

2P052

CH₃O/Cu(111)の構造とスペクトルに関する理論的研究

(京大院・工) ○渡邊 敬宏, 江原 正博, 中辻 博

【序】Cu表面上に吸着したメトキシ(CH₃O)種については、メタノール合成・酸化反応などに関連し、工業的にも興味を持たれている。それ故、多くの実験的研究のみならず、既に吸着構造や振動解析については幾つかの理論的研究が行われている。しかしこの系の場合、電子吸引性の酸素原子を持つメトキシへの金属バルクからの電子移動を考慮する必要があるが、過去の研究ではこの電子移動が顕わに考慮されていないものが多い。また、メトキシ種とCu表面の相互作用を反映した特徴的な光電子スペクトルが得られているが、この系に限らず表面吸着分子の光電子スペクトルを理論化学的手法により定量的に解析する研究はあまりなされていない。そこで本研究では、中辻が提案したDipped Adcluster Model (DAM)[1]とSAC-CI法を組み合わせ、Cu(111)表面上に吸着したメトキシ種の吸着構造・サイト依存性、振動解析、光電子スペクトルの定量的な解釈などを目的に研究を行った。

【構造最適化と振動解析】第1層に12原子、第2層に6原子を置いたCu₁₈クラスターをCu(111)表面のモデルとし、on-top, bridge, fcc, hcpの各サイトにおいて、メトキシのO-C軸がCu表面に垂直という条件で、DFT(B3LYP)計算で吸着子の構造最適化および振動解析を行った。Cu原子はCu-Cu = 2.55 Åで固定した。基底関数はCuにはRECP + double-zeta, C, O, Hには6-31G(d)を用い、Oには更にanion basisとして[1s1p]のdiffuse関数を加えた。電子移動の効果を見るため、DAMだけでなく、電子移動を考慮していないCluster Model (CM)による計算も行い、結果を比較した。

【結果】表1に構造最適化の結果、表2に振動解析の結果、図1に吸着サイト間の相対的な安定性の計算結果を示す。DAMによる計算結果は、構造については実験値と最大±0.1 Å程度の誤差の範囲内で一致した。振動解析については、C-O伸縮が実験値と良い一致を示す一方、Cu-O伸縮が実験値から大きく離れているが、これは振動解析においてCuを固定して計算したためと考えられる。また、DAMとCMの比較では、最適化構造や振動数については顕著な差は見られないが、吸着状態の相対的な安定性で、DAMは実験結果(fccサイト)と一致しているが、CMは実験と異なった吸着サイト(hcp)が安定と計算された。

表1 構造最適化の結果

	R(Cu-O)		R(C-O)	
	DAM	CM	DAM	CM
on-top	1.93	1.91	1.38	1.39
bridge	2.04	2.01	1.40	1.41
fcc	2.10	2.04	1.41	1.42
hcp	2.10	2.09	1.41	1.41
Expl. (fcc) [2]	2.00±0.03		1.46±0.05	
[3]	1.97±0.04		1.42(-0.03/+0.10)	

表2 振動解析の結果

	ν(C-O)		ν(Cu-O)	
	DAM	CM	DAM	CM
on-top	1162	1150	275	287
bridge	1092	1085	256	262
fcc	1073	1076	250	284
hcp	1071	1066	243	250
Expl. (fcc)[4]	1039		328	

【光電子スペクトルの解析】光電子スペクトルの定量的な計算のためには、バルクから吸着分子への電子移動を考慮したモデルと、イオン化状態を精密に記述できる計算方法を組み合わせる必要がある。電子移動の考慮には先に紹介した DAM を、計算方法にはイオン化状態を定量的かつ効率的に記述できる SAC-CI 法を用いて、光電子スペクトルの理論計算を試みた。Cu 表面は第 1 層の 4 つの Cu 原子で近似し、吸着メトキシの構造は前の DFT 計算の fcc サイトでの構造最適化により得られた値を用いた。基底関数は Cu には LANL2DZ, C, O, H には D95(d)を用い、O には更に[1s1p]の diffuse 関数を anion basis として加えた。

