

金属表面上の一酸化炭素吸着

— Nilsson 等の吸着力の新解釈について —

石 信 一*

Note on CO Adsorption on Metal Surfaces
— New Interpretations of Interactions Between CO and Metal Surfaces By Nilsson et al.—

Shin-ichi ISHI

要 旨

金属表面上の一酸化炭素吸着に関して、Nilsson 等は、X-線発光分光法による実験結果を基にして新たな吸着力の解釈を提出しています。本稿は、そうした彼らの実験結果及び解釈を紹介し、その批判的検討を行います。

Abstract

Nilsson et al.⁴⁾ have recently proposed new interpretations of interactions between carbon monoxide and metal surfaces, based on their experimental results with X-ray Emission Spectroscopy. The purpose of this article is to introduce and critically judged their interpretations from the viewpoint, which differs fundamentally from their interpretations that I have outlined in a previously published paper¹⁾.

1 序

一酸化炭素(CO)の吸着は、気体の吸着の中でもっとも詳しく研究されている吸着系です。実際、その論文数は膨大な量です。この系に関して、今更問題にすることがあるのか、と言うほどの量です。しかし、実験技術の進歩によって、それはまたそれなりに問題が生じることになります。以下、CO 吸着と言えば、金属表面、特に、遷移金属の単結晶清浄表面上のそれに限ります。CO は解離せず分子状の吸着です。それ故、下地の遷移金属にも当然制限が付きます（大方は VIII 属に属します）。

著者は、金属表面上の気体の吸着、特に、金属と希ガスの吸着力を研究テーマにしていました。CO 吸着に関心を持つようになったのは、「薄膜・表面シリーズ」（上田隆三 責任編集、共立出版）の中の「固体表面の触媒作用 I, II」（戸谷富之・東克彦編）に載せる希ガス及び CO 吸着の原稿作成の依頼を受けてからです。このシリーズは、上田氏の急死によって中断になりました。「I」は

未刊ですが「II」は既刊で、希ガス吸着はその「II」に載っています。CO 吸着の原稿の内容は、種々の電子分光法、特に光電子分光法による CO 吸着のレビューで、1970年以降（1980年代の初頭頃まで）の研究の総括的なものでした。上記の理由で、和文では発表されませんでした。英文では、Surface Science^{1-a)}と Journal of Scientific & Industrial Research in India^{1-b)}に発表されています。後者がもとの和文の原稿に近いもので、前者はその要約で、種々の電子分光法の実験結果を統一的な描像で解釈したい、という方向性をもってまとめています。併せて、N₂吸着についても、CO 吸着との比較で触れています。その Surf. Sci. の論文は、電子分光法による CO 吸着の研究の（当時での）現状及び問題点がまとまっている便利なレビューとして多数引用されています。'70年までの金属表面上の CO 吸着のレビューは、R.R.Ford の Advances in Catalysis, 21 (1970) 51-150があります。

近年、Nilsson 等は、放射光を用いた X 線発光分光法によって表面研究を行っています。彼らは、新たな表面特有の測定手段を開発して、それを吸着系に適用しています。その中で、(N₂) CO 吸

* 一般教科 助教授

着系で得られたスペクトルの解析から、(N₂) CO-金属の相互作用(吸着力)に関して、従来の解釈とは明らかに異なる、新たな解釈を提案しています。本稿の目的は、そうした Nilsson 等の実験結果及びその解釈を紹介し、それに対する批判的検討にあります。

それらの理解の予備知識として、まず、CO 分子及び CO 分子状吸着について述べておきましょう。

2 一酸化炭素分子について

分子状吸着は、字句の通り、吸着によって気体分子の性質が保持されるものと考えられます。従って、気体分子の性質を良く知ることは、吸着状態の考察には必須のことです。

一酸化炭素(CO)の電子数は14個(14電子系)で、その中性基底状態の分子軌道法(MO)による単一電子配置と電子状態は、

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2, {}^1\Sigma^+$$

と書けます。1 σ , 2 σ は core レベル, 3 σ , 4 σ , 1 π , 5 σ は valence レベルに属します。最高占有軌道(Highest occupied orbital; HOMO)は5 σ , 最低空軌道(Lowest unoccupied orbital; LUMO)は2 π です。同じ14電子系の窒素分子(N₂)のそれは、

