

講義ノート

I. 固体表面の電子論

北大触媒研究所 戸谷 富之

目 次

- § 1. 金属表面における電子密度分布
 - (1) Spreading effect
 - (2) Smoothing effect
- § 2. 表面準位
 - (1) Zone boundary での表面準位
 - (2) 遷移金属の表面準位
- § 3. Photoemission electron spectroscopy (PES) による表面準位及び水素吸着の電子状態
 - (1) タングステン(100)面の電子スペクトル
 - (2) 水素の吸着による電子スペクトルの変化
- § 4. 吸着理論
 - (1) Anderson model による吸着理論
 - (2) Configuration Interaction (CI) による吸着理論
 - (3) Schrieffer の吸着理論
 - (4) 吸着の電子スペクトル理論
- § 5. 二つの吸着状態と吸着による電気抵抗変化
 - (1) 薄膜の電気抵抗変化
 - (2) 金属薄膜の吸着による電気抵抗変化の実験例
- § 6. 白金電極の吸着による光の反射率の変化
- § 7. 吸着水素の NMR

はじめに

固体表面に関する研究はかなり古くからなされて来た。金属と電解質溶液との界面にできる Helmholtz の電気二重層は 1879 年に、Gibbs の吸着の熱力学的研究は 1888 年の

戸谷富之

ことである。固体の仕事関数なる概念の萌芽は Millikan が Einstein の光電効果から Planck の定数 h を実験から直接きめようとしたとき (1913 年) から始まる。電球や二極管, 三極管に関して, 基礎的な吸着や仕事関数の研究が広範囲に行なわれはじめたのは, Langmuir を中心として 1915 年頃からである。電界電子放射の Fowler - Nordheim の式は 1928 年に, 電熱子放射の Richardson - Dushman の式は 1923 年にそれぞれ導びかれた。

Lennard - Jones は古典的な原子・分子論から吸着の研究を行った。こうした研究から吸着が固体表面の触媒作用や電極反応に主な役割を果すという認識から, Rideal, Polanyi, Frumkin, Horiuti, Emmett 等によって, 1930 年代から広範囲な研究がなされた。

固体表面の主な対象は,

- (a) 金属表面の電子の密度分布
- (b) 固体表面の表面準位
- (c) 表面による電子の多重散乱
- (d) 表面プラズマ
- (e) 半導体表面の電子状態
- (f) 固体表面の格子振動
- (g) 固体表面による原子・分子散乱
- (h) 吸着および触媒作用

等であるが, 今日お話しするのは, 金属表面の電子論(a)(b), 特に(h)についてである。

§ 1. 金属表面における電子密度分布

金属の仕事関数は, 金属のフェルミ面から一個の電子を外にひきだすのに必要な仕事で, 主に寄与する部分は, (1)金属のバンド構造によるものと, (2)電子密度分布が一様な分布をしている内部とは異なって, 表面では, 一様でなく電気二重層ができるための部分との和で与えられる。この電気二重層は, 以下に説明するように spreading effect (滲みだし効果) と smoothing effect (ならし効果) によるものである。

(1) Spreading effect (滲みだし効果)

Bardeen¹⁾ により 1936 年にはじめて論ぜられたものである。

電子密度分布が一様に ρ_0 である金属を割って表面を作ったと考えられる。図 1 に示すように縦の破線の所に新しい表面ができると, 表面の近傍では電子の密度は, 内

部から外部に滲みだし、表面内部は正に、外部は負になって、二重層が形づくられ仕事関数は大きくなる。表面近傍の詳しいことは文献 2) に譲るが、簡単なモデルとして、よく次のようなものが用いられる。即ち、表面に垂直な方向を Z 軸にとって、

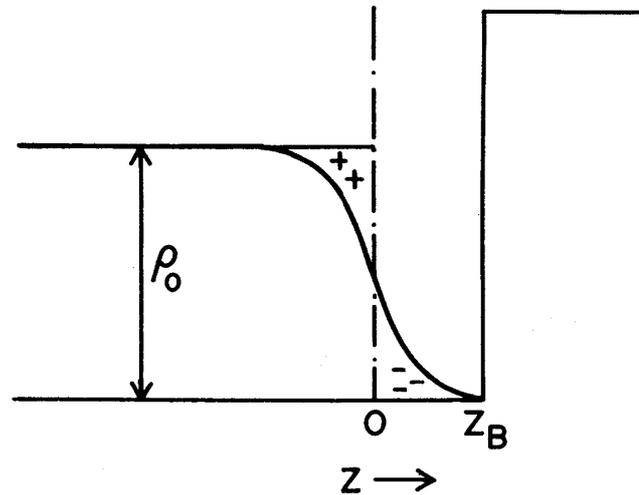


図 1. 電子密度分布と電気二重層

$$\rho(Z) = \rho_0 - \frac{1}{2}\rho_0 \exp(\beta Z) \quad (Z < 0) \quad (1)$$

$$\rho(Z) = + \frac{1}{2}\rho_0 \exp(-\beta Z) \quad (Z > 0)$$

ここで、 β は定数で、表面エネルギーを極小にするようにきめる。

表面エネルギーは、 β の関数として

$$E_s(\beta) = A \frac{\rho_0^{5/3}}{\beta} \left\{ \frac{1.2}{2^{5/3}} - 1.585 \right\} + 0.6B\rho_0\beta \cdot 2 \ln 2 \\ + \frac{\rho_0 V'_0}{2\beta} \exp(-\beta Z_B) + \frac{\pi B^2 \rho_0^2}{2\beta^3} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、

戸谷富之

$$A = \frac{4\pi h^2}{5m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{5}{3}}, \quad B = \frac{h^2}{32\pi^2 m} \quad (3)$$

V'_0 は滲みだす前の金属電子のポテンシャル, Z_B はポテンシャル壁までの距離である。

井戸型のポテンシャルの壁の位置は, ポテンシャルの大きさが無限大のときは, 図1で $\rho = 0$ になる $Z = Z_B$ の所であるが, ポテンシャルの深さが $\xi_0 + \phi$ (ξ_0 はフェルミ準位の運動エネルギー, ϕ は仕事関数) のときは, 壁の位置は,²⁾

$$Z_B k_F = \frac{3}{4} \left\{ \frac{\pi}{2} + \left(\frac{\phi}{\xi_0} - 1 \right) \sin^{-1} \sqrt{\frac{\xi_0}{\xi_0 + \phi}} - \sqrt{\frac{\phi}{\xi_0}} \right\} \quad (4)$$

となる。 k_F はフェルミ準位の電子の波数である。

(2) Smoothing effect (ならしの効果)

金属表面の(100), (110), (111) 面等では, 仕事関数がかなり異なる。(1)に述べた spreading effect の大きさは面によってあまり違いはないが, ここに述べる smoothing effect によって, 面によって仕事関数が大きく変ることは Smoluchowski³⁾ により1941年に説明された。

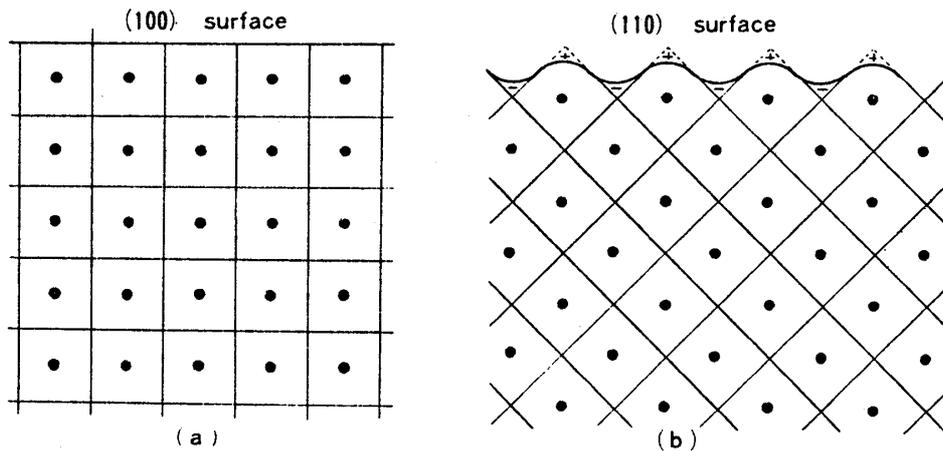


図2 電子密度の smoothing (a) W(100) 面 (b) W(110) 面

単純立方格子の(100)面と(110)面を例にとる。図2で, (a)は(100)面で,

表面に沿っては、滑らかに分布していて smoothing はおこらない。しかし、(b)の(110)面は面をつくる前は点線のように角ばった分布していたのが、面をつくと、smoothing をおこし実線の如くなる。smoothing は正の二重層を作るので、仕事関数を減少させる。

表1に、タングステンの単結晶面の仕事関数をあげておく。⁴⁾ Smoluchowski の理論値は最下段に示してある。

表1 Field Emission によるWの単結晶面の仕事関数 (Solid State Surface Science (M. Dekker, Inc. N. Y. 1969) Vol. 1. Chapter 4.) と Smoluchowski の計算結果 (ϕ_{cal} は (111) 面の仕事関数を基準にしている) 単位 eV.

	110	111	112	100
Drechsler and Müller	5.70			
Houston Müller	5.70– 5.99	4.39	4.65– 4.88	4.71
Young and Müller	5.96			
Van Oostrom		4.40		
Holscher		4.40		5.2
Best estimate	5.84 ± 0.05	4.40 ± 0.01		
ϕ_{cal}	>4.78	4.40	4.62	4.61

§ 2. 表面準位

Tamm⁵⁾ (1932年) は、表面近傍のポテンシャルが内部と異なっているとき、表面にのみ局在するような、所謂表面準位が存在し得ることをはじめて証明した。また、Shockley⁶⁾ (1939年) は、二つのバンドの縮退が擾動によってとけて、gap ができる場合表面準位ができる可能性があり、そのエネルギーの値は gap 内にあることを導いた。

戦後、しばらくは Coulson⁷⁾, Koustecky⁸⁾, Grimley⁹⁾ 等により、主に半導体を対象

とした表面準位の研究が多くなされてきた。最近、実験の進歩とともに再び多くの論文が見られるようになった。特に、遷移金属の表面準位が、紫外線による photo-electron spectroscopy (PES) で見られるようになり、多くの理論もでている。

(1) Zone boundaryでの表面準位¹⁰⁾

簡単のため、一次元で考える。二つのバンド、 $E_1(k) = k^2$ と $E_2(k+h) = (k+h)^2$ ($\frac{\hbar^2}{2m} = 1$ とし、 k は波数ベクトル、 h は $-\frac{2\pi}{a}$ なる逆格子ベクトル、 a は格子定数である) は、Bragg 反射により zone boundary $k_B = \frac{\pi}{a}$ で縮退がとける。 $V(h)$ を二つのバンド間の interaction のフーリエ成分とすると、次の secular determinant によって固有値が与えられる。

$$\begin{vmatrix} E - E_1(k) & V(h) \\ V^*(h) & E - E_2(k+h) \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

k を実数にとれば、普通のバンドの準位が求まるが、表面準位では、 k は複素数となる。 k を実と虚の部分、 $k + i\kappa$ とおくと、surface state の波動関数 $\phi_{ss}(z)$ は、

$$\phi_{ss}(z) = A e^{\kappa z} \cos\left(\frac{|h|z}{2} + \delta(E)\right) \quad (6)$$

$$\kappa^2 = -E - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left[4E\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + |V(h)|^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\sin 2\delta(E) = \frac{\kappa |h|}{V(h)} \quad (8)$$

と与えられる。 A は規格化定数である。 $Z > 0$ を真空領域とすると、

$$\phi = \exp\left[-(V_0 - E)^{\frac{1}{2}} z\right] \quad (z > 0) \quad (9)$$

と与えられる。 $z = 0$ で、 $\frac{d}{dz}(\ln \phi)$ が連続とおくと

$$\tan \delta(E) = \frac{2}{|h|} \left[\kappa + (V_0 - E)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (10)$$

となる。これより、表面準位のエネルギー E_s 、波動関数 $\phi_{ss}(z)$ 等が求まる。

(2) 遷移金属の表面準位¹⁰⁾

次に、s-バンド、d-バンドとの混成からできる表面準位を考える。 $E^{(s)}(k)$ 、 $E^{(d)}(k)$ をsとdの無擾動のエネルギーとし、 $k=k_c$ で二つのバンドが縮退するとすると、擾動により二つのバンドは split し、

$$E = \frac{1}{2} \left\{ (E_s + E_d) \pm \left[(E_s - E_d)^2 + 4|A_k|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (11)$$

となる。(図3参照) k_c 近傍では、

$$E_s = \epsilon_s + ak \quad E_d = \epsilon_d - bk \quad (12)$$

$$a = \left(\frac{dE^{(s)}}{dk} \right)_{k=k_c} \quad (13)$$

$$b = - \left(\frac{dE^{(d)}}{dk} \right)_{k=k_c}$$

$$k_c = \frac{\epsilon_d - \epsilon_s}{a + b} \quad (14)$$

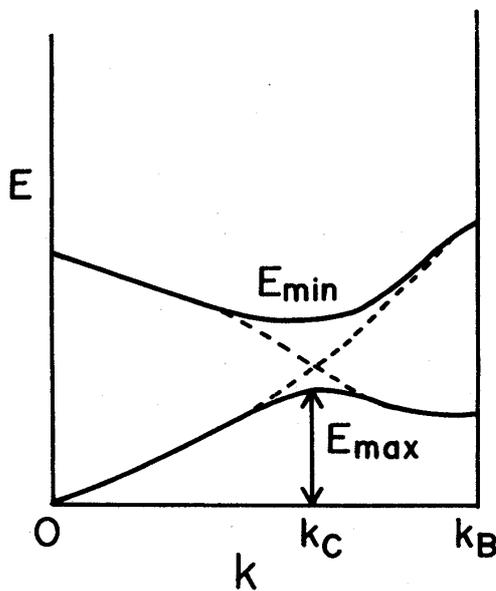


図3 エネルギー準位の split

と与えられる。 $a = b = m$ の場合は、図の E_{min} 、 E_{max} の波数の実数部分は同じになるので、式が簡単になるが、一般性はそこなわれない。前と同様に、複素数の波数を考えると、表面準位の波動関数は

