

え、実験値 3.1 eV と合わない。(111) Ni_7 平面クラスターについて、CNDO では周辺原子より中心原子に吸着した方が安定であるのに対し、EHT では逆の結果を得た。

Anderson ら⁸⁾は、EHT により、周辺原子(ステップとみなす)に集った負電荷が、親電子的吸着質の解離を促進し、その原子が活性中心になるとした。しかしその原子では、広がっている sp 電子は減少し、局在 d 電子が増えている。これは、その原子上で吸着質の軌道が解離に都合のよい d 軌道と直接相互作用をすることを意味する。

参 考 文 献

- 1) C. W. Bauschlicher ら : J. Chem. Phys. 62, 4815 (1975)
- 2) G. Blyholder: J. Chem. Phys. 62, 3193 (1975)
- 3) J. A. Pople ら : J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966)
- 4) R. P. Messmer ら : Chem. Phys. Lett. 36, 423 (1975)
- 5) G. Blyholder: Surface Sci. 42, 249 (1975)
- 6) R. O. Jones ら : Surface Sci. 53, 409 (1975)
- 7) H. Itoh: J. Phys. F. 4, 1930 (1974)
- 8) A. B. Anderson ら : J. Chem. Phys. 61, 4545 (1974)

分 子 の 解 離 吸 着 に つ い て

東大・理 高 橋 慶 紀

遷移金属元素はだいたいにおいて触媒反応に対して活性なものが多く、大部分の気体はその表面に化学吸着されることが知られている。また吸着された気体は、分子の状態ではなくて、原子の状態で存在していることもわかっている。このように分子が表面に近づいたとき、分子結合の様子がどのような影響を受けるかということについて水素分子の場合について適当なモデルを用いて現在進めている仕事について述べる。

§ 1. 分子系のハミルトニアン

$\psi(\mathbf{r})$ を電子系の場の演算子とすると、分子系のハミルトニアンは一般に次のように

書ける：

$$H_1 = \sum_{\sigma} \int \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{2}{r_{1\alpha}} \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1)$$

(Atomic Units)。適当な完全系 $\{u_k(\mathbf{r})\}$ で $\psi_{\sigma} = \sum_k a_{k\sigma} u_k(\mathbf{r})$ と展開すると、

$$H_1 = \sum_{\sigma, n, k} [n|k] a_{n\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum [nk|pq] a_{n\sigma}^{\dagger} a_{p\sigma'}^{\dagger} a_{q\sigma'} a_{k\sigma} \quad (2)$$

と書ける。今 (2) の式で、状態を二つの原子核のまわりの 1S 軌道だけに制限する。

つまり a, b を中心とする 1S 軌道を ϕ_a, ϕ_b として、直交する 2 つの状態

$$u_1 = \lambda \phi_a + \mu \phi_b, \quad u_2 = \lambda \phi_b + \mu \phi_a$$

($\lambda = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1+S}} + \frac{1}{\sqrt{1-S}} \right)$, $\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1+S}} - \frac{1}{\sqrt{1-S}} \right)$, S は重なり積分) を定義

すると結局分子系のハミルトニアンとして、

$$H_1 = \sum_{\sigma} \epsilon (n_{1\sigma} + n_{2\sigma}) + \sum_{\sigma} t (a_{1\sigma}^{\dagger} a_{2\sigma} + \text{h.c.}) \\ + U (n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}) + U' \sum_{\sigma} (n_{1,-\sigma} + n_{2,-\sigma}) (a_{1\sigma}^{\dagger} a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^{\dagger} a_{1\sigma}) \\ + J_0 (n_{1\uparrow} + n_{1\downarrow}) (n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow}) + J_{\text{ex}} (\dots) \quad (3)$$

(2) 式の 2 中心積分などを 1S 軌道を用いて計算してみると $R=1.5$ (Atomic

Units) ではそれぞれのパラメータの値は、 $\epsilon = -1.756$, $t = -0.568$,

$J_c = 0.968$, $J_{\text{ex}} = 0.0198$, $U = 1.404$,

$U' = -0.0104$ である。 U' と J_{ex} の

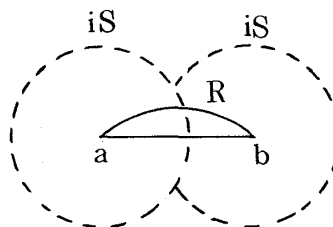


図 1.

