

放射光によるX線分光 (3)

UPS, XPS (CFS, CIS)

宮 崎 栄 三

東京工業大学理学部 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(1986年2月24日 受理)

Surface and Adsorbate Structural Studies by Synchrotron Radiation in the $h\nu=10-200\text{ eV}$ Range

Eizo MIYAZAKI

Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ōokayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received February 24, 1986)

Surface and adsorbate structural studies by Synchrotron Radiation (SR) in the $h\nu=10-200\text{ eV}$ range are reviewed. It is stressed that the continuum of clean, polarized intense radiation from synchrotron has made it possible to do measurements that are not possible with conventional light sources available in the laboratory. In this sense, SR adds a new dimension to photoelectron spectroscopy.

1. はじめに

SOR 光源は、①偏光であること、②連続光で光のエネルギー(波長)が任意に変えられること、③強度が強く、かつ安定していること、④光源そのものが超高真空中にあるので光源からの不純物の混入がなく“清浄”な光であることなどの特徴をもっている。③の特徴は連続光線を単色化する際に必要な条件である。

これらの特徴は、気体分子や液体の研究にも重要であるが、対称性のよい結晶表面や吸着種の電子状態・配向の研究に特に有利な点である。SOR 光源が表面研究に応用されて十数年に過ぎないが、上の様な顕著な長所をもつために、すでに膨大ともいえる数の報告が UPS, XPS 領域においてなされている。それらを網羅してここで取り上げることはできないので、典型的な応用例とみられる報告を重点的にとりあげて、主としてこれから始めようとしている人達を念頭において解説する。そのため、理論的な部分にはほとんど触れず、式も最小限にとどめた。ただ、逆格子やブリルアン域等の基礎的概念については既知としてのべる。これらについては、文献 1) および 19) を参考にされたい。

2. p -偏光, s -偏光と吸着 CO への応用

ストレージリングから放射される光の方向は軌道接線方向(電子の運動方向)であり、その波長が特に長くなければ軌道面内での光の強度が大きい。また、その面内で観測すると SOR は電気ベクトルがほぼ完全に軌道面に平行な直線偏光になっている。この直線偏光が試料表面に照射されるとき2つの場合が考えられる。一つは、光の進行方向に垂直な電気ベクトル $\vec{A}$ が入射光と表面とで作る平面内にあるとき(p -偏光)、他はこの面に垂直な方向、即ち、試料表面に平行な場合(s -偏光)である。いいかえれば、 p -偏光は電気ベクトルが表面に垂直な成分を含む光であり、 s -偏光はこれを含まない光である。したがって、実験的には試料を適当に回転させてどちらかを選ぶことができる。また、 p -偏光と試料表面との角度 θ_i (通常表面と垂直から測った角) を大きく(小さく)することにより電気ベクトルの垂直成分を大きく(小さく)することができる。

このような p -偏光, s -偏光の特性を利用した例として Ni(100) 面上に吸着した CO 分子についてのべよう。気相 CO 分子の価電子領域の分子軌道の等高線の

マップを Fig. 1 に示す。軌道エネルギーは、 $4\sigma < 1\pi < 5\sigma < 2\pi$ の順に高くなり、 1π 、および 2π (非占軌道) は分子軸に垂直に広がっている。この気相 CO 分子に $h\nu$ の光を照射したときの光イオン化微分断面積を 4σ , 1π 軌道について計算すると Fig. 2 の a のようになる¹⁾。一方、CO を空間中に固定したときの微分断面積が b および c に示されている。b は電気ベクトルの方向が分子軸に垂直で、この場合は 1π 軌道が著しく大きい。c は分子軸に平行な場合で、逆に 1π は小さく 4σ 軌道が大

きく広がっている。このように、ランダムな方向をもつ自由な気相分子にくらべ、分子軸が空間中に固定されると軸方向によって微分断面積が大きく異なることがわかる。Fig. 3 に Ni(100) 面上の吸着 CO の実測された光電子スペクトルを示す²⁾。スペクトル a), b) は、それぞれ、 p -および s -偏光を用いた場合で、光電子の検出はいずれも表面垂直方向 (normal emission) である。 s -偏光では 4σ によるピークが完全に消失し、 p -偏光では 4σ のピークが現われている。また、微分断面積の情報から、b) の -8 eV は 1π によるピークであるとみられる。a) の p -偏光の電気ベクトルでは表面に垂直と平行の両成分を含むために、 σ および π の両軌道の電子が励起される。これらの結果から、CO は分子軸を表面垂直に吸着していること、および、 1π と 5σ のピーク位置が気体の CO と逆転しており、 5σ の吸着結合への関与から、CO は C 原子を表面に接して配位していることなどが結論される。これは、従来、IR や HREELS などによってえられた結論と一致するが、偏光を用いるとより明確な (1π と 5σ の分離など) 知見がえられることになる。

なお、 p -偏光だけを用いる場合であってもその入射角を変化させることにより表面に垂直および平行な電気ベ

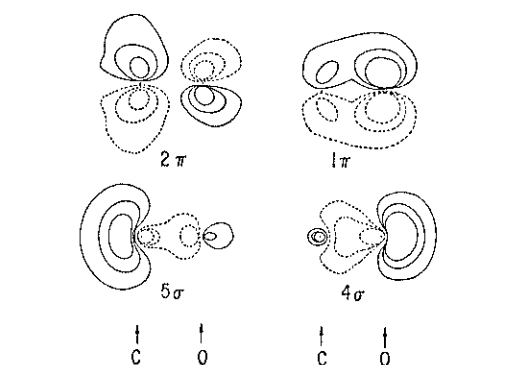


Fig. 1 Contour maps of valence orbitals of the CO molecule.