(5)と同様に、

$$\phi_{ss}(z) = A_d e^{\kappa z} \cos(k_c z + \delta(E)) \quad (15)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{m^2} (|A_k|^2 - E^2 - m^2 k_c^2 + 2mk_c E) \quad (16)$$

$$\sin 2\delta(E) = \frac{\kappa m}{A_k} \quad (17)$$

となって、前式(6)で $\frac{2}{h}$ を $\frac{1}{k_c}$ におきかえれば全く同じになる。

戸谷富之

Δ_k は、金属イオンの近傍の実際のパテンシャルと無擾動のパテンシャルの違いか、あるいは spin-orbit coupling による擾動等による。

§ 3. Photoemission electron spectroscopy(PES) による表面準位及び水素吸着の電子状態

電子分光には、電界放射電子分光 (Field-electron spectroscopy, FES)¹¹⁾ Ion neutralization spectroscopy (INS)¹²⁾, 光電子分光 (Photo-electron spectroscopy, PES)¹³⁾ 等があるが、ここでは、PES による表題の研究結果を述べよう。

(1) W(100) 面の電子スペクトル

$h\nu$ が 7 ~ 21eV の紫外線を単結晶の表面にあて、表面に垂直方向に放出される電子のエネルギー・スペクトルをとると、直接バルク内のバンド間の遷移により放出されたものと、表面準位にある電子が放出されたものと、明瞭に区別できるので、その点すぐれたものである。

図4は、Feuerbacher と Fitton¹³⁾ によるものであり、W(100) 面から垂直に放出された電子のエネルギー・スペクトルである。光のエネルギーは

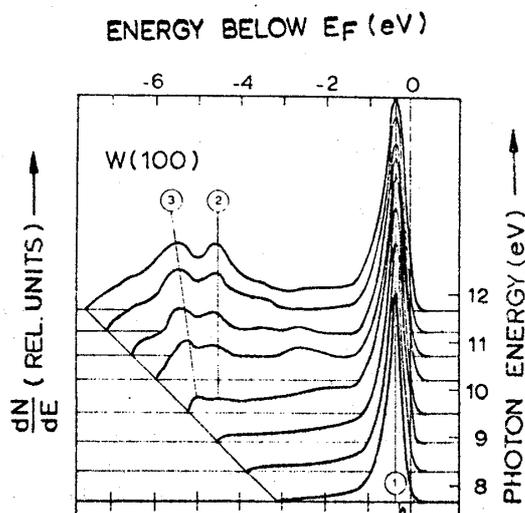


図4 W(100) 面の光電子スペクトル

7.7 ~ 11.7eV までで、図の右側の縦軸で示す。それぞれの光のエネルギーを基線にして光電子のエネルギーのスペクトルを示す。縦軸の左側に光電子のエネルギーの分布密度を、横軸はフェルミ・エネルギーを基準にしたエネルギー値を示す。これは測定された光電子のエネルギー値に仕事関数を加え、照射した光のエネルギーを差引いたもので、光電子がはじめにあったレベルのエネルギー値を示す。

図4の①で示した -0.4eV の peak は光のエネルギー値に無関係で、FES によっても既に観測されている。¹⁴⁾ これは、次に述べるように W(100) 面の表面準位にある電子によるものと考えられ、Forstmann¹⁵⁾ 等により理論的に予言されたものである。

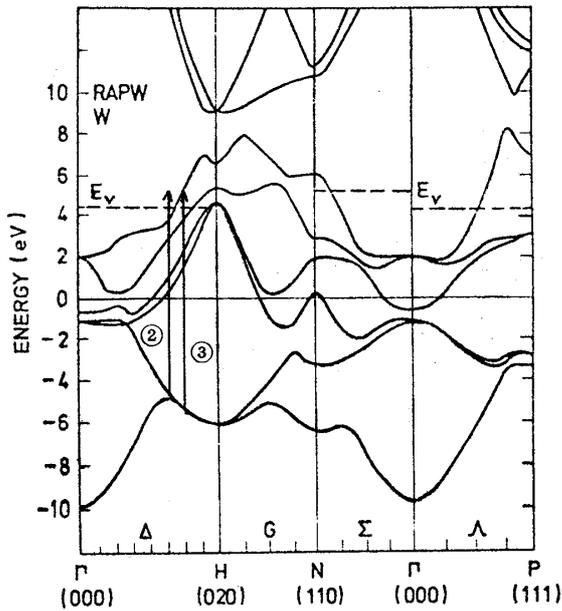


図5 Wのバンド構造
(相対論的APW法の計算)

図5は、Christensen¹⁶⁾の求めたWのバンド構造で、エネルギー値はフェルミ準位を零にとっている。E_vで示した破線は仕事関数を加えたものである。-0.4 eVのpeakはk~(0, 0.25, 0)付近で二つのΔバンドのsplitした間にできた表面準位であると考えてよいことを示している。

光が9.5 eV以上のエネルギーのものには、図4で②③で示す二つのピークが現われる。③は、①のピークと異なり、光のエネルギーによりそのエネルギー値は変化している、表面準位によるものではない。図5の矢印で示す inter-

band transitionによるものであることは間違いないと思われる。②のpeakに対応する interband transitionは図5に見られるように不可能である。②の矢印で示したようにdN/dEの大きな-5 eV付近にある電子が直接金属外に放射されたものか、あるいは-5 eV付近の表面状態に由来するものであろう。但し、このような表面状態が可能かどうかは理論的には、まだ計算されていない。(110), (111)面については文献13)を参照されたい。

(2) 水素の吸着による電子スペクトルの変化^{17) 18)}

図6に、Wの(100)面に水素を少しずつ吸着させていったときの光電子スペクトルを示す。光のエネルギーは10.2 eVである。一番下の太い実線は水素を吸着させる前のもので、図4の10.2 eVのときと同じで、-0.4, -4.5, -5.2 eVのところそれぞれピークがある。縦軸の右側に水素を吸着させたときの exposure (圧力×時間)を示している。各々の exposure から、水素のWの(100)面への sticking probability s として、 $s = s_0(1-\theta)$ 、 $s_0 = 0.2$ として、飽和吸着のときには、 1.5×10^{15} atoms/cm² として、吸着率 θ を算出したものが、右側のそれぞれの基線のところに示してある。各被覆率 θ のときの光電子のエネルギー・スペクトルからW(

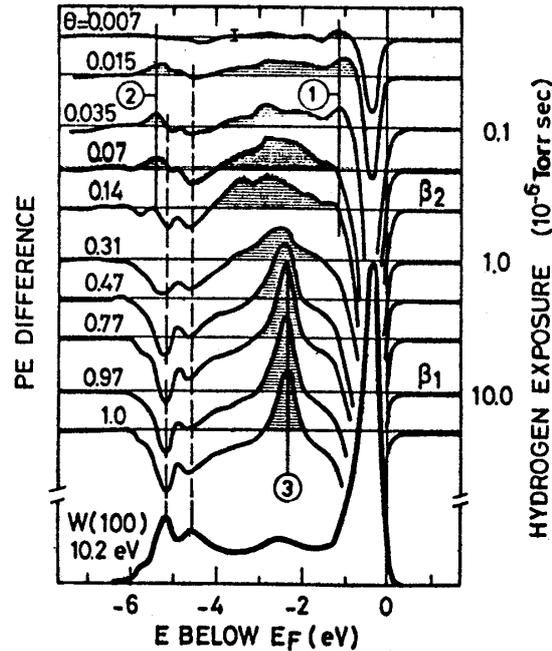


図6. W(100)面の水素吸着による光電子スペクトル(10.2 eV)

100)の吸着のないときのもの(図の下の実線で示してある)を差引いたものが示されている。

特徴のひとつは、 -0.4 eV のピークは、吸着とともに急激に減少し、大略 $\theta = 0.2 \sim 0.3$ のところで消える。これらの吸着率で、水素のLEED(low energy electron diffraction)のパターンはC(2×2)構造を示す。また -4.5 eV のpeakもinterband excitationの -5.2 eV にあるpeakも次第に小さくなり、 $\theta = 1$ で殆ど消える。

吸着のごく初期($\theta = 0.007$)では、 -1.1 、 -5.4 eV (図6の①と②)にピークが現われるが、 $\theta = 0.2 \sim 0.3$ で消える。一方、 $\theta = 0.015$ から -3.0 eV 付近にブロードなピークが現われ、吸着が進むにつれて、幅は狭く中心はやや大きくなる。 $\theta = 0.5$ より大きいときには、ピーク位置は -2.5 eV に、幅は 0.5 eV (図6の③)になる。

図7は、 $\hbar\omega = 21.2\text{ eV}$ によるW(100)面の水素吸着が $\theta = 0$ と $\theta \approx 1$ のときのスペクトル及び両者の差を示したものである。また図8は、同著者らによるW(100)面に水素等を吸着させたときの仕事関数の変化を示す。 $\theta < 0.1$ では仕事関数の変化は

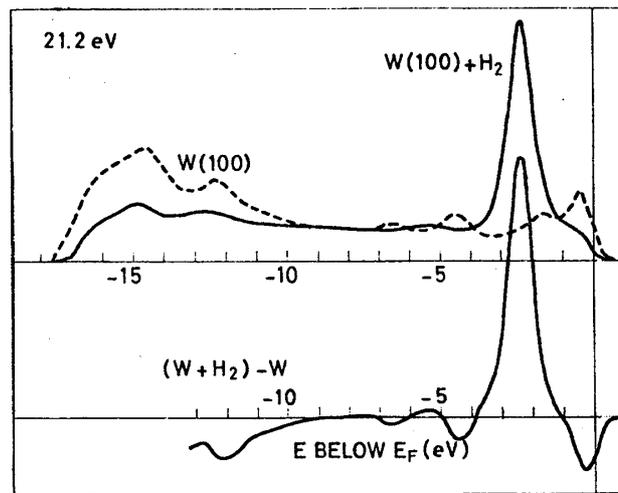


図7 W(100)面の水素吸着による光電子スペクトル(21.2 eV)

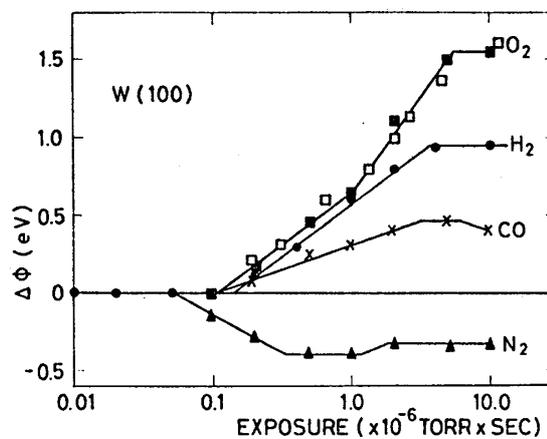


図8 種々のガスの吸着によるW(100)面の仕事関数の変化

殆どなく、スペクトルは -1.1 eV と -5.4 eV に分れており、 $\theta > 0.1$ でほぼ liner に仕事関数は大きくなり、スペクトルは $-3.0 \sim -2.5\text{ eV}$ である。

尚、図9及び10に、W(110)及びW(111)に水素が吸着したときの電子エネル

ギーのスペクトルを示しておこう。

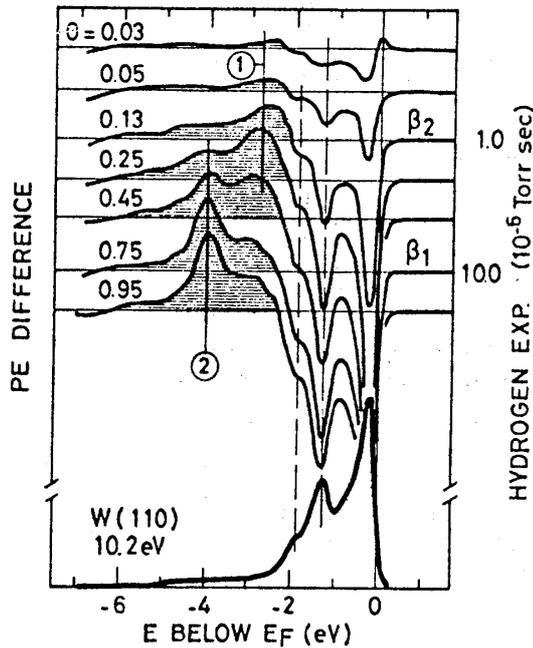


図9 W(110)面の水素吸着による光電子スペクトル

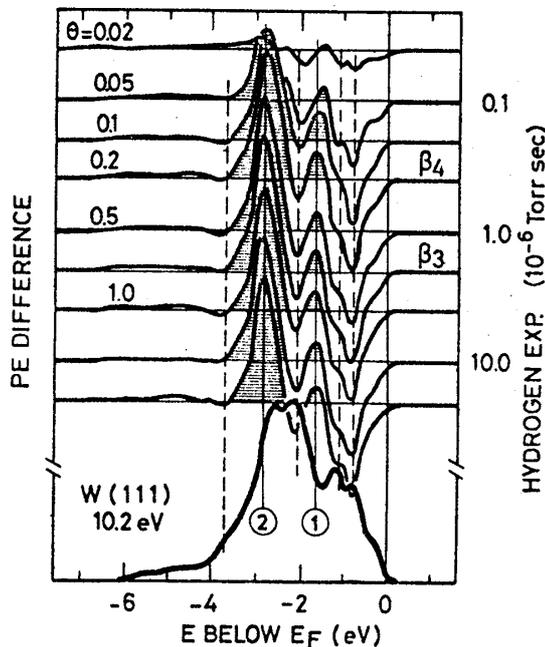


図11 W(111)面の水素吸着による光電子スペクトル

同著者らによる、CO, O₂, N₂の吸着によるスペクトルについては文献のみをあげておく。¹⁸⁾

最後に、表面準位の励起や interband transition による光電子のスペクトルが吸着によって、何故消失するかについて、簡単に説明しておこう。まず、表面状態は、境界条件に敏感で、特に、エネルギーが高いほど敏感であるためと考えられている。 -0.4eV の表面準位は水素吸着が $\theta = 0.2 \sim 0.3$ 位で、完全に消失する。表面準位の消失が、表面準位にある電子が水素と pairbond をつくるためとすると、表面状態の -0.4eV のピークの消失とともに、全く異なる吸着状態が見られてよいわけであるが、そのようなことは見られない。

