

金属—水素結合の電子分光学的研究

— X_α 法による TiH_2 , VH_2 , ZrH_2 , NbH_2 の電子状態計算—

佐々木 貞 吉・曾 我 猛

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部 〒319-11 茨城県東海村

(1981年9月18日 受理)

Electron Spectroscopic Studies of Metal-Hydrogen Bonding

—Calculation of electronic structures of TiH_2 , VH_2 , ZrH_2 and NbH_2 by the X_α method—

Teikichi A. SASAKI and Takeshi SOGA

Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, JAERI, Ibaraki-ken 319-11, Japan

(Received Sep. 18, 1981)

The electronic structure of stoichiometric hydrides TiH_2 , VH_2 , ZrH_2 , and NbH_2 with fluorite structure has been calculated using the discrete variational (DV)- X_α method. Clusters studied were $[Me_nH_8]^{n+}$ (Me: metal, $n=2.6$ to 4.0) and $[Me_4H_8]$. Although the level structures obtained for the $[Me_nH_8]^{n+}$ clusters are generally in accordance with those by previous band calculations, the results are inconsistent with UPS spectra for the Me-H system. On the other hand, Me-H bonding levels for the $[Me_4H_8]$ cluster are located over 4 to 8 eV relative to the Fermi level E_F , in good agreement with UPS and X-ray emission measurements. These levels are composed mainly of Me d, p+H 1s (4 to 6 eV) and Me s, p+H 1s (5 to 8 eV) hybridizations. The charge states are $+(1.3 \pm 0.1)$ for Me and $-(0.65 \pm 0.05)$ for H atoms, respectively. The valence band in XPS spectra of the dihydrides are also demonstrated. Applicability of XPS to the investigation on bonding states of the Me-H systems is discussed.

Keywords: Electronic Structures, X_α Method, Photoelectron Spectra, TiH_2 , VH_2 , ZrH_2 , NbH_2 , Metallic Hydrides

1. 緒 言

遷移金属の多くは水素と極めて反応しやすく、ランタノイド、アクチノイドとともに IIIb (Sc, Y), IVb (Ti, Zr, Hf) および Vb 金属 (V, Nb, Ta) は化学的に安定な MeH_n (Me; 金属, $n=1\sim 3$) を形成する^{1,2)}。また、水素はその原子半径が 0.529 Å と小さいため、金属中へ容易に浸入できる。水素化物形成、水素透過、吸・脱蔵などの特性は、母体材料自身の物理的・化学的性質はもちろん、圧力、温度などの外部要因に大きく左右される。

このような水素の特異性を利用して、一方では Ti-Fe-Mn, La-Ni 系などの水素貯蔵用合金の試作研究が展開され、クリーンエネルギー源とする試みがなされている³⁾。他方、水素の同位体であるトリチウムを大量に扱

う核融合炉についていえば、炉心部の構成材はトリチウム透過率の低い材料でなければならない。透過率の低減策は、軽水素によるいわゆる水素脆性、遅れ破壊、トリチウムが壊変して生じたヘリウムによる高温脆性とも関連するので、達成すべき主要な課題の一つとなろう⁴⁻⁷⁾。

金属中の水素の化学結合状態については、Gupta ら⁸⁻¹⁰⁾、Weaver ら¹¹⁻¹⁷⁾ によって理論と実験の両面から研究が精力的に進められているが、水素はX線光電子分光法 (XPS), オージェ電子分光法 (AES), X-ray emission 法などでは検出できず、結果的に金属水素化物の化学結合状態についても最近まで関心が払われなかったといつてよい。しかし、

1) 金属水素化物における水素の charge state は正か負か、それとも中性か。

2) 水素化物のレベル構造は、母体金属の場合に比べ

どのように変化するか。

の二点が解明できれば、関連分野にとっても極めて有益な情報となりうる。電子分光学的には、上記 1) よりえられる情報と XPS スペクトルで観測されるであろう内殻軌道のケミカルシフト量から、水素を間接的に「検出する」ことができる。また、2) でえられる情報より、UPS, XPS スペクトルに新しい光電子ピークが出現すると予想される。この理由は、水素化合物が形成されると d 軌道で構成される伝導帯の下に Me-H 結合に起因する巾広いバンドが生ずるからである。これまで、Me-H 系の結合状態解明に XPS が応用された例はほとんどない。従って適用の可能性を探ることは困難な課題でもあるが、金属中の水素の存在状態を間接的にでもとらえることができれば波及効果は非常に大きい。

近年、TiH₂ についてはバンド理論によりレベル構造の計算がなされている^{1,10,18-20)}。しかし、実測値との一致はあまり良くない。本研究では上記 1), 2) を解明するため、典型的な金属水素化合物 MeH₂ (Me=Ti, V, Zr, Nb) を取り上げ、電子状態とレベル構造を DV (discrete variational)-X_α クラスタ法により計算した。

2. 計 算 法

2.1 DV-X_α 法

DV-X_α 法は、1970 年、Ellis ら²¹⁾ によって考案された。これはまず CO, N₂, O₂ などの単純分子に応用され²²⁾、次に複雑な分子へ²³⁾、さらに 1976 年頃から遷移金属の電子構造²⁴⁻²⁶⁾、表面への分子吸着挙動^{24,27)} などを理解するために用いられ、最近では各種金属酸化物の電子状態計算にも採用されている²⁸⁻³⁴⁾。DV-X_α 法で計算した酸素酸イオン^{25,32,35,36)}、高融点金属酸化物^{30,33)}の電子状態を、各種分子軌道法による結果と比較すると、X-ray emission, XPS などの実測データとは最も良好な一致を認めることができる。さらに DOS (density of states) プロファイルは、実測値を反映するバンド計算の結果に匹敵しうることが確かめられた³³⁾。

本法は一電子 Hartree-Fock-Slater (HFS) の式に基礎をおく。即ちスピンを考慮したハミルトニアン $\hat{h}\uparrow$ は、

$$\hat{h}\uparrow = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) + V_{ex,\uparrow}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

で表わされる。クーロンポテンシャル $V_c(\mathbf{r})$ 、交換ポテンシャル $V_{ex,\uparrow}(\mathbf{r})$ はそれぞれ

$$V_c = -\sum_{\nu} \frac{z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}|} + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2)$$

$$V_{ex,\uparrow} = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad (3)$$

とおく。従って、Schrödinger 方程式は $\phi_{i,\uparrow}(\mathbf{r})$ を i 番

目の分子軌道、 $\varepsilon_{i,\uparrow}$ を分子軌道エネルギーとして、

$$\hat{h}\uparrow \cdot \phi_{i,\uparrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\uparrow} \phi_{i,\uparrow}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