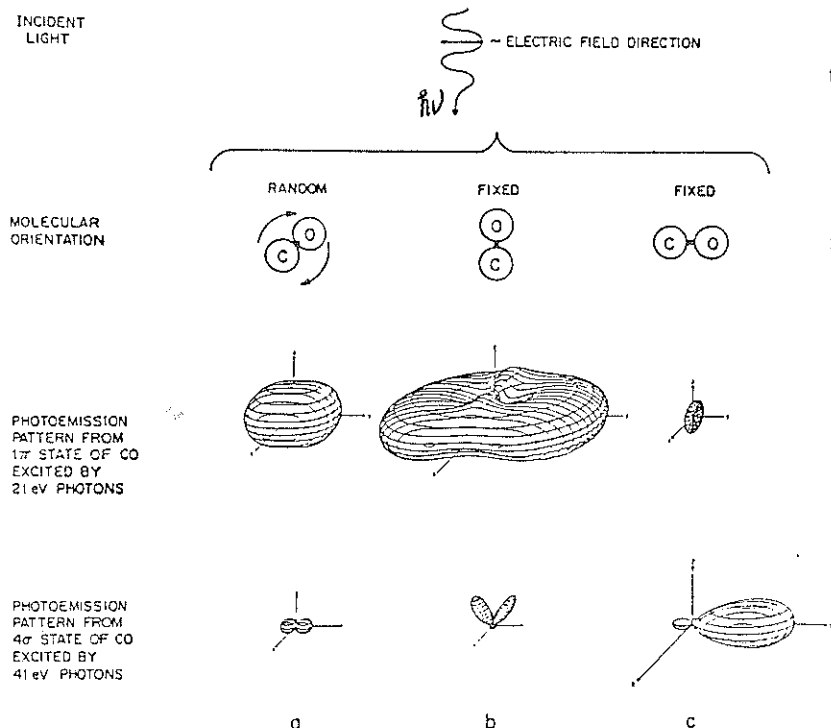


Fig. 2 Differential photoemission cross-sections of the CO molecule for various orientations with respect to the exciting electric field.

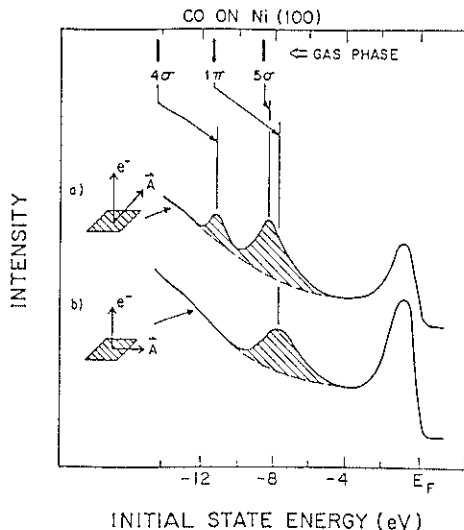


Fig. 3 Normal emission photoemission spectra of CO onto Ni(100) surface at room temperature ($h\nu=28$ eV). Curve a is for p -polarized light, and curve b is for s -polarized light.

クトル成分の比を変えることができるので、これにより吸着種の配向等を決めることができる。

3. 軌道対称性と光電子スペクトル

前節では分子の微分断面積の援用をえて吸着種の配向状態が決定されたが、分子軌道の対称選択則を利用すると微分断面積を計算せずと同様な情報がえられる。いま、**Fig. 4** のような s -偏光の表面入射の場合を考える。電気ベクトル $\vec{A}$ と平行に検出器をおくと放出される光電子の波数ベクトル $\vec{k}$ の表面平行成分 ($\vec{k}_\parallel$) は $\vec{A}$ と平行になる ($\vec{A} \parallel \vec{k}_\parallel$)。一方、検出器を電気ベクトルに垂直になるように設置すると、放出電子の表面平行成分は $\vec{A}$ と垂直になる ($\vec{A} \perp \vec{k}_\parallel$)。前者の配置を“allowed”，後者を“forbidden”とよばれている。“allowed”では電気ベクトルと検出器により決る面に対し，“even”である始状態のみが検出器の方向に励起される。“forbidden”配置では $\vec{A}$ に垂直で検出器に平行な面に“odd”である始状態のみが励起される。この対称選択則を最初に応用したのは Allyn ら¹⁾ の Ni(100), Ni(111), Cu(100) 面上での CO の吸着であるが、ここでは SOR 光源を用いた Pd(111)-CO 系の例を示す²⁾ (**Fig. 4** および **Fig. 5**)。入射角 θ_i 、検出角 (polar angle) θ を固定したとき、方位角 ϕ を 90° 変えることにより “allowed” ($\vec{A} \parallel \vec{k}_\parallel$) または forbidden ($\vec{A} \perp \vec{k}_\parallel$) 配置となる。CO が Pd(111) 表面に垂直に立っているとき、 4σ , 5σ および even 1π からの電子放出が “allowed” のため、**Fig. 5** ④のように始状態のエネルギー (Pd(111) のフェルミレ

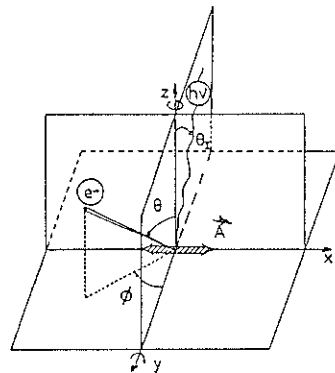


Fig. 4 Schematic drawing of the geometry of the experiments; θ_i represents the angle of incidence of the light while θ and ϕ hold respectively for the polar and azimuthal emission angles. The Z-axis is normal to the surface.

