

表面水素原子の倍音振動状態

京都大学 理学部 表面化学研究室 奥山 弘¹

(2002年12月1日受理)

1 はじめに

遷移金属表面に吸着した水素原子の挙動は、水素の吸蔵や水素化触媒などと関連して応用的に重要であるばかりでなく、吸着系のプロトタイプとして学術的にも興味深い[1]。その振動状態は反応などのダイナミクスを記述する基底となる。図1は面心立方格子の構造を有する金属の、(111)面に吸着した水素原子の振動を表わしたものである[2]。束縛並進運動がその振動に対応し、自由度は3である。水素原子は一般に3配位サイトに吸着し(点群: C_{3v})、その運動は表面垂直振動(ν_s :対称伸縮モード, A_1)と縮退した表面平行振動(ν_{as} :非対称伸縮モード, E)で記述される。

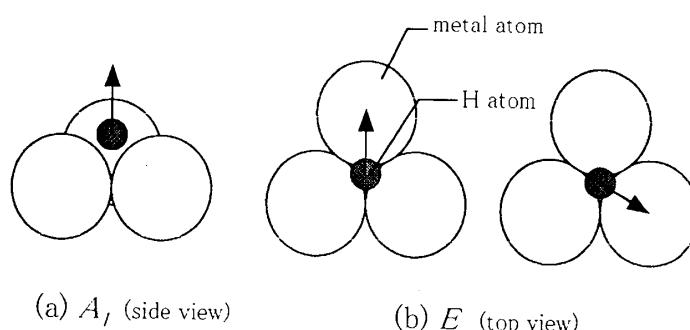


図1: 金属表面の3配位サイトに吸着した水素原子の振動。(a) A_1 モード (ν_s) (b) E モード (ν_{as})

¹E-mail: hokuyama@kuchem.kyoto-u.ac.jp

表面水素原子の倍音振動状態

電子エネルギー損失分光 (electron energy loss spectroscopy: EELS, 図 2) は単色化した電子を試料表面に入射し、散乱電子のエネルギーを分析する手法で、長年の開発の結果、2 meV 程度のエネルギー分解能が安定して得られるようになった [3, 4, 5]。

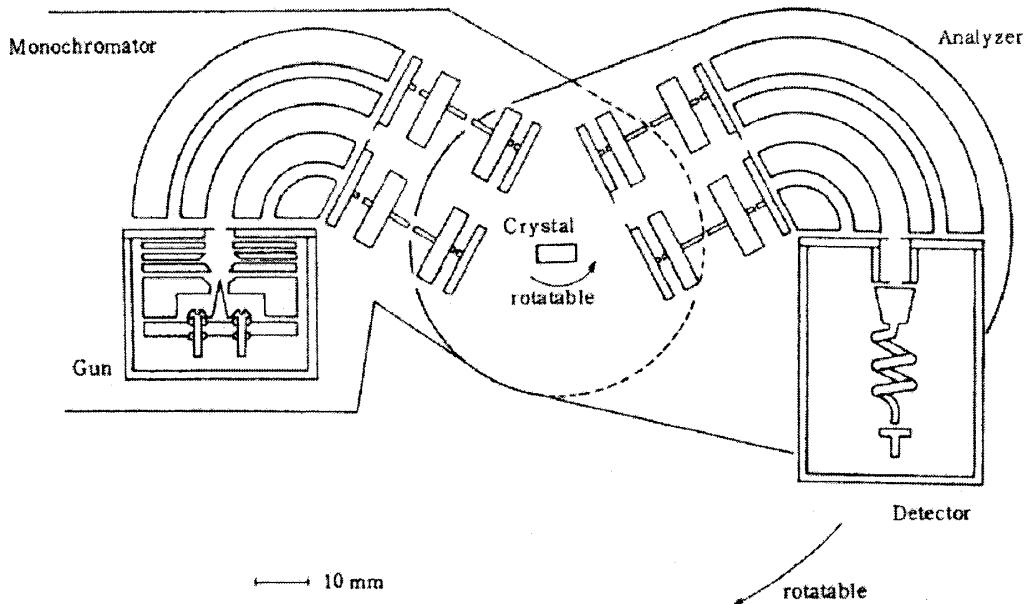


図 2: 電子エネルギー損失分光装置 [4]

