HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	吸着力特に固體表面の原子の原子價の問題
Author(s)	小谷, 正雄
Description	日本學術振興會第13小委員會(觸媒)講演第四輯 IVth Report from Catalyser Committee of the Japan Association for the Promotion of Scientific Resear
Citation	觸媒, 4, 81-84
Issue Date	1948-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22398
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P81-84.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

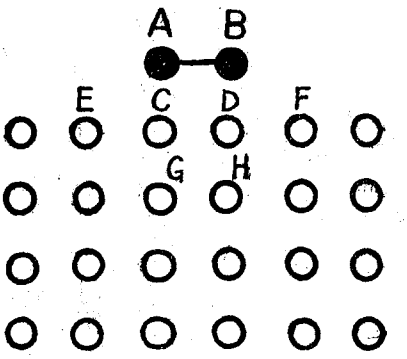
日本學術振興會第 13 小委員會（觸媒）講演　第四輯

吸着力特に固體表面の原子の原子價の問題

Adsorption Force especially on the Valency of Atoms on the Surface of Solids

小　谷　正　雄
Masao Kotani

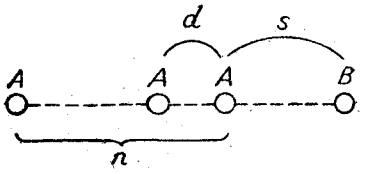
固體觸媒の表面に於て起る化學變化を理論的に論ずるには，反應すべき分子の固體表面への化學吸着を取扱ふ必要が屢々生ずる．その際吸着力を及ぼす原子又は分子が〔氣相に於けるやうな自由原子又は分子ではなく，固體表面の原子で〕あることを考慮に入れなければならない．例へば AB なる分子が結晶格子を作つてゐる固體の表面に圖の如き位置に吸着される場合を考へれば吸着力を及ぼす原子としては先づ CD を考慮すべきであるが，C, D は更に E, F, G, H 等と或る意味での化學結合を作つてゐるので，CD を自由分子として取扱つて得られる結果とはかなりの差異があつても宜しいと考へられる．例へば吸着に際して活性化エネルギーが必要であるかどうかといふ問題に對してはこの點の考慮は重要であらうと思はれる．或る場合には吸着力を及ぼす分子が圖の如く整然とした格子の表面にあるとして計算した結果よりも寧ろ自由分子として計算した結果の方が實驗とよく一致するといふことも起り得るであらうが，そのやうな場合には固體表面が一樣でなく，いはゆる active centre の如きものが存在すると考へる必要が示唆されることになるであらう．



第　1　圖

上述の問題は固體が原子價結晶をなしてゐる場合，金屬結晶をなしてゐる場合等に應じて異なる取扱を要するであらうが，何れにしても量子力學的な多電子問題に歸着するので，正確な數値の算定はかなり困難である．本小稿では，この問題の研究の第一歩として，アルカリ金屬原子のやうな一價原子が小數個直線上に排列されてゐるとき，その延長上に他の一價原子が吸着される場合を調べることとする．

今 n 箇の一價原子 A が一直線上に等間隔 d をおいて竝んでゐるとし，その延長上，端の A より s なる距離に他の一價原子 B があるものとする．この系のエネルギーを Heitler-London 流の近似で計算するに當つて，Coulomb エネルギーは各原子間のクーロンエネルギーの單なる和で表はされるので，その算定は極めて容易である．之に對し化學力の特徴を示す交換エネルギーは bond の種々の引き方で表はされる構造の間の共鳴に相當



第　2　圖

して，単なる加算的でない影響を與へる．問題の重心はこの交換エネルギーの算定にあるので，我々は Coulomb エネルギーを暫く問題外とし，各原子に屬する一個づつの價電子を考慮して $n+1$ 電子問題として交換エネルギーを計算する．その際

