

光刺激脱離過程に対する理論的アプローチ

相澤 秀昭・常行 真司

東京大学物性研究所 ☎ 106-8666 東京都港区六本木 7-22-1

(1997 年 11 月 19 日受理)

Theoretical Approach to Photo-induced Desorption

Hideaki AIZAWA and Shinji TSUNEYUKI

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8666

(Received November 19, 1997)

Photo-induced desorption of molecules from metal surfaces is discussed. First, we present potential energy surfaces as a function of the distance between the adsorbate and the surface for CO and NO on Pt, which have been calculated using three-atom clusters to model the chemisorption systems, and discuss the desorption processes in terms of the Menzel-Gomer-Redhead (MGR) model. In the MGR model, the initial excitation by photons is assumed to be localized around the adsorbate, but a calculation with an extended slab to represent CO/Pt(111) suggests that states derived from the adsorbates are extended over the substrate, implying that this assumption is not always valid. A desorption mechanism via the nonadiabatic coupling is then illustrated that describes desorption processes in which the initial excitation is extended over the substrate. Finally, several important issues remaining to be solved are presented.

1. は じ め に

固体表面に分子が吸着している系に光を照射することによって引き起こされる表面反応¹⁾は、例えば焦点を絞ったレーザーを用いることによって特定の表面領域においてのみ起こすことが可能であるという点で、熱的な過程とは対照的である。この特性は空間的に高い分解能を持つ表面加工等が望まれる際に非常に有用であると考えられる。これは空間的な意味での選択性であるが、その他にも例えばレーザー波長、すなわち光子のエネルギーを変化させることによって表面反応の種類を選択することも原理的には可能であると考えられ、このような様々な意味での高い選択性のために表面光反応の理解は工業上の応用という面で非常に重要である。一方、表面光反応は、光と表面との相互作用、電子励起による化学結合の安定性の変化、電子系と原子核運動の自由度の間のエネルギー移動といった基礎的にも非常に重要な問題を含んでおり、実験および理論双方からのアプローチが期待されるところである。ところで複雑な表面反応を理解するためにはより単純なその素過程一例えば光脱離や光解

離、あるいは光によって促進される分子拡散など一から理解を進めるというのが道理であろう。以下では実験的にも盛んに研究されている光脱離過程に焦点を絞って理論的なアプローチでどのようなことがいえるのかについて議論していこう。

光脱離過程は様々な系について観測されているが^{2, 3)}、ここではもっとも精力的に研究されている遷移金属表面上の CO および NO 分子に着目する。Pt(111) 表面の場合には、NO は 6.4, 5.0, 3.5 および 2.3 eV のすべての光子エネルギーに対して脱離することがわかっている³⁻⁵⁾。一方、CO は 6.4 および 5.0 eV の場合には脱離するが、3.5 eV では脱離の断面積が非常に小さくなり、2.3 eV では観測されなくなる^{3, 6)}。NO, CO ともにオントップサイトとブリッジサイトに吸着するものがあるが、このうちオントップサイトに吸着しているもののみが脱離し、またブリッジサイトに吸着している NO については光子吸収によって解離することもわかっている⁵⁾。これらは上述した光化学反応の高い選択性の好例といえよう。また、NO/Ni(100)⁷⁾、NO/Ni(111)⁸⁾、CO/Ni(111)⁹⁾ および NO/Pd(111)¹⁰⁾ の各系では光脱離は観測されてお

