

2
学位申請論文

Pd(110)-Cs, CO修飾面と炭化水素の相互作用

高岡 毅

目次	頁
第Ⅰ章 序論	1
1 緒言	1
2 本研究に関連したこれまでの研究	2
2. 1 Pd(110)表面におけるアセチレン	2
2. 2 Pd(110)表面におけるエチレン	3
2. 3 遷移金属のアルカリ金属修飾表面における炭化水素の反応	4
2. 4 遷移金属上のCOと炭化水素の共吸着面における表面反応	5
3 研究の方針	6
3. 1 Pd(110)(1x2)-Cs表面とアセチレンの相互作用	6
3. 2 Pd(110)表面におけるCOとエチレンの共吸着	7
第Ⅱ章 実験	9
1 超高真空装置	9
2 測定手段	9
2. 1 LEED	9
2. 2 TDS	11
2. 3 EELS	13
2. 4 試料マウントおよび冷却装置	16
3 単結晶試料	16
3. 1 Pd(110)清浄表面	16
3. 2 Pd(110)(1x2)-Cs表面	17
4 気体試料	20
第Ⅲ章 結果と考察	21
1 Pd(110)(1x2)-Cs表面とアセチレンの相互作用	21
1. 1 結果	21
1. 1 A LEED	21
1. 1 B TDS	21

1. 1C EELS	25
1. 2 考察	31
1. 2A 90 Kにおけるアセチレンの吸着状態	31
1. 2B アセチレンの加熱変化	41
1. 2C ビニリデン生成	48
1. 2D ビニリデンを介したエチレン生成	51
1. 2E Pd(110)(1x1)表面との比較	52
1. 3 結論	55
2 Pd(110)表面におけるCOとエチレンの共吸着	57
2. 1 Pd(110)表面におけるCOの結果	57
2. 1A LEED	57
2. 1B TDS	58
2. 1C EELS	58
2. 2 Pd(110)表面におけるCOとエチレンの共吸着の結果	61
2. 2A LEED	61
2. 2B TDS	63
2. 2C EELS	68
2. 3 考察	75
2. 3A Pd(110)表面におけるCO	75
2. 3B 90 KにおけるCOとエチレンの吸着状態	79
2. 3C 260 KにおけるCOとエチレンの吸着状態	85
2. 3D 260 K以上に加熱したときのCOとエチレンの表面反応	88
2. 3E 清浄面およびCs修飾面におけるC ₂ H ₄ の反応との比較	95
2. 4 結論	97
謝辞	98
引用文献	99

第 I 章 序 論

1 緒 言

遷移金属清浄表面とエチレンやアセチレンなどの単純な炭化水素との相互作用は、触媒と炭化水素の相互作用を研究する上での典型例として、学問的にまた工業的に関心が寄せられており、これまでに多くの研究が行われてきた。特に超高真空中で、金属や半導体の単結晶表面上の吸着種に敏感なEELS（電子エネルギー損失分光）装置などを用いることによって、様々な系において吸着状態、吸着構造、表面反応について知見が得られつつある。

清浄表面と炭化水素の相互作用の解明が進むと共に、様々な原子や分子で修飾した表面と炭化水素との相互作用への関心が高まり始めている。これは、修飾によって清浄面とは異なる性質を持った表面において新たな反応が期待されるためであり、また工業的な実用触媒では固体表面上に複数の吸着種が存在する条件下で反応が起っておりその機構を解明することが重要な課題となっているためである。

特にアルカリ金属で修飾した表面は清浄面と比べて仕事関数が減少することが知られており、さらにPd, Ni, Cuの(110)面などにおいては(1x2)再構成が起り表面の構造が大きく変化することが報告されている。このように清浄面とは大きく異なる性質を持っ

たアルカリ金属修飾面では，表面と炭化水素の相互作用も清浄面とは大きく異なっており，全く新たな吸着構造や表面反応が観測されるのではないかという期待が持たれる．ところがこの系についてはいまだ報告例も少なく今後の研究が待たれている．

一方，表面と炭化水素の相互作用に対する修飾効果を解明する上で，修飾に用いた原子や分子と炭化水素との吸着粒子間相互作用の理解を深めることは必要不可欠である．そのためには吸着粒子間相互作用に敏感なプローブを用いることが重要である．特にCOはCO伸縮振動エネルギーがその吸着状態に応じて変化しやすいことから吸着粒子間相互作用の影響を検出するのに適した分子の一つであると言える．この観点からCO修飾面と炭化水素の相互作用は非常に興味ある分野である．さらに，COで修飾した表面はアルカリ金属修飾面とは逆に仕事関数が増加するために，表面と炭化水素の相互作用に対してアルカリ金属修飾とは異なった効果が期待される．

2 本研究に関連したこれまでの研究

2.1 Pd(110)表面におけるアセチレン

Pd(110)表面におけるアセチレンの反応については本研究室において行われた[1]．90 Kにおいて表面を0.5 L(1L = 10^{-6} Torr·s)のアセチレンに露出するとアセチレンはCC軸を表面に対して傾けた

状態で μ_2 サイトに吸着する（一方の水素原子は表面と水素結合しており，そのために振動数が低エネルギー側にシフトしたCH伸縮振動が観測される）．180 Kに昇温するとアセチレンはCCHとHに解離する．5 Lのアセチレンに露出した場合には，複数の分子状吸着状態が観測される．一部のアセチレンは100 Kにおいて分子状で脱離する．200 Kまで加熱すると残りのアセチレンは主にCCHとHに解離する．さらに加熱するとエチレンの脱離，水素の β_2 脱離がそれぞれ265, 320 Kで起る．400-600 Kまで加熱するとCCHは C_xH_y ($x>1; y=0, 1$) に変化し，さらに分解してC原子となる．またこの間に生成されたH原子は多重ピークからなる γ ピークとして脱離する．

2.2 Pd(110)表面におけるエチレン

Pd(110)表面におけるエチレンの反応についても本研究室において実験が行われている[2]．90 KにおいてエチレンはPd(110)表面に π 結合しておりほぼ無秩序に吸着している．飽和被覆率（表面Pd原子1個あたり0.58個のエチレンが吸着する）附近ではエチレンは $c(2 \times 2)$ 構造を形成する幾つかの領域を形成している．エチレンが飽和吸着した表面を260 Kまで加熱すると一部のエチレンは反応を起こさずに分子状で脱離する．残りの分子は $c(2 \times 2)$ -エチレン表面を形成する．300 Kまで加熱するとほとんどすべてのエチレンは脱水素化されて表面にはCCHとH

(および CHCH_2) が吸着している。また 300 K に観測されるエチレンの脱離は H 原子と不安定中間体 (CHCH_2) との再結合によって起っている。残った H 吸着原子は β ピークとして ~ 325 K で脱離する。450-520 K まで加熱すると CCH は分解し表面には C 原子のみが存在している (ただし CCH の分解は水素の脱離を伴う)。

2.3 遷移金属のアルカリ金属修飾表面における炭化水素の反応

アルカリ金属修飾面における炭化水素に関しては、以下に示すように幾つかの報告がある。Pt(111)-K+C₂H₄ [3-5] においては、K の修飾効果としてエチレンの分解量の減少が観測されている。これは次の様に解釈されている。エチレンはおもに 1π 軌道の電子を金属に供与することにより結合している。この π 電子供与が、K から Pt への電荷移動により抑制されたためにエチレンの吸着が弱くなり分解量も減少した [3]。もしくは K 原子 (イオン) による静電場がエチレンの 1π 軌道のエネルギー準位を下げるためにエチレンの π 電子供与が減少し、エチレンの吸着が弱くなることにより分解量が減少した [4]。また、K が分解に必要なサイトをブロックすることも分解量の減少の原因である [3] と考えられている。Pt(111)-K+C₂H₆ [6] では K 修飾により Pt-C₂H₆ 結合が弱くなることが報告されている。これは Pt と C₂H₆ の反結合性

軌道がフェルミエネルギー近傍にありその軌道の電子占有率がK修飾の効果により上がるためであると解釈されている。Pt(111)-Cs+C₆H₆, C₆H₁₂, C₅H₈[7]では, CsがH原子を安定化するためにCH結合切断が促進されること, およびCsがつくる静電場が分極率の大きな分子(C₆H₁₂, C₅H₈)を分極して安定化することが報告されている。Pd(110)-Cs+C₂H₄[8], C₆H₆[9]については, C₂H₄, C₆H₆ともにCs修飾によって表面により弱く吸着しているにもかかわらず脱水素化過程やCC結合切断過程は促進されている。これは, Cs修飾によりPd表面が“electron-rich”になっているためにC₂H₄, C₆H₆からPdへの電子供与は抑制され, PdからC₂H₄, C₆H₆への電子逆供与は促進されることから説明されている。

2.4 遷移金属上のCOと炭化水素の共吸着面における表面反応

遷移金属表面におけるCOと炭化水素の系についてはこれまでに幾つかの報告がある。COと炭化水素による混合構造としてのLEED(低速電子回折)パターンは, Rh(111)-CO+C₂H₂[10], C₆H₆[10], CCH₃[15], Rh(100)-CO+C₂H₄[12], Ru(0001)-CO+C₂H₂[11], Pt(111)-CO+C₆H₆[13], Ni(111)-CO+C₆H₆[13, 14], 等の系で観測されている。このような混合構造が観測される理由として, Somorjaiらは双極子-双極子間相互作用およびVan der Waals力が寄与していると述べ

ている[15]。また、CO伸縮振動エネルギーの低エネルギー方向へのシフトが、Rh, Pt, Ni(111)面におけるCOと様々な炭化水素[10, 13, 16]の共吸着面で観測されている。これは炭化水素がCOの吸着状態を変化させるためであると説明されている[10]。また化学反応に対するCOの効果としてCOのサイトブロッキングによる吸着種の分解抑制(安定化)が挙げられるが、Ni(100)-CO+C₂D_x[17]、Ru(0001)-CO+CCH₃[11]、Ir(110)-CO+CCH₃[18]において観測されている。

3 研究の方針

3.1 Pd(110)(1x2)-Cs表面とアセチレンの相互作用

この系を研究の対象に選んだ理由は以下の通りである。

(1)Pd(110)表面での気体分子の吸着状態および熱分解反応については、本研究室において精力的な研究がなされてきた。特に不飽和炭化水素(エチレン、アセチレン、ベンゼン)の研究など、本研究の基礎となる情報の蓄積がある[1, 2, 19]。

(2)Pd(110)(1x2)-Cs表面の構造については従来から研究が進んでおり、表面第一層が再構成してmissing-row構造をとることが知られている。このmissing-row再構成表面が気体分子に与える影響は非常に興味深い。

(3) アルカリ金属修飾面におけるエチレンについては研究が進みつつあるが、アセチレンについては報告がなく、新たな反応が期待される。

以上のことから、本研究ではLEED, TDS (昇温脱離分光), EELSを測定手段として用い、次の点に重点をおいて研究を行った。

(1) Pd(110)(1x2)-Cs表面における吸着状態をPd(110)表面や他の遷移金属表面における化学吸着状態と比較することによりアルカリ金属修飾の効果について検討する。

(2) LEED, EELSスペクトルの加熱変化を測定しTDSの結果と組合わせて検討することにより、Pd(110)(1x2)-Cs表面における熱分解過程を解明する。さらにPd(110)表面と比較することにより反応過程に対してCs修飾がどのような効果を持つかを検討する。

3.2 Pd(110)表面におけるCOとエチレンの共吸着

この系を研究の対象に選んだ理由は以下の通りである。

(1) Pd(110)表面での気体分子の吸着状態および熱分解反応については、本研究室において精力的な研究がなされてきた。特に不飽和炭化水素(エチレン, アセチレン, ベンゼン)の研究など、本研究の基礎となる情報の蓄積がある[1, 2, 19]。

(2) CO伸縮振動エネルギーはCOの吸着状態に敏感であるために、CO伸縮振動エネルギーからCOの吸着状

態，さらに吸着粒子間相互作用に関する情報を得ることができる。

(3)COは吸着により表面の仕事関数をCsとは逆に増加させることが知られておりCs修飾とは異なった効果を持つことが期待される。

以上のことから，本研究ではLEED，TDS，EELSを測定手段として用い，次の点に重点をおいて研究を行った。

(1)Pd(110)-(CO+C₂H₄)表面におけるCOとC₂H₄の吸着状態をPd(110)-CO，Pd(110)-C₂H₄と比較し吸着に対する共吸着の効果について検討する。

(2)LEED，EELSスペクトルの加熱変化を測定しTDSの結果と組合わせて検討することにより，Pd(110)-(CO+C₂H₄)表面における反応過程を解明する。

(3)反応過程についてPd(110)-CO，Pd(110)-C₂H₄と比較することによって共吸着の効果を検討する。

第 II 章 実 験

1 超 高 真 空 装 置

実験は図 II.1に示すような超高真空 (UHV) チェンバーを用いて行った。チェンバーは2段からなっており、上段には、LEED測定用阻止電場型分光器 (RFA)、TDS測定用四重極質量分析計 (QMS) などの分析器とともに、Bayard-Alpert型電離真空計 (B-Aゲージ)、気体導入用ドーザー、試料清浄化用イオン銃、Cs蒸着源、が設置されている。チェンバー下段には、3重の磁気シールドに囲まれたEELS測定用高分解能電子分光器を設置している。

真空ポンプ系は、スパッタイオンポンプ (500 l/s)、液体窒素シュラウド付きのチタンサブリメーションポンプ (2000 l/s)、ターボ分子ポンプ (160 l/s)、および補助排気用ロータリーポンプ (120 l/min) からなっている。200 °C、24時間のベーキング後の到達真空度は $\sim 6 \times 10^{-11}$ Torrであった。

2 測 定 手 段

1 LEED

LEED測定は、阻止電場型分析器 (RFA) を用いて行った。測定条件は、入射電子エネルギー $E_p = 40-200$ eV、入射電流 $I_p \sim 0.5 \mu A$ である。得られたLEED像は、ASA 3000ポラロイドフィルムを用いて写真撮

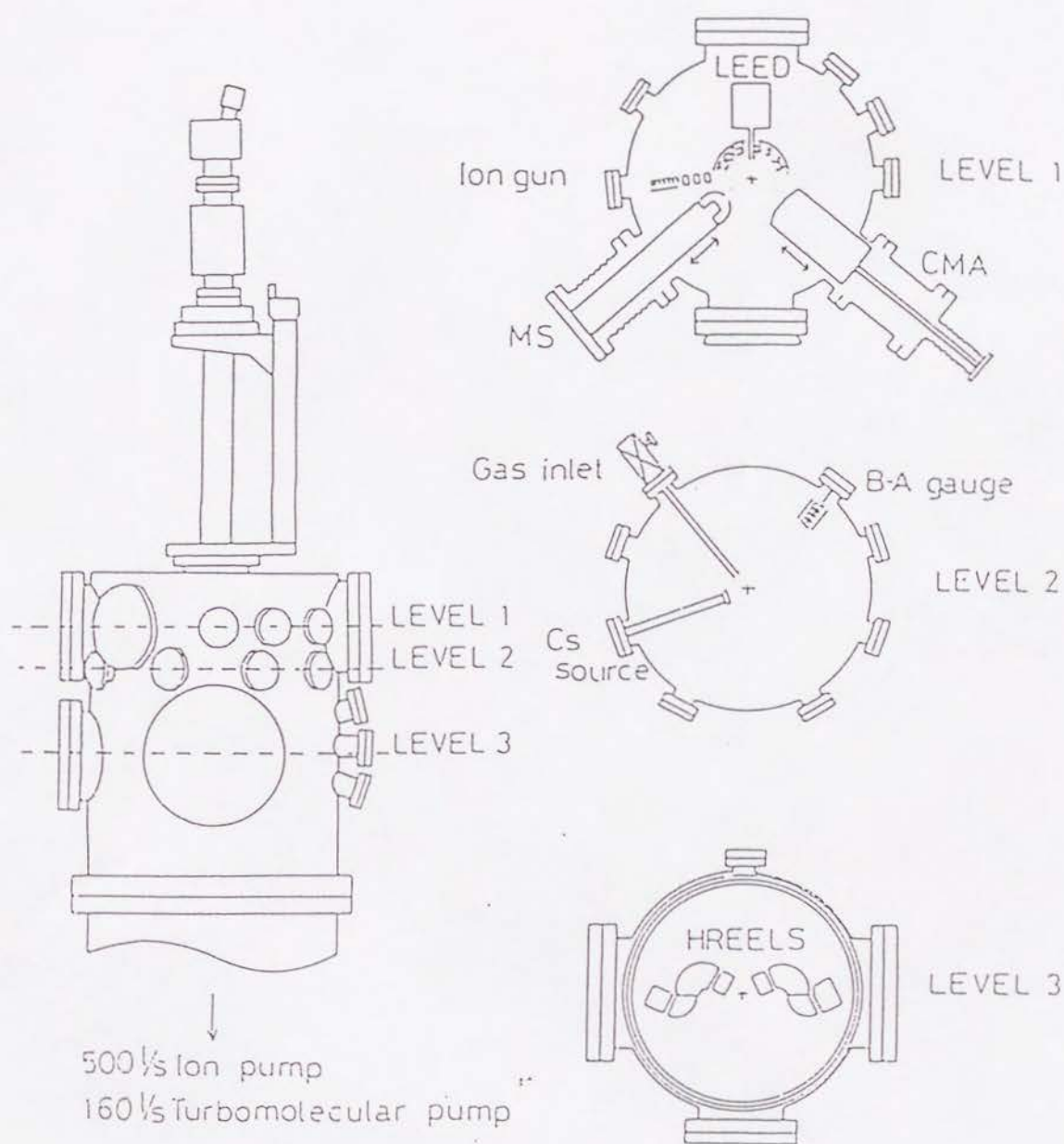


图 II . 1 超 高 真 空 装 置

影した。また、LEED像の加熱変化の観測も、EELSの場合と同様の方法で行った。

2 TDS

気体分子を吸着させた試料を一定速度で昇温し、表面から脱離してきた分子を質量分析計で測定するのがTDSである。本研究で用いたTDS測定装置は、温度コントローラー、4重極質量分析計(QMS)および試料加熱用直流電源からなり、パーソナルコンピュータによって全体が制御されている。そのブロックダイアグラムを図Ⅱ.2に示す。

温度制御はコンピュータからの命令により、自作の温度コントローラーを介して試料加熱用フィラメントに流れるパルス状の電流を制御することにより行った。パルス電流のデューティー比(1サイクルの間にon, offになっている時間の割合)には、試料温度によるフィードバックが作用しており、目的の温度に近づく様に働く。昇温速度 β は、5 K/sで測定した。あらかじめ指定した数種の質量数を、昇温中に循環させながら切り換えることによって、一度の昇温で複数(通常は4種類)の脱離分子のTDSスペクトルを測定することが可能である。

質量分析計のイオン化室は、2 mm ϕ の穴を開けたパイレックスガラスによって覆ってある。TDS測定時には、試料中心部以外から生じる気体の脱離の影響を取り除いた。

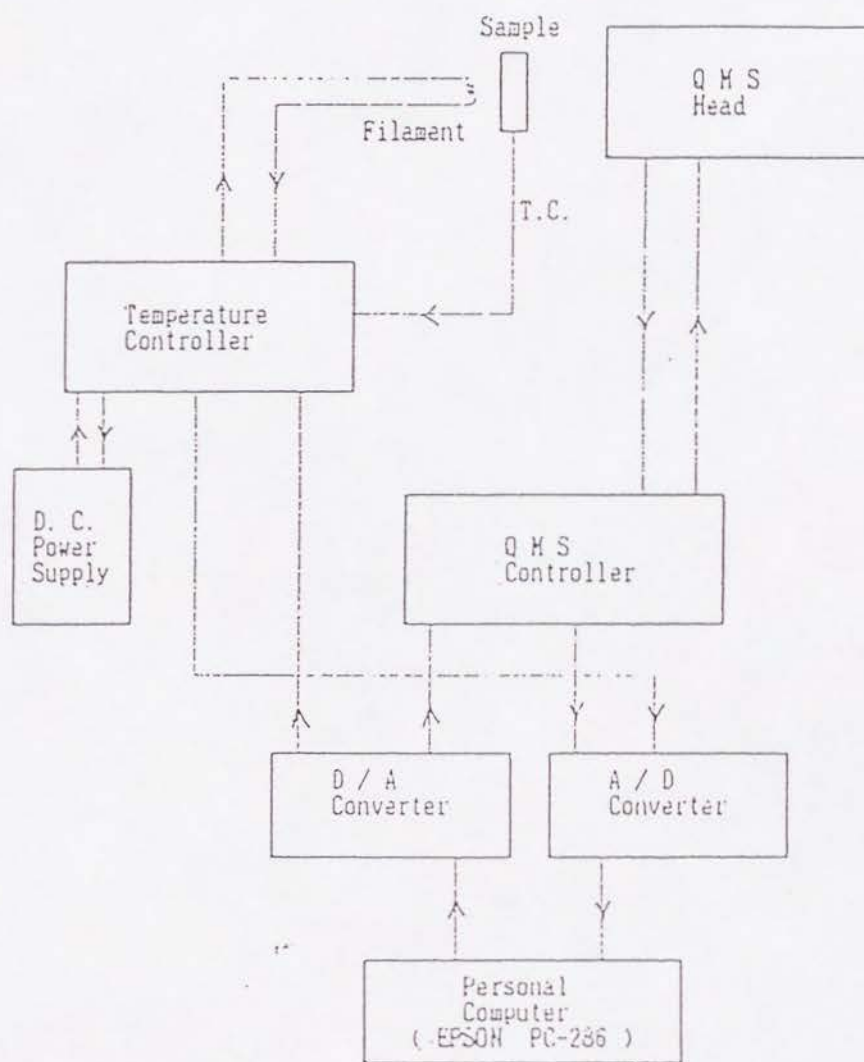


図 II . 2 TDS 測 定 の ブ ロ ッ ク ダ イ ア グ ラ ム

3 EELS

本研究に用いたEELS用電子分光器の構成を図Ⅱ.3に示す。モノクロメータ、アナライザともに2段の127° 静電偏向型電子エネルギー分析器(CDA)からなるダブルパス型である。ダブルパス型分析器の利点は、従来のシングルパス型に較べて、高分解能・高S/N比が得られることである。EELS測定系のブロックダイアグラムを図Ⅱ.4に示す。

本研究における典型的な測定条件は、入射電子エネルギー $E_p = 4 \text{ eV}$ 、入射電流 $I_p \sim 30 \text{ pA}$ 、分解能(半値幅: FWHM) 36 cm^{-1} (4.5 meV)、入射角 $\theta_i = 60^\circ$ (表面垂直方向より)である。電子はPd(110)表面の $[1\bar{1}0]$ 方向にそって散乱させた。

EELSスペクトルの角度分布は、電子の散乱面に垂直な軸の周りにアナライザーを回転させることによって測定した。角度分解能は、 1.5° (FWHM)である。オフスペキュラー角 $\Delta\theta$ は、鏡面反射方向から表面垂直方向への回転角と定義する(図Ⅱ.3)。

EELSスペクトルの加熱変化は、次の様な手順で測定した。まず、試料をある温度まで昇温速度 $\beta = 5 \text{ K/s}$ で加熱する。ある温度に到達したらすぐに90 Kまたは300 Kまで冷却しEELS測定を行う(冷却速度 $\sim 6 \text{ K/s}$)。このとき、冷却後も高温での表面状態が凍結されていると仮定している。TDS測定時と同じ

