

金属表面での電子励起による H^+ の脱離

笠 井 秀 明

大阪大学工学部応用物理学科 〒565 吹田市山田丘 2-1

(1989年12月25日 受理)

Electron Stimulated Desorption of H^+ from Metal Surfaces

Hideaki KASAI

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University
2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received December 25, 1989)

100 eV 程度のエネルギーをもつ電子を固体表面に入射すると、表面に化学吸着している原子や分子 (吸着子) は電子的に励起され、表面から脱離してくる。この現象は電子励起 (刺激) 脱離として良く知られており、脱離してくるイオンの運動エネルギー分布や角度分布の測定によって、表面における吸着子の局所的な構造や電子状態に関する情報を得ることができる。ところが、イオン化された吸着子は表面からの脱離過程で表面電子系との相互作用によって高い確率で中性化され、場合によっては再び表面に捕らえられたり、中性粒子として脱離してきたりするため、イオン化された吸着子がイオン状態のまま脱離してくる確率 P はかなり小さくなる。このことが固体表面での電子励起の場合と気相での電子励起の場合との違いであり、確率 P の小さな値にも、脱離してくるイオンの運動エネルギー分布や角度分布と同様に、表面における吸着子の局所的な構造や電子状態が強く反映されていると考えられる。そこで、ここでは遷移金属たとえばタングステン表面に原子状態で吸着している水素を例にとり、電子励起による脱離過程のダイナミックスを中心にして、イオンの脱離断面積に含まれる escape probability, P , をミクロな立場から解析した結果について報告する。

1. はじめに

固体表面での原子や分子の吸着構造を調べる手段としては、例えば、低速電子回折法 (Low Energy Electron Diffraction, LEED)、角度分解内殻光電子分光法 (Angle-Resolved Core-Level Photoemission Spectroscopy)、透過電子線回折法 (Transmission Electron Microscopy, TED)、走査型トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) など様々な実験方法があるが、この解説でふれる電子励起 (刺激) 脱離 (Electron Stimulated Desorption, ESD) もその一つである¹⁻¹⁵⁾。

電子励起 (刺激) 脱離においては、固体表面に 100~500 eV 程度のエネルギーをもつ電子をあて、表面に吸着している原子や分子 (吸着子) を電子的に励起 (イオン化) し、表面から脱離してくる吸着子の運動エネルギー分布や角度分布を測定するが、その結果には表面における吸着子の局所的な構造や電子状態に関する情報が含

まれている。ところが、固体表面の電子系との相互作用によって、脱離過程で再中性化などの荷電状態の変化が、高い確率で起こり、表面でイオン化された吸着子は、場合によっては再び表面に捕らえられたり、中性粒子として脱離してきたりするため、イオン化された吸着子がイオン状態のまま脱離してくる確率 P はかなり小さくなる。このことが固体表面での電子励起の場合と気相での電子励起の場合との違いであり、確率 P の小さな値にも、脱離してくるイオンの運動エネルギー分布や角度分布と同様に、表面における吸着子の局所的な構造や電子状態が強く反映される。さらに、固体表面での ESD は吸着子の脱離過程とその電子状態の緩和過程とがダイナミックに競合する典型的な現象の一つであり、実験データの定量的な解析には脱離過程での表面電子系と励起状態にある粒子との動的な相互作用をミクロな立場から理解する必要がある。そこで、以下ではとくに、脱離過程での表面電子系とイオン化された吸着子との動的な相互作用に対

するミクロな立場からの解析と、表面でイオン化された吸着子が最終的にイオン状態で観測される確率 (escape probability) P の計算を通して、電子励起による脱離過程のダイナミックスに対する一つの理論的アプローチについて解説する。

2. Escape Probability P

2.1 脱離粒子の運動方程式

固体表面での電子励起によって脱離してくるイオンに対する断面積 σ は $\sigma = \sigma_0 P$ と書くことができる⁷⁾。ここで、 σ_0 は吸着子のイオン化に対する断面積で、気相での原子や分子のそれに相当しており¹⁰⁾、また、 P は表面でイオン化された吸着子がイオン状態で脱離してくる確率 (escape probability) である。遷移金属、例えばタンゲステンに吸着している水素の場合^{7,8)}では、 P は 10^{-5} 程度になる。 P が 1 に比べて非常に小さいのは、既に述べたように、脱離過程で生じる金属表面の電子系との相互作用による再中性化などの荷電状態の変化が主な原因と考えられる。