らず、Pt表面とは対照的である。これはNi, Pd, Ptが周期表の同じ列にあるよく似た元素であることを考えると奇妙である。

光脱離過程、より一般には電子遷移によって誘起される脱離過程(Desorption Induced by Electronic Transitions, 略してDIETと呼ばれる)を記述する一般的なモデルとしてMenzelとGomer⁽¹¹⁾, およびRedhead⁽¹²⁾によって提唱されたMGRモデル⁽¹³⁾がある。このモデルの概略をFig. 1に示す。基底状態にある吸着子は光吸収による電子遷移によって反発性のポテンシャル面に乗り移り、運動エネルギーを得ながら表面から離れていく。しかし表面というエネルギーの散逸先の存在のために吸着子はいつまでも励起状態にいることはできず、ある寿命の後に脱励起して基底状態のポテンシャル面に戻ることになる。もし寿命が十分長くて、脱励起の際にすでに脱離に十分な運動エネルギーを得ていれば吸着子は脱離する。一方、寿命がある臨界値より小さいと再び基底状態のポテンシャル井戸に捕獲されてしまう。一般に金属表面の場合には電子-正孔対の生成という散逸経路があるために寿命(の平均値)は非常に短くなり、脱離確率はとても小さくなる。ところで、ここでいう励起状態とは一体何であろうか? MGRモデルでは吸着子とその近傍のいくつかの表面原子から構成されるいわゆる“表面分子”(surface molecule)⁽¹⁴⁾を念頭において、その分子の結合性の軌道から反結合性の軌道への電子遷移を暗に仮定している。したがって、このモデルでは光による電子励起が吸着子近傍に局在しているという立場に立っていると考えられる。この描像のもとで電子状態計算からどのようなことがいえるかについて次に見てみよう。

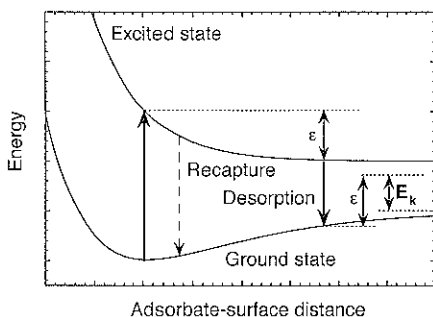


Fig. 1 Schematic illustration of the MGR model for desorption induced by electronic transitions. The adsorbate acquires a kinetic energy, ϵ , while residing on the potential energy surface of the excited state. If the lifetime of the excitation is large enough, the adsorbate desorbs with a kinetic energy E_k , but if not, it is recaptured by the potential well of the ground state.

2. クラスターを用いたポテンシャル面の計算

我々は、Pt表面上のCOおよびNOの基底状態および電子励起状態でのポテンシャル面の計算を行った^{15, 16)}。表面吸着系は3原子、すなわち吸着分子の2原子と表面の1原子からなるクラスターで近似した。上述したように、MGRモデルで考えられている励起状態とはこのようなクラスター(表面分子)の励起状態に対応していると考えることができる。電子状態計算は配置間相互作用法(CI法)⁽¹⁷⁾に基づいており、基底状態の電子配置から最大2個の一電子軌道の置換をした電子配置まで考慮している、いわゆるSDCI計算である⁽¹⁸⁾。得られたポテンシャル面をFig. 2に示す。ところで、COの遷移金属表面上への(基底状態における)吸着のメカニズムとして一般に広く知られているBlyholderモデルによると⁽¹⁹⁾、COのHOMOである 5σ 軌道とLUMOである 2π 軌道が吸着結合の形成に寄与すると考える。(これらの寄与はそれぞれ 5σ donation および 2π backdonation と呼ばれる)。 5σ 軌道は金属表面側の状態と相互作用して、 $5\sigma_a$

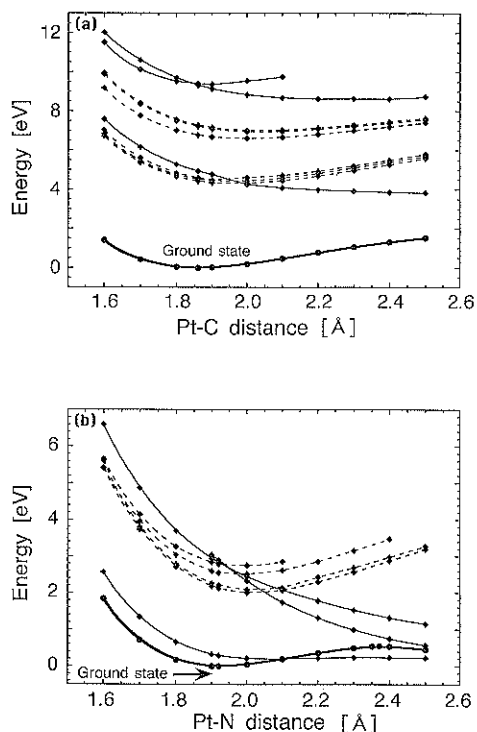


Fig. 2 Potential energy surfaces as a function of the distance between the adsorbate and the surface for the three-atom clusters (a) PtCO and (b) PtNO. The solid and dashed lines represent excited states with an electron excited to the $5\sigma_a$ and $2\pi_a$ levels, respectively.