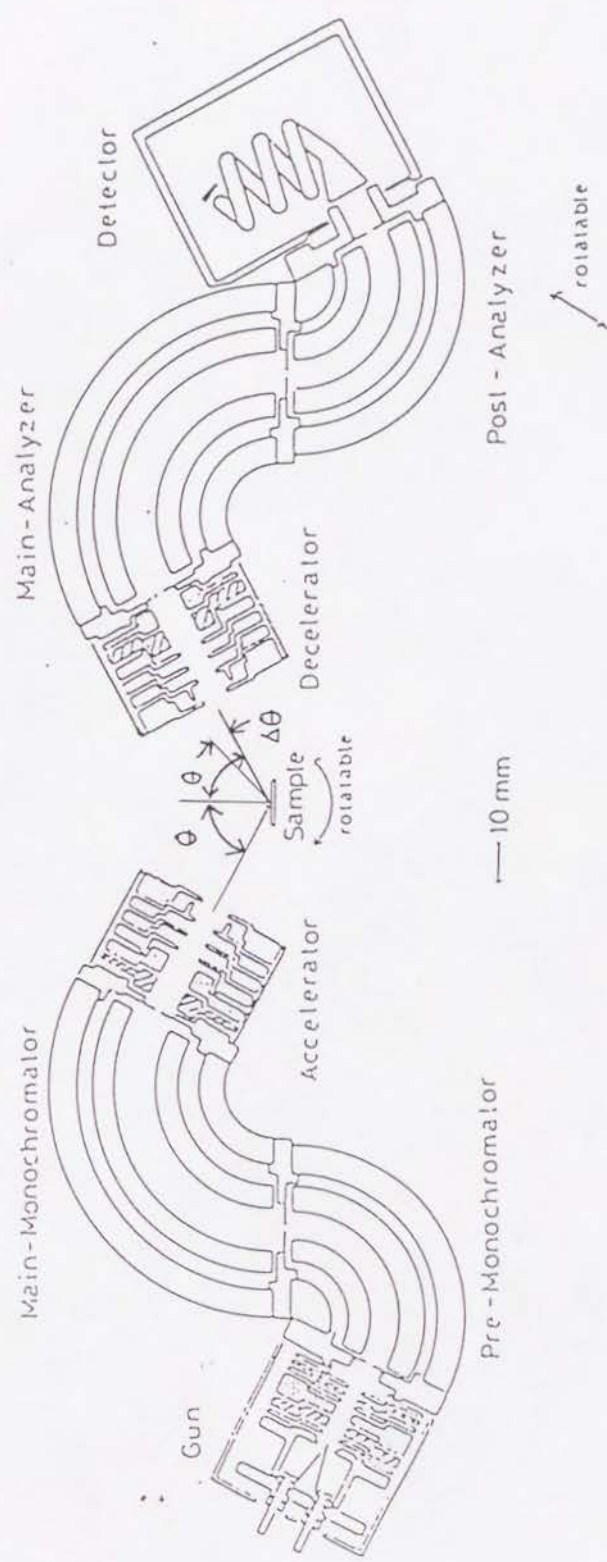


图 II . 3 EELS测定用高分解能电子分光装置

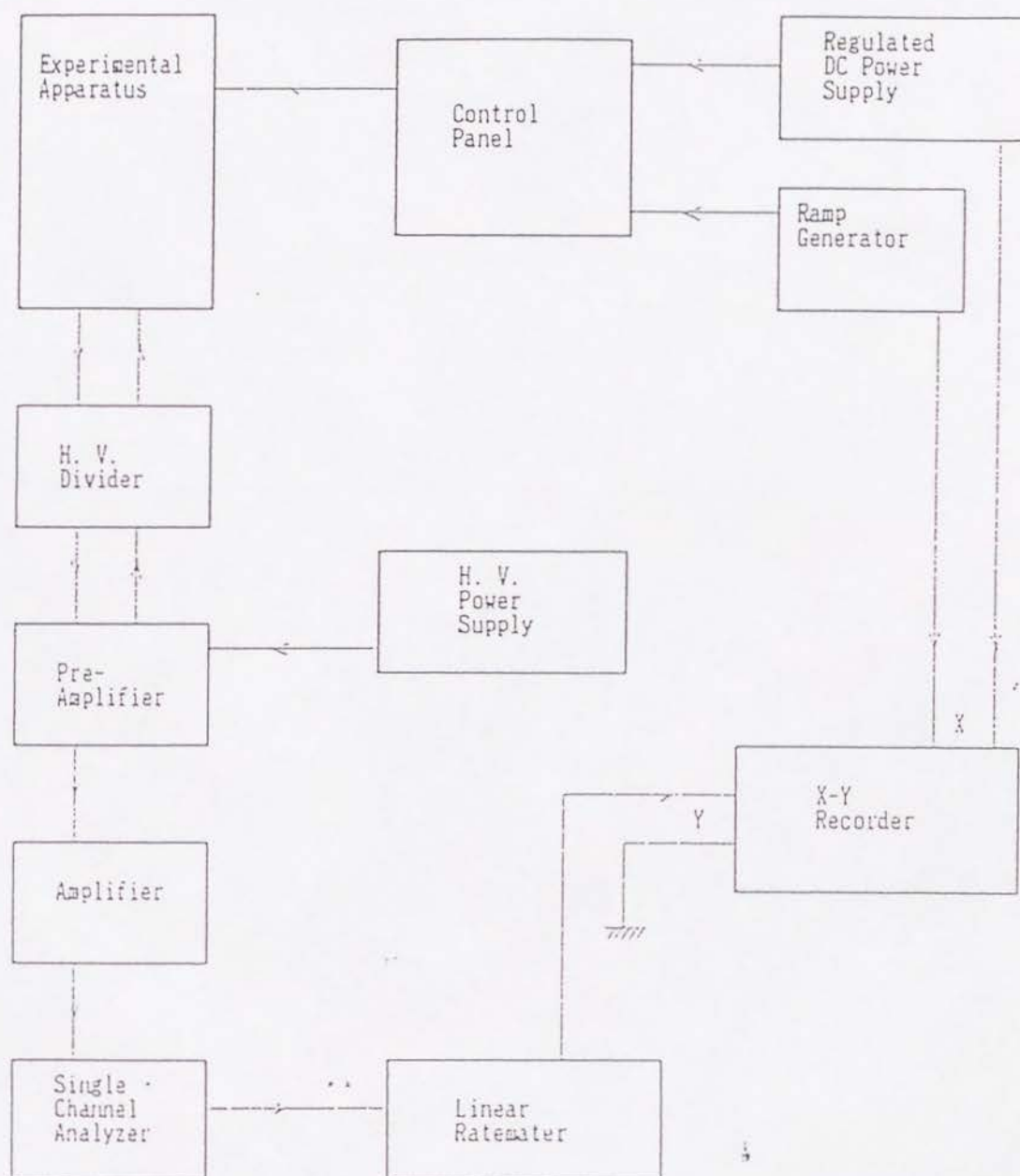


図 11 . 4 EELS測定のプロックダイヤグラム

速度で昇温することにより，TDSの結果との対照が可能になる．

4 試料マウントおよび冷却装置

Pd(110)単結晶試料は，Ta円筒で保持されOFHC Cuブロックに差込まれている．絶縁用サファイア板を介してOFHC Cuブロックと接触している液体窒素溜めに液体窒素を入れることで，試料を90 Kまで冷却可能にしている．試料を加熱は，試料背面に設置した0.2 mmφタングステンフィラメントからの電子衝撃により行った．試料温度は，試料側面に取り付けたクロメル-アルメル熱電対により測定した．

3 単結晶試料

1 Pd(110)清浄表面

10 mmφのPd(110)単結晶 (Metals Research社製) を物理・化学研磨により鏡面仕上げした後，UHVチェンバー内で O_2 による酸化， Ar^+ イオン衝撃 (600 eV, $10 \mu A/cm^2$, 30 min)，フラッシング (1000 K, 2 min) を数十回繰り返すことにより，Pd(110)清浄表面を作成した．表面の清浄度は，LEED, AESおよびEELSで確認した．特に，PdとCのオージェピークは重なるので，EELSでPd-Cに対応する損失ピークが存在しないことを確認した．また，アセチレンやエチレンの吸着実験を行うと，実験終了後に加熱しても

C原子が表面に残る。このため、実験が終わる毎に Ar^+ イオン衝撃 (650 eV , $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 30 min) , アニール (800 K , 15 min) , フラッシング (1050 K , 1 min) を数回繰り返し清浄面に戻した。Pd(110)清浄表面の構造モデルを図 II . 5に示す。

2 Pd(110)(1x2)-Cs表面

Pd(110)(1x2)-Cs表面は次の様にして作成した。900 (300) KでPd(110)清浄表面に、市販のディスペンサー (SAESゲッター社製) を通電加熱することで生成したCsを蒸着し (10 min) , Cs吸着層を作る。さらに、この表面を800 Kまで加熱するとPd(110)(1x2)-Cs表面ができる。こうして作成したPd(110)(1x2)-Cs表面の、LEED像とその模式図およびこの表面の構造モデルを図 II . 6に示す。図 II . 6のLEED像では、 $[001]$ 方向に沿った整数次のスポットの間にシャープな $1/2$ 次のスポットが観測されている。これは、Pd(110)表面が、表面第一層の $[1\bar{1}0]$ 方向のPd原子列が一行おきに抜けるmissing-row構造へ再構成したことによる。一方この(1x2)LEEDパターンには、 $[1\bar{1}0]$ 方向の $1/2$ 次の場所にストリークが観測される。この事は、Pd原子列が抜けた谷間に吸着したCs原子が、 $[1\bar{1}0]$ 方向に2倍の周期性を持つ鎖状の構造を取っていることを示している。ただし、このCs原子の吸着位置は、 $[001]$ 方向には周期性を持たないため、スポットではなくストリークが観測される。なおこの

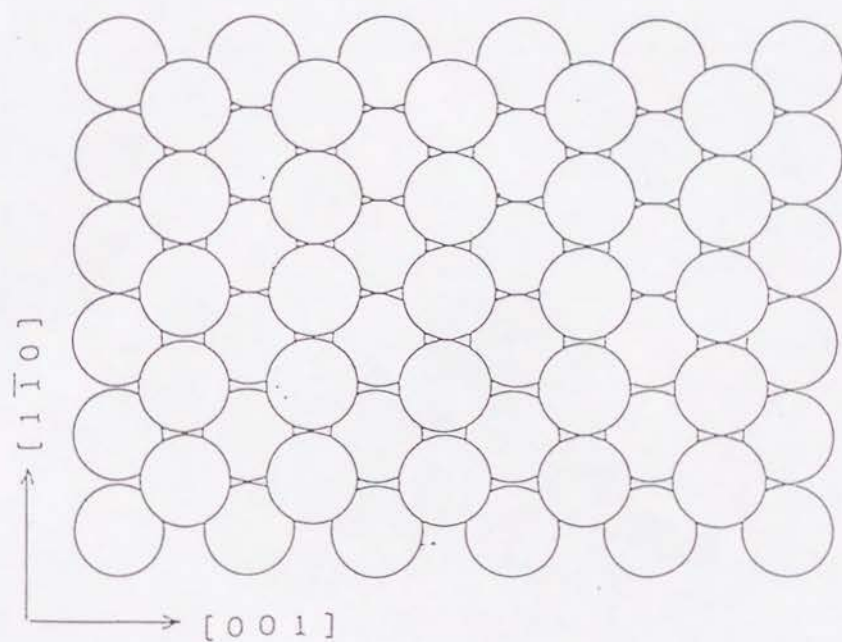


図 II . 5 Pd(110) 清 浄 表 面 の 構 造 モ デ ル

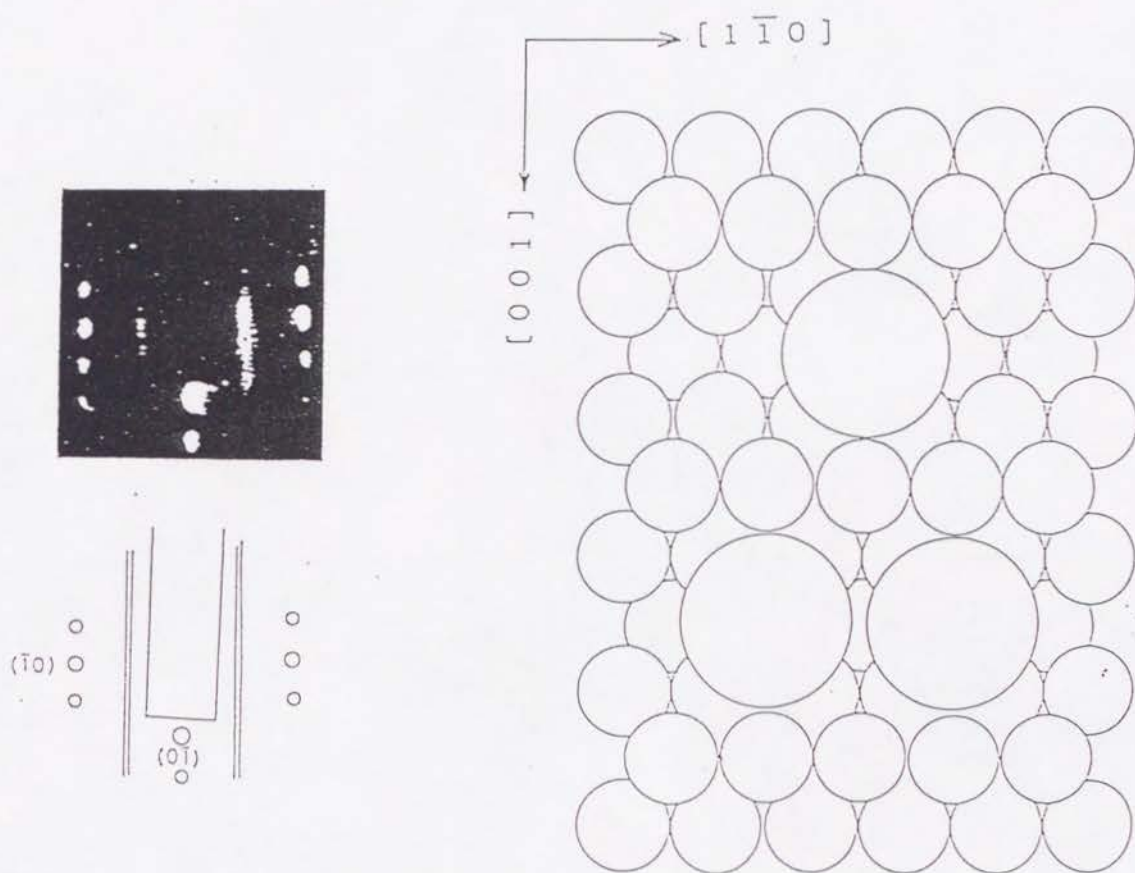


図 11.6 Pd(110)(1x2)-Cs 表面の LEED 像 ($E_p = 47 \text{ eV}$) と構造モデル

とき，再構成していないPd(110)表面のPd原子1個あたり， ~ 0.1 のCs原子が吸着していると見積もられている[20,21]．また，Cs原子の吸着サイトはmissing-row中のtwofold-hollowサイトが適当とされている[22]．

4 気体試料

実験に用いた気体試料は，高純度の C_2H_2 (99.8 mol % purity)， C_2D_2 (99.5 atom % D, MSD Isotope, Canada)， C_2H_4 (99.8 mol %)， C_2D_4 (99.5 atom %)，CO(99.5 mol %)である．それぞれの気体は，直径10 mmの気体ドーザーを通じてチェンバー内に導入した．アセチレン，エチレン，COを導入したときには，気体ドーザー前ではバックグラウンドの気体の圧力の約100倍(TDSスペクトルの面積強度により見積)の圧力が得られた．チェンバー内の気体の圧力は，B-Aゲージで測定し，電離真空計の相対感度で校正した(N_2 を1としたとき， C_2H_2 : 2.0， C_2H_4 : 2.3，CO: 1.1)．気体の露出量は，気体試料の圧力を時間積分することにより見積もった．露出量の単位は， 1×10^{-6} Torr $\cdot$ s = 1 L(ラングミュア)と定義する．

第 III 章 結 果 と 考 察

1 Pd(110)(1x2)-Cs表面とアセチレンの相互作用

1.1 結 果

1.1A LEED

Pd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kでアセチレンに露出すると、バックグラウンドの強度の増加が観測された。露出量が2.5 Lの場合には、90 Kでバックグラウンドの強度が大きく分数次のスポットは観測されなかった。その表面を150 Kに加熱すると、分数次のスポットは再び現れた。これは後に述べるように物理吸着したアセチレンが脱離したことによる。500 Kまで加熱するとバックグラウンドを伴った(1x2)パターンのみが観測された。(1x2)以外の超構造は150-500 Kで観測されなかった。

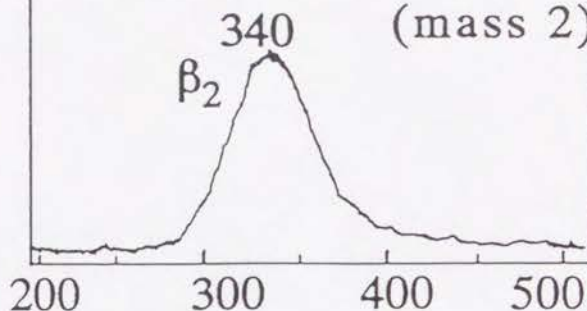
1.1B TDS

Pd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kでアセチレンに露出したときのTDS測定から脱離生成物として水素、アセチレン、エチレンが観測された。メタン、エタン、ベンゼンは検出されなかった。図Ⅲ.1はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 KでC₂H₂に露出したときのC₂H₂(mass 26)、C₂H₄(mass 28)、H₂(mass 2)のTDSスペクトルである。露出量が0.2 Lの場合には、C₂H₂とC₂H₄の脱離は観測されず、390 KにH₂の脱離だけが観測された(図Ⅲ.1(a))。露出量が0.5 Lの場合には、H₂

Pd(110)(1x2)-Cs
+ C₂H₂

$\beta = 5 \text{ K/s}$

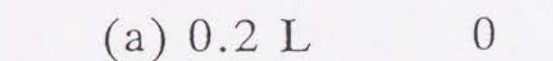
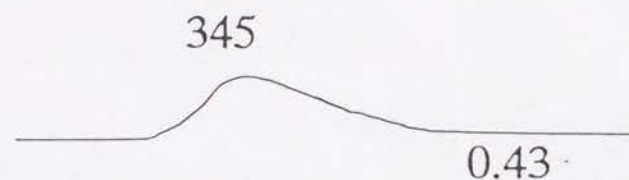
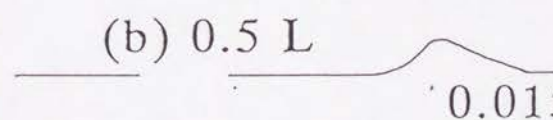
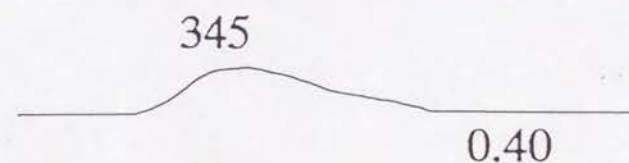
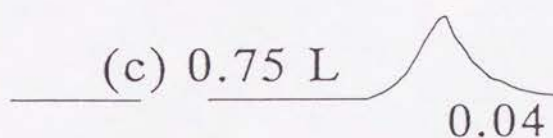
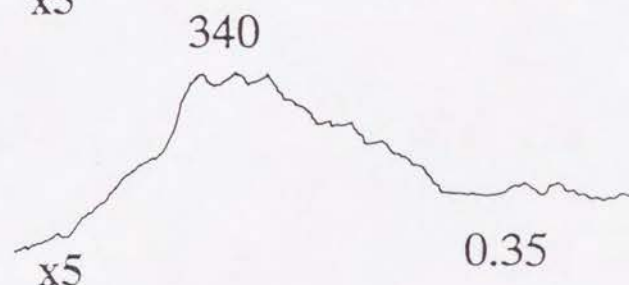
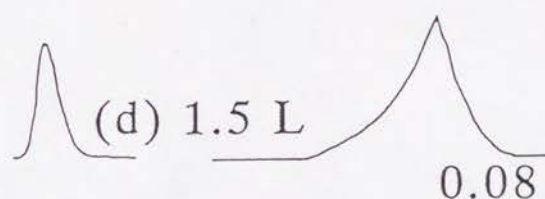
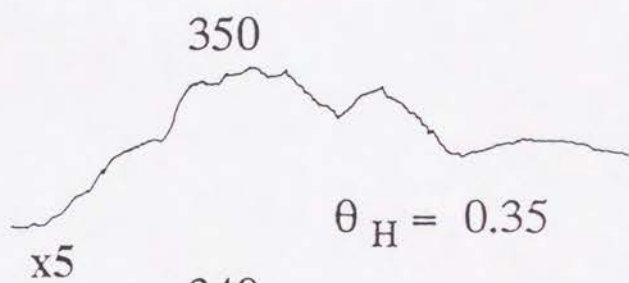
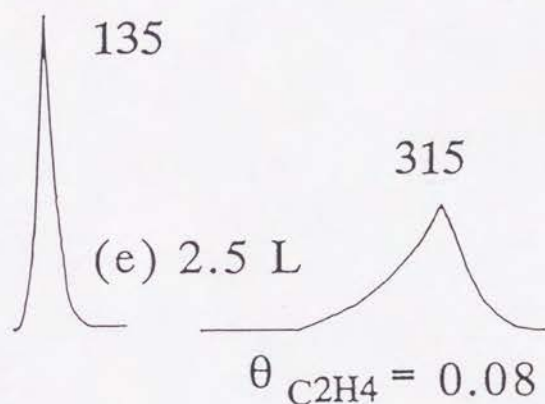
Pd(110)-(2x1)H
(mass 2)



C₂H₂
(mass 26)

C₂H₄
(mass 28)

H₂
(mass 2)



Intensity (arb. units.)

100 200 200 300 400 200 300 400 500

Temperature (K)

図 III.1 Pd(110)(1x2)-Cs+C₂H₂のTDSスペクトル

に加えて C_2H_4 の脱離が 315 K に観測された (図 III. 1 (b)) . 露出量が 1.5 L の場合には , C_2H_2 の脱離が 135 K に観測された (図 III. 1 (d)) . C_2H_2 の露出量を増加すると C_2H_2 の脱離量が増加した .

H_2 の脱離量に対応する H の被覆率 θ_H を求めるために , Pd(110)(2x1)-H 表面の TDS 測定を行った . その結果は図 III. 1 の挿入図として示した . Pd(110)(2x1)-H 表面は Pd(110)(1x1) 表面を 90 K で 0.3 L の H_2 に露出することにより形成される . Pd(110)(2x1)-H 表面の θ_H は 1 であることが知られている [23-26] . C_2H_2 に露出した Pd(110)(1x2)-Cs 表面からの H_2 脱離スペクトルに対応する H_2 被覆率は , 脱離スペクトルの面積強度を Pd(110)(2x1)-H 表面の面積強度と比較することにより決定した . その結果は図 III. 1 に示してある . C_2H_4 脱離スペクトルに対応する C_2H_4 被覆率は , C_2H_4 脱離スペクトルの面積強度を Pd(110)c(2x2)- C_2H_4 表面のスペクトルの面積強度と比較することにより決定した . Pd(110)c(2x2)- C_2H_4 表面からの C_2H_4 脱離スペクトルに対応する C_2H_4 の被覆率は 0.12 であることが知られている [2] . その結果は図 III. 1 に示してある .

