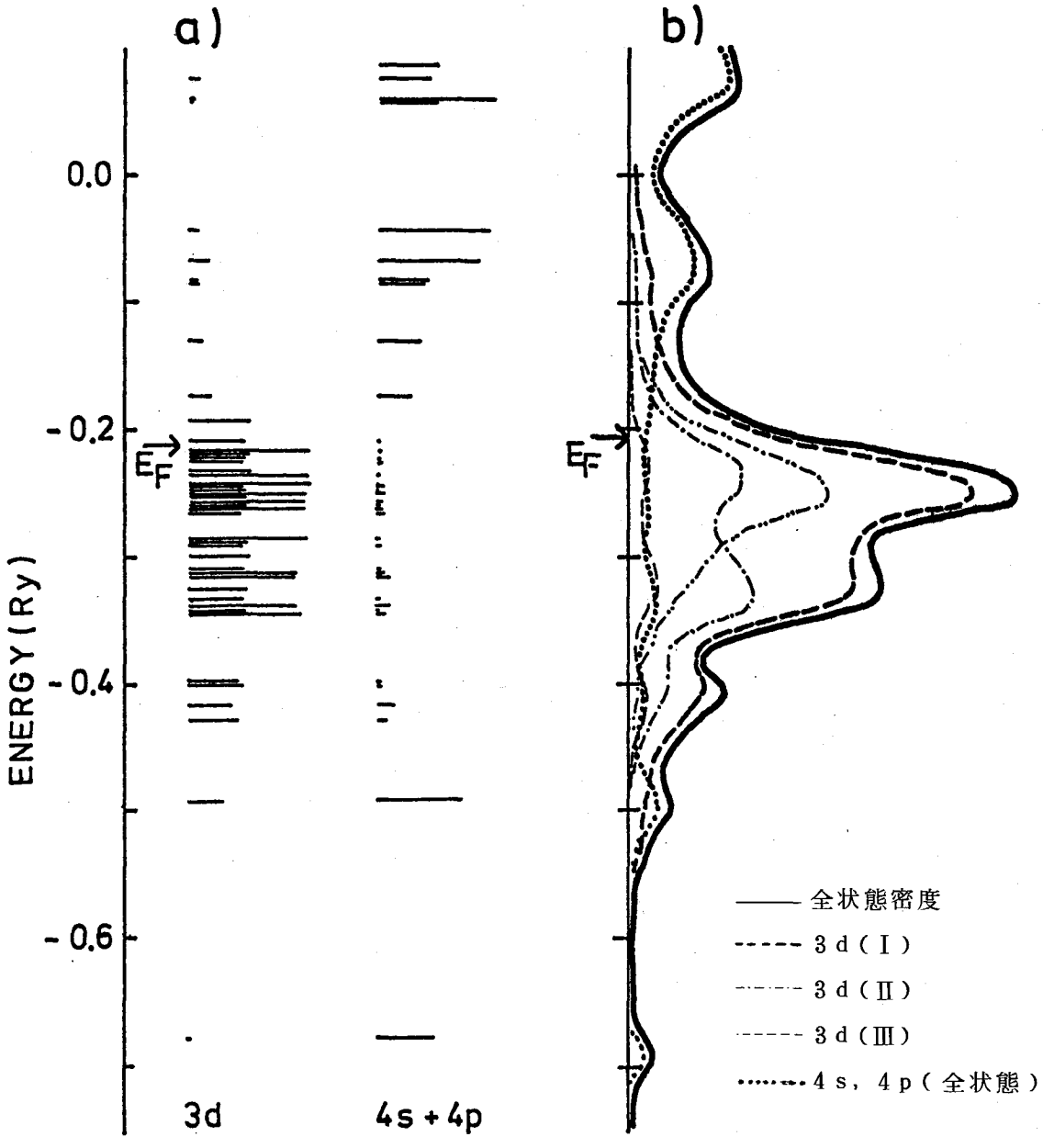


図4－2　Ni_9クラスターの valence state の

(a)　energy diagram

(b)　状態密度

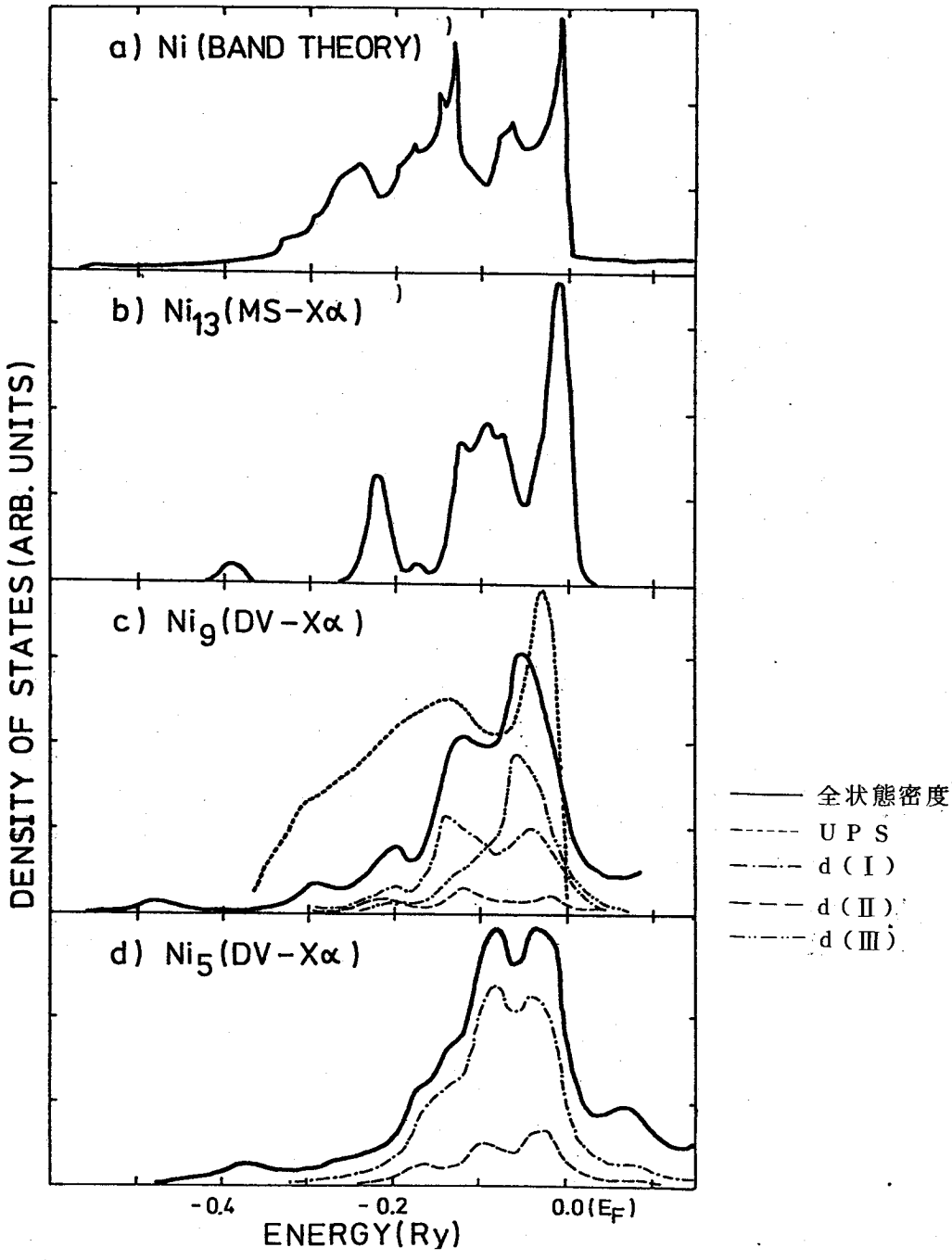


図４－３　各種Ｎｉクラスターの状態密度

(a)　バンド理論によるもの（Callaway と Wang[50]）

(b)　Ni_{13}の状態密度（Messmer et al.[54]）

(c)　Ni_9の状態密度とＵＰＳ（Pierce と Spicer[53]）

ある。このようにNi_9クラスターの状態密度は，バンド理論におけるN_iのそれと数多くの類似点をもってはいるが，dバンド幅や状態密度の形はむしろN_i(100)表面から得られるUPSスペクトル[53]の形を再現しているように思われる(図4－3(c)参照)。

ところで，種々のN_iクラスターおよびバンド理論の状態密度を比較すると図4－3のようになる。Ni_{13}はMessmerら[54]によりMS－Xα法で計算されたものであるが，いずれもXα法によって計算されたNi_5，Ni_9，Ni_{13}の状態密度は，相互にかなりの類似点をもっており，バンド理論やUPSスペクトルとの対応からXα法によるクラスター計算の信頼性および有用性が再確認できる。クラスターの大きさが増すとともにdバンドの幅も拡がり，バンド理論との対応が良くなっていくことから，更に大きなクラスターを計算すれば，よりバンド理論に近い結果が得られるものと思われる。しかしN_i(100)表面から得られるUPSスペクトル[53,55,56]との比較を行えば，むしろNi_9クラスターの状態密度が，その形に最も良く類似している。このことは，すでに第3章で述べたように，UPSの測定結果は，主として表面からわずか数原子層の局所的な電子状態を与えるものであり，しかもこの局所的な電子状態は，比較的偏在したd電子によるものであることを示している。そして，このNi_9クラスターがN_i(100)表面のモデルとして，主にd電子に起因する表面現象を議論するのに適したものであることを暗示している。

次に，各原子軌道の被占電子数とoverlap chargeより，金属原子間の結合状態について議論する。表4－2は，population analysisの結果得られた各原子軌道の被占電子数を示したものである。同時にNi_5の結果と，EHT[48]によって計算されている，本計算と同じ形のNi_9クラスターの結果とを，比較のために，示した。EHTによる計算では，4p軌道を基底函数として含めていないので詳細な比較はできないが，電荷移動は，本計算とは全く逆に，N_i(II)からN_i(III)へと起っており，パラメータ選択の適否や内殻との相互作用を無視することなどが，半経験的な方法による結果に大きな影響を与え，

表４－２　各種金属クラスターの被占電子数

		Ni_5	Ni_9	Ni_9 (EHT)[48]	Pd_9	Pd_{19}	W_9
	d	8.81	8.82	9.20	9.23		4.38
Me(I)	s	0.49	0.62	0.58	0.51		0.81
	p	0.75	0.60		0.28		0.91
ionicity		−0.05	−0.05	0.23	−0.01		−0.10
	d	8.93	8.61	9.40	8.93		4.34
	s	0.42	0.46	0.48	0.61		0.62
Me(II)	p	0.46	1.54		0.64		1.20
ionicity		0.19	−0.59	0.12	−0.16		−0.16
	d		8.85	9.64	9.41		4.53
Me(III)	s		0.69	0.63	0.40		0.77
	p		0.27		0.12		0.56
ionicity			0.20	−0.26	0.06		0.14
	d	8.83	8.81	9.42	9.28	8.8	4.44
Mean Value	s	0.47	0.63	0.59	0.47	0.7	0.77
	p	0.69	0.58		0.25	0.5	0.79

信頼すべき結果を得ることが非常に難しいことを示している。

Ni_9クラスターの各軌道の平均の被占電子数は，3dが8.81，4sが0.63 4pが0.58 となっており，Ni金属のもつ磁気モーメントから予想される3d 9.6，4s 0.4[57]とは，かなり異っている。各原子の3d軌道の被占電子数には，ほとんど差はないが，4p軌道の被占電子数には，大きな差が見られる。特にNi(II)原子に多くの4p電子があつまって，Ni(II)に対し負のイオン性をもたせている。

Ni_5とNi_9の結果を比較すると，クラスターの大きさの効果を知る上で有用な知見が得られる。Ni_5クラスターの場合，Ni(II)からNi(I)への電荷移動が見られた。これは主として，Ni(I)のsp軌道に電子が多く集るためで，Ni(I)のsp軌道がお互いに相互作用して，1ケの孤立したNi(II)原子のsp軌道より安定化されるためと考えられる。これに対しNi_9の場合，Ni_9(II)[注①]原子は，まわりに4ケのNi(III)原子をもっており，孤立したNi_5クラスターのNi_5(II)よりも，はるかに安定化されることが少いので，Ni_9(III)からNi_9(II)への電荷移動が引き起され，Ni_9(II)原子が大きな負のイオン性をもつことになる。

このようにNi_9(II)原子に多くの4p電子が集ると，電子間の相関相互作用によって，Ni_9(II)の3d電子がやや不安定となる。その結果Ni_9(II)の3d軌道の被占電子数は，他のものよりも幾分小さくなっている。しかし，各Ni原子の3d軌道の被占電子数の差は，sp軌道のそれに比べるとはるかに小さく，しかもNi_5における3dの被占電子数とNi_9におけるそれとはあまり違っていない。(表4－1参照)つまり，各Ni原子の3d電子は，まわりの原子の影響を受けにくいことを示している。このことは，状態密度曲線を比較した時，各原子のlocalなdバンドが，Ni_5とNi_9とではあまり大きく変化していないことからもうなづける。さらに，Ni_9クラスターの状態密度が，NiのUPSスペクトルと非常に良い対応を見せていることから，UPSは主として，表面近傍の局所的なd電子のふるまいによるものであり，Ni_9のような非常に局所

注① Ni_9クラスターにおけるNi(I)原子をNi_9(II)と略記する。以下同様の略記法をとる。

化されたモデルでも十分解釈を与えることができることを意味している。

3－2　Pdクラスター

図4－4は，Pd_9クラスターのvalence stateのエネルギーレベルと状態密度を示したものである。また図4－5には，Pd_{19}クラスターの状態密度を示した。図4－4から明らかなようにPd_9クラスターのエネルギーレベルの構造はNi_9クラスターの場合と同じように，sp軌道を主成分としたレベルが－0.53Ryから1.2Ryまでに散在し，d成分を主成分としたレベルが－0.53Ryから－0.23Ryに集っている。しかし，各レベルの配置は，Ni_9の場合とはかなり異っており，その状態密度もNi_9のそれとは異っている。Pd_{19}クラスターの場合はレベルの数が非常に多く複雑なので，ここでは状態密度のみを示したが（図4－5(a)），拡がったspバンドに，幅の狭いdバンドが重っているのがよりはっきりとしており，バンド計算[57]との対応が一段と良くなっている。又，dバンド幅も約0.35Ryとバンド計算の0.45Ryに近い値を示している。

図4－6は，本計算のDV－Xα法によるPd_9とPd_{19}の状態密度とMessmer[54]らによるMS－Xα法のPd_{13}の状態密度およびバンド計算による状態密度を比較したものである。MessmerらのPd_{13}クラスターの結果は，彼ら自身のNi_{13}の結果（図4－3参照）と酷似しており，後に述べるような，NiとPdとの差がほとんどあらわれていない。MS－Xα法で用いるMTポテンシアルのようなあらい近似では，とてもそこまで議論できないのかも知れない。

Pd_{19}クラスターの計算は，そのままでは，基底函数の数があまりに多く計算が非常に困難なため，3種類のPd原子（Pd_{19}(Ⅰ)，Pd_{19}(Ⅱ)，Pd_{19}(Ⅲ)注①）をすべて同等なものとみなし，被占電子数を平均してSCC計算を行った。このため，Pd_{19}クラスターの計算では，レベルのエネルギーに約0.02Ryの誤差が付け加わるか，状態密度を考える限りは，この誤差は問題にならない。（但し，この簡単化のためPd原子の被占電子数をもとめることができず，電荷移動

