

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



1977

邊 哲 朔 H

# 遷移金属表面及び その水素吸着の電子構造

1 9 7 7

朗 田 邊 哲

### 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Nis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-X  $\alpha$ 法をNi<sub>5</sub> クラスターだけでなく、Nig、Pdg、 Pd<sub>19</sub>、Wg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-X  $\alpha$  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、Nig, Pdg, Wg クラスターにH原子を吸着させたH・Nig, H・Pdg, H・Wg 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.	Hartre	e-Fock-Slater 法の理論	5
3.	数値計算	法(Discrete Variational 法)	11
4.	Popula	tion Analysis と S C C 近似	16
5.	基底函数	······	18
6.	状態密度		19
第3章	Ni <sub>5</sub> 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 <sub>5</sub> クラスターの幾何学的構造	23
	2 — 2.	数值計算	24
3.	結果と考	· 察	25
	3 — 1.	Ni <sub>5</sub> クラスターの基底状態	25
	3 - 2.	基底函数依存性	31
	3 - 3.	Ni5 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	<b>à</b>	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	-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	数值計算	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 3	ラスター	58
	3-5. 全船	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 <sub>5</sub> クラスター	67
	3 - 1 - 2	H・Nig 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
	<b>骆</b> 辞		96
	文 献	· ·	97
	登ま 論 文 及	び堂会講演	A 1

# 第1章 緒 言

木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 料の木素ぜい性<sup>1)</sup>,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<sup>2)</sup>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<sup>3-9)</sup>。

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

- 1 -

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<sup>3-7,10</sup>

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<sup>3-7)</sup>。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<sup>11,12</sup>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<sup>3-7,16-18)</sup>

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<sup>13)</sup>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

- 2 -

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<sup>14)</sup>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<sub>2</sub>Oの ような小さな分子ですら草大な計算時間(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 12,15) 大してしまう方法であり、金属のバンド理論がその典型である。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<sup>16)</sup> や Grimley <sup>17,18</sup>)が,金 属中の不純物準位を議論した Anderson の理論<sup>19)</sup>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 <sup>16-18)</sup> た系にしか,現在のところ適用されておらず,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 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

- 3 -

も出てきている。そこで、半経験的でなく、Hartree-Fock の方法(HF法) 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ァルを統 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 X  $\alpha$  法<sup>13, 29</sup> 所開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 X  $\alpha$  法を利用して Johnson ら<sup>26)</sup> は、 Multiple Scatterig 又は Scattering Wave 法(MS-X  $\alpha$  又は X  $\alpha$  -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<sup>27)</sup>は、最近、MS-X  $\alpha$  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<sup>28,29</sup>開発し DV-X  $\alpha$  法を確立した。

本研究では、この Hartree-Fock-Slater (HFS)の X $\alpha$ 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。

- 4 -

# 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(L CAO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-X  $\alpha$ 法)について詳説する。

#### 2. Hartree-Fock-Slater 法の理論

Hartree-Fock-Slater の X  $\alpha$  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<sup>30)</sup>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

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

に対し,非経験的な Hartree-Fock 法<sup>14)</sup>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。)

$$\langle \mathbf{E}_{\mathrm{H}\,\mathrm{F}} \rangle = \sum_{i} n_{i} f \, u_{i}^{*}(1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^{2} - \sum_{\mathrm{A}} \frac{Z_{\mathrm{A}}}{r_{1\mathrm{A}}} \right\} u_{i}(1) \, \mathrm{d}\, \mathbf{v}_{1}$$

$$+ \frac{1}{2} f \, \rho(1) \, \rho(2) \, \frac{1}{r_{12}} \, \mathrm{d}\, \mathbf{v}_{1} \, \mathrm{d}\, \mathbf{v}_{2}$$

$$+ \frac{1}{2} f \left\{ \rho_{\uparrow}(1) \, U_{\mathrm{XH}\,\mathrm{F}\uparrow}(1) + \rho_{\psi}(1) \, U_{\mathrm{XH}\,\mathrm{F}\downarrow}(1) \right\} \, \mathrm{d}\, \mathbf{v}_{1}$$

$$(2)$$

- 5 -

で与えられる。ここで

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

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

であり、u<sub>i1</sub>は、上向きのスピンをもったスピン軌道函数、n<sub>i</sub>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<sup>11,13</sup>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

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

で近似した。また,自由電子の場合は $\alpha = 2 \frac{31,32}{3}$ であるが,  $\alpha \geq 2 \frac{4}{3} \sim 1$ 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。<sup>30,33)</sup> (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 $\alpha \geq n \geq 2 - 2$  化する場合,X $\alpha$ 法と呼ぶ。<sup>30)</sup> 本研究ではこのX $\alpha$ 法を用いて計算を行った。

 $X \alpha$  法による α の値は、全エネルギーを  $< E_{HF} >$  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、<sup>30)</sup> 原子の場合、



< $E_{HFs}$ > = <  $E_{HF}$ >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。<sup>33)</sup>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<sup>30)</sup>

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^{2}-\sum_{A}\frac{Z_{A}}{r_{1A}}+\int\frac{\rho(2)}{r_{12}}dv_{2}+V_{X\alpha}(1)\right)u_{i}(1) =\varepsilon_{iX\alpha}u_{i}(1), \quad (6)$$

ただし,

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

$$\varepsilon_{i X_{\alpha}} = \int u_{i}^{*}(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^{2} - \sum_{A} \frac{Z_{A}}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} dv_{2} + V_{X_{\alpha}}(1) \right) u_{i}(1) dv_{1}$$
(8)

- 7 -

が得られる。

ところで、HFS法における固有値  $\epsilon_{iX\alpha}$ は、HF法における固有値  $\epsilon_{iHF}$ とは異った意味をもっており、 $\epsilon_{iHF} \equiv \epsilon_{iX\alpha}$ である。HF法ではエネルギー固有値は

$$\varepsilon_{i \text{ HF}} = \langle E_{\text{HF}} \rangle_{n_i = 1} \quad -\langle E_{\text{HF}} \rangle_{n_i = 0} \tag{9}$$

であり、ー $\varepsilon_{iHF}$ 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)。<sup>34)</sup> これに対し、HFS法では $\varepsilon_{iX\alpha}$ は、Koopmans定理 を満足せず

$$\varepsilon_{i \mathbf{X}\alpha} = \frac{\partial \langle \mathbf{E}_{\mathbf{X}\alpha} \rangle}{\partial \mathbf{n}_{i}} \tag{10}$$

となり、 $-\epsilon_{iX\alpha}$ はイオン化エネルギーの近似値にはならない。(一般に 0>  $\epsilon_{iX\alpha} > \epsilon_{iHF}$ である。)ここで(10)式が意味をもつためには、 $E_{X\alpha}$ が n<sub>i</sub>の連 続函数となっていなければならないが、その議論は Slaterの成書 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 <sup>\*11,13,30)</sup>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 H F 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 -  $e_i$ (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  $\sim 1/2$  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,

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

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

$$-BE = < E_{n_i = 1} > - < E_{n_i = 0} >$$

$$= \frac{\partial \langle \mathbf{E} \rangle}{\partial \mathbf{n}_{i}} \Big|_{\mathbf{n}_{i}0} - \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} \langle \mathbf{E} \rangle}{\partial \mathbf{n}_{i}^{2}} \Big|_{\mathbf{n}_{i}0} + \frac{1}{6} \frac{\partial^{3} \langle \mathbf{E} \rangle}{\partial \mathbf{n}_{i}^{3}} \Big|_{\mathbf{n}_{i}0} + \cdots (12)$$

