

金属表面上のキセノンの吸着

石 信 一*

Adsorption of xenon atoms on metal surfaces

Shin-ichi Ishi

要 旨

金属表面上のキセノン吸着に関する著者のレビューです。特に、キセノン-金属の吸着エネルギーと吸着キセノンの光電子分光法の解釈について述べた。

Abstract

This is a review of my studies about adsorptions of xenon atoms on metal surfaces, in particular, the studies of the interaction energy between a xenon atom and metal surfaces and of the interpretations about photoelectron spectroscopies with adsorbed xenons.

はじめに

本稿は、“金属表面上のキセノンの吸着”について著者の研究について述べたものです。専門的には、“Adsorption of xenon atoms on metal surfaces” (Thin Solid Films (Elsevier Sequoia S.A.), Vol. 201 (1991) 373-402) として公表されていますが、ここでは、そうした論文では書けなかった部分、研究の動機等についても述べています。

まず、希ガス吸着でのキセノン (Xe) 吸着の研究、特に、Xe-金属の吸着力及光電子分光法による吸着 Xe の研究の意義について簡単に述べておこう (希ガス以外の吸着の話題もありますが、その場合でも吸着媒 (substrate) は金属表面です)。希ガス吸着は希ガスの電子配置が閉殻であることから比較的単純な系と考えられます。ヘリウム (He) の基底状態の電子配置は $(1s)^2$ 、ネオン (Ne) では $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ 、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) では $(1s)^2 \cdots (ns)^2(np)^6$ 、 n は主量子数でそれぞれ 3、4、5 です。Ar、Kr、Xe のエネルギーは 15.8、14.0、12.1 eV で、二原子分子 N_2 、CO、 O_2 のそれら 15.6 eV、14.01 eV、12.30 eV と同程度です。

また、その吸着力も比較的弱く、通常、物理吸着のカテゴリーに入れられます。希ガスの吸着研

究において、ヘリウム原子と金属表面の相互作用の問題は、原子・分子線の回折・散乱の実験的立場から、また、基礎的な理論的研究の対象としての興味から古くから研究されています。He、Ne、Ar、Kr、Xe の順に希ガス-金属の相互作用は強くなり高温でも吸着します。例えば、Xe では液体窒素温度 (77K) で十分に吸着します。また、希ガスの吸着は、実用的には粉体 (触媒表面) の表面積を決めるのに用いられています。このときの希ガスの詰まり方は二次元の最密充填構造 (hexagonal close-packing; h.c.p.) が仮定されている。希ガスの吸着層の構造や占有面積は、LEED (Low Energy Electron Diffraction)、MBD (Molecular Beam Diffraction) 等によって調べることができます。飽和吸着量での Xe の吸着層の構造は、多くは最密充填で、一原子当たりの占有面積は $\sim 17 \text{ \AA}^2$ と見積もられます。このように、希ガス吸着の中で Xe 吸着の実験が他の希ガスの実験に比べて圧倒的に多くなっています。それ故、Xe 吸着の研究は希ガス吸着の研究の中で第一義的意義をもちます。とりわけ、Xe 吸着は通常の“物理吸着”のカテゴリーに収まらないところがあり、それに対する統一された解釈はありません。

今日の吸着の実験的研究では、通常、幾つかの測定手段が併用されています。その中で、電子分光法 (Electron Spectroscopy) は吸着層の構造、吸着量等の決定に大きな役割を果たしています。

*一般教科 助教授

吸着種の電子状態の研究は、結合状態等を理解する上で基本的であることから強い関心がもたれました。光電子分光法 (Photoelectron Spectroscopy; PES) は、系の電子状態の知見を与えることから、1970年以後、爆発的な発展を遂げました (PESにおいては入射光のエネルギーに対して、紫外光電子分光法 (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy; UPS)、X-線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) の呼び方も併用されます)。更に、励起源としてのシンクロトロン放射光 (Synchrotron radiation; SR) の利用によって一層の発展が期待されています。