注①　前出50頁参照

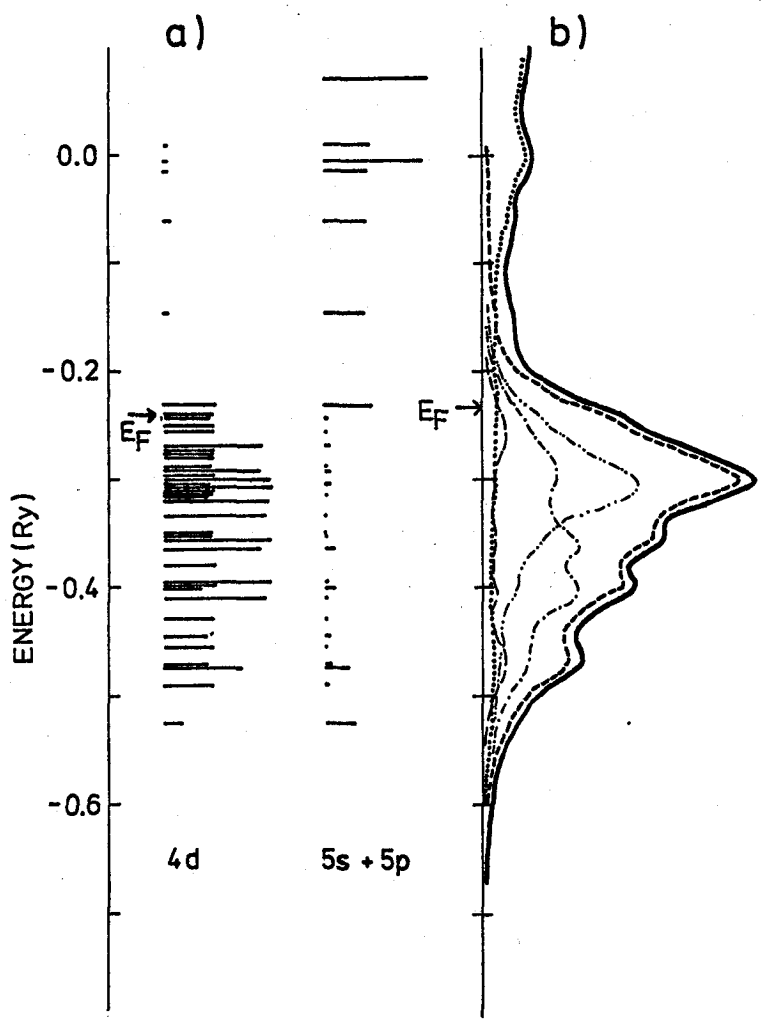


図４－４　Pd_9 クラスターの valence state の

(a)　energy diagram

(b)　状態密度

—— 全状態密度

- - - - 4 d（全状態）-·-·-4 d（Ⅰ），----4 d（Ⅱ），-··-4 d（Ⅲ）

····· 5 s，5 p（全状態）

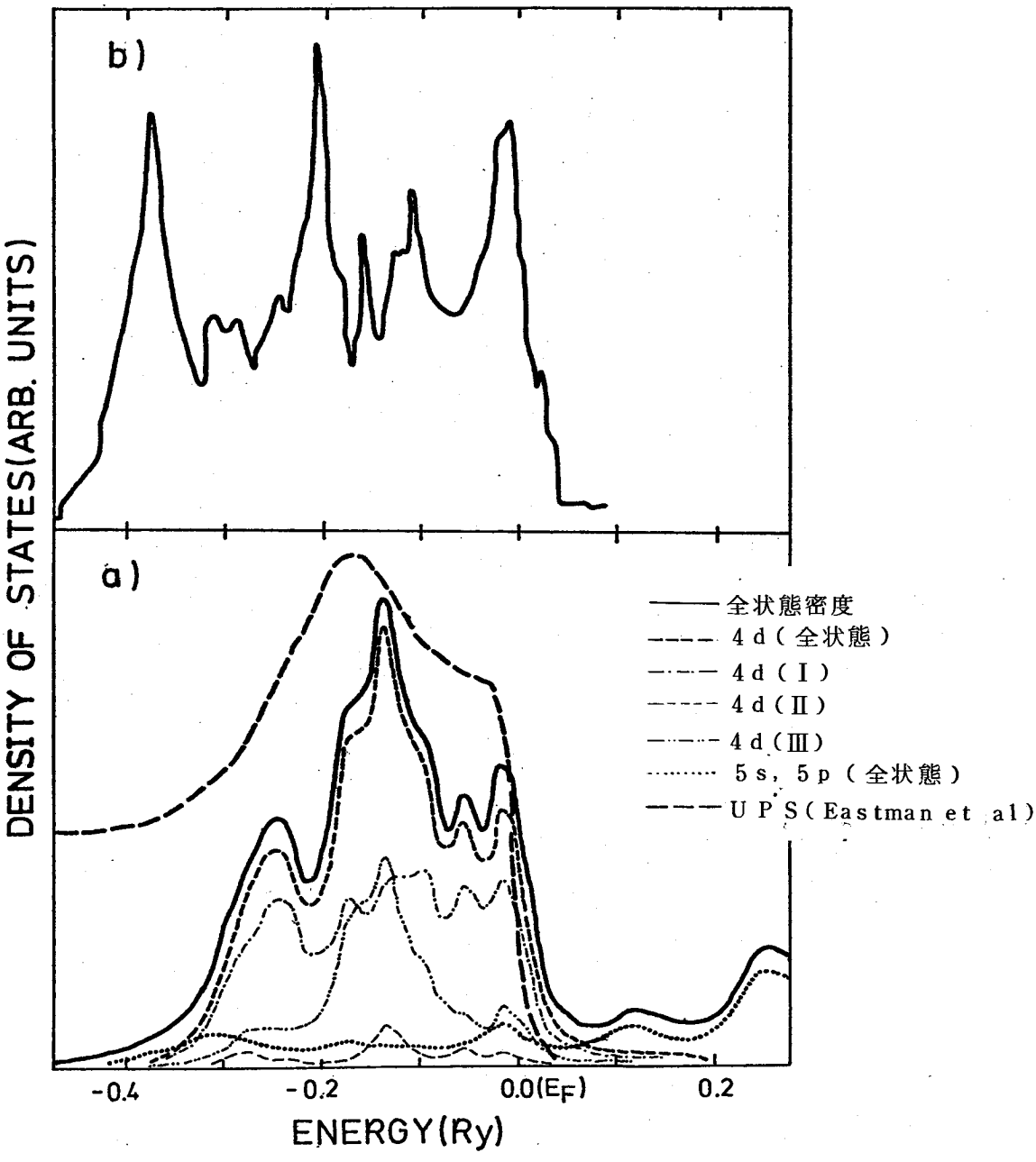


図4－5　Pd_{19}クラスターの valence state の

(a)　状態密度

(b)　バンド理論によるPdの状態密度(Mueller et al[57])

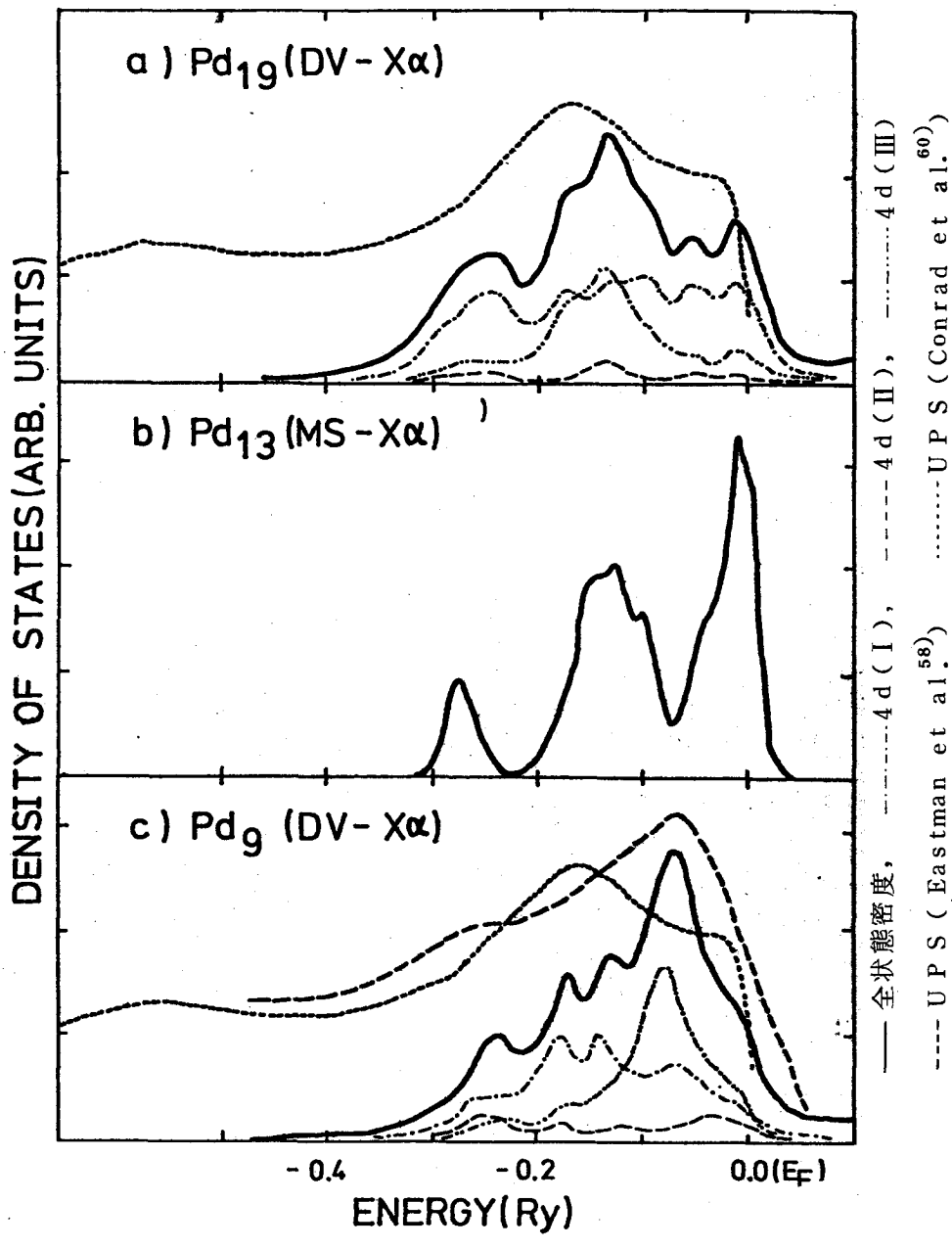


図4－6　各種Pdクラスターの状態密度の比較

(a)　Pd_{19}クラスター（本研究）

(b)　Pd_{13}クラスター（MS－Xα, by Messmer et al.[54]）

(c)　Pd_9 クラスター（本研究）

の効果を詳しく議論することはできない。)

ところで，Pd_{19}クラスターの状態密度は，dバンド領域の中ほど（E_Fの下約0.13Ry）にピークを持っており，このピークは主としてPd_{19}(Ⅲ)のd軌道によるものである。一方Pd_9クラスターの場合は，E_Fのすぐ下0.05Ry付近にピークがあり，これは主としてPd_9(Ⅲ)のd軌道によるものである。これらのPd_{19}(Ⅲ)やPd_9(Ⅲ)原子は，クラスターの中で，比較的離れた位置にあり，他の原子に比べるとまわりの原子が少いうえ，互いに離れているので（表4－1参照）d軌道の相互作用は小さい。それ故，これらの原子のd軌道は，やや非結合的な性質をもち，他のPd(Ⅰ)やPd(Ⅱ)のd電子と結合することが少く，これらd(Ⅲ)[注②]軌道が，エネルギー的に狭い範囲に局在したものとなる。そしてPd_{19}(Ⅲ)には4ケの最近接原子があるのに対し，Pd_9(Ⅲ)には3ケの最近接原子しかないのでPd_{19}(Ⅲ)の場合の方が受けるポテンシアルが大きく，Pd_9(Ⅲ)のd軌道よりもやや低いエネルギーを持つことになる。これらのPd_9(Ⅲ)およびPd_{19}(Ⅲ)のd軌道による局在したd(Ⅲ)バンドは，いわゆる"表面状態(Surface State)"と考えられる。すなわち，実際の金属表面にある原子（これらの原子は，内部の原子がもつ最近接原子の数より，かなり少い近接原子しか持たない。)の中でも，特に，表面に数多く存在するstepやkinkなどにある原子はさらに少い近接原子しか持たず，このような非常に少い近接原子しか持たない表面の原子によってd(Ⅲ)バンドに対応するような表面状態が出現するものと考えられる。Ni_9クラスターの場合もPd_9と同様に，Ni_9(Ⅲ)のd軌道によるd(Ⅲ)バンドのピークがE_Fのすぐ下に出現しているが（図4－2(b)参照），Niの場合は，バンド理論による状態密度もE_F付近に大きなピークを持っているため，NiのUPSスペクトルに出現しているE_F付近のピークがこの"表面状態"であるかどうかは，あまり定かではない。

Pd_{19}およびPd_9の状態密度を種々のPd表面から得られるUPSスペクトル[58-61]と比較すると，非常に興味深い結果が得られる。図4－6に示したよう

注② d(Ⅲ)は，Pd(Ⅲ)原子のd軌道を表わす。以下では同じ様な略記法をとる。

に，Pd_{19}の状態密度は，Eastman ら[58]の測定したM_O表面上に蒸着されたかなり厚いPd膜のＵＰＳスペクトルと非常に良い対応を見せている。Eastmanらの ＵＰＳスペクトルは，E_F の下約0.16Ryにやや拡がったピークをもつのに対し，最近 Eastman と Grobman[59]は Ag 上に蒸着した Pd 薄膜のＵＰＳスペクトルでは，そのピークが E_F に近く－0.06Ryに shift することを示している。また，Conrad ら[60,61]もＰｄ（１１０）及び多結晶薄膜ではE_F付近に強いピークを持ったＵＰＳスペクトルを観測している。これらのE_F 付近にピークをもつＵＰＳのスペクトルは，Pd_{19} のものより，Pd_9 クラスターの状態密度に良く対応している。これらの結果は，ＵＰＳが表面の状態に非常に鋭敏であることを示していると同時に，次のようにクラスター計算との対応を示唆しているように思われる。一般に ｆｃｃ 金属では（１１１）面が最も稠密で，すべり面となりやすい上，表面エネルギーも他の面よりも低いので[62]，ｆｃｃ金属の表面は，主に（１１１）面が露出しているものと考えられる。これに対し蒸着膜，特に薄膜の場合は，様々な方向性をもつ面が露出している上，その構造は，きわめて欠陥の多いものであると考えられる。ところでPd_{19}クラスターは，見方を変えると，８つの（１１１）面で囲まれたクラスターと見なすことができる（図４－１）のに対し，Pd_9 の場合は，種々の面で囲まれた欠陥の多い表面であると考えれば，２種類のＵＰＳスペクトルとの対応関係が理解できる。

このようにＵＰＳスペクトルは，局在化した表面の電子状態に大きく影響を受けるものであり，場合によって非常に異ったスペクトルを示すことがあるが，本クラスター計算のように，その局在化した状態をうまくモデル化してやれば，スペクトルの理論的解析が可能であろう。すなわち，ＵＰＳスペクトルのピークに対応する状態密度のピークは，Pd_9，Pd_{19} のどちらの場合も，ｄ（Ⅲ）軌道を主成分とするもので，先に述べたように表面原子により，“表面状態”が形成されるという考えが支持される。

3－3　Pdクラスターと Ni クラスターとの比較

つぎに Pd_9 と Ni_9 の結果を比較すると，状態密度の形の違いはもとより，さらに2つの差異に気づく。まず第一に，dバントの幅が Pd_9 の場合約 0.3 Ryとなり，Ni_9 の約 0.25 Ry に比べ，やや拡がっていることである。バンド理論によれば，遷移金属のdバンドは，d軌道の主量子数が増加するにつれ，広くなるとされており，[15,63] 実際，Ni の場合3dバンド幅が約 0.35 Ry[50] であるのに対し，Pd の4dバンドは約 0.45 Ry[57] と報告されている。第2は，valence state の d，s，p，各軌道の被占電子数の差異である。（表4－2参照）Ni_9，Pd_9 ともに同じような電荷分布を示しているが，Pd_9 の4d電子の数が Ni_9 の3d電子の数よりも多い。d軌道とs，p軌道の被占電子数は，dバンドとspバンドの相対的な位置と重り方とに大きく依存する。Ni_9 の場合，spバンドの底がdバンドの底よりもさらに約 0.2 Ry 下に拡がっているのに対し，Pd_9 の場合は，dバンドとspバンドの底は，ほぼ同じエネルギーである。その結果，E_F までの状態密度を積算すると，Ni_9 の場合の方が，sp電子の数が Pd の場合のそれよりも多いことになる。バンド計算では，このspバンドと，dバンドの底とのエネルギー差は，fcc 金属では，k空間の X_1 と Γ_1 点とのエネルギー差に相当するものであり，Pd の場合は約 0.05 Ry[57] Ni の場合約 0.3 Ry[50] である。即ち，クラスター計算では，dバンドとspバンドとの重り方も，バンド理論におけるそれをかなり再現していることがわかる。（ちなみに，Pd_{19} クラスターの場合，その差は約 0.05 Ry で，バンド理論によるものと良く一致している。）

このように，クラスター計算の結果は，金属の違いによる，dバンドやspバンドの構造の相違，あるいはdバンドとsp バンドとの重り方の差異など，かなり詳細な点まで，バンド理論によって得られる結果を再現している。
しかしクラスターの状態密度の形は，表面状態の出現などにより，バンド理論による状態密度とはかなり異っている。

3－4　Wクラスター

W_9クラスターの計算結果を，図4－7に示した。Ni_9 やPd_9 の場合と同様，エネルギー的に拡がったsp軌道を主成分とするレベル群と，d軌道を主成分とし，密に分布したレベル群とにわけることができ，それぞれタングステンのsp及びdバンドに対応しているものと考えられる，Wの場合は，NiやPdとは異り，dバンド幅が約0.6Ryとかなり広いばかりでなく，E_Fがdバンドの中域に位置し，dバンドの上端近くにあるNiやPdとは著しく異る。また，spバンドの状態密度は，NiやPdに比べかなり大きく，sp電子の数も多い（表4－2参照）。これらはすべてbcc構造をもつWのバンド計算によって得られる特徴と良く対応している。しかし，バンド計算による状態密度[64]（図4－8(b)）とW_9クラスターのそれとの間には，一つの非常に顕著な差異がある。