で与えられる。LCAO 法で表わされる $\phi_i(\mathbf{r})$ の一般式は、Slater の原子軌道 $\chi_j(\mathbf{r})$ を使うことにより、

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\nu, m} W_{\nu m}^{i,j} R_{nl}(\mathbf{r}_{\nu}) Y_{lm}(\mathbf{r}_{\nu}) \quad (6)$$

となる。(4)式より導かれる連立方程式と変分原理から永年方程式がえられる。これを行列の形で表わすと、

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC} \quad (7)$$

と書くことができる。

(7)式を解けば分子軌道エネルギー $\mathbf{E}$ と係数 $\mathbf{C}$ を self-consistent に決められるが、DV-X_α 法では $\mathbf{H}, \mathbf{S}$ の行列要素 H_{ij}, S_{ij} を次のようにおく。

$$H_{ij} \approx \sum_{k=1}^N \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) H(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \quad (8)$$

$$S_{ij} \approx \sum_{k=1}^N \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \quad (9)$$

以上のように、本法の最大の特徴は共鳴積分 H_{ij} 、重なり積分 S_{ij} を数値積分の形で置き換えることにある。水素類似型波動関数を用いれば、任意の原子について (6)式中の動径波動関数 $R_{nl}(\mathbf{r}_{\nu})$ を数値的に解くことができる。これを用いることにより、空間の点 k における $\chi_j(\mathbf{r}_k)$ を決められるので H_{ij}, S_{ij} がえられることになる。 N は空間にとるサンプル点の総数で 1 原子当り数百個で十分精度のよい結果がえられる³⁷⁾。

2.2 DOS プロファイルおよび XPS スペクトルの計算法

本研究で取り上げた化合物の結晶構造はいずれも CaF₂ (フルオライト) 型で、Fig. 1(a) に示す単位格子から Fig. 1(b) のようなクラスター、[Me₆H₈]ⁿ⁺ および [Me₄H₈] を抜き出すことができる。用いた格子定数等は Table 1 にまとめ、パラメータ α は 0.70 とした。

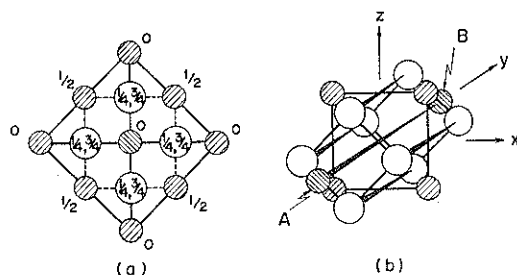


Fig. 1 Fluorite structure and [Me₆H₈]ⁿ⁺ cluster. Open and hatched circles represent hydrogen and metallic atoms, respectively. For the [Me₄H₈] cluster two metallic atoms on the y-axis (A and B) are eliminated.

Table 1 Crystal lattice and related parameters of MeH₂

Compound	Lattice parameters		Paulings electronegativity of Me	Remarks
	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)		
TiH ₂ (IVb)	4.461	—	1.5	for VH _{1.93} for ZrH _{1.92}
VH ₂ (Vb)	4.26	—	1.6	
ZrH ₂ (IVb)	4.98	4.45	1.4	
NbH ₂ (Vb)	4.563	—	1.6	

基底、遷移両状態に対する結果にはそれほど大きな差異はないと考えられるので、計算は全て基底状態に対して行った。レベル構造はバンド計算、光電子分光、X-ray emission などのスペクトルと対比できるよう Lowrentz 型曲線 (半値巾: 0.1~0.2 eV) で表わした。

一方、XPS スペクトルの計算は次のようにして行った。即ち、分子軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ の光電子ピーク強度 I_i は、角度依存性を無視すれば次式で表わされる³⁹⁾。

$$I_i \propto \sum_{A_i}^{OCC} C_{Aii}^2 \sigma(A_i) + \sum_{A_{ij}}^{OCC} C_{Aii} C_{Aij} \sigma(A_i)^{1/2} \sigma(A_j)^{1/2} + \sum_{A_i B_j}^{OCC} C_{Aii} \cdot C_{Bij} \cdot \sigma(A_i)^{1/2} \cdot \sigma(B_j)^{1/2} f(J_n) \quad (10)$$

ここに、 C_{Aij} は電子密度を含めた LCAO の規格化定数、 $\sigma(A_i)$ は原子 A における i 原子軌道の光イオン化断面積³⁹⁾、 $f(J_n)$ はベッセル関数である。(10)式で第1項は原子 A の net atomic population, また第2項は同一原子上の overlap population に起因する量である。第3項は原子間 overlap population の寄与を表わしており、 $f(J_n)$ の大きさに依存する。 $f(J_n)$ の大きさについては、これまで詳細な考察がなされていて、励起光エネルギーとともに急速に減少する³⁹⁾。MgK α 線 (1,253.7 eV), AlK α 線 (1,486.7 eV) などのエネルギー領域における $f(J_n)$ はおおよそ 0.15 である。また共有結合性が強い場合、 $C_{Aii} \cdot C_{Bij}$ の値は $C_{Aii}^2, C_{Aii} \cdot C_{Aij}$ に比べ無

視しえない大きさとなる。金属水素化物では水素の charge state が約 -0.65 となるから共有結合性はかなりの割合を占める。そこで本研究では従来無視されてきた第3項を $f(J_n) \approx 0.15$ とおいて、 I_i の計算を行った。えられた I_i についてガウス型曲線を仮定し、MgK α 線の場合の XPS スペクトルを計算した。

3. 結果と考察

3.1 電子構造とエネルギー準位

self-consistent 計算は、各原子軌道の占有電子数が ~0.01 個以内に収束するまで続けた。平均 30 回の iteration により上記収束条件が達成され、M-200 コンピューターで ~40 分/クラスターの計算時間を要した。

atomic orbital population $\rho_{ii}(= \sum_j^{OCC} C_{ij} C_{ij} S_{ij})$ の収束

値を charge state とともに **Table 2** に示す。extended orbital に相当する Me4p または Me5p 軌道の population は 0.1~0.2 とかなり大きい。H2s 軌道への電子移動はほとんど起らない。金属の charge state は +1.19 ~1.56、水素のそれは -0.55~-0.70 となる。さらに、IVb 金属の charge state は Vb 金属のそれより大きく、例えば TiH₂ は VH₂ よりもイオ結合性の大きいことを示唆する。この計算結果は Pauling の電気陰性度から予想される傾向と一致する。すなわち、Ti および V の電気陰性度はそれぞれ 1.5, 1.6 で H のそれは 2.1 である。このため、Me-H 結合では H が負になり、しかも Ti-H と V-H の結合性を比べると、前者の方が幾分イオン結合性が大きくなる。

charge state についての上述の傾向は、採用するクラスターに依存しない。しかし、その絶対値はクラスターによって大きく変化する。従って、例えば [Ti₄H₈] クラスターに Ti²⁺ イオンを 2 個付加した形の [Ti₆H₈]⁴⁺ ク