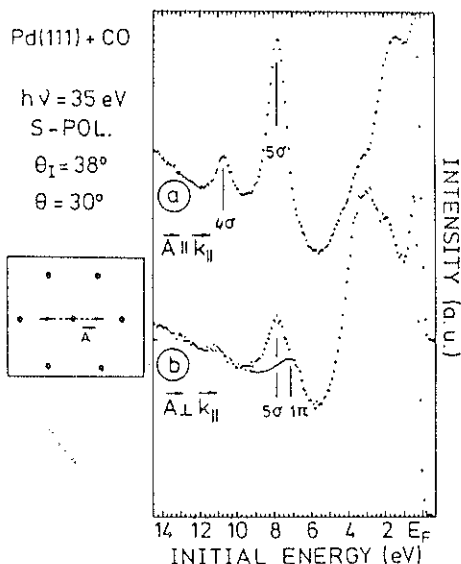


Fig. 5 Angle-resolved energy distribution curves for a CO-covered Pd(111) surface.

ベル E_F から測る) が、 10.6 eV (4σ), 7.8 eV ($5\sigma + 1\pi$) にピークが現われる。一方、⑤の $\vec{A} \perp \vec{k}_\parallel$ では odd 1π からの emission のみが観測されるため、 4σ , 5σ は消失している。 5σ は 1π との混成のため若干残る。これらの結果から、前節と同様のことが Pd(111) 上の吸着 CO 状態についても結論される。

4. 波数ベクトル保存則と光電子スペクトル

光を固体に照射したとき、光は一般に表面で反射、回折を受けるが、固体内に進入した光は固有振動数を同じ

くする電子を励起する。励起された光電子は表面に到達し、固体外にとび出す。この様に、①光による励起、②励起電子（光電子）の表面への移動および、③表面からの真空中への透過、という三つの過程をへると考えられる。②の過程で一部の光電子は非弾性散乱をうけるが電子の平均自由行程 (escape depth) が充分大きく、その領域内であれば、この効果は無視できる。③の過程では一部は表面反射をうけるが、脱出光電子の運動エネルギーが、表面脱出のためのポテンシャル障壁（金属では $\sim E_F$ ）の ~ 1.5 倍であれば、反射の効果は無視できる。上のように束縛電子（始状態）が真空中へ脱出するまでの過程を三段階で考えると、これを三段階モデル (three step model) という。

$\vec{k}_p, \vec{k}, \vec{k}_i$ を、それぞれ、光の進行方向、結晶内の励起電子（終状態）、始状態電子の波数ベクトルとすると、周期的ポテンシャルをもつ結晶では

$$\vec{k} = \vec{k}_p + \vec{k}_i + \vec{G} \quad (1)$$

の波数ベクトル保存則がなりたつ。また、エネルギー保存則から

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \hbar\nu + \varepsilon_n(\vec{k}_i) \quad (2)$$

ここで、 $\vec{G}$ は逆格子ベクトル、 $\varepsilon_n(\vec{k}_i)$ はエネルギーバンド n の $\vec{k}_i$ におけるエネルギーである。なお、 $\vec{k}_i$ は還元ベクトルで表わした値である。

一方、真空中に放出される光電子の波数ベクトル $\vec{q}$ は $\vec{k}$ と必ずしも等しくないが、表面に沿った波数ベクトルについては保存され、

$$\vec{q}_\parallel = \vec{k}_\parallel \quad (3)$$

の関係が成立する。表面垂直な成分 $q_\perp$ は、垂直方向のポテンシャル障壁 V_0 が存在するため保存されず、

$$\frac{\hbar^2 q_\perp^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m} + V_0 \quad (4)$$

となる。測定される光電子の運動エネルギー E_{kin} と $\vec{q}_\parallel$ 、 $\vec{q}_\perp$ および検出角 θ との間には、自由電子モデルから次式がなりたつ。

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (q_\parallel^2 + q_\perp^2) \quad (5)$$

$$\vec{q}_\parallel = \frac{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin \theta \quad (6)$$

$$\vec{q}_\perp = \frac{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}{\hbar} \cos \theta \quad (7)$$

通常の XPS, UPS 領域の光のエネルギーでは $k_p \ll k$ で $\vec{k}_p = 0$ と近似され、(1) 式は $\vec{k} = \vec{k}_i + \vec{G}$ となる。

(4) と (7) 式より

$$\vec{k}_\perp = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \theta - V_0) \right]^{1/2} \quad (8)$$

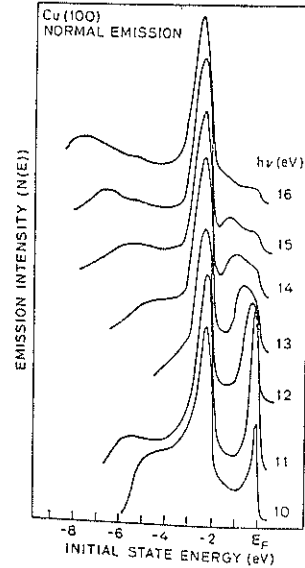


Fig. 6 Normal emission ($\theta=0$, $\phi=0$) ARPES spectra for clean Cu(100).

これらの式から、始状態における $\vec{k}_{i\parallel}$ 、また V_0 が知られると $\vec{k}_{i\perp}$ が知られる。

したがって、結晶のバンド構造のエネルギー分散曲線を還元域方式で描いたとき、数百 eV 以下では、 $\vec{k}$ ベクトル保存則 ($\vec{k} = \vec{k}_i$) より、“直接遷移”により始状態から終状態への励起が行われる。