項は無視してもよいことがわかる。

§ 2. Substrate のハミルトニアン, および Substrate と分子との相互作用

Substrate については tight-binding

Approx を用いて Kalkstein-Soven の手法で Surface の影響をとり入れた。分子と表面との相互作用は s-d Mixing の形でとり入れ, 表面からの距離は V の値を変化させることによって implicit な形で入る。

以上のモデルを用いて V が大きくなっていくにしたがって, 解離エネルギーやポテンシャル曲線の変化を調べることができる。たとえば Hartree-Fock 近似,

つまり $\langle a_{1\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle$, $\langle a_{2\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$,

$\langle a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle$ で二体の演算子を一体のものでおきかえてとくと分子系の Green's Function は,

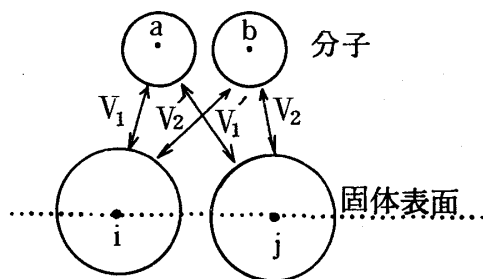


図 2.

$$\tilde{G}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{(\omega - \epsilon_1^{\sigma} - \Gamma_{11}(\omega))(\omega - \epsilon_2^{\sigma} - \Gamma_{22}(\omega))} \begin{pmatrix} \omega - (\epsilon_2^{\sigma} + \Gamma_{22}(\omega)), & t_{\sigma} + \Gamma_{12}(\omega) \\ t_{\sigma} + \Gamma_{21}(\omega), & \omega - (\epsilon_1^{\sigma} + \Gamma_{11}(\omega)) \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_1^{\sigma} = \epsilon + U \langle n_{1,-\sigma} \rangle + J_c \langle n_{2,-\sigma} \rangle + J_c \langle n_{2\sigma} \rangle$$

$$\epsilon_2^{\sigma} = (1 \leftrightarrow 2)$$

$$t_{\sigma} = t - J_c \langle a_{2\sigma}^+ a_{1\sigma} \rangle$$

と書ける。Substrate との相互作用がないとき, 分子系は $\langle n_{1\sigma} \rangle = \langle n_{2\sigma} \rangle = \langle a_{1+\sigma}^+ a_{2+\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$ の non-magnetic の状態にある。R が大きくなるにつれて, t が小さく電子相関がきいてくるので, $\langle n_{1\uparrow} \rangle \neq \langle n_{2\uparrow} \rangle$ となり, a, b 両 site のスピンの逆向きにそろった状態の方が安定となる。上のモデルではこの遷移は $V=0$ のとき $R \sim 2.4$

で起こる。スピンのそろりと同時に $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$ は減少しはじめる。 $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$ は二つの原子の間にある電荷分布と考えることができる。V を変化させたとき、遷移の起こる点がどのようにずれていくか。 $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$ の変化、解離エネルギーの変化について現在計算を行なっている。その結果については別の機会に報告したい。解離しやすくなるためには、二つの原子間の電子のやりとりが起こりにくくなり、つまり $\langle a_{1\sigma}^+ a_{2\sigma} \rangle$, が小さくなり、電子相関の方がきいてくる必要がある。Substrate を通しての間接的な相互作用は、bonding orbital が band の底より下の方に存在するので、Substrate の Green's Function の band の外側の tail の様子を依存する。

Si/金属界面での低温化学反応と電子状態

大阪大学・工学部 平 木 昭 夫

半導体と金属とを強く密着せしめると、室温程度の低い温度でも両者が化学反応を起し得ることが最近明らかになって来た。その顕著な例はシリコン (Si) 半導体と金 (Au) との系に於てみられる次の現象である。

Si 単結晶上に Au 薄膜 (1000 Å 程度) を蒸着した試料を空气中で 100°C 前後の温度で熱すると、またたく間に Au 膜の黄金色が黒く変わる。この変色の原因は Au 膜上に約 1000 Å の Si の酸化物 (SiO₂) が形成されたためであることが筆者らにより示された。この SiO₂ 膜の生成は Si が Si/Au 界面附近から放出され、それが Au 中を通過 (粒界拡散) して Au 膜上で酸化されるという機構による (第1図)。Si は強い共有結合の結晶である [その融点は非常に高い (1400°C)]。従って、上記低温にて Si-Si 結合 (結合エネルギー ~2 eV/bond) が切られることは困難だから、Si 原子の放出を可能にする事情が界面に存在しなくてはならぬことになる。

Si と Au の界面は少なくとも蒸着直後では原子的スケールで急峻 (sharp interface) であろう。しかし、一般に2物質間での sharp interface は2つの表面エネルギーに由来する高い界面エネルギーをもつため、より安定な diffuse interface (厚さ ℓ) に転移する傾向をもつことが、Cahn と Hilliard らによる非均一系の熱力学的考察よ