

論文内容の要旨

論文題目 メタステーブル原子電子分光による
Ni 単結晶上吸着子の電子状態

氏名 鈴木 良知

【序】

本研究では, Ni 単結晶表面上の CO および N₂ 分子を, 準安定原子電子スペクトル(MAES)により調べた。準安定原子電子分光は, 表面最外層の空間電子分布に関する知見が選択的に得られる[1]ことを特徴としている。これらは吸着系の典型例として多くの研究がなされてきたが, 気相・化学吸着相・物理吸着相・凝縮相の MAES を表面波動関数の空間的広がりという視点から検討することにより, 吸着後の電荷移動や分子配向について新たな知見を得ることができた。

【実験】

MAES と紫外光電子スペクトル(UPS)の測定には, 既存の電子分光装置を改修して用いた。Ni(111)および Ni(100)単結晶の清浄化は, 試料の加熱(580°C, 30 min), Ar⁺スパッタ(600 eV, 30 min)を繰り返すことにより行った。吸着面は, それぞれの温度で試料を暴露させることにより作成した。UPS では He I 共鳴線, MAES では He*(2³S)を用い, サンプルのチャージアップと表面の汚染に常に気を配りながら測定を行った。

【Ni(100), Ni(111)表面上 CO 分子の電子状態】

図1に気相と凝縮相 CO の MAES を帰属とともに示す。5 σ 軌道は C 原子側, 1 π 軌道は分子軸に垂直方向, 4 σ 軌道は O 原子側に広がって電子分布する。気相では, 励起原子が無秩序な方向を向いた分子に衝突するため, スペクトルのバンド強度は分子軌道の平均的広がりを反映する。凝縮相では気相に対応するバンドが観測されているが, 1 π が3倍程度強調されている。これは, 最外層の CO 分子が無秩序ではなく多くの分子が横たわって配向することを示す。このような配向で He* は 1 π 軌道と効果的に相互作用するからである。

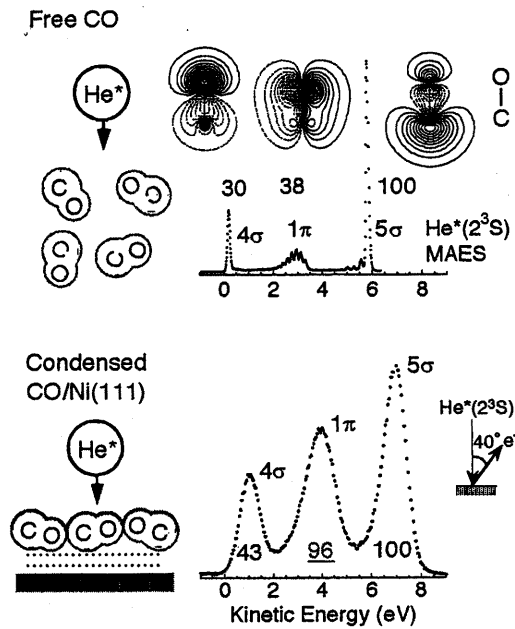


図1 気相及び凝縮相の MAES

図2に Ni(111)c(4x2)-CO の UPS と MAES, Ni(100)c(2x2)-CO の MAES, およびバックグラウンドを引いた MAES を示す。UPS と対応するバンドが MAES でも観測されていることから, He* の一部はペニングイオン化で脱励起している。CO 分子は両表面で O 原子を真空側に向けて配置するため, MAES では O 原子側の電子密度が反映される。UPS と比較すると, MAES では 1 π は観測にかからないほど弱く, 5 σ や 4 σ がほぼ選択的に検出される[2]。また, Ni(111) では 5 σ , Ni(100) では 4 σ がそれぞれ強調されている。

