

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