

金属表面に吸着した分子の光電子スペクトルに関する理論的研究

(京大院工) ○倉本 圭・江原 正博・中辻 博

【緒言】金属表面に吸着した分子の光電子スペクトルは、表面と吸着分子を分光学的に研究することができる重要な研究手法であるが、理論的にはイオン化状態と金属-吸着分子間の電子移動の両者を精度良く記述することが不可欠であり、これまでスペクトルを解釈する理論的研究はなされていない。研究対象は金属表面上の CO で DAM 法と SAC-CI 法を組み合わせることによって吸着構造、エネルギー、光電子スペクトルをよく再現した。また、内殻イオン化スペクトルについての計算を行い、実験結果との比較を行った。

【方法】すべての計算は Gaussian03 で行った。吸着構造の計算は、ontop 吸着を仮定した図 1 の分子構造を用い、金属表面-CO 分子間の距離と C-O 結合距離の最適化を行った。系のエネルギーは DAM(Dipped Adcluster Model) を用い Paired-spin coupling model(N=1)で計算した。基底関数は lanl2dzdp を用い、C、O 原子にはそれぞれ Dunning-Hay の Rydberg function を追加した。まず気相の CO 分子のイオン化スペクトルの計算を SAC-CI general-*R*法で行い、次に DAM 法で最適化した吸着構造を用いて CO 分子の吸着した表面のイオン化スペクトルの計算を行った。

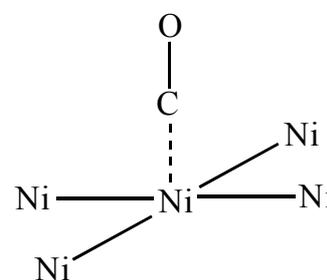


図 1 Ni₅-CO ontop 吸着モデル

【結果と考察】

(1) 表面吸着構造と吸着エネルギー

ontop 吸着におけるポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の計算を行い、吸着構造と吸着エネルギーの計算結果とその実験値を表 1 にまとめた。また、図 2 に(a)は C-O

表 1 Ni 表面 CO の吸着構造と吸着エネルギー

	Exptl.	DAM	CM
R _{C-O} (Å)	1.13	1.16	1.14
R _{Ni-C} (Å)	1.80	1.90	吸着せず
E _{ad} (eV)	1.3	1.4	吸着せず

距離、(b)は Ni-C 距離を変化させた時の PES を示した。DAM+SAC-CI 法による計算は吸着構造、吸着エネルギーともに実験値とよく一致した。また、N=0 の時の結果であるクラスターモデル (CM)では吸着が再現できない。

(2) 気相の CO 分子と CO 分子が吸着した表面のイオン化スペクトル

表 2 に気相における CO 分子と Ni(001)表面に吸着した CO のイオン化スペクトルと理論値の比較を示した。表面吸着 CO の光電子スペクトルは Ni からの backdonation による効果で π^* 軌道に帰属されるピークが最も低エネルギー側の 6.0eV 付近にあらわれその計算値は 5.9eV であった。また CO の σ 軌道によるピークは、Ni 表面の d 軌道との相互作用により、他の軌道より気相分子からのシフトが小さいことがわかっており、DAM+SAC-CI による結果は実験値 13.0eV に対して 13.2eV とよくこれを再現した。CM ではピークの位値をうまく再現できない。また、図 3 に実験と理論スペクトルを示した。

