

17. ReO_3 の表面電子状態とオレフィンのメタセシス

分子研 塚 田 捷

講演の前半では ReO_3 結晶 (100) 面の電子状態と表面酸素空格子点に伴う局在準位の性質について、後半ではエチレン 2 分子間の相互作用に及ぼす ReO_3 (100) 表面の効果について、DV-X α クラスタ計算に基づく研究結果を述べた。

- 1) ReO_3 の原子的尺度で平らな表面は電氣的には中性でないので、その電位を打ち消すために最外層の Re イオンの価数はバルクより 1 だけ増えていなければならない。最外層 Re イオンに強く局在した、 $6p_z + 6s + 5d_{z^2}$ 型の真性表面準位に電子がつかまる事により、この条件が満たされ電氣的中性が保たれる。
- 2) 表面酸素空格子点に伴う強い電場効果によって、 $\text{Re}-5d-\text{O}2p$ バンドギャップ間に深い欠陥準位が形成される。この準位の軌道は真空側にも大きく突きでていて吸着子との相互作用が著しい事が定性的に予言できる。
- 3) 欠陥を含む ReO_3 (100) 面に 2 個のエチレン分子を吸着させたクラスタモデル [$\text{Re}_2\text{O}_8-(\text{C}_2\text{H}_4)_2$] $^{8-}$ の計算では、 C_2H_4 の 2 重結合のボンドオーダーが負の大きな値になること、エチレン分子間の近接した C 原子間でボンドオーダーが正になる事が確められた。レベル構造や Mulliken Charge の結果を総合すると、 ReO_3 の欠陥準位にあった電子が C_2H_4 の π^* , σ^* 状態に流入して 2 重結合を切断し、同時に欠陥準位を $\text{Re}5d-\text{O}2p$ ギャップ領域から上に押しあげる事が結論される。以上の結果は無機材研の津田グループにおけるオレフィンのメタセシス反応機構のモデルとよく一致する。

18. Ni, Cu 上への原子、分子吸着のクラスタ計算

阪大工 足 立 裕 彦

Discrete variational X α クラスタ法を用いて、Ni や Cu 表面へ種々の原子や簡単

「固体表面及び吸着子の理論」研究会報告

な二原子分子が吸着する際の電子状態や結合性などを調べた。

原子が表面に近づくとき、原子と金属表面の軌道との混成が起り、原子の s 軌道から金属への電子移行が起る。それと同時に、金属から部分的に空の p 軌道へ逆方向の移行が起る。合計の電荷移行の向きと大きさは原子のレベルと金属表面のエネルギーバンドの相対的な位置と空の p 軌道の状態の数によって決まる。また一般に d バンドの下に結合性軌道、 d バンドの上部から高いところに反結合性の軌道が分布する。元々の原子軌道のレベルが表面のバンドに比べて相対的に高くなると反結合性軌道に入る電子数が小さくなり、共有結合性が強くなる。

分子吸着の場合も同じような考え方で吸着機構を議論できる。この場合分子の軌道が変形するので少し複雑になるが、やはり分子軌道のレベルと金属表面のバンドとの相対的な位置と、空の π^* 軌道の状態の数によって吸着機構が決まる。

19. 侵入型化学吸着— N_2 / Ti(0001)系での cluster 計算—

東大物性研 新上和正, 大西椿平
分子研 塚田 健

通常の化学吸着では、原子又は分子の平衡位置が金属の外側にある overlayer type に対して、金属の内側にもぐり込む underlayer type のものについて、2つの型の化学吸着の違いを解明するため、ここでは、DV- $X\alpha$ 法にもとづく cluster 計算を行なった。

N_2 /Ti(0001) 系では、金属 (Ti) の中に Nitrogen がもぐり込むことが見い出されている。もぐり込むことにどのようなことが生じるのかを調べるため、Ti に対して、N の位置をいろいろかえ、その距離依存性に注目した。

計算の結果、Ti と N についての overlap population, orbital の energy level, Mulliken population total orbital の energy level … etc. の諸量を得た。