図4－8に示したように，Wにかぎらず，一般にbcc金属のdバンド構造は，[5,63,64] 2つのピークに分離した形をもち，その中間域では，状態密度が他の部分に比べ比較的小さい。そしてE_Fは，ちょうどその密度の小さいdバンドの中間部付近に位置している。ところが，W_9クラスターの状態密度は，これと異り，E_F付近での状態密度が著しく高い。これは，主としてW(Ⅲ)原子のd軌道によるもので，Ni(Ⅲ)やPd(Ⅲ)のd(Ⅲ)軌道がdバンドにピークを与えたのと同じ理由によるものと思われ，一種の表面状態と考えられる。

W表面に関しては，従来より数多くの実験研究がなされ，UPSのデータもかなり報告されている。このW_9クラスターのもとになるW(100)表面のUPSスペクトルもいくつか発表されている。[65－67] 図4－8に示したように，同じW(100)面のUPSスペクトルでも実験者によって，その結果が異るだけでなく，光電子を励起する紫外線のエネルギーによっても，スペクトルが異るので，どの結果を信用して良いのか判断に苦しむが，どのスペクトルを見ても，バンド計算における状態密度と異り，E_F付近に一つの大きなピークが出現している。これは，むしろW_9クラスターの状態密度から予想されるものと一致

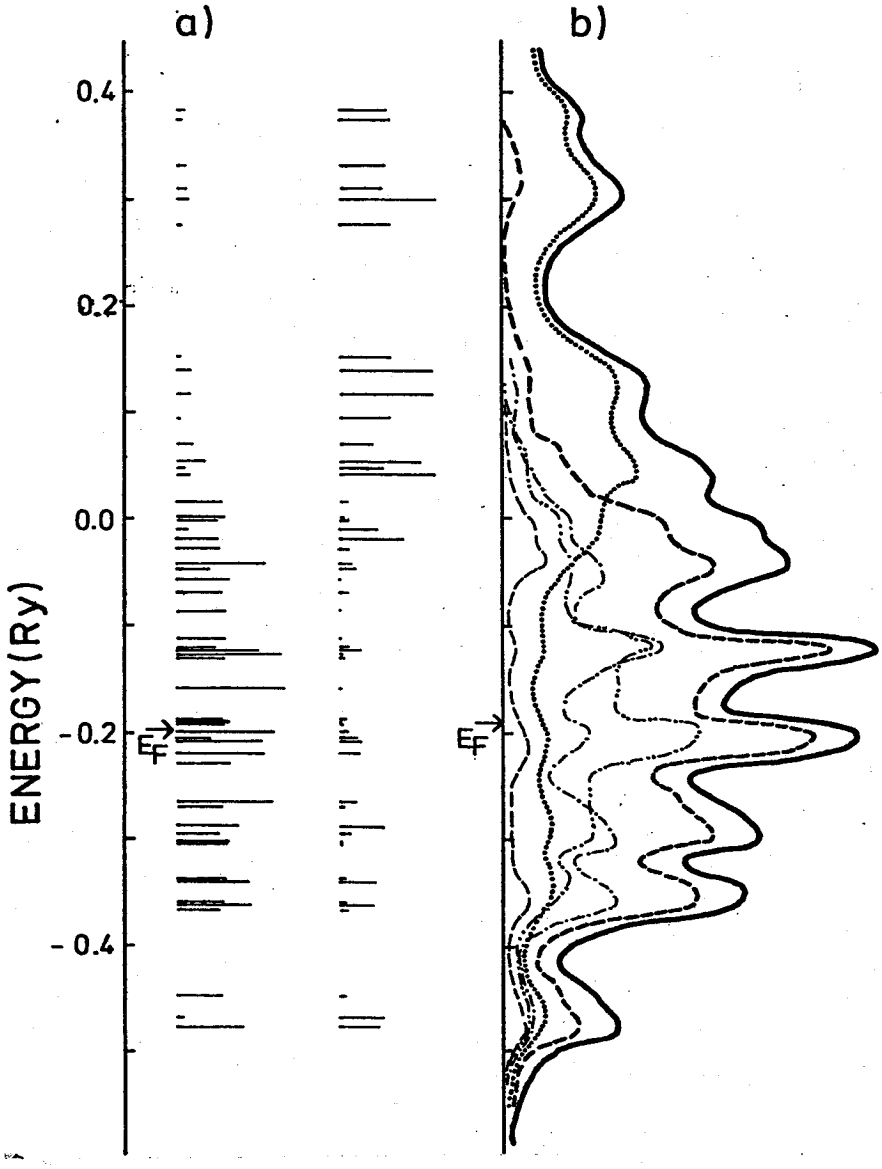


図４－７　W_9 クラスターの valence state の

(a)　energy diagram

(b)　状態密度

——— 全状態密度

- - - - - 5 d（全状態），－·－·－ 5 d（Ⅰ），- - - - - 5 d（Ⅱ），－··－··－ 5 d（Ⅲ）

····· 6 s，6 p（全状態）＋H 1 s

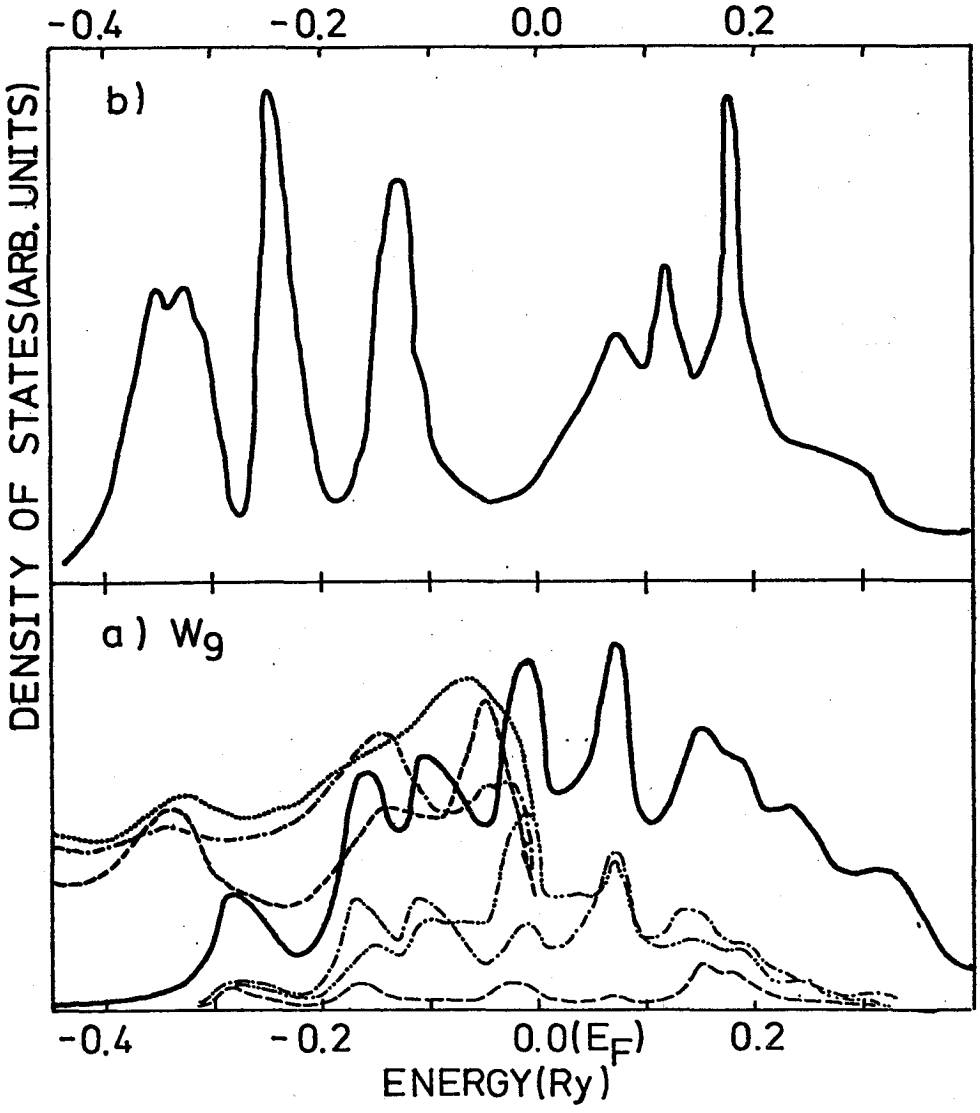


図４－８　W_9 の状態密度(a)と，バンド計算による状態密度(b)

—— 全状態密度，　-·-·-5d(Ⅰ)，　----5d(Ⅱ)，　-··-··-5d(Ⅲ)

---- UPS(Feuerbacher et al.[66])，　-·-·-UPS(Waclawski et al.[67])

····· UPS(Linnet et al.[65])

しており，先に述べたように，局所的な位置にある原子によってもたらされる“表面状態”であろう。

W_9 クラスターの場合，Ni や Pd とほぼ同様の電荷移動が見られ，W(II)原子に多くの sp 電子が集っている。(表4－2参照)しかし各W原子間の sp 電子の差異は，Ni や Pd にくらべ，かなり小さい。これは，W_9クラスターの場合W(II)原子とW(III)原子との距離が，表4－1からわかるように，Ni(II)－Ni(III)や Pd(II)－Pd(III) 間に比べかなり長いため，W(II)原子の sp 軌道の安定化は，Ni や Pd に比べあまり大きくなく，わずかのW(III)の sp 電子しかW(II)へ流れ込まないためと考えられる。

3－5　全般的考察

本計算のような，クラスターのモデル計算に対して，次のような批判がしばしば行われる。すなわち，クラスターを構成する原子のほとんどが，実際の金属内における位置に比べ著しくその近接原子を欠落させており，実際の実験結果との対応が疑わしいというものである。[53] これに対し，本計算の結果を注意深く考察すれば，近接原子の役割をある程度推察することができる。例えば，Ni_5 と Ni_9 の結果を比較すれば，Ni_5 をとり囲む Ni (III) 原子の役割が明らかになる。表4－2に見られるように，Ni_9 の場合，Ni (III) より Ni (II) へ主として4p 電子による電荷移動がおこり，Ni_9(II) と Ni_5 (II) とでは，その被占電子数が異るが，d 軌道の被占電子数と，Ni (I) および Ni (II) の d 軌道の被占電子数と，Ni (I) および Ni (II) の d 軌道によって作られる d (I)，d (II) バンドの状態密度は，それほど変化していない。これは，sp 電子に比べ d 電子は，比較的局在化しており，第1近接原子より以遠の近接原子の影響は，あまり受けない。言い換えると，d 電子のふるまいは最近接原子間の相互作用を完全にとり入れれば，クラスター計算で十分記述できるものであることを示している。しかも，Ni_9 クラスターの状態密度が，ニッケル表面より得られるＵＰＳのスペクトル[52,55,56]と，全体の形において，良い対応を見せている

ばかりでなく，local な Ni（Ⅲ）の状態密度が，ＵＰＳスペクトルのピークを再現していることから，少くとも最近接原子間の相互作用を正しく考慮したクラスター計算を行えば，表面のｄ電子に起因すると思われるＵＰＳスペクトルなどの実験結果に対し理論的なうらづけを与えるものと期待できる。

クラスターの大きさを増せば，増す程，金属のバルクがもつ性質をより十分現わすようになると考えられる。確かにPd_{19}の状態密度は，バンド理論のそれと非常に良く対応している。しかしバンド理論によって得られるｄバンド幅は，ＵＰＳのスペクトルから得られるものよりもかなり広い。そして２０〜４０ｅＶの紫外線によって励起された光電子は，その escape depth から見て，表面から２〜３層の情報のみを与えるものであることを考えあわせると，本計算において得られたｄバンド幅が，バンド理論によって得られるそれよりは，狭いのは当然であり，なおかつPd_{19}クラスターの場合Pd_{19}（Ⅰ）原子を除けば，すべての原子は，表面にあることになり，ＵＰＳの結果と良い対応を見せている。ところでPd_{19}（Ⅰ）原子はｆｃｃ金属中の原子として，完全な近接原子をもっており，その性質は，実際の金属中の原子とほぼ同じようなものであること，及び，Pd_{19}（Ⅰ）の local な状態密度がバンド理論によるものと，同じようなものであることが期待される。たしかにPd_{19}（Ⅰ）の状態密度は，十分なｄバンド幅をもってはいるが，ただ１ケの原子であるため，状態密度が低く，バンド理論と比較することは，できない。

ｄ軌道の被占電子数に比べると，ｓｐ軌道の被占電子数は，クラスターの大きさによってずいぶん変化しており，金属原子９ケ程度のクラスターでは，表面のｓｐ電子の役割を十分言いつくせるとは言えない。これは，ｓｐ電子が空間的に拡がって分布し，第２，第３の近接原子との相互作用を持つばかりでなく，バンド理論によって示されるように，むしろ itinerant な性格をもった伝導電子として振舞うのに対し，クラスター計算では，第２，第３の近接原子が欠落している上，itinerant な性格を持った電子を記述することが非常に難しいところにその因があるように思われる。ｓｐ電子のふるまいを正しく

計算しようとすれば，さらに大きなクラスターを計算するのが良いと思われるが，クラスターの大きさを増すにも限度があるので，クラスターとそのまわりの伝導電子との相互作用を考えるのが，現実的解法として考えられる。

いずれにしろNi_9やPd_9などのクラスター計算を信頼性のある計算方法によって実行すれば，表面の，特にd電子に起因するような性質は，十分議論できるものと思われる。またsp電子のふるまいも，sp電子がitinerantな性格を持った伝導電子に対応しているということを，念頭に容れて計算結果を議論すれば，大きな誤りなしに，考察が可能なものと考えられる。そして，このようなクラスター計算は，すでに吸着のモデル計算に応用されているが，吸着の問題を議論するのに非常に有用な方法であることは，疑いの余地がない。

4. 結　　論

本章では，SCC DV－Xα法を用いて，Ni，Pd，Wの種々の大きさのクラスターについて分子軌道計算を行った。

Ni_9，Pd_9，W_9の各クラスターに対する状態密度は，バンド理論によるそれぞれの金属の状態密度よりも，むしろ金属表面から得られるUPSスペクトルに良く対応しており，表面の電子状態をこのような局所的なクラスター模型で表わすことが十分可能であることが示された。また，逆に，種々の表面からのUPSスペクトルの解析に，クラスター計算が有用であることも示唆された。Pd_{19}の状態密度は，バンド理論から計算される状態密度に近く，クラスターを大きくすれば，金属のバルクの電子状態をも，クラスター計算によって議論できるのと考えられる。

表面の電子状態，特に比較的局在化したd電子のふるまいについては，第2，第3の近接原子の影響は少く，最近接原子間の相互作用のみを考慮してやれば，クラスター計算で十分表わすことができるが，sp電子のふるまいについては，やや問題が残されている。

クラスターを構成する原子のうち，中心から離れて孤立する傾向の強い位置

にある原子は，状態密度曲線に local なピークをうみだし，これはＵＰＳスペクトルとの対応から，いわゆる〝表面状態〟のものであることが示された。即ち，表面の原子のうち，特に著しく近接原子を欠いている原子が主となって〝表面状態〟を作り出すものと思われる。

第5章　遷移金属表面への水素の吸着

1. 序　　言

第3，第4章であきらかにしたようにDV−Xα法によるクラスター模型の分子軌道計算は，非常に信頼性のある結果を得ることができるものであり，表面に局在化した電子状態を研究するのにきわめて有効である。とりわけ，表面の電子状態をよく反映していると考えられるＵＰＳなどの実験結果の理論的解析を行うのに適している。そこで本章では，このクラスター計算を遷移金属表面上の水素の吸着現象に適用し，水素吸着のモデル計算を行った。

遷移金属表面への水素の吸着は，第一章で述べた問題に限らず，多くの分野で非常に興味がもたれている問題である。と同時に，水素は，陽子1ケと電子1ケでできた最も簡単な原子であるため，原子と金属の相互作用を解明する上でもっとも基本的なものである。それ故，水素の金属表面への吸着現象を解明するため，非常に多くの研究が行われている。様々な研究手段がもちいられているが，現在のところ，熱脱離あるいはそれに関連した技術[68-72]によって得られる巨視的な吸着状態についての情報がその大部分であり，原子論的な水素の吸着位置や電子状態については，ほとんど明らかにされていない。しかし，最近の種々の表面分析技術と超高真空技術の発展は，表面の性質や電子状態についても明らかにすることができるようになってきた。[3-7] 中でも，水素のニッケルやパラジウム，白金あるいはタングステンなどの遷移金属表面への吸着[72-75]に対して，ＬＥＥＤ，ＵＰＳ，ＥＥＬＳなど多くの最新の実験技術が応用され，数多くの知見が得られるようになってきた。

本章では，水素吸着に対応するクラスター模型の計算を行い，計算結果を種々の実験結果と比較検討することにより，実験の結果に理論的なうらづけを与えるだけでなく，水素の金属表面への吸着の機構を電子論的に明らかにしようとするものである。