相隣る AA 間（距離 d）の交換積分を J，

B とそれに最も近い A との間（距離 s）の交換積分を λJ

とし，最近接以外の原子間の交換積分は無視できるものとしよう．λ は AB 間の交換積分と AA 間の交換積分との比で，s が大きくなれば 0 に近づくものである．第2圖に示す $n+1$ 電子系の最低狀態の交換エネルギーを $W_n(\lambda)$ とすれば吸着エネルギーは

$$W_n(\lambda) - W_n(0) \tag{1}$$

で與へられるわけである．因て問題は $W_n(\lambda)$ の計算に歸着する．

$n=1$ の場合は單に AB 分子で，このときのエネルギーは $\pm J$ であるが $J<0$ と考へるので，

$$W_1(\lambda) = \lambda J$$

$n=2$ の場合 (AAB) には三體問題の合成スピン $S=\frac{1}{2}$ に對する交換エネルギーの式

$$\pm\sqrt{J_{12}^2 + J_{23}^2 + J_{13}^2 - J_{12}J_{13} - J_{12}J_{23} - J_{13}J_{23}}$$

に於いて $J_{12}=J$，$J_{23}=\lambda J$，$J_{13}=0$ ととつて

$$W_2(\lambda) = \sqrt{1-\lambda+\lambda^2}J \tag{2}$$

$n=3$ の場合 $(AAAB)$ には四體問題の合成スピン $S=0$ に對する式

$$\pm\sqrt{\sum_{i<k} J_{ik}^2 + 2(J_{12}J_{34} + J_{13}J_{24} + J_{14}J_{23}) - \sum_{i<j}\sum_{k\neq i,j} J_{ik}J_{jk}}$$

で $J_{12}=J_{23}=J$，$J_{34}=\lambda J$，他の $J_{ik}=0$ とおいて

$$W_3(\lambda) = \sqrt{1+\lambda+\lambda^2}J \tag{4}$$

$n\geqq 4$ のときには最低狀態のエネルギーを求めるに3次以上の永年方程式を解く必要があるので，$W_4(\lambda)$，$W_5(\lambda)$，……は簡單な式で表はすことができない．$W_4(\lambda)$ は

$$D(x) \equiv \begin{vmatrix} -1-\lambda-x & -\sqrt{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\sqrt{2} & -\lambda-x & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & -1+\lambda-x & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & 0 & -1-\lambda-x & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \lambda-x \end{vmatrix} = 0 \tag{4}$$

なる5次方程式の最大根に J を乘じたものであるが，

$$u=-1-\lambda-x, \qquad v=\lambda-x \tag{5}$$

とおけば (4) は v についての二次方程式

$$Av^2+Bv+C=0 \tag{6}$$

の形となる．但し A, B, C は u の函數で

$$A=u^3+u^2-\frac{11}{4}u+\frac{1}{2}, \qquad B=-(u-1)(u^2+\frac{7}{2}u+1),$$

$$C=-\frac{3}{4}(u-1)(u^2+u-2)$$

因て，u に種々の値を與へ (6) を解いて v の値を求め u, v を直交軸として曲線を描くことができる．u, v は λ, x と (5) の關係で結ばれてゐるので，適當な座標變換を行へばその曲線は x を λ の函數として與へるものとみることができる．さうすれば

$$W_4(\lambda)=x(\lambda)\cdot J$$

で與へられる．結果は第1表に與へてある．

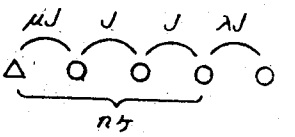
$n=5$ の場合も同樣に取扱はれる．やはり (5) の變數は用ゐて (6) の形の二次方程式が得られるが，今度は

$$A=u^3-\frac{15}{4}u-\frac{3}{4}, \qquad B=-u^3+\frac{1}{2}u^2+\frac{9}{2}u+2,$$

$$C=-\frac{11}{4}u^3-\frac{15}{4}u^2+\frac{39}{4}u+\frac{19}{4}$$

となる．之によつて計算した $W_5(\lambda)$ 及び $W_5(\lambda)-W_5(0)$ は第2表に示してある．以上で求められた $W_n(\lambda)-W_n(0)(n=2,3,4,5)$ は第4圖に示す通りであるが，之を見て直ちに氣付かれることは，n についての收斂がおそく，特に n が偶數と奇數とではかなりかけ離れた値を示してゐることである．物理的に考へて n が十分大きくなれば奇數偶數の差異は問題でなく，$W_n(\lambda)-W_n(0)$ は一定の極限に收斂すると思はれるのであるが，その極限の曲線の形を知るのには n が5よりはるかなり大きいときの $W_n(\lambda)$ を計算するか，或ひは別の方法をとる必要がある．