光電子分光法の吸着研究への応用は、種々の金属表面上のメタノール (CH_3OH)、一酸化炭素 (CO)、酸素 (O)、水素 (H) 原子等の吸着に対して始まりました。それらの吸着質は金属との相互作用が強いために測定されるスペクトルの解析は複雑になります。一方、希ガスの吸着では、金属表面との相互作用が上記の吸着質に比べれば小さいのでスペクトルの解析はずっと単純であることが期待されます。従って、吸着のより原理的な理解を深めるため、光電子分光法によって希ガス吸着系が盛んに研究されるようになりました。光電子分光法の希ガス吸着系への応用は、XPSについては Erickson-Yates によって、UPS については Waslawski-Herbst によって始められました。電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS: 励起状態の情報を与える)、逆電子分光法 (Inverse Photoelectron Spectroscopy; I-PES: 非占有状態の情報を与える) を併用することによって、系の電子状態の全体像の理解が可能になっています。

Xe-金属の吸着力の問題

通常、希ガスの吸着力は Van der Waals 力と説明されています (“物理吸着”)。キセノン吸着では、以下に述べるようにそう単純ではありません。実験による He の吸着エネルギーの大きさは $\sim 0.2 \text{ Kcal/mol}$ 、Xe では $\sim 5\text{--}10 \text{ Kcal/mol}$ になります。固体 Xe の凝集エネルギーは 3.6 Kcal/mol ですから、吸着エネルギーはそれの2倍程度の大きさです。そのことから、Xe-金属の吸着力として、Van der Waals 力に $+a$ の吸着力が予想されます。 $+a$ の吸着力は弱い化学結合力のことで、この分野では “マリケンの電荷

移動力”^{*}と呼ばれている。 $+a$ の吸着力を必要とする根拠として上記の吸着エネルギーに加えて、Xe 吸着によって (1) 金属の仕事関数が変化する (2) 金属の電気抵抗が変化する等の実験結果が挙げられます。従って、Xe の吸着力を量子力学的に計算することは意味のある研究テーマでした。吸着力を多体問題として取り扱い方法として、当時、有力なものとして次の三つのものがありました：

(1) Toya の Congigulation Interaction method (CI)[†] (2) New-ns の Anderson model (3) Schrieffer の Induced covalent bond。現今では、Density fuctional method (DF) の拡張された計算が主になっています。

戸谷先生が “CI が化学者向きだ” と言われたことで私の研究テーマが決まった訳です。この “CI” 法は戸谷先生が水素吸着を論じた際に開発したもので、後年、Wojciechowski がアルカリ吸着に適用しました。三番煎じで、Xe 吸着に適用しようとしたものでした。水素及びアルカリ吸着では、吸着質の考慮すべき電子は s 電子のみですが、Xe 原子では最外殻の 6 個の p 電子になります。これらの p 電子間の電子相関をどのように定式化するか、という新たな課題がありました。つまり、吸着媒の金属電子の平行スピン間の相関を取り込んでいるので、それとの整合性を保つのに吸着質の電子に対しても同様な相関を取り込まなければならなかった。その課題が解決できず、結局、多大な時間を費やしたにも拘らず、“Journal of Negative Results” に投稿するような結果になりました。今日でも Xe の吸着力の解釈については決着がついていないと思います。Lang による DF による計算がありますが吸着エネルギーの大きさは出ていません。

Xe 吸着力の計算では実のあるものになりましたが、この計算過程を通して私の吸着観というものが養われました。ある時期に、アルカリ、希ガス、ハロゲン吸着を系統的に調べました。アルカリ及びハロゲンの吸着力は、CI の言葉で言えば、イオン項の寄与が大きいと予想されますが、私の計算では中性状態の寄与が主であることが結論されました。言い換えれば、吸着質と金属との電子の相互作用のよって電荷の偏りが起こるにしても、結果としては吸着質は中性状態に近い状態