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

$$\varepsilon_{i} (TS) = \frac{\partial \langle \varepsilon_{rs} \rangle}{\partial n_{i}} \Big|_{n_{i} - n_{i0}} = \frac{1}{2}$$
$$= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_{i}} \Big|_{n_{i}0} - \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} \langle E \rangle}{\partial n_{i}^{2}} \Big|_{n_{i}0} + \frac{1}{8} \frac{\partial^{3} \langle E \rangle}{\partial n_{i}^{3}} \Big|_{n_{i}0} + \cdots$$
(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、 $\epsilon_i$ (TS) はHFS法によって求められる正確な結合エネルギーと $\frac{1}{24} \frac{\partial^3 \langle E}{\partial n_i^{,3}} \Big|_{n_{i0}}$ 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、 $n_i = \frac{1}{2}$ 及び $n_j = \frac{1}{2} (n_{i0} = 1)$ の transition State を考えれば遷移エネルギーは固有値の差  $\epsilon_j$ (TS) -  $\epsilon_i$ (TS) に一致 する。すなわち

$$\langle \mathbf{E} \rangle_{\mathbf{n}_{i}=0, \mathbf{n}_{j}=1} = \langle \mathbf{E} \rangle_{\mathbf{n}_{i}=1, \mathbf{n}_{j}=0} \cong \epsilon_{j} (\mathbf{T} \mathbf{S}) - \epsilon_{i} (\mathbf{T} \mathbf{S})$$
(14)

で、この時の誤差は

$$\frac{1}{24} \left\{ \frac{\partial^{3} \langle E \rangle}{\partial n_{i}^{3}} - \frac{\partial^{3} \langle E \rangle}{\partial n_{j}^{3}} \right\} - \frac{1}{8} \left\{ \frac{\partial^{3} \langle E \rangle}{\partial n_{i}^{2} \partial n_{j}} - \frac{\partial^{3} \langle E \rangle}{\partial n_{i} \partial n_{j}^{2}} \right\}$$
(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 数值計算法(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<sup>26,35)</sup> 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<sup>27-29)</sup>によって開発され た Discrete Variational 法(DV-Xa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。

$$\boldsymbol{\phi}_{i}(\mathbf{r}) = \sum_{i} \chi_{j}(\mathbf{r}) C_{ji}$$
(16)

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

$$\chi_{j}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu,m} W_{\nu m}^{j \ell} u_{n \ell}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{\ell m}(\overset{\wedge}{\mathbf{r}}_{\nu}) \qquad (17)$$

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( $n, \ell, m$ )を持つ原子 $\nu$ 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<sub>ji</sub> については、変分法を用いること により、永年方程式

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\,\mathbf{S}\,\mathbf{C} \tag{18}$$

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。

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle \boldsymbol{\chi}_i \mid \mathbf{H} \mid \boldsymbol{\chi}_j \rangle \tag{19}$$

$$\mathbf{S}_{i\,j} = \langle \boldsymbol{\chi}_i \mid \boldsymbol{\chi}_j \rangle \tag{20}$$

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

$$H_{ij} = \sum_{k} \omega (\mathbf{r}_{k}) \chi_{i}^{*} (\mathbf{r}_{k}) H (\mathbf{r}_{k}) \chi_{j} (\mathbf{r}_{k})$$
(21)

$$S_{ij} = \sum_{k} \omega (\mathbf{r}_{k}) \chi_{i}^{*} (\mathbf{r}_{k}) \chi_{j} (\mathbf{r}_{k})$$
(22)

ここで $\omega$ ( $\mathbf{r}_k$ )は sample point  $\mathbf{r}_k$ の重みであり、 $\omega$ 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 $\nu$ からの距離を $\mathbf{r}_v$  とし点の密度が

$$d_{\nu}(\mathbf{r}) = A_{\nu} / (4\pi r_{\nu}^{2} \{ 1 + \exp(r_{\nu} - R_{0}^{\nu}) \})$$
 (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, は

$$\int d_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^2 = 1$$
 (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

- 12 -



図2-3 DV法による sample point の密度のrによる変化

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

D (**r**) =  $\sum_{\nu} t_{\nu} d_{\nu}$ (**r**) (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  $r_k$ での重みは

 $\omega (\mathbf{r}_k) = (\mathbf{N} \mathbf{D} (\mathbf{r}_k))^{-1}$ 

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 – Xa 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 – Xa 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

- 13 -

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 Χα法を用いても 図2-4<sup>36)</sup> 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-X $\alpha$ 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-Xa 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<sup>37)</sup>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 over lapping 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。 D V – 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、 $N_2 や H_2 O$ 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 度を犠性にしても、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 を使用した。このSCC近似では、全電子を Mulliken の population analysis<sup>38)</sup>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 <sup>39,40)</sup> 球対称な函数だけを用いた場合(SCFS近似), さらに高次のものまで含 めた場(ほぼ完全なSCF)<sup>29,42-45)</sup>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<sup>36)</sup>

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<sup>38)</sup> 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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{I}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$
(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。

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

ただし

- 16 -

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

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

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

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

$$q_{i\ell} = \sum_{j} n_{\ell} C_{i\ell} C_{j\ell} S_{ij}$$
(34)

$$q_{ij} = \sum_{\ell} n_{\ell} C_{i\ell} C_{j\ell} S_{ij}$$
(35)

ここで  $Q_{\ell}$  は  $\ell$  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  $\ell$  番目の分子軌道の中で 原子軌道 i に属する電子数,  $q_{ii}$  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 over lap 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(SS O)<sup>29)</sup>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<sub>i</sub>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<sub>0</sub>を無限大にするかV<sub>0</sub>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  $6^{29}$ 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、  $-0.5 R_y から - 0.3 R_y の約 0.2 R_y のエネルギー範囲に約50 のレベルが集中$ 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<math>-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<sup>41)</sup>として表わす。即ちクラスターの全状態密度 D(E)は

D(E) = 
$$\sum_{p} n_{p} \frac{\sigma / \pi}{(E - E_{p})^{2} + \sigma^{2}}$$
 (36)

-19 -



- 20 -







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、 $\sigma$ はピークの半値幅である。本計算では $\sigma$ 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 $\nu$ の量子数( $n, \ell$ )をもっ た軌道の local な状態密度を求めることができる。

$$D_{n\ell}^{\nu}(E) = \sum_{p} f_{n\ell,p}^{\nu} \frac{\sigma / \pi}{(E - E_{p})^{2} + \sigma^{2}}$$
(37)

但し、 $f_{n\ell,p}^{\nu}$ は分子軌道pにおける原子 $\nu$ の量子数 $(n,\ell)$ をもった原子軌道 の成分である。 $D_{n\ell}^{\nu}(E)$ を $\nu$ についての和をとれば、原子 $\nu$ の状態密度を得 ることができる。又 $(n,\ell)$ 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 $D_{n\ell}^{\nu}(E)$ の総和は全状態密度に等 しい。

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

# 第3章 Ni<sub>5</sub>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 Ni5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<sub>5</sub> クラスターは、MS-X  $\alpha$  法により, すでに計算されているばかり でなく, EHT<sup>48)</sup>や CNDO 法<sup>49)</sup>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 Nis 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Nis 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 Ni5 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 Ni5 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 Ni5 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

-23 -

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 Nis クラスターの幾何学的構造

2-2 数值計算

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(SCFAO)を使用した。このSCFAO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<sup>1</sup>/<sub>9</sub>ケをとり去った遷移