次に、Spicer ら⁴⁾の Cu(100)を例にして説明しよう。実験は p -偏光を用い、 θ_i は 48° である。Fig. 6 に $\hbar\nu = 10 \sim 16$ eV の領域で normal emission ($\theta=0$) のスペクトル変化を示す。 $\theta=0$ 故、表面に垂直な波数ベクトルをもつ終状態の電子のみが検出される。また、Fig. 7 には、対応する Janak らの計算によるバンド構造を表面およびバルクのブリルアン域と共に示す⁵⁾。 z 軸を表面垂直にとると normal emission では、S, P_z , d_{z^2} の原子的な軌道成分をもつ Δ_1 と、 P_x, P_y, d_{xz}, d_{yz} の性格をもち d_5 対称をもつ Δ_5 (二重に縮退) のみが励起される。終状態は Δ_1 のみが許される。したがって、この場合の直接遷移は upper Δ_1 , lower Δ_1 および $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ の間で起こることになる。upper Δ_1 は E_F と交差しているため部分的に占有されたバンドである。 $\hbar\nu = 10$ eV では E_F 付近と、 -2.2 eV の2つのピークが存在するが、これらは Fig. 7 から、明らかに、それぞれ、upper $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$, $\Delta_5 \rightarrow \Delta_1$ への直接遷移によるものである ($\hbar\nu = 10$ eV に相当する直接遷移を物指であたれば、この2つしかない)。 $\hbar\nu$ を増加させると E_F 付近のピークは急速に深いエネルギー値にシフトする。これは、upper Δ_1 の分散に基因し、ここでは d_{z^2} が支配的になる。一

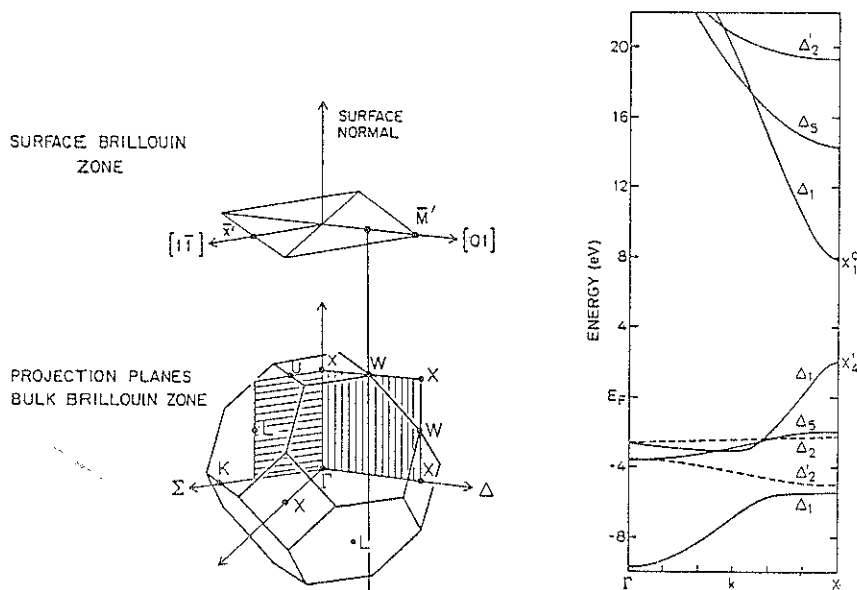


Fig. 7 Band structure of Cu along ΓX and surface and bulk Brillouin zones; showing the projection of the bulk onto the surface. The solid line represents a rod connecting all points in the bulk zone with the one point in the surface zone with the same value of $\vec{k}_{||}$.

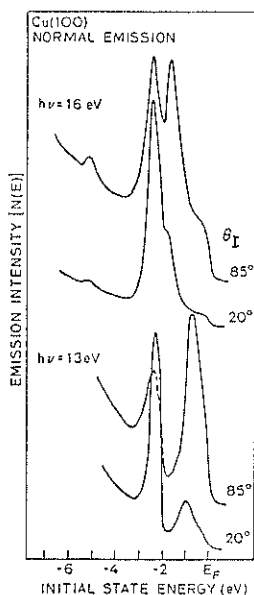


Fig. 8 Polarization dependence of normal emission ARPES spectra for Cu(100).

方, Δ_5 バンドの理論曲線はほとんど分散を示さないが、実験のスペクトルでも -2.2 eV のピーク位置はほとんど変化しない。 $h\nu = 16$ eV になると二つのピークは重なるが、これは理論曲線で Δ_1 と Δ_5 が交叉していることに対応する。このように実験からえられたスペクトル

のピークを $\vec{k}_\perp$ についてプロットすると理論曲線とほぼよい一致を示す。

次に、同じ Cu(100) で、入射角 θ_i の変化による電気ベクトルの表面垂直 (A_z) および平行 ($A_{x,y}$) と上の2つのピークの間接性をしらべたのが Fig. 8 である。光を表面すれすれ ($\theta_i = 85^\circ$) に入射すると電気ベクトルの方向はほとんど Z 方向である $\theta_i = 20^\circ$ では平行成分が支配的である。 $h\nu = 13$ eV で、 $\theta_i = 85^\circ$ においては E_F 付近のピークの強度が著しく高くなり、 $E_i = -2.2$ eV のピークは $\theta_i = 20^\circ$ のそれに比べ逆に減少する。これは前者の upper Δ_1 からの emission が主に d_{z^2} 軌道によることを示している。 $h\nu = 16$ eV では、先の $\theta_i = 48^\circ$ の場合に重なっていた2つのピークが分裂することがみられる。このように遷移確率は当然ながら偏光性に大きく依存する。 d_{z^2} によるピークはこの代表例である。

5. 一定終状態法 (CFS) と一定始状態法 (CIS)

放射光の連続性という特徴を生かした他の方法に一定終状態法 (constant final state mode, CFS) がある。これは名前の通り、一定の運動エネルギーをもつ電子のみを検出しながら $h\nu$ を連続的に変化させて始状態のエネルギー状態を知る方法である。Fig. 9 に同じく Spicer らによる Cu(100) 面の検出電子の運動エネルギーを 6 eV に固定したときの CFS スペクトルを示す。仕事関数を 4.8 eV とすると終状態エネルギー E_f は 10.8 eV で、

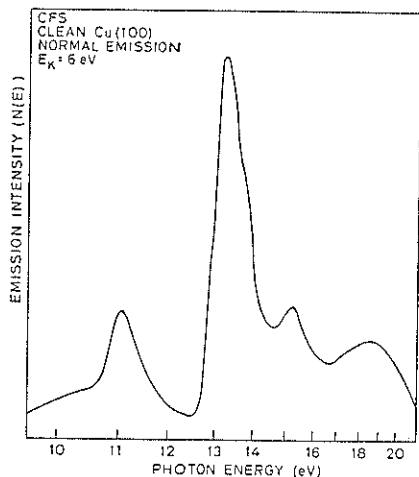


Fig. 9 Constant final state (CFS) spectrum for the Cu(100). Kinetic energy (E_k) of collected electrons = 6 eV (or 10.8 eV measured from E_F).