一般に、表面から脱離してくる吸着子の運動は次のシュレーディンガー方程式で記述される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[\frac{p^2}{2m} + V_i(x) + iW(x) \right] \Psi(x, t) \quad (1)$$

ここで、 $V_i(x)$ はイオン化された吸着子に対するポテンシャルで、 $W(x)$ は retunneling rate である。また、ここでは簡単のため、粒子は表面垂直方向 (x 方向) に脱離してくるとしている。(1)式を形式的に解くと P は

$$P = \exp \left[\int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty dx \frac{2}{\hbar} W(x) |\Psi(x, t)|^2 \right] \quad (2)$$

で与えられることがわかる。ただし、 $\Psi(x, t)$ は各時刻 t でのシュレーディンガー方程式の規格化された解であり、また、 $t=0$ のときから脱離が始まるとしている。上式より、 P を求めるためには、 $V_i(x)$ と $W(x)$ を知る必要があるが、それは次節で行うことにして、ここでは P に対する表式(2)と Menzel, Gomer, Redhead (MGR モデル) によって導かれた表式⁷⁾との関係を見ることにする。そのために、次のように定義されるイオンの波束の重心 x_c と平均運動量 p_c を導入する¹⁰⁾。

$$x_c(t) = \int_{-\infty}^\infty dx \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) \quad (3)$$

$$p_c(t) = \int_{-\infty}^\infty dx \Psi^*(x, t) p \Psi(x, t) \quad (4)$$

このとき、 x_c および p_c はそれぞれ次の運動方程式にしたがうことがわかる。

$$dx_c/dt = p_c/m + 2\langle (x - x_c) W \rangle / \hbar \quad (5)$$

$$dp_c/dt = -\langle V'(x) \rangle + \langle p W + W p \rangle / \hbar \quad (6)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle = \int_{-\infty}^\infty dx \Psi^*(x, t) \dots \Psi(x, t)$ 、 $p = -i\hbar d/dx$ である。(5)式は波束の重心の時間的変化が平均運動量 p_c に一致しないことを示しており、これは retunneling rate $W(x)$ が x に依存すると、波束の各部分が異なる割合で消失していくことを反映していると考えられる。次に $V'(x)$ 、 $W(x)$ を $x = x_c$ のまわりで展開して、その最低次の範囲で(5)、(6)式の右辺を評価すると、それぞれ

$$dx_c/dt \approx p_c/m + 2W'(x_c)D_{xx}/\hbar \quad (5')$$

$$dp_c/dt \approx -V'(x_c) + 2W'(x_c)D_{xp}/\hbar \quad (6')$$

を得る。ここで、

$D_{xx} = \langle (x - x_c)^2 \rangle$ 、 $D_{xp} = \langle (x - x_c)(p - p_c) + (p - p_c)(x - x_c) \rangle / 2$ である。さらに、 P に対する表式(2)に含まれている積分の中にある W についても同様の評価をする、と、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty dx W(x) |\Psi(x, t)|^2 \\ = W(x_c) + W''(x_c)D_{xx}/2 \end{aligned} \quad (7)$$

を得る。(5')、(6')、(7)式で右辺の第2項を無視すると、 P に対して次式を得る。

$$P = \exp \left[\int_0^\infty dt 2W(x_c(t))/\hbar \right] \quad (8)$$

また $dx_c/dt = p_c/m$ 、 $dp_c/dt = -V'(x_c)$ となる。これが Menzel, Gomer, Redhead によって導かれた P に対する古典的な表式であり、(5')、(6')、(7)式の右辺第2項はそれらに対する量子補正項を表している。古典的に取り扱う場合に比べると、量子補正項を考慮した場合には、脱離粒子の重心位置の時間的変化が大きくなる傾向をもつため、 P は大きくなることが期待される。実際、以下で示されるように、タンゲステン表面から脱離する水素の場合には、30% 程度の量子補正のあることがわかる。同様にシュレーディンガー方程式(1)を満たす波動関数 Ψ も WKB 近似の形式で

$$\Psi(x, t) = \pi^{-1/4} b^{-1/2} \exp[iS(x, t)/\hbar]$$

と書く。そして、 $S(x, t)$ を x_c のまわりで次のように展開する。

$$\begin{aligned} S(x, t) = S_0(t) + S_1(t)(x - x_c) \\ + S_2(t)(x - x_c)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