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2, {}^1\Sigma_g^+$$

で、N₂の等核性(対称性)を考慮して下添字 *g* (gerade)あるいは *u* (ungerade)が付いています。CO と N₂は異核と等核の違いがありますが、電子構造等について類似して点が多くあります。気体と金属の相互作用(吸着力)においても、類似性が期待されます。4. では、CO 吸着に対する議論を N₂ 吸着で代用しています。その際、N₂の基底状態の単一電子配置は、対称性を落として、(1 σ)²(2 σ)²(3 σ)²(4 σ)²(1 π)⁴(5 σ)²と書きます。

CO 分子について次の二点に注意したい：

1. CO 分子の結合エネルギー(解離エネルギー)は11.2eV で、N₂のそれ(9.8eV)より大きい。しかし、CO と N₂の平衡核間距離については、CO (1.128 Å)が N₂ (1.094 Å)より僅かに短い。伸縮振動数については、 ν (CO^{gas}) (2134cm⁻¹) は、 ν (N₂^{gas}) (2360cm⁻¹)より小さい。こうした点から、CO の結合エネルギーが N₂ のそれより大

きいことを簡単に説明することは難しいように思われます。CO の結合状態を便宜的に三重結合(C $\equiv$ O)で表しますが、 $\equiv$ に対応する結合軌道は何か、となると中々難しい問題を含んでいます。二つは、二重縮退した1 π が担うが、もう一つは、3 σ ということになります。何故なら、4 σ , 5 σ は「非結合軌道」と解釈されるからです。但し、この解釈は光電子分光法による解釈です。4 σ , 5 σ の結合力への寄与がない、と言い切ることは難しいと思われまゝ。「三重結合」(あるいは、「結合次数 3」)というのは曖昧さのある表現なのです(この議論は、N₂についても同様)。

2. CO 分子は双極子モーメント μ (CO)を持っています。その大きさと極性(電荷の偏り)を示すと、

$$\mu(\delta^-\text{CO}\delta^+)=0.1\text{D} \quad (1\text{D}=1\text{Debye}=10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm})$$

となります。C 側に電子分布が偏るのは、5 σ が C の外側(CO 分子間の反対側)に広がっていることに依ります。この広がりが CO の反応性を高める要因になっています¹。

単一電子配置(Single Configuration)の自己無撞着場の計算(Self consistent field; SCF)では、モーメントの極性の符号さえも合いません。多配置電子配置による精度の高い計算(Configuration Interaction; CI)で、はじめて双極子モーメントの大きさと極性の符号、及び結合エネルギーが得られました。CI 計算による興味ある結果は、C-O の核間距離が伸びるとき、モーメントの極性が、 $\delta^-\text{CO}\delta^+ \rightarrow \delta^+\text{CO}\delta^-$ に変わることです。

この μ (CO)は、分子の双極子モーメントの大きさとしては、ほとんど無視してよい大きさです(例えば、次のような比較から： $\mu(\text{HCl})=1.03\text{D}$, $\mu(\text{H}_2\text{O})=1.85\text{D}$)。しかし、吸着 CO による金属の仕事関数の変化($\Delta\phi$)の考察では、その双極子モーメントの大きさは無視できません。例えば、

¹ CO, N₂, Xe の第一イオン化エネルギーは、それぞれ 14.0, 15.6, 12.1 eV です。イオン化エネルギーの数値だけで言えば、CO と N₂の値は、丁度、Kr と Ar のそれらの値に対応しています。こうした比較によって、CO の5 σ の特異性の一端を知ることができます。

物質工学科4年生に次のようなアンケート('99.4.19)をとってみました(回答方法は挙手で行いました)：

CO と N₂は等電子数の分子である。次の間に答えよ ()の数値は人数)。

- (1) CO と N₂の結合エネルギー(解離エネルギー)はどちらが大きい？
CO (0), N₂ (33), わからない (7)
- (2) CO と N₂の平衡核間距離はどちらが短い？
CO (0), N₂ (33), わからない (7)
- (3) CO のモーメントの極性は？
⁺CO⁻ (32), ⁻CO⁺ (1), わからない (7)
- (4) N₂と Xe の第一イオン化エネルギーはどちらが大きい？
N₂ (0), Xe (26), わからない (14)