状態(transition state)の計算をも行った。

Ni<sub>5</sub> クラスターが C<sub>4v</sub>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 1  $a_1$ , 2  $a_1$ , 3  $a_1$  •••, 1  $a_2$ , 2  $a_2$ , 3  $a_2$  ••• などと呼ぶ。

#### 3. 結果と考察

3-1 Nis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<sub>5</sub>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Nis クラスターを形成する時、1 s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Nis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、Nis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)

	41	A2	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E
1	-596.2910	- 6 1. 6 9 3 1	-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	-6 1.7 0 3 9
4	-70.5481	-0.5533	-61.6923	- 0.6457	-6 1,6938
5	-61.6936	0.3408	- 7.7683	-0.5776	-61.6891
6	-61.6884		- 5.0643	- 0.2319	- 6. 1. 6 6 8 5
7	-61.6678		- 5.0558		- 7.7690
8	- 7.76.87		- 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			1	- 0.5.616
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、17 e 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 (])   |        |           |          | Ni (]  | ])          |
|----------|--------|-----------|----------|--------|-------------|
| 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      | 8.8.4  | - 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   | - 0.1 0 8 2 |
| ionicity | - 0.04 |           | ionicity | + 0.16 |             |

表 3-2 N<sub>i5</sub> 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(])  | N i (∏) |
|----------------------------------------------|--------|---------|
| 3 d z <sup>2</sup>                           | 1.71   | 1.96    |
| 3d <sub>x</sub> <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> | 1.87   | 1.34    |
| 3d <sub>xy</sub>                             | 1. 3 4 | 1.98    |
| 3d <sub>yz</sub>                             | 1. 9 5 | 1.82    |
| 3d <sub>zx</sub>                             | 1. 9 5 | 1.82    |
| total 3d                                     | 8.81   | 8.93    |
| 4 s                                          | 0.49   | 0.42    |
| 4 p z                                        | 0.0 4  | 0.20    |
| 4 p <sub>x</sub>                             | 0.36   | 0.13    |
| 4py                                          | 0.36   | 0.13    |
| total 4p                                     | 0.75   | 0.46    |
| Ionicity                                     | -0.05  | 0.19    |

-27-



# - 28 --

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 13 a<sub>1</sub>、8 b<sub>1</sub> および 17 e より上の各分子軌道が -0.91 Ryから0.11 Ryまで拡がって散在するのに対し、d軌道を主成分とす る 14 a<sub>1</sub>から12 b<sub>1</sub>までの分子軌道は、-0.68 Ryから-0.55 Ryの間に密 に分布している。これらは、Niのバンド理論<sup>50,51)</sup>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、A PW法によるバンド計算で得られる 0.35 Ry<sup>50)</sup>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4 p 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 X α 法による Ni 5 クラスター<sup>46,47)</sup>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 – X α 法によるもので,他の 2 つは MS – X α 法によるものである。 2 つの MS – X α 法による結果は,レベルの順序が かなり異っており, MS – X α 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 6<sup>46)</sup>の MS – X α 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。X α 法による結果をCNDO法<sup>49)</sup>や EHT法<sup>48)</sup>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 X α 法による 3 つの結果は,非

- 29 --



(c)  $MS - X\alpha$  (Niemczik<sup>47</sup>)

- 30 -
常に良く---致しており, X a 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。

 $X \alpha$  法による計算で著しく異っているのは、8 b<sub>1</sub> 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 – X  $\alpha$  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8 b<sub>1</sub> レベルのエネルギーの収束が悪いのは、Ni<sub>5</sub>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1 s から 2 p の原子軌道函数を抜いた場合(但 し、本計算で行った S C C 近似では、厳密に言えば、1 s から 2 p までの原子 軌道と 3 s から 4 p 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、 1 s から 4 p 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 4 s・ 4 p を主成分とした分子軌道はすべて 0.1 ~ 0.2 Ry 低くなっている。このこ とは、内殻と s p 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、 s p 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 3 s 及び 3 p を無視すると、4 s・4 p 軌道がさらに安定 化 され、3 d 状態よりも 4 s・4 p 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 E H  $T^{20,48}$  ゃ C N D O  $^{21,49}$  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。

- 31 -



valence level のエネルギーの比較

- (a) 1s-4pのSCFAOを使用した場合
- (b) 3 s-4 p の S C F A O 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 X  $\alpha$  法による N<sub>15</sub> 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 8 b<sub>1</sub> 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 3 s から4p まで、Pd の場合は4 s 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

- 33 -

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<sup>29)</sup>(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<sub>0</sub>,深さV<sub>0</sub>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<sub>0</sub>が無限大又はV<sub>0</sub>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SCFAO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 Nis 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<sub>5</sub>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  $V_2$ 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<sub>F</sub>)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<sub>F</sub> (10.7eV)は、Niの仕事函数(4~5eV)<sup>24)</sup>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<sub>5</sub>クラスターより電子を一ク取り出した場合、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、

- 34 -



- 35 -





- (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<sub>F</sub> 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 Er 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,NigやPdgなど Ni5 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<sub>F</sub>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<sub>F</sub> を基準とした計

- 38 -



# (a)

(b)

(c)

図 3 - 8 (a)ground state, (b)クラスターAの transition state, A<sup>+0.5</sup> でAのレベルが下がるが, (c)A<sup>+0.5</sup> 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Nis 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Nis クラスターの状態密度が、UPS<sup>52)</sup>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、20~40 eV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

- 39 -

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、Ni5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<sub>5</sub>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<sub>5</sub>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Ni5 クラスターの状態密度をパンド計算の結果によるそれと比較してみると、Ni5クラスターのような小さなクラスターでも、すでにパンド理論におけるdパンド、spパンドに似た構造をもつ。dパンドの幅はパ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<sub>1</sub>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、Ni5 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

- 40 -

に非常に信頼のおけるものであると同時に、Ni<sub>5</sub>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<sub>5</sub>クラスターの計算結果を詳細に述べ、パンド理論や種々の実 験結果と比較することにより、Ni<sub>5</sub>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<sub>5</sub>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。<sup>53)</sup> 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。 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,実験結果やパンド理論と対応 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。

- 42 -

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<sub>5</sub>、Ni<sub>9</sub>、Pd<sub>9</sub>、Pd<sub>19</sub>、W<sub>9</sub> 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<sub>9</sub>クラスターは、第3章で述べた Ni<sub>5</sub>クラスターの第2層原子のまわりに4ケのNi原子を加えたものでC<sub>4V</sub>の対 称性をもち、3種類のNi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<sub>9</sub> 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<sub>9</sub> 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 $Me_9 クラスターに第3層の4 ケの原子を加えるとO_h の対称性をもつ <math>Me_{13} クラスターとなる。この Me_{13} クラスターについては、最近 Messmer <math>6^{54}$ によって  $MS - X\alpha$ 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  $Pd_{13} クラスターにさらに6 ケの原子を加えた図4-1(b)の Pd_{19} クラスターについても計算を行った。各クラスターにおける最近接原子間距離は、それぞれの金属の値、<math>Ni$ に対し4708、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0.02 Ry 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





- 44 -

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 Meg クラスターにおいて, fcc(N;, Pd)と

|                       | fcc(Ni, Pd) | bcc(W)      |  |  |
|-----------------------|-------------|-------------|--|--|
| Me(I) — Me(I)         | lst and 2nd | 2nd and 3rd |  |  |
| Me(I)—Me( <u>I</u> I) | lst         | 1 s t       |  |  |
| Me(∏) — Me(∭)         | 1 s t       | 2 n d       |  |  |
| Ме(Щ) — Ме(Щ)         | 2nd and 3rd | 3rd and 5th |  |  |

bcc(W)との近接原子間の関係の差異

#### 3。結果と考察

3-1 Ni クラスター

図4-2(a)にNig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Nis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。Nigクラスターでは、Nis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Nisの約0.20Ry よりも広く、バンド理論における0.35Ry<sup>50)</sup>に近づいている。そしてフェルミ レベル(EF)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 EF での状態密度はかなり高い。これ 50.51)