このとき、 $S_{1(0)}(t) = p_c$ 、 $S_{1(1)}(t) = 0$ 、 $D_{xx} = \hbar/[4S_{2(1)}(t)]$ 、 $D_{xp} = \hbar S_{2(2)}(t)/[2S_{2(1)}(t)]$ となり、また $S_{2(0)}$ 、 $S_{2(1)}$ はそれぞれつぎの方程式をみたすことがわかる。

$$\begin{aligned} dS_{2(0)}(t)/dt = -2[S_{2(1)}(t)]^2 \\ - [S_{2(1)}(t)]^2 / m - V''(x_c)/2 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} dS_{2(1)}(t)/dt \\ = -4S_{2(2)}(t)S_{2(1)}(t)/m - W''(x_c)/2 \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、 $S_{1(0)} = \text{Re} S_1$ 、 $S_{1(1)} = \text{Im} S_1$ 、 $S_{2(0)} = \text{Re} S_2$ 、 $S_{2(1)}$

$=ImS_2$ である。したがって、(5'), (6'), (10), (11)式を連立させて解き、これを(7), (2)式に代入することによって、近似的ではあるが、量子補正を考慮した escape probability P がもとめられる。そのためには脱離してくるイオンに働くポテンシャル $V_i(x)+iW(x)$ をもとめなければならない。

2.2 脱離してくるイオンに働くポテンシャル

ところで、基底状態にある吸着子に働くポテンシャル $V_0(x)$ は吸着エネルギー、吸着状態での振動エネルギーさらに吸着位置 x_0 の実験データや計算結果から定めることができるが、 $V_i(x)$ についても ESD で脱離してくるイオンのもつ運動エネルギー分布(平均運動エネルギーと分布の幅)から推定することができる。例えば、タングステン-水素系では $V_0(x)$ をモースポテンシャル

$$V_0(x) = D \{ \exp[-2\alpha(x-x_0)] - 2 \exp[-\alpha(x-x_0)] \} \quad (12)$$

で記述するとき、パラメーター D , α , x_0 はそれぞれ 2.8 eV, $0.9 \text{ \AA}^{-1}$, $1.8 \text{ \AA}$ となる¹⁷⁻¹⁹⁾。またこのとき、基底状態の波動関数 $\Psi_0(x)$ はガウス型の関数として近似的に

$$\Psi_0(x) = \pi^{-1/4} b^{-1/2} \exp[-(x-x_0)^2/2b^2] \quad (13)$$

とかける。ただし、 $b = \sqrt{\hbar/m\omega_0}$ (m , ω_0 はそれぞれ水素原子の質量と吸着状態での振動数である)。一方、脱離してくるイオンに働くポテンシャル $V_i(x)$ を

$$V_i(x) = V_{i0} \exp[-\beta(x-x_0)] \quad (14)$$

で記述するとき、 V_{i0} は ESD で脱離してくるイオンのもつ運動エネルギーの平均値に相当し、また、 $t=0$ のときの基底状態の波動関数 Ψ_0 の広がり脱離イオンの運動エネルギー分布の幅を与えているとすると、 $V_{i0} \approx 2.0 \text{ eV}$, $\beta \approx 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ となる。ただし、 V_0 と V_i を測るときのエネルギー原点のとりかたには、水素原子のイオン化エネルギー I (13.6 eV) に相当する差 ($V_i(x \rightarrow \infty) - V_0(x \rightarrow \infty) = I$) がある。Fig. 1 には、タングステン-水素系の基底状態のポテンシャル $V_0(x)$ と励起状態でのポテンシャル $V_i(x)$ が描かれている。以上のように種々の実験データから脱離イオンに働くポテンシャルの実数部分をもとめることができる。脱離してくるイオンに働くポテンシャルの虚数部分である retunneling rate $W(x)$ は、イオン化された吸着子が金属表面電子系との相互作用によって中性化などの荷電状態の変化を受けるために現れているから、 $W(x)$ を求めるためには、このことを考慮した微視的な計算を行わなければならない。しかし、密度汎関数法²⁰⁾では励起状態を取り扱うことはかなり困難であり、また、有限クラスターによる計算²¹⁾では金属の伝導電子の連続状態が取り扱えない。このことから、 $W(x)$ の微視的な計算はこれまでは、なされ