光電子スペクトルの peak で interband transition によるものが吸着により消えるのは、吸着原子による散乱のためであろう。伝導電子に対する吸着原子の散乱の断面積は $3\pi r_s^2$ の大きさであるが、フェルミ面により数 eV 高いエネルギーをもつ電子に対しても恐らく $\sim \pi r_s^2$ の大きさをもつであろう。それ故、 $\theta \sim 1$ では、垂直

の方向にでる電子はすべて散乱されて、ピークも消失する。

§ 4. 吸着理論

吸着の理論は、本質的に多体問題としてのアプローチが必要であることは、この節で述べることから理解して頂けると思う。このような観点から吸着を論じたものは、筆者の CI (Configuration Interaction) によるもの、Newns らの Anderson model によるもの、Schrieffer らの電子間のスピン、特に反強磁性的交換相互作用を強調したもの等ある。

以下、Newns, 筆者及び Schrieffer の理論および最近のものを簡単に紹介し、現在の理論でどの程度電子スペクトルが説明されるか述べる。

(1) Anderson model による吸着理論¹⁹⁾

鉄, コバルトなどのイオンが nonmagnetic な金属に溶けると、局在化した magnetic moment をもつことはよく知られたことである。どのような条件で局在化した magnetic moment が存在し得るかを Anderson は,²⁰⁾ その essential と思われるものを抽出した model Hamiltonian から出発した。d-準位を簡単のため一つだけと

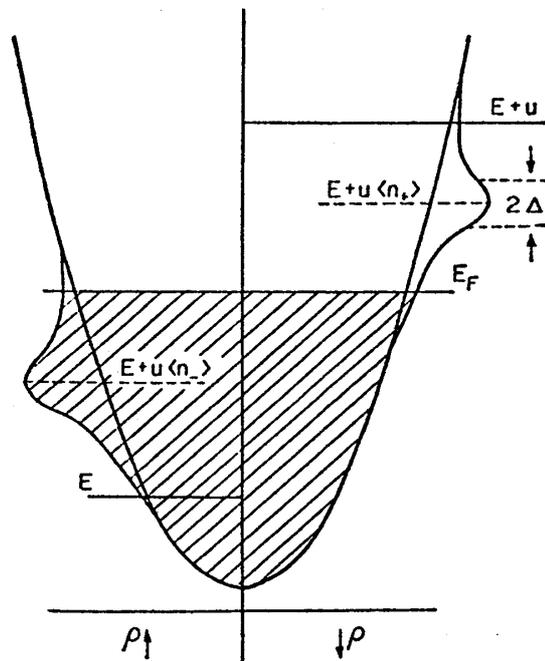


図 11. Anderson model の模式図

局在しているとする。magnetic moment が局在するためには下向きスピンの電子 (\downarrow) が近づいたとき、電子 (\uparrow) から u だけの反発を感じ $E + u > E_F$ でなければならないであろう (図 11)。このような、スピンの逆向きの d-電子には、 u なる反発があることが重要になる。d-電子は s-電子との間に相互作用があつて、s-電子と d-電子は、相互に mixing している。このため局在化している実際の状態では、平均 $\langle n_{\uparrow} \rangle$ の上向きスピンの電子と、平均 $\langle n_{\downarrow} \rangle$ の下向きのスピンの電子がある状態と

して記述される。d-電子のエネルギーは、図11に示したように、各々の準位は逆スピンの電子からの反発をうけて $E + u \langle n_- \rangle$ と $E + u \langle n_+ \rangle$ になる。また、s-d mixing のため、これらの準位は幅をもつことになるであろう。 $\langle n_+ \rangle$ が $\langle n_- \rangle$ と等しくないときが局在化した magnetic の状態で、 $\langle n_+ \rangle = \langle n_- \rangle$ であれば、nonmagnetic の状態である。 $\langle n_+ \rangle$ 、 $\langle n_- \rangle$ を求める出発点の model Hamiltonian として、上述の事情のみを抽出したのが、後出の(18)式である。

話を吸着に戻して、金属に水素が吸着したときを考える。水素と金属との間に電子の授受があると考え。 $I_H = 13.6 \text{ eV}$ (イオン化ポテンシャル) $A_H = 0.7 \text{ eV}$ (電子親和力)、金属の仕事関数を 4.5 eV とすると、金属から一個電子をとり出して H^- をつくるのには 3.8 eV 、また H^+ をつくるのには 9.1 eV 必要である。吸着水素の準位は E_F より 9.1 eV 低いところから、 3.8 eV 高い所までの間にあり、一電子近似のエネルギーの場合とは異なるであろう。この観点から Newns は多電子問題を取扱うのに Anderson の model Hamiltonian

$$H_A = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_s^0 n_{s\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_{ks} C_{k\sigma}^+ C_{s\sigma} + V_{ks}^* C_{s\sigma}^+ C_{k\sigma}) + U \langle n_{s\uparrow} \rangle \langle n_{s\downarrow} \rangle \quad (18)$$

を用いた。 $C_{k\sigma}^+$ 、 $C_{k\sigma}$ 、 $C_{s\sigma}^+$ 、 $C_{s\sigma}$ は金属の k-電子、あるいは吸着原子の s-電子の spin σ をもったものの creation, destruction operator で、 $n_{k\sigma} = C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}$ 、 $n_{s\sigma} = C_{s\sigma}^+ C_{s\sigma}$ は occupation number operator、 ϵ_k は k-電子、 ϵ_s は吸着原子の s-電子のエネルギーである。 V_{ks} 、 V_{ks}^* は mixing の行列要素で、Uとしては $(13.6 - 0.7) \text{ eV}$ をとった。 ϵ_k 、 ϵ_s^0 は無摂動の k-, s- 準位のエネルギー

$$\epsilon_{s\sigma} = \epsilon_s^0 + U \langle n_{s,-\sigma} \rangle \quad (19)$$

である。 $\langle n_{s,\sigma} \rangle$ 、 $\langle n_{s,-\sigma} \rangle$ が self-consistent になるように解くことが問題になる。また

$$V_{ks} = \int \phi_k^* V \phi_s d\tau \quad (20)$$

である。

H_A の固有関数 $\phi_{n\sigma}$ は、 ϕ_k 等と ϕ_s との一次結合で与えられる。 $\langle n_{s\sigma} \rangle$ の self-consistent な条件は

$$\sum_n |(\varphi_{n\sigma}, \varphi_{s\sigma})|^2 = \langle n_{s\sigma} \rangle \quad (21)$$

である。吸着原子の s -準位のエネルギー $\varepsilon_{s\sigma}$ は逆スピンの準位を占める数によってかわり、幅をもっているが、 $\varepsilon_{s\sigma} \sim \varepsilon_{s\sigma} + \Delta\varepsilon$ の間にある local density of states を $\rho_{s\sigma}(\varepsilon)\Delta\varepsilon$ とすると、

$$\rho_{s\sigma}(\varepsilon) = \sum_n |(\varphi_{n\sigma}, \varphi_{s\sigma})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma})$$

で与えられ、(21)式は

$$\int_{-\infty}^{E_F} \rho_{s\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon = \langle n_{s\sigma} \rangle \quad (22)$$

となる、

$\rho_{s\sigma}(\varepsilon)$ は、 $\langle n_{s,-\sigma} \rangle$ を含んだ形で、グリーン関数の方法で容易に求められ、

$$\rho_{s\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_{s\sigma} - A(\varepsilon)]^2 + \Gamma^2(\varepsilon)} \quad (23)$$

となる。準位の幅を与える $\Gamma(\varepsilon)$ は、

$$\begin{aligned} \Gamma(\varepsilon) &= \pi \sum |V_{ks}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \\ &= \pi |V_{ks}|_{AV}^2 N(\varepsilon) \end{aligned} \quad (24)$$

である。 $N(\varepsilon)$ は、固体の k -電子の level density である。また、準位のズレをあらわす $A(\varepsilon)$ は、

$$A(\varepsilon) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (25)$$

となる。 P は主値をとることを意味する。(19)と(23)式から $\rho_{s\sigma}$ と $\langle n_{s\sigma} \rangle$ を求めることができる。常に nonmagnetic な解 $\langle n_{s\uparrow} \rangle = \langle n_{s\downarrow} \rangle$ は存在するが、 U が $U_c >$

$\frac{1}{\rho_{s\sigma}(E_F)}$ のときは、magnetic な solution が存在する。

$\rho_{s\sigma}(\varepsilon)$ がどのように与えられるかを、 V_{ks} が十分小さいときと、逆に十分に大きいときで見積ってみよう。吸着にあずかるバンドは一つだけとして、その幅は ζ_0 、中

戸谷富之

心のエネルギーは ϵ_c とする。 V_{ks} が十分小さいと $\Gamma(\epsilon)$ も $A(\epsilon)$ も ϵ_0 に比較して小さく $\rho_{s\sigma}$ は $\epsilon_{s\sigma}$ の近くに狭いピークをつくる。もし、 $\epsilon_{s\sigma}$ がバンドの外にあれば、 $\Gamma(\epsilon_{s\sigma}) = 0$ となり、 $\rho_{s\sigma}$ は、 $\epsilon_{s\sigma}$ からすこし離れた所で δ -関数型のものになる。 $\epsilon_{s\sigma}$ がバンド内にあれば、 $\rho_{s\sigma}$ は半値幅が $\Gamma(\epsilon_{s\sigma})$ で、中心が $\epsilon_{s\sigma} + A(\epsilon_{s\sigma})$ の Lorentzian function になる。 $\rho_{s\sigma}$ の幅 2Γ は不確定原理から得られるものと一致し、

$$2\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = 2\pi |V_{ks}|_{AV}^2 N(\epsilon_{s\sigma}) \quad (26)$$

である。

吸着のエネルギー ΔE は、

$$\Delta E = \sum_{\sigma} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \tan^{-1} \left[\frac{\Gamma(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon_{s\sigma} - A(\epsilon)} \right] d\epsilon - \epsilon_{s\sigma} \langle n_{s\sigma} \rangle \quad (27)$$

ただし、 $-\pi < \tan^{-1} [\dots] < 0$ である。 N_{news} は一次元結晶の準位密度

$$N(\epsilon) = \frac{N(0)}{\epsilon_0} \sqrt{\epsilon_0 - \epsilon} \quad |\epsilon| < \epsilon_0$$

$$= 0 \quad |\epsilon| > \epsilon_0 \quad (28)$$

をとり、 ΔE を $\beta' = \sum_{\mathbf{k}} |V_{ks}|^2$ の関数として求めている。 E_F や仕事関数には、Ti Cr, Ni, Cu の値をとり、 $U = 12.9\text{eV}$ として、 ΔE から β' の値を逆算すると、 $3.7 \sim 4.2\text{eV}$ を得た。いずれの場合も nonmagnetic な解 $\langle n_{s\uparrow} \rangle = \langle n_{s\downarrow} \rangle$ である。 β' がバンドの幅 $2\epsilon_0$ を越えると、表面原子と吸着原子の分子ができてしまう。吸着原子の電子数は $0.2 \sim 0.3$ 個増える。観測されている仕事関数の増加は $0.3 \sim 0.5\text{eV}$ であるので、表面と吸着原子の間の距離は 0.1\AA で、非常に小さくなる。

電子エネルギーのスペクトルは(19式)

$$\epsilon_{s\sigma} = \epsilon_s^0 + U(n_{s,-\sigma})$$

で、 $\langle n_{s\uparrow} \rangle = \langle n_{s\downarrow} \rangle \approx 0.5 \sim 0.6$ であるから

$$\epsilon_{s\sigma} \approx 2.5\text{eV}$$

で、幅は

$$\Gamma \approx \frac{\pi (\sqrt{N} V_{ks})^2}{\zeta_0} \quad (\zeta_0 \text{ はバンド幅})$$