金属表面上に理想的に CO 分子が C を金属側に垂直に並んだとすれば、CO 分子による金属の仕事関数の変化の大きさは、古典近似（電気二重層モデル）によれば、

$$\Delta\phi = 4\pi\mu(\text{CO})N \approx 0.37(\text{eV})$$

となります。ここに、N は単位面積当りの CO の数 ($=10^{15}\text{cm}^{-2}$) です。

3 CO 吸着

清浄表面及びその吸着層の研究において、'70年代は種々の電子分光法がそれらの有効性を示す格好の場になりました。それによって、吸着 CO の電子構造等の分光学的研究は、理論的研究と併せて爆発的な展開となりました（吸着系での STM の研究は '80年代中期以降です）。以下では、そうした電子分光法に基づく結果を概括し、次章への準備として CO-金属の吸着力について簡単に述べます。議論を進める前に、ここで、電子分光法の略語 (Acronym) とそれらから得られる情報についてまとめておきましょう：

PES (Photo-Electron Spectroscopy ; 光電子分光法)

UPS (Ultraviolet Photo-Electron Spectroscopy ; 真空紫外光電子分光法)

ARUPS² (Angle-resolved Ultraviolet Photo-Electron Spectroscopy ; 角度分解紫外光電子分光法) 光電子分光法は、主に電子の占有状態のエネルギー準位についての情報を与えます。

BIS (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy ; 制動放射分光法)、別称は、I-PES (Inverse Photo-Electron Spectroscopy ; 逆光電子分光法) 光電子分光法が電子の占有状態の情報を与えるのに対して、この方法は、入射電子が非占有状態に落ち込むので（つまり、光電子分光法の逆過程）、負イオン状態のエネルギー準位（空準位の状態密度）についての情報を与えます。

HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy; 高分解能電子エネルギー損失分光法) 電子の励起エネルギーや振動エネルギーについての情報を与えます。振動エネルギーの測定については、HREELS より、IRS (Infrared Spectroscopy : 赤外分光法)の方が精度が高い。

PIS (Penning Ionization Spectroscopy ; ペニングイオン化分光法)、別称は、MDS (Metastable Deexcitation Spectroscopy ; 準安定原子脱励起分光法) 与える情報は、光電子分光法と同じであるが、入射粒子が励起ヘリウム (He) 原子で、それは電子のように透過性がないので、標的（吸着層）の状態をより良く反映します。

これらの略語は以下の記述において、その方法とそれによって得られるスペクトル、という二通

りの意味で用います。

まず、CO 吸着を特徴付ける物理量について述べておきましょう：下地金属がⅧ属の金属の場合、典型例として、CO/Ni (100)系では、室温で吸着し、その初期吸着エネルギーは $\sim 30\text{Kcal/mol}$ です。この大きさは昇温脱離 (TDS) では脱離ピークが $\sim 500\text{K}$ に相当します。吸着によって金属の仕事関数は減少し、その変化の大きさは飽和吸着量のとき $\sim 1\text{eV}$ です。

吸着 CO は分子状で吸着し、C を金属側に分子軸は表面に垂直である、ことが確認されました。分子状であることの直接の証拠は、 $\nu(\text{CO}^{\text{ads}})$ の測定です³。これは、HREELS によるというより IRS によって、まず確認されました。分子軸が垂直であることは、入射光として偏光 (Polarized light) を用いた ARUPS の解析によって示されました。この方法は、吸着分子の配向を決める有力な方法です。

吸着 CO の UPS の特徴的なこと、言いかえれば、気体 CO のそれと異なるところは、valence 領域での主ピークの数（ 4σ , 1π , 5σ ）から二つ（ 4σ , $1\pi+5\sigma$ 、+はピークが重なっていることを示します）になったことです。（しかし、下地金属が異なると系によっては、重なったピーク、 $1\pi+5\sigma$ がわずかにスプリットすることがあります。）そもそも、CO の HOMO が 5σ 、ということがある意味では正常でないのです。MO による単純な摂動論的な考察からは、 $\cdots(5\sigma)^2(1\pi)^4$ となるところです。実際、 O_2 分子の基底状態は、 $\cdots(5\sigma)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ です。