試料に入射した電子は、表面の吸着分子あるいは原子（ほとんど振動の基底状態）を励起し、エネルギーを損失する。その損失エネルギーから振動励起のエネルギーを決定する。入射電子のエネルギーが~10 eV 以下では、吸着した分子（原子）に対する振動の励起断面積が大きく、それ以上では基盤のフォノンが強く観測される。振動分光法としては赤外吸収分光とよく比較されるが、短距離散乱が可能な EELS は、表面水素原子のように振動誘起ダイポールが比較的小さい、さらにはダイポールを全く誘起しない対象にも適用できる長所がある [3, 4, 6]。実際、吸着水素原子の振動分光は、数例を除いて EELS により行われており、多くの系で特に対称伸縮モードが観測されている [1]。

一般に表面に吸着した水素原子の基底状態波動関数は、吸着ポテンシャルの中に局在していると考えられている。これは表面拡散の速度がアレニウス型に従うことから帰結される。しかし、遷移金属表面における水素原子の吸着ポテンシャルは表面平行方向に浅く、特に高次の振動励起状態は量子論的に非局在化する可能性がある。水素原子の非局在性については christmann ら [7] によって提案され、その後、有効媒質理論を用いた研究により、水素原子が Ni 上で表面 2 次元バンドを形成することが示された [8]。さらに実験では、Cu(110)[9] と Pd(110)[10] に吸着した水素原子の EELS 測定により、振動励起状態が非局在化していると結論された。非局在化によって振動励起状態はエネルギーバンドを形

奥山 弘

成し、EELS ではピークのブロードニングとして観測されている。測定は水素原子間の相互作用を押さえるために、吸着量が低い（0.1 ML 以下）状態で行われている。ここで吸着量の単位 ML は基盤の金属原子に対する吸着原子の量で、Ni(111) 表面の場合、 $1 \text{ ML} = 1.86 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ である。

本稿では、Ni(111) 表面に吸着した水素原子の振動（励起）状態について、EELS による研究を紹介する [11, 12]。最近の EELS の高感度化によって高次のエネルギー損失ピークが観測されるようになり、高次の振動励起状態の研究が可能となっている。我々は H/Ni(111) における ν_s , ν_{as} の倍音を初めて観測し、吸着量依存性などの結果から ν_{as} の倍音振動状態が低吸着量（0.5 ML）で非局在化していることを提案する [11]。次に飽和吸着量（1.0 ML）において水素原子間の相互作用が大きくなる結果、その振動励起はフォノンの生成に対応することを示し、倍音振動状態が 2 フォノン束縛状態として解釈されることを示す [12]。

2 実験

実験はすべて $1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ 以下の超高真空下で行い、Ni(111) 単結晶の清浄化は 500 eV の Ar イオンスパッターと 1100 K でのアニールの繰り返しにより行った。90 K に冷却した Ni(111) 表面を水素分子に露出すると分子は解離吸着し、吸着量によって (2×2) -2H と (1×1) -H 超構造が形成される [7]。図 3 に吸着構造のモデルを示す。吸着量はそれぞれ 0.5 ML と 1.0 ML である。これらの超構造は低速電子回折 (low energy electron diffraction) により確認した。