Fig. 7 でこれに対応する $\vec{k}_L$ は $(2\pi/a)$ 単位で 0.8 となる。 $h\nu$ を変化させると、始状態エネルギー E_i が $E_i = E_f - h\nu$ の関係が成り立つ $h\nu$ で次々とピークが現われることになる。Fig. 9 では $E_i = 10.8 - h\nu$ から、 $h\nu$ の小さい方から $E_i = -0.2, -2.4, -4.4$ eV に 3 つのピークが現われ、それぞれ、upper Δ_1, Δ_5 , lower Δ_1 の $k_L = 0.8$ における始状態に対応する。いいかえれば、CFS では一定の $\vec{k}$ における種々の E_i を一つのスペクトルで描くことができる。したがって、 E_{kin} を種々変化させることにより $E_i(\vec{k})$ のみならず $E_f(\vec{k})$ の分散状態を測定することができる。なお、短波長側の XPS 領域のように $\vec{k}$ ベクトル保存則を考慮しなくてよいときは、 $D(E_i)$ 、即ち、始状態の状態密度曲線をこの方法でしらべることができる。

一方、 E_i を一定にしてスペクトルを測定する方法を一定始状態法 (constant initial state mode, CIS) という。本来は、 $h\nu$ を変化させて E_{kin} から励起終状態 E_f の分散状態を知る方法であるが、現在表面研究で重要なのは主に XPS 領域 (内殻単位) における光電子の回折効果を利用して表面原子や吸着種の構造を決定する方法である。これには、 $h\nu$ を変化させる CIS-IE 法、 $h\nu$ を一定にして ϕ (方位角) を変化させる CIS-I ϕ 法および θ (検出角) を変化させる CIS-I θ 法などがある。CIS-IE 法は光電子の回折反射効果の異方性にもとづくもので従来の LEED パターンの I-V 曲線を解析する方法に相当するものである。CIS-I ϕ 法は光電子の微分断面積の方位角異方性を利用したものであり、CIS-I θ では、偏光および回折効果の異方性を基礎にしている。

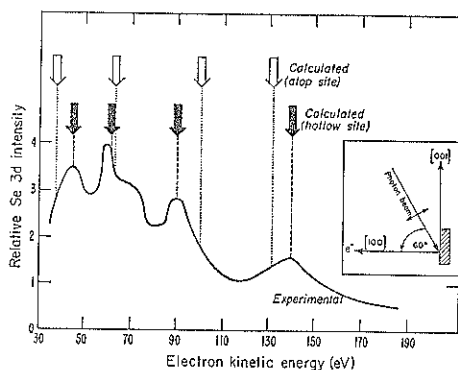


Fig. 10 Plots of the relative Se 3d intensity vs. E_k for the $c(2 \times 2)$ Se+Ni(100). The experimental geometry is shown in the inset.

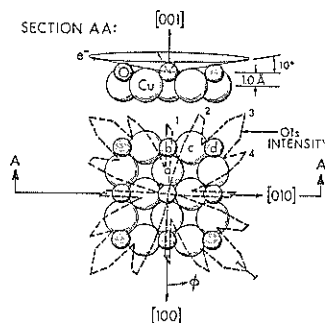


Fig. 11 Fourfold-coordinate atomic geometry for the $c(2 \times 2)$ O overlayer on the Cu(100) surface.

現在多くの吸着系に利用され、吸着種が表面原子または原子群にどのように配置しているかがしらべられている⁶⁾。解析が LEED-IV 法より簡単であるところから今後 SOR 光源の普及とともに進展する分野とみられる。

Fig. 10 に $C(2 \times 2)$ Se-Ni(100) 系の Se 3d の CIS-IE スペクトルを示す⁷⁾。黒の矢印のピークが Ni(100) 面の Ni 4 原子により作られるくぼみ (hollow site) に Se が吸着したときの理論位置であり、白矢印の位置が Ni 1 原子上 (atop) のそれである。実験でえられた各ピーク位置は前者にはほぼ一致し、Se は hollow site に吸着していることがわかる。Fig. 11 には Kono ら⁸⁾ による Cu(100) 上の酸素吸着について CIS-I ϕ の解析からえられた O の配置状態を示す。この場合は O_{1s} からの光電子強度分布の方位角異方性によるもので (点線)、O 原子は Se と同様に Cu の 4 原子からできる孔に吸着することがわかる。

6. 表面状態 (Surface State)

固体内部にはなくて表面にだけ存在する表面量子状態は表面科学にとって特に重要である。表面状態は簡単に

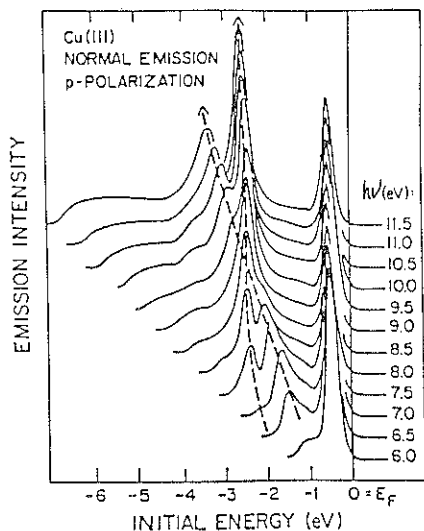


Fig. 12 Normal emission energy distributions on Cu(111).