Table 2 Atomic orbital populations and charge states

Cluster	Populations on Me				Charge of Me	Populations on H		Charge of H
	np ^{a)}	nd	(n+1)s	(n+1)p		1s	2s	
[Ti ₆ H ₈] ⁴⁺	6.00	2.15	0.18	0.18	+1.49	1.59	0.01	-0.60
[V ₆ H ₈] ⁴⁺	6.00	3.13	0.23	0.23	+1.42	1.53	0.02	-0.55
[Zr ₆ H ₈] ⁴⁺	5.99	2.19	0.14	0.12	+1.56	1.67	0.00	-0.67
[Nb ₆ H ₈] ⁴⁺	6.00	3.22	0.16	0.15	+1.47	1.59	0.02	-0.61
[Ti ₄ H ₈]	5.99	2.42	0.23	0.11	+1.25	1.62	0.00	-0.62
[V ₄ H ₈]	5.99	3.44	0.26	0.12	+1.19	1.59	0.00	-0.59
[Zr ₄ H ₈]	5.97	2.46	0.15	0.04	+1.38	1.69	0.01	-0.70
[Nb ₄ H ₈]	5.98	2.50	0.21	0.07	+1.24	1.61	0.01	-0.62

a) n is 3 for 3d transition-metal hydrides and 4 for 4d transition-metal hydrides.

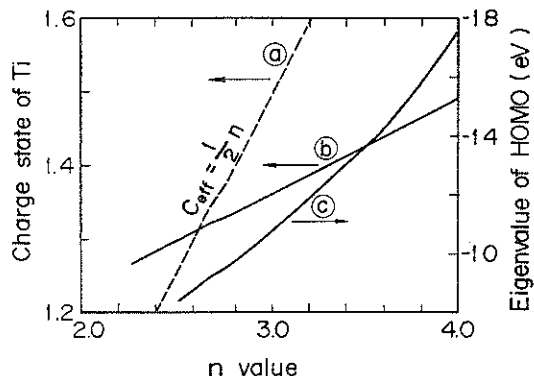


Fig. 2 Dependences of the charge state of Ti and HOMO on the cluster charge n of the $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{n+}$ cluster. An intersecting point between a dashed line ① and a curved line gives self-consistent charge of Ti atoms in the $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{n+}$ cluster.

ラスターが、 TiH_2 における Ti の charge state を反映しているかどうかは甚だ疑問が多い。**Fig. 2** には $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{n+}$ クラスタの n の値とともに、Ti の charge state が変化する様子を示した。図中、破線①と実線⑤が交差する $n=2.64$ が $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{n+}$ クラスタにおける self-consistent な値であり、このときの Ti の charge state は $+1.32$ となることがわかる。以上の考察から、 TiH_2 における Ti の charge state は $+(1.3 \pm 0.1)$ 、H のそ

れは $-(0.65 \pm 0.05)$ であると結論される。

次に、収束した MO の固有値についてみると、周囲のポテンシャルを無視したためクラスターによって著しく変化する。特に、クラスターの charge state n が大きいほど、MO レベルが下る傾向をもつ (**Fig. 2** の曲線⑤参照)。**Table 3** には一例として $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{4+}$ 、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{2.64+}$ 、 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスタに対する MO の固有値の一部を示す。最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO。本報ではこれを E_F レベルと定義する) の固有値は、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{4+}$ と $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスタで 20 eV 以上も異なる。このように、DV- X_α 法はバンド計算と違って、特殊な操作をほどこさない限り固有値が固体におけるエネルギーレベルの絶対値になりえないという短所をもつ。しかし、幸いなことに、エネルギーレベルは全体的に昇降する。そこで、以下の図表においては全て $E_F=0$ とし、HOMO の固有値を起点とした。それぞれのクラスターについてえられたレベル構造の妥当性については、3.2 以降で検討したい。

Table 4 には Me-H 結合における orbital overlap population $\rho_{ij} (= \sum c_{ii} \cdot c_{ij} \cdot S_{ij})$ を示した。**Table 4** の値を使うことにより、 MeH_2 の結合性を定性的に評価することができる。 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスタを例にとれば、 $\text{H}1s$ 軌道は $\text{Ti}3d$ 、 $\text{Ti}4s$ 、 $\text{Ti}4p$ 軌道とは結合性が強い反面、 $\text{Ti}3s$ 、 $\text{Ti}3p$ 軌道とは反結合性を示す。

Table 3 MO eigen values (eV) of the $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{4+}$ 、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{2.64+}$ and $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ clusters

$[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{4+}$	$[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{2.64+}$	$[\text{Ti}_4\text{H}_8]$
-16.429 (4a _{1u})	-8.185 (10b _{2g})	4.047 (10b _{2g})
-16.538 (7b _{3g})	-8.368 (4a _{1u})	3.949 (9b _{2g})
-16.645 (12b _{3u})	-8.490 (7b _{3g})	3.936 (4a _{1u})
-16.686 (11b _{2u})	-8.566 (12b _{3u})	3.901 (5b _{3g})
-16.690 (17a _{1g})	-8.576 (11b _{2u})	3.792 (10b _{3u})
-16.742 (14b _{1u})	-8.683 (17a _{1g})	3.752 (3a _{1u})
-16.828 (4b _{1g})	-8.689 (14b _{1u})	3.717 (4b _{1g})
-16.843 (10b _{2u})	-8.808 (4b _{1g})	3.637 (9b _{3u})
-16.865 (9b _{2g})	-8.813 (9b _{2g})	3.635 (10b _{1u})
-16.956 (11b _{3u})	-8.836 (10b _{2u})	3.587 (9b _{1u}) → LUMO
-16.997 (16a _{1g})	-8.901 (11b _{3u})	3.497 (11a _{1g}) → HOMO
-17.097 (8b _{2g})	-9.008 (16a _{1g})	3.326 (4b _{3g})
-17.197 (13b _{1u})	-9.095 (8b _{2g})	3.307 (8b _{2g})
-17.202 (3a _{1u})	-9.132 (13b _{1u})	3.256 (10a _{1g})
-17.693 (15a _{1g})	-9.134 (3a _{1u})	-0.565 (4b _{2u})
-18.272 (6b _{3g})	-9.634 (15a _{1g})	-0.819 (3b _{1g})