2. クラスターの幾何学的構造と計算方法

計算を行ったクラスターは，第4章で示したNi_5，Ni_9，Pd_9，W_9に1ケの水素原子を"吸着"させた；$H \cdot Ni_5$，$H \cdot Ni_9$，$H \cdot Pd_9$，$H \cdot W_9$クラスターで，その幾何学的構造を図5－1に示した。水素の吸着位置は，図の座標軸でz軸上1.5 Bohr unitにある場合と，原点（$z_h = 0.0$ Bohr unit）即ち，ちょうど表面にある場合とを計算した。数値計算はSCC近似によるDV－Xα法にて行い計算条件は，第4章で述べたものと全く同じである。

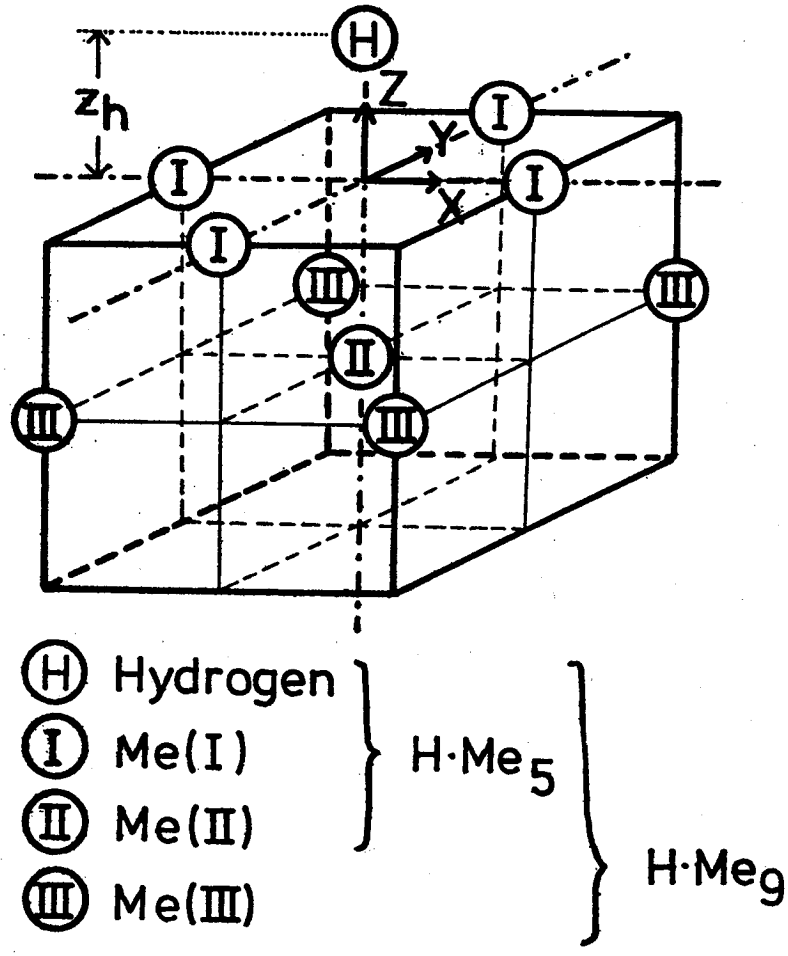


図5－1　$H \cdot Me_9$クラスターの幾何学的構造

3. 結果と考察

3－1　Ni 表面への水素の吸着

3－1－1　H・Ni_5 クラスター

H・Ni_5 クラスターの各分子軌道のエネルギーを，Ni_5 のそれと共に，表5－1に示した。$z_h = 0.0$ Bohr unit についての valence state の各レベルを，H1s，Ni 3d 及び 4s＋4p 成分に分解して図示すると図5－2(d)のようになる。図5－2(a), (b), (c)には Ni_5，H・Ni_5（$z_h = 0.0$），H・Ni_5（$z_h = 1.5$）の各クラスターの状態密度をそれぞれ示した。また表5－2に population analysis により求めた各軌道の被占電子数を示した。

H1s 軌道は，C_{4v}対称群の a_1 表現に属するので，Ni_5クラスターの a_1 表現の各レベルと直接相互作用する。それゆえ，H・Ni_5 クラスターの a_1表現のレベルは，Ni_5 クラスターのものより一つふえるだけでなく，そのレベル構造も全く異ったものとなる。しかし H1s と Ni の内殻の各軌道との相互作用は，ほとんどおこらないので，H・Ni_5 と Ni_5 とでは内殻のエネルギーレベルの差異は非常に小さい。H1s と相互作用するのは，直接には，Ni_5 の a_1 表現の各レベルだけであるが，a_1 表現以外の各軌道もH原子によるクーロンポテンシアルと交換相互作用のポテンシアルの影響を受けるので，Ni_5 のそれとは幾分異ったものとなる。しかし，valence state においてもその変化は非常に少くまして内殻のエネルギーには変化がほとんどあらわれない。

水素の吸着によって，a_1表現の valence state の底部に位置する 13 a_1，14 a_1 の2つのレベルと，励起状態（excited state）にある 21 a_1，22a_1 の各レベルが H1s 成分を多く含んだレベルとして，出現する。これらは，それぞれいわゆる結合状態（bonding state）と反結合状態（anti－bonding state）である。そして両者のエネルギー差は，z_hによって異るが，約15～20eV である。また 3d_{z^2}（Π）[注②] は E_F の上側に押し上げられ，その被占電子数が減少し，H1s に電荷が流れ込んだ形となる。

一方，水素吸着によって，状態密度に見られるように，d バンドが2つに分

注②　55頁参照

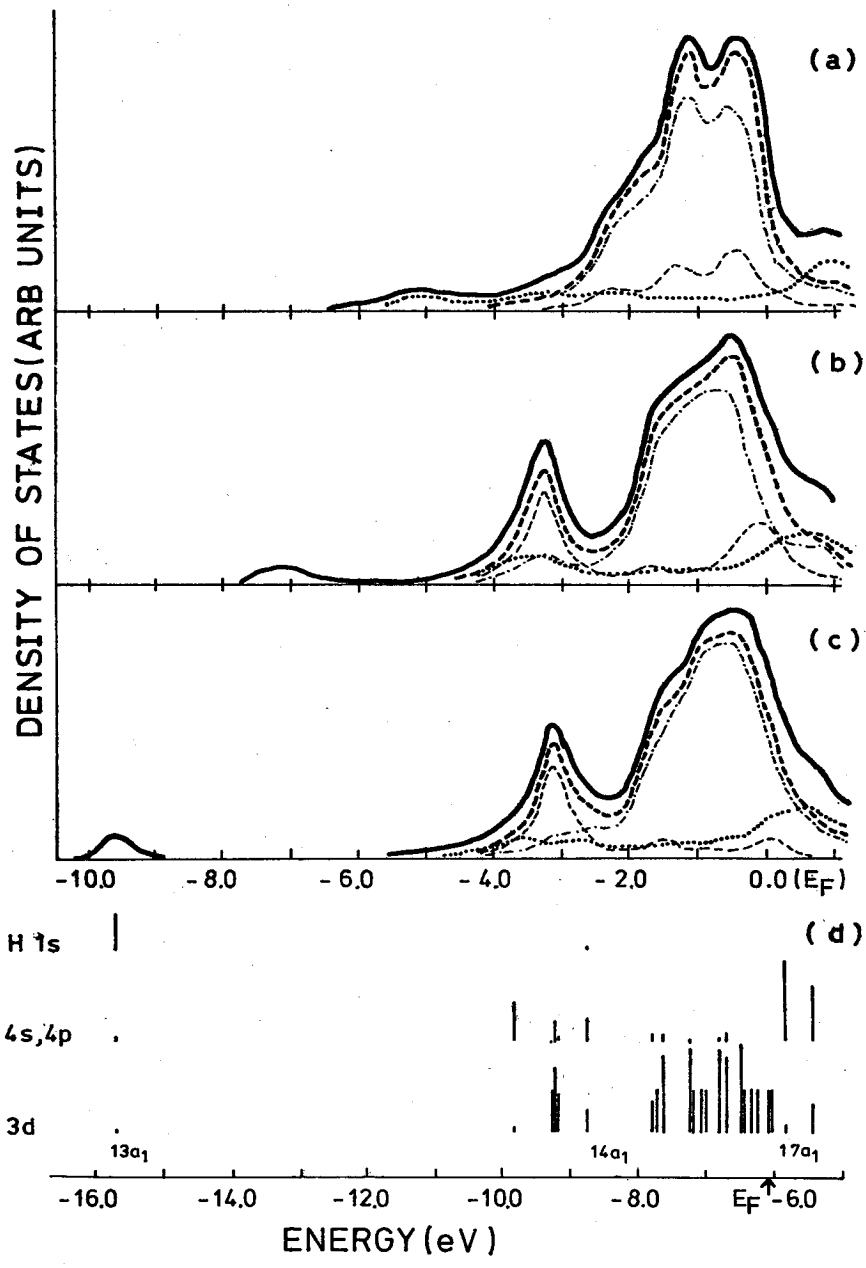


図５－２　H・Ni_5の valence state の energy diagramとと状態密度

(a)　Ni_5,　(b)　H・Ni_5（z_h= 1.5 Bohr unit）

(c)　H・Ni_9（z_h= 0.0）

——— 全状態密度

---- 3d（全状態）,-·-·- 3d(I),---- 3d(II),

····· 4s, 4p（全状態）＋H 1s

裂する。低エネルギー側のピークは$3b_2$，$9b_1$，12eの各レベルにより形成され，3d(II)軌道がその成分の大半を占める。これは，$3d_{z^2}$(II)からH1sへ電荷移動が起った結果，Ni(II)の全電荷が減少し，$3d_{z^2}$(II)以外の残された3d(II)軌道のエネルギーが全体に低くなり，これらの軌道を主成分とした上記の各レベルが，3d(I)を主成分としたレベル群より分離し，低エネルギー側に出現したものである。同様の現象が4p(II)軌道にも起っていることが，H1sの方向を向いた$4p_z$(II)軌道の被占電子数の減少と，それ以外の4p軌道の電子数の増加から推察される。

ところで，表5－3に示したoverlap populationを見ると，H1s軌道は，$3d_{z^2}$(II)や$4p_z$(II)あるいは$3d_{x^2-y^2}$(I)など，H1sの方向を向いた軌道と正のoverlapをもち，σ型の結合軌道を作っているように見える。しかし，H1sと4sとのoverlapは非常に大きい負の値となり，H原子とNi_5クラスター全体のoverlap populationをも負にしてしまう。すなわち，H原子とNi_5クラスターの結合は，部分的には共有結合が認められるが，H1sとNi 4sとの間の反結合性が強く，全体としては，H1sに電荷が流れ込んだイオン性の強い結合とみなすことができる。

H原子とNi(II)原子の相互作用は，H原子とNi(I)原子との相互作用よりもかなり強い。HとNi(II)間の距離は，HとNi(I)間のそれに比べ，同じ($z_h = 0.0$)か又はそれより短い($z_h = 1.5$)にもかかわらず，H・Ni(II)間の相互作用の方が強くあらわれてきているのは，4ケのNi(I)原子が相互に結合しあい，安定化しあうのに対し，1ケのNi(II)原子が不安定な状態にあるため，水素原子がNi(II)原子とより強く結合するためと考えられる。実際の金属表面ではNi(II)原子のまわりに多くの原子があり，孤立した状態ではあり得ないから，H・Ni_5クラスターの計算では，H・Ni(II)間の相互作用がやや強調されすぎている可能性が大きい。また，大きな電荷移動が起っても，実際には，まわりの電子によって緩和されるものと考えられるので(第3章3節参照)特定の$3d_{z^2}$(II)軌道のみが，その占有電子数に著しい減少を

表5－1(a)　Ni_5 及び $H \cdot Ni_5$ の各軌道のエネルギー

	Ni_5	$H \cdot Ni_5$ (z_n 2 1.5)	$H \cdot Ni_5$ (z_n = 0.0)
A_1表現			
$1a_1$	−596.2910	−596.3993	−596.3491
$2a_1$	−596.2621	−596.3985	−596.3484
$3a_1$	−70.5610	−70.7042	−70.6545
$4a_1$	−70.5481	−70.4977	−70.4614
$5a_1$	−61.6936	−62.0332	−61.9803
$6a_1$	−61.6884	−61.6182	−61.5764
$7a_1$	−61.6678	−61.4600	−61.4232
$8a_1$	−7.7687	−7.9003	−7.8517
$9a_1$	−7.7531	−7.6907	−7.6498
$10a_1$	−5.0705	−5.1903	−5.1444
$11a_1$	−5.0590	−4.9855	−4.9463
$12a_1$	−5.0506	−4.9612	−4.9222
$13a_1$	−0.9161	−1.0067	−1.1538
$14a_1$	−0.6846	−0.7329	−0.6423
$15a_1$	−0.6697	−0.6088	−0.5740
$16a_1$	−0.6342	−0.5799	−0.5293
$17a_1$	−0.5660	−0.4740	−0.4462
$18a_1$	−0.3782	−0.4170	−0.3559
$19a_1$	−0.2241	−0.2673	−0.2606
$20a_1$	−0.1421	−0.1679	−0.1323
$21a_1$	−0.0151	0.0133	0.0697
$22a_1$		0.2122	0.2541
A_2表現			
$1a_2$	−61.6931	−61.6266	−61.5847
$2a_2$	−5.0616	−4.9805	−4.9413
$3a_2$	−0.5748	−0.5041	−0.4662
$4a_2$	−0.5533	−0.4855	−0.4480
$5a_2$	0.3408	0.3512	0.3757

	Ni_5	$H \cdot Ni_5$ (z_n = 1.5)	$H \cdot Ni_5$ (z_n = 0.0)
B_1表現			
$1b_1$	−596.2868	−596.5463	−596.5143
$2b_1$	−70.5606	−70.4957	−70.4600
$3b_1$	−61.7054	−61.6270	−61.5858
$4b_1$	−61.6923	−61.3374	−61.2847
$5b_1$	−7.7683	−7.6896	−7.6486
$6b_1$	−5.0643	−4.9791	−4.9383
$7b_1$	−5.0558	−4.9308	−4.8900
$8b_1$	−0.7887	−0.7526	−0.7228
$9b_1$	−0.6351	−0.7173	−0.6761
$10b_1$	−0.6069	−0.5568	−0.5157
$11b_1$	−0.5683	−0.5121	−0.4754
$12b_1$	−0.5509	−0.4959	−0.4591
$13b_1$	−0.2499	−0.2235	−0.1978
$14b_1$	0.0383	0.0640	0.0866
B_2表現			
$1b_2$	−61.6931	−61.6259	−61.5841
$2b_2$	−5.0669	−4.9857	−4.9467
$3b_2$	−0.6922	−0.7256	−0.6796
$4b_2$	−0.6457	−0.6071	−0.5698
$5b_2$	−0.5776	−0.5611	−0.5219
$6b_2$	−0.2319	−0.2083	−0.1923

〜〜〜 より低エネルギーの軌道は満されており
〰〰 は最高被占軌道である。

	Ni_5	$H \cdot Ni_5$ (z_n= 1.5)	$H \cdot Ni_5$ (z_n= 0.0)
E表現			
1e	−596.2993	−596.3796	−596.3468
2e	−70.5609	−70.5000	−70.4640
3e	−61.7039	−61.8689	−61.8206
4e	−61.6938	−61.6192	−61.5778
5e	−61.6891	−61.6158	−61.5740
6e	−61.6685	−61.4713	−61.4212
7e	−7.7690	−7.6909	−7.6495
8e	−5.0673	−5.1833	−5.1353
9e	−5.0636	−4.9936	−4.9546
10e	−5.0572	−4.9832	−4.9448
11e	−5.0446	−4.9663	−4.9238
12e	−0.7104	−0.7167	−0.6773
13e	−0.6298	−0.5984	−0.5620
14e	−0.6284	−0.5715	−0.5326
15e	−0.6112	−0.5366	−0.5023
16e	−0.5832	−0.5298	−0.4923
17e	−0.5616	−0.5161	−0.4772
18e	−0.4811	−0.4586	−0.4296
19e	−0.4576	−0.4288	−0.4015
20e	−0.2002	−0.1940	−0.1725
21e	0.0049	0.0066	0.0288
22e	0.1087	0.1518	0.1826

表5−1(b)　基底状態$3d^9 4s^1$の電子配置をもったN_i原子の原子軌道のエネルギー

原子軌道	電子配置	エネルギー(Ry)
1s	2.0	−595.9902
2s	2.0	−70.2757
2p	6.0	−61.4058
3s	2.0	−7.4749
3p	6.0	−4.7676
3d	9.0	−0.3151
4s	1.0	−0.2811
4p	0.0	−0.0247

見るようなことは，起りにくいと思われる。$H \cdot Ni_5$クラスターの結果をもとに，Ni（100）表面への水素吸着を議論するに当っては十分注意しなければならない。