は結晶内の周期的ポテンシャルによって波動が表面で断ちきられることから生ずる。即ち、表面では Bloch 進行波が真空中の波動関数と連続的につながるように定在波に変らなければならない。このような新しい定在波ではその振幅が結晶内部と表面では異なり、したがって局所状態密度も異なることになる。普通、表面状態とよばれるのは、バルクバンド間の禁制帯の中に存在するような表面特有の電子状態のことである。すべてのバルクの状態は、 E と $\vec{k}=(\vec{k}_\parallel, \vec{k}_\perp)$ によって規定されるが、表面状態は上のようにバルク状態と混ざり合っていないため、 E と $\vec{k}_\parallel$ だけによって規定され、 $\vec{k}_\perp$ には依存しない特徴をもっている。そのため、また、ピークの始状態エネルギーは $\vec{k}_\parallel$ を一定とすると $h\nu$ に依存しない*。

Fig. 12 に Cu(111) の normal emission ($\vec{k}_\parallel=0$) のスペクトルを示す⁹⁾。3つのピークが現われるが、このうち深いエネルギー位置に生ずる二つのピークは $h\nu$ の減少とともに浅い位置方向にシフトし、バルクの始状態の直接遷移であることがわかる。これに対して、 $E_i = -0.4 \text{ eV}$ の E_F に近い位置に生ずる鋭いピークは $h\nu$ によって全く変化しない。即ち、 $\vec{k}_\perp$ に依存しないことを示すのでバルクによるものではなく表面状態 (単位) によるピークに帰属される。Cu のフェルミ面はほぼ球面であるが、(111)方向に細い首 (neck) が延びていることで知られている。Cu(111) 面上の $\vec{k}_\parallel=0$ では s - p gap が E_F の下 0.8 eV に広がっているため、上の表面単位はちょうどその中間にあることになる。したがってこ

* 表面特有の電子状態であるがバルクと混ざり合うものを表面共鳴 (surface resonance) という。

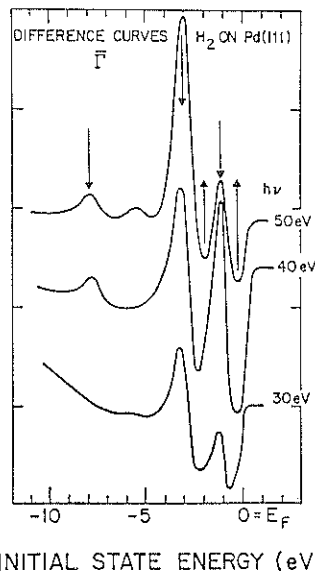


Fig. 13 Difference curves of normal emission for hydrogen-covered Pd(111) surface where the clean curves have been subtracted from the H adsorption. Arrows pointing down(up) are extrinsic (intrinsic) surface states or resonances.

の表面単位は s - p character をもっている。表面単位は、 $\vec{k}_\perp$ には依存しないが、その性格から、 $\vec{k}_\parallel$ には一般にかなり大きく依存する。くわしいことは省略するが、Al(100)¹⁰⁾、Be(0001)¹¹⁾ 面等の normal emission スペクトルでも同様な表面単位が見出されている。表面単位は種々の半導体で最初多く見出されていたが、金属では上のものを含めて 25 種以上の単結晶でみつまっている。

表面状態は当然ながら吸着の影響を強く受ける。Fig. 13 に清浄な Pd(111) 表面のスペクトルとこの上に、 H_2 を $2 \times 10^{-8} \text{ torr-sec}$ (2L) 露出した面のそれとの差スペクトルを示す^{11,12)}。 $h\nu$ によって矢印で示したピーク的位置は変化しないので表面状態によるピークと考えられるが、上向き矢印は H_2 吸着なしの清浄面で観察された表面状態 (intrinsic surface state) であり、下向き矢印 (正のピーク) は H_2 の吸着によって新たに生じた表面状態 (extrinsic H-induced surface state) である。筆者ら¹³⁾ の Pd(111)-NO 系で同じ $4d$ -バンド域での差スペクトルでは intrinsic な表面状態の減少について上と同一結果を与えるが、NO-induced peak 位置は $h\nu$ の変化によって若干変化がみられる。

この intrinsic surface state の減少ピークの形状および位置は、Louie¹⁴⁾ の Pseudopotential 法による表面とバルクとの状態密度の差スペクトルの計算結果と酷似しており、このことは化学吸着によって清浄表面の表面

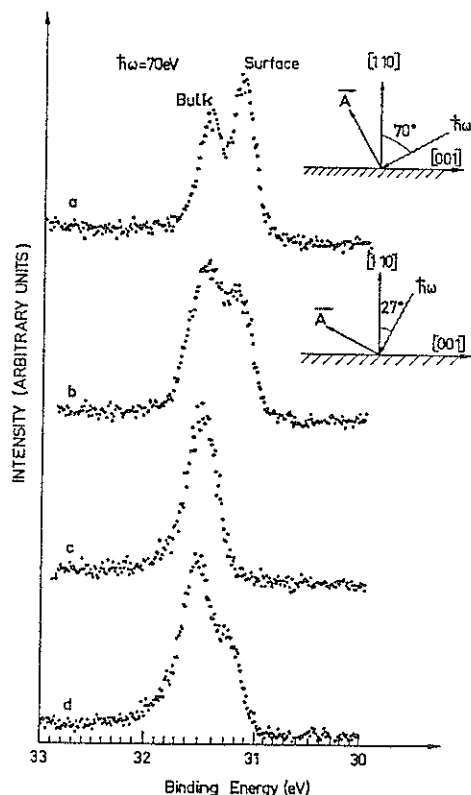


Fig. 14 Changes of the W(110) $4f_{7/2}$ spectra with polarization and adsorption. a, clean surface, p -polarization; b, clean surface, s -polarization; c, 10L H_2 exposure, p -polarization; d, 1L O_2 exposure, p -polarization.