Table 4 Gross and partial^{a)} overlap populations

Orbitals	[Ti ₆ H ₈]		[V ₄ H ₈]		[Zr ₄ H ₈]		[Nb ₄ H ₈]	
	gross	partial	gross	partial	gross	partial	gross	partial
H1s-Me3s	-0.12	-0.061	-0.14	-0.067	P ^{b)}	P	P	P
-Me3p	-0.24	-0.117	-0.25	-0.125	P	P	P	P
-Me3d	0.93	0.302	0.97	0.311	P	P	P	P
-Me4s	0.56	0.290	0.61	0.324	-0.14	-0.072	-0.15	-0.078
-Me4p	0.42	0.172	0.41	0.171	-0.31	-0.182	-0.34	-0.180
-Me4d	—	—	—	—	1.07	0.358	1.19	0.397
-Me5s	—	—	—	—	0.38	0.199	0.51	0.258
-Me5p	—	—	—	—	0.08	0.057	0.24	0.110
Σ	1.55	0.586	1.60	0.614	1.08	0.360	1.45	0.507

a) Partial overlap population is estimated for the Me-H bonding levels, i. e., energy range of $E_b=4\sim 9$ eV.

b) $|P| \ll 0.01$.

さて, overlap population は Me, H 原子間での電子密度の目安となるから, 共有性結合が増すほど大きくなる。[V₄H₈] クラスターの overlap population が [Ti₄H₈] クラスターのそれに比べて大きくなるのはこのためである。また, 同族元素の水素化合物, 例えば [Ti₆H₈] クラスターと [Zr₄H₈] クラスターでは前者の overlap population が大きくなる。これは前述の電陰性度 (Zr, Nb ではそれぞれ 1.4 および 1.6) の違いに加えて, ZrH₂ の結晶格子が TiH₂ のそれよりも大きいためイオン結合性が強くなるからである。なお, H1s-Me4d 結合の overlap population が H1s-Me3d 結合のそれより大きくなるのは, 3d 軌道よりも 4d 軌道が空間的に大きな広がりをもつことによる。

3.2 TiH₂ および VH₂ の DOS プロファイル

3.2.1 TiH₂

TiH_x ($1.8 < x < 2.0$) は 21°C で正方晶から正四面体型へ変形する⁴⁰⁾。これに伴い, 磁化率に対する温度係数, 比熱, ホール係数, 電気抵抗等の物性値が急激に変化するため, 金属水素化合物の中では Pd-H 系とともに, 最も活発に理論的な研究がなされてきた物質である。しかし, DOS プロファイルについての最近の計算結果をみても実測データとの一致が良好とはいえず, 特に Ti-H 結合性バンドの位置が, 実測値に比べて高エネルギー側にずれる。TiH₂ の DOS プロファイルを最初に計算したのは Switendick^{1,18,20)} である。APW (argumented plane wave) 法を使った彼のバンド計算は, E_F レベル近傍の DOS が Ti3d 軌道で形成されることを示したものの, Ti-H 結合によるバンド ($E_b \approx 8$ eV) は X-ray emission⁴¹⁾, UPS の実測値⁴²⁾ ($E_b \approx 5$ eV) と約 3 eV の大きな違いをみせた。Gupta¹⁰⁾ による最近の計算で

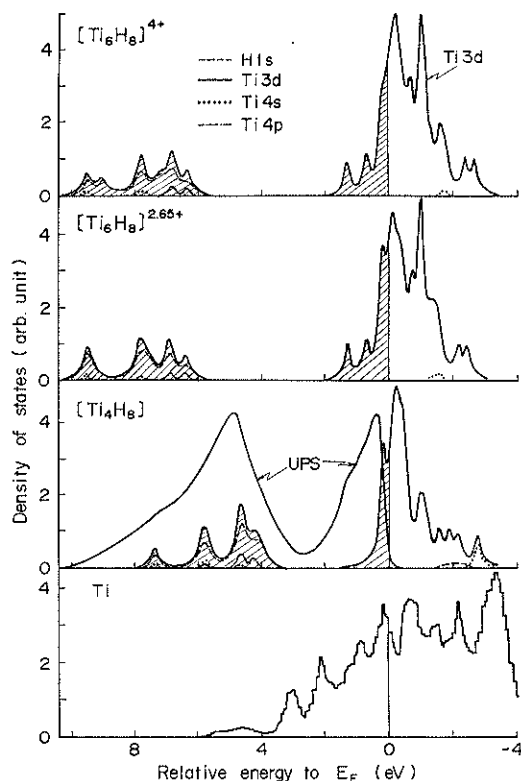


Fig. 3 Calculated DOS profiles of the [Ti₆H₈]⁴⁺, [Ti₆H₈]^{2.65+} and [Ti₄H₈] clusters. Occupied bands are represented by hatching. DOS profile of Ti metal taken from ref 43 are also shown. UPS spectrum ($h\nu=21$ eV) is for TiH_{1.50} taken from ref 11.

も約 1 eV の不一致が認められる。さらに、バンド計算へ KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) 法を適用した場合も¹⁹⁾ 実測値と一致する方向にあるが、Gupta による DOS プロファイルと類似の結果がえられた。Weaver¹¹⁾ らは $\text{TiH}_{1.50}$ を試料とし SOR 光を使った UPS で次のことを明らかにした。

- 1) $E_b=0\sim 2$ eV に Ti3d 軌道の構造が現われる
- 2) Ti-H 結合に伴う光電子ピークは $E_b=5.1$ eV に現われ、7.3 eV 付近に shoulder をもつ。