-45-



図4-2 Nigクラスターの valence stateの

(a) energy diagram

(b) 状態密度



(c) Nigの状態密度とUPS (PierceとSpicer<sup>53)</sup>)

- 47 --

ある。このように Nig クラスターの状態密度は、パンド理論における N<sub>i</sub>のそれと数多くの類似点をもってはいるが、 d パンド幅や状態密度の形はむしろ N<sub>i</sub>(100)表面から得られる UPS スペクト $\mu^{53}$ 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<sub>i</sub> 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。 N<sub>i 13</sub>は Messmer  $6^{54}$  により MS - X  $\alpha$  法で計算さ れたものであるが、いずれも X  $\alpha$ 法 によって計算された N<sub>i5</sub>、 N<sub>i9</sub>、 N<sub>i13</sub>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 X  $\alpha$ 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<sub>i</sub>(100)表面か ら得られる UPS スペクト $n^{53,55,56}$ との比較を行えば、むしろ N<sub>i9</sub>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ることを示している。そして、この N<sub>i9</sub>クラスタ ーが N<sub>i</sub>(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<sub>5</sub>の結果と、EH  $T^{48}$ によって計算されている、本計算と同じ形のNig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、 Ni(II)からNi(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ぎな影響を与え、

- 48 -

|               |     | Ni 5  | N i 9   | N i 9<br>( EHT ) | Pd 9   | P d <b>19</b> | W <sub>9</sub> |
|---------------|-----|-------|---------|------------------|--------|---------------|----------------|
|               |     |       |         |                  |        |               |                |
|               | d   | 8.81  | 8.8.2   | 9.20             | 9.23   |               | 4.38           |
| Me(I)         | S   | 0.49  | 0.62    | 0.58             | 0.51   |               | 0.8 1          |
|               | р   | 0.75  | 0.60    |                  | 0.28   |               | 0.91           |
| ionic         | ity | -0.05 | - 0.0 5 | 0.23             | - 0.01 |               | - 0.1 0        |
|               |     |       | •       |                  |        |               |                |
| <i></i>       | d   | 8.93  | 8.61    | 9.40             | 8.93   |               | 4.34           |
|               | S   | 0.42  | 0.46    | 0.48             | 0.61   |               | 0.62           |
| Me(∏)         | р   | 0.46  | 1.54    |                  | 0.64   |               | 1.20           |
| ionic         | ity | 0.19  | - 0.59  | 0.12             | - 0.16 |               | - 0.16         |
|               |     |       |         |                  |        |               |                |
|               | d   |       | 8.85    | 9.64             | 9.41   |               | 4 5 3          |
| Me (Ⅲ)        | s   |       | 0.69    | 0.63             | 0.40   |               | 0.77           |
|               | р   |       | 0.27    |                  | 0.12   |               | 0.56           |
| ionic         | ity |       | 0.20    | -0.26            | 0.06   |               | 0.14           |
|               |     |       |         |                  |        |               |                |
|               | d   | 8.83  | 8.81    | 9.42             | 9.28   | 8.8           | 4.4.4          |
| Mean<br>Value | s   | 0.47  | 0.63    | 0.59             | 0.47   | 0. 7          | 0.77           |
|               | р   | 0.69  | 0.58    |                  | 0.25   | 0.5           | 0.79           |
|               |     |       |         |                  |        |               |                |

表4-2 各種金属クラスターの被占電子数

- 49 -

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。

Nigクラスターの各軌道の平均の被占電子数は、3dが881、4sが0.63 4 p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、4 s  $0.4^{57}$ 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<sub>5</sub>とNi<sub>9</sub>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<sub>5</sub>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<sub>9</sub>の場合、Ni<sub>9</sub>(II) 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<sub>5</sub>クラスタ ーのNi<sub>5</sub>(II)よりも、はるかに安定化されることが少いので、Ni<sub>9</sub>(II)から Ni<sub>9</sub>(II)への電荷移動が引き起され、Ni<sub>9</sub>(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 Nig(II)原子に多くの 4 p 電子 が集ると、電子間の相関相互作用 によって、Nig(II)の 3 d 電子がやや不安定となる。その結果 Nig(II)の 3 d 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 3 d 軌道の被占電子数の差は、s p 軌道のそれに比べるとはるかに小さく、 しかも Ni<sub>5</sub>における 3 d の被占電子数と Ni<sub>9</sub>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 3 d 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<sub>5</sub>と Ni<sub>9</sub> 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<sub>9</sub> 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<sub>9</sub>のような非常に局所

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

-50 -

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、Pdg 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<sub>19</sub> 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 Pdgクラスターのエネルギーレベルの 構造は Nig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-0.53 Ry から-0.23Ry に集っている。しかし、各レベルの配置は、Nig の場合と はかなり異っており、その状態密度もNigのそれとは異っている。Pd<sub>19</sub> 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<sup>57)</sup>との対応が一段と良くなって いる。又、d バンド幅も約 0.35 Ry とバンド計算の 0.45 Ry に近い値を示して いる。

図4-6は、本計算の DV - X  $\alpha$  法による Pd<sub>9</sub> と Pd<sub>19</sub>の状態密度とMessmer らによる MS - X  $\alpha$  法の Pd<sub>13</sub>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<sub>13</sub>クラスターの結果は、彼ら自身の Ni<sub>13</sub> 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 - X  $\alpha$  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。

54)

 $Pd_{19} クラスターの計算は、そのままでは、基底函数の数があまりに多く計算$ 注① $が非常に困難なため、3種類のPd原子(Pd_{19}(I),Pd_{19}(I),Pd_{19}(II))$ 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 Pdg 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)



(b) バンド理論によるPdの状態密度(Mueller et al,)

-53-



図4-6 各種Pd クラスターの状態密度の比較

- (a) Pd<sub>19</sub>クラスター(本研究)
- (c) Pdg クラスター(本研究)

- 54 -

の効果を詳しく議論することはできない。)

ところで、Pd<sub>19</sub>クラスターの状態密度は、d パンド領域の中ほど(E<sub>F</sub>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Pd19(Ⅲ)のd軌 道によるものである。一方 Pd。クラスターの場合は、E<sub>F</sub>のすぐ下 0.05 Ry 付 近にピークがあり、これは主として Pd, (III)の d 軌道によるものである。こ れらの Pd 19(Ⅲ) や Pdg(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)<sup>注②</sup>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Pd19(Ⅲ)には4ケの最近接原子があるのに対し、Pd9(Ⅲ) には3ケの最近接原子しかないので Pd19(Ⅲ)の場合の方が受けるポテンシア ルが大きく、Pdg(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Pdg(Ш)およびPd1g(Ш)のd軌道による局在したd(Ш)パンドは, 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。クラスターの場合もPd。 と同様に、Nig(III)のd軌道によるd(III) バンドのピークが E 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<sub>R</sub>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<sub>F</sub> 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<sub>19</sub> および Pd<sub>9</sub> の状態密度を種々のPd 表面から得られるUPSスペクト  $\nu^{58-61)}$ 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( $\square$ )は、Pd( $\square$ )原子のd軌道を表わす。以下では同じ様な略記法をとる。