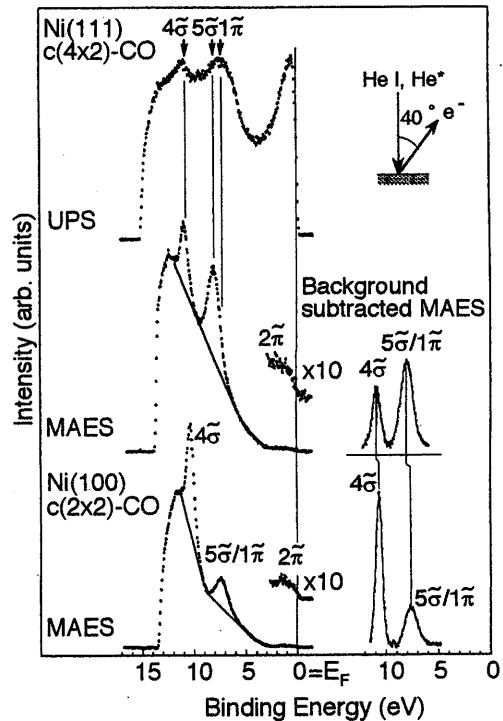


図2 CO/Ni(111)の UPS と MAES 及び CO/Ni(100)の MAES

この結果は、吸着サイトの違いを反映した 4σ と 5σ 軌道の分子内軌道混合の効果として説明できる。すなわち Ni(100) では、CO は on-top サイトに吸着するが、 σ 軌道間の相互作用が弱く、孤立 CO とほぼ同様に電子分布する。一方、Ni(111) では CO は three-fold hollow サイトに吸着する。このとき、 σ 軌道間で強い混合が生じるため、C 原子に局在していた 5σ 電子が O 原子側に偏在することがわかった。この電荷の再配置は、第1原理計算で再現できた。

【Ni(111)表面上 N_2 分子の電子状態】

図3に気相の N_2 、図4に 50 K で Ni(111) 表面および N_2 を飽和吸着 ($\theta_{N_2} \sim 0.21$) させた表面のスペクトルを示す。気相では、 $3\sigma_g$ と $2\sigma_u$ バンドは同程度の広がりを持ち、 $1\pi_u$ バンドはその3割程度となる。化学吸着表面で、一部の $He^*(2^3S)$ は Ni(111) 清浄面でみられる共鳴イオン化(RI)とオージェ中和(AN)過程で脱励起し、ブロードな構造を与えるが、一部の He^* はペニングイオン化を経て脱励起する。

一方化学吸着表面では、 N_2 分子が Ni 原子上に分子軸を表面に垂直にして配向するため、スペクトルは真空側の N 原子の局所電子密度を反映する。 $1\pi_u$ バンドは、ペニングイオン化確率が小さいので [2], 重なっている $3\sigma_g/1\pi_u$ バンドは $3\sigma_g$ バンドが主に寄与している。 $2\sigma_u$ バンドに比べて $3\sigma_g$ バンドが著しく強調されている結果は、 N_2 分子と基板間の相互作用により、 $3\sigma_g$ 電子は真空側の N 原子、 $2\sigma_u$ 電子は基板側の N 原子に局在することを示す。これは、直接的に N_2 分子の電荷の偏りを観測したはじめての例である。

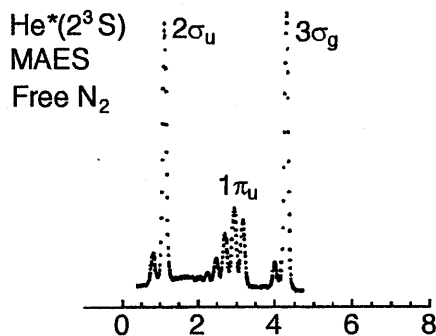
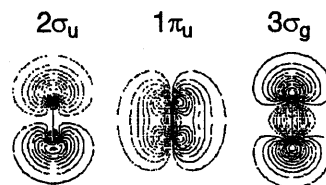