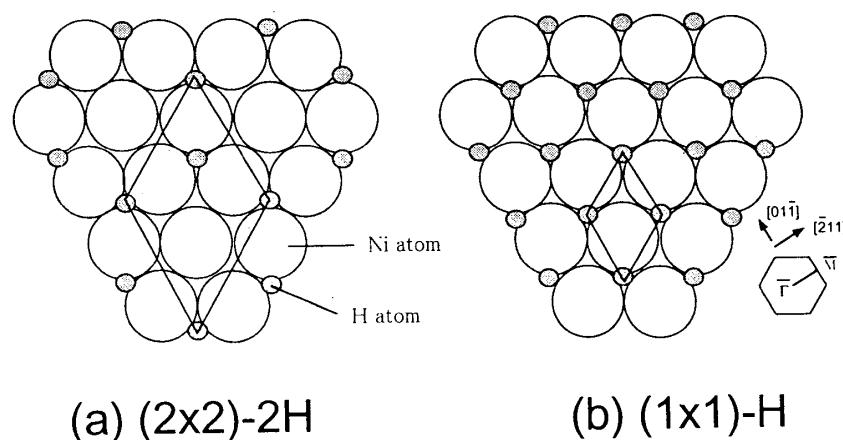


図 3: H/Ni(111) の吸着構造の模式図 (a) (2×2) -2H (b) (1×1) -H。菱型は表面単位格子を示す。(b) については表面 Brillouin zone を示す。

EELS 測定は LK-5000(LK Technologies) を用い、試料温度 90 K において行った。入射電子のエネルギー (E_p) は 8-25 eV、試料垂直方向に対する入射角 (θ_i) は 60° - 80° 、出射

角(θ_e)は $20^\circ\text{-}80^\circ$ を用いた。エネルギー分解能(弹性散乱ピークの半値幅)は 2 meV (16 cm^{-1})である。

3 Ni(111)表面の水素: 振動状態の非局在性

(a)Ni(111)(2×2)-2Hと(b)Ni(111)(2×2)-2Dに対するEELSスペクトルを図4に示す。測定条件は $E_p=9.5\text{ eV}$, $\theta_i=60^\circ$, $\theta_e=50^\circ$ である。高波数領域のみ $E_p=17.5\text{ eV}$ のスペクトルも示してある。 300 cm^{-1} 以下のエネルギー損失ピークは同位体シフトがなく、Ni基盤のフォノン励起に対応する。(a)では $732, 774, 1054, 1094, 1250, 1390, 2180\text{ cm}^{-1}$ にエネルギー損失が観測された。一方(b)では $554, 584, 800, 1010, 1080, 1600\text{ cm}^{-1}$ に対応するピークが観測され、同位対比($\sim\sqrt{2}$)から水素原子の振動励起に対応することが帰結される。このうち $732(554)\text{ cm}^{-1}$ と $1094(800)\text{ cm}^{-1}$ は過去に観測されており、それぞれ ν_{as} と ν_s に帰属されている[13]。図4の挿入図にピーク強度の θ_e 依存性を示す。 1094 cm^{-1} のピークは $\theta_e=60^\circ$ (鏡面散乱方向)で極大を持つ。すなわち、この振動励起は動的ダイポールを誘起しており、表面垂直選択則[3, 4, 6]から 1094 cm^{-1} が ν_s に同定される。表面垂直選択則とは、表面平行方向にダイポールを誘起する振動モード(E)は、基盤金属の遮蔽効果によりそのダイポールがキャンセルされ、動的ダイポールを誘起しないことを示す。一方、 732 cm^{-1} のピーク強度は θ_e にほとんど依存せず、短距離散乱のメカニズム(ノンダイポール散乱)によって励起されている[3, 4, 6]。すなわち、この振動励起は動的ダイポールを誘起していない可能性が高く、表面垂直選択則から 732 cm^{-1} は ν_{as} に帰属される。これらの結果は過去の帰属と一致している。

(2×2)-2H超構造の場合、水素の吸着サイトが2種類存在する[fccサイト(表面第二層にNi原子が存在しない)とhcpサイト(表面第二層にNi原子が存在する)]。従って、Hのスペクトルで 732 cm^{-1} と 774 cm^{-1} に分離されたピークはこれら2種類の吸着サイトに対応すると考えられる。同様に ν_s に対しても 1054 cm^{-1} と 1094 cm^{-1} に分離が観測されている。Dに対しては分解能の限界のため、 ν_{as} のみ分離されている。fccとhcpのどちらに帰属されるかは分からぬが、ここでは $732(554)\text{ cm}^{-1}$ を ν_{as} 、 $1094(800)\text{ cm}^{-1}$ を ν_s と呼ぶ。