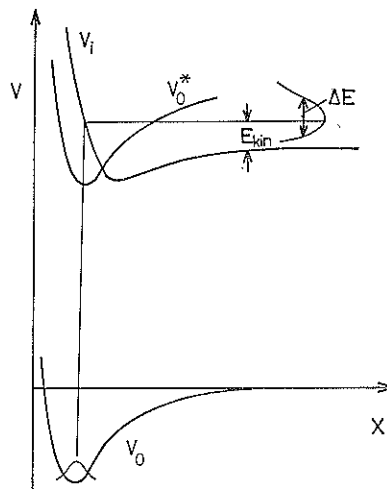


Fig. 1 Gas-surface potential energy diagram relevant to the electron stimulated desorption. As a reference, a curve V_0^* is drawn in the figure which contains electron-hole pair excitations of the substrate relative to the ground state curve V_0 .

ていないようである。ところで、金属表面での吸着子の電子状態や動的過程で金属電子系と吸着子の間で生じる電荷交換やエネルギー散逸などを記述できるモデルとして Newns-Anderson モデルが広く用いられているが²²⁻²⁵⁾、次節でもこのモデルを使って $W(x)$ を求める^{12,13)}。

2.3 Retunneling Rate W

吸着子と金属表面の電子系を次のハミルトニアンで記述する。

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_a \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{k,\sigma} (V_{ak} C_{a\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + \text{h.c.}) \quad (15)$$

ここで、第1項は金属の伝導電子の運動エネルギー、第2項は吸着子に局在した軌道にある電子のエネルギー、第3項は吸着子上の2電子間に働くクーロン相互作用、第4項は吸着子に局在した軌道と金属の伝導電子の状態間の電子の飛び移りを表している。吸着子のイオン化エネルギー I , 電子親和力 A がそれぞれ $-\epsilon_a$, $-(\epsilon_a + U)$ で与えられると考えてよい。以下では簡単のため、表面から吸着子までの距離 x に依存するのは V_{ak} のみで、 ϵ_a , U は x に依存しないとす。また、エネルギーはフェルミレベルを基準にして測ることにする。Fig. 2 にはこのハミルトニアンで記述される電子系に対するエネルギーダイアグラムが描かれている。タングステン仕事関数 ϕ が 4.5 eV で真空レベルよりそれだけさがった所にフェルミレベルがあり、バンド幅は 10.5 eV で、

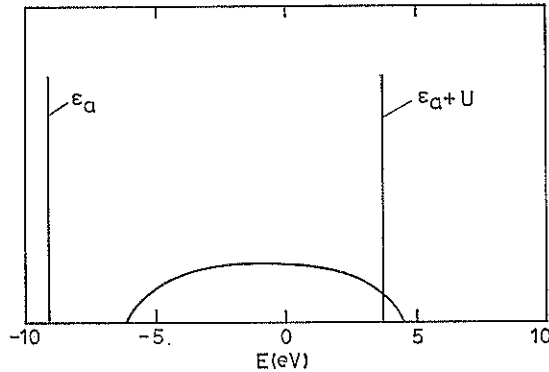


Fig. 2 Energy diagram for the electronic system.