気体 CO 分子が吸着によって安定化する際に、C-O 間の距離は気体 CO の平衡核間距離に比べて僅かに伸びます。そのことによって、 1π と 5σ のエネルギー準位の核間距離の依存性が異なるので、 1π と 5σ の準位が交差する領域ができます⁴。C-O 間が伸びることは、 $\nu(\text{CO}^{\text{ads}})$ の値が必ず $\nu(\text{CO}^{\text{gas}})$ に比べて小さくなっていることに符号します。C-O 間が伸びるに従って、CO の極性

² 「アルプス」という呼び名は私が創ったものです（と思っています）。

³ $\nu(\text{CO}^{\text{ads}})$ の大きさを下地金属の吸着サイト (on-top, bridge, hollow) に結び付ける議論があります： $\nu(\text{CO}^{\text{ads}})$ の大きさを、(1) $2000\text{--}2100\text{cm}^{-1}$ 、(2) $1900\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 、(3) $1800\text{--}1900\text{cm}^{-1}$ のように分類して、それぞれ on-top, bridge, hollow サイトに対応させるものです。これらの対応は便宜的なもので本質的ではないと思います。また、吸着 CO の伸縮振動数が気体のそれに比べて減少することを、金属から CO への逆供与の割合に関係させる議論もあります。単結晶上で bridge サイトで吸着した状態を $>\text{C}=\text{O}$ で表すことがありますが、これはシンボリックの意味しかありません。

は ${}^{-}\text{CO}^{+} \rightarrow {}^{+}\text{CO}^{-}$ に変わります。吸着 CO 層の電荷の偏りは、真空側が相対的に負になるので、金属の仕事関数は増加することになります。この傾向は、実験結果に符号してします(しかし、 I_b 属 (Cu, Ag, Au)では逆傾向です)。

気体 CO の 2π -affinity level は、低速電子線の共鳴ピークとして、真空準位に対して $\sim 2.0\text{eV}$ に観測されています。吸着 CO/Ag (蒸着膜)系においても同様の方法で測定され、真空準位に対して $\sim 1.5\text{eV}$ に観測されています。吸着 CO の BIS (I-PES) では、真空準位とフェルミ準位の間に幅広のピークが測定され、それが 2π -affinity level と同定されています。この低下 (安定性) は、 2π と金属の伝導バンドの相互作用による結果です。

EELE による吸着 CO のスペクトル (損失エネルギーから電子励起のエネルギーがわかる) では、主ピークが二つ ($6 \sim 8\text{ eV}$ と $12 \sim 14\text{ eV}$) 測定されています。後者は $5\sigma \rightarrow 2\pi$ と帰属されていました。それは、両者の一電子軌道エネルギーの差のようなものを考えて帰属しています。明らかに、気体のデータを知っていれば、この帰属は見当違いであることに気がきます²⁾。ところが、別の観点で上記の帰属が誤りであることを主張したグループがありました³⁾。彼らは、HREELS による気体、固体、吸着 CO 系のスペクトルがいずれも類似してことを確認して、 $6 \sim 8\text{ eV}$ ピークの帰属を $5\sigma \rightarrow 2\pi$ (あるいは、 $1\pi \rightarrow 2\pi$) としました。この EELS の帰属の問題を通して、CO の virtual- 2π , excited- 2π , affinity- 2π の区別が認識されました(このことは自明なことで、この分野での単なる時間 (歴史) 的制約ということなのです)。このことによって、種々の電子分光法による実験結果を統一的に解釈する unified view の研究が盛んになりました。著者らの Surf. Sci. の論文¹⁾がその先鞭をつけたものでした。

CO と金属との相互作用 (吸着力) は、金属カルボニル錯体の CO と金属原子との結合力、いわゆる、donation-back donation (供与一逆供与、つまり、 $\text{CO } 5\sigma$ 電子の金属への供与と金属の占有 d_{π} 電子の CO の 2π への逆供与) モデルの類