露出量が 0.2 L の場合には , H_2 の脱離は 390 K に観測される (図 III. 1 (a)) . この脱離温度は , H_2 に露出した Pd(110)(1x2)-Cs 表面の β_3 状態 (Cs 吸着原子近傍の H による) の脱離温度とほぼ同じである [27]

． よってこの脱離は， C_2H_2 が分解した後に Cs 吸着原子の近傍に位置した H 原子による． アセチレンの露出量を増加させると， 390 K のピークの強度は減少し， 新たなピークが 340 K に観測される（図 III . 1 (b)）． 390 K ピークの強度の減少は Cs 吸着原子の近傍の（ C_2H_2 の分解生成物である）C 原子によるサイトブロックに起因している． この脱離温度（345 K）は H_2 に露出した $Pd(110)(1 \times 2)$ -Cs 表面からの β_2 状態の H_2 （Cs 吸着原子から離れたところに位置する H 原子に関連している）の脱離温度とほぼ同じである． よってこの脱離は Cs 吸着原子から離れたところに位置する H 原子に起因している． 1.5 L 以上の露出量の場合は， 幅の広い H_2 の脱離ピークが観測される（図 III . 1 (d)）． これは後に述べるビニリデンとメチリデンの分解による．

露出量が 2.5 L の場合には H_2 の脱離は， $\theta_H = 0.35$ （図 III . 1 (e)）もしくは C_2H_2 の被覆率 $\theta_{C_2H_2} = 0.18$ に対応する． C_2H_2 を露出した $Pd(110)(1 \times 2)$ -Cs 表面からの C_2H_4 脱離は $\theta_{C_2H_4} = 0.08$ （図 III . 1 (e)）に対応する． よって $Pd(110)(1 \times 2)$ -Cs 表面に 90 K で化学吸着したアセチレンの被覆率 $\theta_{C_2H_2}$ は 0.34 と見積もられる．

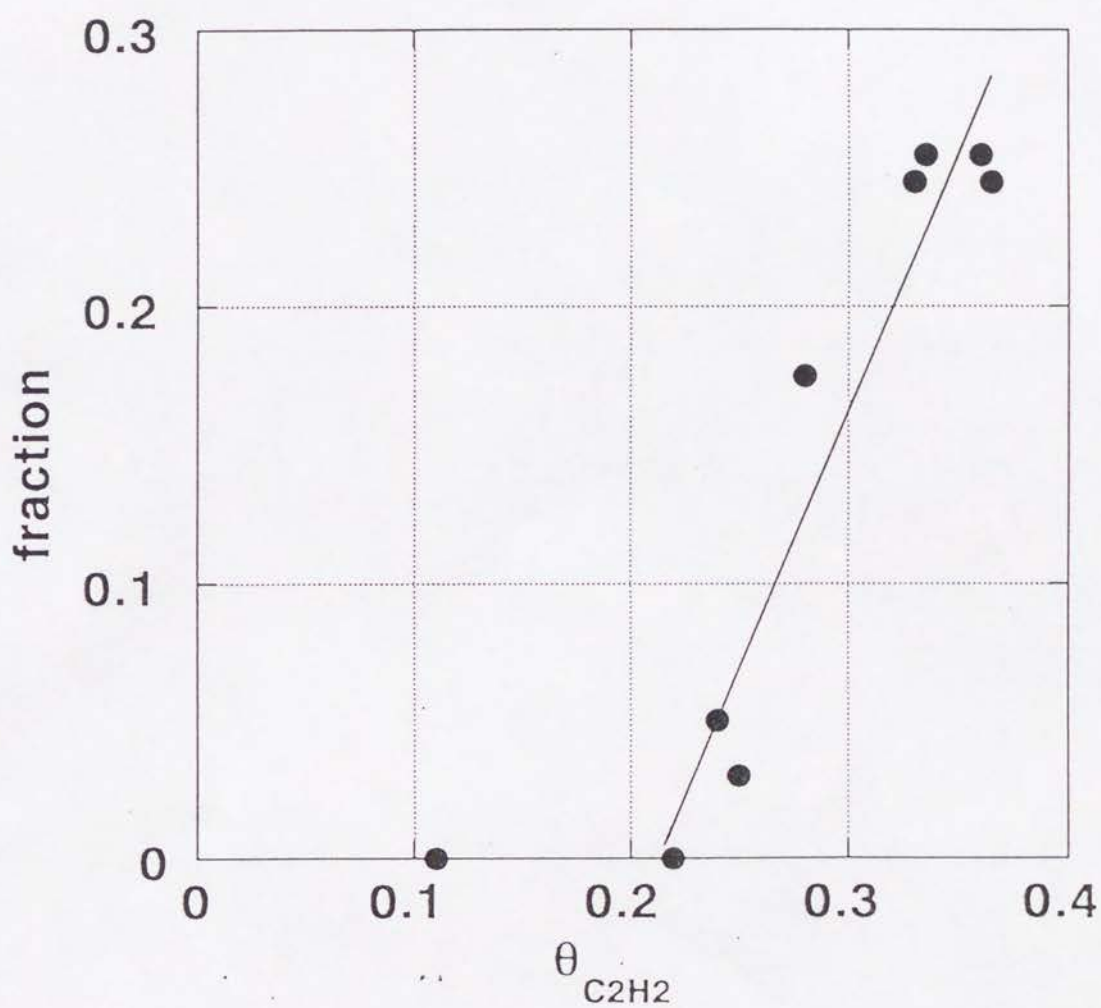
C_2H_4 の脱離は 315 K に観測された． この温度は C_2H_4 を吸着した $Pd(110)(1 \times 2)$ -Cs 表面からの C_2H_4 の脱離温度（270 K， および ~ 290 K）よりも高い [8] ．

これは C_2H_4 の脱離が反応律速であることを示している。

化学吸着した C_2H_2 の一部は水素付加されて C_2H_4 として脱離するが、この C_2H_4 脱理量の C_2H_2 化学吸着量に対する割合を示したのが図Ⅲ・2である。ただし横軸は化学吸着した C_2H_2 の被覆率である。

1.1C EELS

図Ⅲ・3(a)-(c)は90 KでPd(110)(1x2)-Cs表面を様々な量の C_2H_2 に露出したときの鏡面反射方向のEELSスペクトルである。図Ⅲ・3では、損失ピークの強度は弾性散乱ピークの強度で規格化されている。露出量が0.2 Lの場合には、損失ピークは、530, 670, 880, 1050, 1350, 2965 cm^{-1} に観測された(図Ⅲ・3(a))。露出量が0.5 Lの場合には、新しい損失ピークが1520 cm^{-1} に観測された(図Ⅲ・3(b))。露出量が2.5 Lの場合には、スペクトルは大きく変化する。損失ピークは525, 655, 785, 1080, ~1400, 1965, 2965, 3150, 3360 cm^{-1} に観測される(図Ⅲ・3(c))。我々はオフスペキュラーの測定も行った。オフスペキュラー角 $\Delta\theta$ が増加すると2965, 3150, 3360 cm^{-1} 以外の損失ピークはすべてその強度が減少した。これから2965, 3150, 3360 cm^{-1} 以外の損失ピークは主に双極子散乱機構によって励起されたものであることが分る[28]。図Ⅲ・3(d)はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで2.5 Lの C_2D_2 に露出したときのEELSスペク

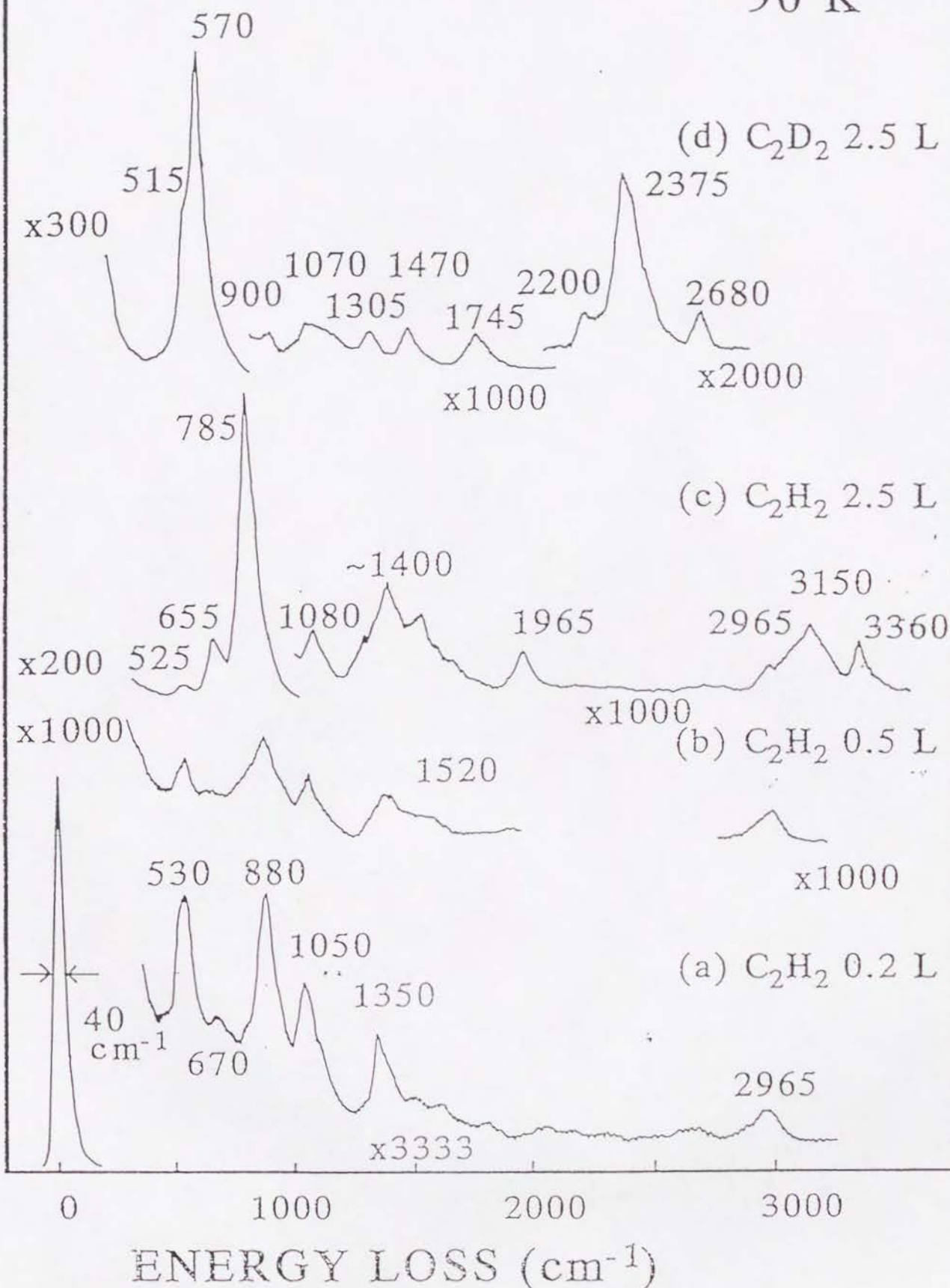


図Ⅲ.2 Pd(110)(1x2)-Cs表面において C_2H_4 となる C_2H_2 の割合

INTENSITY (ARB. UNITS)

Pd(110)(1x2)-Cs + C₂H₂ (C₂D₂)

90 K



図III.3 Pd(110)(1x2)-Cs+C₂H₂(C₂D₂)のEELSスペクトル

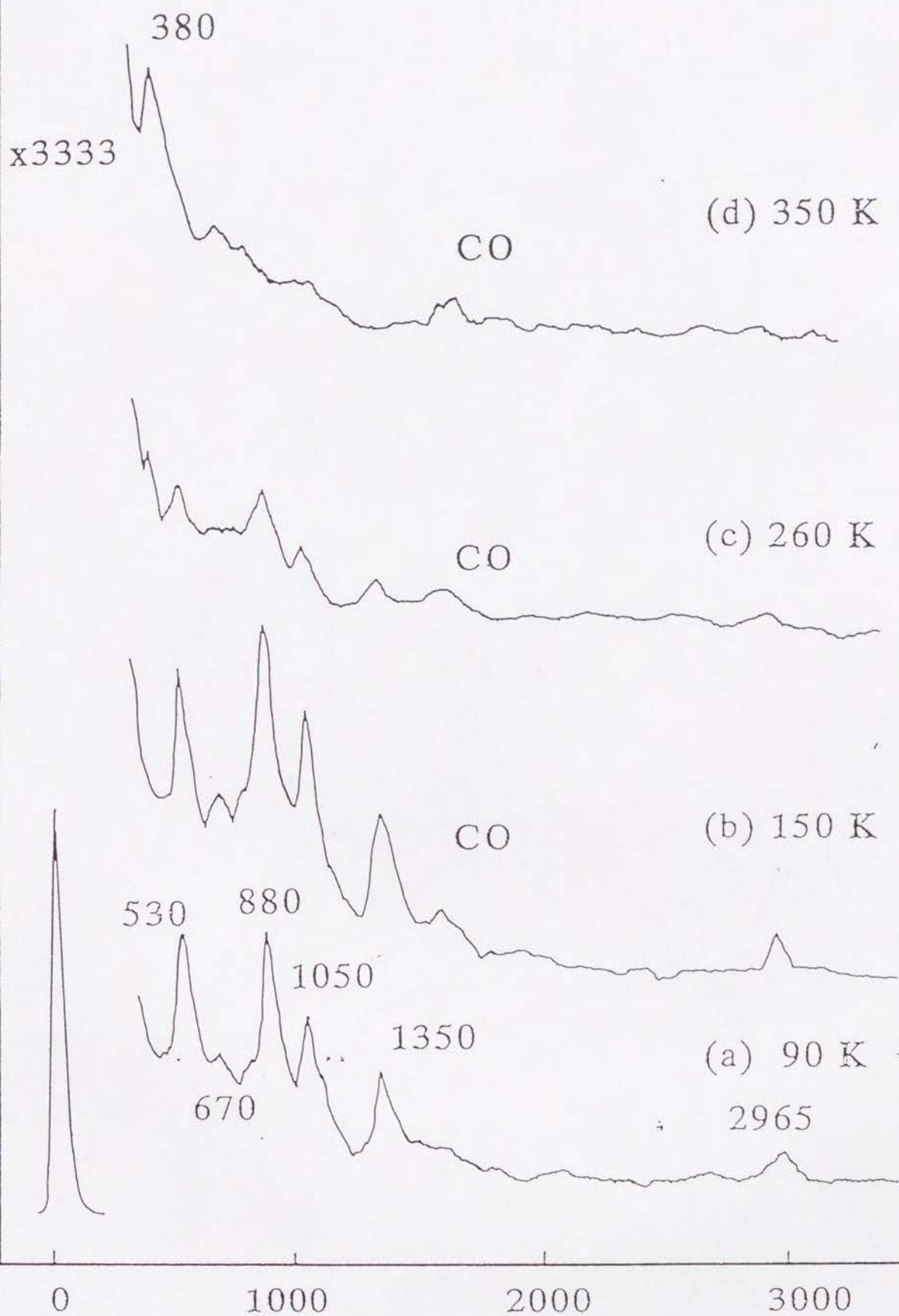
トルである。損失ピークは515, 570, 900, 1070, 1305, 1470, 1745, 2200, 2375, 2680 cm^{-1} に観測された。

図Ⅲ・4はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで0.2 LのC₂H₂に露出した後に様々な温度まで5 K/sの速度で加熱したときの鏡面反射方向におけるEELSスペクトルである。すべてのスペクトルは90 Kで測定された。図Ⅲ・4(a)はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで0.2 LのC₂H₂に露出したときのスペクトルで図Ⅲ・3(a)と同じものである。260 Kまで加熱するとピークの強度は変化するが新しいピークは観測されなかった(図Ⅲ・4(c))。350 Kまで加熱すると、不純物であるCOによるピークを除くと大きな強度を持った380 cm^{-1} のピークのみが観測された。

図Ⅲ・5はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで2.5 LのC₂H₂に露出した後に5 K/sの速度で様々な温度まで加熱したときのEELSスペクトルである。すべてのスペクトルは90 Kで測定された。図Ⅲ・5(a)は90 Kで2.5 LのC₂H₂に露出したPd(110)(1x2)-Cs表面のEELSスペクトルで図Ⅲ・3(c)と同じものである。150 Kまで加熱するとスペクトルは大きく変化した(図Ⅲ・5(b))。損失ピークは525, 860, 1060, 1370, 1520, 2975 cm^{-1} に観測された。260 Kまで加熱すると520, 860, 1520, 2965 cm^{-1} のみが観測された。C₂D₂に対応するスペクトルは図Ⅲ・5(d)に示した。300 Kまで加

$\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs} + 0.2 \text{ L C}_2\text{H}_2$

INTENSITY (ARB. UNITS)



ENERGY LOSS (cm^{-1})

図 III.4 $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs} + \text{C}_2\text{H}_2(0.2 \text{ L})$ の加熱変化

Pd(110)(1x2)-Cs + 2.5 L C₂H₂ (C₂D₂)

INTENSITY (ARB. UNITS)

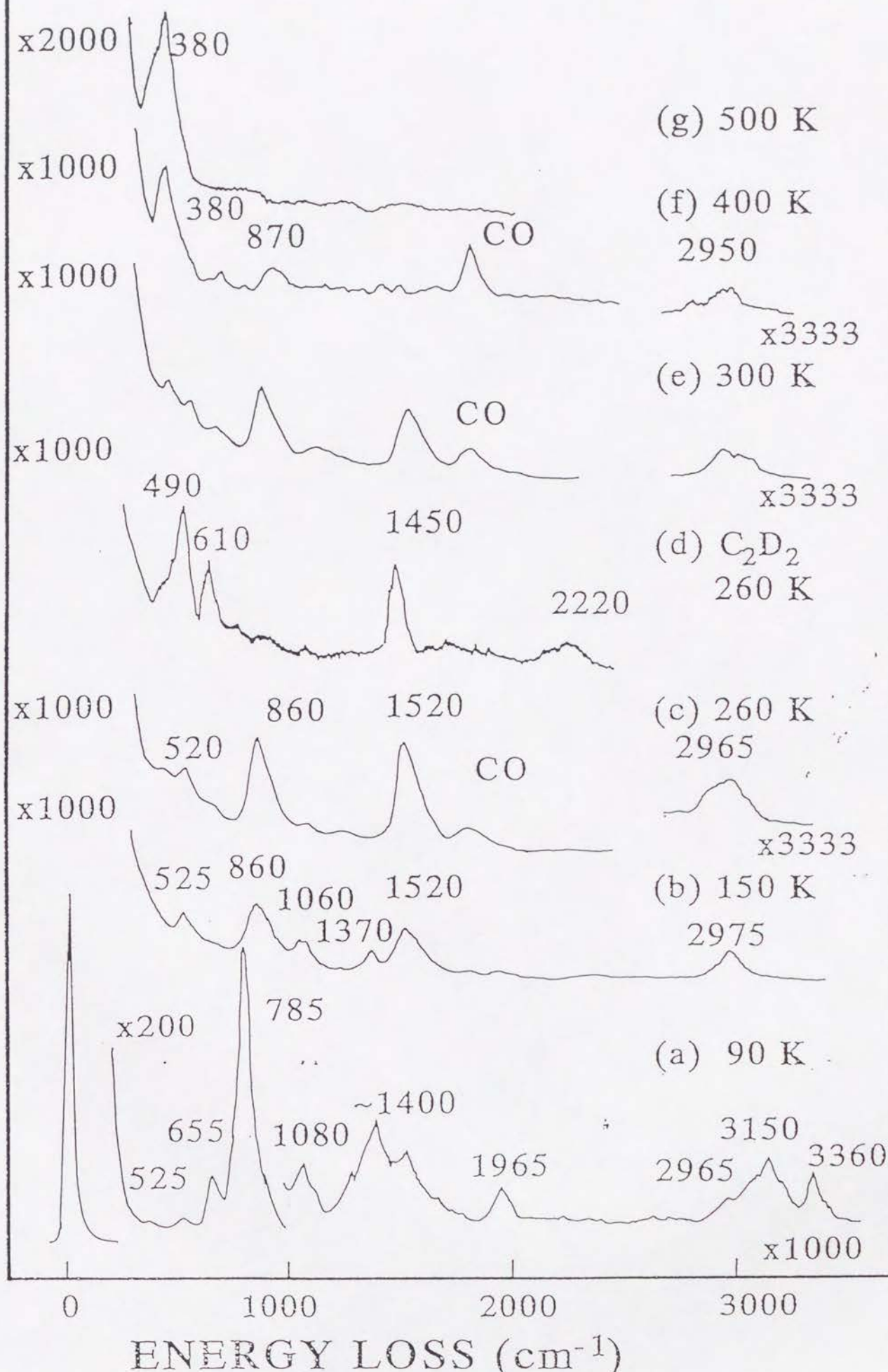


図 III.5 Pd(110)(1x2)-Cs+C₂H₂(C₂D₂)(2.5 L)の加熱変化

熱するとすべてのピークはその強度が減少した（図Ⅲ．5(e)）．400 Kまで加熱するとEELSスペクトルは変化する．520, 860, 1520 cm^{-1} のピークは消失し，損失ピークは380, 870, 2950 cm^{-1} に観測される（図Ⅲ．5(f)）．500 Kまで加熱すると 380 cm^{-1} のピークのみが観測される（図Ⅲ．5(g)）．

図Ⅲ．6(a)はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで0.75 Lの C_2D_2 に露出した（ $\theta_{\text{C}_2\text{D}_2} = 0.30$ ）後に260 Kまで加熱したときのEELSスペクトルである．図Ⅲ．6(b)はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで0.75 Lの C_2D_2 に前露出した後に1 Lの H_2 に後露出しさらに260 Kまで加熱した時のEELSスペクトルである．TDSの結果から後吸着した H_2 は $\theta_{\text{H}} = 0.20$ であることが分った．

図Ⅲ．7はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで様々な量の C_2H_2 に露出した後に260 Kまで加熱したときのEELSスペクトルである．露出量が0.2 Lの場合には， 1350 cm^{-1} のピークが観測された．0.5 Lでは， 1520 cm^{-1} のピークが現れた．2.5 Lでは， 1350 cm^{-1} のピークは消失し 1520 cm^{-1} のピークのみが観測された．

1.2 考察

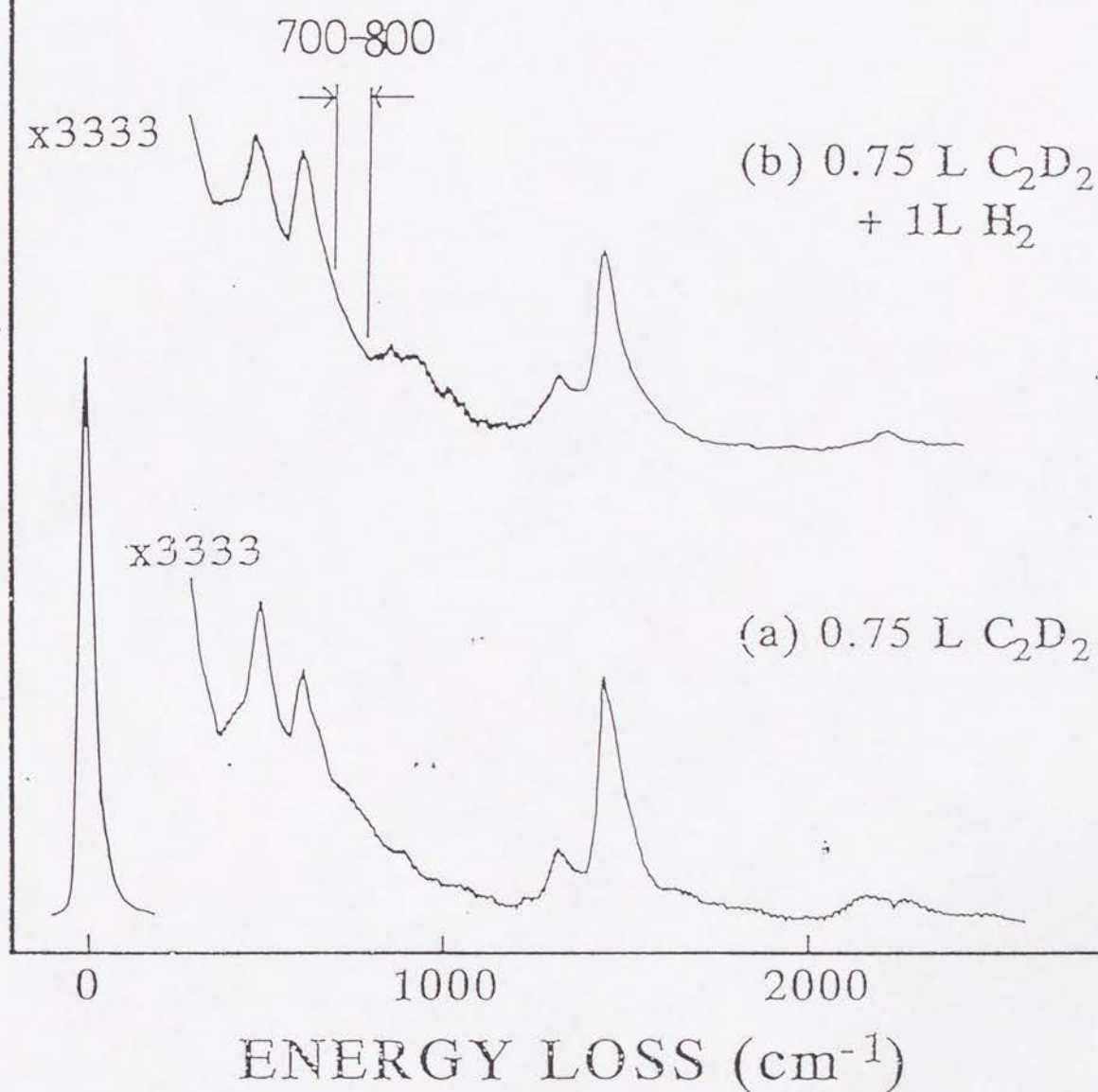
1.2A 90 Kにおけるアセチレンの吸着状態

EELSピーク（図Ⅲ．3）の同定は，気体分子の振動エネルギー〔29〕や遷移金属表面に吸着したアセチレンの損失エネルギー〔30-55〕と比較することに

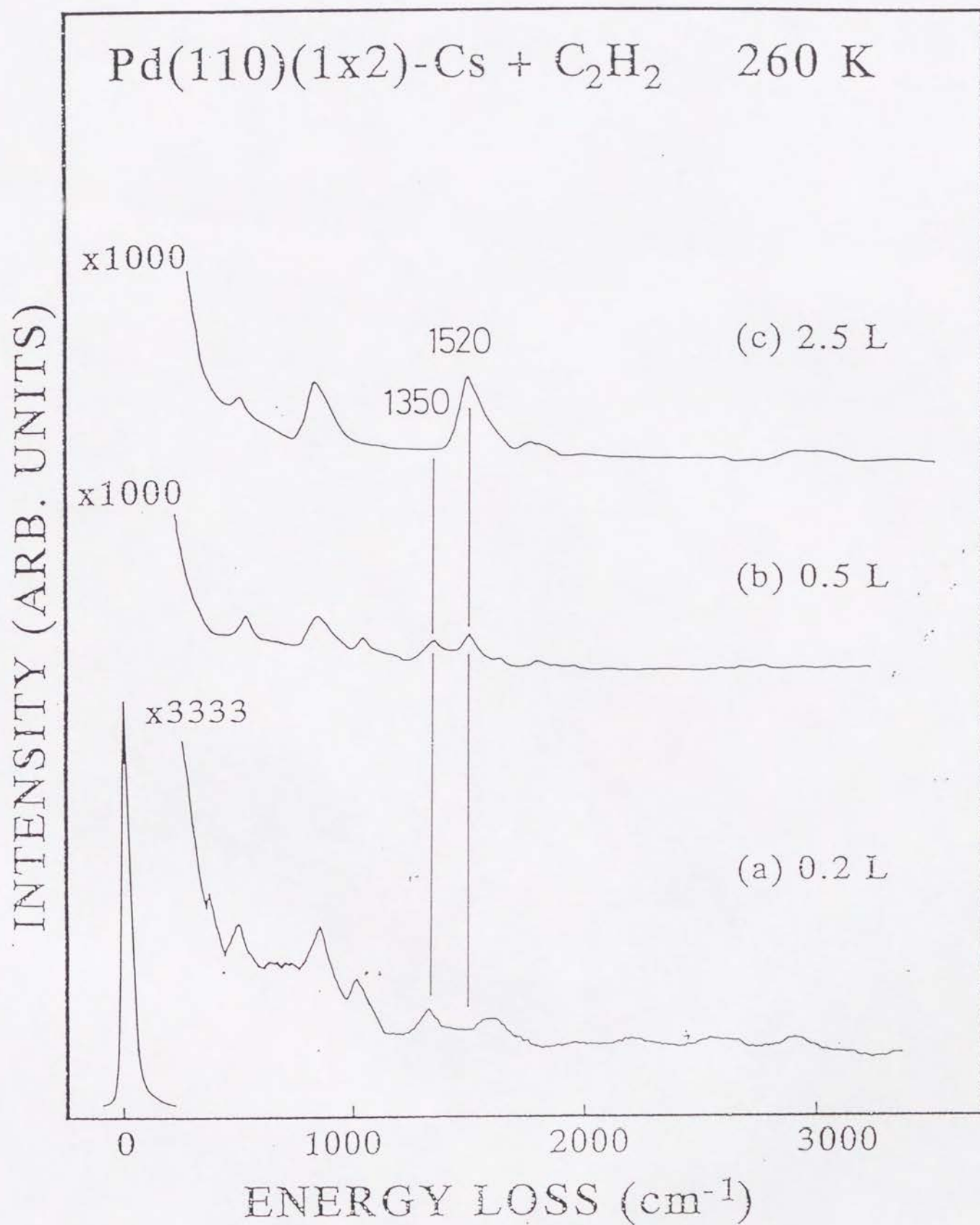
INTENSITY (ARB. UNITS)