その他の高波数領域のピークは高次の励起による。 ν_{as} の倍音振動領域に2本のピーク [$1250(1010)\text{ cm}^{-1}$ と $1390(1080)\text{ cm}^{-1}$]、 ν_s の倍音領域に $2180(1600)\text{ cm}^{-1}$ のピークが観測されている。 1250 cm^{-1} と 1390 cm^{-1} のピークについては強度の θ_e 依存性を挿入図に示した。両者とも動的ダイポールを誘起しており、従って A_1 に帰属される。

図5に(a)(1×1)-Hと(b)(1×1)-Dに対するEELSスペクトルを示す。測定条件は $E_p=9.5\text{ eV}$, $\theta_i=60^\circ$, $\theta_e=50^\circ$ である。ここでも 300 cm^{-1} 以下のエネルギー損失ピークはNi基盤のフォノン励起による。Hに対して $954, 1170, 1744\text{ cm}^{-1}$ 、Dに対して $706, 834, 1310, 1620\text{ cm}^{-1}$ にエネルギー損失が観測されている。Dでは 550 cm^{-1} に小さなピークがあるが、これは局所的に飽和していない領域の水素によると考えられる。ここでは(2×2)-2H

奥山 弘

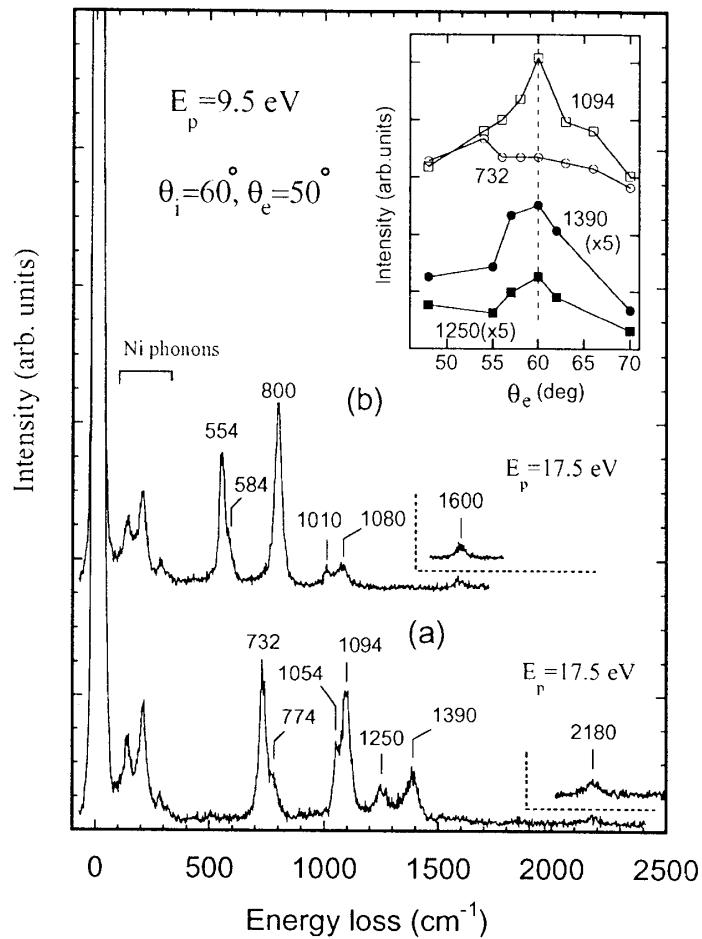


図 4: (a) (2×2) -2H (b) (2×2) -2D に対する EELS スペクトル。挿入図はピーク強度の θ_e 依存性。

表面との対応から $954(706) \text{ cm}^{-1}$ を ν_{as} 、 $1170(834) \text{ cm}^{-1}$ を ν_s に帰属する。 (1×1) -H(D) では吸着サイトは (1×1) ドメイン内では一種類であり、transmission-channeling による実験から 90%が fcc サイトに吸着していることが分かっている [14]。EELS でも ν_{as} のピーク幅は細く、吸着サイトが単一であることを示している。高波数領域では ν_{as} の倍音が $1744(1310) \text{ cm}^{-1}$ に観測されているが、 (2×2) -2H の場合と異なって、ピークは単一である。H のスペクトルにおいて、 $1800 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ にかけてブロードな構造が観測されるが、これについては後述する。