～数 eV

となり、あまりよい一致とはいえない。

V_{ks} が十分に大きく $\Gamma(\epsilon)$ がバンドの幅 ζ_0 よりも、 $|\epsilon_{so} - \epsilon_c|$ よりも大きくなるときは、 $A(\epsilon)$ は非常に大きくなり、 ϵ がバンドの上では A は正に、また、バンドの底より低いところでは A は負になる。 ρ_{so} は二つの鋭いピークをもち一つのピークはバンドより上に、他はバンドの下にある。このことは、前節に述べた電子スペクトルで、 θ が小さいとき、 -1.1 eV と -5.4 eV に二つのピークが見られることに対応しそうである。しかし、このときは水素は H^- となるわけであるのに、仕事関数の増加は図 8 で見たように、水素は中性になっているので、これでは説明できない。さらに U が大きい場合に、 $U \langle n_{s\uparrow} \rangle < \langle n_{s\downarrow} \rangle$ なる近似を用いることは悪い近似であろう。

(2) CI (Configuration Interaction) による吸着理論^{21), 22)}

CI による解はきまった手続によって、次の如くなされる。出発点になる Hamiltonian は吸着原子として水素原子を例にとり、固体としては金属を考えると、

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+1} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j (i \neq j)} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,j} u(r_i - R_i) - \sum_i \frac{1}{|r_i - R_H|} + \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell' (l \neq l')} \frac{1}{|R_\ell - R_{\ell'}|} + \frac{1}{2} \sum_{\ell} \frac{z}{R_\ell - R_H} \quad (29)$$

である。 $r_i, i = 1, 2, \dots, N, N+1$ は N 個の金属の価電子と水素の電子の座標で、 $R_i, R_{i'}$ は金属イオンの座標で、 z はそのイオン価数である。 R_H はプロトンの座標である。第一項は電子の運動エネルギー、第二項は電子間のポテンシャル、第三、四項は電子と金属イオン、及びプロトンとの間のポテンシャル、第五、六項は金属イオン間及びプロトンとの間のポテンシャルである。

$\varphi(k, r)$ を金属と電子が十分離れているときの(29)式から得られる k - 電子に対する Hartree-Fock の方程式を満す波動関数、 $\varphi(s, r)$ は水素の $1s$ の波動関数とすると、全系の波動関数 Ψ_α は $N+1$ 個の波動関数の Slater determinant

戸谷富之

$$\begin{aligned}\psi_\alpha = |\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \det |\varphi(k_i, r_j)| \\ &= |k_1, \dots, k_N, s\rangle\end{aligned}\quad (30)$$

で与えられる。

水素が金属表面に近づいてくると、水素と金属の波動関数の重り合いがおこり、P-ollard が示したように、

$$\langle k_1, \dots, k_N, s | H | k_1, \dots, k_N, s \rangle \quad (31)$$

には、金属と水素原子との間に交換反発がおこり、図 12 で MH の曲線で示したよう

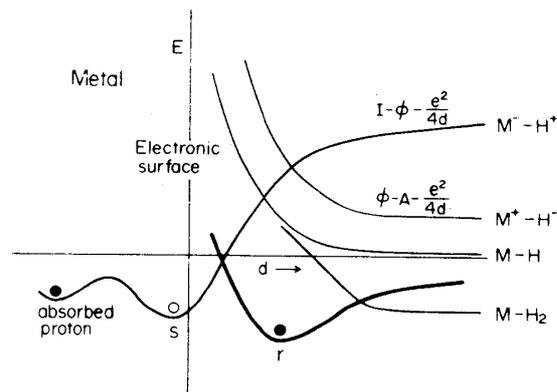


図 12 金属表面近傍での水素のポテンシャル

に $1s$ 準位のエネルギーは高くなる。同時に水素と金属との間に電子のやりとりが始まり、 $1s$ 電子が金属のフェルミ面より高く、空いている k_α 準位をしめて $(k_1, \dots, k_H, k_\alpha)$ なる configuration になったり、逆に水素電子とは逆平行のスピンをもつ k_i 電子が水素の $1s$ 軌道を占めて $(k_1, \dots, s\downarrow, \dots, k_N, s\uparrow)$ という configuration をつくるであろう。図 12 で、 M^-H^+ あるいは M^+H^- で示した曲線は、それぞれが一番エネルギーの低い configuration のエネルギー曲線を描いたものである。 M^-H^+ は image force のため表面に近くなると、そのエネルギーは下ってくる。image force をつくるためには、金属電子がうける擾動に対応した

configuration も入ってくるが, explicit には問題にしない。M⁺H⁻ は金属の交換反発がMHの2倍になる。(実際には, H⁻ の1s 軌道は拡がり, 反発は2倍以上になる。また, image force は電子が水素と金属との間をゆききしているときには, 静的な image force の半分くらいである。²³⁾)

Configuration interaction で重要なものは,

$$V_{\alpha s} = \langle k_1, \dots, k_N, k_\alpha | H | k_1, \dots, k_N, s \rangle \quad (32)$$

や

$$V_{si} = \langle k_1, \dots, s\downarrow, \dots, k_N, s\uparrow | H | k_1, \dots, k_i\uparrow, \dots, k_N, s\uparrow \rangle \quad (33)$$

であって, いずれもほぼ等しく, その大きさには伝導電子間の exchange が主な寄与をして, $\sqrt{N} |V_{\alpha s}| \approx \sqrt{N} |V_{si}|$ は数 eV になる。

Configuration の間における coupling には他にもあるが, その大きさは, $V_{\alpha s}$ や V_{si} のほぼ5分の1位の小ささである。例えば, $(k_1, \dots, k_i\downarrow, \dots, k_N, s\uparrow)$ と $(k_i, \dots, \underset{(i)}{s}\downarrow, \dots, k_N, k_\alpha\uparrow)$ の如く $k_i\downarrow$ が $k_\alpha\uparrow$ とスピン反転するような場合等である。しかし, 後に述べる Schrieffer らの理論では, 吸着に最も重要な項として取扱われている。

基底状態 $|\alpha\rangle$ と couple する $|\beta\rangle$ 等の一次結合として(29)式の固有値を求める永年方程式は,

$$\det. | \langle \alpha | H | \beta \rangle - E \langle \alpha | \beta \rangle | = 0 \quad (34)$$

で得られるが, 第二近似の摂動で解くことは容易である。結果は, 銅の上の水素の吸着で, d 電子の影響を無視して, 安定な位置から $\sim 1\text{\AA}$, $\Delta E \sim 3\text{eV}$ である。また水素のもつ電子数は 1.015 で, 仕事関数の増加は観測値の半分位の理論値を得る。

なお, 図 12 で表面近傍に, 安定な吸着点が存在することが推論される。水素が電子を金属に与えプロトンとして表面近くにある場合で, アルカリ金属の吸着, あるいは poor absorber への水素の吸着と似たものと考えられる。

(3) Schrieffer の吸着理論²⁴⁾

吸着理論にはほとんど MO 法 (molecular orbital) が使われてきた。Bennett らの示したように, CNDO (complete neglect of differential orbital) でクーロンエネルギーを近似的に考慮すれば, 軌道についてのパラメーターを適当にとるこ

とによって比較的よい結果を得ることができた。この理由として考えられるのは、bonding と antibonding の状態のエネルギー差が大きく、antibonding の状態を考えないでよかったからであろう。しかし、両者の間のエネルギー差が小さく、両者の mixing を考えなければならない場合は簡単でなくなる。平行、あるいは反平行の電子間の相関が重要なわけで、高い近似で相関を取扱わなければならないからである。

Bonding と antibonding の状態の分離は、準位の splitting の幅 Γ が目安になる。 Γ が U に比較的近い場合は、分離が大きく、MO法は有効になるであろう。

最近の、金属にガス等を吸着させたときの、電子のエネルギー・スペクトルでは、 Γ が 1 eV 程度のものが多い。このように、 $U \gg \Gamma$ の場合には、Hartree-Fock で平行スピンをもつ電子間の平均の相関を考慮する近似よりは、Heitler-London (H-L) 的な取扱いによって、反平行スピンをもつ電子間の相互を正しく考慮するのがよい近似であろう。水素分子の場合には、スピンの反平行な二つの電子があって、強い相関で、一つの原子には、一つの電子が占め、exchange しているという H-L の扱いは、MO法に較べ近似がよい。MO法では、一番エネルギーが低い分子軌道に二つの電子がお互いに無関係に動き回っているということで、Hartree-Fock 的な形で相関が考慮されているだけである。

Schrieffer らは、以上のような考えから H-L に従って吸着を考えた。金属電子の軌道と、吸着原子の軌道が重り合うところでは、反強磁性的交換相互作用をする。即ち、二つの電子のスピンの反平行のときが attractive になる。吸着原子のすぐ近くでは、吸着原子の電子スピンとは反平行なスピンをもつ電子が局在し、これらの電子が "induced covalent bond" をつくるというのである。このような考え方は、遷移金属原子を含む稀薄合金の Kondo 効果からも裏付けされる。

吸着原子の近くに反平行のスピンの誘起されるとき事情をもう少し詳しくあたって見よう。吸着原子 A のすぐ隣りにある金属原子 M を考える。M に大きさ S ($0 \sim \frac{1}{2}$) なるスピンの誘起されるエネルギーは $\frac{(\mu_B S)^2}{2} X_{loc}$ で与えられる。 μ_B は Bohr マグネトンで、 X_{loc} はローカルな磁気感受率である。この正しいことは、これに磁場 H があるときのゼーマン・エネルギー $-\mu_B SH$ を加えたエネルギーの最小の条件として $\mu_B S = X_{loc} H$ が得られるが、この式は丁度、 X_{loc} の定義の式になっているからである。 S が $\frac{1}{2}$ の最大の値をもつときは、A と M の間に対結合ができて A-M なる分子ができる。その解離エネルギーを W_m とする。また、 S の最小の $S=0$ のときは、

AとMとの間には、 W_r なる反発が働くであろう。 $S=0, \frac{1}{2}$ のときのA-Mのエネルギーを一次的に内挿すると、 $-2(W_m + W_r)S + W_r$ になる。これに反平行のスピンを誘起するエネルギーを加えて、

$$\Delta E(S) \approx \frac{(\mu_B S)^2}{2X_{loc}} - 2(W_m + W_r)S + W_r \quad (35)$$

この最小のエネルギーは、 S が

$$\mu_B S = \frac{2X_{loc}(W_m + W_r)}{\mu_B} \quad (36)$$

のときで

$$\Delta E = -\frac{2X_{loc}}{\mu_B^2} (W_m + W_r)^2 + W_r \quad (37)$$

である。バンドは半分つまっていて、その幅 ζ_0 とすれば、 $\frac{2X_{loc}}{\mu_B^2} \simeq \frac{1}{2}\zeta_0$ である。(37)式は、

$$\Delta E \simeq \frac{(W_m + W_r)^2}{2\zeta_0} + W_r \quad (38)$$

と、金属のバンドを関連させることもできる。

以上のような考えを定式化するにはどうしたらよいかを簡単に述べよう。金属の波動関数 $\varphi(k, r)$ と吸着原子の $\varphi(s, r)$ が直交していないということ、即ち、 $S_{ks} = \langle \varphi(s, r) | \varphi(k, r) \rangle$ が一般に0でないことも考慮に入れる。また、

$$|\alpha\rangle = |k_1, \dots, k_i \uparrow, \dots, k_N, s \downarrow\rangle \quad (39)$$

に対し

$$|\beta\rangle = |k_1, \dots, s \uparrow, \dots, k_N, k_{\alpha} \downarrow\rangle \quad (40)$$

のように、 $s \downarrow \rightarrow k_{\alpha} \downarrow$ になると同時に、 $k_i \uparrow \rightarrow s \uparrow$ になるような configuration との coupling が重要である。 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ との直接の coupling は、既に述べたように小さく、Schriefferらは、 $|\alpha\rangle \rightarrow |k_1, \dots, s \uparrow, \dots, k_N, s \downarrow\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ と

戸谷富之

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta}$$

$$D_{\alpha\beta} = -(-1)^{\nu_{\alpha\beta}} S_{k_{\alpha}s} S_{k_{\beta}s}$$

となる。 $\nu_{\alpha\beta}$ は、 k_{β} と k_{α} との間にある占められている軌道の数である。固有値は、(34)式を解くのと同様に求められる精細は文献(24)を参照されたい。

(4) 吸着の電子スペクトル理論

W(100)面上の水素吸着の電子スペクトル(図6)は、文献(17)に述べられているように、 $\theta = 0.007 \sim 0.14$ では Fermi 準位を基準にして、 -1.1eV と -5.4eV とに吸着の peak ができ、 $\theta = 0.015$ 位から $\sim 3\text{eV}$ 付近にはじめは二つの peak の重なったようなスペクトルがあらわれ、はじめに見えた -1.1eV と -5.4eV は次第になくなる。更に吸着が進むと、 -2.5eV を中心にした一つの peak になる。その半値幅は 0.5eV である。

図8に示すように $\theta = 0.1$ までは仕事関数は変化しないで初期にあらわれる二つの peak は水素が金属表面上の step とか kink その他の格子欠陥に吸着したものと思われる。それが吸着率が高くなると消えるのは何故かはわからない。 -3eV 付近で $\theta = 0.015 \sim 0.31$ のときの複雑な構造は、吸着原子間の interaction によるものであろう。