Fig. 3 には、DV- $X\alpha$ 法による DOS プロファイルの計算結果を実測スペクトル¹¹⁾とともに示した。図で明らかのように、 $[\text{TiH}_8]^{4+}$ 、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{2.64+}$ 、 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスターいずれの場合も金属 Ti とは異なる DOS プロファイルを与える。大きな相異点は 6 eV 付近に巾広い Ti-H 結合のレベル構造が出現することである。このレベル構造の位置と形状は、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{4+}$ 、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{2.64+}$ クラスターで大きな変化がないものの、 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスターになると様相がかなり異なる。即ち、 $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{n+}$ クラスターの DOS プロファイルは非占軌道を含めて従来のバンド計算の結果^{10), 18), 19)}と極めてよく一致する。しかし、UPS スペクトルとのフィッティングは非常に悪い。 $E_b=0\sim 2$ eV の微細構造については問題点も多いが、 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスターに対する $E_b=3.5\sim 8$ eV の DOS プロファイルは、UPS スペクトルを反映したパターンとなる。そこで、以下では $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスターの結果を中心に議論を進めよう。

まず、Ti-H 結合の性質を調べると、 E_F レベル近傍は Ti3d の非結合性軌道、 $E_b=3.5\sim 6.5$ eV は Ti3d-H1s の結合性軌道 (Fig. 3 も参照) であることがわかる。また、反結合性 H1s 軌道は E_F レベルより約 2 eV 上に存在する。次に、 $E_b=0\sim 2$ eV での UPS スペクトルとの不一致は結晶構造もしくは組成の違いに起因すると考えられる。Nagel ら⁴⁰⁾ の相平衡図によれば、 TiH_2 は fct 構造をとるが、 $\text{TiH}_{1.50}$ は fcc 構造に近い。他方、 $\text{ZrH}_{1.53}$ (fcc 構造) で認められる E_F レベル近傍の微細構造が $\text{ZrH}_{1.93}$ (fct 構造) の UPS スペクトルでは消失することが知られている¹¹⁾。さらに、金属 Ti 表面へ吸着する水素量によって E_F レベル近傍のスペクトルパターンは微妙に変化する⁴²⁾。 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスターについての結果は UPS スペクトルとの対応が良好であるといえるが、実測データの不足している現在、このクラスターが TiH_2 の DOS プロファイルを広いエネルギー範囲にわたってカバーしようと断定することは早計であろう。

3.2.2 VH_2

VH_2 の DOS プロファイルは、Fig. 4 に示すように

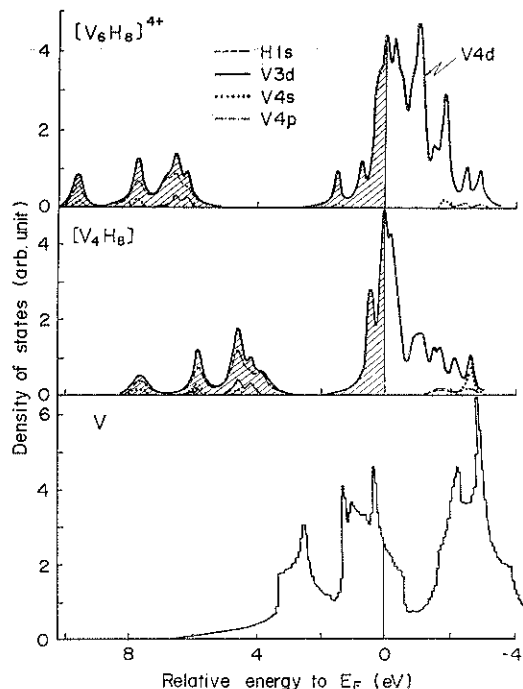


Fig. 4 Calculated DOS profiles of the $[\text{V}_6\text{H}_8]^{4+}$ and $[\text{V}_4\text{H}_8]$ Clusters. Occupied bands are represented by hatching. DOS profile of V metal taken from ref. 44 are also shown.

TiH_2 の場合と極めて類似したパターンとなる。唯一の相違点は E_F レベル近傍の d 電子密度で、これは Table 2 から明らかなように、V3d の atomic orbital population が Ti3d のそれより大きいことと関連する。

VH_2 の電子状態については、これまで全く研究がなされていないので、DOS プロファイルとして $[\text{V}_6\text{H}_8]^{4+}$ と $[\text{V}_4\text{H}_8]$ クラスターのどちらが妥当か断定し難い。しかし TiH_2 から NbH_2 までを通じて、 $[\text{Me}_4\text{H}_8]$ クラスターの DOS プロファイルが UPS の実測スペクトルによく一致することから、結合性 H1s 軌道が $3\sim 8$ eV に分布する $[\text{V}_4\text{H}_8]$ クラスターについての結果が、より正確なレベル構造を反映していると予想する。なお、水素の含有量が少ない VH についての Switendick¹⁸⁾ の計算によれば、 $6\sim 11$ eV に V-H 結合に伴うバンドが認められている。

3.3 ZrH_2 および NbH_2 の DOS プロファイル

3.3.1 ZrH_2

$[\text{Zr}_6\text{H}_8]^{4+}$ 、 $[\text{Zr}_4\text{H}_8]$ クラスターについての計算結果を、金属 Zr についての DOS プロファイル⁴⁵⁾とともに Fig. 5 に示す。同一の外殻電子構造をもつ $[\text{Ti}_6\text{H}_8]^{4+}$ 、 $[\text{Ti}_4\text{H}_8]$ クラスターの DOS プロファイルに比べ、4d 遷移金属水素化物では結合性 H1s 軌道のレベルが ~ 0.5

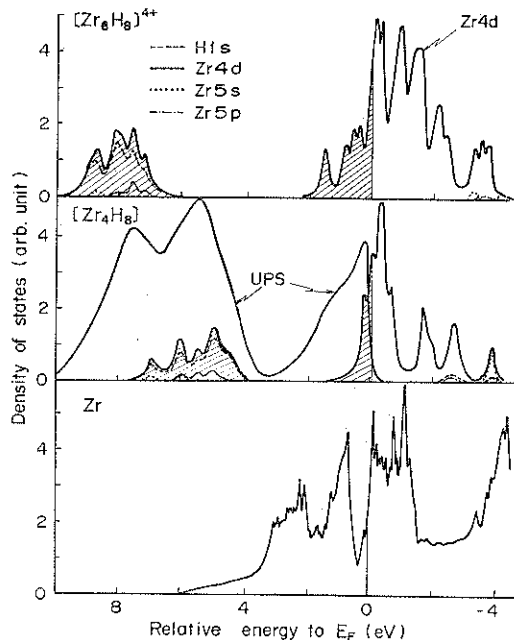


Fig. 5 Calculated DOS profiles of the $[\text{Zr}_6\text{H}_8]^{4+}$ and $[\text{Zr}_4\text{H}_8]$ clusters. Occupied bands are represented by hatching. DOS profile of Zr metal taken from ref. 45 are also shown. UPS spectrum ($h\nu=21\text{eV}$) is for $\text{ZrH}_{1.94}$ taken from ref. 11.