Pd(110)(1x2)-Cs

260 K



図III.6 Pd(110)(1x2)-Cs+C₂D₂(+H₂)の260 KにおけるEELSスペクトル



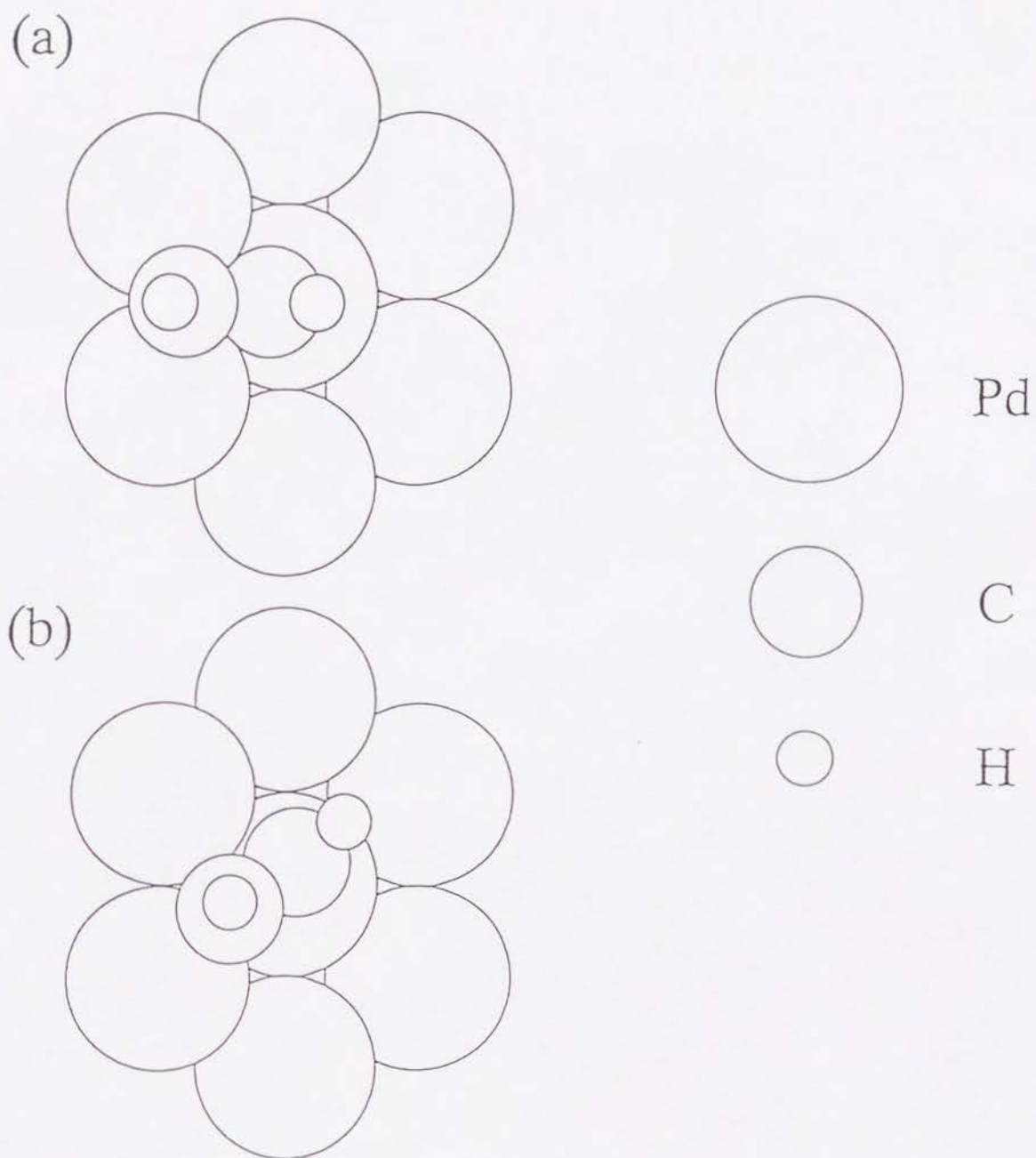
Ⅲ.7 $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs} + \text{C}_2\text{H}_2$ の 260 K における EELS スペクトル

より， および $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs}$ 表面上の C_2H_2 と C_2D_2 のエネルギーの比 $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ を検討することにより行った． 0.2 L の C_2H_2 に 90 K で露出した $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs}$ 表面の EELS スペクトルにおいて（図 III. 3(a)）， 1350 cm^{-1} のピークは， C_2H_2 と C_2D_2 の損失エネルギーの比から CC 伸縮振動モードと同定された． 同様に 530 cm^{-1} のピークは PdC 伸縮振動モードと同定された． 2965 cm^{-1} のピークは CH 伸縮振動モードと同定された． 残りのピークは CH 曲がり振動と同定された． 670, 880, 1050 cm^{-1} のピークはそれぞれ面外対称 CH 曲がり振動モード (ρ_s)， 面内対称 CH 曲がり振動モード (δ_s)， 面内非対称 CH 曲がり振動モード (δ_{as}) と同定された． CC 伸縮振動モード， CH 伸縮振動モードがそれぞれ 1350, 2965 cm^{-1} に見られることから化学吸着したアセチレンの再混成状態は $\text{SP}^{2.5}$ であることがわかる [2]． 吸着アセチレンについて 2 つの構造モデルが考えられる． (1) アセチレンは， 以下に示す 2 つの理由から $\text{Pd}(110)(1 \times 1)$ 表面に化学吸着した場合と同様に CCH を表面に対してほぼ垂直に保った状態で μ_2 -サイトに位置している [1] と考えらる． 第一に， $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs}$ 表面において観測された損失エネルギーは $\text{Pd}(110)(1 \times 1)$ 表面における損失エネルギーと類似している [1]． 第二に， ダイポールアクティブな面内 CH 曲がり振動モード (δ_s) の強度が面外 CH 曲がり振動モード (ρ_s) の強度よりも強いことであ

る [28] . 表 III . 1 に 様 々 な 遷 移 金 属 表 面 上 の ア セ チ レ ン の 損 失 エ ネ ル ギ ー と そ の 同 定 を ま と め た . $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表 面 に つ い て の CC 伸 縮 エ ネ ル ギ ー が $\text{Pd}(110)(1 \times 1)$ 表 面 と 比 較 し て 120 cm^{-1} 高 い と い う 事 実 か ら 以 下 に 示 す 理 由 で , $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表 面 に お い て は CC 結 合 は よ り 強 く ア セ チ レ ン は よ り 弱 く 吸 着 し て い る と い う こ と が 分 る . ア セ チ レ ン の 金 属 表 面 へ の 結 合 は 主 に 金 属 へ の π 電 子 供 与 と π^* 軌 道 へ の 電 子 逆 供 与 に よ っ て 理 解 さ れ る [56] . ま た , ア セ チ レ ン の π (π^*) 軌 道 は CC 結 合 に つ い て 結 合 性 (反 結 合 性) で あ る こ と が 知 ら れ て い る . こ れ ら の こ と か ら , CC 結 合 が よ り 強 い と き に は , π (π^*) 軌 道 の 電 子 占 有 率 は よ り 高 く (よ り 低 く) さ ら に 金 属 表 面 へ の 結 合 は よ り 弱 い , と 考 え ら れ る の で あ る . $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表 面 に お け る CC 伸 縮 振 動 モ ー ド の CH 曲 が り 振 動 モ ー ド に 対 す る 相 対 的 な 強 度 は $\text{Pd}(110)(1 \times 1)$ 表 面 よ り も 高 い . こ の こ と は ア セ チ レ ン の CC 軸 が $\text{Pd}(110)(1 \times 1)$ 表 面 に 較 べ て よ り 表 面 に 対 し て 垂 直 で あ る と い う こ と を 示 し て い る . μ_2 -サ イ ト に 吸 着 し た ア セ チ レ ン の 構 造 モ デ ル を 図 III . 8 (a) に 示 す . (2) ア セ チ レ ン は Δ -サ イ ト に 吸 着 し て い る [34, 35, 47] . 0.2 L の C_2H_2 に 露 出 さ れ た $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表 面 の ス ペ ク ト ル は , Jakob ら [47] に よ る 様 々 な 金 属 表 面 に 吸 着 し た C_2H_2 の ν_{CH} と ν_{CC} の ダ イ ア グ ラ ム に お け る 分 類 を 参 考 に す る と , μ_2 -サ イ ト の ア セ チ レ ン

mode	Pd(110)(1x2)-Cs	Pd(110) ¹	Ni(110) ²	Cu(110) ⁴¹	Pd(111) ³⁰	Pt(111) ⁵⁵
CH stretch	2965 (2230)	2985 (2250) 2820 (2130)	3015 (2170) 2900	2900 (2190)	2992 (2249)	3010 (2245)
CC stretch	1350 (1325)	1230 (1200)	1305 (1200)	1305 (1280)	1402 (1359)	1310 (1260)
CH bend (δ_{as})	1050 (900)	1070 (910)		1140 (930)		
CH bend (δ_s)	880	925 (705)	890 (700)	940 (680)	1034 (850)	985 (730)
CH bend (ρ_{as})			745		872 (621)	
CH bend (ρ_s)	670	700 (500)	675	640 (510)	673 (511)	770 (570)
MC stretch	530	460 (460) 360 (360)	470 370	470 (400) (300)	500	570 340 (310)

表Ⅲ.1 化学吸着したC₂H₂のピークの同定



図Ⅲ.8 Pd(110)(1x2)-Cs表面におけるCCH₂の吸着構造モデル

よりもむしろ Δ -サイトのアセチレンと同定される。様々な金属上の Δ -サイトのアセチレンの面外 CH 曲がり振動モードの強度は大きいことが知られている [34, 35] が図 III. 3(a) に示されたスペクトルにおけるそのモードの強度が小さい, という事実は次の様に説明される。Pd(110)(1x2)-Cs 表面は missing-row 構造 [20] をとり, 局所的な Pd(111) 面が形成されていることが知られている。局所的な Pd(111) 面はマクロスコピックな Pd(110) 表面に対して傾いている。もしアセチレンが局所的な Pd(111) 面の Δ -サイトにおいて CCH 面を Pd(110) 面に対してほぼ垂直にした状態で吸着していれば面外 CH 曲がり振動モードの強度は小さいであろう。Pd(110)(1x2)-Cs 表面についての CC 伸縮振動のエネルギーが Pd(110)(1x1) 表面よりも 120 cm^{-1} 高いという事実は, Δ -サイトのアセチレンについては π 結合の数は概ね 1 であるのに対して μ_2 -サイトのアセチレンについては 2 であり CC 結合は前者の方が強いために CC 伸縮振動エネルギーは Δ -サイトのアセチレンの方が μ_2 -サイトのアセチレンよりも高い, という Jakobら [47] の結果と一致する。アセチレンの CC 軸は CC 伸縮振動モードの強度を考えるとやはり表面に対して傾いているであろう。 Δ -サイトのアセチレンの可能な構造モデルを図 III. 8(b) に示した。Pd(110)(1x1) 表面では CH 結合の 1 つが水素結合していたが [1], Pd(110)(1x2)-C

s 表面においては水素結合は観測されなかった。

露出量が 0.5 L の場合には，新しい損失ピークが 1520 cm^{-1} に観測された（図 III. 3(b)）。これは後に述べるようにビニリデンによるピークである。

2.5 L の C_2H_2 (C_2D_2) に露出した場合は， $655(515)$ ， $785(570)$ ， $1965(1745)$ ， $3150(2375)$ ， $3360(2680)\text{ cm}^{-1}$ に観測された損失ピークのエネルギーは気体のアセチレンの振動エネルギーに近い。これらのピークは物理吸着したアセチレンの振動モードと同定される。表 III. 2 に $\text{Pd}(110)(1\times 2)\text{-Cs}$ 表面上の物理吸着 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{D}_2)$ および気体の $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{D}_2)$ の振動エネルギーとそのモードの同定を示した。残りの損失ピークは化学吸着したアセチレンと後に述べられるビニリデンによるピークである。 $2965(2200)\text{ cm}^{-1}$ のピークはアセチレンとビニリデンの $\text{CH}(\text{CD})$ 伸縮振動モードと同定される。 C_2D_2 の 1305 ， 1470 cm^{-1} のピークはそれぞれアセチレン，ビニリデンの CC 伸縮振動と同定される。 C_2H_2 について $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ に観測される幅の広いピークはアセチレンとビニリデンの CC 伸縮振動が重なっているためであると考えられる。 $1080(900)\text{ cm}^{-1}$ のピークはアセチレンの面内非対称 $\text{CH}(\text{CD})$ 曲がりモード (δ_{as}) と同定される。 C_2D_2 についての 1070 cm^{-1} のピークは 570 cm^{-1} のモードと 515 cm^{-1} のモードとの結合音，および 570 cm^{-1} のモードの倍音であると考えられる。 C_2H_2 についての $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の

mode	Pd(110)(1x2)-Cs	gas ²⁹
	C ₂ H ₂ (C ₂ D ₂)	C ₂ H ₂ (C ₂ D ₂)
CH stretch (vas)	3360 (2680)	3374 (2701)
CH stretch (vs)	3150 (2375)	3289 (2439)
CC stretch	1965 (1745)	1974 (1762)
CH bend	785 (570)	730 (537)
CH bend	655 (515)	612 (505)

表Ⅲ.2 物理吸着したC₂H₂のピークの同定

ピークは 785 cm^{-1} のモードと 655 cm^{-1} のモードの結合音，および 785 cm^{-1} のモードの倍音の寄与を含んでいる可能性がある。

1.2B アセチレンの加熱変化

90 Kで 0.2 Lの C_2H_2 に露出した $\text{Pd}(110)(1\times 2)\text{-Cs}$ 表面を 260 Kまで加熱した表面にはアセチレンが残っている（図Ⅲ.4(c)）。350 Kまで加熱するとPdC伸縮振動と同定される 380 cm^{-1} のピークが観測される（図Ⅲ.4(d)）。水素吸着原子によると考えられる非常に弱いピークが $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ に観測される [27]。このように露出量が少ない場合（0.2 L）には化学吸着したアセチレンは単純にCとHに分解し，熱分解過程において安定な中間体は観測されなかった。90 Kで 2.5 Lの C_2H_2 に露出された $\text{Pd}(110)(1\times 2)\text{-Cs}$ 表面を 150 Kまで加熱すると，物理吸着したアセチレンの脱離のためにスペクトルは大きく変化する（図Ⅲ.5(b)）。 1520 cm^{-1} のピークは 1370 cm^{-1} のピークよりも強度が強くなっている。これらのピークはそれぞれ後に述べられるビニリデンとアセチレンによる。260 Kまで加熱すると， 1060 ， 1370 cm^{-1} のピークは消失し， 860 ， 1520 cm^{-1} のピークの強度が増加する（図Ⅲ.5(c)）。これらの結果は 1370 cm^{-1} にCC伸縮振動のエネルギーを持つアセチレンが 1520 cm^{-1} にCC伸縮振動を持つ新たな化学吸着種に変化したということを示している。このスペクトルの特徴は

双極子散乱機構によって励起されたCC伸縮振動モードの強度が大きいことである。これはCC軸が表面に対してほぼ垂直であることを示唆している[28]。そして、CC伸縮振動のエネルギー(1520 cm^{-1})は金属表面に化学吸着したアセチレンについてこれまで観測されたCC伸縮振動のエネルギー($1100-1410\text{ cm}^{-1}$)よりも高い[1, 30-55]。これらは混成状態が sp^2 でありCC軸が表面に対してほぼ垂直である化学吸着種が存在していることを示している[2]。また図Ⅲ. 5(c)に示されたスペクトルは様々な金属表面において観測されたビニリデンや有機金属錯体に含まれるビニリデンの振動スペクトルに類似している。表Ⅲ. 3は様々な遷移金属表面や有機金属錯体におけるビニリデンの損失(振動)スペクトルとその同定を示した。260 Kまで加熱した時に観測された振動スペクトルはビニリデン($C=CH_2$)種と同定された。 1520 cm^{-1} はCC伸縮振動、 2965 cm^{-1} は CH_2 伸縮振動、 860 cm^{-1} は CH_2 縦揺れ振動(ρw)と同定される。 CH_2 挟み振動(δ)は観測されなかった。260 Kまで加熱した表面に存在する吸着種がCCH(エチニル)、CHC H_2 (ビニル)、 C_2H_4 (エチレン)などではないと考えられる理由は以下の通りである。Pd(110)(1x1)表面を含む様々な金属表面において観測されたCCHや C_2H_4 のEELSスペクトルは図Ⅲ. 5(c)に示されたスペクトルとはCC伸縮振動の強度や振動エネルギーの点で異

表Ⅲ. 3 CCH₂(CCD₂)のピークの同定

mode	C ₂ H ₂ Pd(110)(1x2)-Cs 260 K	C ₂ H ₄ Ru(0001)-O ⁶³ 350 K	C ₂ H ₄ Pt(100) ⁶⁴	C ₂ H ₂ Pt(111) ⁵⁵ 350 K	C ₂ H ₂ Pd(111) ³¹ 250 K	C ₂ H ₂ Rh(111) ⁴⁹ 320 K	Os ₃ (CO) ₉ (μ ⁻ H) ₂ - (μ ₃ -η ² -C=CH ₂) ⁵⁷	Ru ₂ (CO) ₃ (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ ⁻ (μ-C=CH ₂) ⁵⁷
CH ₂ stretch (ν _s)	2965 (2220)	2985 (2180)		2970	2986	2950 (2195)	2986	3032
CH ₂ stretch (ν _{as})		3050 (2290)					3047	3094
CH ₂ bend (δ)		1435 (1010)		1420		1405 (1025)	1470 (1040)	
CC stretch	1520 (1450)	1435 (1350)	1581	1130	1437	1145 (1160)	1331 (1363)	1586
CH ₂ bend (ρ _r)		965					1051 (877)	988
CH ₂ bend (ρ _w)	860 (610)	895 (700)		900		990 (775)	963 (752)	973
CH ₂ bend (ρ _r)							811	
MC stretch	520 (490)	455 (435)		420		470 (445)	311	

なっている。また CHCH_2 が形成されるには C_2H_2 は (C_2H_2 の分解生成物である) H を供給されなければならないので、 CHCH_2 の存在は C , CH , CCH などの C_2H_2 の分解生成物を伴う。しかし、図Ⅲ・5(c)には CHCH_2 と C_2H_2 の分解生成物の両者の存在は示されてはいない。

図Ⅲ・9に有機金属錯体 [57] に含まれるビニリデンの構造 (図Ⅲ・9(a), (b)) および $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表面上のビニリデンの構造モデル (図Ⅲ・9(c), (d)) を示した。観測された CH_2 縦揺れ振動は双極子散乱機構によって励起された振動モードであるので、 CH_2 縦揺れ振動が全対称 [28] となるモデルが可能である。よって図Ⅲ・9(c)に示されたモデルは適当であり、図Ⅲ・9(d)に示したモデルは不適当であると考えられる。しかし図Ⅲ・9(d)に示したものと類似のモデルは、もしビニリデンが $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表面に対して CC 軸を傾けながら局所的な $\text{Pd}(111)$ 表面内の (第2層) Pd 原子に結合しているとすると可能である。さらに $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表面上のビニリデンの CC 伸縮振動のエネルギーは、図Ⅲ・9(c)のモデルが参照している図Ⅲ・9(a)のビニリデンの CC 伸縮振動のエネルギーよりもむしろ図Ⅲ・9(d)のモデルが参照している図Ⅲ・9(b)のビニリデンの CC 伸縮振動のエネルギーに近い (表Ⅲ・3)。図Ⅲ・5(c)に示されたビニリデンのスペクトルにおいて、 CH_2 挟み振動が観測されなかったことは先に述べた。これは、

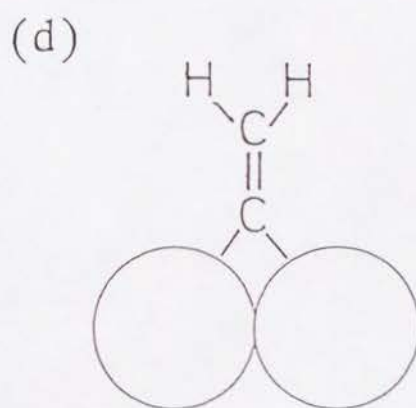
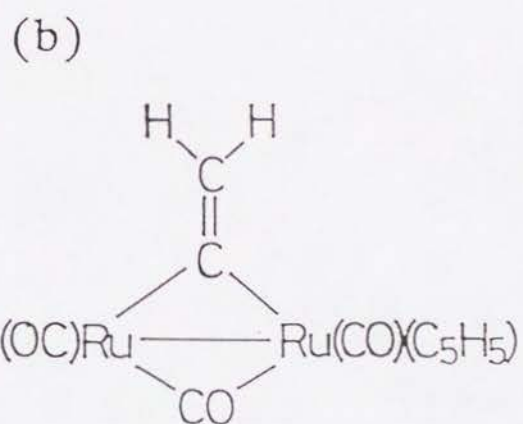
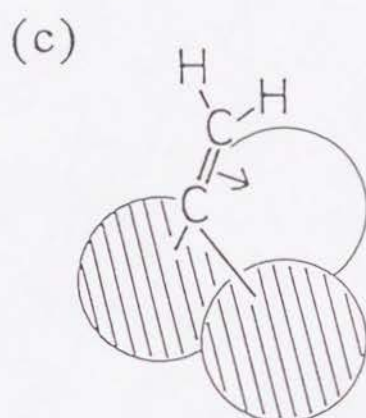
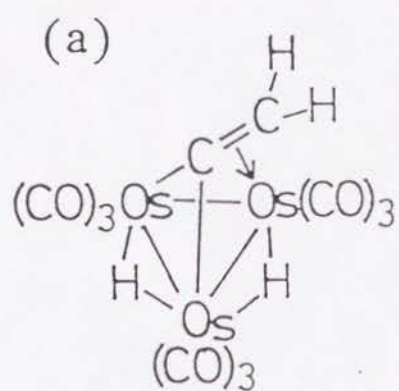


図 III.9 CCH_2 の構造モデル

挟み振動のモードがCC伸縮振動モードと重なっているためである可能性がある。しかし図Ⅲ.5(c)に示されたD置換体のビニリデンのスペクトルにおいて、 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に観測されると考えられる CD_2 挟み振動に同定される損失ピークは観測されなかった。よって CH_2 挟み振動とCC伸縮振動の重なりの可能性は除外される。これらの議論から、 CH_2 挟み振動の動力学的双極子モーメントが小さいために挟み振動が観測されなかったと考えられる。

400 Kまで加熱すると、 $380, 870, 2950\text{ cm}^{-1}$ に損失ピークが観測される(図Ⅲ.5(f))。このスペクトルと様々な遷移金属表面や有機金属錯体におけるメチリジン(CH)のスペクトルの類似から、表面にはメチリジンが吸着していると結論づけられる(表Ⅲ.4)。 $380, 870, 2950\text{ cm}^{-1}$ のピークはそれぞれメチリジンのPdC伸縮振動、CH曲がり振動、CH伸縮振動と同定される。TDSスペクトル(図Ⅲ.1(e))において示されているようにエチレンの脱離は400 K以下で起っているので、表面における被覆率の比 $\theta_{\text{H}}/\theta_{\text{C}}$ は1以下である。よってメチリジンに加えて炭素原子も表面に吸着している。ビニリデンの熱分解過程において生成された水素原子は、水素の脱離が生成反応律速であるので400 Kでは表面に残っていない(1.1B節)。

500 Kまで加熱すると、 380 cm^{-1} のピークのみが

mode	Pd(110) (1x2)-Cs C ₂ H ₂	Pd(110) ⁸ (1x2)-Cs C ₂ H ₄	Pd(100) ⁶⁵ C ₂ H ₄	Fe(110) ³⁶ C ₂ H ₂	Fe(111) ³⁷ C ₂ H ₂	Ni(111) ³⁹ C ₂ H ₂	Ru(001) ⁶⁶ C ₂ H ₄	Pt(111) ²⁸ C ₂ H ₄	(μ ₃ -CH)[Co(CO) ₃] ₃ ⁶⁷	(μ ₃ -CH)[Ru(CO) ₃] ⁶⁸
CH stretch	2950	2980	2940	3050	3015	2980	3010	3100	3041	2994
CH bend	870	~800	925	870	795	790	810	850	850	895
MC	380	390	470	310			465		417	426

表Ⅲ. 4 CHのピークの同定

観測される (図Ⅲ, 5(g)) . このピークは炭素原子による . このことは , $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表面において 500 K ではメチリチンは分解して炭素原子が残っていることを示している .