(2×2) -2H における 1250 と 1390 cm^{-1} のピークについて議論する。それそれが 732 と 774 cm^{-1} の倍音という同定は、 1390 cm^{-1} と 774 cm^{-1} の強度比から考えにくい。ところで $732 \text{ cm}^{-1}(\nu_{as})$ は E モードに属するため、その倍音は $A_1 + E$ (C_{3v}) に属する。ボテンシャルの形状によってはその縮退が解けて A_1 モードと E モードに分裂する可能性がある。

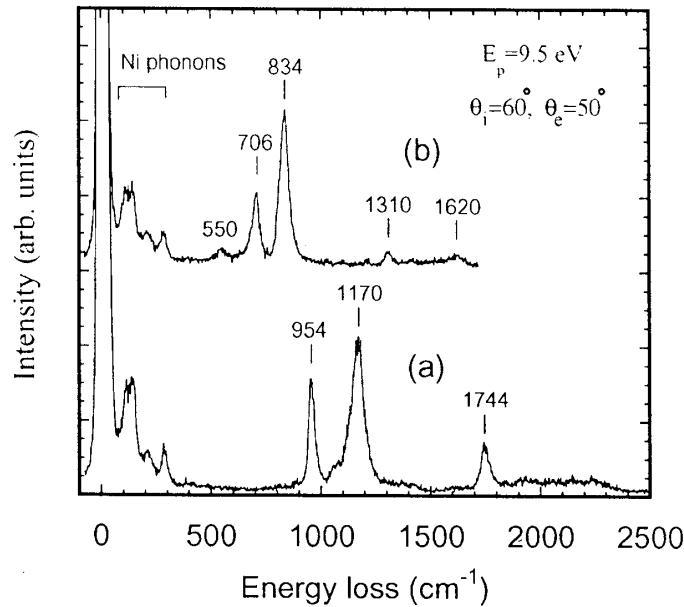


図 5: (a)(1×1)-H (b)(1×1)-D に対する EELS スペクトル

り、 732 と 774 cm^{-1} のピークはその分裂によるものとも考えられるが、(1×1)-H で分裂しない結果を説明できない。さらに両者とも A_1 に属するという実験結果とも矛盾する。

われわれは吸着量による大きな変化を説明するために、振動状態の局在/非局在によって倍音領域のスペクトル変化の説明を行った。図 6 は、(a)(2×2)-H と (b)(1×1)-H 相における水素原子のポテンシャルを定性的に描いたものである。(a)(2×2)-H の場合は、吸着サイト (a) と周辺の 3 つの空サイト (b) を含め 4 重のポテンシャル井戸となっている。水素は原子間の反発により、最近接サイト (c) を同時に占有することはできない。一方、飽和状態の (b)(1×1)-H では単一のポテンシャル井戸と考えられる。Ni(111) における水素の拡散障壁は $\sim 0.3 \text{ ML}$ で $\sim 200 \text{ meV}$ (1600 cm^{-1}) と見積もられおり [15]、振動エネルギーと同程度である。従って、この仮想多重ポテンシャル井戸内での振動状態を考えた場合、サイト (a) と (b) 間で広がった波動関数を形成する可能性がある。われわれは ν_{as} の倍音が非局在化していると考え、図 6 に示したように、 1250 と 1390 cm^{-1} のピークが結合性、反結

奥山 弘

合性の振動状態に対応すると考えた。 (1×1) -H[図6(b)]の場合は、波動関数が局在化するので分裂が消える。水素原子間の相互作用による局在化の促進は単なる仮定ではなく、過去の実験から帰結されている[9, 10]。我々は吸着量依存性から定性的な議論を行ったが、加地ら[16]は第一原理計算によってこの系の振動波動関数を計算し、実際に ν_{as} の倍音は非局在化すると報告している。最近では Pt(111) 表面の水素について、振動状態の非局在性が報告されている[17]。