eV 低下し、同時に結合性バンド構造の中は 4.5 eV から 3.5 eV に狭まる。類似の傾向は ScH_2 (3d 遷移金属水素化物) と YH_2 (4d 遷移金属水素化物) の DOS プロファイルについても認められる¹³⁾。即ち、 ScH_2 における H1s 軌道の結合性バンドは 2.0~8.5 eV で、4.1 eV にピークをもつ。一方、 YH_2 の場合は 2.3~7.7 eV で 3.9 および 4.4 eV にピークを示す。このように、3d 遷移金属よりも 4d 遷移金属の水素化物で H1s 電子の結合エネルギーが小さくなる理由としていくつかの要因が考えられるが、主たる原因は周期律表で下位になるほど格子定数が大きくなり、Me-H の相互作用が小さくなるからであろう。Table 1 に示す格子定数はこの点で重要な意味をもつ。即ち、 ZrH_2 は TiH_2 に比べて結晶格子が約 7% 大きく、このため Zr-H の核間距離も Ti-H のそれより約 7% 大きくなる。このことは Zr-H 結合がよりイオン性になることを意味し、Table 2 に与えた charge state のもつ傾向とも符合する。

ZrH_2 の電子状態に関する研究例は未だないが、 $\text{ZrH}_{1.93}$ の UPS スペクトル¹¹⁾ が計算結果の検証に利用できる。えられた DOS プロファイルを UPS スペクトルと比較すると、3d 遷移金属水素化物の場合と同様、 $[\text{Zr}_6\text{H}_8]^{4+}$ クラスタよりはむしろ $[\text{Zr}_4\text{H}_8]$ クラスタ

のレベル構造が実測値に近い。UPS スペクトルには Fig. 5 で明らかなように 3 種類の光電子ピークが現われる。これらはそれぞれ、非結合性 Zr4d 軌道 (0~2 eV)、結合性 Zr4d+H1s 軌道 (4~6 eV)、結合性 Zr5s+H1s 軌道 (~7 eV) によるものと考えることができる。ただ $[\text{Zr}_4\text{H}_8]$ クラスタを採用する限り、1~2 eV に現われる Zr4d 軌道の shoulder を説明することはできない。やはり、Fig. 1 に示す金属原子 A, B が E_F レベル近傍の DOS プロファイルに微妙な影響をおよぼすと考えられる。なお、 $\text{ZrH}_{1.63}$ の UPS スペクトルでは 7.8 eV のピーク強度が著しく減少し¹¹⁾、これが H1s 軌道の寄与の最も大きい光電子ピークであることを推測させる。従って、金属水素化物の UPS スペクトル解析では、価電子帯のうち最も E_F の大きい光電子ピークに着目するとよさそうである。

3.3.2 NbH₂

Zr とともに 4d 遷移金属に属する Nb の水素化物 NbH_2 は、 ZrH_2 と類似するレベル構造を有すると期待される。Fig. 6 には $[\text{Nb}_6\text{H}_8]^{4+}$ および $[\text{Nb}_4\text{H}_8]$ のクラスタについての DOS プロファイルを示す。Nb-H 結合のレベル構造は ZrH_2 に対するパターンとほぼ同じで、 E_F レベル近傍の非結合性 d 軌道によるレベル構造

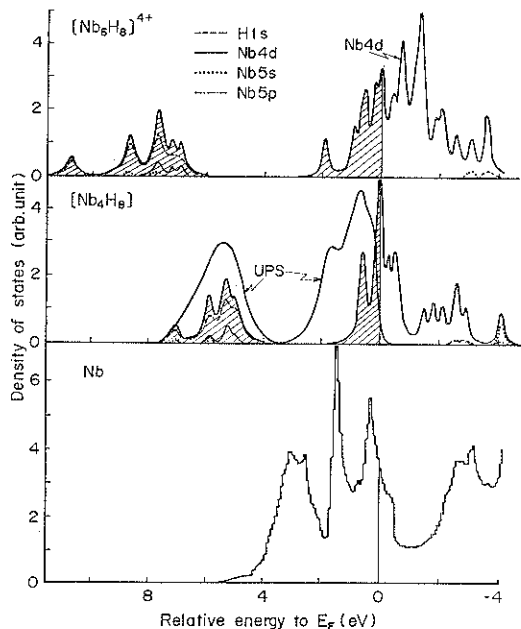


Fig. 6 Calculated DOS profiles of the $[\text{Nb}_6\text{H}_8]^{4+}$ and $[\text{Nb}_4\text{H}_8]$ clusters. Occupied bands are represented by hatching. DOS profile of Nb metal taken from ref. 44 are also shown. UPS spectrum ($h\nu=21.2\text{eV}$) is for H_2 -exposed Nb foil taken from ref. 46.

は同じ Vb 金属の水素化物, VH_2 のパターンに酷似する。この非結合性軌道は Zr の場合に比べ, 4d 電子が増えるので, そのバンド巾が $\sim 0.5 \text{ eV}$ 増加する。 NbH_2 については, 電子状態に関する研究例はあるものの⁴⁷⁾ DOS プロファイルは与えられていない。また, UPS のデータもないが, Nb 薄膜に H_2 を化学吸着させた最近の研究例があるので Fig. 6 にはそのときの UPS スペクトル⁴⁶⁾を示した。非結合性 Nb4d のレベル巾は実測値の方が広いが, $[\text{Nb}_4\text{H}_8]$ クラスターの Nb4d-H1s 結合バンドは実測値と良好な一致が認められる。化学吸着即 NbH_2 形成ということにはならないが, H_2 脱離に要する活性化エネルギーは 25.3 kcal/mol と決められており, 温度依存性の実験から Nb への H_2 の拡散ないし吸蔵を示唆するデータを与えている。このような場合には, Nb4d-H1s の相互作用が明確に現われるはずであり, Fig. 6 の 5.4 eV 光電子ピークはこれを反映していると理解される。