3−1−2　$H \cdot Ni_9$クラスター

前節で述べたように，$H \cdot Ni_5$クラスターでは，Ni（100）表面への水素の吸着を議論するには，クラスターの大きさがやや小さいようなので，ここでは第4章で述べたNi_9クラスターの結果がUPSの結果と良い対応を見せていたことをふまえ$H \cdot Ni_9$クラスターの計算を行った。

計算の結果得られた valence state のエネルギーレベルと各軌道の占有電子数をそれぞれ図5−3及び表5−2に示した。ここでH1s 軌道とNi_9クラスターの各分子軌道との相互作用を詳細に述べると次のようになる。まずH原子が，Ni_9クラスターに近づいて行くとH1s 軌道はNi_9クラスターの表面のポテンシアルの影響を受け，そのエネルギーが図5−4に示したように低下して行く。それと同時に，H1sとNi_9クラスターの各分子軌道が重り

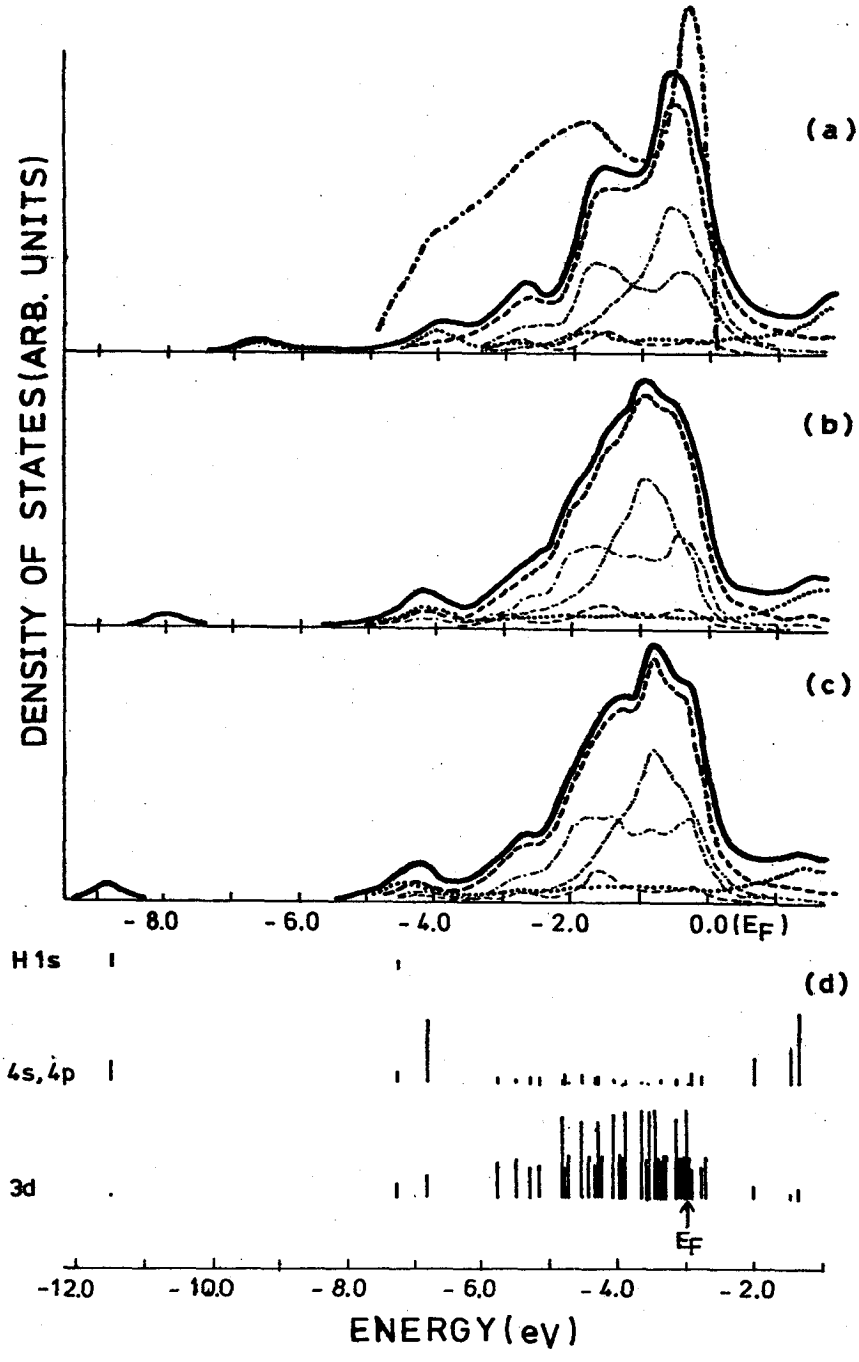


図５－３　H・Ni_9 の valence state の energy diagram と状態密度

(a)　Ni_9,　(b)　H・Ni_9 (z_h = 1.5 Bohr unit)

(c)　H・Ni_9 (z_h = 0.0)

——— 全状態密度

- - - - 3 d (全状態), -·-·- 3d(Ⅰ), - - - - - 3d(Ⅱ), -·-·-·- 3d(Ⅲ)

····· 4 s, 4 p (全状態) + H 1 s

表5－2　被占電子数

	$H \cdot Ni_5$			$H \cdot Ni_9$			$H \cdot Pd_9$		
z_h (a.u.)	∞	1.5	0.0	∞	1.5	0.0	∞	1.5	0.0
H 1s	1.00	1.30	1.59	1.00	0.91	0.98	1.00	0.93	0.96
d_{z^2}	1.71	1.86	1.81	1.90	1.85	1.85	1.87	1.92	1.89
$d_{x^2-y^2}$	1.87	1.88	1.81	1.79	1.63	1.63	1.95	1.88	1.85
d_{xy}	1.34	1.46	1.43	1.84	1.76	1.78	1.78	1.85	1.83
d_{yz}	1.95	1.87	1.92	1.65	1.69	1.72	1.81	1.77	1.83
d_{zx}	1.95	1.87	1.92	1.65	1.69	1.72	1.81	1.77	1.83
total d(I)	8.81	8.93	8.89	8.82	8.62	8.70	9.23	9.18	9.24
s	0.49	0.45	0.46	0.62	0.60	0.55	0.51	0.56	0.52
p_z	0.04	0.03	0.05	0.14	0.32	0.32	0.07	0.08	0.07
p_x	0.36	0.29	0.28	0.23	0.29	0.27	0.11	0.14	0.12
p_y	0.36	0.29	0.28	0.23	0.29	0.27	0.11	0.14	0.12
total p(I)	0.75	0.62	0.60	0.60	0.89	0.83	0.28	0.36	0.31
Ionicity	−0.05	−0.00	0.05	−0.05	−0.12	−0.08	−0.01	−0.10	−0.07
d_{z^2}	1.96	0.37	0.37	1.77	1.55	1.48	1.90	1.80	1.75
$d_{x^2-y^2}$	1.34	1.98	1.98	1.88	1.67	1.61	1.92	1.92	1.92
d_{xy}	1.98	1.99	1.99	1.43	1.68	1.67	1.79	1.41	1.42
d_{yz}	1.82	1.95	1.95	1.76	1.94	1.94	1.66	1.92	1.92
d_{zx}	1.82	1.95	1.95	1.76	1.94	1.94	1.66	1.92	1.92
total d(II)	8.93	8.25	8.23	8.61	8.78	8.64	8.93	8.99	8.94
s	0.42	0.81	0.76	0.46	0.33	0.39	0.61	0.51	0.52
p_z	0.20	0.18	0.12	0.23	0.32	0.39	0.15	0.14	0.16
p_x	0.13	0.22	0.24	0.65	0.69	0.71	0.25	0.37	0.38
p_y	0.13	0.22	0.24	0.65	0.69	0.71	0.25	0.37	0.38
total p(II)	0.46	0.62	0.60	1.54	1.75	1.82	0.64	0.89	0.93
Ionicity	0.19	0.31	0.39	−0.59	−0.83	−0.88	−0.16	−0.40	−0.41
total d(III)				8.85	8.80	8.80	9.41	9.13	9.14
total s(III)				0.69	0.64	0.64	0.40	0.54	0.53
total p(III)				0.27	0.26	0.27	0.13	0.15	0.15
Ionicity				0.20	0.30	0.29	0.06	0.18	0.17

合いはじめ，相互作用を行う。その結果，a_1表現の各レベルが再構成されNi_9のa_1表現のレベル数より1つ多い$H \cdot Ni_9$クラスターのa_1表現の各レベルが産み出される。またH1sがNi表面のポテンシアルを感じたのとは逆に，クラスターの各Ni原子は水素原子によるポテンシアルを感じ，H1sとは直接相互作用しないa_1表現以外のa_2，b_1，b_2，eの各表現のレベルも少し影響を受け，そのエネルギーと各レベルの構成成分が変化する。しかしこの変化はあまり大きなものではなく，図5－3にはあまりはっきりとはあらわれていない。

H1s成分を多く含んだレベルは，$H \cdot Ni_5$クラスターの結果と同様，valence stateの底部$1a_1$，$2a_1$及び励起状態内の$15a_1$，$16a_1$などとして出現する。valence stateにあるものは結合状態，励起状態内にあるものは反結合状態に対応しており，両者のエネルギー差は約15～20eVとなり$H \cdot Ni_5$クラスターの場合とほぼ同じである。これに対しH1s成分をほとんど含まない他のa_1表現の各レベルは，Ni_9クラスターのそれと，エネルギー及び構成成分ともにあまり大きな変化はない。ただし全体的にエネルギーがやや上昇し，$9a_1$レベルがE_Fの上に出てしまい，被占軌道となる。

このようにH1s軌道と直接相互作用するのはNi_9のa_1表現の各レベルだけであるが，a_1表現以外の各レベルも水素のポテンシアルによって変化する。この結果は，半経験的方法でよく行われているように直接相互作用する既約表現の分子軌道を計算するだけでは，クラスター計算は非常に不十分なものであり，誤った電荷分布を与える可能性が強いことを示している。

ところで，$H \cdot Ni_9$クラスターの場合，$H \cdot Ni_5$クラスターでみられたような$3d_{z^2}$（Ⅱ）からH1sへの著しい電荷移動は起らないだけでなく，dバンドが分裂することもない。$H \cdot Ni_9$クラスターのNi（Ⅱ）原子は，$H \cdot Ni_5$の場合とは異り，まわりのNi（Ⅲ）原子によって安定化されている上，たとえ$3dz^2$（Ⅱ）からH1sへの電荷移動がおこっても，まわりのNi（Ⅲ）の電子がそのあとへ流れ込んで局部的な電荷の減少を緩和してしまうものと思われる。それ故，d軌道の被占電子数では，$H \cdot Ni_5$の$3d_{z^2}$（Ⅱ）でみられるような著しい減少

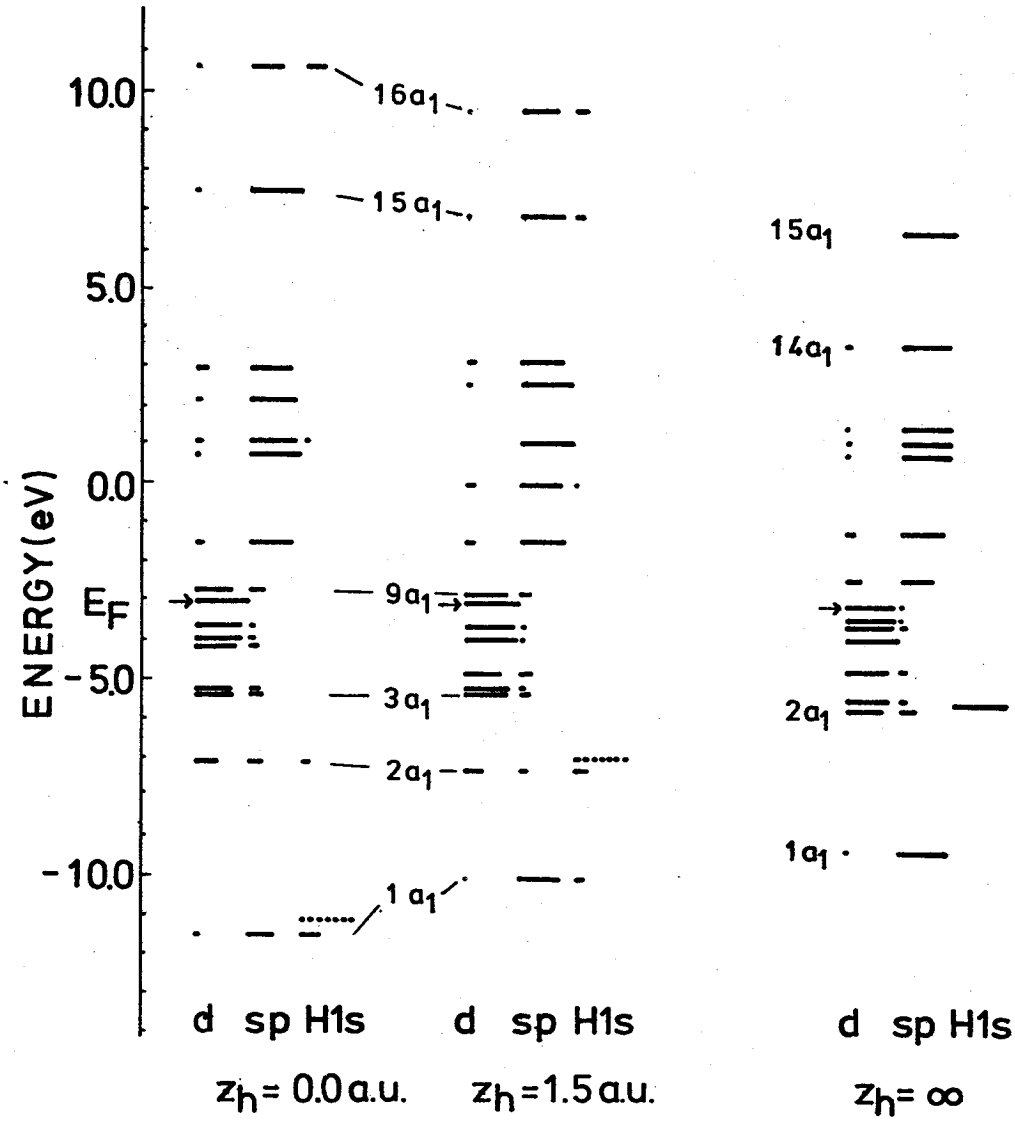


図５－４　H・Ni_9の valence state の a_1表現のレベル

は見られない。さらにH1sとNiの各原子軌道のoverlap populationを比較してみると（表5－3参照），H・Ni_5同様H1sと3d又は4pとの間では正のoverlapを，H1sと4sの間では負のoverlapを示しているが，H1sとNi 4sの負のoverlapの程度はH・Ni_5の場合に比べはるかに小さく，HとNi（Ⅱ）の全体のoverlapを負にするようなことはない。すなわち，H・Ni_9の場合，HとNi_9の結合には，H・Ni_5の場合のように大きなイオン性は見られない。しかしH・Ni間の結合は，それほど強いものでもない。

3－1－3　Ni表面への水素吸着の機構

H1s軌道とNi_9クラスターの各分子軌道との相互作用を詳しく検討してみると，水素とNiの結合に対して非常に有用な知見が得られる。図5－5にH・Ni_9クラスター形成にともなうa_1表現のvalenceレベルの再構成の既略図を示した。H1s軌道は，まず，Ni_9のspバンドの底部に相当するspのレベル（第4章参照）と相互作用し，結合性の$1a_1$軌道と反結合性の$2a_1'$（この$2a_1'$は仮想的なものである。）の2つの分子軌道を作る。（軌道につけた番号は便宜的なものでa_1表現のvalence stateの最もエネルギーの低いものを$1a_1$とした。）水素がNi表面に近づけば近づく程$1a_1$におけるH1s成分は増加し，そのエネルギーも低くなって行く。ところで$2a_1'$軌道は，dを主成分とする各レベルと重り合い，結合性の$2a_1$軌道と励起状態にある反結合性の$15a_1$，$16a_1$軌道を作る。同時にH1sとは結合性の軌道を作らないd軌道を主成分とするa_1の各軌道と反撥しあってそのエネルギーをやや上昇させる。その結果，$9a_1$レベルがE_Fの上に出てしまい非占軌道となる。この$2a_1$にはH1s－Ni 3dの結合性の相互作用ばかりでなく，H1s－Ni 4sあるいはNi 3d－Ni 4p間の反結合性を含んでいる。このような結合の機構は，overlap populationからも支持される。すなわち，表5－3でわかるように，H1sとNi 3d又は4pとの間では正のoverlapが見られるのに対し，H1sとNi 4sとの間には反結合性を示す負のoverlapが見られる。またこ