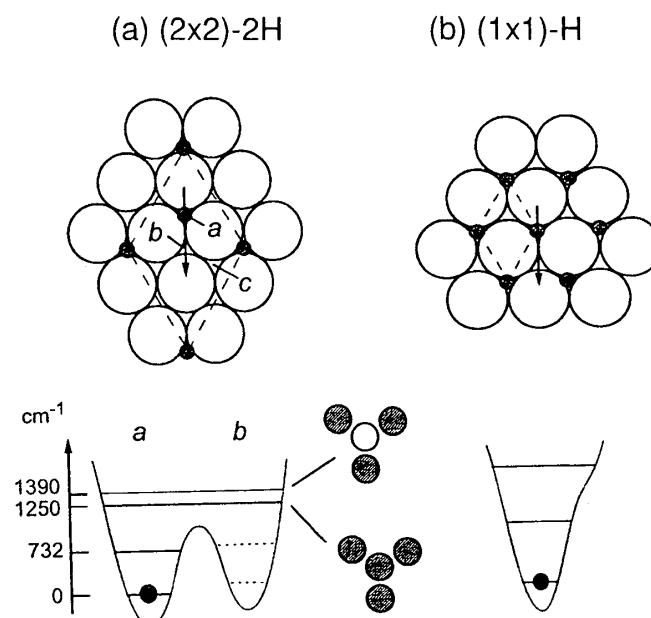


図 6: (a)(2×2)-2H と (b)(1×1)-H に対するポテンシャルの模式図。それぞれ矢印方向に沿っての断面を示す。

3.1 吸着水素によるフォノン

吸着量が高くなると水素原子間に反発相互作用が働き、結果として各水素原子の振動状態は局在し、系の振動状態はフォノンの数として表わされるようになる。図7は Ni(111)(1×1)-

Hに対して、表面 Brillouin zone の $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向(図3b)に沿って測定した各振動ピークの分散関係である。横軸 ζ は結晶運動量に対応し、 $\bar{\Gamma}\bar{M}=1.457 \text{ \AA}^{-1}$ に対して規格化された量である。図7下では fundamental ピークの分散が示されており、1 フォノン励起に対応している。 $\bar{\Gamma}$ 点で縮退していた ν_{as} は、[211] 方向に分極する縦波光学モード (L) と [01\bar{1}] 方向に分極する横波光学モード (T) に分裂する。また ν_s の励起は、主に [100] 方向に分極する横波光学モード (P) の励起として記述される。同様に高波数領域(倍音領域)の振動は 2 フォノン励起である(図7上)。図中の点線で示した領域はフォノンの分散関係から計算した、2 フォノン連続体である。ここでは一次元方向($\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向)のフォノンだけを考慮した。これは電子が 2 つの独立したフォノンを励起する場合に対応し、図5(a)で 1800~2300 cm^{-1} のブロードな構造として観測されている。