バンドの中心はフェルミレベルから 0.79 eV さがった所にある。一方、水素原子は真空レベルから 0.75 eV 下に電子親和力レベルがあり、13.6 eV 下にイオン化レベルがある。表面への入射電子によって、このイオン化レベルにいた電子が励起され、イオン化レベルが空になるが、この空になったイオン化レベルの軌道を金属の伝導電子がうめることによって、脱離イオンの荷電状態が変化する。ところで、この系の特徴の1つはイオン化レベルが金属の伝導電子のバンドの底よりも下に位置していることであり、1 電子的な共鳴トンネル遷移では中性化することができないということである。勿論、脱離イオンの速度が極めて速い場合には、そのような遷移機構も考えることができるが²⁴⁾、実験で観測されているような運動エネルギー (～2 eV) では2 電子の遷移をともなうオーグメント過程によってのみ、イオン化レベルの軌道を再び電子で占めることができるようになる。したがって、オーグメント過程を考慮することによって retunneling rate $W(x)$ が有限値をもつことになる。また、ここで考えている状況では、水素の 2s レベル等は金属のフェルミレベルよりも比較的高いところにあるので、これらのレベルを介した中性化は簡単には考えなくてもよいと思われる^{25, 26)}。

さて、吸着子の1 電子グリーン関数 $G(E) \langle\langle C_{a\sigma} : C_{a\sigma}^+ \rangle\rangle_E$ 、2 時間グリーン関数^{12, 13)}

$$E \langle\langle C_{a\sigma} : C_{a\sigma}^+ \rangle\rangle_E = \langle [C_{a\sigma}, C_{a\sigma}^+] \rangle + \langle\langle [C_{a\sigma}, H] : C_{a\sigma}^+ \rangle\rangle_E \quad (16)$$

に従うが、この方程式を解くとグリーン関数が幾つかのポールを持っていることがわかる。それらのポールの中で吸着子が表面から脱離していくときに、適切な値 (この場合には、それは $\epsilon_a + \phi$ である) に漸近していくものが (1) 式の吸着子の運動を記述するシュレーディンガー方程式に含まれる複素ポテンシャル $V_i(x) + iW(x)$ を与えることになる。ここでは、(15) 式のハミルトニアンで

第4項を摂動として取り扱うが、このときグリーン関数 $G(E)$ は近似的に次式で与えられることがわかる¹¹⁻¹³⁾。

$$G(E) = \frac{1}{E - \epsilon_a - nU - \Gamma(E) - \frac{n(1-n)U^2}{E - \epsilon_a - (1-n)U - \frac{1}{\frac{m(E) + \ell(E)}{n(1-n)U}} - \Gamma(E)}} \quad (17)$$

ここで、 n は基底状態で吸着子の局在軌道を占める平均電子数、 $\Gamma(E) = \sum_k |V_{ak}|^2 / (E - \epsilon_k)$ 、 $m(E)$ 、 $\ell(E)$ はともに自己エネルギーに対する多体の寄与を表し、それぞれ V_{ak} の2次および4次の項である。定性的には $m(E)$ は共鳴遷移による寄与を含んでおり、 $\ell(E)$ は2 電子過程をあらわす広い意味でのオーグメント遷移による寄与を含んでいると考えてよい。以下で考える V_{ak} の値の範囲では V_{ak} の6次の項は V_{ak} の4次の項と比べて小さく、簡単のためここでの議論では無視している²⁴⁾。 $\ell(E)$ に含まれる特徴的な項は、例えば、

$$\begin{aligned}
 & |V_{ak}|^2 |V_{ak'}|^2 [1 - f(\epsilon_k)] f(\epsilon_k) / \\
 & [(Z - \epsilon_k)(Z - 2\epsilon_a - U + \epsilon_k') (Z - \epsilon_a - \epsilon_k + \epsilon_k')] \\
 & (Z = E + i0^+)
 \end{aligned}$$

と書ける。ただし、 $f(\epsilon_k)$ はフェルミ分布関数を表している。上式は空のイオン化レベル (ϵ_a) に ϵ_k のエネルギーをもつ伝導電子が遷移し、同時に ϵ_k' のエネルギーをもつ伝導電子がエネルギー E の状態に遷移することを示していると考えてよい。このような V_{ak} の4次で広い意味でのオーグメント過程 (簡単にオーグメント過程と呼ぶ) を表す項のエネルギー依存性を簡単な場合について計算した結果が Fig. 3 に描かれている。金属のバンド (図の斜線を施した部分) はパラボリックでその半分まで電子が詰まっていた、幅は 10.5 eV にとっている。また、吸着子の ϵ_a と U は $2\epsilon_a + U = 0$ を満たす symmetric case とし、 $U = 12.85$ eV にとっており、絶対零度の結果であ