* J. C. P. Mignolet による

[†] 量子化学計算法での CI の意味するところは同じですが計算 (近似) のレベルは異なる。

なのです（これは、金属表面上の気体吸着の一般的な性質として理解してよいと考えています）。吸着媒として金属表面に限れば、アルカリ及びハロゲン吸着に“イオン吸着”というべきものはないのです。

速報C.P.Flynn and Y.C.Chen, “Work function and bonding energy of rare gas atoms adsorbed on metals” Phys.Rev.Lett, Vol 46 (1981) 447のabstractを読んだときには大変驚きました。Xeの吸着力の解釈については決着はついていないと書きましたが、その速報の主張は、希ガス吸着の puzzle を解いた、ということでした。速読後の感想としては、著者らの言い分は容易に理解できますが、論拠に対しては多に疑問でした。彼らは、光学的な反射励起スペクトルの考察に基づいて“Optical Switch model”を提唱します。その model の命名は、金属の仕事関数と吸着原子の $(n+1)s$ 電子のイオン化エネルギー I^* (np 電子のイオン化エネルギーから $np \rightarrow (n+1)s$ の励起エネルギーの差として定義した量)の大小関係でスペクトルの形状が特徴的に変わる、とすることに依るのだと思います。キセノン吸着の吸着エネルギーと仕事関数変化の実験データについて私は既に詳しく調べていたので、速報の図の中で用いられているデータを見たとき、瞬時に一般性に欠けていることはわかりました。しばらくして、Demuth 等は上述のモデルに疑問をもち、Flynn 等のいう ϕ と I^* の関係を満たす多結晶表面及び単結晶の金属を選び、電子エネルギー損失分光法(EELS)によって吸着 Xe の励起スペクトルを測定しました。Demuth 等の結果では、金属の種類と吸着率に拘らず ~ 8 eV のピークがスペクトルに現れています (Optical switch は起こらないという結論です)。Demuth 等の結果は、その後、Schönhense 等の Spin-Resolved PES (SR-PES) による吸着 Xe の励起スペクトルによっても確認されました。

著名なグループによる“Optical Switch model”の提唱に関して、それらの“特異なスペクトル”の解釈を試みた幾つかの理論の論文が出てきました。また、モデルの批判に対して、Flynn 等は再実験を行い、再現性が確認されたという報告しています。“Optical switch”は特殊な実験結果であった、と解釈されるものなのでしょう。こうしたことに拘って、publish された論文といっても色々あるものだ、ということが理解できるようになりました。

吸着 Xe の光電スペクトルの問題

論争の背景となる吸着キセノンの光電子スペクトルの形状の特徴について述べておきましょう：

金属表面上のキセノンの UP スペクトルでは、フェルミ準位 (E_F) から測って 5-8 eV に二つのピークが測定される。二つのピークは下地の表面状態を反映してピーク位置や形状が変わる。吸着 Xe のスペクトルを気相のそれと比べると、スピン-軌道相互作用 (Spin-Orbit interaction; S-O) による分裂した二つのピーク (μ_1, μ_2) が幅広になっています。 μ_1 と μ_2 のピーク間隔 ($|\mu_1 - \mu_2|$ と名付ける) は ~ 1.3 eV で、 μ_1 のピーク幅は μ_2 より幅広で、その大きさは ~ 0.3 eV です。

次に、スペクトルの帰属の論争点について述べておきましょう：Waclawski-Herbst は、ピーク μ_1 の幅広を説明するのに結晶場理論で試みました。その理論によって幅広を説明するには、金属表面原子の電荷が $0.5e$ (e は素電荷) になります。しかし、その電荷の大きさを金属表面で仮定するのは不合理であることが指摘されました。更に、結晶場理論から計算された角度依存のスペクトルは角度分解スペクトルの実験結果に反することが立証されました。従って、今日では、結晶場の効果は非常に小さく幅広の主要因ではないと考えられています。