-55-

に、 $Pd_{10}$ の状態密度は、Eastman  $5^{58}$ の測定した $M_0$ 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、EF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<sup>59)</sup>は Ag 上に蒸着した Pd 薄膜のUP Sスペクトルでは、そのピークが Er に近く-0.06 Ryに shift することを 示している。また、Conrad ら bPd(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EF 付近 にピークをもつUPSのスペクトルは、Pd19のものより、Pdg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 Pd1g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、Pdg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、Pdg, Pd1g 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。

- 56 -

3-3 Pd クラスターとNi クラスターとの比較

つぎに Pdgと Nig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 Pdgの場合約 0.3 Ryと なり、Nigの約0.25 Ryに比べ、やや拡がっていることである。パンド理論に 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 15,63) るとされており、 実際、Niの場合3dバンド幅が約0.35Ry であるのに対 し, Pdの4dバンドは約0.45Ry<sup>57)</sup>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) Nig, Pdgともに同じような電荷分布を示しているが、 Pdgの4d電子の数が Nig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。Nig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、Pdo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, EF までの状態密度を積算すると、Nig 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  $X_1 \ge \Gamma_1$  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<sup>57)</sup> Ni の場合約 0.3 Rv<sup>50)</sup>である。即ち, クラスター計算では, d パンドと sp パンドとの重り 方も、パ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、 Pd19 クラスターの場合、その差は約005Ry 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

 $W_9 クラスターの計算結果を、図4-7 に示した。Nig やPdg の場合と同様、$ 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0.6 Ry とかなり広いばかりでなく、E<sub>F</sub> 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<sup>64)</sup>(図4-8(b))とWg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、 $W_g$ 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WgクラスターのもとになるW(100)表面のU  $^{65-67)}$ PSスペクトルもいくつか発表されている。 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、EF 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Wg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 Wg クラスターの valence stateの

(a) energy diagram

(b) 状態密度

—— 全状態密度

----5d(全状態), -----5d(Ⅰ), ----5d(Ⅱ), ----5d(Ⅲ) -----6s, 6p(全状態)+H1s

- 59 -



図 4 - 8 W<sub>9</sub>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<sup>66)</sup>), →→→→ UPS(Waclawski et al<sup>67)</sup>)
→→→ UPS(Linnet et al<sup>65)</sup>)

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 $電子の差異は, Ni や Pd にくらべ,かなり小さい。これは、<math>W_9 クラスターの場$ 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<sub>5</sub>とNi<sub>9</sub>の結果を比較すれば、Ni<sub>5</sub>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、Nig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, Nig(Ⅱ)とNi5(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、Nig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<sup>52,55,56)</sup>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 Pd19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、 U P S 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 20~40 e V 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、U P S 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 1 ocal 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 it inerant 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、it inerant 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

- 62 -

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Nig やPdg 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-X $\alpha$ 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。

Nig, Pdg, Wg の各クラスターに対する状態密度は, パンド理論によるそ 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<sub>19</sub>の状態密度は, パ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-X α 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<sup>68-72)</sup>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。<sup>3-7)</sup>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<sup>72-75)</sup> 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・ $Ni_5$ , H・ $Ni_9$ , H・ $Pd_9$ , H・ $W_9$ 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·Meg 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·Ni5 クラスター

H・Ni<sub>5</sub> クラスターの各分子軌道のエネルギーを、Ni<sub>5</sub>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<sub>5</sub>、H・Ni<sub>5</sub>( $z_h = 0.0$ )、H・Ni<sub>5</sub>( $z_h$ = 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、 $H \cdot Ni_5 クラスターの a_1$ 表現のレベルは、 $Ni_5 クラスターの a_0$ 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、 $H \cdot Ni_5 \ge Ni_5 \ge c$ 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 $a_1$ ,22 $a_1$ 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~ 20 eV である。また  $3 d_z^2$ (I) 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 パンドが2つに分

注② 55頁参照



- 68 -

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、 $3d(\Pi)$ 軌道がその成分の大半を占める。これは、 $3d_2^2(\Pi)$ から H1s へ電荷移動が起った結果、Ni( $\Pi$ )の全電荷が減少し、 $3d_2^2(\Pi)$ 以外 の残された $3d(\Pi)$ 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 $4p(\Pi)$ 軌道にも起ってい ることが、H1s の方向を向いた $4p_2(\Pi)$ 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、 $3d_{z^2}(\Pi)$  や $4p_z(\Pi)$  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<sub>5</sub>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<sub>5</sub>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Ni4s 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・Ni5 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<sub>z</sub>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<sub>5</sub> 及び H・Ni<sub>5</sub> の各軌道のエネルギー