Newns の理論によれば、 V_{ks} が十分に大きく $\Gamma(\epsilon)$ がバンドの幅や $|\epsilon_{s\sigma} - \epsilon_c|$ よりも大きいときには、バンドの上と下に二つの鋭い peak をもつことになるが、これに初期の二つの peak にあたるとすると吸着水素は H^+ となり仕事関数を増加させなければならないが実際には仕事関数は変らない。Newns の理論でも、CI 理論あるいは Schrieffer の理論でも、この初期のピークについては説明できない。しかし、 θ が適当に大きいところでは、 $\sim -3.0\text{eV}$ 付近に peak ができることは、Newns の理論から一応理解できることはすでに述べた通りである。即ち、(19)式から

$$\epsilon_{s\sigma} = \epsilon_s^0 + U \langle n_{s,-\sigma} \rangle$$

で、 $U = 12.9\text{eV}$ 、 $\langle n_{s,-\sigma} \rangle \approx 0.55 \sim 0.6$ であるから $\epsilon_{s\sigma}$ は Fermi 面から測ってほぼ -3eV 程度である。しかし、 $\Gamma(\epsilon_{s\sigma})$ は数 eV 以上になり、観測されるような鋭い peak は説明できない。

CI 理論からは、各 configuration の mixing の割合はきめられ、それから水素の準

位がでてくる。その大きさは妥当なものであるが、幅は Newns の理論と全く同じでその値は大きすぎる。Schrieffer の理論では、電子スペクトルを説明することは非常に難しい。

Lyo と Gomer²⁵⁾ は、Kanamori-Terakura-Yamada²⁶⁾ の pseudo-green 関数を用い、吸着点近傍における金属の電子の準位密度に Penn²⁷⁾ が求めたものを用いた。水素原子内の電子間のクーロン相互作用 U は、前述のように $(I - A)$ とする代わりに、水素原子が中性のときには、1S 電子はプロトンの鏡像から $+\frac{e^2}{2d}$ (d は水素原子と金属表面との距離) なる反発と、自分自身の鏡像ポテンシャル $-\frac{e^2}{4d}$ をうけることから、1S 準位は $\frac{e^2}{4d}$ だけ準位が上り、 H^- のときの追加された電子は鏡像によって、 $-\frac{e^2}{4d}$ 下ることから

$$U = I - A - \frac{e^2}{4d}$$

とした。Lyo らの理論では、peak は二つでているのであるが、問題点も多い。

最近、Kohn, Lang, Smith らは、電子分布密度の関数方程式から出発して、金属の仕事関数とか吸着等を論じてきたが、Lang と Williams は exchange と correlation には、Kohn と Sham²⁹⁾ の理論を使って、金属に H, Li, O, Cl, Si が吸着したときの電子スペクトルを求めた。実験との一致は比較的よい。最近、訪日した Schrieffer は、この方法に更に分布密度の relaxation をも explicit に考慮し、その展開を試みている。relaxation が大切なのは、例えば、電子が金属と吸着原子との間を hopping するとき image force potential はどの程度電子の速さに follow できるかということに関連するからである。

§ 5. 二つの吸着状態と吸着による電気抵抗変化

Ni, Fe, Cu, Pt などの所謂 poor-absorber に水素が吸収されるときは、水素はプロトンと電子とに解離し、電子は s-band, d-band に入る。プロトンは s 電子あるいは d 電子に遮蔽される。これらの水素は、interstitial の平衡点を中心にゆるやかな振動をしていて、室温以上では、近似点に自由に金属内を動いていると考えられている。吸収熱は、吸熱で 10~30 kcal/mol, 一原子当り 5~15 kcal/mol である。

このような状態で金属中に吸収されている水素を表面にもってくるとどうなるであろうか。第一に、金属イオンと陽子の反発は、殆どは遮蔽されてはいるが、表面では小さ

戸谷富之

くなるであろう。しかし、全系の電子の運動エネルギー (K.E.) は Thomas-Fermi の近似を使って、

$$K. E. = \int (\rho_0 + \delta\rho)^{\frac{5}{3}} d\tau \quad (41)$$

の大きさは

$$\int (\rho_0 + \delta\rho) d\tau = N + 1 \quad (42)$$

(N は金属電子の数, $N + 1$ はそれに水素原子の電子が一個加わったもの) であり, K. E. のべき数が $\frac{5}{3}$ で 1 より大きいから, $\rho_0 + \delta\rho$ が平均的にできるだけ, 平らであるほうが, 小さいから, 陽子が表面にあるほうが安定になる。実際には, Thomas-Fermi 近似では, 不十分で $\rho_0 + \delta\rho$ の勾配に依存する Weiszäcker の補正項が入り, 表面では, Thomas-Fermi 近似で求めたエネルギーの減少は少くなるが, 全体のエネルギーの減少には変りないことが分る。

陽子をさらに外にもってくると, ポテンシャル曲線は, M^-H^+ のものと一致する (図 12)。図で, s-type adsorption (S型吸着) と書いたものは, absorbed hydrogen と同じ mechanism で吸着されるものをさし, r-type adsorption (r型吸着) は, § 4 で論じたような金属と水素との電子の交換によるものである。通常金属の仕事関数の大きさに於ては, M^+H^- のエネルギーが M^-H^+ より低いことより, r-型の吸着原子は, 負に分極し, この吸着により, 仕事関数は増大する。また, hopping のマトリックスエレメントの値が大きいため伝導電子を容易にトラップして金属に再放出する。換言すれば, 伝導電子は, r-型吸着原子により, 散乱され, その散乱断面積は, $3 \sim 4\pi r_s^2$ である。一方, 散乱断面積が $3 \sim 4\pi r_s^2$ と大きいことは, 吸着原子同志の反発が, 伝導電子を介して, 大きいことを意味する。結合にあづかる伝導電子をお互いに奪いあうからである。

s-型吸着原子による伝導電子の散乱断面積は $0.3\pi r_s^2$ で, r-型吸着電子に比べ, 10分の1の大きさである。陽子を遮蔽している電子分布は smoothing effect のため, 球対称からずれ, 仕事関数をわずかであるが, 減少させる。表面上でのマイグレーションの活性化エネルギーは, 吸収原子の拡散のそれより小さいであろう。陽子の NMR では shift は Knight effect で大きいであろう。

(1) 薄膜の電気抵抗²⁾

金属の薄膜に水素が吸着すると, その電気抵抗は変化する。この抵抗変化から金属

表面と水素原子との結合に対する知見が得られる。Ni 等についての実験結果から、水素吸着には一般に二種類あり、一つは pair-bond 的なもので、抵抗を増加させ、もう一つのは溶解に類似したもので、抵抗を減少させることが知られている。

この節では、薄膜の電気抵抗に及ぼす水素吸着の影響の一般論を概説し、次に r-型及び s-型吸着による抵抗変化について述べる。

金属薄膜の比伝導度 σ は、薄膜の厚さ d 、伝導電子の単位体積当りの数 N 、塊状の比伝導度 σ_0 、そのときの平均自由路 l 、Fermi 面における平均速度 \bar{v} 、及び薄膜表面で、電子の鏡面反射される確率 p によって、次のように与えられる。

$$\sigma_0 = \sigma \{ \Phi_p(d/l) / (d/l) \} \quad (43)$$

但し、

$$\frac{x}{\Phi_p(x)} = 1 - \frac{3}{2x} (1-p) \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - \exp(-xt)}{1 - p \exp(-xt)} dt \quad (44)$$

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2 l}{m \bar{v}} \quad (45)$$

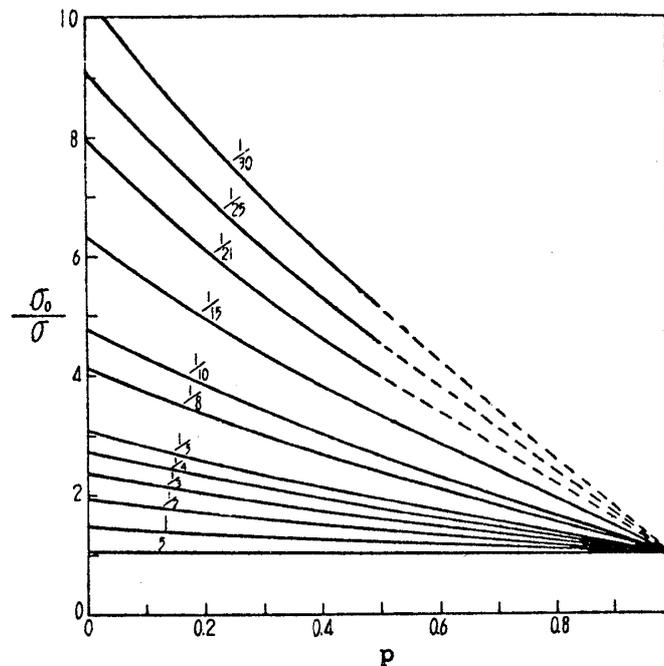


図 13 種々の d/l の値の鏡面反射の確率 p と σ_0/σ の理論値

戸谷富之

$p=1$, 即ち, 表面で電子が常に鏡面反射するときは, (43)と(44)より, $\sigma = \sigma_0$ で, 比伝導度は薄膜でも塊状のものと同じである。図13の種々の値に対する $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ と p との関係を示す。膜の厚さが平均自由行路 ℓ に比べ十分小さいときは, p の大きさにより $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ は著しく変化する。

薄膜の抵抗 R_0 は, σ 及び d に逆比例するから, 比例定数を C' として

$$R_0 = \frac{C'}{\sigma \cdot d} = \frac{C'}{d^2} \frac{m\bar{v}}{Ne^2} \left(\frac{d}{\ell} \right) \left\{ \Phi_p(d/\ell) / (d/\ell) \right\} \quad (46)$$

で与えられる。あるいは,

$$C \cdot R_0 (d) \cdot d^2 = \Phi_p(d/\ell) \quad (47)$$

$$C = \frac{Ne^2}{C' m\bar{v}} \quad (48)$$

で与えられる定数である。

吸着が抵抗に影響するのは, (43), (44), (45)式からわかるように N や p を変化させるからである。

(i) r型吸着による抵抗変化

水素が r 型で吸着したときの, 仕事関数の増加から推定される水素の荷電は 0.02 e 程度であり, 理論値も同じ程度である。この大きさは, 仕事関数には効くが, 電気抵抗には殆ど問題にならない。鏡面反射の確率 p が零でないときに, r 型の吸着がおこると, 伝導電子は, 吸着原子によって trap されすぐに金属内に reemitt されるという過程によって, 散乱されるので p の大きさは減少して, 抵抗は大きくなる。吸着水素による散乱の断面断 $\sigma(r)$ は, $\sqrt{N} V_{\alpha_s} \approx \sqrt{N} V_{s_i} \approx 3\text{eV}$ をつかうと $3.0 \sim 4.0 \pi r_s^2$ で非常に大きい。²⁾²²⁾ 即ち, 吸着原子から $\sim 2 r_s$ の距離のところに来た伝導電子は散乱されるわけで, $\theta \sim \frac{1}{3}$ まで吸着されると鏡面反射の確率 p は零になる。

抵抗増加 (δR) は, (47)式より,

$$c \delta R \cdot d^2 = \Phi_{p=0}(d/\ell) - \Phi_{p_0}(d/\ell) \quad (49)$$

あるいは,

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\Phi_{p=0}(d/\ell) - \Phi_{p0}(d/\ell)}{\Phi_{p0}(d/\ell)} \quad (50)$$

で与えられる。

(ii) s型吸着による抵抗変化

r型吸着のほうが一般に吸着熱が大きいので、初期は専らこの型の吸着のみおこるが、r型吸着原子間の反発も大きく、その有効範囲は、散乱断面積と同じ程度であるから、抵抗増加が極大に達する前後から、s型吸着がおこる。

s型吸着では、1吸着原子当り1個の伝導電子が増加する。吸着によって電子濃度NがN + δN に増加すると、(47)、(48)式からPは変らないとすると、

$$\frac{\delta R}{R} = -\frac{\delta N}{N} + \frac{\delta \bar{v}}{\bar{v}} = -\frac{2\delta N}{3N} \quad (51)$$

となる (\bar{v} は $N^{1/3}$ に比例するから $\frac{\delta \bar{v}}{\bar{v}} = \frac{1}{3} \times \frac{\delta N}{N}$ である)。

s型吸着水素の伝導電子の散乱は、遮蔽されたプロトンによる電子の散乱で、散乱断面 $\sigma(s)$ は、 $0.3\pi r_s^2$ で鏡映反射の確率pの減少させかたは、r型吸着に比百分の一程度である。一方、1吸着原子当り、1伝導電子をふやすので、抵抗を減少させる。

(2) 金属薄膜の吸着による電子抵抗の変化の実験例

実験例

超高真空技術の発展により、ガス吸着による金属薄膜の抵抗変化が、正確に測定されるようになったのは1958年以降のことである。

(i) ニッケル蒸着膜については水素吸着による抵抗変化の実験が、厚さが $100\text{\AA} \sim 500\text{\AA}$ 、温度は 90°K と 273°K に於いて、精しい実験が Suhrmann et. al.³⁰⁾ Muzushima³¹⁾ 等により行なわれている。図14は、その典型的な例である。 $\theta \sim \frac{1}{3}$ までは、r型吸着が主におこり、抵抗は増加し、それからはs型の吸着がおこるために抵抗は減少する。r型の吸着は、吸着熱は大きく、はじめはこの種の吸着のみおこるが、吸着原子間の反発が最近接原子間で、 $2 \sim 3 \text{ kcal/mole}$ と大きく(この反発は既に述べたように、伝導電子を介しておこり、伝導電子の散乱に対する断面積が $3 \sim 4 \pi r_s^2$ であることも、この反発が大きいことと対応する)、水素の気圧が 10^3 Torr 以下では、これ以上の吸着はおきない。抵抗増加が鏡面反