結晶場に代わるものとして、Matthew-Devey と Antoniewicz は、独立に鏡像電荷遮蔽の効果 (Image charge screening effect) を考えました。その方法による幅広の説明は次のようなものです： Xe^+ の $^2P_{3/2}$ 状態は表面から遠くでは縮退しているが、表面に近づくと磁気量子数 ($mJ = \pm 3/2$ と $mJ = \pm 1/2$) の縮退が解けます。即ち、 $^2P_{3/2}(mJ = \pm 3/2)$ と $^2P_{3/2}(mJ = \pm 1/2)$ の電荷分布が異なっているので、表面に近づいたときに鏡像ポテンシャルの大きさに差が生じます。分裂したエネルギー準位の順序は、 $^2P_{3/2}(mJ = \pm 3/2)$ が $^2P_{3/2}(mJ = \pm 1/2)$ に比べて高くなります。

他方、Horn-Bradshaw 等は、スペクトルの吸着率依存を測定して、 $\theta > 0.7$ になるとピーク μ_1 が急に幅広になる結果を得ました (θ を飽和吸着量とする)。彼らは、Xe の吸着量が増えると Xe-Xe の間に重なりが生じそれによって $^2P_{3/2}$ の縮退が解ける、としてピークの幅広を説明しました。分裂したエネルギー準位は、さきの鏡像理論による準位とは逆で、 $^2P_{3/2}(mJ = \pm 3/2)$ が $^2P_{3/2}(mJ = \pm 1/2)$ に比べて低くなります。

このように、ピーク μ_1 の縮退が解ける摂動の原因を何に求めるかによって、解けたエネルギー準位の順序が変わってきます。ピーク μ_1 の幅広を説明する従来の理論では、出発点として吸着原子の電子状態を気相のそれと同じとして、ある相互作用を取り入れて $^2P_{3/2}$ の縮退が解けるとしました。言い替えれば、(Xe-M)系の吸着状態の効果は無視し、 $Xe^+/-M$ の相互作用によって説明するものでした。

私は、当初上記の事柄を全く理解できませんでした。Xe 吸着の基本的な考え方が異なると考えたからです。これらのスペクトルの読み方がわかるようになったのは、CO 吸着の光電子スペクトルの勉強後でした。問題のスペクトルの解説の第一歩は、吸着 Xe のスペクトルがアルカリハライドのそれに類似しているのでは？ ということに気付いたときです[‡]。それで、光電子スペクトルの本でアルカリハライドのスペクトルを見つけ、その文献を探しました。予想通り、アルカリハライド (CsI) のハロゲン (I) のスペクトルは、吸着 Xe のそれに酷似していました。後は気相・アルカリハライドの術語を吸着系のそれに読みかえれば良いだけでした。それで、S-O 相互作用を俄勉強し(相対論的な量子力学なんて習ったことがない)、以下のような分子論的な定式化(吸着の効果を始めから取り入れる)を試みた訳です：

Xe 原子が金属表面に近づくと Xe 原子の 5p 軌道の縮退が表面との相互作用によって解けることが期待できます。今、座標系を表面に垂直に z 軸、x と y 軸は表面に平行とする。Xe 原子の基底状態の電子配置は $\cdots(5p)^6$ で、最外殻軌道の 5p は金属との相互作用によって、 $5p\sigma$ と $5p\pi$ に分離します。ここに、金属は軸対称性をもつ巨大分子とみなします。吸着 Xe の基底状態の電子配置は $\cdots(5p\sigma)^2(5p\pi)^4$ で、その電子状態は直線分子の電子状態を表す記号を用いて $^1\Sigma$ です。イオン化状態は、 $5p\sigma$ と $5p\pi$ 軌道からのイオン化では異なります。 $5p\sigma$ 軌道からのイオン化によってできる電子配置は $\cdots(5p\sigma)^2(5p\pi)^3$ 、 $5p\pi$ 軌道からのイオン化によってできる電子配置は $\cdots(5p\sigma)^2(5p\pi)^3$ で、電子状態はそれぞれ $^2\Sigma$ 、 $^2\Pi$ です。電子項 $^2\Pi$ は、S-O 相互作用によって $^2\Pi_{3/2}$ 、 $^2\Pi_{1/2}$ に分裂します。分子の多重項の分裂は等間隔