3.4 価電子帯の XPS スペクトル

MeH_2 についての実測 XPS スペクトルは, 二, 三報告されているが, 測定時の真空度が 10^{-6} Torr 台と極めて悪かったり⁴⁸⁾, Me がアルカリ土類金属に限られたり⁴⁹⁾で, この点, 本研究に関連する実験データは皆無に等しい。さらに, 価電子帯領域の情報をえるためには, H1s 電子の光イオン化断面積が大きい UPS を採用する方が有利なこともあって, XPS による価電子帯領域の測定は全くなされてない。しかし, Figs. 3~6 でみたように Me-H 結合が形成されると $E_b = 4 \sim 8 \text{ eV}$ に Me d, s, p 軌道のコンポーネントが現われる。従って, MeH_2 の価電子帯 XPS スペクトルを測定すれば, 6 eV 付近に光電子ピークを生ずると期待できる。

上述の観点に立ち, $\text{MgK}\alpha$ X線を励起光としたとき想定される XPS スペクトルを(10)式により計算した。 $[\text{Me}_4\text{H}_8]$ クラスターの場合の結果を Figs. 7, 8 に示す。 E_b の起点は E_F レベルとした。スペクトルパターンの特徴は以下にまとめることができよう。

- 1) E_F レベル近傍は Me d 電子による光電子ピークで, 全ての水素化物において強度が一番大きい。
- 2) Me d-H1s 結合による光電子ピークは, TiH_2 , VH_2 では 4.7 eV 付近, ZrH_2 , NbH_2 では 5.3 eV 付近に現われる。
- 3) TiH_2 , VH_2 では $3 \sim 9 \text{ eV}$ に, また ZrH_2 , NbH_2 では $4 \sim 8 \text{ eV}$ に Me3s (または 4s), Me3p (または 4p) および Me4s (または 5s) 軌道電子のコンポーネントが認められ, しかもこれらは構造をもつ。
- 4) 光イオン化断面積が小さいため, H1s 軌道電子によるコンポーネントは皆無に等しい。

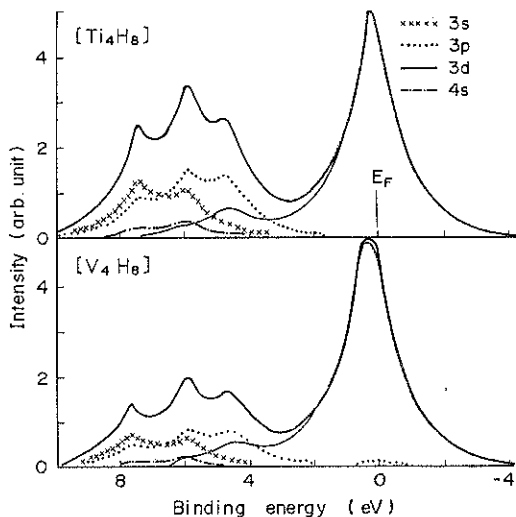


Fig. 7 Calculated XPS spectra of TiH_2 (Upper) and VH_2 (lower). Binding energy is referred to E_F level as $E_b = 0$.

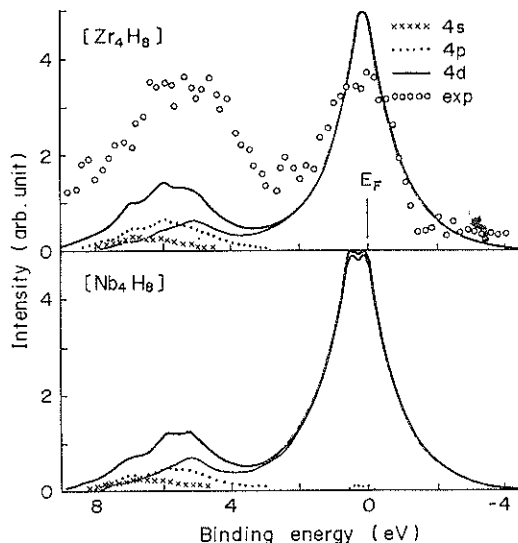


Fig. 8 Calculated XPS spectra of ZrH_2 (upper) and NbH_2 (lower). Binding energy is referred to E_F level as $E_b = 0$. Observed spectrum is for $\text{ZrH}_{1.65}$ taken from ref. 50.

- 5) E_F レベル近傍に対する Me-H 結合の光電子ピーク ($4 \sim 10 \text{ eV}$) 強度は, Me の原子番号が大きくなるほど減少する。

上記の特徴のうち 2) の項目を除けば, いずれも光イオン化断面積の大小と密接に関連する。3) に関しては 3.1 で論じたように, Me-H 結合に伴う軌道混成の結果である。いずれにしても, 結合性軌道の位置の光電子ビ

ークが主に内殻軌道コンポーネントであるということ
は、予想し難い興味ある結果といえる。

本研究に最も近い実測データは **Fig. 8** に示した Veal
ら⁵⁰⁾による $\text{ZrH}_{1.65}$ の XPS スペクトルである。 $\text{ZrH}_{1.65}$
は ZrH_2 (fct 構造) とは異なり fcc 構造をとるため⁵¹⁾,
スペクトルパターンの直接比較は無理である。しかし,
 Zr-H 結合の E_b は、組成が若干変っても XPS で検出
できるほど変化するとは考えられない。この点を考慮に
入れてスペクトルを比較すると、実測値との一致は概ね
良好であるといえよう。

現在、 ScH_2 , NiH_2 , YH_2 , PdH_2 についても XPS スペ
クトルの計算と実験を進めている。これらはいわば
 MeH または MeH_2 構造の水素化物で、価電子帯のスペ
クトルパターンは **Figs. 7, 8** とはかなり異なると予想
される。本研究で取り上げた金属水素化物とも併せて、
3d および 4d 遷移金属が水素とどのような結合を形成
するか、XPS を水素化物検出の手法として有効に活用
できないかという点などに留意し、金属と水素の相互作
用について理解を深めたい。

4. 結 論

- 1) MeH_2 における Me および H の charge はそれぞ
れ $+(1.3 \pm 0.1)$, $-(0.65 \pm 0.05)$ と計算された。DOS
プロファイルは採用するクラスターによりかなり大き
い違いが認められ、実測値を反映するのは $[\text{Me}_4\text{H}_8]$
クラスターである。ただ、このクラスターでは E_F レ
ベル ($E_b=0$ eV) 近傍の構造が実測値と多少異なる。
- 2) 本研究でえた知見に基づき、XPS でも水素の存在、
化学結合状態を知ることができると我々は強調した
い。もちろん XPS に頼る限り、水素を直接「検出す
る」ことは不可能である。しかし、Table 2 で明らか
なように、 MeH_2 ではいずれの場合も Me が正の
charge state にある。このため内殻軌道の E_b に着目
すると、母体金属に比べて、 MeH_2 の Me2p, Me3p
が高エネルギー側に 0.5~2 eV ケミカルシフトを起
すと期待できる。
- 3) **Figs. 7, 8** でみたように Me-H 結合形成に伴い、
 E_F レベルより約 6 eV 低い位置に、XPS の光電子ピ
ークが出現する。ただし慎重を期すべき点がある。そ
れは、不対電子をもつ Me-C 系、Me-O 系などでも
類似の価電子帯スペクトルが観測されうるので、必ず
C1s, O1s 領域をも測定し、炭素、酸素等が共存しな
いことをチェックすることである。