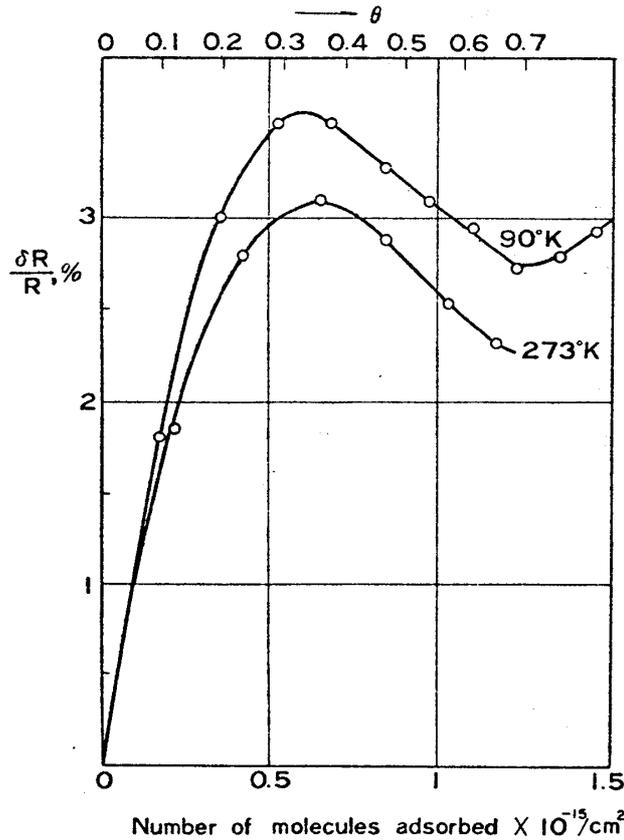


図 14 Ni 蒸着膜の水素吸着に対する抵抗の相対的増加 $\delta R/R$

射の確率 P の減少によるものであることは、図 15 に示すように、 δR の最大値は 90°K でも 273°K でも同じで、厚さ d の自乗に逆比例することから結論される。吸着前の p の値を 0.04 ととり、 $\theta = \frac{1}{3}$ で $p = 0$ であるとする、(50)式から、図 16 の如く理論値と実験との一致はよい。

$\theta = 0.33 \sim 0.7$ では、 s -型吸着がおこり抵抗は減少する。一吸着原子当り、一電子だけ伝導電子が増加したとする、(51)式のように

$$\frac{\delta R}{R} = -\frac{2}{3} \frac{\delta N}{N}$$

の関係がよく成立している。

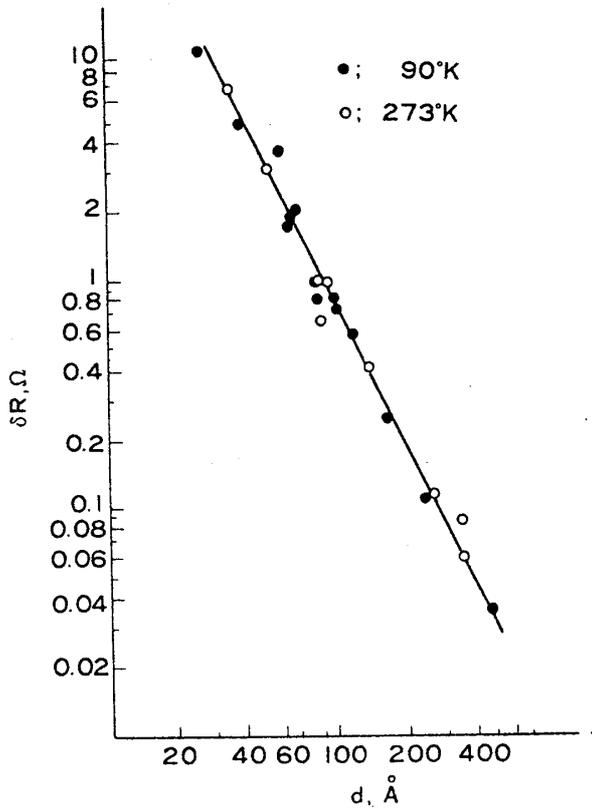


図15 膜厚 d と抵抗増加 ΔR ($\theta = 0.35$ の場合)

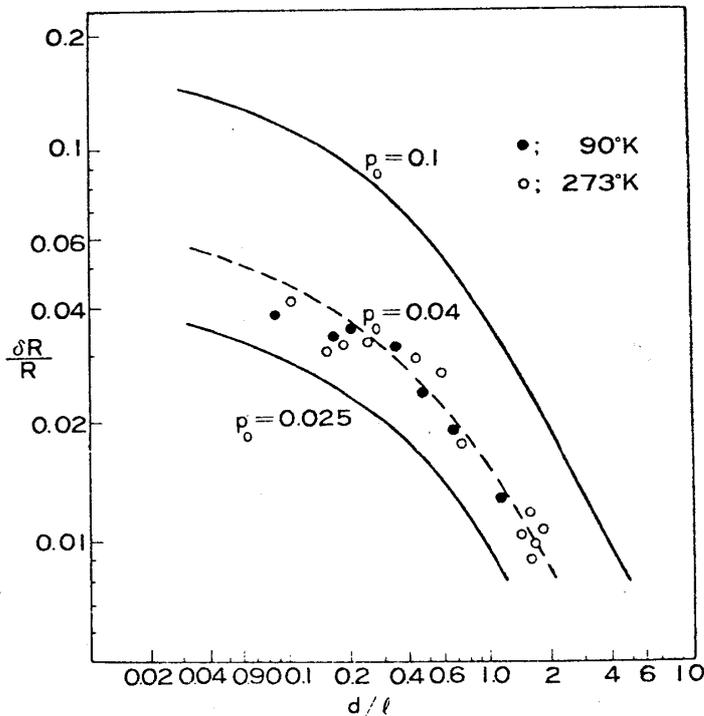


図16 $p_0 = 0.1, 0.04, 0.025$ での d/l と $\Delta R/R$

(ii) 白金については、固体窒素の温度では、水素の吸着に伴いニッケルの場合と同じような抵抗変化を示すが、それより高い温度では、はじめの抵抗増加は次第に小さくなり、 200°K 以上では、はじめから抵抗減少が見られる。このことは、 r -型、 s -型吸着の吸着エネルギーの差は小さく $\sim 1\text{ kcal/mol}$ で、 s -型吸着が migration しやすいことは、表面に平行方向の振動がゆるやかで、温度が高くなると s -型吸着の吸着熱の方がエントロピー項で得するためと考えられる。詳しくは文献2)を参照されたい。

(iii) 鉄、タングステンの抵抗変化は図17, 18に示す通りである。鉄の場合には、水素吸着の増加とともにニッケルと同じような振舞が見られるが、その温度変化はニッケルの場

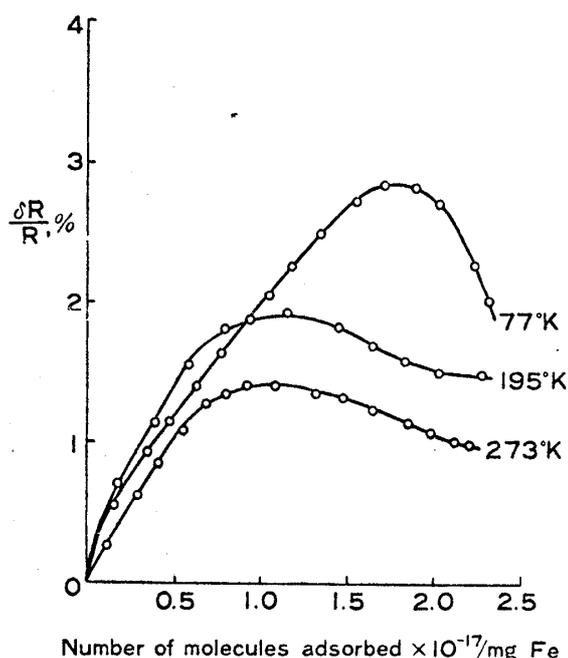


図 17 Fe 蒸着膜の電気抵抗についての水素吸着による変化

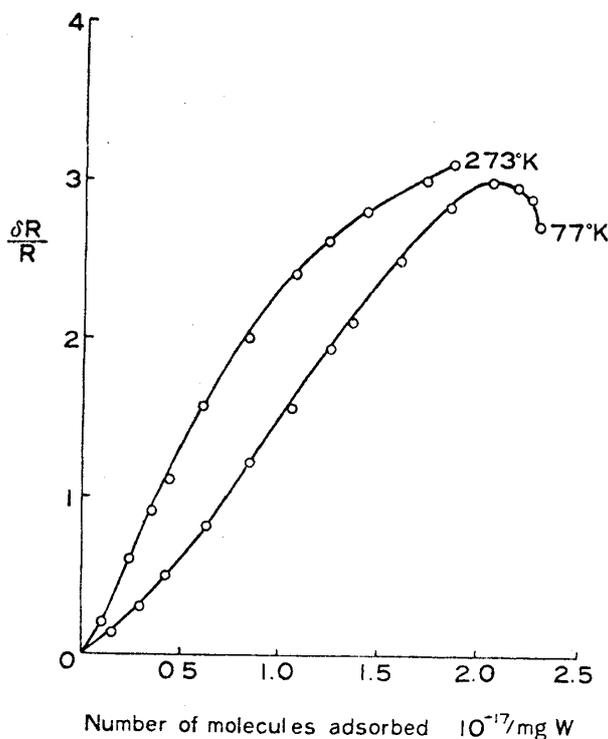


図 18 W蒸着膜の電気抵抗の水素吸着による変化

合より著しい。これは、r-型吸着の吸着エネルギーがs-型吸着のエネルギーより $\sim 3\text{kcal/mole}$ 程度しか大きくないためである(ニッケルの場合は $\sim 6\text{kcal/mole}$)。

タングステンでは、逆にこの差が大きく $\sim 15\text{kcal/mole}$ で、 10^{-3}Torr 以下の真空度ではs-型吸着はおこらず、r-型吸着による抵抗増加のみしか見られない。図18で見られる77°Kでの僅かな抵抗減少は、仕事関数の大きな減少を伴うので、s-型吸着によるものと考ええるよりは $\text{H}_2^{(+)}$ によるものと考えられている。

§ 6. Pt-電極の吸着による光の反射率の変化

硫酸溶液内で、Pt電極上の水素の吸着による反射率の変化から、水素がミクロスコピックにどのような状態で吸着しているかが分る。

BewickとTuxford³²⁾は、1モルの硫酸溶液中で反射率Rと電極のポテンシャルEとの関係を求めた。光の波長は、 $3,000\text{\AA} \sim 5,000\text{\AA}$ で入射面に垂直に偏光したs-偏光及び偏光面が入射面内にあるp-偏光を用いた。図19には、波長が 4400\AA

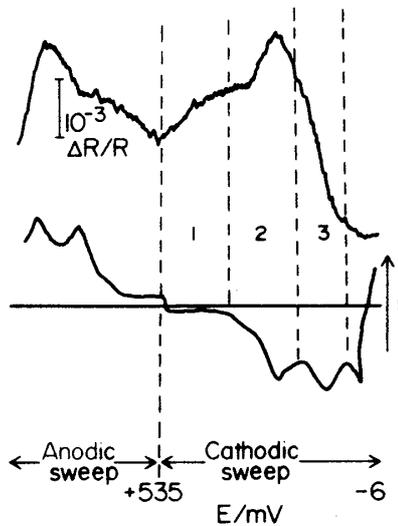


図 19 上の曲線は各電圧に対する反射率の変化，下の曲線は電極電流曲線。領域 1, 2, 3 はそれぞれ二重層領域，strongly-bound-hydrogen 領域，weakly-bound-hydrogen 領域に対応する。

この二重層は所謂 Helmholtz の double layer と呼ばれるものである。この領域では、 $R^{-1} \partial R / \partial E$ は負である。

2, 3 の領域は、水素の吸着がおこる領域で、まず吸着のおこる 2 では、3 の水素より吸着エネルギーが大きい故、2 を strongly-bound-hydrogen (H_s) region, 3 を weakly-bound-hydrogen (H_w) region と呼んでいる。

H_w -領域は、普通の吸着層の特徴と同じで、 $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial \theta}$ は常に負で、^{*} その大きさは波長が小さくなると増大する。しかし、 H_s -領域では異常で、 $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial \theta}$ は正で、その大きさは波長が長くなると大きくなる。

Bewick と Tuxford は、metal/adsorbed layer/solution の三重層モデルについて多くの数値計算をした結果、 n , k を refraction index の実数及び虚数部分とすると、

$$n_{\text{layer}} \approx n_{\text{metal}}$$

* 被覆率 θ は電流から容易に算出できる。

入射角 45° の s-偏光の例をあげる。
+ 535 mV から -6 mV まで linear に減少し、再び + 535 mV に戻る cyclic voltammetric method で、1024 回積算したものである。横軸に E を、縦軸には電極を流れる電流と、 $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial E} \times 10^{-4}$ が与えられている。

+ 535 mV — + 380 mV までと、
+ 380 mV — + 187 mV までと、
+ 187 mV — + 58 mV までの

三つの領域にわかれている。それぞれ 1, 2, 3 領域と呼ぶ。第一の領域では、小さくほとんど一定の負の電流、即ち、溶液から Pt 白金電極の方向の電流が流れる。この領域では、溶液中の水和した水素イオン（陽子）が電極面に溜って二重層をつくる過程で、

