

金属クラスター上への吸着の Computer experiment

北大触媒研 伊 藤 洋 行

金属触媒の多くは、d-孔を持つ遷移金属である。遷移金属へのガス吸着の理論においては、吸着結合に関与する sp 電子及び吸着質の解離に関与していると考えられる局在 d 電子の両者を取扱わねばならない。その方法として MO 法がある。吸着に適用された MO 法のレベルは色々で、最も厳密な ab initio 法は今の所 Bauschlicher ら¹⁾により Be-H 系に適用されているだけである。CNDO は、ab initio を simulate する近似法で、Blyholder²⁾が Ni-H 系に適用している。EHT は 2つのパラメータ (VSIP と orbital exponent) を含む経験的な方法で、最も広く使われている。バンド理論の分子系への拡張である $X\alpha$ -SW 法は、最近、その開発者である Johnson のグループにより吸着の問題に適用されつつある。今回はこれらの方法の間の比較を行った。

Be-H 系について、Bauschlicher らと同じモデルで、EHT 及び CNDO/2³⁾ 計算を行った。Be クラスターのバンド幅は、ab initio に比べ、EHT が約半分、CNDO/2 が 3 倍程度である。H の吸着エネルギーに関しては、両法とも ab initio より過大に見積るが、傾向は EHT の方が良さそうである。しかし、H の正味電荷に関しては、ab initio が中性か、僅かに正であるのに対し、EHT では $-0.4e$ 、CNDO/2 では $+0.2 \sim 0.4e$ 程度になる。Toya の r 型吸着 H に対応するモデルの Bauschlicher らの計算値は $+0.14e$ を与えている。両方法共に、ab initio に近づけるためには、かなり大幅な再パラメトリゼーションが必要である。

最近、Messmer ら⁴⁾は、 Ni_{13} クラスターについて、SCF $X\alpha$ -SW と EHT との比較を行った。正味電荷に関して両方法は逆の結果を与え、また Blyholder の CNDO⁵⁾は Messmer らの、Jones らの $X\alpha$ 計算⁶⁾は EHT の結果を支持している。これに関する実験的根拠はない。

次に、Ni-H 系について、Blyholder の CNDO²⁾と EHT との比較。EHT パラメータは前⁷⁾と同じである。CNDO では、NiH の結合エネルギーに、 $-0.24eV$ を与

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