|                   | Ni5        | H•Ni <sub>5</sub><br>(z <sub>n</sub> ² 1.5) | $H \cdot N_{i5}$<br>( $z_n = 0.0$ ) |                   | Ni <sub>5</sub> | $H \cdot N_{i_5}$<br>( $z_n = 1.5$ ) | $H \cdot N_{i_5}$<br>( $z_n = 0.0$ ) |
|-------------------|------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| A <sub>1</sub> 表現 |            |                                             |                                     | B <sub>1</sub> 表現 |                 |                                      |                                      |
| 1 a <sub>1</sub>  | -596.2910  | -596.3993                                   | -596.3491                           | 1b1               | -596.2868       | -596.5463                            | -596.5143                            |
| 2a <sub>1</sub>   | -596.2621  | -596.3985                                   | -596.3484                           | 2b1               | -70.5606        | -70.4957                             | -70.4600                             |
| 3a1               | -70.5610   | -70.7042                                    | -70.6545                            | 3b1               | - 6 1.7 0 5 4   | -61.6270                             | -61.5858                             |
| 4a1               | -70.5481   | -7 0.4 9 7 7                                | -70.4614                            | 4b1               | -61.6923        | -61.3374                             | -61.2847                             |
| 5a1               | -61.6936   | -62.0332                                    | -61.9803                            | 5b1               | - 7.7683        | -7.6896                              | -7.6486                              |
| 6 a <sub>1</sub>  | -61.6884   | -61.6182                                    | -61.5764                            | 6 b1              | - 5.0643        | -4.9791                              | -49383                               |
| 7a <sub>1</sub>   | -61.6678   | -61.4600                                    | -61.4232                            | 7 b1              | -5.0558         | -49308                               | -48900                               |
| 8a1               | -7.7687    | -7.9003                                     | -7.8517                             | 8b1               | - 0.7887        | -0.7526                              | -0.7228                              |
| 9a1               | -7.7531    | -7.6907                                     | -7.6498                             | 9 b1              | - 0.6 3 5 1     | -0.7173                              | -0.6761                              |
| 10a1              | -5.0705    | -5.1903                                     | -5.1444                             | 10b1              | - 0.6 0 6 9     | -0.5568                              | -0.5157                              |
| 11a <sub>1</sub>  | -5.0590    | -4.9855                                     | -4.9463                             | 11b1              | -0.5683         | -0.5121                              | -0.4754                              |
| 12a1              | 5.0506     | -4.9612                                     | -49222                              | 12b1              | -0.5509         | -0.4959                              | -0.4591                              |
| 13a1              | -0.9161    | -1.0067                                     | -1.1 538                            | 13b1              | - 0.2 4 9 9     | -0.2235                              | -0.1978                              |
| 14a <sub>1</sub>  | -0.6846    | -0.7329                                     | -0.6423                             | 14b <sub>1</sub>  | 0.0 3 8 3       | 0.0640                               | 0.0866                               |
| 15a <sub>1</sub>  | -0.6697    | -0.6088                                     | -0.5740                             |                   | )               |                                      |                                      |
| 16a1              | -0.6342    | -0.5799                                     | -0.5293                             |                   | t               |                                      |                                      |
| 17a1              | -0.5660    | -0.4740                                     | -0.4462                             | B <sub>2</sub> 表現 |                 |                                      |                                      |
| 18a1              | -0.3782    | -0.4170                                     | -0.3559                             | 1 b <sub>2</sub>  | - 61.6931       | -61.6259                             | -61.5841                             |
| 19a <sub>1</sub>  | -0.2241    | -0.2673                                     | 0.2606                              | 2b2               | -5.0669         | -4.9857                              | -4.9467                              |
| 20a1              | -0.1 4 2 1 | -0.1679                                     | -0.1323                             | 3b2               | - 0.6 9 2 2     | -0.7256                              | -0.6796                              |
| 21a1              | -0.0151    | 0.0133                                      | 0.0697                              | 4b <sub>2</sub>   | - 0.6457        | -0.6071                              | -0.5698                              |
| 22a1              |            | 0.2122                                      | 0.2 5 4 1                           | $5 b_2$           | -0.5776         | -0.5611                              | -0.5219                              |
| I                 |            |                                             |                                     | 6 b <sub>2</sub>  | - 0.2 3 1 9     | -0.2083                              | -0.1 9 2 3                           |
|                   |            |                                             |                                     |                   | ł               |                                      |                                      |
| A₂表現              |            |                                             |                                     |                   |                 |                                      |                                      |
| 1 a <sub>2</sub>  | -61.6931   | -61.6266                                    | -61.5847                            |                   |                 |                                      |                                      |
| 2 a <sub>2</sub>  | -5.0616    | -4.9805                                     | -4.9413                             |                   |                 |                                      |                                      |
| 3a2               | -0.5748    | -0.5041                                     | -0.4662                             |                   |                 |                                      |                                      |
| $4a_2$            | -0.5533    | -0.4855                                     | -0.4480                             |                   |                 |                                      |                                      |
| 5a <sub>2</sub>   | 0.3 4 0 8  | 0.3512                                      | 0.3757                              |                   |                 |                                      |                                      |
|                   |            |                                             |                                     | 11                |                 |                                      |                                      |

~~~ 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 <sub>5</sub> | $H \cdot N_{i_5}$<br>( $z_n = 1.5$ ) | $H \cdot N_{i_5}$<br>( $z_n = 0.0$ ) |
|------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| E表現  |                 |                                      |                                      |
| 1 e  | -596.2993       | -596.3796                            | -596.3468                            |
| 2 e  | -70.5609        | -70.5000                             | -70.4640                             |
| 3 e  | -61.7039        | -61.8689                             | -61.8206                             |
| 4 e  | -61.6938        | - 6 1.6 1 9 2                        | -61.5778                             |
| 5 e  | -6 1.6 8 9 1    | - 6 1.6 1 5 8                        | -61.5740                             |
| 6 e  | -61.6685        | -61.4713                             | -61.4212                             |
| 7 e  | -7.7690         | -7.6909                              | -7.6495                              |
| 8e   | -5.0673         | - 5.1833                             | -51353                               |
| 9 e  | -5.0636         | -49936                               | -4.9546                              |
| 10e  | -5.0572         | -4.9832                              | -4.9448                              |
| 11e  | -5.0446         | -49663                               | -49238                               |
| 12e  | -0.7104         | -0.7167                              | -0.6773                              |
| 13e  | -0.6298         | - 0.5 9 8 4                          | -0.5620                              |
| 14e  | -0.6284         | - 0.5 7 1 5                          | -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                              |
| 21 e | 0.0 0 4 9       | 0.0 0 6 6                            | 0.0288                               |
| 22e  | 0.1087          | 0.1518                               | 0.1826                               |
|      |                 |                                      |                                      |

表 5-1(b) 基底状態3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>の電子配置 をもったNi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) |
|------|------|-----------|
| 1 s  | 2.0  | -5959902  |
| 2 s  | 2.0  | -70.2757  |
| 2 p  | 6.0  | -61.4058  |
| 3 s  | 2.0  | -7.4749   |
| 3р   | 6.0  | -4.7676   |
| 3 d  | 9.0  | -0.3151   |
| 4 s  | 1. 0 | -0.2811   |