1.2C ビニリデン生成

先に述べたように , 熱反応過程においてビニリデンが観測された . ビニリデン形成には次の3つの機構が可能である . (1) 脱水素化 - 水素化機構 . アセチレンはまずエチニルに脱水素化されエチニルがビニリデンに水素化される . (2) 水素化 - 脱水素化機構 . アセチレンはまずビニルに水素化されビニルがビニリデンに脱水素化される . (3) 水素原子の分子内移動機構 . もしビニリデンの形成が (1) 脱水素化 - 水素化機構もしくは (2) 水素化 - 脱水素化機構によって起るのなら , $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表面を C_2D_2 と H_2 に露出した後に 260 K まで加熱すると機構 (1) , (2) とともに CD 結合切断と表面 H 原子付加を含むので CCHD 種が観測されるはずである . $\text{Pd}(110)(1 \times 2) - \text{Cs}$ 表面における CCH_2 の縦揺れ振動モードのエネルギーと有機金属錯体に含まれる CCH_2 と CCHD の縦揺れ振動モードのエネルギー [57] との比較から , CCHD 縦揺れ振動モードのエネルギーは $\sim 700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ であると見積もられる . しかし , CCHD 縦揺れ振動モードに同定されるピークは図Ⅲ, 6に示されるように観測されなかった . 加えて , 我々は 90 K において C_2H_2 と C_2D_2 の

混合ガスに露出した後に 260 Kまで加熱した Pd(110)(1x2)-Cs表面の EELS スペクトルを測定した。しかし CCHD 縦揺れ振動モードに同定されるピークは観測されなかった。これらの結果はアセチレンからビニリデンの変化は分子内水素移動によって起っていることを示している。ただし、図 III. 6(b)における 800-1000 cm^{-1} に観測される幅の広いピークは後吸着した水素原子の曲がり振動もしくは伸縮振動である [27]。

アセチレンは露出量が小さい場合にはビニリデンに変化しない (図 III. 7(a))。アセチレンの露出量を増加すると、アセチレンからビニリデンへの変化が起り始める (図 III. 7(b))。露出量が多い場合には、すべてのアセチレンはビニリデンに変化する (図 III. 7(c))。これらの結果は、ビニリデン形成にはアセチレン吸着分子間の相互作用が重要であることを示している。よってビニリデン形成はアセチレンの局所的な被覆率が高い領域で起っていると考えられる。

Pd(110)(1x2)-Cs表面におけるアセチレンの安定化の理由として次の2つを提案する。(1)ビニリデンは Pd(110)(1x2)-Cs再構成表面に形成される局所的な Pd(111)面において安定化される (構造因子)。Pd(110)(1x2)-Cs表面の構造は missing-row 構造 [20] であり、またその表面には局所的な Pd(111)面が形成されることが知られている。Gates と Kesmodel [3

1] は EELS を用いて, $\text{Pd}(111)$ を 150 K で C_2H_2 に露出した後に 250 K まで加熱するとビニリデンが形成されることを示した. さらに Tysoe ら [58] は, 紫外光電子分光法 (UPS) を用いて吸着種の軌道対称性を考慮することにより $\text{Pd}(111)$ においてビニリデンが形成されることを示した. これらの結果からビニリデンは $\text{Pd}(111)$ 表面において安定であると考えられる. 我々は $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs}$ 表面に形成された局所的な $\text{Pd}(111)$ 面におけるビニリデンの安定化を提案する.

(2) ビニリデンは electron-rich な Cs 修飾表面において安定化される (電子的因子). Pd と Cs の電気陰性度の違いから (それぞれ 2.2, 0.8), 電子は Cs 原子から Pd 表面に移動する. この電子移動はフェルミレベル近傍の電子密度の変化 [59] や, 局所的な静電場効果 [60] を導く. 一方, Parameter ら [61] は 80 K において C_2H_2 に露出された後に 350 K まで加熱された $\text{Ru}(0001)\text{p}(2 \times 2)\text{-O}$ および $\text{Ru}(0001)(1 \times 2)\text{-O}$ 表面においてビニリデンが形成されることを示した. O 原子は電子吸引的な性格を持っているので, O 修飾表面は Cs 修飾表面の場合とは逆に electron-poor である. このように O で修飾した $\text{Ru}(0001)$ 表面におけるビニリデン形成は上に述べられた提案 (2) と矛盾する. よって $\text{Pd}(110)(1 \times 2)\text{-Cs}$ 表面におけるビニリデン安定化は主に提案 (1) によると考えられる. しかし上の議論は非常に単純であり, ビニリデンは Pd

(110)(1x2)-Cs表面において構造因子と電子的因子の両者のバランスによって安定化されているのであろう。

1.2D ビニリデンを介したエチレン生成

TDS測定からエチレンは315 Kで脱離することが分った(図Ⅲ.1(e))。EELS測定からビニリデンはこの温度で観測されている(図Ⅲ.5(c)-(e))。我々は高いアセチレンの露出量で260-350 Kにおいて詳細なEELSの測定を行ったがビニリデンおよびメチリデン以外の炭化水素中間体を検出することはできなかった。エチレンが脱離するにつれてビニリデンによる損失ピークの強度は減少した。さらに1.2C節で述べられたビニリデン生成のアセチレン被覆率依存はこの節で後で述べられるようにエチレン生成量のアセチレン被覆率依存と一致している。これらの結果はエチレン生成はビニリデン種を介して起っていることを示している。ビニリデンを介したエチレン生成はUPSを用いた研究によってPd(111)表面において報告されている[58]。

我々はPd(110)(1x2)-Cs表面を90 Kで0.75 LのC₂D₂に前露出した後に260 Kまで加熱し、さらに90 Kで1 LのH₂に後露出した表面からのTDS測定を行った。C₂D₂の前露出量が小さい場合(エチレン脱離量が最大値の半分である0.75 L)には、Hを付加されたエチレン(C₂D₃H)の脱離が観測された。C₂D₂の前露

出量が2.5 Lの場合には，260 Kまで加熱するとPd(110)(1x2)-Cs表面はビニリデンで覆われるがH付加されたエチレンは観測されなかった．これは後吸着したH原子が非常に少ないためであると考えられる．

アセチレンの水素化は中辻らによって理論的に研究されている[62]．彼等は， C_2H_2 とHを共吸着させたPdの表面上でビニルを介した2 step機構が1 step機構よりも安定であると報告している．今回我々の行った研究においては， C_2H_2 に露出されたPd(110)(1x2)-Cs表面におけるエチレン生成は中間体としてビニリデンを含む機構によって起っている．エチレン生成の詳細な機構を明らかにするためには更なる理論的また実験的研究が必要である．

図Ⅲ．2にエチレンに変化する化学吸着アセチレンの割合をアセチレン被覆率 $\theta_{C_2H_2}$ の関数として示した． $\theta_{C_2H_2}$ が0.22以下の場合にはエチレンの脱離は起らない． $\theta_{C_2H_2}$ が0.22より大きい場合にはエチレン脱離の割合はアセチレン被覆率の増加に伴って増加する．この関係を定量的に解釈することは難しいが，エチレン脱離量の $\theta_{C_2H_2}$ 依存がビニリデン生成量の $\theta_{C_2H_2}$ 依存と定性的に一致することを記しておく．

1.2E Pd(110)(1x1)表面との比較

我々は今回の実験に先んじてPd(110)(1x1)表面とアセチレンの相互作用を研究した[1]．以下にPd

(110)(1x1)表面とPd(110)(1x2)-Cs表面のアセチレンについての比較を述べる。

90 KでのPd(110)(1x2)-Cs表面における化学吸着アセチレンの飽和被覆率はPd(110)清浄表面の場合の半分以下である(それぞれ $\theta_{C_2H_2} = 0.34, 0.77$ である)。これは主に(1x2)構造による。Pd(110)(1x1)表面の $[1\bar{1}0]$ 方向の原子列がPd(110)(1x2)-Cs表面においてはmissing-row modelによると1列おきに失われている[20, 21]。

Pd(110)(1x2)-Cs表面における化学吸着アセチレンのCC伸縮振動エネルギーはPd(110)(1x1)表面よりも大きい(それぞれ $1350, 1230\text{ cm}^{-1}$ である)。これは1.2A節で議論したようにアセチレンがPd(110)(1x2)-Cs表面においては弱く吸着していることを示している。先に述べたように、CsとPdの間の電気陰性度の違いにより電子はCs原子からPd表面へと移動している。この電子移動はアセチレンの電子を受入れるPd表面の能力を減少させる。よってアセチレンからPd表面への電子供与が減少したためにPd(110)(1x2)-Cs表面ではアセチレンは弱く吸着していると考えられる[56]。

Pd(110)(1x2)-Cs表面においてはエチレン生成が大幅に促進されている。Pd(110)(1x1)表面では化学吸着したアセチレンの数パーセントがエチレンへと水素化された($\theta_{C_2H_4} \sim 0.01$)。Pd(110)(1x2)-Cs

表面では化学吸着したアセチレンの $\sim 1/4$ がエチレンへと水素化された ($\theta_{C_2H_4} = 0.08$)。このエチレン生成の促進は反応経路の違いに関係している。Pd(110)(1x1)表面ではエチレンの脱離温度(265 K)において表面には C_2H_2 , CCH , H が存在する。Pd(110)(1x2)-Cs表面ではエチレン脱離温度(315 K)において主に(Pd(110)(1x1)表面では存在しなかった)ビニリデンが存在する。これらの結果から我々は、Pd(110)(1x1)表面ではエチレンはビニルのみを介して生成されておりPd(110)(1x2)-Cs表面においてはビニリデンを介して生成されるということを提案する。Pd(110)(1x2)-Cs表面におけるエチレン生成の促進はビニリデンの安定化に起因する。

熱分解過程において、Pd(110)(1x1)表面では ~ 500 KでCC結合切断が起るのに対してPd(110)(1x2)-Cs表面では400 K以下で起っている。さらに完全分解はPd(110)(1x1)表面では600 Kで起るのに対してPd(110)(1x2)-Cs表面では500 Kで起っている。Pd(110)(1x2)-Cs表面において、低温ではアセチレンは弱く吸着しているのにCC結合切断と完全分解が促進されているのは興味深い。この傾向はPd(110)(1x2)-Cs表面に吸着したエチレン[8]やベンゼン[9]でもみられたが、electron-richなCs修飾表面においてフェルミレベル近傍の電子がCC結合やCH結合の反結合性軌道を満たすためであると考えられる。

1.3 結 論

EELSとTDSを組合わせた実験手段によりPd(110)(1x2)-Cs表面におけるアセチレンの反応について以下のことを明らかにした。

1. 露出量が少ない場合(0.2 L), 90 Kではアセチレンは μ_2 サイトもしくは Δ サイトに吸着している。350 Kまで加熱するとアセチレンは完全に分解し, Pd(110)(1x2)-Cs表面には炭素および水素原子が吸着している。

2. 露出量が多い場合(2.5 L), 90 Kでは μ_2 -サイトもしくは Δ -サイトのアセチレンに加えて物理吸着したアセチレンとビニリデンが存在している。260 Kまで加熱するとアセチレンはビニリデンに変化する。ビニリデンは315 Kで同時に脱水素化および水素化されて気体エチレンとなる。400 Kまで加熱すると表面には炭素原子とメチリチンが吸着している。500 Kまで加熱すると表面には炭素原子が残っている。

3. Pd(110)(1x1)表面と比較するとエチレン生成はPd(110)(1x2)-Cs表面において大幅に促進されている。90 KでのPd(110)(1x2)-Cs表面における化学吸着アセチレンの飽和被覆率はPd(110)(1x1)表面の半分以下である(それぞれ $\theta_{C_2H_2} = 0.34, 0.77$)のに, エチレン脱離量はPd(110)(1x2)-Cs表面ではPd

(110)(1x1)表面の～8倍である。

4. ビニリデン生成にはアセチレン吸着分子間の相互作用が重要である。

5. エチレン生成の促進はおもに(1x2)Cs再構成表面の局所的な(111)面におけるビニリデンの安定化による(構造因子)。

2 Pd(110)表面におけるCOとエチレンの共吸着

COとエチレンの共吸着の結果に入る前に、Pd(110)表面とCOについてはEELSとTDSを組合わせて用いた実験がこれまでに行われていないので我々はPd(110)表面におけるCOについても実験を行った。COについて簡単に述べた上でCOとエチレンの共吸着について述べる。またCOとエチレンの共吸着面については、90 KでCOを前吸着した後にエチレンを吸着した場合と、90 Kでエチレンを飽和吸着した後に260 Kまで加熱しPd(110)c(2x2)-C₂H₄表面 ($\theta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.5$) を形成した後にCOを吸着した場合に実験を行ったが、前者をPd(110)-CO+C₂H₄表面、後者をPd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO表面と記す。また両者を含めて共吸着面を表す場合にはPd(110)-(CO+C₂H₄)表面と記す。

2.1 Pd(110)表面におけるCOの結果

2.1A LEED

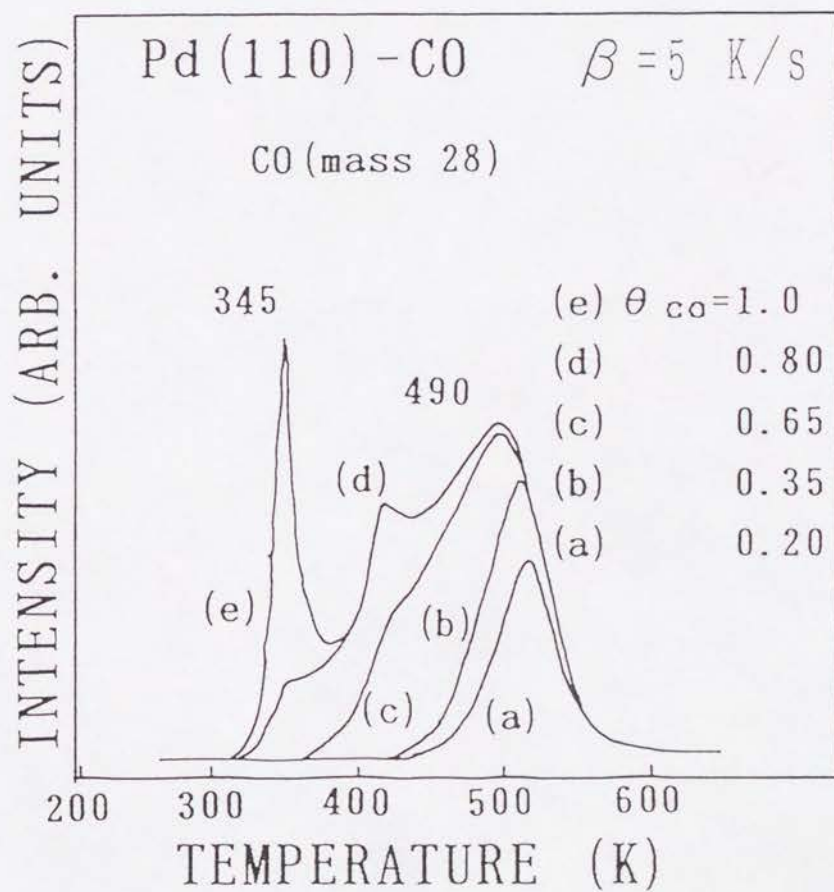
Pd(110)表面を90 KでCOに露出するとCOの被覆率 θ_{CO} が小さいとき ($\theta_{\text{CO}} < 0.25$) には超構造は観測されなかった。露出量が増加すると $\theta_{\text{CO}} \sim 0.25$ で弱いc(2x2) LEED パターンが観測され、 $\theta_{\text{CO}} \sim 0.5$ では分数次のスポットの強度が強いc(2x2)パターンが観測された。 $\theta_{\text{CO}} \sim 0.6$ になると(2x1)p2mg LEED パターンが現れ、 $\theta_{\text{CO}} = 1.0$ において強度の強い(2x1)p2mg パターンが観測された。但し、 θ_{CO} は次に述べるTDSの測定から見積もった。

2.1B TDS

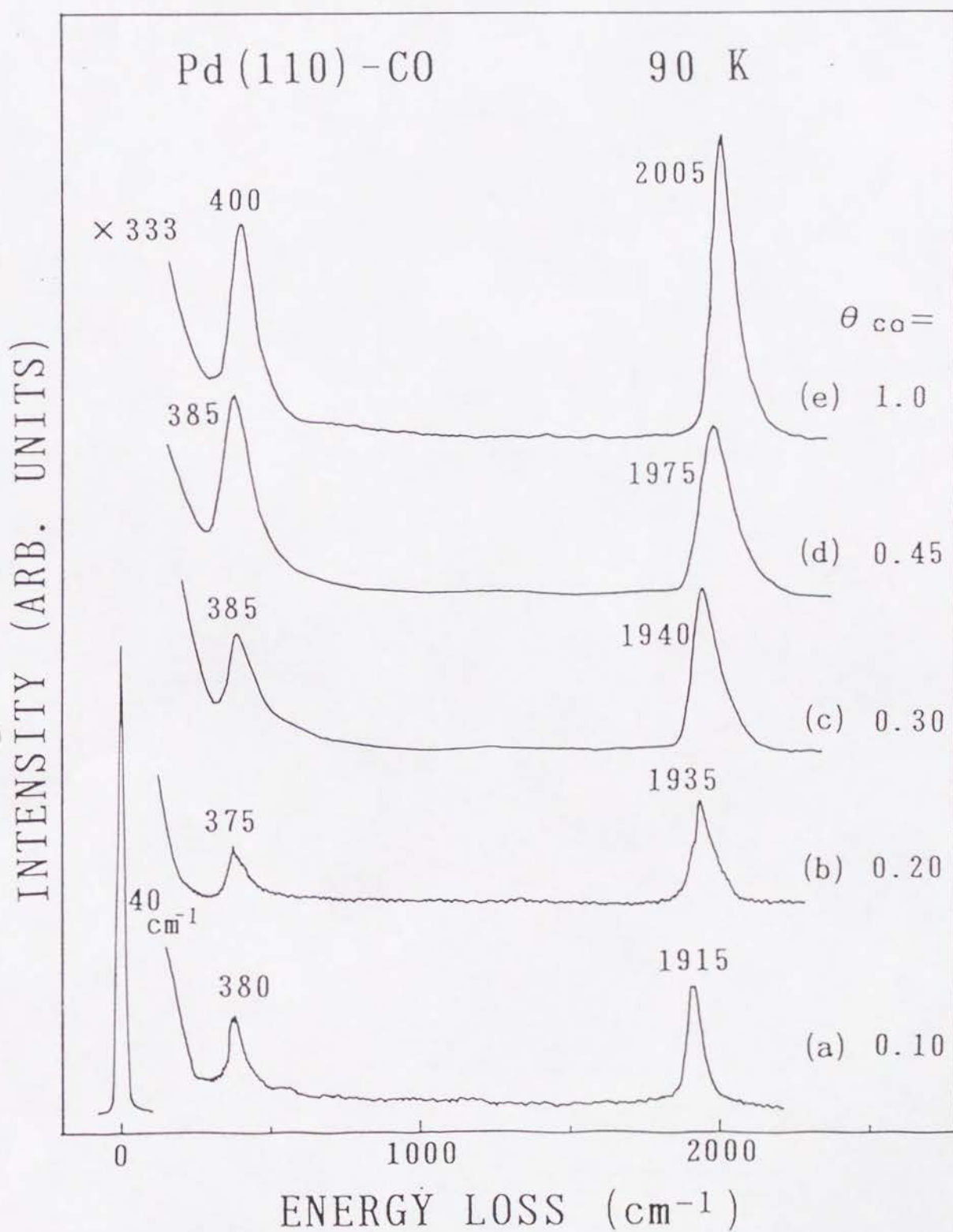
Pd(110)表面を90 KでCOに露出した後に測定したTDSから脱離生成物としてCOのみが観測された。図Ⅲ.10はPd(110)表面を90 Kで様々な量のCOに露出した後に5 K/sの速度で昇温したときのTDSスペクトルである。図Ⅲ.10(e)のスペクトルはPd(110)表面に飽和量COを吸着させたときのスペクトルでPd(110)(2x1)p2mg-CO表面($\theta_{co}=1.0$)[69]に対応するので、 θ_{co} はTDSスペクトルの面積強度を図Ⅲ.10(e)と比較することにより見積もられる。図Ⅲ.10(a)は $\theta_{co}=0.2$ のときのスペクトルであり、脱離ピークは510 Kに観測される。 θ_{co} が増加するにつれてピークは低温側にシフトし、 $\theta_{co}=0.35$ では505 Kに $\theta_{co}=0.65$ では490 Kに観測される(図Ⅲ.10(b), (c))。また $\theta_{co}=0.65$ のスペクトルで観測された410 Kの肩ピークは $\theta_{co}=0.8$ でははっきりとしたピークとして観測される(図Ⅲ.10(d))。 $\theta_{co}=0.8$ ではさらに345 Kにもピークが見られる。そのピークはPd(110)(2x1)p2mg-CO表面($\theta_{co}=1.0$)(図Ⅲ.10(e))では大きく鋭いピークとして観測される。

2.1C EELS

図Ⅲ.11はPd(110)表面を90 Kで様々な量のCOに露出したときの鏡面反射方向のEELSスペクトルである。損失ピークの強度は弾性散乱ピークの強度で規格化されている。 $\theta_{co}=0.1$ の場合には損失ピークは380.