【結果】図 2 にメトキシと Cu 表面の相互作用の軌道準位を、図 3 に DAM + SAC-CI 法による理論スペクトルと実験の比較を示す。図 3 では、主に Cu の d 軌道からのイオン化状態が 5eV 以下に多数存在している。また、表面-吸着子間の相互作用は主として Cu d とメトキシの 2e 軌道 (C-O π^*) との相互作用によるものであり、その結合性軌道が 5eV 付近に分裂して現れている。この軌道間相互作用は図 2 に示す通りである。他の吸着メトキシ由来のピークについても電荷移動による軌道エネルギーの変化を良く表すピークが計算され、この種のスペクトルの解析に DAM + SAC-CI 計算が有用であることが示された。当日は、計算結果の妥当性やピークの詳細な帰属、より大きなモデル系での計算などについて報告する予定である。

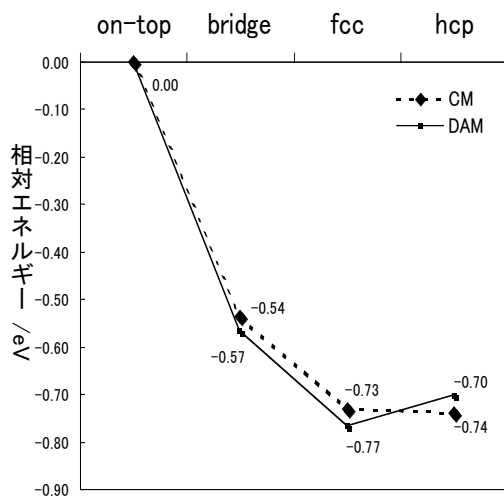


図 1 各サイトの相対的な安定性 (on-top のエネルギーを基準とする)

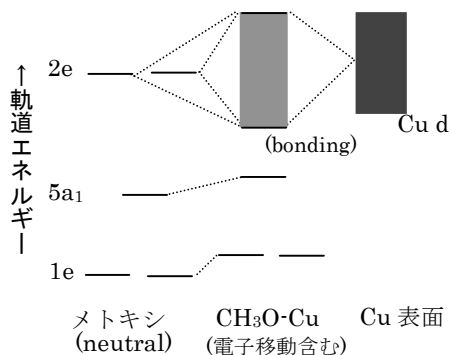


図 2 メトキシ-Cu 表面の相互作用

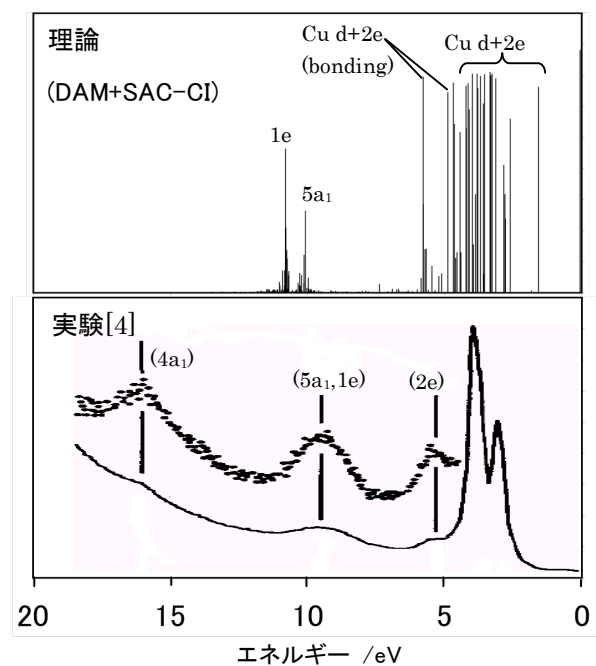


図 3 理論スペクトルと実験スペクトルの比較

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 87, 4995 (1987)
- [2] K. Amemiya, Y. Kitajima, Y. Yamamoto, S. Terada, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama, T. Ohta, Phys. Rev. B 59, 2307 (1999)
- [3] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, D.E. Ricken, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 304, 74 (1994)
- [4] M. Witko, K. Hermann, D. Ricken, W. Stenzel, H. Conrad, A.M. Bradshaw, Chem. Phys. 177(1993), 363