です。他方、原子の 2P 状態の S-O による $^2P_{3/2}$ 、 $^2P_{1/2}$ への分裂は 2P 準位に関して 1:2 です。

Xe^+ と金属表面との相互作用を考えると、 σ 軌道にホールがある $^2\Sigma$ 状態が、 π 軌道にホールがある $^2\Pi$ よりエネルギー的には安定化します。この結論は、 Xe_2^+ 分子 ($Xe+Xe^+$) の最低イオン化状態が、 $^2\Sigma_{1/2}$ (実験及び理論とも) であることから必然的なことと私は思っていました。しかし、次のような反論が Schönhense 等 (Appl. Phys. A41 (1986) 39) から出てきました：“It is worthwhile being mentioned that for $b=d=0$ Fig. 4 is equivalent to the Ishi and Ohno model in which the (Xe+Metal) system is described by the configuration $(\sigma 5p)^2(\pi 5p)^4$ with π orbitals being further split into $\pi_{3/2}$ and $\pi_{1/2}$ by spin-orbit interaction. …… Qualitatively, however, they obtain the wrong ordering. (原文のまま)” しかし、これは一方的な批判です。何故なら、彼らのスペクトルは全て $\theta \sim 1$ の測定結果です。 $\theta \sim 1$ では、Xe-Xe の粒子間相互作用を無視する訳にはいきません。比較するには、 $\theta \sim 0$ のスペクトル (実験的に難しい。彼らの実験 (SR-PES) は、吸着系への応用の先駆的な実験で誰でもできるという代物ではないのです)、あるいは、気体 Xe_2^+ のそれらでなければいけません。今日では、実験技術も高度化しているので、この帰属の問題に興味を持つ人が出てくれば、決着の日も近いかも知れません。

上記の方法は我々の専売特許[§]ですから、水銀 (Hg) の 5d-コアスペクトルの微細構造及び吸着 Xe の原子価エネルギー領域の励起スペクトルの帰属の問題に容易に適用できました。一般に、吸着系のコアスペクトルの S-O 相互作用に基づく微細構造の帰属の考察については、我々の方法は有力だと思います。

固体・固体表面等の凝集系の光電子スペクトル (PES) において、測定されたピーク位置は一般に気体のそれとは異なる。ピーク位置は、ある基準点から測ったイオン化エネルギー (あるいは結合エネルギー) と解釈される。まず、ピークシフトの定義に必要な量とその記号を導入しましょう：
 I_{gas}^v と $I_{ads}^v (=I_{ads}^F + \phi - \Delta\phi)$ は気相及び吸着系での真空準位 (Vacuum level) から測ったイ

[‡] 振り返ってみると、何故 Xe_2 のスペクトルでなく、アルカリハライドのそれだったのか、ということです。前者のほうがより問題に直接だったのに。

[§] 落ち着いて考えると、問題へのアプローチが分子軌道法 (Molecular orbital method: MO) か原子価結合法 (Valence bond method: VB) か、という違いだと思えるようになりました。上記の方法は単に MO 的なアプローチだったのです。

オン化エネルギーとします。 ϕ は金属の仕事関数、 $\Delta\phi$ はXe吸着に伴う仕事関数変化、 I_{ads}^F はフェルミ準位(E^F)から測ったイオン化エネルギーです。

$$\Delta I = I_{gas}^V - I_{ads}^V \quad (1)$$

ここに、量 ΔI_i をイオン化エネルギーのシフト (あるいは結合エネルギーのシフト) といい、

$$\Delta I = \Delta I_i + \Delta I_f \quad (2)$$

と表します。 ΔI_i は、Xe吸着による始状態のエネルギー変化に関するもの('initial' (始状態) 効果と呼ばれています)、 ΔI_f は、終状態において光電子放出に伴って生成されたホールを遮蔽する電子の再配置に起因するエネルギー変化です ('final' (終状態) 効果と呼ばれています)。