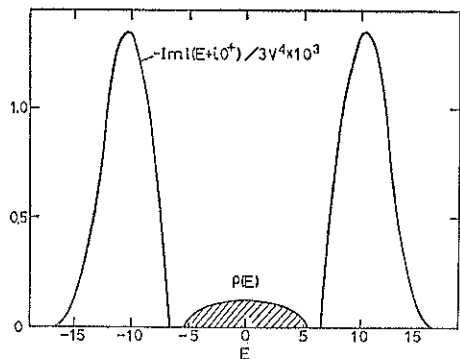


Fig. 3 Spectral function of the fourth-order terms, $-Im l(E+i0^+)$, around the Auger ESD peak.

る。有限温度の効果はここで考えているエネルギースケールからみると無視できる^{23,24)}。オーグジュ過程を考慮しているために、金属の伝導電子のバンドの外に有限の imaginary part の現れていることがわかる。この $\ell(E)$ に現れる imaginary part は吸着子の電子状態密度に現れる ESD ピークに有限の幅をあたえ、したがって、零でない retunneling rate $W(x)$ が生じることになる。Fig. 4 にタングステン表面に吸着しているときの水素原子の電子状態密度 ρ_a が描かれている。ただし、 $\rho_a(E) = -\pi^{-1} Im G(E+i0^+)$ である。 $E = \epsilon_a$ 付近にあるピーク (ESD ピークと呼ぶ) が重要で、基本的にはこのピークの位置と幅が脱離してくるイオンに働く複素ポテンシャルを与える。この計算ではフェルミレベル近傍にも近藤効果と関連して、微小エネルギーの電子励起に対応する近藤ピークが現れるが、簡単のため図では省いてある。熱平衡状態からの微小エネルギーの電子励起が関係する帯磁率や電気伝導度あるいは金属表面での吸着子の低速運動に

対する摩擦係数などには、近藤効果が極めて重要な働きをすることが、このモデルの厳密解を援用した計算など^{27,28)}によって明らかにされているが、ここで考えているような電荷のダイナミックな移動においては、むしろオーグジュ過程に関連したピークが主役をなしていると考えられる。

3. 計算結果

さて、吸着状態では ESD ピークの実数部、 $Re E_0$ は $-V_0(x_0) - V_i(x_0) + \epsilon_a + \phi \simeq -14$ eV であたえられなければならないが、 V_{ak} を 2 eV とすると ESD ピークはフェルミレベルよりも丁度 14 eV 下にくることがわかる。したがって、吸着位置では V_{ak} は 2 eV とればよく、このときの ESD ピークの幅が W に対応している。勿論、実際の計算ではエネルギーを複素平面に拡張して、ポールを探す操作を行っている。retunneling rate W の x 依存性は次の手順で決める。 V_{ak} に対して指数関数型の x 依存性を仮定すると、ポールの実数部、虚数部ともに、ほぼ指数関数型の x 依存性をもつことがわかる。そこで、ポール E_0 の実数部で与えられるイオンに働くポテンシャルの実数部 V_i が実験的に定められたものに一致するように V_{ak} の x 依存性をきめる。そして、そのときのポールの虚数部を retunneling rate $W(x)$ とする。この結果、 $W(x)$ を

$$W(x) = W_0 \exp[-\gamma(x-x_0)] \quad (18)$$

と表すとき、 $W_0 \simeq -0.7$ eV, range parameter $\gamma \simeq 0.4565\beta$ を得る。この $W(x)$ とイオンに働くポテンシャルの実数部 $V_i(x)$ を上記の連立方程式 (2, 5', 6', 7, 10, 11) に代入することによって、escape probability P が求められる。その結果、得られた P の値が Table 1 にまとめられている。このように、 10^{-5} 程度の P がこの