こでは示されていないが，4pと3dとの間にも負のoverlapが見られる。E_Fの上にあげられた$9a_1$レベルは，主として3d軌道より形成されているためa_1表現における3d軌道の被占電子数は減少する。しかし，H・Ni_5クラスターのように特定の，$3d_{z^2}$(II)のような，軌道のそれのみが減少することはない。これは先に述べた緩和の効果が働いているためで，a_1表現ではd電子が減少したが，b_2やe表現ではd電子の増加がみられ，全体としてみると，特定の軌道の著しい被占電子数の減少は起らない。

次にoverlap populationを詳細に検討してみよう。（表5－3参照）H原子とNi表面との距離（z_h）の推移によるoverlap populationの変化からH1sとNiの結合がどのように変化するかを判断することができる。まずz_h＝1.5 Bohr unitでは，d軌道のうち$3d_{xz}$(I)，$3d_{yz}$(I)のようなH1sの方向に電荷密度の高い軌道がH1sと強く相互作用する（overlapが大きい。）のに対し，z_h＝0.0 Bohr unitでは，これらの軌道とH1sとのoverlapは減少しかわって$3d_{x^2-y^2}$(I)や$3d_{z^2}$(II)などとのoverlapが増加し，H1sと強く相互作用するd軌道の性質がz_hにつれて変化して行くように思われる。しかし，個々のd軌道とH1s軌道とのoverlapは異っていても，全3dとH1sとのoverlapはz_h＝0.0の場合3d(I)も3d(II)も同じ値を示している。（表5－3でtotal d(I)と$3d_{z^2}$(II)とを比較する。）すなわち，H・Ni_5クラスターの場合，z_h＝0.0ではNi(I)とNi(II)はH原子から等距離であるにもかかわらず，Ni(II)原子の方が強くH原子と相互作用するという結果になっていたが，H・Ni_9クラスターでは上述したようにHから等距離にあるNi(I)とNi(II)のd軌道のH1sとの相互作用は同じような強さであることを示している。そして3d軌道とH1s軌道との相互作用は，便宜的なd軌道の表現として一般に使用されている$3d_{z^2}$，$3d_{xy}$，など特定のd軌道のみを通じて起るわけではなく，d軌道全体のH1s方向への全成分を通じておこることを示している。それ故，半経験的な理論でよく行われているような"dangling bond"[8]の考えを適用して，H1sと$3d_{z^2}$

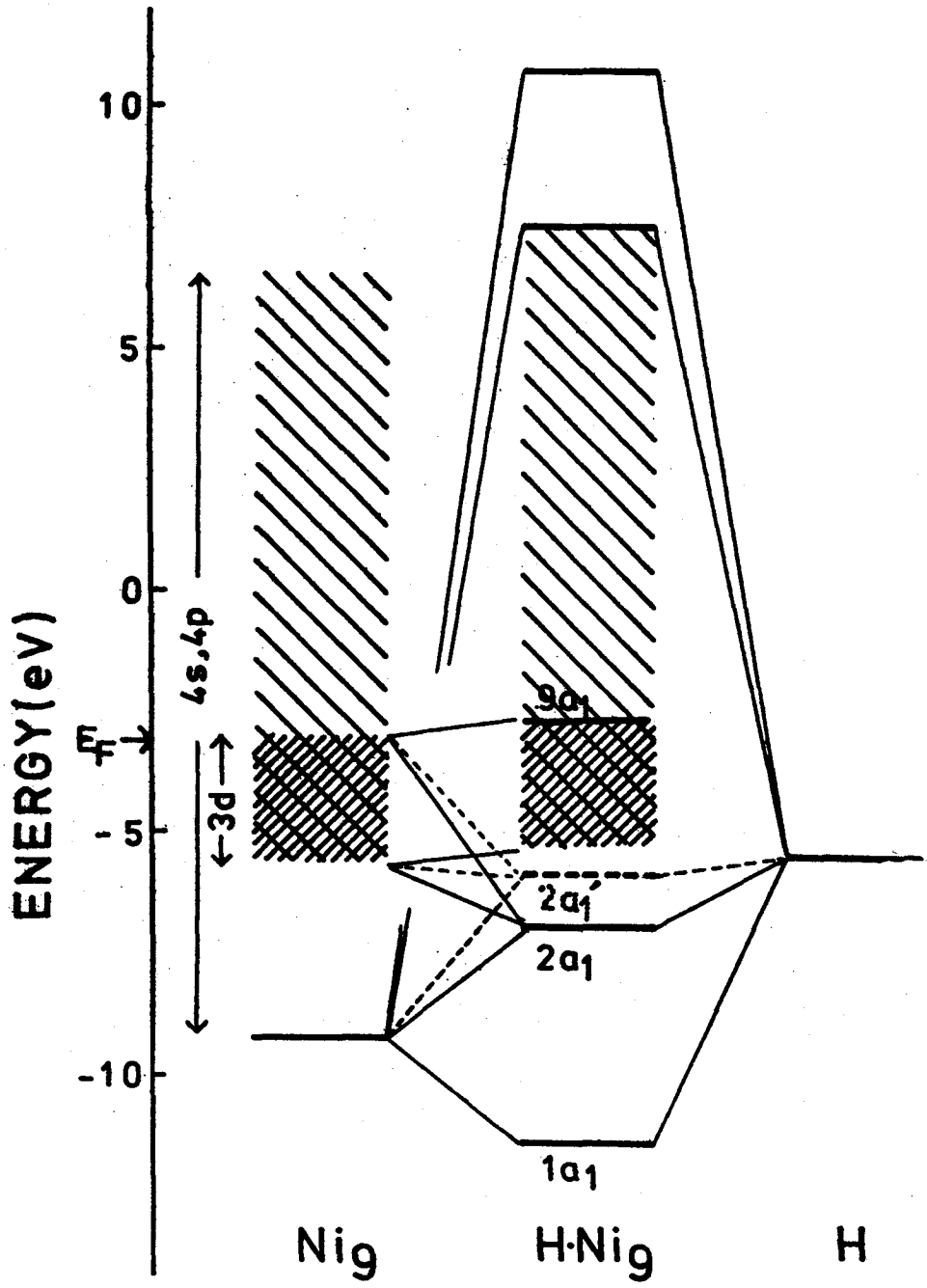


図５－５　水素吸着による a_1 表現のレベルの再構成

（ＨとNi の直接の相互作用）

表５－３　Ｈ１ｓ軌道との overlap population（１結合当り）

	$H \cdot Ni_5$		$H \cdot Ni_9$		$H \cdot Pd_9$	
z_h(a. u.)	1.5	0.0	1.5	0.0	1.5	0.0
d_{z^2}	−0.000	0.021	−0.001	0.008	−0.005	0.019
$d_{x^2-y^2}$	0.028	0.062	0.022	0.044	0.023	0.066
d_{xy}						
d_{zx}	0.024	0.000	0.019	0.000	0.028	0.001
d_{yz}	0.024	0.000	0.019	0.000	0.028	0.001
total d (I)	0.076	0.083	0.060	0.053	0.074	0.087
s	−0.008	−0.275	0.024	−0.027	0.022	0.023
p_z	−0.010	0.008	0.052	0.004	0.027	0.001
p_x	0.025	0.025	0.012	0.024	0.014	0.013
p_y	0.024	0.025	0.012	0.024	0.014	0.013
total p (I)	0.040	0.058	0.076	0.052	0.055	0.026
total Me(I)	0.084	−0.199	0.155	0.061	0.140	0.120
d_{z^2}	−0.001	0.081	−0.002	0.065	0.003	0.070
s	−0.229	−0.280	−0.008	−0.008	0.006	0.043
p_z	−0.023	0.014	0.056	0.274	0.032	0.085
total Me(II)	−0.278	−0.218	0.045	0.322	0.042	0.180
total d (III)			0.000	0.001	0.000	0.000
total s (III)			−0.000	0.005	0.000	0.002
total p (III)			0.001	0.022	0.000	0.003
total Me(III)			0.001	0.026	0.000	0.007

表５－４　各原子間の overlep population（１結合当り）

	HNi_5			HNi_9			HPd_9		
z_h(a.u.)	∞	1.5	0.0	∞	1.5	0.0	∞	1.5	0.0
H － Me(I)		0.084	−0.199		0.155	0.061		0.141	0.120
Me(II)		−0.278	−0.218		0.045	0.322		0.042	0.180
Me(III)					0.001	0.028		0.007	0.007
Me(I) － Me(II)	0.178	0.257	0.208	0.043	−0.063	−0.257	0.141	0.087	0.068
Me(III)				0.101	−0.351	−0.467	0.163	0.190	0.177
Me(II) － Me(III)				0.199	−0.245	−0.211	0.223	0.279	0.280

又は $3d_{x^2-y^2}$ とだけの相互作用を考えるのでは不十分である。

H1s と3d(Ⅲ)との overlap は，ほとんど零で，H1s と3d(Ⅲ)との間には直接的な相互作用はほとんどないことを示している。これは，$H \cdot Ni_5$ クラスターの計算で H1s との直接的な相互作用によって現われる結果（例えば，結合軌道および反結合軌道の出現，その構成成分あるいはエネルギーなど）は，$H \cdot Ni_9$ クラスターの計算結果と矛盾していないことにもあらわれている。

これに対し，H1s 軌道と4s 又は 4p 軌道との overlap population の推移は複雑である。（表5－3参照）4p 軌道との overlap population を見ると，$z_h = 1.5$ Bohr unit では $4p_z$(I)との overlap が，$z_h = 0.0$ では $4p_x$(I)，$4p_y$(I)，$4p_z$(II)との overlap が大きくなっており，3d との overlap と同様の傾向を示しているが，4p 軌道全体を見ると $z_h = 0.0$ でも H1s と4p(I)との overlap と H1s と4p(II)との overlap とはかなり異っているし，H1s と4p(Ⅲ)との間にもいくらかの overlap がある。即ち H1s と4p との相互作用は，この $H \cdot Ni_9$ クラスターでも十分議論できるとは言い難い。そして，すでに述べたように H1s と Ni 4s との overlap は負で，その絶対値は $H \cdot Ni_5$ の場合に比べはるかに小さいが，やはり H・Ni 間の結合を弱めていることを示している。

次に H 吸着にともなう，Ni 原子同士間での overlap population の変化を見ると（表5－4参照），Ni_9 クラスターでは正であったにもかかわらず（$z_h = \infty$ 参照）H の吸着によってすべての負の値に変化している。これは先に述べた H1s と Ni_9 の a_1 表現の各レベルとの直接の相互作用の結果出現した $2a_1$ が3d と4s との間の反結合性を含んでいるうえ，さらに $3a_1$ より上の3 3d を主成分とするレベルと反撥しあっていることに対応している。このように Ni 原子同士間の overlap population が負に変化することは，H の吸着により Ni 原子間の結合力が弱められることを示唆している。さらに H－Ni 間の結合も H1s －Ni 4s の反結合があるため，あまり強くないことを考えあわせると，この結果は，Ni の水素化物が生成しにくく，また，安定に存在しない

こと[9]と結びつくように思われる。

3－1－4　実験結果との比較

第4章で述べたように，Ni_9クラスターの状態密度がUPSスペクトルと非常に良い対応を見せたことから，この$H\cdot Ni_9$クラスターの状態密度もまた，水素の吸着したNi（100）表面のUPSスペクトルと良い対応をもつのではないかと考えられる。$H\cdot Ni_9$クラスターの結果によれば（図5－3），Hの吸着によって，E_F付近で状態密度が減少し，dバンドの下にピークが出現することが期待される。残念なことに，水素の吸着したNi（100）表面のUPSスペクトルは，著者の知る範囲では報告されていないが，Conradら[61]が最近，水素が吸着したNi（111）表面のUPSスペクトルを報告している。それによると，E_F付近でのスペクトル強度の減少と，E_Fより約1eV下での強度の増加とが見られ，さらにE_Fの下約6eVにピークが出現している。このE_Fの下6eVのピークは，$H\cdot Ni_9$クラスターの計算によって得られた結合状態に対応しているものと考えられる。本計算では，2つの結合レベルが出現したが，$2a_1$レベルはdバンドに近くて検出が難しく，E_Fの下6eVのピークは$1a_1$レベルに対応するものであろう。エネルギー値のくいちがいは次の理由による。すなわち，第4章で述べたように$1a_1$レベルは，そのエネルギーにやや不確かさのあるspバンドの底部とH1sとの相互作用によるものであるからエネルギーにやや誤差があるものと予想される上，UPSの観測においても分解能がそれ程良くないことなどが原因となる。UPSスペクトルにおけるE_F付近の強度減少は$H\cdot Ni_9$の状態密のE_F付近での減少と対応しているように思われるが，E_Fの下約1eVの強度の増加は状態密度では観測されない。これらのE_F付近での強度変化を解析するためには，他の吸着座に水素がある場合や，あるいは，大量の水素が吸着したようなモデルなどを検討する必要があろう。

Christmanら[72]は，EELS（Electron Energy Loss Spectroscopy）の研究によって，水素が吸着したNi（100）表面上で約15eVのenergy

loss を与えることを観測しており，それが水素の化学吸着レベルから，非占軌道である反結合軌道への励起によるものであると推論している。これは，H・Ni_5 および H・Ni_9 クラスターで得られた結合軌道と反結合軌道のエネルギー差，15〜20eVと非常に良く一致している。

3－2　Pd表面への水素の吸着

図5－6に，H・Pd_9 クラスターの計算結果を示した。H・Ni_9 の場合と同様 H1s をその主成分として多く含んだレベルが valence state の底部と励起状態内（ここでは示されていない）に出現する。そして，それぞれ結合状態及び反結合状態に対応している。しかし，この場合，H・Ni_9 とは異り valence state 内には唯一つの結合軌道しか出現せず，しかもその軌道は，H1s，Pd4d，5s，5pのすべての軌道成分による結合性軌道となっている。このH・Pd_9 とH・Ni_9 とにおける結合の違いは，Ni_9 とPd_9のレベル構造の違いにその因があるものと思われる。第4章で述べた様に，Ni_9クラスターではspバンドの底がdバンドの底よりさらに下まで拡がっているのに対し，Pd_9クラスターでは両バンドの底部は，ほぼ同じエネルギー位置にある。それ故H・Ni_9の場合，H1s はspバンドとdバンドの底部と，それぞれ相互作用するのに対し，H・Pd_9 では，H1s とsp及びdバンドの底部が同時に相互作用して一つの結合性軌道しか作らないものと考えられる。

overlap population（表5－3参照）にもH・Ni_9 とH・Pd_9 との差異があらわれている。H1sとPd5sとの overlap population はH1s と Ni4s間のそれとは異り正の値をとっている。H1s とPd4d又は5pとの overlap population は勿論正であるから，H原子とPd_9クラスターとの total bond overlapも正で，水素とパラジウムの結合は共有結合的で，水素とニッケルの結合に比べかなり強いものとみなすことができる。またPd原子同士の total bond overlap も（表5－4参照）H・Ni_9 とは異り負にはならず，Pd－Pd 間の結合は水素が吸着してもあまり弱められない。

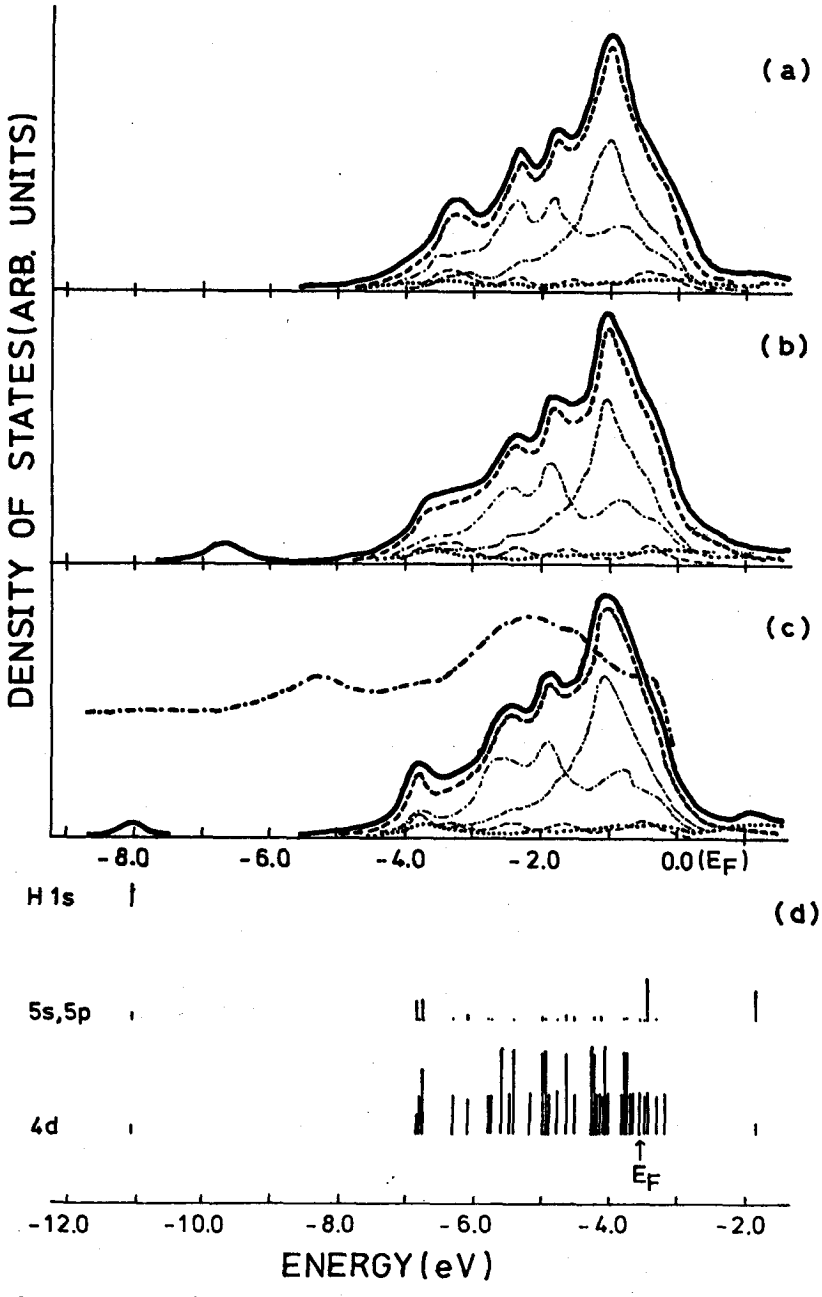


図５－６　H・Pd_9 の valence state の energy diagram と状態密度

(a)　Pd_9，　(b)　H・Pd_9（z_h ＝1.5 Bohr unit）

(c)　H・Pd_9（z_h ＝0.0）

——— 全状態密度

- - - - 4d（全状態），-·-·- 4d(Ⅰ)，- - - - - 4d(Ⅱ)，-··-··- 4d(Ⅲ)