收斂を早める一つの試みとして第3圖に示すやうに n ケの A 原子の左端のものの間の交換積分を J ととらず $0<\mu<1$ として μJ ととつて，n の奇偶による變動を減すことを考へてみる．計算の方法は前と同樣であるから省略し，$\mu=\frac{1}{2}$ として $n=2$, 3, 4 のときの結果を第4圖に示す．之によれば豫想通り n の奇偶による差はよほど小さくなつて極限曲線の大體の樣子が伺はれる．特に極限曲線は $\lambda=0.3$ 附近で極小を有するらしく，このことは無限に長い一價原子の鎖の延長上に一價原子が吸着されるとき活性化エネルギーの必要であることを示してゐる．併し，尙定量的にはクーロン積分の寄與等を考慮しなければならない．



第 3 圖

ここに報告した計算は標題に掲げた研究の第一歩に過ぎないもので，今後得られた結果は追加

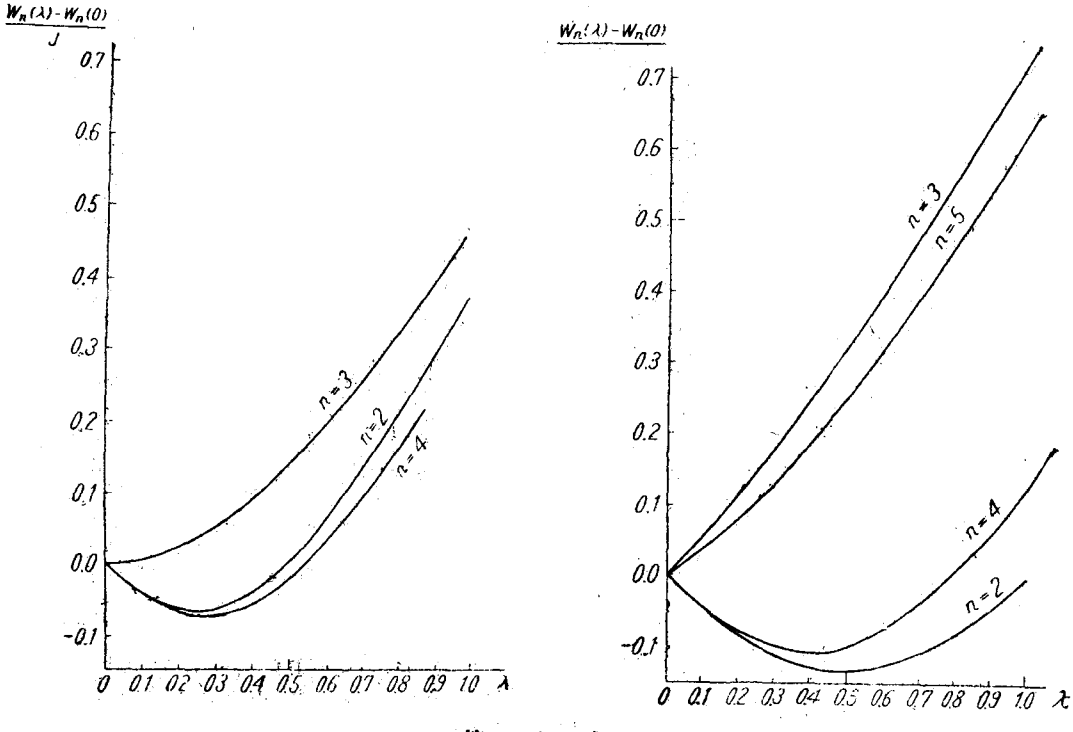
報告することにしたい。

第　1　表

λ	$W_4(\lambda)$	$W_4(\lambda)-W_4(0)$
0.000	1.732 J	0.
0.121	1.679 J	−0.053 J
0.374	1.626 J	−0.106 J
0.555	1.644 J	−0.088 J
0.706	1.694 J	−0.038 J
0.775	1.725 J	−0.007 J
0.841	1.759 J	+0.027 J
0.966	1.834 J	+0.102 J
1.085	1.914 J	+0.182 J

第　2　表

λ	$W_5(\lambda)$	$W_5(\lambda)-W_5(0)$
−0.385	1.835 J	
0.000	1.856 J	0.
0.108	1.891 J	+0.035 J
0.437	2.063 J	0.207 J
0.730	2.270 J	0.414 J
1.007	2.493 J	0.637 J
1.276	2.724 J	0.868 J



第　4　圖