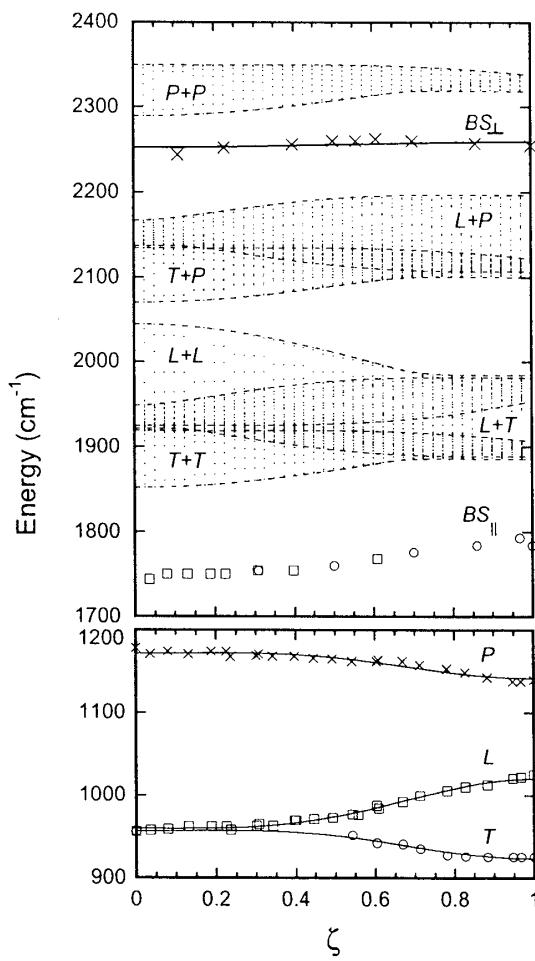


図7: Ni(111)(1×1)-H表面の $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向に沿ってのエネルギー分散関係。横軸 ζ は $\bar{\Gamma}\bar{M}=1.457 \text{ \AA}^{-1}$ に対して規格化されている。(下)1 フォノン励起 (上)2 フォノン励起

2 フォノン励起スペクトルに関しては詳しい理論計算が行われている[18]。定性的に理

奥山 弘

解するために一次元の非調和振動子モデルを考える(図8)。振動子間に動的相互作用がない極限では、図のような局在した振動励起状態が系の固有状態であり、ハミルトニアンは

$$H = \sum_n \epsilon a_n^\dagger a_n - \Gamma \sum_n a_n^\dagger a_n^\dagger a_n a_n \quad (1)$$

で表わせる[18]。 ϵ は振動エネルギー、 Γ は非調和定数(一般には $\hbar\omega_\epsilon \backslash \epsilon$ と表わされる)、 a_n^\dagger, a_n はそれぞれサイト n の振動子に対する生成、消滅演算子である。2量子状態は2つの独立した振動子の励起、あるいは1つの振動子の倍音励起(図8)で、それぞれ励起エネルギーは 2ϵ 、 $2\epsilon-2\Gamma$ である。サイト間パラメータ m を用いて、この2量子状態を ϕ_m で表わすことにする。すなわち m' だけ離れた振動子の2量子状態は $\phi_{m'}$ であり、倍音は ϕ_0 となる。これらの状態は(1)式の固有状態でハミルトニアン H を対角化する。

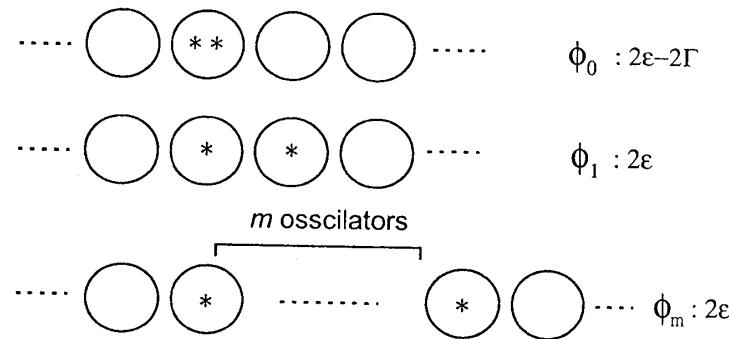


図8: 相互作用する非調和振動子のモデル図。アスタリスクは振動励起を表わす。 ϕ_m は $\Delta=0$ (相互作用がない) における固有状態。

ここで振動子間の相互作用を考慮すると、ハミルトニアンは

$$H = \sum_n \epsilon a_n^\dagger a_n + \sum_{n,m} \Delta_{nm} a_n^\dagger a_m - \Gamma \sum_n a_n^\dagger a_n^\dagger a_n a_n \quad (2)$$

であり、 Δ_{nm} は相互作用の行列要素であるが、最近接間 Δ のみを考慮する。倍音励起に着目すると、(1)で完全に局在していた状態(ϕ_0)が、相互作用の効果によって非局在化するようになる。図8の各状態を基底として倍音励起のエネルギーは

$$E_B = 2\epsilon - 2\sqrt{\Gamma^2 + [2\Delta \cos(\pi\zeta/2)]^2} \quad (3)$$

と表わされる[18]。波数 ζ に対して $2\sqrt{\Gamma^2 + 4\Delta^2} - 2\Gamma$ のエネルギー分散を示す。これより非調和性が小さく、相互作用が大きいほど振動は非局在化することが分かる。局在性の強