文 献

- 1) A. S. Switendick, in R. F. Gould (ED.), Transition Metal Hydrides, American Chemical Society, Washington D. C., 1978, p. 311.
- 2) G. G. Libowitz, in G. G. Libowitz and M. S. Whittingham (ED.), Materials Science in Energy Technology, Academic, New York, 1979, p. 427.
- 3) For example see F. E. Lynch and E. Snape, in T. N. Veziroglu and W. Seifritz (ED.), Hydrogen Energy Systems, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1980, p. 1475.
- 4) 河村, 応用物理, **50** (1981) 165.
- 5) 田辺, 齊藤, 伊藤, 井本, 日本原子力学会誌, **22** (1980) 588.
- 6) A. E. Gorodetsky, A. P. Zakharov, V. M. Sharapov and V. K. Alimov, J. Nucl. Mater., **93 & 94** (1980) 588.
- 7) K. L. Wilson, IEE Trans. Nucl. Sci., NS-26 (1979) 1296.
- 8) M. Gupta and J. P. Burger, Phys. Rev. B, **22** (1980) 6074.
- 9) M. Gupta, Solid State Commun., **27** (1978) 1355.
- 10) M. Gupta, Solid State Commun., **29** (1979) 47.
- 11) J. H. Weaver, D. J. Peterman, D. T. Peterson and M. Francis, Phys. Rev. B, **23** (1981) 1692.
- 12) J. H. Weaver, R. Rosei and D. T. Peterson, Phys. Rev. B, **19** (1979) 4855.
- 13) D. J. Peterman, B. N. Harmon, J. Marchiando and J. H. Weaver, Phys. Rev. B, **19** (1979) 4867.
- 14) D. J. Peterman, J. H. Weaver and D. T. Peterson, Phys. Rev. B, **23** (1981) 3903.
- 15) J. H. Weaver and D. T. Peterson, J. Less-Common Met., **74** (1980) 207.
- 16) J. H. Weaver, R. Rosei and D. T. Peterson, Solid State Commun., **25** (1979) 201.
- 17) J. H. Weaver, D. T. Peterson and R. L. Benbow, Phys. Rev. B, **20** (1979) 5301.
- 18) A. C. Switendick, in T. N. Veziroglu (ED.), Hydrogen in Metals-A New Theoretical, Plenum, New York, 1975, p. 1029.
- 19) N. I. Klykov, V. N. Borznov and A. D. Zvonkov, Phys. St. Sol. b, **86** (1978) 83.
- 20) A. C. Switendick, J. Less-Common Met., **49** (1976) 283.
- 21) D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev. B, **2** (1970) 2887.
- 22) E. J. Baerends and P. Ros, Chem. Phys., **2** (1973) 52.
- 23) E. J. Baerends and P. Ros, Mol. Phys., **30** (1975) 1735.
- 24) 足立, 田辺, 表面, **14** (1976) 545, および引用文献

- 25) 佐々木, 曾我, JAERI-M-7785, 1978, および引用文献
- 26) 足立, 井本, 日本金属学会報, **17** (1978) 490, および引用文献
- 27) 田辺, 足立, 真空, **23** (1980) 55 および引用文献
- 28) M. Gupta and D.E. Ellis, Phys. Rev. B, **13** (1976) 3405.
- 29) C. Umrigar and D.E. Ellis, Phys. B, **21** (1980) 852.
- 30) C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn., **45** (1978) 1333.
- 31) M. Tsukada, C. Satoko and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn., **47** (1979) 1610.
- 32) T. Sasaki and H. Adachi, Int. J. Quant. Chem., **18** (1980) 227.
- 33) T. A. Sasaki and T. Soga, Physica **111** B, (1981) 304.
- 34) T. A. Sasaki, T. Soga and H. Adachi, to be published in J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.
- 35) T. Sasaki and H. Adachi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **19** (1980) 261.
- 36) T. A. Sasaki and K. Kiuchi, Chem. Phys. Lett., **84** (1981) 356.
- 37) E. J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros, Chem. Phys., **2** (1978) 41.
- 38) U. Gelius, in D. A. Shirley (ED.), Electron Spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 1972, p.311; R. Prins, J. Chem. Phys., **61** (1974) 2580.
- 39) J. H. Scofield, J. Electrosc. Relat. Phenom., **8** (1976) 129.
- 40) H. Nagel and H. Goretzki, J. Phys. Chem. Sol., **36** (1975) 431; H. Nagel and R. S. Perkins, Z. Metallk., **66** (1975) 362.
- 41) S. A. Nemnonov and K. M. Koloroba, Fiz. Met. Mettaloved., **22** (1966) 680.
- 42) D. E. Eastman, Solid State Commun., **10** (1972) 933.
- 43) A. C. Switendick, in G. Alefeld and V. Volkl (ED.), Hydrogen in Metals I, Basic Properties, Synger, Berlin, 1978, p.101.
- 44) L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, Phys. Rev. B., **15** (1977) 3685.
- 45) O. Jepsen, O. K. Andersen and A. R. Mackintosh, Phys. Rev. B, **12** (1975) 3084.
- 46) R. J. Smith, Phys. Rev. B, **21** (1980) 3131.
- 47) V. I. Savin, R. A. Andrievskii, V. I. Potorocha and V. Ya. Markin, Inorg. Materials, **14** (1978) 1254.
- 48) V. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, A. A. Chertkov and L. N. Padurets, Zh. Nerg. Khim., (English transl.), **19** (1974) 785.
- 49) H. F. Franzen, J. Merrick, M. Umana, A. Kahn, D. T. Peterson, J. R. MacCreary and R. J. Thorn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **11** (1977) 439.
- 50) B. W. Veal, D. J. Lam and D. G. Westlake, Phys. Rev. B, **19** (1979) 2856.
- 51) S. S. Sidhu, N. S. S. Murthy, Y. P. Comps and D. D. Zaubers, Adv. Chem. Series, **39** (1963) 87.