| 4 p  | 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·Nigクラスター

前節で述べたように, H・Ni5 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Nig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・Nig 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Nig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, Nigクラスターに近づいて 行くとH1s 軌道はNig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Nigクラスターの各分子軌道が重り

-71 -



# 表 5 - 2 被占電子数

|                                 |          | H•N i 5 |       | H•Ni <sub>9</sub> |        | H•Pd 9 |   |       |       |
|---------------------------------|----------|---------|-------|-------------------|--------|--------|---|-------|-------|
| z <sub>h</sub> (a.u.)           | $\infty$ | 1. 5    | 0. 0  | $\infty$          | 1. 5   | 0. 0   | ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~ | 1. 5  | 0. 0  |
| H 1s                            | 1.00     | 1.30    | 1.5 9 | 1.0 0             | 0.9 1  | 0.98   | 1.00                                    | 0.93  | 0.96  |
|                                 |          |         |       |                   |        |        |   |       |       |
| d <sub>Z</sub> 2                | 1.7 1    | 1.86    | 1.8 1 | 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              | 1.6 3  | 1.63   | 1.95                                    | 1.88  | 1.85  |
| d <sub>xy</sub>                 | 1.34     | 1.46    | 1.43  | 1.84              | 1.76   | 1.78   | 1.78                                    | 1.85  | 1.83  |
| d <sub>yz</sub>                 | 1.95     | 1.87    | 1.92  | 1.65              | 1.69   | 1.72   | 1.81                                    | 1.77  | 1.83  |
| d <sub>zx</sub>                 | 1.95     | 1.87    | 1.92  | 1.65              | 1.69   | 1.7 2  | 1.81                                    | 1.77  | 1.83  |
| total d([)                      | 8.8.1    | 8.93    | 8.8.9 | 8.8.2             | 8.6 2  | 8.70   | 9.2 3                                   | 9.18  | 9.24  |
| s                               | 0.49     | 0.45    | 0.46  | 0.62              | 0.6 0  | 0.5 5  | 0.5 1                                   | 0.5 6 | 0.5 2 |
| p <sub>z</sub>                  | 0.04     | 0.0 3   | 0.0 5 | 0.1 4             | 0.3 2  | 0.32   | 0.07                                    | 0.08  | 0.07  |
| P <sub>X</sub>                  | 0.36     | 0.2 9   | 0.28  | 0.23              | 0.2 9  | 0.27   | 0.1 1                                   | 0.14  | 0.1 2 |
| p <sub>y</sub>                  | 0.36     | 0.29    | 0.28  | 0.23              | 0.2 9  | 0.27   | 0.11                                    | 0.14  | 0.12  |
| total p(I)                      | 0.7 5    | 0.6 2   | 0.60  | 0.6 0             | 0.89   | 0.83   | 0.28                                    | 0.36  | 0.3 1 |
| Ionicity                        | -0.05    | -0.00   | 0.0 5 | -0.05             | -0.12  | -0.08  | -0.01                                   | -0.10 | -0.07 |
|                                 |          |         |       |                   |        |        |   |       |       |
| d <sub>z 2</sub>                | 1.96     | 0.37    | 0.37  | 1.77              | 1.55   | 1.48   | 1.90                                    | 1.80  | 1.75  |
| d x <sup>2</sup> y <sup>2</sup> | 1.34     | 1.98    | 1.98  | 1.88              | 1.67   | 1.6 1  | 1.92                                    | 1.92  | 1.92  |
| d <b>x y</b>                    | 1.98     | 1.99    | 1.99  | 1.43              | 1.6 8, | 1.67   | 1.7 9                                   | 1.41  | 1.42  |
| d <sub>yz</sub>                 | 1.82     | 1.95    | 1.95  | 1.76              | 1.94   | 1.94   | 1.6 6                                   | 1.92  | 1.92  |
| d <sub>zx</sub>                 | 1.8 2    | 1.95    | 1.95  | 1.76              | 1.94   | 1.94   | 1.66                                    | 1.92  | 1.92  |
| total d(∏)                      | 8.93     | 8.25    | 8.23  | 8.61              | 8.78   | 8.64   | 8.93                                    | 8.99  | 8.94  |
| S                               | 0.42     | 0.81    | 0.7 6 | 0.46              | 0.3 3  | 0.39   | 0.6 1                                   | 0.5 1 | 0.52  |
| p <sub>z</sub>                  | 0.20     | 0.18    | 0.1 2 | 0.23              | 0.32   | 0.3 9  | 0.1 5                                   | 0.14  | 0.16  |
| p <sub>x</sub>                  | 0.13     | 0.2 2   | 0.24  | 0.65              | 0.69   | 0.7 1  | 0.25                                    | 0.37  | 0.3 8 |
| p <sub>y</sub>                  | 0.13     | 0.2.2   | 0.24  | 0.65              | 0.69   | 0.7 1  | 0.25                                    | 0.37  | 0.38  |
| total p(∏)                      | 0.46     | 0.6 2   | 0.6 0 | 1.54              | 1.75   | 1.82   | 0.64                                    | 0.89  | 0.93  |
| Ionicity                        | 0.19     | 0.3 1   | 0.39  | -0.59             | -0.83  | -0.88  | -0.1 6                                  | -0.40 | -0.41 |
|                                 |          |         |       |                   |        |        |   |       |       |
| total d(Ⅲ)                      |          |         |       | 8.85              | 8.8.0  | 8.80   | 9.4 1                                   | 9.1 3 | 9.14  |
| total s(∭)                      |          |         |       | 0.69              | 0.64   | 0.64   | 0.4 0                                   | 0.54  | 0.53  |
| total p(∭)                      |          |         |       | 0.27              | 0.26   | 0.27   | 0.1 3                                   | 0.1 5 | 0.1 5 |
| Ionicity                        |          |         |       | 0.2 0             | 0.3 0  | 0.29   | 0.0 6                                   | 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・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・Ni<sub>5</sub> クラスターの結果と同様、 valence state の底部 la<sub>1</sub>, 2a<sub>1</sub> 及び励起状態内の l5a<sub>1</sub>, l6a<sub>1</sub> 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 l5~20 eV とな りH・Ni<sub>5</sub> 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<sub>1</sub> 表現の各レベルは、Ni<sub>9</sub> 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<sub>1</sub> レベルが E<sub>F</sub> 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Nigの a1表現の各レベルだけ であるが、a1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・Nig クラスターの場合、H・Nis クラスターでみられたよう な  $3d_{z^2}(\Pi)$  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・Nig クラスターのNi( $\Pi$ )原子は、H・Nisの場合 とは異り、まわりのNi( $\Pi$ )原子によって安定化されている上、たとえ  $3dz^2$ ( $\Pi$ )から H1s への電荷移動がおこっても、まわりのNi( $\Pi$ )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・Nis の  $3d_{z^2}(\Pi)$  でみられるような著しい減少

- 74 -



図 5-4 H·Nigの valence state のa1表現のレベル

$$-75-$$

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<sub>5</sub>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<sub>5</sub> の場合に比べはるかに小さ く, HとNi( $\Pi$ )の全体の overlap を負にするようなことはない。すなわち, H・Ni<sub>9</sub>の場合, HとNi<sub>9</sub>の結合には, H・Ni<sub>5</sub>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。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・Nio クラスター形成にともなう a 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,Nig の s p バンドの底部に相当する s p のレベル(第4章参照)と相互作用し,結合性の1a,軌道と反結合性の2a,1 (この 2a、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 a1表現の valence stateの最もエネルギーの低い ものを1a1とした。) 水素が Ni 表面に近づけば近づく程1a1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 2 a/ 軌道は,d を主成分とする各レベルと重り合い,結合性の2a1軌道と励起状態にある反結 合性の15a1,16a1 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,9a1レベルが Erの上に出てしまい非占軌道となる。この 2a<sub>1</sub>にはH1s-Ni3dの結合性の相互作用ばかりでなく,H1s-Ni4sある いはNi3d-Ni4p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Ni3d又は4pとの間では正の overlap が見られるのに対し、 H1sとNi4s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、 $4p \ge 3d \ge 0$ 間にも負の overlap が見られる。  $E_F$ の上にあげられた $9a_1 \lor \lor \lor \lor \lor$ は、主として3d軌道より形成されているた  $ba_1$ 表現における3d軌道の被占電子数は減少する。しかし、 $H \cdot Ni_5 \land f = 2$  p = 0ように特定の、 $3d_2^2(\Pi)$ 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、 $b_2 \And e$ を表現では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(zh)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  $3 d_{x_2}(I)$ ,  $3 d_{y_2}(I)$ 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3dx2-v2(I)や3dz2(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, 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 3 d と H l s との over l ap は z h = 0 0 の場合 3 d ( I ) も 3 d ( 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・Ni5 クラスターの場合, z<sub>h</sub>=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・Nig クラスターでは上述したよう にHから等距離にある N<sub>i</sub>(I) とN<sub>i</sub>(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  $3 d_{z^2}$ ,  $3 d_{xy}$ , 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 <sup>8)</sup>の考えを適用して, H1s と 3d<sub>7</sub>2

- 77 -



図 5 - 5 水素吸着による a<sub>1</sub>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 • N i <sub>5</sub> |           | Н•         | Ni <sub>9</sub> | H•Pd <sub>9</sub> |         |
|-----------------------|----------------------|-----------|------------|-----------------|-------------------|---------|
| z <sub>h</sub> (a.u.) | 1. 5                 | 0. 0      | 1. 5       | 0. 0            | 1. 5              | 0. 0    |
| $d_{z^2}$             | - 0.0 0 0            | 0.021     | - 0. 0 0 1 | 0.008           | -0.005            | 0.019   |
| $d_{x^2-y^2}$         | 0.028                | 0.062     | 0.022      | 0.044           | 0.023             | 0.066   |
| d                     |                      |           |            |                 |                   |         |
| d <sub>Z X</sub>      | 0.024                | 0.000     | 0.019      | 0,000           | 0.028             | 0.001   |
| d <sub>y z</sub>      | 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             | 0.0 8 7 |
| S                     | - 0.0 0 8            | - 0.275   | 0.024      | - 0.0 2 7       | 0.022             | 0.023   |
| <sup>p</sup> z        | -0.010               | 0.008     | 0.052      | 0.004           | 0.027             | 0.001   |
| <sup>р</sup> х        | 0.025                | 0.025     | 0.012      | 0.024           | 0.014             | 0.013   |
| ° <sub>y</sub>        | 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                | - 0.1 9 9 | 0.155      | 0.061           | 0.140             | 0.120   |