図3 気相 N_2 の MAES

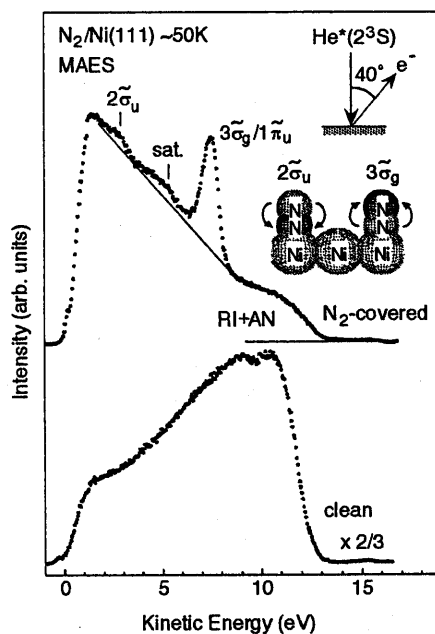


図4 Ni(111)清浄表面と化学吸着した N_2 表面の MAES

図5に、20 Kに冷却したNi(111)表面にN₂分子を逐次吸着させたスペクトルを示す。清浄面(a)ではHe*(2³S)は共鳴イオン化+オージェ中和過程で脱励起する。吸着の初期(b)では、ペニングイオン化に基づく化学吸着N₂の $\tilde{3}\sigma_g/1\pi_u$ バンドが観測される。さらに吸着させると、物理吸着N₂によるバンド($3\sigma_g, 1\pi_u, 2\sigma_u$)が現れ(c), 単分子層(d)を経て、凝縮相(e),(f)が形成される。

(d)の1 π_u バンドは、気相N₂の2.5倍、(e),(f)では1.5倍程度強調されている。1 π_u 軌道は分子側面に大きな電子密度をもつことから、(e),(f)でN₂分子はやや傾いて、(d)では表面に横たわって配向することがわかった。このような現象は、COやO₂凝縮系に対しても見いだされている。

物理吸着したN₂バンドは単分子層でE_kが最大(結合エネルギーが最小)となり、膜が厚くなると低E_k側にシフトする。この現象はペニングイオン化で表面最外層N₂分子に生じたホールによる周辺分子の分極と、金属の遮蔽の複合効果として解釈することができる。また、このモデルによりバンド幅の膜厚依存についても説明がつくことがわかった。

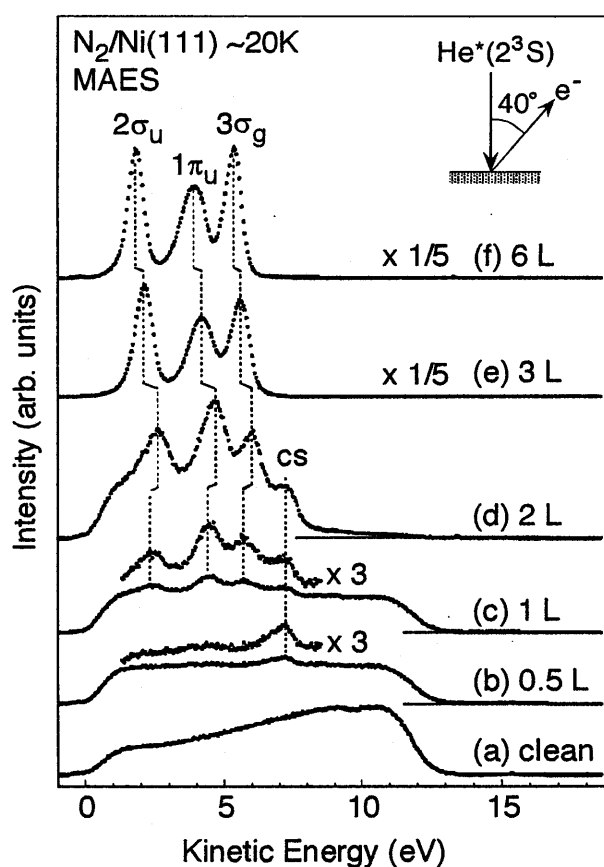


図5 N₂を逐次吸着させた MAES

[1] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).

[2] S. Masuda, R. Suzuki, and M. Aoki, *J. Chem. Phys.* **113**, 3864 (2000).