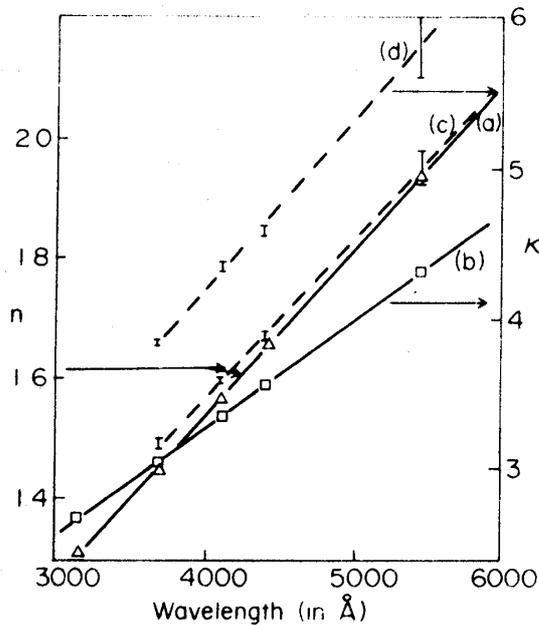


図20 (a)と(b)は白金の n_{metal} , k_{metal} と波長の関係。
(c)と(d)は、白金上にs-tongly-bound-hydrogen layer ができたときの n , k と波長の関係

$$k_{\text{layer}} > k_{\text{metal}}$$

でなければ、観測されるような異常はおきないことを結論し、観測結果と一致するように n_{layer} と k_{layer} との値を reflectance equation を解いて求めた。吸着層の厚さは $n_{\text{metal}} - n_{\text{layer}}$, $k_{\text{metal}} - k_{\text{layer}}$ が厚さに比例することから、 1 \AA であると結論した。

図20には、かくの如く決められた n_{layer} 及び k_{layer} の値をあげる。実線の(a)及び(b)が白金の n_{metal} 及び k_{metal} で、BarettとParson³³⁾の求めたものを使った。興味あることは、 n_{layer} は n_{metal} に近いが、 k_{layer} は k_{metal} よりかなり大きくなっていることである。

以上のことから、BewickとTuxfordは、 H_s -領域の吸着は、s-型の吸着であると結論をしている。 H_w -領域の吸着は、normalで、水素が少し負($-0.02e$)に分極しているものである。図21および図22に二重層の $R^{-1} \partial R / \partial E$, $R^{-1} \partial R / \partial \theta$ および $R^{-1} \partial R / \partial E$ の波長の関数としての観測値および計算値を示す。計算値は測定値をよく再現していることが分る。図23は H_w -領域の $R^{-1} \partial R / \partial E$ を示す。

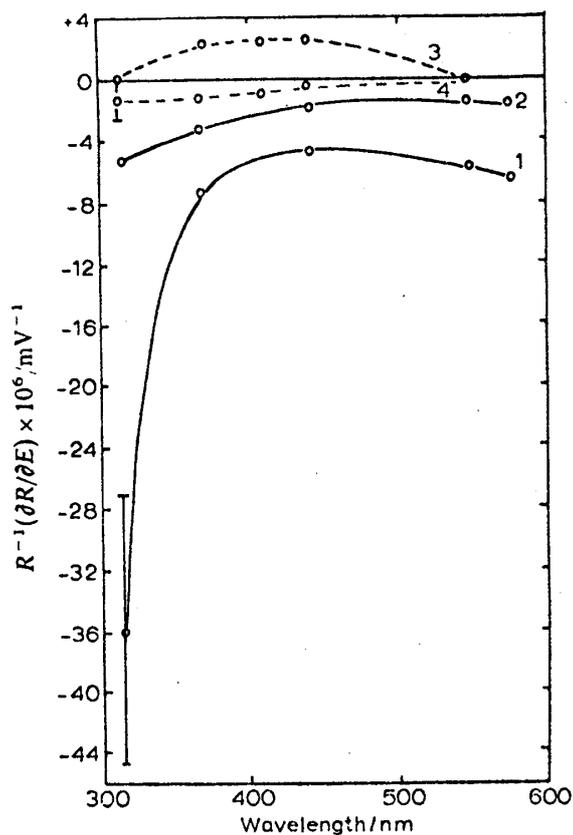


図 2 1 double-layer 領域での波長

による $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial E}$ の変化

- (1) 45° , p- 偏光
- (2) 45° , s- 偏光
- (3) 70° , p- 偏光
- (4) 70° , s- 偏光

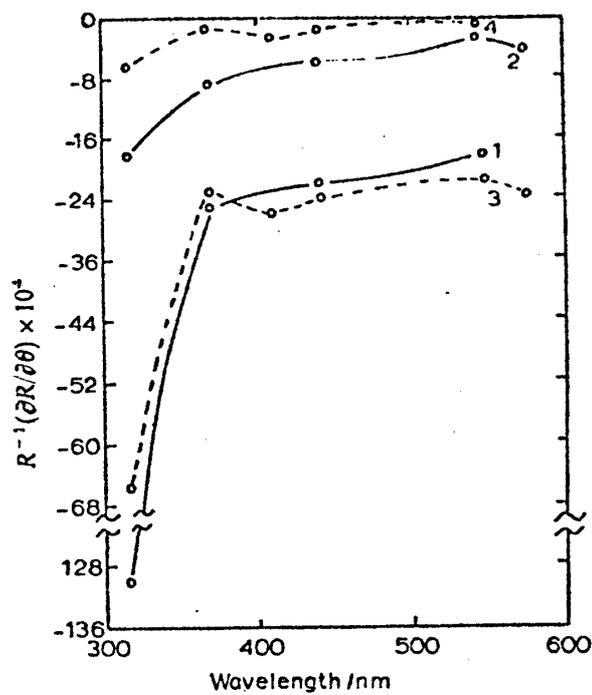


図 2 2 double-layer 領域での波

長による $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial E}$ の理論曲線

(2,3,4 は図 2 1 の 2,3,4 に対応している)

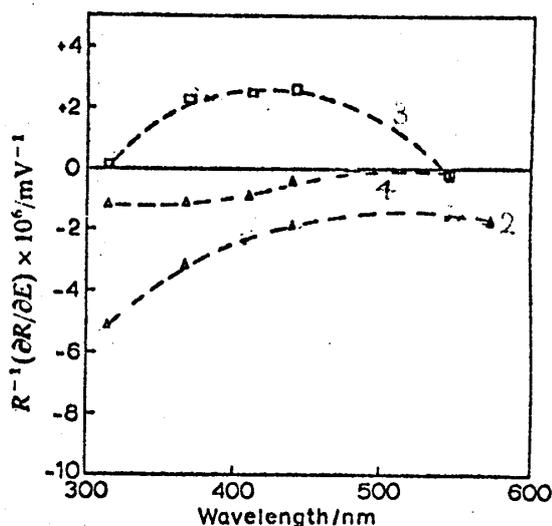


図 2 3 weakly - bound - hydrogen 領域での波長による $R^{-1} \frac{\partial R}{\partial \theta}$ の変化。(1) 45°, p - 偏光 (2) 45°, s - 偏光 (3) 70°, p - 偏光 (4) 70°, s - 偏光

§ 7. 吸着水素の NMR

r - 型の吸着は、原子間の分子力と同じ性質のものと考えられるから、陽子の NMR においては bare の陽子の共鳴からのずれは小さいことが予想される。即ち、一定の波数のマイクロウェーブに対し、共鳴吸収をおこす磁場 H_0 からのずれ ΔH は、 $\left| \frac{\Delta H}{H} \right| \leq 10^{-3}$ % 位であろう。これに反し、s - 型の吸着では、陽子は金属電子内にあるために、Knight effect による shift がおこり、 $\left| \frac{\Delta H}{H_0} \right| \geq 10^{-3}$ % であることが期待される。

T. Ito et. al. は、白金³⁴⁾ 銅³⁵⁾ タングステン³⁶⁾ に吸着した水素の NMR を測定し、共鳴吸収の微分曲線は shift の異なる二つの吸収線からなり (図 24, 25, 26, 27, 28, 29 参照), その shift は、次の如く与えられることを見出した。即ち、shift には $\frac{\Delta H}{H}$ を用いると

	Chemical shift (r - type adsorption)	Knight shift (s - type adsorption)
H/Pt	0 ~ -0.001% (4 ~ 6 kcal/mole)	-0.004% (0.5 kcal/mole)
H/W	0.001% (2.2 kcal/mole)	-0.005%
H/Cu	~ 0	+ 0.01% (0.7 kcal/mole)

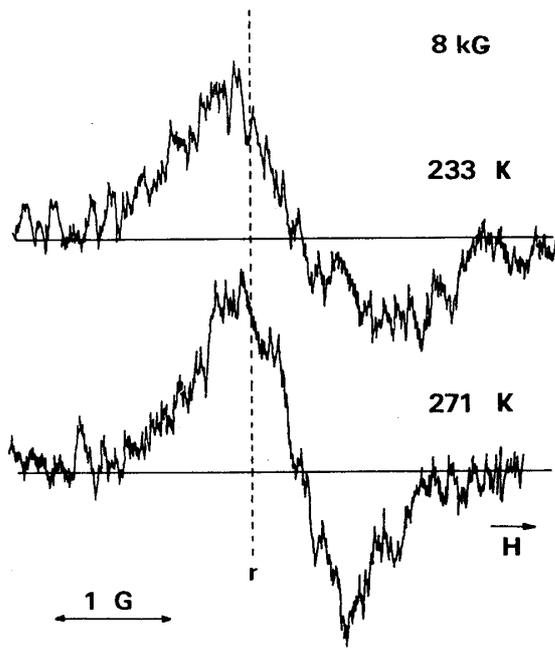


図 2 4 H/Pt の NMR (233 ° K と 271 ° K)

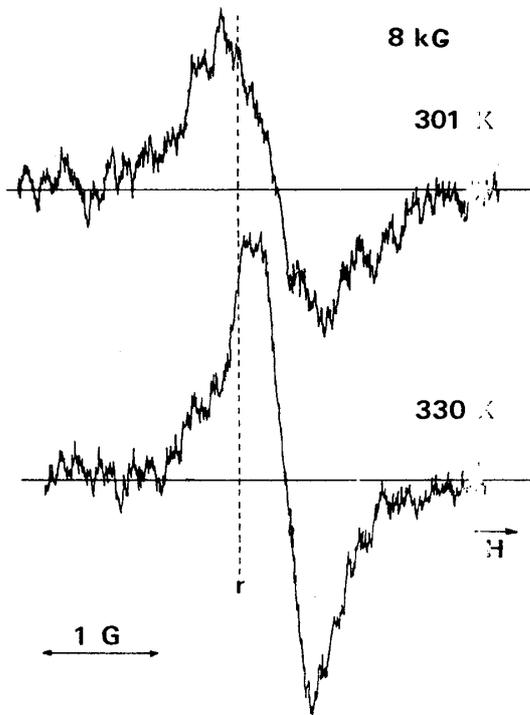


図 2 5 H/Pt の NMR (301 ° K と 330 ° K)

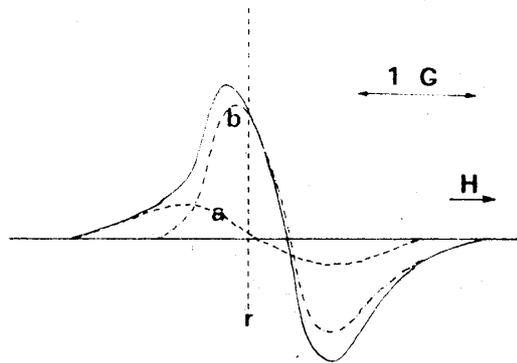


図 2 6 301 °Kの signal (図 25) を line a と b とに分解したもの

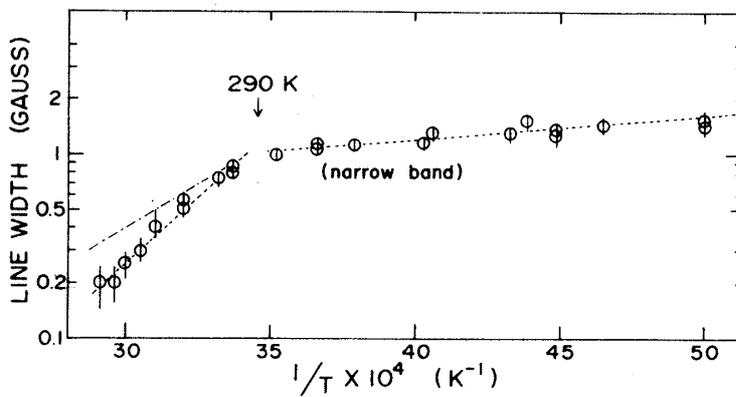


図 2 7 H/Pt の狭いほうの吸収幅のアレニウス・プロット

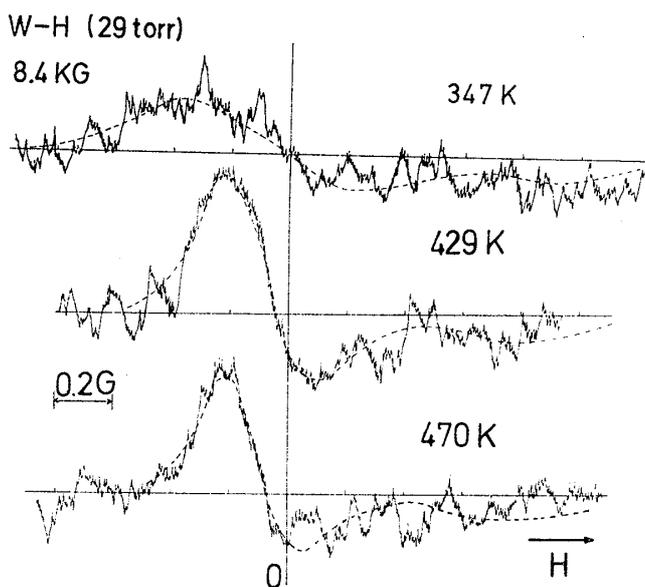


図 2 8 H/W の NMR
(347 °K, 429 °K と 470 °K)