い状態は2フォノン束縛状態と呼ばれており、表面ではCO/Ru(001)などで観測されている[19]。一方、非局在性の強い”delocalized overtone“は(NO+O)/Ru(001)で報告されている[20]。H/Ni(111)では非調和性が強く、2フォノン束縛状態を形成する。図7上では ν_s の倍音(P の2フォノン束縛状態: BS_{\perp})に対して(3)式をフィットし、 $\Gamma = 32 \text{ cm}^{-1}$ を得た。 $(\epsilon = 1162 \text{ cm}^{-1}, \Delta = 8 \text{ cm}^{-1}$ は ν_s の分散関係より得られる。)

振動の局在性はモデルから得られる固有状態

$$\phi_B = c \sum_{m=0}^{\infty} A^m \phi_m \quad (4)$$

と関連しており、 c は規格化定数、 A は Γ, Δ, ζ の関数である[18]。これによると、 ϕ_m の寄与は m の増大と共に指数関数的に減少し、H/Ni(111)の場合、局在性は Γ 点で($\zeta=0$)

$$A^2 / \sum_{m=0}^{\infty} A^{2m} = 0.94 \quad (5)$$

と表わせる。

4 まとめ

Ni(111)表面に吸着した水素原子について、EELSを用いた研究を紹介した。一般的に遷移金属表面上では水素原子の拡散障壁が振動エネルギーと同程度($\sim 200 \text{ meV}$)であることを反映して、その励起状態は二次元的に非局在化する。Ni(111)(2×2)-2Hでは、倍音に対応する励起状態が非局在化していることを提唱した。一方、水素原子間の反発が強くなるNi(111)(1×1)-Hでは、各々の振動がカップルするため振動励起はフォノン生成に対応する。Ni(111)(1×1)-Hにおいて高次のフォノン励起を観測し、それらが非調和性を反映した2フォノン束縛状態であることを示した。

奥山 弘

参考文献

- [1] K. Christmann, Surf. Sci. Rep. **9** (1988), 1.
- [2] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1945).
- [3] H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic, New York, 1982).
- [4] 西嶋光昭, 真空 **27** (1984), 695.
- [5] H. Ibach, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **64/65** (1993), 819.
- [6] N.V. Richardson and N. Sheppard, *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, eds. J.T. Yates, Jr, and T.E. Maday (Plenum, New York, 1987).
- [7] K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl, M.A. Van Hove and W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. **70** (1979), 4168.
- [8] M.J. Puska, R.M. Nieminen, M. Manninen, B. Chakraborty, S. Holloway, and J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **51** (1983), 1081.
- [9] C. Astaldi, A. Bianco, S. Modesti and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 90.
- [10] N. Takagi, Y. Yasui, T. Takaoka, M. Sawada, H. Yanagita, T. Aruga and M. Nishijima, Phys. Rev. B **53** (1996), 13767.
- [11] H. Okuyama, T. Ueda, T. Aruga and M. Nishijima, Phys. Rev. B **63** (2001), 233403.
- [12] H. Okuyama, T. Ueda, T. Aruga and M. Nishijima, Phys. Rev. B **63** (2001), 233404.
- [13] H. Yanagita, J. Sakai, T. Aruga, N. Takagi and M. Nishijima, Phys. Rev. B **56** (1997), 14952.
- [14] K. Mortensen, F. Besenbacher, I. Stensgaard and W.R. Wampler, Surf. Sci. **205** (1988), 433.
- [15] G.X. Cao, E. Nabighian and X.D. Zhu, Phys. Rev. Lett. **79** (1997), 3696.
- [16] 加地博子、垣谷公徳、矢城陽一郎、吉森昭夫, 真空 **45** (2002), 258.
- [17] G. Kallen and G. Wahnnstrom, Phys. Rev. B **65** (2001), 033406.
- [18] J.C. Kimball, C.Y. Fong and Y.R. Shen, Phys. Rev. B **23** (1981), 4946.
- [19] P. Jakob, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 4229.
- [20] T. Moritz and W. Widdra, Phys. Rev. Lett. **86** (2001), 103.