状態についてかなり正確な情報がえられることを示している。

Fig. 14 に入射エネルギー $h\nu=70$ eV を一定にして θ_i を 70° および 27° と変えたときの W(110) $4f_{7/2}$ スペクトルを示す¹⁵⁾。 p -偏光性の大きい a ではピークの分離がみられる。束縛エネルギーの小さい方のピークは c, d のように H_2 や O_2 の吸着によって消失または減少するため、表面原子からの emission であり、深いエネルギー側のピークはバルク原子からのそれであることがわかる。これは簡単にいえば表面原子がバルクのそれにくらべ配位子数が異なることに基因するもので、いわゆる内殻準位の化学シフトである。このように分解能の高い偏光 SOR を用いれば、系によっては表面とバルク原子との相異が区別される (価電子域ではこの相異に対して感度がわるく観測しにくい)。

7. 吸着種間の相互作用

表面準位が $\vec{k}_\parallel$ に依存するように、二次元的現象であ

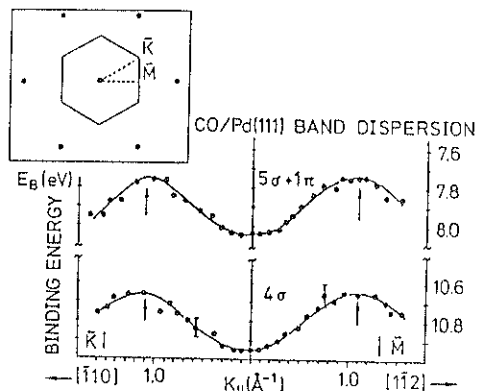


Fig. 15 Band dispersion of the 4σ - and $(5\sigma+1\pi)$ -derived levels along the $\bar{M}\bar{\Gamma}$ and $\bar{\Gamma}K$ high-symmetry directions of the Pd(111) surface Brillouin zone. Arrows denote the experimental maxima of the bands.

る表面化学吸着種が周期性をもっている場合、(8)、(6) 式より θ を変化させることにより吸着種の原子・分子軌道エネルギーの $\vec{k}_\parallel$ による分散 ($E_i(\vec{k}_\parallel)$) を知ることができ、この分散の大きさおよび $\vec{k}_\parallel$ ベクトルの方向依存性から、吸着種間の相互作用に関する情報がえられる。現在までよく研究されている吸着種は O, S, CO などである。

Fig. 15 に Pd(111) 上に吸着した CO の $4\sigma, 5\sigma+1\pi$ 軌道の $\vec{k}_\parallel$ の $[\bar{1}10]$ および $[1\bar{1}2]$ 方向の分散の様子を示す³⁾。 $4\sigma, 5\sigma+1\pi$ 共にほぼ 0.3 eV の分散を示すことがわかる。また、Table 1 はこれまで測定された種々の金属および単結晶面上での吸着 CO の $4\sigma, 5\sigma, 1\pi$ 軌道の分散を吸着構造および CO-CO 間距離とともにまとめたものである³⁾。すべての系において、表面に接した 5σ 軌道の分散の方がそうでない 4σ の分散より大きい。また吸着種間の距離が小さい程分散が大きいたことが予想されるが、Table 1 でもその傾向が明らかにみられる。距離が $4\text{\AA}$ 以上でもかなりの分散値を示していることから、CO-CO 間相互作用が予想以上に遠達力があることは興味深い。

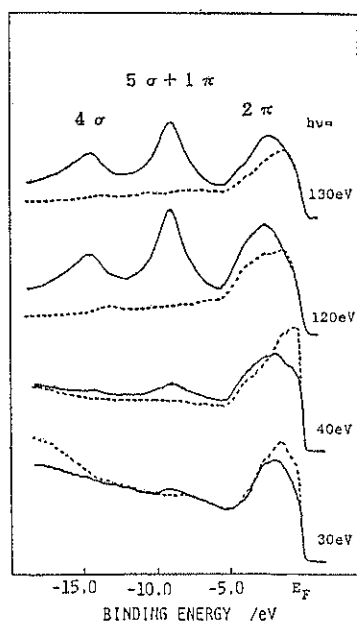
最近、Sakisaka ら¹⁶⁾ の Fe(110)-O 系についての同様の実験によれば、O-O 間距離が 5.7 および $8.1\text{\AA}$ と大きい $C(2\times 2)$ O 構造では O_2 の分散はほとんどゼロであるが、距離が 4.1 および $4.7\text{\AA}$ である $C(3\times 1)$ 構造では ~ 1.6 eV の大きい分散が観測されている。これは後者では金属表面を通しての O-O 間相互作用が影響しているものとみられる。

8. 吸着種スペクトル相対強度の増大

吸着種からのスペクトル強度は脱出深さ内の下地から

Table 1 CO bandwidths as measures from angle-resolved photoemission, spacing and LEED patterns

	LEED pattern	CO-CO spacing (Å)	Band dispersion (eV)		
			4σ	5σ	1π
Ni(100)	(√2 × √2) R45°	3.52	0.15	—	—
	compressed	~3.2	0.25	—	—
Pd(100)	(4 × 2) R45°	3.9	0.26	—	—
	compressed	3.1	0.37	0.4	—
Pd(111)	(√3 × √3) R30°	4.71	—	—	—
	c (4 × 2)	3.60	0.3	0.3	—
Ir(111)	(√3 × √3) R30°	4.69	0.2	0.3	<0.3
	(2√3 × 2√3) R30°	3.55	0.4	0.7	<0.3
C(0001)	(√3 × √3) R30°	4.35	0.15	0.35	[25]
	(2√3 × 2√3) R30°	3.29	0.48	0.8	—
Fe(110)	p (1 × 2)	3.04	0.2	0.5	<0.3 ^{a)}
		3.04	0.3	0.8	<0.3 ^{b)}

^{a)} [110] direction.^{b)} [001] direction.**Fig. 16** Intensity enhancement of the peaks of molecular orbitals for NO-Pd(111) system.