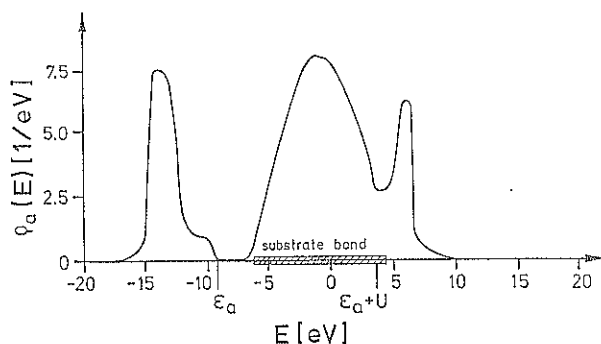


Fig. 4 Adsorbate spectral function $\rho_a(E)$ for $H/W(100)$. The density of states of the metal substrate is taken as $\rho(E) = (8/\pi B^2) [B^2/4 - (E - B/2 + |E_u|)^2]^{1/2} \theta(B/2 - |E - B/2 + |E_u||)$, where B is the effective width of the conduction band and E_u the lower band edge. Used parameters are $B = 10.5$ eV and $E_u = -6.04$ eV.

Table 1 Escape probability P .

W_0 (eV)	P	ΔE (eV)	E_{kin} (eV)
-0.70	0.964×10^{-5}	0.6270	2.0484
-0.69	1.127×10^{-5}	0.6279	2.0483
Classical calculation -0.70	0.697×10^{-5}	0.0	2.0

計算によって導かれることがわかる。また、脱離イオンのもつ運動エネルギーの平均値 E_{kin} や運動エネルギー分布の幅 ΔE も実験結果^{7,8)}との対応は良い。さらに、MGR らの古典的な表式を使った計算の結果も Table 1 にのせてあり、既に述べたように、古典的な計算結果に対する量子補正は約 30% あることがわかる¹³⁾。

4. おわりに

ここではタングステン表面に吸着している水素を例にとって、脱離過程のダイナミックスを中心に、ESD について考えた。前章までに行ってきた計算によって、脱離してくるイオンの運動エネルギー分布や角度分布から、脱離過程でイオンに働くポテンシャルの実数部分 $V(x)$ を推定するには、表面における原子や分子の吸着エネルギー、吸着状態での振動エネルギーや吸着位置に関する知見の必要ことが理解できる。さらに、表面における原子や分子の局所的な構造や電子状態は、表面電子系と脱離してくるイオンとの動的な相互作用を通して、イオンに働くポテンシャルの虚数部分 $W(x)$ にも反映されていることもわかる。結果として escape probability P はかなり小さい値となるが、そのことにも、脱離してくるイオンの運動エネルギー分布や角度分布と同様に、表面における原子や分子の局所的な構造や電子状態が強く反映されているのである。ここでは、電子励起によって脱離してくるイオンと表面電子系との動的な相互作用をミクロな立場から解析し、脱離過程のダイナミックスに関する計算を行ったが、その結果は、タングステン表面に原子状態で吸着している水素の吸着エネルギー、吸着状態での振動エネルギーや吸着位置に関する実験データや計算結果と矛盾なく、電子励起によって脱離してくるイオンの運動エネルギー分布や escape probability P の実験データをほぼ再現できていることが示された。初めに述べたように、表面および表面上の吸着子の構造や電子状態（励起状態を含めて）に関連して、イオン脱離の測定が多く行われている。ここで考えてきたように電子的に励起された吸着子と表面電子系との動的な相互作用をミクロな立場から理解することは、実験データの詳細な解析に必要であるばかりでなく、粒子の脱離過程と励

起状態にある電子系の緩和過程との競合に関する知見を得るためにも、不可欠である。本稿では脱離の機構として、MGR モデル⁷⁾に基づいた話をしたが、内殻電子励起によって生じた基板表面の空孔へ吸着子の価電子が遷移する過程によって吸着子が脱離する Knotek-Feibelman モデル²⁹⁾や中性粒子脱離に対する Antoniewicz モデル³⁰⁾などについては、述べることができなかった。また、別の機会に、光刺激（励起）脱離（Photon Stimulated Desorption, PSD）³¹⁾と共に触れたいと思う。

最後に、ここで述べた ESD に関する研究は、興地研究室と Brenig 研究室で行ってきた研究の一部であり、日頃の有益な議論、援助そして激励にたいし、興地斐男教授、W. Brenig 教授をはじめ、両研究室の皆様へ深く感謝します。