推で考えられています。CO 吸着の分野では、このモデルは、最初に単純な MO で定式化した Blyholder に因んで、その名で呼ばれています。今日の言葉で言えば、HOMO-LUMO 相互作用となります。CO の " 2π 逆供与準位" が、PIS や ARUPS で金属の占有 d -エネルギーバンドの領域に重なって幅広のピークとして観測された、という報告が幾つかあります。

CO 吸着を閉殻構造をもつ分子と金属との相互作用 (吸着力) という少し一般化した観点から見てもみましょう。希ガス原子を単原子分子とみればこの範疇に入れることができます。He-金属の吸着力は Van der Waals 力が主であると見なしでよいでしょう⁵⁾。しかし、Xe 吸着では、Van der Waals 力に加えて、その最外殻電子と金属電子との交換が可能になり、化学結合力が生じます。上記での donation といってもよいのですが、慣習的に、マリケンの電荷移動力 (Mulliken's Charge Transfer force) と呼ばれています。希ガス吸着では、希ガスの空準位の ns -準位を考慮する必要がないのです。CO 吸着では、donation だけでなく、吸着質側の空準位も結合に関与する結合力を生じることになります。N₂ 吸着の性格は、この立場では、CO 吸着と Xe 吸着のそのれの間位置することになります。

4 CO 吸着力の Nilsson らの新解釈

一酸化炭素 (窒素分子) と遷移金属表面との吸着力に関して新たな解釈が提案されています⁴⁾。それによれば、吸着力は、吸着質の 1π と金属との相互作用のみ、ということです。 5σ と金属の相互作用は斥力であり (つまり、" 5σ donation" はない)、 2π と金属の相互作用の結合力への直接の寄与はない (つまり、" 2π back-donation" はない) ということです。こうした結論に至った彼らの根拠は、CO、N₂ 吸着系での放射光を用いた軟 X 線による発光スペクトル (XES) の valence 領域 (金属の $3d$ バンドのエネルギー領域と重なっている) のピークの帰属と解釈にあります (図 1 参照)。

N₂/Ni (100) 吸着系での XE-スペクトルを図 1 に示します。発光スペクトルを得るには、まず、X 線で内殻 ($1s$) 電子を叩き出しホールを作る。そのホールを埋めるために valence level の電子

⁴ 一般に、PES での終状態は、入射光によって叩き出された電子のホールが一つある正イオン化状態です。ホールの生成と同時に、ホールを遮蔽するように電子の再配置が起こります。これを終状態の relaxation effect と呼んでいます。 5σ と 1π は、金属との相互作用が異なるので、relaxation effect も異なります。こうした終状態効果の違いによって、 5σ と 1π のピーク位置が重なることが起こります。これも一つの解釈で、上述との矛盾は解決できていない。

⁵ He といえども金属表面では、電子間の直接的な相互作用 (引力部分) がないとは言いきれない。

が脱励起する。その際の発光を測定したものです。従って、そのスペクトルの終状態は、光電子分光のそれに同様と考えます。 N_2 は、表面に垂直に吸着しているので、表面近くのN原子と外側のN原子では（以下、 N_{in} 、 N_{out} と記す）、おかれている環境が異なります。その僅かな相違を入射光のエネルギーの大きさに反映させ、内側と外側のN原子に対するスペクトルを得ることが出来ます。それらのスペクトルが、点線(…)と実線(—)で描かれています。各々のスペクトルを得る時の入射光のエネルギーの大きさは、 N_{out} : 400.3eV, N_{in} : 401.5eVです。これらの値は次の