のそれにくらべ一般に小さい。特に遷移 d-金属では吸着結合に最も強く関与しやすい d-バンドのピークが邪魔をする。このようなとき、下にのべるように 4d, 5d 金属などでは適当な $h\nu$ をえらべば d-バンドの強度を著しく下げることができ、その結果吸着種によるスペクトル強度を相対的に上げることができ鋭いピークが観測される。

一般に $l \rightarrow k$ 遷移による光電子の放出強度は、 l, k 状態の波動関数を φ_l, φ_k とすると

$$\langle \varphi_l | \vec{A} \cdot \vec{p} | \varphi_k \rangle^2$$

に比例する。ここで、 $\vec{p}$ は電子の運動量演算子、 $\vec{A}$ は光のベクトルポテンシャル (電気ベクトル) である。選択則より生じる $d \rightarrow f$ 遷移強度を計算すると 4d, 5d などの原子軌道の動径部分に節点 (node) のある場合には一定の $h\nu$ に対して極小値を与える⁶⁾。特に、Pd や Ag の 4d では $h\nu \sim 120$ eV で最小になる (この点を Cooper minimum とよぶ場合がある) ので、この付近の $h\nu$ を選べば強い吸着種によるスペクトルがえられる。例として **Fig. 16** に筆者らの行った Pd(111)-NO 系のスペクトルを示す¹⁷⁾。 $h\nu = 120$ eV で、吸着 NO による 4σ, 5σ+1π 軌道によるピークが強く現われている。また、4d-バンド中にかくれていた 2π によるピークが ~ 120 eV では明瞭に観測されることがわかる。このような現象も放射光の連続性の特徴をよく生かした例であろう。Pd(111)-CO, Pt-CO などでも同様な研究がなされている。ただ、3d 軌道には節点がないため、Ni 等の 3d 金属には適用できないのが残念である (その他 1s, 2p, 4f 等にも節点がない)。

その他、常磁性-反磁性相変化による電子構造の変化を角度、 $h\nu$ をパラメータとして測定し、それぞれの状態密度をしらべるためにも SOR 光源は用いられている¹⁸⁾。

最後に、紙面の都合もあり、とりあげた例がいずれも金属に限られ、半導体、その他の物質への応用に触れることができなかったことをお詫びする。

文 献

- 1) E.W. Plummer and W. Eberhardt: Adv.

- Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
- 2) R. J. Smith, J. Anderson and G. J. Lapeyre: Phys. Rev. Lett. **37**, 1081 (1976).
 - 3) R. Miranda, K. Wandelt, D. Rieger and R. D. Schnell: Surf. Sci. **139**, 430 (1984).
 - 4) D. T. Ling, J. N. Miller, D. L. Weissman, P. Pianetta, L. I. Johansson, I. Linda and W. E. Spicer: Surf. Sci. **92**, 350 (1980).
 - 5) J. F. Janak, A. R. Williams and V. L. Moruzzi: Phys. Rev. **B11**, 1522 (1975).
 - 6) S. Y. Tong and C. H. Li: "Chemistry & Physics of Solid Surfaces Vol. III", ed. R. Vanselow, CRC Press, Florida, 1982) p. 287.
 - 7) S. D. Kevan, D. H. Rosenblatt, D. Denley, B. C. Lu and D. A. Shirley: Phys. Rev. Lett. **41**, 1565 (1978).
 - 8) S. Kono, C. S. Fadley, N. F. T. Hall and Z. Hussain: Phys. Rev. Lett. **41**, 117 (1978); Phys. Rev. **B22**, 6085 (1980).
 - 9) J. A. Knapp, F. J. Himpsel and D. E. Eastman, Phys. Rev. **B19**, 4952 (1979).
 - 10) H. J. Levinson, F. Greuter and E. W. Plummer: Phys. Rev. **B27**, 727 (1983).
 - 11) E. Jensen, R. A. Bartynski, T. Gustafsson and E. W. Plummer: Phys. Rev. **B30**, 5500 (1984).
 - 12) W. Eberhardt, F. Greuter and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **46**, 1085 (1981).
 - 13) 第5回表面科学講演大会要旨集, 50 (1985); 第三回 PF シンポジウム予稿集, 4 (1985).
 - 14) S. G. Louie; Phys. Rev. Lett. **40**, 1525 (1978).
 - 15) T. M. Duc, C. Guillot, Y. Lassailly, J. Lecante, Y. Jugnet and J. C. Verdrine: Phys. Rev. Lett. **43**, 789 (1979).
 - 16) Y. Sakisaka, T. Komeda, T. Miyano, M. Onchi, S. Masuda, Y. Harada, K. Yagi and H. Kato: Surf. Sci. **164**, 220 (1985).
 - 17) Submitted to Surf. Sci.
 - 18) L. I. Johansson, L. G. Petersson, K. F. Berggaen and J. W. Allen: Phys. Rev. **B22**, 3294 (1980).
 - 19) 井口洋夫編: "電子の分光", (共立出版, 1978); 日本化学会編: "電子分光", (学会出版センター, 1977); J. H. D. Eland 著, 木村克美・勝又春次共訳, "光電子分光法", (学会出版センター, 1982).