····· 5s，5p（全状態）＋ H1s

-·-·- UPS（Eastman et al.[55]）

以上述べたようなH・Pd_9とH・Ni_9 クラスターの結果の差異は，Niと Pdとは触媒としての性質やそれぞれの表面での水素の吸着熱などで比較的良く似ているが，水素化物のできやすさ不安定さでは著しく異っており， Niの場合は，その水素化物は安定でなく，化学吸着した水素が水素化物を形成するのは難しいのに対し，Pd の場合は，化学吸着した水素が容易に水素化物を形成しうること[9]に対応しているものと考えられる。

Eastman ら[58]はM_O基板上に蒸着した水素化パラジウムのＵＰＳ測定を行いE_Fの下約５eV に幅広いピークを持ったスペクトルを発表している。（図５－６参照） このピークは，H・Pd_9 クラスターの水素の吸着位置が水素化パラジウムに類似したものであることから，先に述べた結合軌道に対応しているように思われる。Conrad ら[60]は最近水素の吸着したPd（１１１）表面のＵＰＳスペクトルを観測しているが，ここでもやはりE_Fの下約6.5eV にピークが出現している。これも同じように結合軌道に起因しているものであろう。しかし，H・Pd_9 クラスターの結合軌道のエネルギーは約８eVとＵＰＳのピークよりもさらに低い。この原因は，H・Pd_9 の計算では，水素同士の反撥を考慮していないことにあろう。なぜなら，ほとんどの金属の水素化物中では，水素原子間の距離は，液体水素や固体水素におけるそれよりもかなり短く相互反撥的と考えられる。そして例えば金属の（１００）表面の吸着座が飽和している場合，水素の二次元濃度は，金属原子間の距離が水素化物よりも短いだけさらに濃いものとなり，吸着水素同士の相互反撥が大きくなって結合軌道のエネルギーが上昇するはずだからである。

本計算結果をふまえて水素の吸着から水素化物形成への変化に対して，次のような考察を行うことができる。即ち，水素原子と金属原子との結合は，酸化物やその他の安定な化合物と比べ一般にかなり弱いので，水素の侵入によって金属原子間の結合が，H・Ni_9 の場合のように弱められる場合は，水素化物となりにくく，H・Pd_9 のようにあまり弱められない場合は，水素化物を形成しうるのであろう。

3－3　W表面への水素の吸着

図5－7にH・W_9 クラスターの結果を示した。HとW_9との相互作用は，HとNi_9とのそれに類似しており，$z_h=0.0$ Bohr unit では valence state の底部，E_Fの下約6eVと3.3eVに，$z_h=1.5$では5.2eVと3.4eVに2つの結合軌道が形成され，励起状態に反結合軌道ができている。（反結合軌道は示されていない。）低エネルギーの結合軌道はH1sとW6s，6pを主成分とし，高い方の結合軌道はH1sとW5dとによるものである。状態密度にもこれら2つのレベルによるピークが出現しているが，3.3eV付近のピークにはa_1表現の結合軌道だけでなく，W_9のE_Fの下約4eVにあったピークが分裂した結果生じた5dを主成分とするb_2レベルも含まれている。H・W_9の2つの結合性軌道によるピークの間にある4.5eVのピークは，W_9ではE_Fの下約4eVにあったものであり，これに比べ小さくなると同時にエネルギーも少し変化している。この効果は，Hのポテンシアルの影響によるものであるが，水素とタングステンとの結合様式は，水素とニッケルとのそれに類似してはいるが，はるかに複雑で，解析が難しい。そしてH1sとW5sとの overlap population は H・Ni_9の場合と異り負にはならず，H－W間の結合はH－Ni_9間の結合より，やや共有結合的であると言える。

W表面上の水素の吸着に関しては，金属－水素吸着系の中で最も多くの研究が行われ，非常に多くの情報が得られているにもかかわらず，吸着の機構と吸着位置は未だ判然としていない。ここではH・W_9クラスターの結果と種々の実験結果とを比較し，W（100）表面での水素の吸着位置と，吸着機構について議論してみよう。まず昇温脱離法によって，W（100）表面にはβ_1とβ_2と名づけられている2つの脱離スペクトルを持つ吸着状態が存在することは，良く知られている。[67-71]そしてLEEDの研究によってβ_2は比較的低被覆率のもとで出現しC（2×2）構造を，β_1は高い被覆率のもとで出現し（1×1）構造をもち，その吸着熱はそれぞれ32kcal／mole および26kcal／mole であると報告されている。[69, 76]しかし，その具体的な吸着位置には諸説があり，研究者

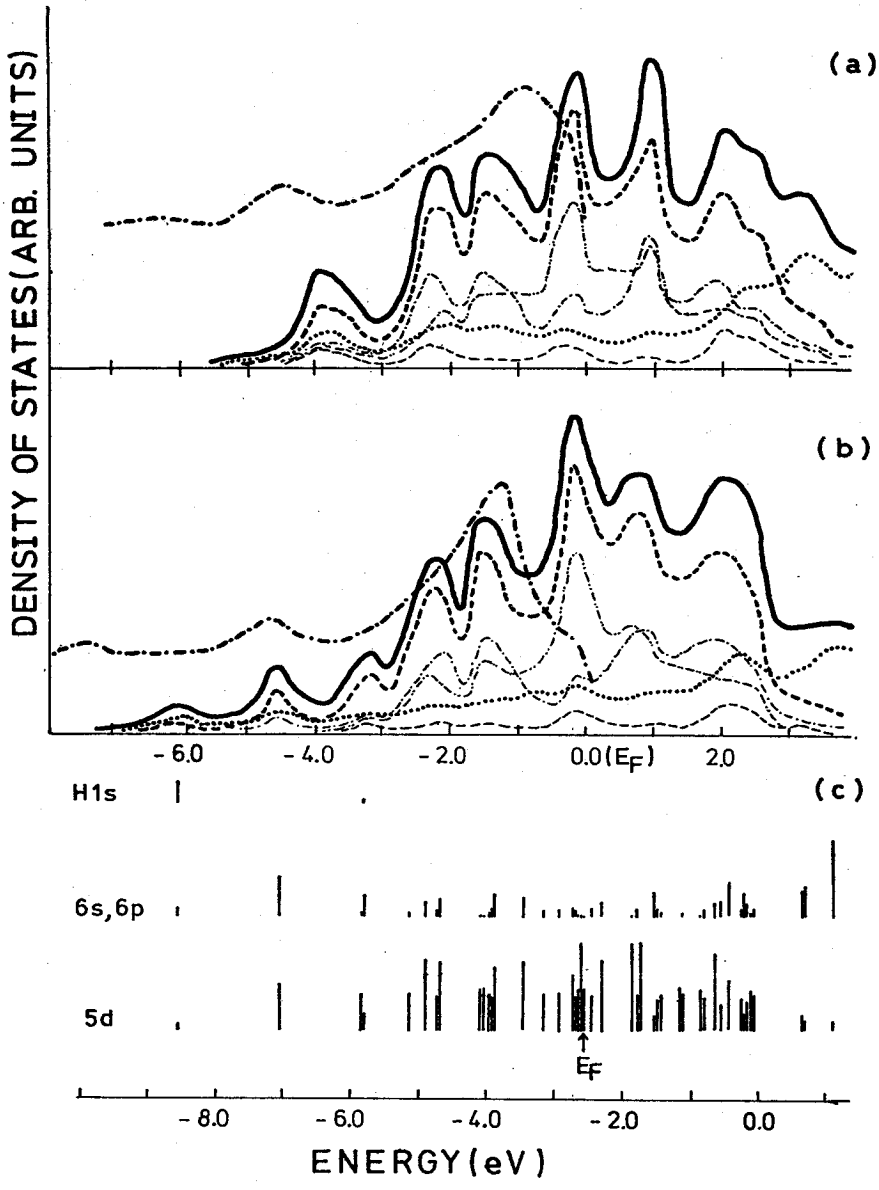


図５－７　H・W_9の valence state の energy diagram と状態密度

(a)　W_9，　(b)　H・W_9（z_h＝0.0 Bohr unit）

——— 全状態密度

－－－－ 5d（全状態），-·-·- 5d(I)，-----5d(II)，-··-··-5d(III)

····· 6s，6p（全状態）＋H1s

-·-·- UPS（Linnet et al.[65]）

によって異っている。Estrup と Anderson[70]は，β_1 β_2 ともにW(100)表面の最近接の2つの原子の間(bridge site 又は2配位座)を，Tamm と Schmidt[69]はH・W_9 でモデル化した4配位座を提案しているのに対し，Froitzheim ら[77]は最近，高感度のEELS(Electrom Energy Loss Spectroscopy)によって吸着水素の振動エネルギーを測定し，β_2 には原子の真上(on−top−site 又は一配位座)をβ_1には bridge site を提案している。

一方UPSの測定も様々な水素被覆率のもとで行われている。(表5−5参照) Plummer ら[78]は重水素のW(100)表面への吸着のさい，D_2の表面電位が被覆率に比例することから，UPSスペクトルのピーク位置と被覆率との関係を示した。これによれば，β_2 state のみが占められている低被覆率のもとで，5.7，3.6，1.2 eV と3つのピークを報告している。表5−5に示されるように低エネルギーの2つのピークは，H・W_9クラスターの結合軌道のエネルギーに良く一致している。Linnet ら[65]も高被覆率のもとではあるが3つのピークを見出しており，それぞれのピークの角度依存性より次のようなピークの assignment を行っている。即ち，最も低いエネルギーのピークは，H1s と W6s とによるものであり，次のピークは，H1s のまわりに局在化したd電子によるものである。彼らのピークのエネルギーは，本計算とはやや異っているがピークの assignment は良く一致している。さらに Feuerbacher ら[66,79,80]も3つのピークを見出しているが彼らの assignment は，かなり異っている。

ところで，UPSの結果を見ると，いずれも皆 E_F 付近にピークを見出しているが，H・W_9 の計算結果には，このようなピークは出現せず水素吸着にともなう E_F 付近の状態密度の変化は，非常に少い。従来 E_F 付近のこのピークこそが吸着水素の1s軌道あるいは，表面プラズモンによるものとされてきたが[66,79]最近このピークが" Surface Umklap Prcocess "によるものではないかという報告が Anderson と Lapeyre[81]によって発表された。Surface Umklap Process とは表面に規則正しい吸着原子の配列が出来た

表５－５　水素が吸着したW(１００)表面からのUPSスペクトルのピークのエネルギーとその帰属

Peak position in eV／main orbital components

DOS (this work)	UPS (Plummer) Low coverage	UPS (Linnet et al.) Saturated coverage	UPS (Feuerbacher et al.) (1×1) monolayer
6.0 ／ H 1s, W 6s, 6p	5.7	7 ／ H 1s, W 6s	12 ／ H 1s, W 5d
3.3 ／ W 5d	3.6	5 ／ W 5d	6 ／ H 1s, W 5d
	1.2	1 ／ W 5d	2 ／ H 1s, W 5d

時，電子が一種の回析現象を起して出現するもので，吸着種にはよらない。あるいは，この E_F 付近のピークは，本計算では行わなかった別の吸着位置にある水素によるものであるかも知れないし，また，吸着水素同士の相互作用によるものである可能性も強い。いずれにしろ，本研究で計算した $H \cdot W_9$ クラスターの結果だけでは，どの吸着座が最も安定であるかを決めることはできない。しかしＵＰＳのピークとの一致を考えると，少くとも本計算で行った４配位座が低被覆率の時には，吸着座として覆われている可能性が強いように思える。

4. 結　　論

本章では，ＳＣＣ近似による DV－Xα 法や，遷移金属表面への水素の吸着問題に応用し，第４章の結果をふまえて，$H \cdot Ni_5$，$H \cdot Ni_9$，$H \cdot Pd_9$，$H \cdot W_9$ クラスターの計算を行い，特に，Ni 表面への水素の吸着を中心として，その吸着の電子論的機構を解明した。

水素吸着によって，valence state の底部に結合軌道が，励起状態に反結合軌道が形成される。$H \cdot Ni_9$ クラスターでは，両者のエネルギー差は約１５～２０eVでＥＥＬＳによる実験結果と良く一致している。水素原子との結合には，すべてのｄ軌道が関与しており，半経験的な計算でよく行われるような，特定のｄ軌道のみが結合に関与するのではない。又，金属によってその役割は異るが，ｓｐ軌道も結合に大きく関与している。$H \cdot Ni_9$ の結果によると，Ｈ１ｓ－Ni ４ｓの反結合的な寄与によってＨ－Ni 間の結合はかなり弱くなっている。一方，水素の吸着によってNi－Ni 間の結合は非常に弱められる。これに対し，Ｈ－Pd 間の結合は共有結合的で，Ｈ－Ni 間の結合よりも強いばかりでなく，Pd－Pd 間の結合もあまり弱められない。Ｈ－Ｗ 間の相互作用は，Ｈ－Ni 間のそれに類似しているが，はるかに複雑である。

$H \cdot Ni_9$，$H \cdot Pd_9$，$H \cdot W_9$ の状態密度は，水素の吸着した各金属表面から得られるＵＰＳスペクトルに良く対応しており，殊に，$H \cdot W_9$ の状態密度は水素の吸着したＷ（１００）表面のＵＰＳスペクトルと非常に良く一致している。

本研究では，（100）表面の4配位座に水素が吸着したモデルのみを計算したが，水素の安定な吸着位置や吸着機構をさらに詳しく調べるためには，別の吸着座をモデル化した計算が必要であろう。

H・Ni_5 とH・Ni_9 クラスターの計算結果を比較すると，H・Ni_5クラスターでも，吸着水素のまわりの局在した電子状態は十分あらわすことができるが，H原子が金属に与える影響や，電荷移動に対する緩和効果などをあらわすには，不十分である。これに対し，H・Ni_9 クラスターでは，このような効果がかなりうまくあらわされており，H・Me_9 クラスターが各種金属の水素吸着を議論するのに非常に有用であることを示すことができた。

第6章　結　　論

本研究は，遷移金属表面の電子状態と，表面に水素が吸着した時の電子状態を解明するため，Hartree－Fock－Slater の Xα 法に従って，クラスター模型の分子軌道計算を Self－Consistent－Charge 近似による Discrete Variational 法を用いて行ったものである。Ni，Pd，W を遷移金属の代表として選び，まず，Ni_5，Ni_9，Pd_9，Pd_{19}，W_9 の金属原子だけからなる種々の形のクラスターについて，分子軌道，そのエネルギー状態密度，電荷分布などを計算し，バンド理論やＵＰＳなどの実験結果と比較しつつ，表面の電子状態及び水素吸着の電子構造を議論した。その結果，本研究で使用したＤＶ－Xα 法は非常に信頼性のおける計算方法であり，Ni_5 クラスターのような小さなクラスターでも，表面近傍に局在した，特にｄ電子に起因する，表面現象をかなりうまくあらわすことができ，さらにNi_5より少し大きなNi_9クラスターになると，ＵＰＳスペクトルなどに見られる表面の電子状態を良く反映して，ＵＰＳスペクトルのピークに対して，理論的な assignment も可能であることが示された。Pd_9，Pd_{19} とクラスターが大きくなるにつれて，得られる結果は，バルクのバンド理論の結果に近づいて行き，さらに大きなクラスターを計算すれば，バルクの電子状態をも議論できる見通しを得た。また金属表面におけるｄ電子のふるまいは，そのほとんどが最近接原子同士間の相互作用を考考慮すればうまく現わすことができることを見出した。