図Ⅲ.10 Pd(110)面におけるCOのTDSスペクトル



図Ⅲ.11 Pd(110)面におけるCOのEELSスペクトル

1915 cm^{-1} に観測された(図Ⅲ.11(a))。 θ_{co} が増加すると、高エネルギー側のピークは高エネルギー方向にシフトし $\theta_{co} = 0.2, 0.30, 0.45, 1.0$ においてそれぞれ $1935, 1940, 1975, 2005\text{ cm}^{-1}$ に観測された(図Ⅲ.11(b)-(e))。低エネルギー側のピークは大きなシフトは見られなかったが $\theta_{co} = 1.0$ では 400 cm^{-1} に観測された。またオフスペキュラーの測定も行ったがオフスペキュラー角 $\Delta\theta$ の増加に伴ってどちらのピークも減少した。このことからどちらの損失ピークも主に双極子散乱機構によって励起されたものであることが分る[28]。

2.2 Pd(110)表面におけるCOとエチレンの共吸着の結果

2.2A LEED

Pd(110)表面を90 KでCOに露出した後にエチレンに露出する(Pd(110)-CO+C₂H₄表面)と弱くdiffuseな(3x2) LEEDパターンが観測された。分数次のスポットの一部[(1/3, 0), (0, 1/2), など]は消失しており、また観測された分数次のスポットは[001]方向にstreakyであった。昇温すると分数次のスポットの強度が増し、260 Kで最も強い強度が得られた(図Ⅲ.12)。また、この(3x2)パターンはCOとC₂H₄を露出する順序をかえても観測された。Pd(110)c(2x2)-C₂H₄表面を90 KでCOに露出した(Pd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO表面)後に260 Kまで加熱しても(3x2)パター

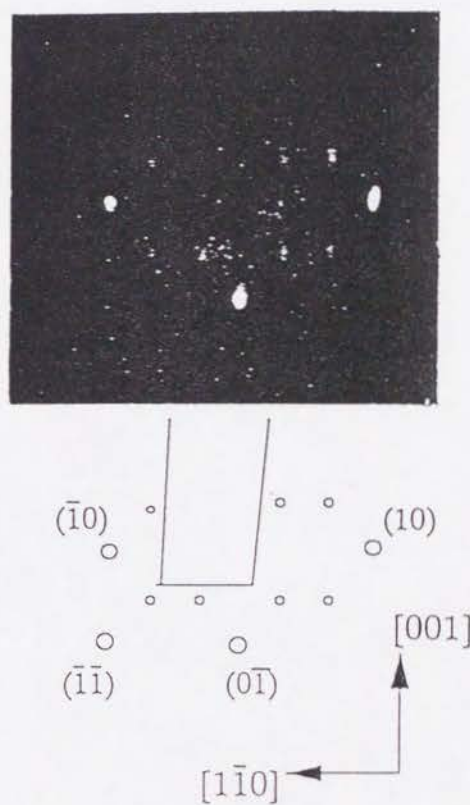


図 III.12 Pd(110)-(CO+C₂H₄)表面において観測された(3x2)LEEDパターン

ンは観測された。図Ⅲ.13はPd(110)-CO+C₂H₄表面を260 Kまで加熱した表面、およびPd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO表面を260 Kまで加熱した表面において観測された様々なLEEDパターンをCOの被覆率 θ_{CO} およびC₂H₄の被覆率 $\theta_{C_2H_4}$ に対してプロットしたものである。ただし、白抜きの図形はPd(110)-CO+C₂H₄表面、黒で塗りつぶした図形はPd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO表面についてのパターンを示している。また、 θ_{CO} 、 $\theta_{C_2H_4}$ は後述するようにTDSの結果から決定した。(3x2)パターンの分数次のスポットの強度は $\theta_{CO} \sim 0.3$ 、 $\theta_{C_2H_4} \sim 0.3$ において最も強かった。(3x2)パターンの観測されている表面を260 K以上に加熱すると分数次のスポットの強度は弱くなり400 K以上ではバックグラウンドを伴った(1x1)パターンが観測される。

2.2B TDS

Pd(110)表面にCOとエチレンを共吸着させた表面のTDS測定から脱離生成物として水素、エチレン、COが観測された。メタン、エタン、ベンゼンなど他の脱離生成物は検出されなかった。

水素、エチレン、COの脱離量は観測されたTDSスペクトルから次の様に決めた。まずH₂の脱離量に対応するHの被覆率 θ_H であるが、これはすでに1.1B節で述べたように観測されたHのTDSスペクトルの面積強度をPd(110)(2x1)-H表面($\theta_H = 1.0$) [24]のTDS

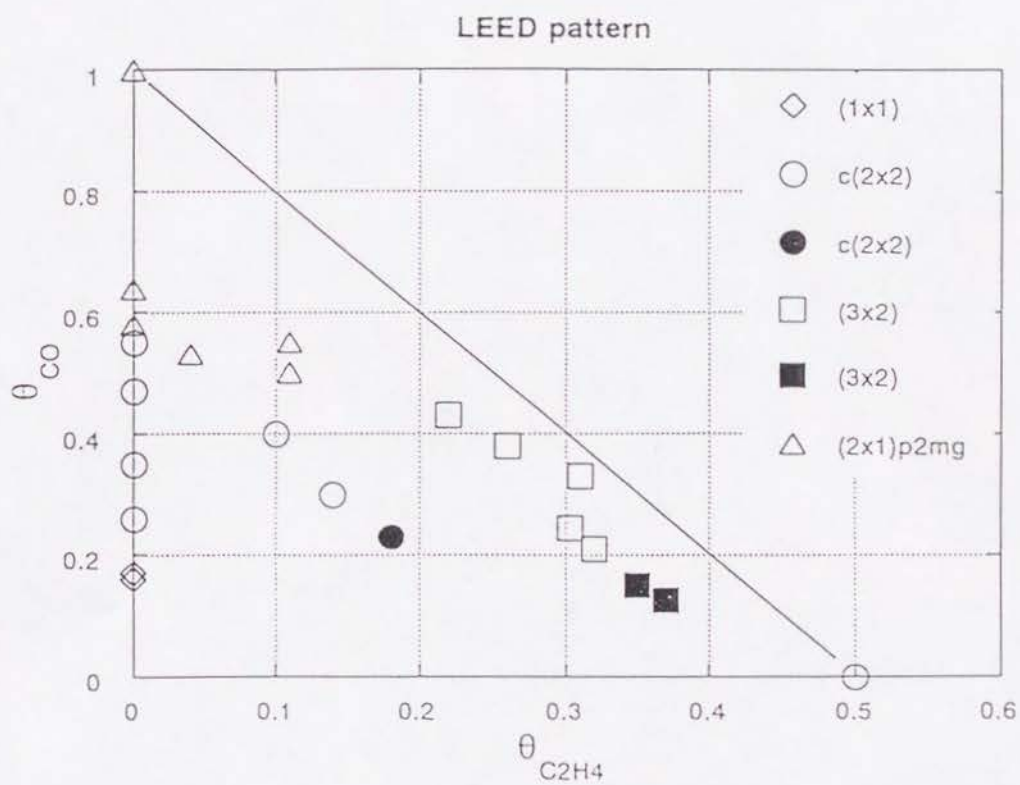
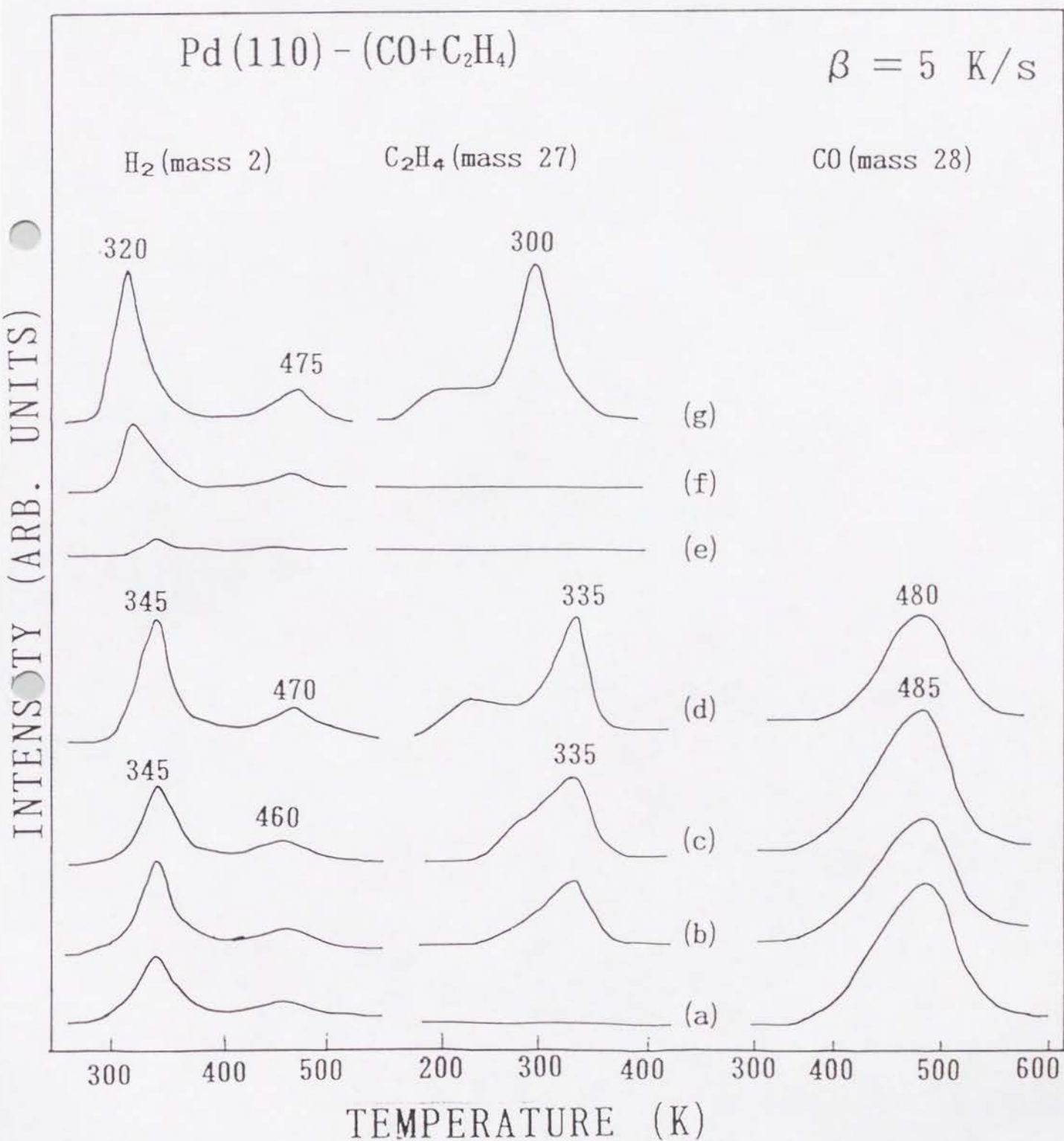


図 III.13 Pd(110)-(CO+C₂H₄)表面を260 Kまで加熱したときに観測されるLEEDパターン

スペクトル（図Ⅲ．1挿入図）の面積強度と比較することによって決められる．エチレンについても1.1B節で述べたように観測された C_2H_4 の面積強度を，エチレンとしての脱離量が $\theta_{C_2H_4} = 0.12$ に対応することが知られているPd(110)c(2x2)- C_2H_4 表面[2]の値と比較することによって決められる．COについても2.1B節で述べたように，COのTDSスペクトルの面積強度を図Ⅲ．10(e)に示されたPd(110)(2x1)p2mg-CO表面（ $\theta_{CO} = 1.0$ ）の値と比較することによって決定される．90 Kにおける C_2H_4 の被覆率はHの脱離量と C_2H_4 の脱離量から求めた．

図Ⅲ．14はPd(110)表面にCOと C_2H_4 を共吸着した表面の H_2 (mass 2)， C_2H_4 (mass 27)，CO(mass 28)のTDSスペクトルである．mass 28ではCOだけでなく C_2H_4 も観測されるが，mass 27のスペクトルと比較することにより C_2H_4 の寄与を除いた上でCO(mass 28)のスペクトルとした．図Ⅲ．14(a)-(c)はPd(110)-CO+ C_2H_4 表面のTDSスペクトルであるが， $\theta_{CO} = 0.3$ だけ吸着した後に吸着させる C_2H_4 量を増加していったときのTDSスペクトルである． C_2H_4 の被覆率が小さい場合には H_2 の脱離が345 Kおよび465 Kに，COの脱離が490 Kに観測されるが， C_2H_4 の脱離は観測されない（図Ⅲ．14(a)）． C_2H_4 の被覆率が増加すると H_2 ，COに加えて C_2H_4 の脱離が340 Kに観測される（図Ⅲ．14(b)）．さらに C_2H_4 を飽和量吸着させた表面にお



図Ⅲ.14 CO+C₂H₄/Pd(110) のTDSスペクトル

いては図Ⅲ.14(c)に示すように H_2 の脱離が 345 K および 460 K に, C_2H_4 の脱離が 335 K に観測される。CO の脱離は 485 K に観測される。この図Ⅲ.14(c)は, 260 K まで加熱した場合に分数次のスポットがもっとも強い (3x2) パターンが観測される表面の TDS スペクトルである。これらのスペクトルを Pd(110) 表面におけるエチレンの H_2 および C_2H_4 の脱離スペクトル (図Ⅲ.14(e)-(g)) と比較すると水素の低温側のピークは Pd(110) 表面における C_2H_4 の ~ 320 K に観測される β - H_2 ピーク (吸着した H 原子の脱離反応が律速である) に対応し, 高温側のピークは Pd(110) 表面における C_2H_4 の ~ 475 K に観測される γ - H_2 ピーク (H 原子の生成反応が律速である) に対応している。 C_2H_4 のピークは再結合脱離のピーク (C_2H_4 が脱水素化された後に再結合して脱離する) に対応している。CO と C_2H_4 の共吸着面においても C_2H_4 のピークが再結合脱離であるかどうかについては, CO を前吸着した表面に C_2H_4 と C_2D_4 を飽和量吸着した表面の TDS を測定して確認した。 C_2D_3H などの H-D 交換による生成物が観測されたので, C_2H_4 の脱離ピークは再結合脱離によることがわかった。脱離温度については H_2 の低温側のピーク, C_2H_4 のピークはともに C_2H_4 のみ吸着した場合に比べて高温にシフトしていることが分る。同程度の脱離量の場合を較べると H_2 については 20-25 K 高温に, C_2H_4 については ~ 30 K 高温にシフトし

ている。

図Ⅲ・14(d)は $\text{Pd}(110)c(2 \times 2) - \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$ 表面の TDS スペクトルである。260 Kまで加熱した場合には (3×2) パターンが観測される表面の TDS スペクトルである。 H_2 の脱離ピークが 345 K および 470 K に観測される。 C_2H_4 の脱離ピークは 335 K に観測されるが、200-260 K に台地状のピークが観測される。 CO の脱離ピークは 480 K に観測される。 H_2 の低温側のピーク、 C_2H_4 のピークは $\text{Pd}(110)$ 表面の C_2H_4 と比べるとやはり高温にシフトしている。 C_2H_4 の 200-260 K の台地状のピークは $\text{Pd}(110)$ 表面の C_2H_4 でも観測されている。また、 C_2H_4 と C_2D_4 を用いた実験からこの台地状のピークは $\text{Pd}(110)$ 表面の C_2H_4 と同様に C_2H_4 が反応せずにそのまま脱離した C_2H_4 によると解釈される。

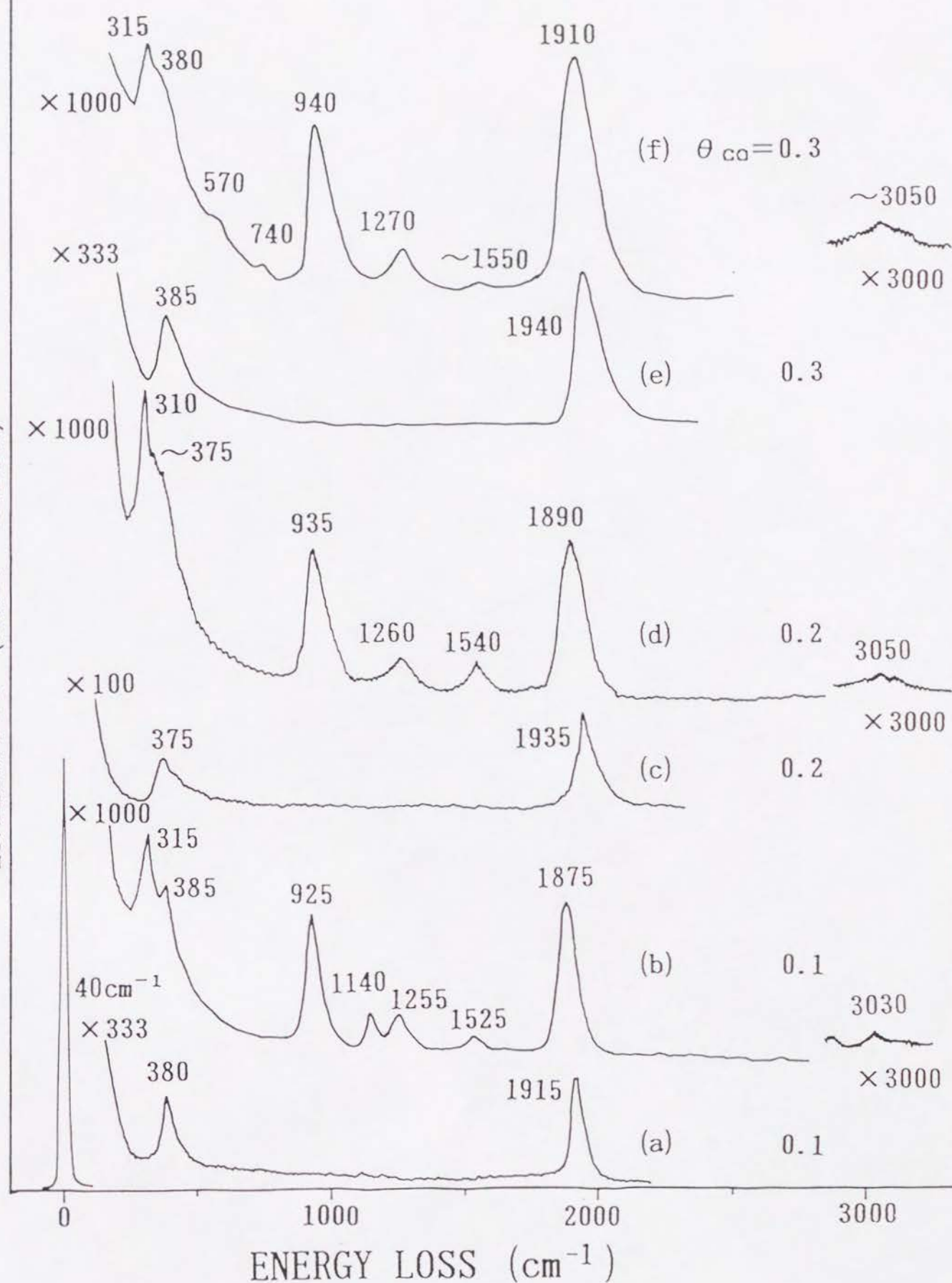
2.2C EELS

図Ⅲ・15は 90 Kにおける $\text{Pd}(110) - \text{CO}$ および $\text{Pd}(110) - \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$ 表面の EELS スペクトルである。すべて鏡面反射方向で測定されたものである。図Ⅲ・15(a), (c), (e) はそれぞれ $\theta_{\text{co}} = 0.1, 0.2, 0.3$ だけ吸着したときの EELS スペクトルである。図Ⅲ・15(b), (d), (f) はそれぞれ $\theta_{\text{co}} = 0.1, 0.2, 0.3$ だけ吸着させた後に飽和量の C_2H_4 を吸着させたときのスペクトルである。図Ⅲ・15(b) は TDS の結果から $\theta_{\text{c}_2\text{h}_4} = 0.43$ と見積もった。損失ピークは 315, 385, 925, 1140, 1255, 1525, 1875, 3030 cm^{-1} に観測される。 $\theta_{\text{co}} = 0$ 。

Pd(110)-CO+C₂H₄

90 K

INTENSITY (ARB. UNITS)



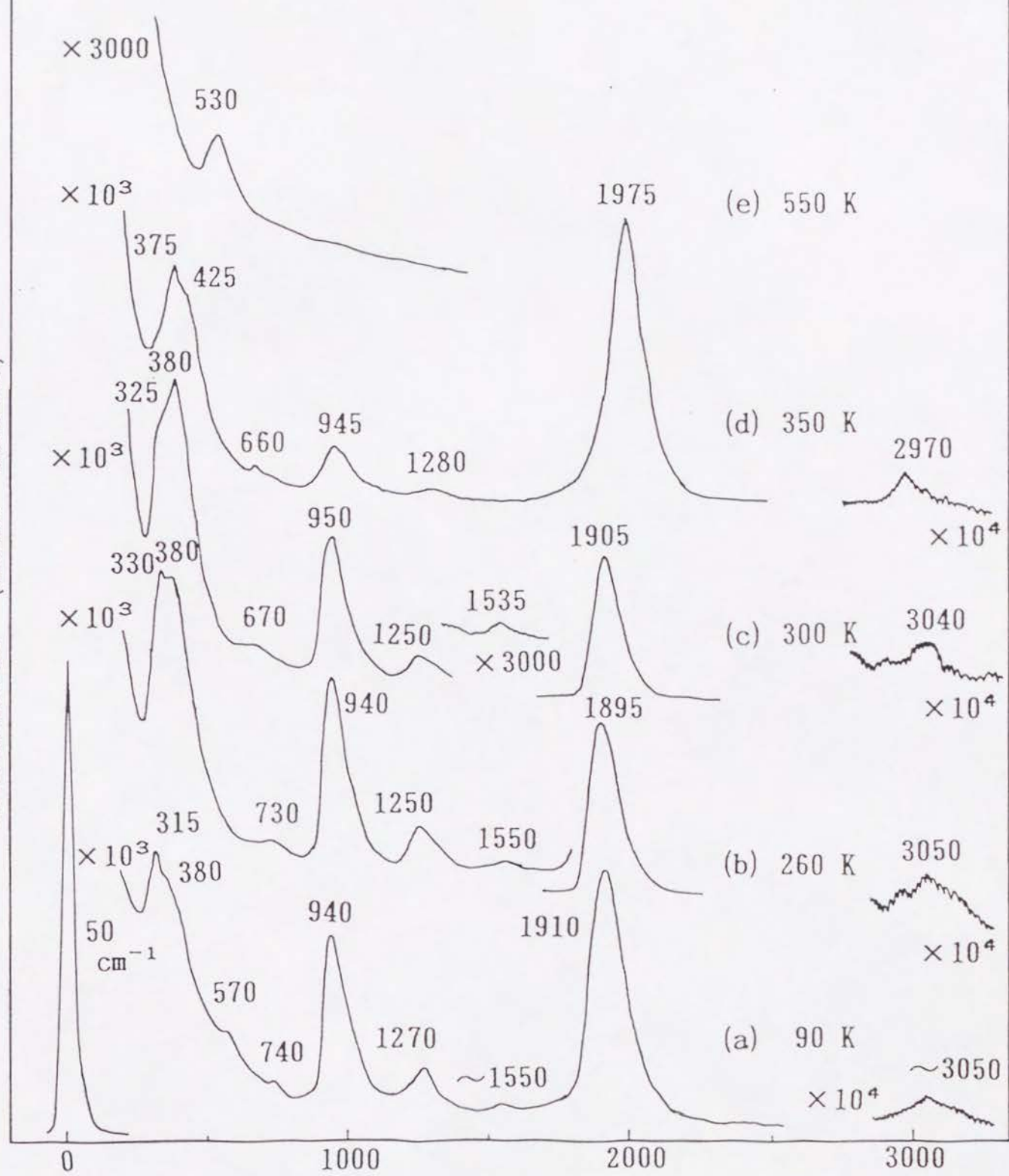
図Ⅲ.15 Pd(110)-CO+C₂H₄のEELSスペクトル

1のスペクトル(図Ⅲ.15(a))と比べると 1915 cm^{-1} のピークが 1875 cm^{-1} にシフトしている。図Ⅲ.15(d)に示されたスペクトルはTDSの結果から $\theta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.38$ と見積もった。損失ピークは、 $310, \sim 375, 935, 1260, 1540, 1890, 3050\text{ cm}^{-1}$ に観測される。図Ⅲ.15(c)と比べると 1935 cm^{-1} のピークが 1890 cm^{-1} にシフトしているのがわかる。図Ⅲ.15(f)のスペクトルは $\theta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.3$ と見積もった。損失ピークは $315, 380, 570, 740, 940, 1270, \sim 1550, 1910, \sim 3050\text{ cm}^{-1}$ に観測される。図Ⅲ.15(e)で 1940 cm^{-1} に観測されたピークが 1910 cm^{-1} にシフトしている。また、 $\text{Pd}(110)\text{-CO}+\text{C}_2\text{H}_4$ 表面のEELSスペクトルの θ_{CO} 変化を見ると、 $\theta_{\text{CO}} = 0.1$ で 1875 cm^{-1} に観測されたピークが θ_{CO} が増加するにつれて $1890, 1910\text{ cm}^{-1}$ と高エネルギーにシフトしていくこと、 $\theta_{\text{CO}} = 0.1$ で観測された 1140 cm^{-1} のピークが $\theta_{\text{CO}} = 0.2$ では消失していることなどが挙げられる。

次に $\text{Pd}(110)\text{-CO}+\text{C}_2\text{H}_4$ 表面のEELSスペクトルの加熱変化を示す。図Ⅲ.16は図Ⅲ.15(f)に示したスペクトルが得られた表面を加熱していったときのスペクトルであり、 $\text{Pd}(110)$ 表面に 90 K で CO を $\theta_{\text{CO}} = 0.3$ だけ吸着させた後に飽和量の C_2H_4 を吸着させ、様々な温度まで 5 K/s の速度で昇温したときの 90 K におけるEELSスペクトルである。すべてのスペクトルは鏡面反射方向で測定したものである。 260 K まで加

Pd (110) - CO + C₂H₄ $\theta_{CO} = 0.3$

INTENSITY (ARB. UNITS)