文 献

- 1) J. B. Pendry: "Low Energy Electron Diffraction" (Academic Press, 1974).
- 2) H. Kasai, A. Okiji and K. H. Bennemann: Solid State Commun. **37**, 275 (1981).
- 3) S. Kono, C. S. Fadley, N. F. T. Hall and Z. Hussain: Phys. Rev. Lett. **41**, 117 (1978).
- 4) H. Kasai, Y. Okumura and A. Okiji: J. Phys. Soc. Japan **52**, 14 (1983).
- 5) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: J. Vacuum Sci. Technol. **A3**, 1502 (1985); Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- 6) G. Binnig, H. Rohler, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 7) D. Menzel and R. Gomer: J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964).
P. A. Redhead: Canad. J. Phys. **42**, 886 (1964).
- 8) M. Nishijima and F. M. Propst: Phys. Rev. **B2**, 205 (1970).
K. Ueda and A. Takano: Japanese J. Appl. Phys. **27**, L 2029, L 2032 (1988); **28**, 2594 (1989).
- 9) W. Brenig: Z. Phys. **B23**, 361 (1976).
- 10) P. Schuck and W. Brenig: Z. Phys. **B46**, 137 (1982).
- 11) W. Hubner, W. Brenig and H. Kasai: "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II", ed. by W. Brenig and D. Menzel, Springer Series in Surface Sciences **4**, 44 (1985).
- 12) H. Kasai, W. Brenig and W. Hubner: Surf. Sci. **208**, 487 (1989).
- 13) W. Hubner, W. Brenig and H. Kasai: Surf. Sci. **226**, 286 (1990).
- 14) M. L. Knotek: Rep. Prog. Phys. **47**, 1499 (1984).
- 15) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-I", ed. by N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully and T. E. Madey, Springer Series

- in Chemical Physics **24** (Springer, Berlin, 1983); "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II", ed. by W. Brenig and D. Menzel, Springer Series in Surface Sciences 4 (Springer, Berlin, 1985); "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-III", ed. by R. H. Stulen and M. L. Knotek, Springer Series in Surface Sciences **13** (Springer, Berlin, 1988).
- 16) L. J. Kieffer and G. H. Dunn: Rev. Mod. Phys. **38**, 1 (1966).
 - 17) H. Froitzheim: Springer Topics in Current Physics **4**, 205 (1977).
 - 18) P. Nordlander, S. Holloway and J. K. Norskov: Surf. Sci. **136**, 54 (1984).
 - 19) Y. J. Chabal: Phys. Rev. Lett. **55**, 845 (1985).
 - 20) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** B 868 (1964).
W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
 - 21) W. A. Goddard III, I. J. Barton, A. Redondo and T. C. McGill: J. Vac. Sci. & Technol. **15** 1274 (1978).
H. Adachi, M. Tsukada, I. Yasumori and M. Onchi: Surf. Sci. **119**, 10 (1982).
 - 22) D. M. Newns: Phys. Rev. **178**, 1123 (1969).
 - 23) H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci. **183**, 147 (1987).
 - 24) H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci. **197**, 515 (1988); **216** (1989) and in preparation.
 - 25) A. Yoshimori and K. Makoshi: Prog. Surf. Sci. **21**, 251 (1986).
 - 26) H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci. **224**, 31 (1989).
 - 27) A. Okiji and N. Kawakami: J. Appl. Phys. **55**, 1931 (1984).
 - 28) A. Okiji and H. Kasai: Surf. Sci. **188**, L 717 (1987); Phys. Rev. **B 38**, 8102 (1988).
 - 29) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
 - 30) P. R. Antoniewicz: Phys. Rev. **B 21**, 3811 (1980).
 - 31) T. E. Madey, R. Stockbaum, J. F. van der Veen and D. E. Eastman: Phys. Rev. Lett. **45**, 187 (1980).
K. Mase, S. Mizuno, M. Yamada, I. Doi, T. Katsumi, S. Watanabe, Y. Achida and Y. Murata: J. Chem. Phys. **91**, 590 (1989).