クラスターを構成する各原子の local な状態密度とＵＰＳスペクトルのピークとの比較によって，いわゆる"表面状態"が，表面にあってしかも孤立した傾向にある原子によって作り出されることを見出した。そして，金属表面の電子構造のうち，比較的局在化したｄ電子によるものは，クラスター計算のような局所的なモデルで十分あらわすことができ，ＵＰＳなどの実験結果に理論的うらづけを与えることが可能である。

この金属クラスターに水素原子を吸着させた，$H \cdot Ni_5$，$H \cdot Ni_9$，$H \cdot Pd_9$，$H \cdot W_9$の各クラスターを計算し，次のような結論を得た。水素の吸着によってvalence stateの底部に結合状態が，又励起状態内に反結合状態が形成される。特に$H \cdot Ni_9$クラスターの場合この2つの状態間のエネルギー差はEELSで得られるものと良く一致している。水素と金属の結合は，一般に半経験的な理論で行われているように，特定のd軌道，例えばd_{z^2}や$d_{x^2-y^2}$だけがH1sと相互作用するのではなく，すべてのd軌道がそれぞれの役割をもって，結合に関与している。さらにH1sとd軌道の相互作用だけでなくsp軌道も，水素と金属の結合に大きな役割を果している。例えば$H \cdot Ni_9$の場合のように，H1sとNi 4sとが反結合的に作用し，水素とニッケルの結合を著しく弱めるだけでなく，Ni－Ni間の結合をも弱めてしまう場合があるかと思えば，$H \cdot Pd_9$で見られるように，H1sとPd 5sはむしろ結合的に相互作用する場合もある。

valence stateの底部に出現した結合軌道は，Ni(111)やPd(111)上に吸着した水素がもたらすUPSスペクトルのE_Fの下約5～6 eVに出現するピークに対応している。

一方$H \cdot W_9$クラスターの結果は，水素の吸着したW(100)表面から得られるUPSスペクトルと非常に良い対応があり，W(100)表面で4配位座が低被覆率のβ_2状態に対応している可能性が強いことを示唆している。しかし本研究では，この4配位座に対するモデルクラスターを計算しただけであるから，どの吸着座が最も安定であるかを，決定することはできない。他の吸着座に対するモデル計算を行えば，さらに詳しい議論が可能であろう。しかしどの吸着座が最も安定であり，触媒化学などでよく問題にされる吸着エネルギーはいくらであるかを求めるためには，各場合について全エネルギーを計算し，Hが吸着した場合と吸着していない場合の差を，各吸着座について求めなければならない。ところで，この吸着エネルギーを計算しようとする場合，吸着エネルギーは数eVの大きさであるのに対し，例えば$H \cdot Ni_5$の全エネルギーは数万

eVにのぼり，これから数eVの吸着エネルギーを議論するためには，全エネルギーの計算を6ケタ～7ケタの精度で行うことが要求される。この精度で計算を行うには，Xα法をもってしても莫大な計算時間がかかる上，本計算のようにSCC近似をもちいたのでは，これだけの精度を得ることはむつかしく，更なる計算方法の改良を待たなければならない。現段階では，本計算のように，レベルのエネルギーを正確に計算し，実験結果と比較しつつ知見を広めていくのが最も賢明な方法と言えよう。

H・Ni_5 とH・Ni_9 クラスターの結果を比較すると，水素原子のまわりの局所的な結合状態については，両者間に大きな差異はなく，H・Ni_5 クラスターでも十分表現できることが示されたが，Hの吸着によって，ニッケル金属が受ける影響は著しく異ったものとなり，adsorbateの金属の電子状態を議論するには，5ケ程度の原子からなるクラスターでは不十分で，9ケあるいはそれ以上の原子を含んだクラスターを用いる必要がある。とりわけ，遷移金属のもつitinerantな性格の伝導電子をクラスター模型であらわすのは難しく，spバンドの底部に対応するエネルギーレベルの収束は遅く，そのエネルギーにもやや不確定性があり，クラスター計算の一つの問題点である。それ故H1sと伝導電子の相互作用をH1sとクラスターのsp軌道の相互作用だけで議論するには，やや不安が残される。この点を改良するには，クラスターの構成原子数を増加させ，分子軌道のレベル数を増し，バンド構造に十分近くなったものを使用するのが良いであろうが，実際問題として，そのような大きなクラスターを計算するのは，現在のところ不可能である。そこで現実的な方法として，クラスター模型によって局所的な相互作用を計算し，そのクラスターとまわりの金属のitinerantな性格をもった電子との相互作用を考えあわせるのが良いかも知れない。この点に関しては，クラスター計算の今後の課題であろう。

序論にも述べたが，金属と水素の相互作用は，単に表面だけにとどまらず，金属内部でも様々な問題を引きおこし，これを解明することが急務とされている。本研究では，このようなクラスター計算が水素と金属表面の相互作用を電

子論的に解明して行く上で，非常に有用であり，様々の知見を与えることを示したが，単に金属表面にとどまらず金属内部での水素の電子状態を議論することの出来る方法であることは想像に難くない。また，水素と金属に限らず，その他の原子や分子と金属との相互作用の解明にも応用できるものであろう。その意味で，今後さらに，種々のクラスター計算を進めていけば，より一層の知見が得られるものと期待される。

謝　　辞

終りにあたり，本研究を進める上で，常に適切な御指導と御助言を賜わりました井本正介教授に，心よりお礼申し上げます。

また本研究をまとめるにあたり，有益なる御助言と御教示を戴きました佐野忠雄教授，塙輝雄教授に深く感謝いたします。

さらに，本研究は，足立裕彦博士の御指導と御助言がなければ，到底あり得なかったもので，心よりお礼申し上げます。

また本研究完成のため暖かい御支援と御激励をいただきました三宅千枝助教授に厚くお礼申し上げます。

最後に，本研究のためいろいろ御教示と御支援をいただいた大阪大学工学部原子力工学教室の諸先生方はじめ井本研究室の諸兄に深くお礼申し上げます。

References

1) 渡辺亮治 : 新金属工業 1973年4月 p.85

2) 菅野昌義 : 新金属工業 1975年4月 p.7, 6月 p.5, 8月 p.7

3) R. Gormer : *Introductions on Metal Surfaces* (Springer-Verlag, 1975)

4) J. M. Blakely : *Surface Physics of Metals* (Academi Press,1975) Vol. 1 and 2

5) T. B. Grimley : *Molecular Process on Solid Surface* (McGraw-Hill, 1969)

6) E. G. Derouane and A. A. Lucas : *Electron Structure and Reactivity of Metal Surfaces* (Plenum Press, 1976)

7) *Structure and Properties of Metal Surfaces* (Hond Memorial Series on Material Science, Maruzen, 1973) No.1

8) G. C. Bond : *Catalysis by Metals* (Academic Press, 1962)

9) W. M. Mueller, J. P. Blakledge and G. G. Libowitz : *Metal Hydrides* (Academic Press, 1968)

10) 染野檀, 安盛岩雄 : 表面分析 (講談社, 1976)

11) J. C. Slater ; *Quantum Theory of Atomic Structvre* (McGraw-Hill) Vol. 1 and 2

12) J. C. Slater : *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill) Vol. 1 - 4

13) J. C. Slater : Phys, Rev., **81** (1951) 385

14) H. F. Schaefer III : *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results* (Addison Wesley, 1972) , L. C. Snyder and H. Basch : *Molecular Wavefunctions and Properties* (Addision Wesley, 1972)

15) J. M. Ziman : *The Physics of Metals* I (Cambridge University Press, 1969)

16) D. M. Newns : Phys. Rev. ,**178** (1969) 1123.

17) T. B. Grimley and C. Pisani : J. Phys. C,Solid State Phys., **7** (1974) 497

18) T. B. Grimley : Proc. Phys. Soc. London, **90** (1967) 751

19) P. W. Anderson : Phys. Rev., **124** (1961) 41

20) R. Hoffman : J. Chem. Phys., **39** (1963) 1397

21) J. A. Pople and D. L. Beveridge : *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill, 1970)

22) A. B. Anderson and R. Hoffman : J. Chem. Phys., **61** (1974) 4545 , G. Blyholder : J. Chem. Phys., **62** (1975) 3193 , D. J. M. Fassert and A. van der Aviord : Surface Sci., **55** (1976) 291,313

23) J. N. Murrel and A. J. Harget : *Semi-empirical SCF MO Theory of Molecules* (Willey,1972) , Greenwood : *Computing Methods in Quantum Organic Chemistry* (Willey, 1972)

24) J. C. Riviere : *Solid State Surface Science* , ed. M. Green (Marcel Dekker, 1969) Vol.1, p.196.

25) J. C. Slater : *Computational Methods in Band Theory* (Prenum Press, 1971) p. 477

26) K. H. Johnson : J. Chem. Phys., **45** (1966) 3085

27) D. E.Ellis and G. S. Painter : Phys. Rev., **B2** (1970) 2887

28) E. J. Baerends , D. E. Ellis and P. Ros : Chem. Phys., **2** (1973) 41

29) F. W. Averill and D. E. Ellis : J. Chem Phys., **59** (1973) 6413

30) J. C. Slater : *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, 1974) Vol. 4

31) R. Gasper : Acta Phys. Acad. Sci. Hung., **3** (1954) 263

32) W. Kohn and L. J. Sham : Phys. Rev., **140** (1965) A1133

33) K. Schwarz : Phys Rev., **B5** (1972) 2466

34) T. C. Koopmans : Physica, **1** (1933) 104

35) K. H. Johnson, J. G. Norman Jr. and J. W. D. Connoly : *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids* (plenum Press, 1973)

36) A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill : J. Chem. Phys., **65** (1976) 3629

37) N. Rösch, W. G. Klempere and K. H. Johnson : Chem. Phys. Lett., **23** (1973) 279

38) R. S. Mulliken : J. Chem. Phys., **23** (1955) 1833,1841,2339,2343

39) E. J. Baerends and P. Ros : Chem Phys., **8** (1975) 412.

40) B. I. Kim, H. Adachi and S. Imoto J. Electro Spectr.,

41) D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill :Surface Sci., **58** (1976) 497

42) E. J. Baerends and P. Ros : Chem. Phys., **2** (1973) 52

43) E. J. Baerends and P. Ros : Molecular Phys., **30** (1975) 1735

44) E. J. Baerends and P. Ros : Chem. Phys. Lett., **23** (1973) 391

45) D. E. Ellis, E. J. Baerends, H. Adachi and F. W. Averill : Surface Sci., **64** (1977) 649.

46) I. P. Batra and O. Robaux : Surface Sci., **49** (1975) 653

47) S. J. Niemczyk : J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) 246

48) D. J. M. Fassert, H Verbeck and A. van der Aviord : Surface Sci., **29** (1972) 501

49) G. Blyholder : J. Chem. Phys., **62** (1975) 3193

50) J. Callaway and C. S. Yang : Phys. Rev., **B7** (1973) 1096

51) S. Wakoh and I. Yamashita : J. Phys. Soc. Japan, **19** (1964) 2343

52) T. B. Grimley : *Electron Structure and Reactivity of Metal Surfaces*, eds. E. G. Derouance and A. A. Lucas (Plenum Press,1976)

53) D. T. Pierce and W. E. Spicer : Phys. Rev., **B6** (1972) 1787

54) R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond and C. Y. Yang : Phys. Rev., **B15** (1976) 1805

55) D. E. Eastman and J. K. Cashion : Phys. Rev. Lett., **27** (1971) 1520

56) P. J. Page and P. M. Williams : Farady Discuss. Chem. Soc., **58** (1974) 80

57) F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock and A. M. Furdyna : Phys. Rev., **B1** (1970) 4617

58) D. E. Eastman, J. K. Kashion and A. C. Switendick : Phys. Rev. Lett., **27** (1971) 35

59) D. E. Eastman and W. D. Grobman : Phys. Rev. Lett., **30** (1973) 177

60) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers and E. E. Latta : Farady Discuss. Chem. Phys., **58**(1974) 116

61) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers and E. E. Latta : Surface Sci., **58**(1976) 578

62) J. P. Hirth : *Structure and Properties of Metal Surface* (Maruzen, 1973) No. 1,p. 2

63) 山下次朗 : 固体電子論（朝倉書店, 1975）

64) L. F. Mattheis : Phys Rev. **139**(1965) A1893

65) J. W. Linnet, P. L. Perry and W. F. Egelhoff : Chem. Phys. Lett., **36**(1975)331

66) B. Feuerbacher and M. R. Adriaens : Surface Sci. ,**45**(1974) 553

67) B. Waclawski, T. V. Vorburger and R. J. Stein : J. Vac. Sci. Technol. ,**12**(1975) 301

68) D. Menzel : *Interactions on Metal Surfaces* , ed. R. Gormer (Springer- Verlag, 1975) p. 101

69) P. W. Tam and L. D. Schmidt : J. Chem. Phys. ,**51**(1969) 5352 , *ibid*, **54** (1971) 4775

70) D. J. Estrup and J. Anderson : J. Chem. Phys.,**45**(1966) 2254

71) J. Rapujoulade and K. S. Neil : J. Chem Phys. ,**57**(1972) 3535

72) K. Christman, O. Schöber, G. Ertl and M. Newman.: J. Chem Phys., **60**(1974) 4528

73) T. N. Taylor and P. J. Estrup : J. Vac. Sci, Technol.,**11**(1974) 244

74) L. H. Germer and A. M. MacRae : J. Chem Phys. ,**37**(1962) 1382

75) H. Conrad, G. Ertl and E. E. Latta : Surface Sci. ,**41**(1974)435

76) B. D. Bartord and R. R. Rye : J. Chem. Phys. ,**60**(1974)1046

77) H. Froitzheim, H, Ibach and S. Lehwald : Phys Rev Lett. ,**36**(1976) 1549

78) E. W. Plummer : *Interaction on Metal Surfaces* , ed. R. Gormer (Springer-Verlag, 1975) p. 143

79) B. Feuerbacher and B. Fitton : Phys. Rev., B**8**(1973) 4890

80) B. Feuerbacher and R. F. Willis : Phys Rev. Lett., **36**(1979) 1339

81) J. Anderson and G. J. Lapeyre : Phys. Rev. Lett., **36**(1976) 376

発表論文及び学会講演

本論文に関する発表論文及び学会講演は次の通りである。

発表論文

1. Molecular Cluster Calculation for Hydrogen Chemisorption on Ni(100) Surface

   T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto

   Japan. J. appl. Phys. Vol.15(1976), No.9, p.1805.

2. Hartree-Fock-Slater Model Cluster Calculation for Pd Clusters

   T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto

   Japan. J. appl. Phys. Vol.16(1977), No.2, p.375.

3. Xα クラスター模型による遷移金属表面への水素の吸着

   田辺哲朗，足立裕彦，井本正介

   触媒 Vol.19(1977), No.1, p.35.

4. Hartree-Fock-Slater Model Cluster Calculations for Hydrogen

   T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto

   Japan. J. appl. Phys. Vol.16(1977), No.5, P.861.

5. Hartree-Fock-Slater Model Cluster Calculations

   I. Transition Metal Surface Clusters

   T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto

   Japan. J. appl. Phys. Vol.16(1977) No.7, p.1097.

6. Xα Cluster Calculations for Hydorgen Chemisorption on Nickel Surfaces

T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto

Technol. Repts. Osaka Univ. Vol.27(1977) No.1393.

7. Hatree-Fock-Slater Model Cluster Calculations

II. Hydrogen Chemisorption on Transition Metal Surfaces

T. Tanabe, H. Adachi and S. Imoto

Japan. J. appl. Phys. Vol.17(1978) No.1, (in press).

解　　説

1. Xα クラスター模型による金属表面への吸着理論
   足立裕彦，田辺哲朗
   表面　Vol.14(1976) No.11, p.595.

学　会　講　演

1. Xα 法によるNi 表面上水素の化学吸着の計算
   第３７回触媒討論会　(1975, 10, 20)
2. Xα 法によるPd 表面上水素の化学吸着の計算
   第３６回応用物理学会学術講演会　(1975, 11, 22)
3. Xα 法によるW表面上水素の化学吸着の計算
   日本化学会第３４春季年会　(1976, 4, 3)
4. Xα クラスター模型による遷移金属表面上への水素の吸着
   応用物理学会第３７回秋季講演会　(1976, 10, 1)
5. Xα クラスター模型による遷移金属表面への水素の吸着に関する研究
   分子構造総合討論会　(1976, 10, 4)
6. Xα クラスター模型によるW（１００）表面への水素の吸着
   第２４回応用物理学関係連合講演会　(1977, 3, 26)
7. Xα クラスター模型による遷移金属表面への水素の吸着
   第４０回触媒討論会　(1977, 3, 29)
8. Molecular Cluster Approach to Hydrogen Chemisorption on Transition Metal Surfaces
   第２６回　IUPAC Congress, Tokyo, (1977, 9, 10)