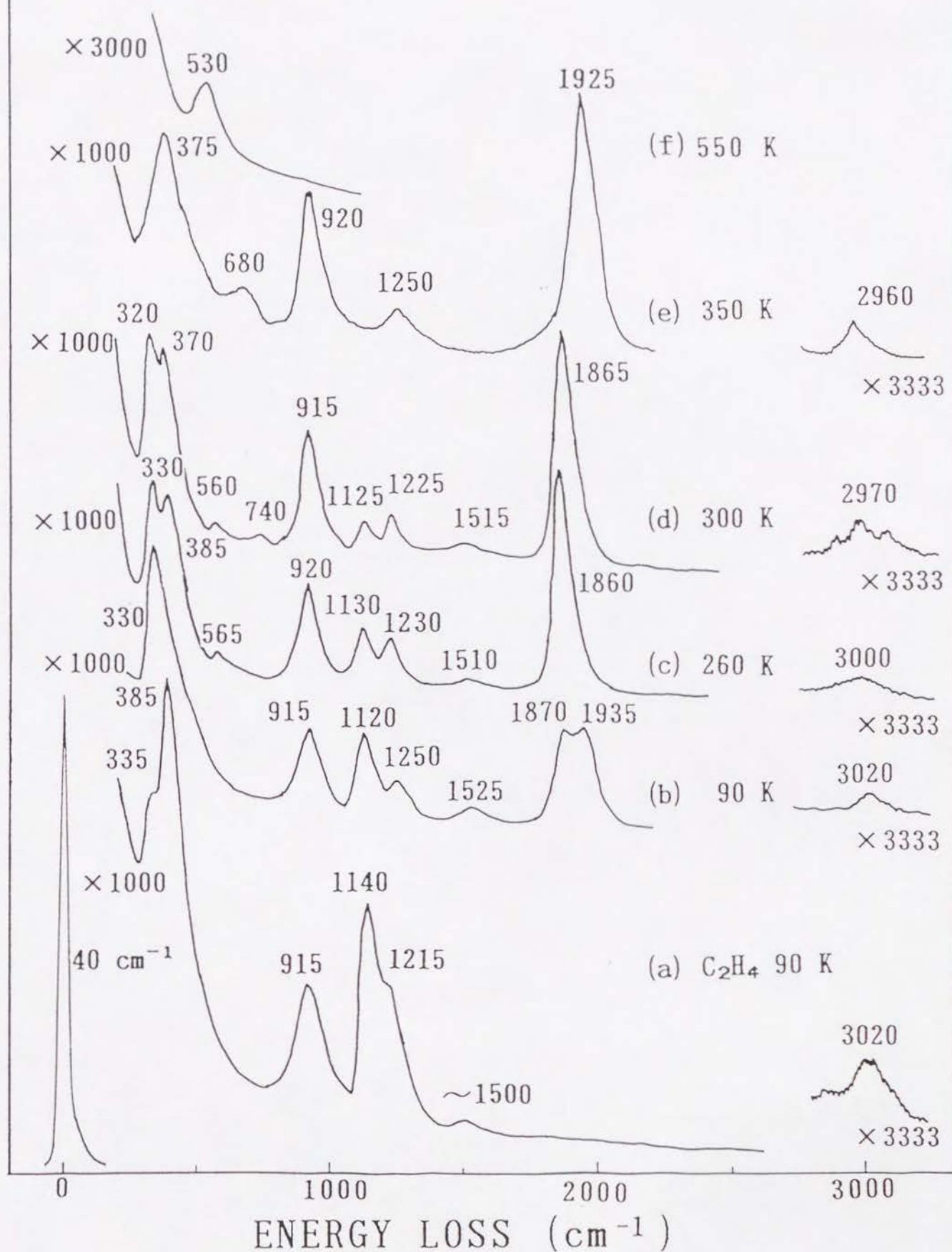
図Ⅲ.16 Pd(110)-CO+C₂H₄面のEELSスペクトル

熱すると分数次のスポットの強度が高い(3x2)LEEDパターンが観測された(2.2A節)が、その表面のEELSスペクトルを図Ⅲ.16(b)に示した。損失ピークは、330, 380, 730, 940, 1250, 1550, 1895, 3050 cm^{-1} に観測された。90 Kのスペクトルにおいて1910 cm^{-1} に観測されたピークが1895 cm^{-1} にシフトしている。300 Kまで加熱すると図Ⅲ.16(c)に示したスペクトルが得られた。325, 380, 670, 950, 1250, 1535, 1905, 3040 cm^{-1} に損失ピークが観測された。TDSの測定結果から300 Kではすでに C_2H_4 の脱離が始まっていることがわかる(図Ⅲ.14(c))。350 Kまで加熱すると図Ⅲ.16(d)に示されたスペクトルが得られた。損失ピークは、375, 425, 660, 945, 1280, 1975, 2970 cm^{-1} に観測される。350 Kまで加熱した表面ではほぼ C_2H_4 の脱離が終わっていることがTDSの結果からわかる。さらに500 Kまで加熱すると530 cm^{-1} にピークが観測されるのみである(図Ⅲ.16(e))。

図Ⅲ.17は $\text{Pd}(110)\text{c}(2\times 2)-\text{C}_2\text{H}_4+\text{CO}$ 表面の90 Kおよび様々な温度まで加熱したときのEELSスペクトルである。すべてのスペクトルは鏡面反射方向で測定された。図Ⅲ.17(a)は $\text{Pd}(110)\text{c}(2\times 2)-\text{C}_2\text{H}_4$ 表面のスペクトルである。335, 385, 915, 1140, 1215, ~1500, 3020 cm^{-1} に損失ピークが観測される。この表面にCOを吸着させると損失ピークは、330, 915, 1120, 1250, 1525, 1870, 1935, 3020 cm^{-1} に観測される。

Pd (110) c (2x2) - C₂H₄ + CO

INTENSITY (ARB. UNITS)



図Ⅲ.17 Pd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO面の加熱変化のEELSスペクトル

が 1870 , 1935 cm^{-1} に分裂したピークが現れた (図 III. 17(b)). またこのときの CO , C_2H_4 の被覆率は TDS の測定から $\theta_{\text{CO}} = 0.1$, $\theta_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.45$ と見積もられた. 260 K まで加熱すると分数次のスポットの強い (3×2) LEED パターンが観測された (2.2A 節). このときの EELS スペクトルが図 III. 17(c) に示されている. 損失ピークは 330 , 385 , 565 , 920 , 1130 , 1230 , 1510 , 1860 , 3000 cm^{-1} に観測される. 90 K ではスプリットしていた 1870 , 1935 cm^{-1} のピークがシングルピークとして 1860 cm^{-1} に観測されている. 300 K まで加熱すると図 III. 17(d) に示された EELS スペクトルが得られた. 損失ピークは 320 , 370 , 560 , 740 , 915 , 1125 , 1225 , 1515 , 1865 , 2970 cm^{-1} に観測されたが 260 K まで加熱した表面の EELS スペクトルに比べて大きな変化はない. TDS の測定から明らかに 300 K ではすでに C_2H_4 の脱離が始まっている (図 III. 14(d)). 350 K まで加熱した表面の EELS スペクトルは図 III. 17(e) に示されている. 損失ピークは 375 , 680 , 920 , 1250 , 1925 , 2960 cm^{-1} に観測される. TDS の測定から 350 K まで加熱した表面ではすでに C_2H_4 の脱離が終わっていることが分る (図 III. 14(d)). 300 K まで加熱した表面の EELS スペクトルと比べると 320 , 1125 , 1515 cm^{-1} のピークが消失し, 680 cm^{-1} のピークが出現している. また 1865 cm^{-1} のピークが 1925 cm^{-1} にシフトしている. さらに 500 K まで加

熱すると損失ピークが 530 cm^{-1} に観測されるのみである (図 III. 17(f)) .

図 III. 18(a)-(c) は 90 K において $\text{Pd}(110)\text{c}(2\times 2)-\text{C}_2\text{H}_4$ 表面に CO を吸着していったときの EELS スペクトルである. θ_{CO} が小さい場合には 1870 cm^{-1} に 1 本のピークが観測される (図 III. 18(a)) が θ_{CO} を増加していくと 1935 cm^{-1} にピークが現れ成長するのがわかる (図 III. 18(b), (c)) . 図 III. 18(d)-(g) は 90 K において $\text{Pd}(110)-\text{CO}$ 表面 ($\theta_{\text{CO}} = 0.2$) に C_2H_4 を吸着していったときの EELS スペクトルである. CO のみが吸着している場合には 1940 cm^{-1} に観測されたピークが $\theta_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 増加とともに 1915 , 1905 , 1890 cm^{-1} と低エネルギーにシフトしていく (図 III. 18(e)-(g)) .

これまでに挙げたスペクトルについてオフスペキュラーの測定も行った. オフスペキュラー角を増加するにつれて $2960\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ 以外のピークは強度が減少した. このことから $2960\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ 以外のピークは主に双極子散乱機構によって励起されていることがわかる [28] .

2.3 考察

2.3A $\text{Pd}(110)$ 表面における CO

$\text{Pd}(110)$ 表面における CO についてこれまでに幾つかの報告がある. LEED パターンについては Chesters ら [70] は 110 K で $(2\times 1)p2mg$ を, He と Norton [71] は 13

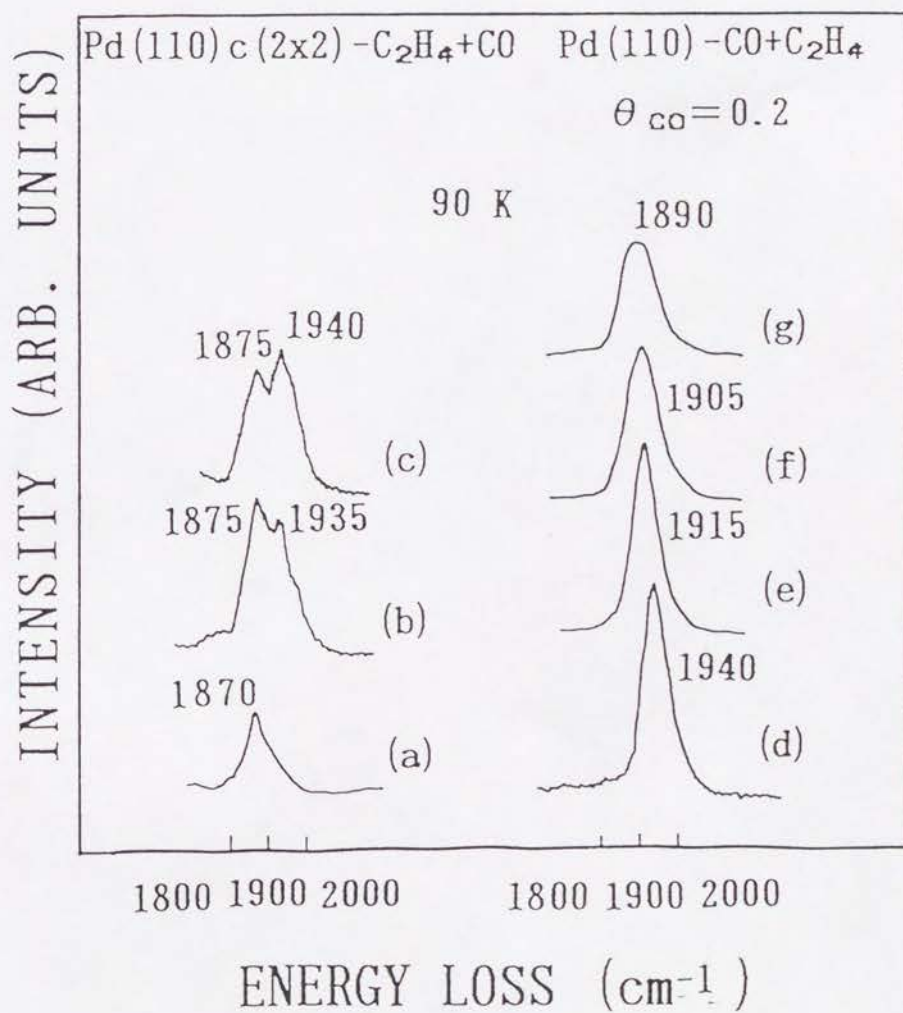


図 III. 18 Pd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO, Pd(110)-CO+C₂H₄における
 CO伸縮振動ピークの吸着量変化

0 Kにおいて $c(2 \times 2)$, (4×1) , $(2 \times 1)p2mg$ を, Raval[72]らは 180 Kにおいて (2×1) , (4×1) , $(2 \times 1)p2mg$ を観測している. 今回我々の行った 90 Kにおける実験では $c(2 \times 2)$, $(2 \times 1)p2mg$ を観測した. $c(2 \times 2)$ パターンは $\theta_{co} = 0.5$ 附近でスポットの強度が強いがより低い被覆率 ($\theta_{co} = 0.25$) 附近から観測されることから CO は 90 Kにおいて $c(2 \times 2)$ 構造のアイランドを形成しているものと考えられる.

COの吸着サイトについては EELS スペクトルから議論できる. 図 III. 11 に示した EELS スペクトルではそれぞれのスペクトルにおいて 2本の損失ピークが観測されている. Pd(110)表面における CO の振動スペクトル [70] との比較から低エネルギー側のピークは Pd-C 伸縮振動モード, 高エネルギー側のピークは C-O 伸縮振動モードと同定される. これまでの振動分光学的データから, CO は伸縮振動モードが 2000 cm^{-1} 以上に観測される場合には 1つの金属原子の真上に結合した構造をとる on-top サイトに吸着しており, 2000 cm^{-1} 以下に観測される場合には 2つまたは 3つの金属原子に跨がった形で結合した構造をとる bridge サイトまたは hollow サイトに吸着している, ということが知られている [73]. 図 III. 11 に示したスペクトルで CO 伸縮振動モードは θ_{co} が増加するにつれて 1915 から 2005 cm^{-1} に観測されているので, この規則から判断して CO は bridge サイトに吸着してい

るとこれまで考えられてきた [70] . 最近 Wanderら [74] は TLEED (テンソル LEED) を用いて Pd(110)(2x1)-CO 表面における CO の吸着構造を調べた . 彼らは CO は on-top サイトに吸着していると報告しており , さらに θ_{co} が低い値から 1.0 まで増加するときに CO 伸縮振動モードが連続的に変化することからすべての被覆率において CO は on-top サイトに吸着していると述べている .

図 III . 11 に示したスペクトルにおいて CO 伸縮振動モードが θ_{co} によってシフトしていることから吸着した CO 間に相互作用が働いていることがわかる . 可能な粒子間相互作用としては (1) 直接 CO 分子軌道が重なることによって働く斥力 , (2) 基板を介して働く相互作用 , (3) 双極子 - 双極子間相互作用 , が挙げられる . Ni(110)(2x1)-CO 表面において上に挙げた 3 番目の相互作用によって CO 伸縮振動モードに大きな分散が生じることが報告されている [75, 76] . この Ni(110) における実験結果の類推により , Pd(110) においても θ_{co} が増加するにつれて双極子 - 双極子間相互作用の効果が顕著になりピークのシフトが起るものと考えられる .

図 III . 10 に示した TDS のスペクトルにおいて , $\theta_{co} = 0.2$ では 510 K に観測されたピークが $\theta_{co} = 0.65$ では 490 K にシフトしているのは CO 間の斥力的な相互作用によると考えられる . また , 図 III . 10 (e) におい

て 345 K に観測される鋭いピークは基板 Pd 表面の missing-row 構造への相転移に伴ったものであると考えられている [71] .

2.3B 90 K における CO とエチレンの吸着状態

EELS ピークの同定は CO や炭化水素の気相での振動エネルギー [29] , 遷移金属表面における振動エネルギー [36, 37, 39, 42, 64-66, 77-81] や Zaise 塩における振動エネルギー [82, 83] と比較することにより, また C_2H_4 , C_2D_4 を吸着したときの振動エネルギーの比 ν_H/ν_D を検討することにより行った.

90 K における CO と C_2H_4 の共吸着面の EELS スペクトルは図 III.15, 図 III.17(b) に示されている. これらのスペクトルにおいて $1860-2005\text{ cm}^{-1}$ に観測される損失ピークは, C_2H_4 の代りに C_2D_4 を用いても振動エネルギーが変化しないこと, Pd(110) 表面に吸着した CO のスペクトルとの類似から, CO 伸縮振動モードと同定される. 他のピークは C_2H_4 の振動モードであると同定された. それぞれのピークの同定は表 III.5 に示した. ただし, $315-335\text{ cm}^{-1}$ のピークもしくは $375-385\text{ cm}^{-1}$ のピークは CO の Pd-C 伸縮振動モードも含んでいると考えられる. これらのスペクトルにおいて観測された C_2H_4 の振動モードが Pd(110) 表面における C_2H_4 [2] の値に非常に近いことから, CO と C_2H_4 の共吸着面において C_2H_4 は清浄面と同様に Pd 表面原子に π 結合しており, また吸着位置としては on-t

MODE	CO+C ₂ H ₄ /Pd(110)	C ₂ H ₄ /Pd(110) ²
M-C s stretch	310- 330	335
M-C as stretch	375- 385	380
M-C	570	530
CH ₂ rock	740	780
CH ₂ wag	920- 940	900
CH ₂ twist	1120-1140	1130
CH ₂ s scissors	1250-1270	1235
C-C stretch	1525-1550	1520
C-H stretch	3020-3050	3000
		3090

表 III .5 C₂H₄ピークの同定 (cm⁻¹)

opサイトに吸着しているものと考えられる。ただし、図Ⅲ.15(b), (d), (f)に示したスペクトルで C_2H_4 のピークが変化しているのは、 θ_{co} によって C_2H_4 の吸着量も変化するためである。Pd(110)表面に C_2H_4 のみ吸着した表面においても C_2H_4 の吸着量によってスペクトルの変化がみられる[2]。

COの吸着サイトであるが、Pd(110)清浄表面においてはCO伸縮振動モードは $1915-2005\text{ cm}^{-1}$ に観測されており振動分光学的な経験則からbridgeサイトに吸着していると考えられてきたがTLEEDの実験からon-topサイトであるという報告がなされたことは先に述べた(2.3A節)。 C_2H_4 との共吸着面においてはCO伸縮振動は、清浄面に比べて低いエネルギーであり、特にCOを先に $\theta_{co}=0.1$ だけ吸着した場合には 1875 cm^{-1} に観測されている(図Ⅲ.15(b))。この振動数からCOはbridgeサイトに吸着していると考えられるが、同じ被覆率における清浄面上のCO(図Ⅲ.15(a))と比べて 40 cm^{-1} 低い値である。清浄面と比べて 40 cm^{-1} 低い値をとる原因は清浄面におけるCOがon-topサイトに吸着しているのか、bridgeサイトに吸着しているのかによって異なったものが考えられる。清浄面のCOがon-topサイトに吸着していると仮定すると、振動数のシフトはCOの吸着サイトの変化による効果が大いと考えられる。吸着サイトが変化する要因としては次の2つが挙げられる[16]。

(1) C_2H_4 との共吸着面においては CO は on-top サイトに吸着する C_2H_4 との立体障害により bridge サイトに吸着しやすい。(2) アクセプターである CO はドナーである C_2H_4 との共吸着面においてより電子を受入れやすい bridge サイトに吸着しやすい。清浄面の CO が bridge サイトに吸着していると仮定すると、サイトは変化しないが C_2H_4 との相互作用により CO 伸縮振動がシフトすると考えられる。遷移金属表面において C_2H_4 はおもに 1π 軌道の電子を金属に供与するドナーであり [3], CO は金属からおもに $2\pi^*$ 軌道に電子を逆供与されるアクセプターであることが知られているが [84], C_2H_4 との共吸着によって CO の反結合性軌道である $2\pi^*$ 軌道への逆供与が増し CO 間の結合が弱められて CO 伸縮振動エネルギーが減少したという要因が考えられる。また、前吸着した CO の被覆率が増加しても連続的に振動数が変化する (図 III. 15 (b), (d), (f)) ことから、 θ_{CO} によらず Pd(110)-CO+ C_2H_4 表面では 90 K において CO は bridge サイトに吸着していると考えられる。

Pd(110)c(2x2)- C_2H_4 +CO 表面においては CO 伸縮振動のピークの形状に関して Pd(110)-CO+ C_2H_4 表面との違いが見られる。Pd(110)c(2x2)- C_2H_4 +CO 表面では図 III. 17(b) に示されるように CO 伸縮振動モードが $1870, 1935\text{ cm}^{-1}$ に分裂して観測されており、2種類の吸着状態が存在することを示している。これは Pd

(110)-CO+C₂H₄表面では観測されなかった特徴である。この2本のピークの θ_{CO} 依存を表したのが図Ⅲ. 18(a)-(c)である。 θ_{CO} が増加すると1870 cm⁻¹のピークが形成された後に1935 cm⁻¹のピークが現れ、成長しているのがわかる。これに対してPd(110)-CO+C₂H₄表面においてCO伸縮振動のピークの $\theta_{C_2H_4}$ 依存を表したのが図Ⅲ. 18(d)-(g)である。振動エネルギーが連続的にシフトしているのがわかる。ただし $\theta_{CO} = 0.2$ である。このCOのピークの形状の違いはCO伸縮振動エネルギーがCO吸着分子に近接するC₂H₄の配位数に依存すること、および高被覆率において吸着粒子間に斥力的な相互作用が働くことを考えることによって理解される。COを先に吸着した表面($\theta_{CO} = 0.2$, など)にC₂H₄を吸着させた場合には $\theta_{C_2H_4}$ が増加するにつれてCOに近接するC₂H₄配位数も増加すると考えられる。その結果COの振動数も徐々に減少して行く(図Ⅲ. 18(d)-(g))。一方, Pd(110)c(2x2)-C₂H₄表面($\theta_{C_2H_4} = 0.5$)にCOを吸着させた場合には, COはC₂H₄で覆われた表面に吸着するためC₂H₄配位数は高いはずである。そのためにCOが吸着していくとまず低エネルギーのピークが現れる(図Ⅲ 18.(a))。しかし θ_{CO} が増加し表面における吸着子の被覆率が増加するとすでに吸着しているCOやC₂H₄との反発的な相互作用もしくはサイトブロッキングにより表面に到達したCOは安定なサイトに吸

着できないと考えられる。COと表面金属原子との結合はおもにCOの $2\pi^*$ 軌道への金属原子からの電子の逆供与によるということが知られている。COとPd原子との結合が弱められるということは逆供与が減少するということを目指す。その場合にはC-Oに関して反結合性の $2\pi^*$ 軌道の電子占有率は減少する。そのためにCOの結合は強まり伸縮振動のエネルギーも増加すると考えられる。つまり θ_{CO} の増加に伴って、反発的な相互作用によって安定なサイトに吸着できないCOが現れCO伸縮振動のシフトしたピークが現れる(図Ⅲ・18(b), (c))と説明される。以上の説明はCOの伸縮エネルギーがCO吸着分子に近接するC₂H₄の配位数に依存すると考えることによって行った。しかし、Pd(110)表面にCOのみが吸着しているときのCOの吸着サイトがon-topサイトである場合には次の点に注意する必要がある。図Ⅲ・18(g)に示した1890 cm⁻¹のピークはbridgeサイトに吸着したCOに同定される(2.3B節)ので、図Ⅲ・18(d)-(g)間でCO伸縮振動が連続的にシフトしているにもかかわらず吸着サイトが変化しているはずである。従って、その場合にはC₂H₄配位数の変化だけでなくサイトの変化についても考慮する必要がある。また、図Ⅲ・18(g)でピークの半値幅が大きいのは90 Kにおいて吸着子の被覆率が高い場合には拡散が不十分であるために安定な構造をとれないCO分子が存在しているた

めであると解釈される。

2.3C 260 KにおけるCOとエチレンの吸着状態

90 KにおけるPd(110)-CO+C₂H₄表面，およびPd(110)c(2x2)-C₂H₄+CO表面を260 Kまで加熱すると，脱離生成物としてはC₂H₄のみが観測される（図Ⅲ・14）。この表面において(3x2)LEEDパターンが観測されることは2.2A節で述べた。このLEEDパターンはPd(110)表面にCOのみもしくはC₂H₄のみを吸着させたときには観測されなかったものである。COとC₂H₄の混合構造として(3x2)構造が形成されていることがわかる。表面を260 Kまで加熱したときに観測されるLEEDパターン（図Ⅲ・13）で(3x2)以外のパターンについては，(2x1)p2mgはCOによって，c(2x2)はCOもしくはC₂H₄[2]によって形成されていると考えられる。図Ⅲ・13から(3x2)パターンが観測されるのは $\theta_{CO} = 0.1 - 0.4$ ， $\theta_{C_2H_4} = 0.2 - 0.4$ の範囲に限られていることがわかる。また，(3x2)LEEDパターンの分数次のスポットが最も強い強度で観測されたのは $\theta_{CO} \sim 0.3$ ， $\theta_{C_2H_4} \sim 0.3$ のときであった。

このように2種の吸着種による混合構造が観測されることから吸着種間（COとC₂H₄）に引力的な相互作用が働いているという解釈ができる。Somorjaiら[84]は，電子ドナー的な性格をもつ有機分子と電子アクセプター的な性格をもつCOやNOなどの分子との共吸着面では吸着粒子間にはドナー—アクセプター

相互作用による引力的な力が働き、秩序構造が形成されると述べている。この議論から今回の実験におけるCOとC₂H₄間にドナー—アクセプター相互作用が働いて(3x2)構造が形成されていると考えられる。しかし、図Ⅲ.13において注目すべき点は(3x2)構造が θ_{CO} と $\theta_{C_2H_4}$ の合計が高いときに観測されていることである。図中に引いた直線は、COとC₂H₄が異なった領域に吸着していると仮定したときの260 Kまで昇温した表面におけるCOとC₂H₄の最大被覆率を表している。(3x2)構造は合計の被覆率が高いところで観測されており、被覆率が低いところではCOもしくはC₂H₄のみによって形成されていると考えられる。c(2x2)パターンが観測されている。このことはCOとC₂H₄の間に強い引力的相互作用が働いているのではないことを示している。