Xe吸着系のUPスペクトルのシフトに関する論争は、PAXの解釈に関連しています。PAXの推進者である Wandelt 等は、シフトは始状態効果による、と主張しました。つまり、ピーク位置は下地に種類に依らず

$$I_{ads}^V = I_{ads}^F + \phi - \Delta\phi \sim 12.3(eV) = constant \quad (3)$$

一定です。 ΔI の大きさは吸着に伴う仕事関数の変化の大きさ $\Delta\phi$ が決めている：

$$\Delta I = \Delta\phi \quad (4)$$

即ち、シフトは'initial' (始状態) 効果であるという。Wandelt 等は、種々の表面上で上記の関係が成り立ち、PAXが表面の微視的状态の分析手段として有力であることを示そうとしました。しかし、上式は全くの偶然であることが次第に明らかになりました。

私は、当初 Wandelt 等の主張に共鳴していましたが、以下のような考察から彼らとは全く反対の立場をとることになりました。問題の論争点は ΔI の大きさを決めているのは ΔI_i と ΔI_f のどちらが主か？ということである。その解決には、 ΔI_i と ΔI_f の大小を明確にすることが必要になります。そこで、次のような系の全エネルギーに結び付ける定式化を試みました：

$$I_{gas}^V \text{ と } I_{ads}^V \text{ は系の全エネルギーの表式 (定}$$

義式) を使って、

$$I_{gas}^V = E(Xe^+) - E(Xe) \quad (5)$$

$$I_{ads}^V = E(MXe^+) - E(MXe) \quad (6)$$

と書けます。記号+は系から一個電子が抜けたイオン化状態を示す。このとき、ホールはXe原子に局在している。PESでは、(MXe)中性状態が始状態、(MXe⁺)イオン化状態が終状態になります。シフトを系の相互作用エネルギー (定義式) に関係づけると、

$$-\Delta E = E(MXe) - \{E(M) + (Xe)\} \quad (7)$$

$$-\Delta E^+ = E(MXe^+) - \{E(M) + (Xe^+)\} \quad (8)$$

と書きます。(7)、(8)式で辺々引算し、(5)、(6)と(1)式から、

$$-\Delta E + \Delta E^+ = I_{gas}^V - I_{ads}^V = \Delta I$$

で(2)式から、

$$\Delta I_i = -\Delta E \quad \Delta I_f = \Delta E^+ \quad (9)$$

と書けます。よって、 ΔI の大きさについて Wandelt 等は ~ 1.1 eV を主張するが、多くは $\sim 1-2$ eV となります。 ΔE は吸着エネルギーの大きさであるから、 $\Delta E < 0.5$ eV です。従って、シフトとの大きさは $\Delta I \sim 1-2$ eVであるから、 $\Delta E \ll \Delta E^+$ でなければならない。それ故、 $\Delta E^+ = \Delta I_f \sim \Delta I$ 、つまり、シフトの大きさを決めているのは終状態効果による、と結論できます。

この方法で、吸着Xeの層依存シフト、逆光電子スペクトルのシフト、更に、オーージュ分光のシフトを論じました。しかし、私自身は、上記の方法の意義については半身半疑なのです。そもそも、シフトを(1)式のように分離することにどれほどの意義があるのか、ということです。従来、かなりの数の文献がシフトを“一電子エネルギーのシフト”として取り扱っていました。私は、この“一電子エネルギーのシフト”という概念が理解できませんでした。それで、仕方なく上記の定式化を試みた訳です。

(平成12年11月27日受理)

[†] 吸着Xeをプローブとして表面状態を探る PES を PAX (Photoelectron of Adsorbed Xenon あるいは Rare-gas Titration) という。atomic-scale の表面状態を反映する、ということで注目を集めました。