|                       |                      |           |            |                 |                   |         |
| $d_z^2$               | - 0.0 0 1            | 0.081     | -0.002     | 0.065           | 0.003             | 0.070   |
| S                     | -0.229               | -0.280    | - 0.0 0 8  | - 0.0 0 8       | 0.006             | 0.043   |
| <sup>p</sup> z        | -0.023               | 0.014     | 0.056      | 0.274           | 0.032             | 0.085   |
| total Me(∏)           | - 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 (∭)           |                      |           | -0.000     | 0.005           | 0.000             | 0.002   |
| total p (∭)           |                      |           | 0.001      | 0.022           | 0.000             | 0.003   |
| total Me(Ⅲ)           |                      |           | 0.001      | 0.026           | 0.000             | 0.007   |

- 79-

表 5 - 4 各原子間の overlep population (1結合当り)

0.120 0.180 0.0 0.7 0.068 0.280 0.177 0.0 0.141 0.042 0.007 0.087 H Pd<sub>9</sub> 0.190 ი 0.27 **l**. 5 0.141 0.223 0.163 8 0.322  $\infty$ -0.257-0.4670.061 -0.2110.02 0.0 -0.3510.045 -0.0630.001 -0.2450.155 H Nig l. 5 0.043 0.101 0.199 8 0.208 -0.199 -0.2180.0 0.084- 0.278 0.257 N i 5 l. 5 Η 0.178 8 Me(I) – Me(II) Me(]]) Me (]]]) H – Me(I) Me (]]]) Me(II) - Me(III)z <sub>h</sub>(a.u.)

- 80 -

又は3dx2-y2 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・Ni<sub>5</sub> 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・Ni<sub>9</sub> 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  $4p_x(I)$ ,  $4p_y(I)$ ,  $4p_z(I)$ 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(II)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・Nig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・Ni<sub>5</sub>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),Nig 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Nig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

- 81 -

こと<sup>9)</sup>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、Nig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・Nig 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・Ni。クラスターの結果によれば(図5-3),Hの 吸着によって,EF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UP S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<sup>61)</sup>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、 Er 付近でのスペクトル強度の減少と、 Er より約1eV 下での強 度の増加とが見られ、さらに E<sub>F</sub>の下約6eV にピークが出現している。この  $E_{F}$ の下  $6 \in V$ 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 熊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、2a1 レベルは d バンドに近くて検出が難しく、 EFの下 6 e V のピークは 1a1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」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。 付近の強度減少はH・Nigの状態密のEF付近での減少と対応しているように思 われるが, E<sub>F</sub>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<sub>F</sub> 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<sup>72)</sup>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

- 82 -

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・Ni5 および H・Nig 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,15~20 eV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・Pdg クラスターの計算結果を示した。H・Nig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・Nig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・PdgとH・Nigとにおける結合の違いは、NigとPdg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、Nig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、 Pdg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・Nig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・Pdg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・NigとH・Pdgとの差異 があらわれている。 H1sとPd 5 sとの overlap population は H1 s と Ni 4 s 間のそれとは異り正の値をとっている。 H1 s と Pd 4 d 又は 5 p との overlap population は勿論正であるから、H原子と Pdg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・Nig 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。

-83-



以上述べたようなH・PdgとH・Nig 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<sup>9)</sup> に対応しているものと考えられる。

Eastman 6<sup>58)</sup>はMo基板上に蒸着した水素化パラジウムのUPS測定を行い EFの下約5 eV 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・Pdg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 6<sup>60)</sup>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EF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・Pdgクラスターの結合軌道のエネルギーは約8 eVとUPSのピークよりも さらに低い。この原因は,H・Pdg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・Nig 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・Pdg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・Wg クラスターの結果を示した。HとWgとの相互作用は, HとNig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<sub>F</sub>の下約6eVと3.3eVに, z<sub>h</sub> = 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, 3.3 eV 付近のピーク には a1表現の結合軌道だけでなく、WgのEF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 b₂レベルも含まれている。H・Wg の 2 つの結合性軌道によるピークの間にある 4.5 eV のピークは、 Wg では Er 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・Nig の場合と異り負にはならず、H-W間の結合はH-Nig 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・Wg 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 $\beta_1 \ge \beta_2 \ge 3$ 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。<sup>67-71)</sup>そしてLEEDの研究によって $\beta_2$ は比較的低被覆率のもと で出現しC(2×2)構造を、 $\beta_1$ 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。<sup>69,76)</sup>しかし、その具体的な吸着位置には諸説があり、研究者





によって異っている。Estrup と Anderson<sup>70)</sup>は、 $\beta_1 \beta_2$  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<sup>69)</sup>はH・W<sub>9</sub>でモデル化した4配位座を提案しているのに対し、 Froitzheim ら<sup>77)</sup>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、 $\beta_2$ には原子 の真上(on-top-site 又は一配位座)を $\beta_1$ には bridge site を提案し ている。

ー方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  $6^{78}$ は重水素のW(100)表面への吸着のさい,D<sub>2</sub>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、 $\beta_2$  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<sub>9</sub>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  $6^{65}$ 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 W 6s 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  $6^{6,79,80}$ ) 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  $E_{\rm F}$  付近にピークを見出して いるが、H・W9 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  $E_{\rm F}$  付近の状態密度の変化は、非常に少い。従来  $E_{\rm F}$  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 <sup>66,79)</sup>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<sup>81)</sup>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

| ents                 | UPS (Feuerbacher et al.)<br>(1×1) monolayer | 12 / H 1s, W 5d<br>6 / H 1s, W 5d<br>2 / H 1s, W 5d |
|----------------------|---|---|
| ∕main orbital compon | UPS(Linnet et al.)<br>Saturated coverage    | 7 × H I s, W 6 s<br>5 × W 5 d<br>1 × W 5 d          |
| ak position in eV    | UPS (Plummer)<br>Low coverage               | 5.7<br>3.6<br>1.2                                   |
| Ъе                   | DOS(this work)                              | 6.0 / H l s, W 6s, 6p<br>3.3 / W 5d                 |

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

表 5 - 5

- 89 -

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<sub>F</sub> 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 る木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・Wg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・Ni<sub>5</sub>、H・Ni<sub>9</sub>、H・Pd<sub>9</sub>、H・ W<sub>9</sub>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・Nig クラスターでは、両者のエネルギー差は約15 ~20 eV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・Nig の結果によると、 H1s - Ni4s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・Nig, H・Pdg, H・Wg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・Wg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・Ni5 とH・Nig クラスターの計算結果を比較すると、H・Ni5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・Nig 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・Meg 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,Nis,Nig,Pdg,Pd19,Wg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、パンド理論や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,Ni5 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Ni5より少し大きなNig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。Pdg,Pd1g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。

-92 -

この金属クラスターに水素原子を吸着させた、H・Ni<sub>5</sub>、H・Ni<sub>9</sub>、H・Pd<sub>9</sub>、 H・W<sub>9</sub>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・Ni<sub>9</sub> クラスターの場合この2つの状態間のエネルギー差はEEL S 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<sub>2</sub><sup>2</sup> や d<sub>x</sub>2\_y2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・Ni<sub>9</sub>の場合のように、 H1s とNi4s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・ Pd<sub>9</sub>で見られるように、H1s とPd5s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・Wg 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 β2 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・Ni5の全エネルギーは数万

-93-

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<sub>5</sub>とH・Nig 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・Nis クラスター でも十分表現できることが示されたが、日の吸着によって、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、パ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 Structure ( 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

- 97 -

- 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)
- 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) g 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) All33

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

- 98 -

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

- 99 -

- 60) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers and E. E. Latta : Farady Discuss. Chem. Phys., 58(1974) 116
- 61) H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers 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., B8(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

 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. X α 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.

 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.

-101 -

6.  $X\alpha$  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
  - I. 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

- 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)
- 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)
- 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)
- 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)