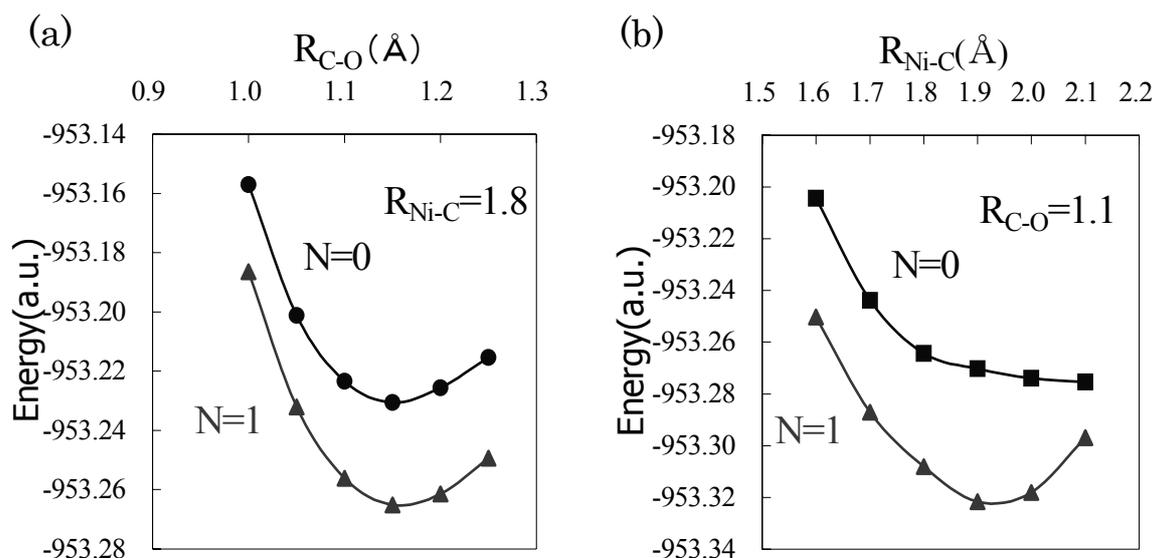


図2 Ni表面におけるCO分子のポテンシャルエネルギー曲面 (a) R_{C-O} (b) R_{Ni-C}

表2 気相およびNi表面における光電子スペクトルピーク値

Orbital	Surface			Gasphase	
	Exptl.	DAM+SAC-CI	CM	Exptl.	SAC-CI
$2\pi^*$	6.0	5.9	8.0	----	---
1π	12.5	12.2	15.4	16.91	17.00
5σ	13.0	13.2	15.5	14.01	13.79
4σ	16.2	17.5	19.3	19.72	19.66

【まとめ】

DAM+SAC-CI法による結果は吸着構造、光電子スペクトルともに実験値とよく一致し、Ni(001)表面におけるCO分子のような、2電子2軌道相互作用の基本的な系を正確に記述することができた。CMではサイズ依存性が吸着エネルギーや化学シフトに大きく影響するため、この系の再現は困難であるが、DAMではこの問題を解決することができた。また、SAC-CI法により電子相関の効果を効果的に取り入れることができ、光

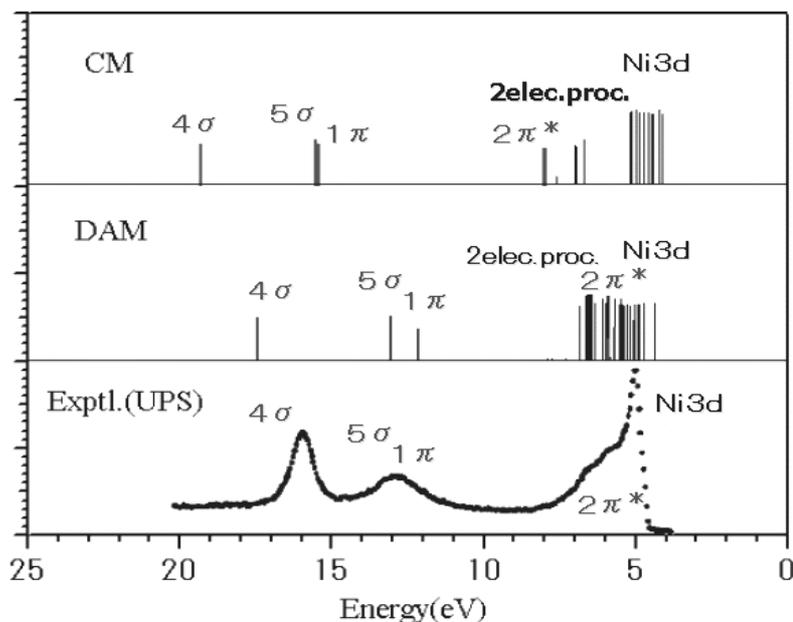


図3 Ni表面吸着COのUPSおよび理論スペクトル

電子スペクトルの精密な再現が可能となった。今後この方法は金属表面に吸着した分子のスペクトロスコピーに威力を発揮すると思われる。