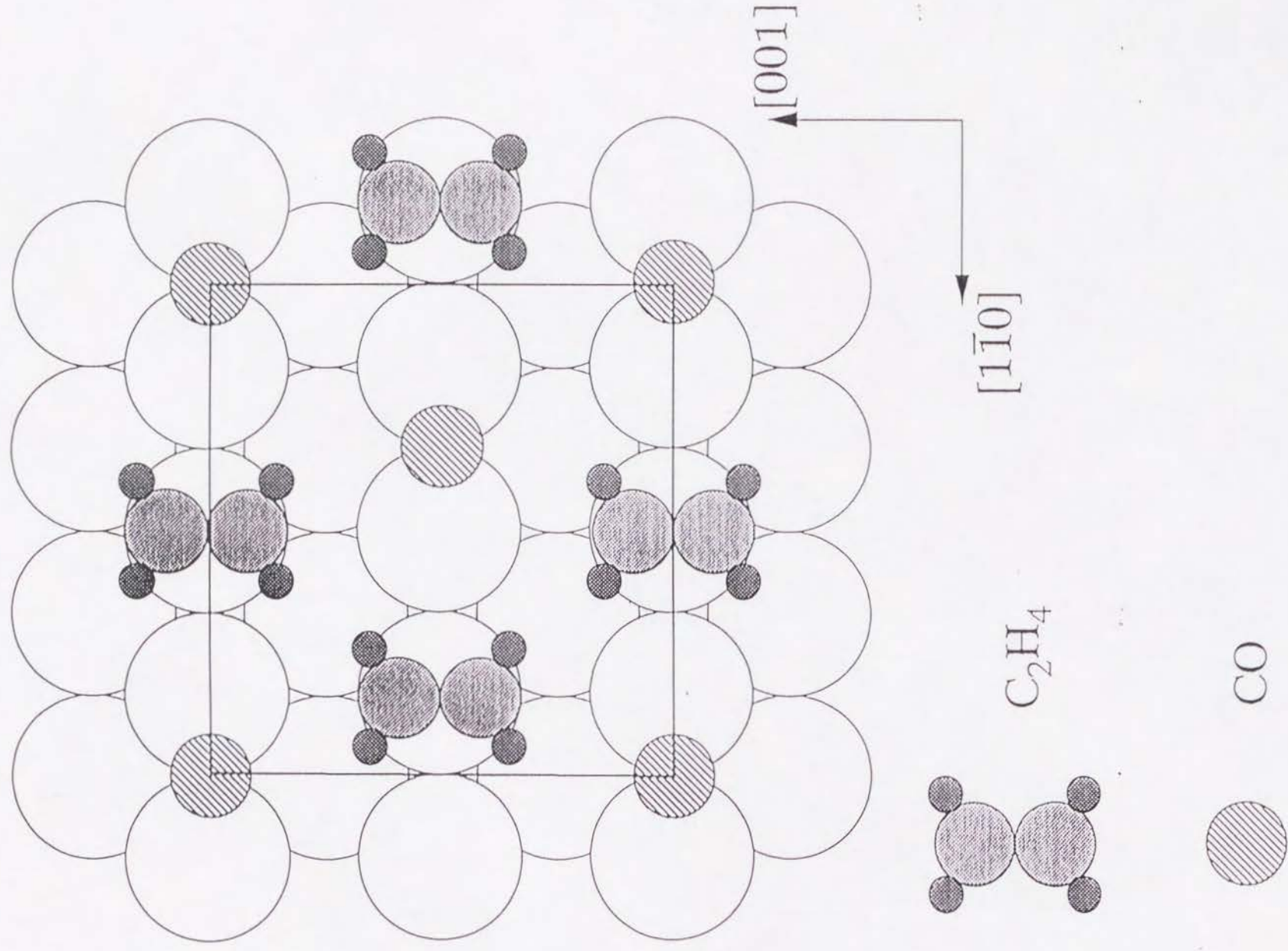
(3x2)パターンの観測されたPd(110)-CO+C₂H₄表面のEELSスペクトルは図Ⅲ.16(b)に示されている。このスペクトルは被覆率が $\theta_{CO} = 0.3$, $\theta_{C_2H_4} = 0.3$ で得られたものであり(3x2)LEEDパターンの分数次のスポットが最も強い表面のスペクトルである。260 Kに加熱する前の90 Kにおけるスペクトルと比べるとC₂H₄のピークについては特に変化はなく、90 Kにおける場合と同様にC₂H₄はon-topサイトに吸着している。COについては、CO伸縮振動のエネルギーが低エネルギー側にシフトしている。このCO伸縮振動の

シフトは90 Kでは不十分であった拡散が260 Kに加熱することによって十分に行われCO, C₂H₄吸着分子の混合が進みCOに近接するC₂H₄の配位数が高くなったためであると解釈される。このときのCOは90 Kのときと同様にbridgeサイトに吸着していると考えられる。Pd(110)c(2x2)-C₂H₄表面にCOを吸着した表面を260 Kに加熱すると(3x2)パターンが観測されるがそのときのスペクトルが図Ⅲ.17(c)である。このスペクトルが得られた表面の被覆率は $\theta_{CO} = 0.1$, $\theta_{C_2H_4} = 0.35$ と見積もられる。90 Kにおけるスペクトルと比べてCO伸縮振動のピークの形状が変化している。90 Kにおいては1870, 1935 cm⁻¹に観測されたCO伸縮振動ピーク(図Ⅲ.17(b))は260 Kに加熱すると1本のピークとして1860 cm⁻¹に観測される(図Ⅲ.17(c))。2.3B節で述べたように1935 cm⁻¹のピークは安定なサイトに吸着できないCOによると解釈されるが、260 Kに加熱することによって一部のC₂H₄が脱離する(図Ⅲ.14(d))ために弱く吸着していたCO分子が安定化されて1種類の吸着状態になり1本のピークが観測されると考えられる。COの吸着サイトについてはCO伸縮振動エネルギーよりbridgeサイトに吸着していると考えられる。これらのスペクトルから(3x2)構造を形成するCO, C₂H₄共吸着面においてはCOはbridgeサイトにC₂H₄はon-topサイトに吸着しているということがわかる。

COとC₂H₄の共吸着面で形成された(3x2)構造におけるCOとC₂H₄の吸着構造を求めるために、COはbridgeサイトにC₂H₄はon-topサイトに吸着していることと(3x2)パターンが $\theta_{CO} = 0.1-0.4$ および $\theta_{C_2H_4} = 0.2-0.4$ の範囲で観測されることを考慮した上で、幾つかのモデルを立てた。そしてそれぞれのモデルについて、COのC原子とO原子、C₂H₄のC原子の位置についての単純なフーリエ変換からLEEDスポットの相対強度を計算した。O原子の電子散乱因子はC原子に等しいと仮定した。吸着したC₂H₄のC-C結合距離は、気相の炭化水素についてのCC/CH伸縮エネルギーとC-C結合距離の関係[2]を用いることによって(3x2)表面において観測されたCC/CH伸縮エネルギーから1.38 Åと見積もられた。その結果から図Ⅲ.19に示した(3x2)構造モデルを提案する。このモデルでは θ_{CO} 、 $\theta_{C_2H_4}$ ともに0.33が仮定されている。この仮定は(3x2)スポットの強度が $\theta_{CO} \sim 0.3$ 、 $\theta_{C_2H_4} \sim 0.3$ で最も強く観測されるという事実に基づいている。

2.3D 260 K以上に加熱したときのCOとエチレンの表面反応

Pd(110)表面にCOを $\theta_{CO} = 0.3$ だけ吸着した後にC₂H₄を飽和吸着した表面をC₂H₄の脱離がすでに始まっている温度である300 Kまで加熱すると730 cm⁻¹のピークが消失し670 cm⁻¹に新たなピークが現れるなど



図III.19 $\text{Pd}(110) (3 \times 2) - \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$ 表面の構造モデル

の変化が観測される (図 III. 16(c)) . この表面をさらに 350 K まで加熱すると 1535 cm^{-1} のピークの消失や他のピークのエネルギーシフトなどの変化が観測される (図 III. 16(d)) . この温度では C_2H_4 の脱離および H_2 の低温側の脱離がほぼ終了している (図 III. 14(c)) . このスペクトルを C_2D_4 を用いたときのスペクトルや Pd(110) 表面に C_2H_4 のみを吸着したときのスペクトルと比較することにより表面に存在する吸着種は CCH (エチリジン) と同定された . この CCH は Pd(110) 表面に C_2H_4 のみを吸着した表面において加熱生成物として現れた吸着種である . それぞれのピークは , 375 cm^{-1} は CO および CCH の Pd-C 伸縮振動 , 425 cm^{-1} は CCH の Pd-C 伸縮振動 , 660 cm^{-1} は CH 面外曲がり振動 , 945 cm^{-1} は CH 面内曲がり振動 , 1280 cm^{-1} は CC 伸縮振動 , 1975 cm^{-1} は CO 伸縮振動 , そして 2970 cm^{-1} は CH 伸縮振動と同定された (表 III. 6) . また , CO 伸縮振動ピークが大きく高エネルギー側にシフトしているのは , CO 伸縮振動エネルギーを下げることに寄与していた C_2H_4 が脱離または分解によって表面からなくなったためである . しかし , 表面に同じ吸着量の CO ($\theta_{\text{CO}} = 0.3$) のみが存在しているときの CO 伸縮振動 (1940 cm^{-1}) よりも振動エネルギーが大きいことから表面に吸着している C, CCH との相互作用が伸縮振動エネルギーに影響を及ぼしていると考えられる . この表面を H_2 の高温側の脱離およ

MODE	Pd(110)-CO+C ₂ H ₄ 350 K	Pd(110)c(2x2)-C ₂ H ₄ +CO 350 K	Pd(110)+C ₂ H ₄ ² 350 K
M-C as stretch	375	375	400
M-C s stretch			465
CH bend (out-of-plane)	680	660	~ 650
CH bend (in-plane)	920	945	925
C-C stretch	1250	1280	1260
C-H stretch	2960	2970	2960

表Ⅲ.6 CCH ピークの同定 (cm⁻¹)

びCOの脱離が終了している550 K (図Ⅲ.14(c)) まで加熱するとC原子によるPd-C伸縮振動だけが観測される (図Ⅲ.16(e))。また、この表面の加熱生成物については260-550 Kで詳しくEELS測定を行ったが、CO、C₂H₄、CCH、C以外には検出されなかった。

Pd(110)c(2x2)-C₂H₄表面にCOを吸着した表面を300 Kまで加熱するとC₂H₄の脱離は起るがEELSスペクトルには大きな変化はなかった (図Ⅲ.17(d))。H₂の低温側の脱離およびC₂H₄の脱離がほぼ終了する350 K (図Ⅲ.14(d)) まで加熱するとスペクトルに変化がみられる (図Ⅲ.17(e))。このスペクトルから表面には、COを先に吸着した場合と同様にCCHとCOが存在していることがわかる。CCHの振動ピークの同定は表Ⅲ.6に示した。CO伸縮振動は260 Kにおける(3x2)表面での1860 cm⁻¹から1925 cm⁻¹にシフトしているのはC₂H₄が脱離および分解することによって表面に存在しなくなったことによると考えられる。H₂およびCOの脱離がすでにおわっている550 K (図Ⅲ.14(d)) まで加熱すると表面にはC原子のみが存在している (図Ⅲ.17(f))。昇温過程においてCO、C₂H₄、CCH、C以外の生成物は検出されなかった。

以上の結果からCO-C₂H₄共吸着表面を260 Kまで加熱することによって形成された(3x2)表面を360 Kに加熱するとC₂H₄の分子状脱離および分解を経て表面にはCCHおよびCOが存在すること、さらに加熱する

と 550 K では表面には C 原子のみが吸着していることが明らかになった。また、 H_2 の低温側の脱離 (~ 345 K) および高温側の脱離 (~ 470 K) はそれぞれ C_2H_4 から CCH への分解過程、CCH から C への分解過程において生成された H_2 の脱離であることがわかった。これらは Pd(110) 表面に C_2H_4 のみを吸着したときの加熱変化と非常によく似ている [2]。

H_2 、 C_2H_4 の脱離ピークが Pd(110) 表面に C_2H_4 のみを吸着したときに較べて高温側にシフトしていることは先に述べた。 C_2H_4 の脱離ピークが高温側にシフトしていることの原因としては次の 2 つが考えられる。(1) CO と C_2H_4 の間に引力的な相互作用が働くことにより、 C_2H_4 の脱離エネルギーが大きくなり脱離温度が上昇した。遷移金属表面において一般的に CO は電子のアクセプター、 C_2H_4 はドナーであることが知られている [3, 84] が、ドナー—アクセプター間で基板の金属を介して電子移動が起ることにより引力的な相互作用が働いていると考えられる。CO 原子と表面との電子的相互作用は主に $2\pi^*$ 軌道を介して起っているので C_2H_4 からの電子移動が CO の $2\pi^*$ 軌道の電子占有率を増加すると考えられるが、このことは CO に近接する C_2H_4 の配位数が増加すると CO 伸縮振動エネルギーが減少するという先に述べた仮定を支持している。また、CO、 C_2H_4 はそれぞれ表面から電子を受け取る、表面に電子を与えることによって電

気双極子を作っているが互いに逆方向であるために引力的な相互作用が働いている可能性がある [84].

(2) C_2H_4 の再結合が CO によって妨げられる. Pd(110) 表面に C_2H_4 のみを吸着した表面においては 315 K に観測される C_2H_4 の脱離は不安定中間体である $CHCH_2$ と H が再結合した後に起っていると考えられる [2]. この再結合が CO によって妨げられるために C_2H_4 脱離温度が上昇したと考えられる. しかし, C_2H_4 の再結合反応が妨げられることによって C_2H_4 の脱離温度が上昇することは, C_2H_4 分解反応の速度が変化しないと仮定すると再結合反応の反応物である $CHCH_2$ 被覆率が増加することを意味する. 260-350 K において EELS の詳しい測定を行ったが新たな吸着種によると考えられるピークは現れなかった. このことから C_2H_4 脱離温度の上昇は (1) CO と C_2H_4 の引力的相互作用によると考えられる. しかし, (2) CO による C_2H_4 再結合の抑制についても定量的な実験を行った上でさらに検討することが必要である.

H_2 の脱離ピークが高温側にシフトしていることについては, 次の様な要因が挙げられる. (1) C_2H_4 の分解が C_2H_4 自身のサイトブロッキングによって妨げられているので, C_2H_4 の分子状脱離が高温側にシフトしているために H_2 の分解および脱離も高温側にシフトしている. (2) CO と炭化水素の共吸着面について幾つかの系では CO がサイトブロッキングによって

吸着種の分解を妨げていることが報告されており [11, 17, 18], 同様に C_2H_4 の分解が CO によって妨げられているので H_2 の生成および脱離がシフトしている。

2.3E 清浄面および Cs 修飾面における C_2H_4 の反応との比較

CO と C_2H_4 の共吸着面において CO は C_2H_4 の反応に影響を及ぼしているが, これを清浄面における C_2H_4 の反応 [2], Cs 修飾面における C_2H_4 の反応 [8] と比較する。 C_2H_4 の振動スペクトルに関しては Cs 修飾面, CO 修飾面ともにあまり清浄面との違いはないが, C_2H_4 は Cs 修飾面においては清浄面よりも弱く吸着しており C_2H_4 の分子状脱離は 110, 200, 270 K と清浄面よりも低い温度で観測されている。270 K のピークは再結合脱離によるがこれは清浄面では 300 K に観測されるピークである。一方, CO 共吸着面においては C_2H_4 の分子状脱離 (再結合脱離) は 335 K と清浄面よりも高い温度に観測されており CO が Cs とは逆の効果をもっていることを示している。このことは, Cs 修飾についてはドナーである Cs 原子が基板の Pd 原子に電子を供与することにより C_2H_4 の π 電子供与が抑制され C_2H_4 の吸着が弱まると説明されている [8]。アクセプターである CO は Cs とは逆に C_2H_4 の電子供与を促進することにより C_2H_4 の吸着を強めると考えられる。また, 吸着した C_2H_4 が分子状脱離する割合

は C_2H_4 を飽和吸着したときに，清浄面，Cs修飾面，CO修飾面においてそれぞれ 35，44，30-40 % である。ただし，CO修飾面では吸着するエチレンとCOの比によってその割合が変化している。Cs修飾面で清浄面よりも値が大きいのは C_2H_4 が弱く吸着していることに関係していると考えられる。CO修飾面での値は清浄面と近いが，Cs修飾面よりも小さいことはCs修飾面よりも C_2H_4 が強く吸着していることと一致している。

2.4 結論

Pd(110)表面におけるCOと C_2H_4 の共吸着についてLEED，TDSおよびEELSを用いて研究を行った。得られた重要な結果を以下に述べる。

(1) 90-260 Kでは C_2H_4 はPd(110)表面に C_2H_4 のみが吸着しているときと同様に on-topサイトにおいてPd原子と π 結合している。COはbridgeサイトに吸着しているが，COのみが吸着している場合に比べて近傍に C_2H_4 が配位することにより吸着サイトもしくは電子状態が変化しCO伸縮振動のシフトが生じる。

(2) 260 Kまで加熱した表面でCOと C_2H_4 の混合構造として(3x2)構造が形成される。COはbridgeサイトに C_2H_4 は on-topサイトに吸着している。

(3) 360 Kまで加熱した表面には C_2H_4 の分解生成物であるCCHとCOが吸着している。さらに550 Kまで加

熱すると表面にはC原子のみが存在する。

(4) C_2H_4 の分子状脱離温度が C_2H_4 のみが吸着した場合と較べて ~ 25 K 高温側にシフトする。

(5) CO と C_2H_4 の混合構造が形成されること、 C_2H_4 の分子状脱離が高温側にシフトすることは CO と C_2H_4 に働く引力的相互作用によると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始多大なるご指導とご鞭撻をいただきました京都大学理学部西嶋光昭教授に深く感謝致します。また、数々のご助言をいただきました京都大学理学部有賀哲也助教授、高木紀明助手に感謝致します。

また、無機化学教室の皆様、特に、共同実験者である安井良水君、沢田光浩君には、たいへんお世話になりました。あらためてお礼申し上げます。

引用文献

- [1] J. Yoshinobu, T. Sekitani, M. Onchi and M. Nishijima, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4269.
- [2] M. Nishijima, J. Yoshinobu, T. Sekitani and M. Onchi, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 5114.
- [3] R. G. Windham, M. E. Bartram and B. E. Koel, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2862.
R. G. Windham and B. E. Koel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1489.
- [4] A. Cassuto, Mane Mane, V. Kronneberg and J. Jupille, *Surf. Sci.* 251/252 (1991) 1133.
A. Cassuto, Mane Mane, J. Jupille, G. Tourillon and Ph. Parent, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5987.
- [5] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu and J. M. White, *Surf. Sci.* 193 (1988) 387.
- [6] E. L. Garfunkel, J. J. Maj, J. C. Frost, M. H. Farlas and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3629.
- [7] J. M. Davidsen, F. C. Henn, G. K. Rowe and C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6632.
- [8] T. Sekitani, J. Yoshinobu, M. Onchi and M. Nishijima, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6847.
- [9] M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Sekitani and M. Nishijima, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4602.
- [10] C. M. Mate, B. E. Bent and G. A. Somorjai, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 39 (1986) 205.
- [11] T. Sasaki, F. Kawada, T. Aruga and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* 278 (1992) 291.
- [12] A. J. Slavin, B. E. Bent, C.-T. Kao and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 202 (1988) 388.
- [13] H. Ibach and G. A. Somorjai, *Appl. of Surf. Sci.* 3 (1979) 293.
- [14] H.-P. Steinruck, W. Huber, T. Pache and D. Menzel, *Surf. Sci.* 218 (1989) 293.
- [15] A. Gavezzotti, M. Simonetta, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 154 (1985) 109.
- [16] C. M. Mate and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 160 (1985) 542.
- [17] S. Akhter and J. M. White, *Surf. Sci.* 180 (1987) 19.
- [18] D. V. Chakarov and Ts. Marinova, *Surf. Sci.* 227 (1990) 297.
- [19] M. Fujisawa, T. Sekitani, Y. Morikawa and M. Nishijima, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7415.
- [20] C. J. Barnes, M. Lindroos and D. A. King, *Surf. Sci.* 201 (1988) 108.
- [21] C. J. Barnes, M. Q. Ding, M. Lindroos, R. D. Diehl and D. A. King, *Surf. Sci.* 162 (1985) 59.
- [22] K. W. Jacobsen and J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2496.
- [23] R. J. Behm, V. Penka, M.-G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 7486.
- [24] M. Jo, Y. Kuwahara, M. Onchi and M. Nishijima, *Solid State Commun.* 55 (1985) 639.
- [25] J.-W. He and P. R. Norton, *Surf. Sci.* 195 (1988) L199.
- [26] J.-W. He, D. A. Harrington, K. Griffiths and P. R. Norton, *Surf. Sci.* 198 (1988) 413.
- [27] M. Nishijima, J. Yoshinobu, T. Sekitani and M. Onchi, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1308.
- [28] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic, New York, 1982).
- [29] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. 39 (1972), Vol. 1.
- [30] J. A. Gates and L. L. Kesmodel, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 4281.
- [31] J. A. Gates and L. L. Kesmodel, *Surf. Sci.* 124 (1983) 68.
- [32] L. L. Kesmodel, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4646.
- [33] L. L. Kesmodel, G. D. Waddill and J. A. Gates, *Surf. Sci.* 138 (1984) 464.
- [34] B. J. Bandy, M. A. Chesters, M. E. Pemble, G. S. McDougall and N. Sheppard, *Surf. Sci.* 139 (1984) 87.
- [35] N. Sheppard, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988) 589.
- [36] W. Erley, A. M. Baro and H. Ibach, *Surf. Sci.* 120 (1982) 273.

- [37] U. Seip, M.-C. Tsai, J. Koppers and G. Ertl, *Surf. Sci.* 147 (1984) 65.
- [38] J. E. Demuth and H. Ibach, *Surf. Sci.* 85 (1979) 365.
- [39] S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.* 89 (1979) 425.
- [40] H. Ibach and S. Lehwald, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 625.
- [41] N. J. DiNardo, J. E. Demuth and Ph. Avouris, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5832.
- [42] J. A. Strosio, S. R. Bare and W. Ho, *Surf. Sci.* 148 (1984) 499.
- [43] F. Zaera and R. B. Hall, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4318.
- [44] N. R. Avery, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6711.
- [45] Ts. S. Marinova and P. K. Stefanov, *Surf. Sci.* 191 (1987) 407.
- [46] J. E. Parmeter, M. W. Hills and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3563.
- [47] P. Jakob, A. Cassuto and D. Wenzel, *Surf. Sci.* 187 (1987) 407.
- [48] L. H. Dubois, D. G. Castner and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5234.
- [49] C. M. Mate, C.-T. Kao, B. E. Bent and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 197 (1988) 183.
- [50] C. Backx, B. Feuerbacher, B. Fitton and R. F. Willis, *Surf. Sci.* 63 (1977) 193.
- [51] C. Backx and R. F. Willis, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 471.
- [52] J. C. Hamilton, N. Swanson, B. J. Wacławski and R. J. Celotta, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4156.
- [53] Ts. S. Marinova and K. L. Kostov, *Surf. Sci.* 181 (1987) 573.
- [54] H. Ibach, H. Hopster and B. A. Sexton, *Appl. Surf. Sci.* 1 (1977) 1.
- [55] H. Ibach and S. Lehwald, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 407.
- [56] A. B. Anderson and S. P. Mehandru, *Surf. Sci.* 136 (1984) 398.
- [57] J. Evans and G. S. McNulty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983 (1983) 639.
- [58] W. T. Tysoe, G. L. Nyberg and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 135 (1983) 128.
- [59] P. J. Feibleman and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 61.
- [60] J. K. Norskov, S. Holloway and N. D. Lang, *Surf. Sci.* 65 (1984) 137.
- [61] J. E. Parmeter, M. W. Hills and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7952.
- [62] H. Nakatsuji, M. Hada and T. Yonezawa, *Surf. Sci.* 185 (1987) 319.
- [63] M. W. Hills, J. E. Parmeter and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4224.
- [64] G. H. Hatzikos and R. I. Masel, *Surf. Sci.* 185 (1987) 479.
- [65] E. W. Stuve and R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 105.
- [66] M. W. Hills, J. E. Parmeter, C. B. Mullins and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3554.
- [67] M. W. Howard, S. F. Kettle, I. A. Oxton, D. B. Powell, N. Sheppard and P. Skinner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 77 (1981) 397.
- [68] I. A. Oxton, *Rev. Inorg. Chem.* 4 (1982) 1.
- [69] R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 49 (1975) 325.
- [70] M. A. Chesters, G. S. McDougall, M. E. Pemble and N. Sheppard, *Surf. Sci.* 164 (1985) 425.
- [71] J.-W. He and P. R. Norton, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1170.
- [72] R. Raval, S. Haq, M. A. Harrison, G. Blyholder and D. A. King, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 391.
- [73] N. Sheppard and T. T. Nguyen, in: *Advances in infrared and Raman spectroscopy*, Vol. 5, eds. R. J. H. Clark and R. E. Hester (Heyden, London, 1978) p. 67.
- [74] A. Wander, P. Hu and D. A. King, *Chemk. Phys. Lett.* 201 (1993) 393.
- [75] B. Voigtlander, D. Bruchmann, S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.* 225 (1990) 151.
- [76] G. D. Mahan and A. A. Lucas, *J. Chem. Phys.* 68(4) (1978) 1344.
- [77] F. Zaera and R. B. Hall, *Surf. Sci.* 180 (1987) 1.
- [78] C. Nyberg, C. G. Tengstal, S. Anderson and M. W. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 87.
- [79] J. A. Gates and L. L. Kesmodel, *Surf. Sci.* 120 (1982) L461.

- [80] H. Steininger, H. Ibach and S. Lehwald, Surf. Sci. 117 (1982) 685.
- [81] E. Yagasaki and R. I. Wasel, Surf. Sci. 222(1989) 430.
- [82] J. Hiraishi, Spectrochim. Acta A25(1969) 749.
- [83] D. B. Powell, J. G. Scott and N. Sheppard, Spectrochim. Acta A28 (1972) 327.
- [84] G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1013.