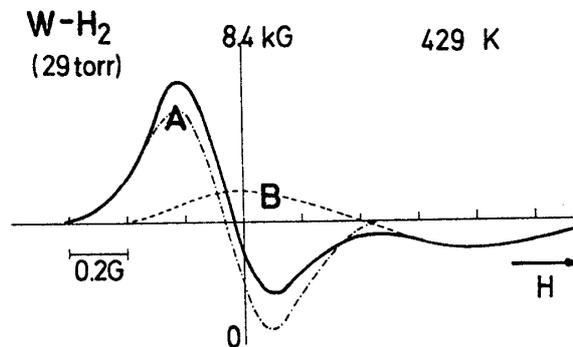


図 2 9 H/Wの 429°K の signal を line A と B とに分解したもの

吸収線の幅を微分曲線の peak to peak の δH_{p-p} で表わすと、その大きさは温度を上げると次第に狭くなる。これは表面を吸着原子が migrate するための motional narrowing と考えられる。この narrowing より migration の活性化熱 E_a kcal/mole を求めると上記の表の括弧内に示した値を得る。r-type の吸着原子の E_a は 2 ~ 6 kcal/mole であるのに、s-type のものは 0.5 ~ 0.7 kcal/mole である。s-type の吸着は、poor absorber に吸収された水素と同じように、水素が陽子と電子に解離し、電子は金属の伝導帯に入り、陽子は伝導電子により shield される。このような陽子は、bulk 内ではかなり自由に migrate できるので、これが表面にある s-type の吸着原子では、 $E_a < 1$ kcal/mole は容易に理解できる。r-type の吸着原子の E_a は s-type のものに比べるとかなり大きい。尚、タングステンの s-type は、電気抵抗の吸着による変化からも、また、タングステンは殆ど水素を吸収せず、吸収熱が 30 kcal/mole の吸熱であることから、測定された温度領域では容易に脱離がおり、吸着している平均寿命が 10^{-8} sec よりはるかに小さいためであろう。(図 30) また、銅の吸着率は小さく $\theta < 10^{-1}$ 位で、shift 零に近い共鳴線の幅は殆ど温度変化をしていない。これは測定装置内の impurity としての水素原子によるものと考えられ、r-type 吸着原子であっても観測にかからないためであろう。(図 31, 32)

H/Cu の 4.2°K での共鳴吸収線は図 33 に示すように $H_0 = 8.000$ gauss, $\delta H_{p-p} = 5 \sim 7$ gauss である。この幅は Pt や W では、陽子間の磁氣的相互作用が主なものであるが、 C_u 原子の核磁気能率は大きく、水素の吸着は小さいので、幅の主な原因は

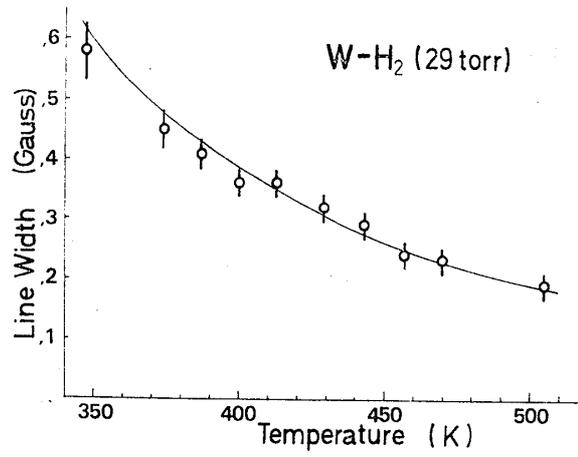


図 3 0 H/W の狭い line の吸収幅の温度変化

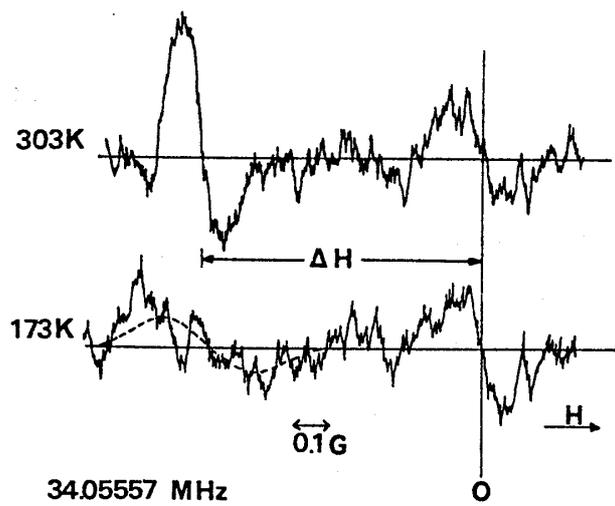


図 3 1 H/Cu の NMR (173 °K と 303 °K)

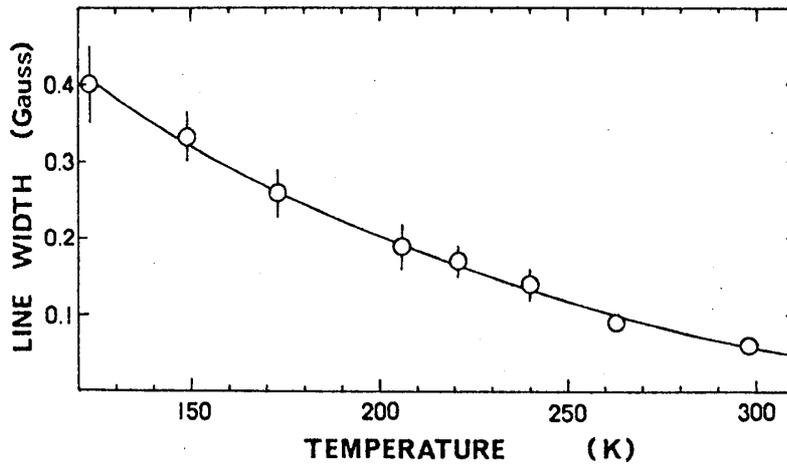


図3 2 H/Cuの shift の大きな吸収線の線幅の温度変化

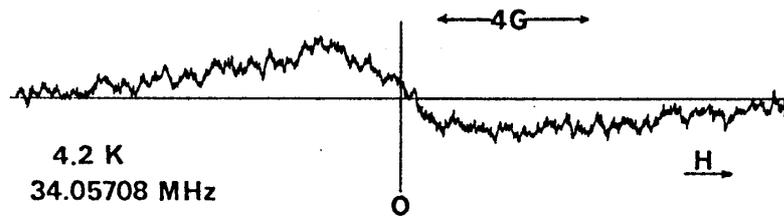


図3 3 H/Cuの 42°Kの NMR

Cu の核磁気の fluctuation による。即ち、

$$\Delta H_{p-p} \approx 2 \sqrt{M_2}$$

で、 M_2 は局所磁場の fluctuation の second moment で、

$$M_2 = \frac{3}{5} r^2 \hbar^2 I(I+1) \sum \frac{1}{r^6}$$

で与えられる。 γ は gyromagnetic ratio, I は核スピン, r は吸着原子と C_u 原子の距離で、和は全ての C_u 原子についてとることを意味する。これより図3 4を参照に

戸谷富之

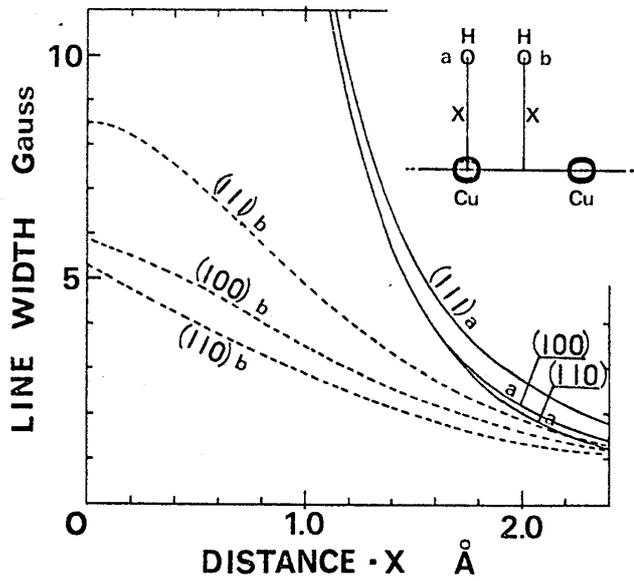


図 3 4 H/C_u の吸収幅と吸着水素原子の位置関係

して、陽子の位置は、最も外側のC_u 原子の層から、ほぼ 0.7 Å 外側の所に、平衡位置があることになる。これは、はじめに予想されていた値と一致する。

REFERENCES

- 1) J. Bardeen, Phys. Rev., **49**, 654 (1936).
- 2) J. Horiuti and T. Toya, Solid State Surface Science (M. Dekker, Inc. N. Y., 1969) Vol. 1, Chapter 1, p. 1.
- 3) R. Smoluchowski, Phys. Rev., **60**, 661 (1941).
- 4) J. C. Riviere, Solid State Surface Science (M. Dekker, Inc. N. Y., 1969) Vol. 1, Chapter 4, p. 213.
- 5) I. Tamm, Physik Z. Sowjet., **1**, 773 (1932).
- 6) W. Shockley, Phys. Rev., **56**, 317 (1939).
- 7) C. A. Coulson and G. R. Baldock, Disc. Faraday Soc., **8**, 27 (1950).
- 8) J. Koutecky, Trans. Faraday Soc., **54**, 1038 (1958); J. Phys. Chem. Solids, **14**, 237 (1960).
- 9) T. B. Grimley, Proc. Phys. Soc., **72**, 103 (1958); J. Phys. Chem. Solids, **14**, 227 (1960).
- 10) J. W. Gadzuk, J. Vac. Science and Tech., **9**, 591 (1971).
- 11) E. W. Plummer and A. E. Bell, J. Vac. Science and Tech., **9**, 583 (1971).
J. W. Gadzuk and E. W. Plummer, Rev. Modern Phys., **45**, 487 (1973).
- 12) H. D. Hangstrum, Proc. 2nd Int. Conf. on solid Surfaces, Kyoto, 1974. Japanese J. Appl. Phys. Suppl. **2**, 11 (1974).
- 13) B. Feuerbacher and B. Fitton, Phys. Rev. Lett., **30**, 923 (1973).
- 14) E. W. Plummer and J. W. Gadzuk, Phys. Rev. Lett., **25**, 1493 (1970).
- 15) J. B. Pendry and F. Forstmann, J. Phys. C : Proc. Phys. Soc., London **3**, 59 (1970); F. Forstmann, Z. Phys., **235**, 69 (1970).
- 16) N. F. Christensen and B. Feuerbacher, Phys. Rev., **B10**, 2349 (1974).
- 17) B. Feuerbacher and B. Fitton, Phys. Rev. Lett., **B8**, 4890 (1973).
- 18) B. Feuerbacher and M. R. Adriaens, Surf. Science, **45**, 553 (1974).
- 19) D. M. Newns, Phys. Rev., **178**, 1123 (1969).
- 20) P. W. Anderson, Phys. Rev., **124**, 41 (1961).
- 21) T. Toya, J. Res. Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ., **6**, 308 (1958).

戸谷富之

- 22) T. Toya, J. Res. Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ., **8**, 209 (1960).
- 23) J. Bardeen, Phys. Rev., **58**, 727 (1940); H. Margenau and W. G. Pollard, Phys. Rev., **60**, 128 (1941).
- 24) J. R. Schrieffer and R. Gomer, Surf. Science, **25**, 315 (1971); R. H. Paulson and J. R. Schrieffer, Surf. Science, **48**, 329 (1975).
- 25) S. K. Lyo and R. Gomer, Phys. Rev., **B10**, 4161 (1974).
- 26) J. Kanamori, K. Terakura and K. Yamada, Prog. Theor. Phys., **41**, 1426 (1969).
- 27) D. R. Penn, Phys. Rev., **B9**, 839 (1974); Surface Science **39**, 333 (1973).
- 28) N. D. Lang and A. R. Williams, Phys. Rev. Lett., **34**, 539 (1975); to be published.
- 29) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
- 30) R. Suhrmann, G. Wedler and H. Gentsch, Zeit. f. Physik. N. F. **17**, 350 (1958); R. Suhrmann et. al., *ibid.*, **12**, 128 (1957); **20**, 332 (1959).
- 31) Y. Mizushima, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1614 (1960).
- 32) A. Bewick and A. M. Tuxford, Electroanalytical Chem., **47**, 255 (1973).
- 33) M. A. Barret and R. Parsons, Symp. Faraday Soc., **4**, 72 (1970).
- 34) T. Ito, T. Kadowaki and T. Toya, Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Surfaces, Kyoto, 1974, Japanese J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 257 (1974).
- 35) T. Ito and T. Kadowaki, Japanese J. Appl. Phys., **14**, 1673 (1975).
- 36) T. Kumagai, T. Ito and T. Kadowaki, to be published.