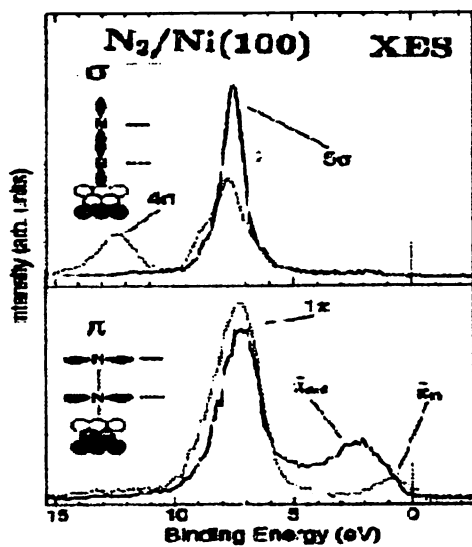


図1: $N_2/Ni(100)$ XE-スペクトル⁴⁾: 上段及び下段のスペクトルは、それぞれ σ 及び π 型軌道からの寄与を示す。実線及び破線は、それぞれ N_{out} 及び N_{in} に基づくスペクトル。

ような内殻からの励起エネルギーの値を参考にして決めています: N_2 吸着系でのN(1s) $\rightarrow$ excited 2π の最小の励起エネルギーの大きさは、 N_{out} : 400.6eV, N_{in} : 401.0eVです。尚、スペクトルのエネルギーの基準点はフェルミ準位(E_F)としていますので、次の値を記しておきます: N_2 吸着系でのN(1s) $\rightarrow E_F$ のイオン化エネルギーは N_{out} : 399.4 eV, N_{in} : 400.7eVです。(CO/Ni(100)吸着系での対応する励起エネルギーの大きさは、C: 287.5eV, O: 533.5eV, イオン化エネルギーは、C: 285.9eV, O: 532.1eVです。)

入射光のエネルギーの大きさが400.3eVの場合には、 N_{out} のみに関する情報が得られます。他方、401.5eVの場合には、 N_{in} と N_{out} の両方

の情報が得られますから、 N_{out} のそれを適当な条件下で差し引くことになります。

また、図1では、 σ と π のパネルに分けられています。それは遷移の選択則と発光の角度依存性を利用して分離したものです。発光スペクトルの測定方向は、表面に垂直と平行の二方向です。垂直方向では、 π のみの寄与があります。平行方向では、 $\sigma + \pi$ の両方の寄与がありますが、適当な条件下で π の寄与は差し引いてあります。

さて、図1のスペクトルの特徴は、 σ パネルでは、 5σ のピークは N_{out} のみのスペクトルに見られます。 π パネルでは、0–5eVの領域に π_{in} と π_{out} のピークが現れます。(尚、スペクトルのvalence領域(5–12eV)のピーク位置は、既知の光電子スペクトル(PES, UPS)と同じです。)

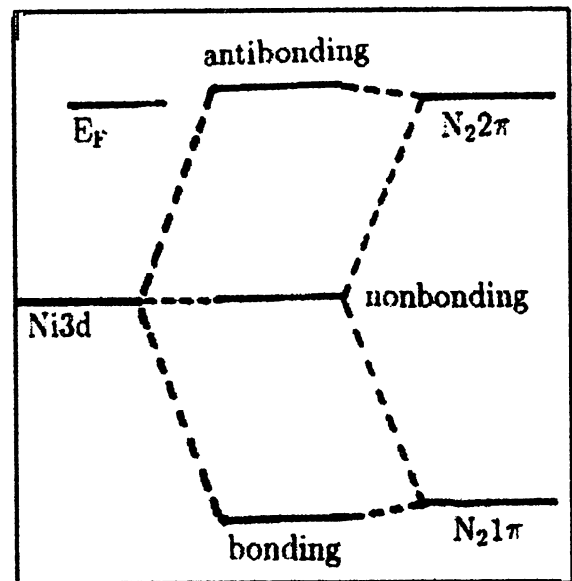


図2: Ni 3d, $N_2 1\pi$ と $N_2 2\pi$ の一次結合によるMO (エネルギー準位)の概念図

問題となるのは π_{in} と π_{out} の帰属の解釈です。Nilsson等は、これらの帰属に関して、新たなモデルを提案しています(図2参照)。3個の π 軌道(金属の $3d_\pi$, N_2 の 1π , 2π)が関与しているので、そのモデルを彼らは“Allylic configuration”と呼んでいます。図2で 1π の準位を除けば“Blyhodlerモデル”のback-donationの機構に等価なものです($N_2 p$ -Ni 3d nonbondingは“Blyhodlerモデル”ではbondingになります)。 π_{out} の帰属は、 $N_2 p$ -Ni 3d nonbondingです。このnon bondingは、 $3d_\pi$ からの寄与が主で、 1π , 2π のそれらは従になっています。図のnon bondingにおいて、 N_{in} 上での寄

与がないのは、 $1\pi + 2\pi$ によって位相の打ち消しが起こるからです。non bondingの主成分が $3d_\pi$ なので、そのバンドの広がりを考慮すれば、フェルミ準位近傍で N_{2p} -Ni $3d$ non-bonding の tail の部分と重なります。この重なりによって、 N_{in} のスペクトルでも見られることになります。これが π_{in} です。

π_{in} と π_{out} のピークの帰属に関しては、今までに他の分光法でも種々議論されています。ここでは $3d_\pi - 2\pi$ の結合軌道に帰属され、“ 2π 逆供与準位”とされています。

このように、従来の帰属の解釈と全く異なる解釈になっているのは、 5σ のピークが N_{out} のみのスペクトルに見られること、つまり、 5σ の電子分布は N_{out} に偏っています。従って、 5σ と金属電子 ($4s + 4p_\sigma$) の相互作用を斥力とみなす、ということです。単純な $3d_\pi - 2\pi$ の back-donation では、 π_{in} と π_{out} の二つのピークの帰属を説明できません。そこで、図2の Allylic configuration となったと思われます。(この結論に至るまでには、当然、思考錯誤はあったと思います。文献4)とそれ以前の論文では、帰属の解釈に関してニュアンスの差があります。Blyholder モデルについては、彼らの初期の論文では oversimplified という表現でしたが、文献4)では incorrect に変わっています。)

最後に、筆者の批判点を述べましょう。疑問の第一は 1π が吸着に関与する、言い換えれば、 1π が金属との結合軌道を作る (1π の縮退が解けること)、ということです。この点が従来の解釈 (1π は吸着質側に孤立している) と異なるところだと思います。第二は、 5σ と金属電子の相互作用は斥力 (Exchange repulsion) と解釈しています。これは、 5σ の電子分布は N_{out} に偏っている、ということの解釈からの結論です。

HOMO の 5σ は閉殻ですから、金属電子との斥

力があるのは当然ですが、吸着状態の平衡位置では、 5σ から金属の空準位への遷移も起こり、引力相互作用が必ずあります。この相互作用の大きさが吸着力のそれを決めています。従って、金属- 5σ の相互作用を斥力とするのは一面的だと思います。 5σ repulsion のために、吸着質の電荷分布の真空側 (金属の反対側) が相対的に負になってします。従って、金属の仕事関数は増加することになります。 N_2 の吸着によって金属の仕事関数は減少します (N_2 と CO (/Ni (100)) 吸着による金属の仕事関数の変化の符号は逆です)。

「Allylic configuration」は本質的ではなく説明のための方便だと思ったほうがよいと思います。つまり、Allylic configuration (例えば、 H_2CO の CO の構造と比較すれば、吸着質の $N_2(CO)$ の電子分布が大きく変化することになります。N - N (C - O) の振動数は、気体分子のそれに比べて大きく減少するでしょう。Allylic configuration では、従来から測定されている吸着系の UPS のピーク位置とも異なります。彼らの電子分布の理論計算の結果では、従来の N_2 -cluster の計算結果と変わりがないようにみえます。

文 献

- 1) 1-a) S. Ishi, Y. Ohno and V. Biswanathan, Surf. Sci. Vol 161, 1985, 349-372 : 1-b) J. of Scientific & Industrial Research, Vol 46, 1987, 541-567
- 2) S. Ishi and Y. Ohno, Surf. Sci. Lett. 139 (1984) L219
- 3) Ph. Avouris, N.J. DiNardo and J. E. Demuth, J. Chem. Phys. 80 (1984) 491
- 4) P. Bennich, T. Wiell, O. Karis, M. Weinelt, N. Wassdahl and A. Nilsson, Phys. Rev. B 57 (1998) 9274

(平成11年11月22日受理)