と $5\sigma_a$ に分裂し、 $5\sigma_a$ のエネルギー準位はフェルミ面より上にきて非占有状態になる。(下添字の b, a はそれぞれ、結合性 (bonding), 反結合性 (anti-bonding) を示す)。Fig. 2 の実線はこの $5\sigma_a$ に対応する状態へ電子励起した場合のポテンシャル面であり、CO および NO の両方の場合とも反発的になっていることがわかる。一方、分子の 2π 軌道に由来する状態へ励起した場合のポテンシャル面が Fig. 2 に破線で描かれているが、上の場合とは対照的に、完全に斥力的にはなっていない (ただし、エネルギー最小点の位置が基底状態のそれよりも若干表面から離れたところにきていることからこの 2π に由来する状態も表面と分子の間の結合に関して反結合的な性格を持つことがわかる。以後、この状態を $2\pi_a$ と記すことにする)。これらの計算結果からは $5\sigma_a$ に対応する状態への電子遷移が脱離を引き起こしていると考えられる。そのような電子遷移に必要な最低のエネルギーは Fig. 2 からわかるように、NO の場合のほうが CO の場合よりもはるかに小さくなるが、これは前章で述べた CO と NO の光脱離の光子エネルギー依存性の実験結果とも定性的に合致する。この計算結果は、NO は CO より 1 つ余計に 2π 軌道に電子を持っており、それに対応して吸着系でも比較的高いエネルギー準位に占有電子を持っているため、この準位から $5\sigma_a$ 軌道への励起には小さなエネルギーしか必要ないからであると理解できる。また、Rangelov らは、逆光電子分光法によって CO/Ni(110)、CO/Pd(110)、および CO/Pt(110) に対して非占有状態のバンドを観測したが、CO/Pt(110) の場合だけ 2π 由来のバンドに特徴的な分散とは異なる分散を示すバンドが 2π 由来のバンドよりエネルギー的に低いところに見られ、彼らはこれが $5\sigma_a$ に対応する状態であると主張した²⁰⁾。そこで、彼らの実験結果を、 $5\sigma_a$ に対応する状態が Pt にだけ存在し Pd や Ni では存在しないというように解釈すると、 $5\sigma_a$ への電子励起が脱離に関与しているというメカニズムは光脱離の実験結果—すなわち、Pt 表面では脱離が起こるが、Pd や Ni 表面からは脱離が観測されないということ—を矛盾なく説明する。

ところで、これまでの議論はポテンシャル面の形状のみを議論しており、MGR モデルにおけるもう 1 つの重要な量である励起寿命を考慮していないという点で不十分である。すなわち、もし $5\sigma_a$ 状態への励起の寿命が非常に短ければ、ポテンシャル面が斥力的であっても脱離は起こらないわけである。上述の計算で用いた 3 原子クラスターはオントップサイトに吸着した系を模したものであるが、一方ブリッジサイトに吸着した系に対応する 4 原子クラスター Pt_2CO を用いた計算も行われており²¹⁾、やはり上述の $5\sigma_a$ 状態に対応する (主に金属表面

からの寄与からなる) 状態への電子遷移によってポテンシャル面の形状が斥力的になることが示されている。しかし、前章で述べたように実験的にはブリッジサイトからは脱離は起こらない。これは、ブリッジサイトのほうがオントップサイトよりも分子と表面の間の相互作用が大きいから励起寿命が短いという論理で説明できるかもしれないが、ポテンシャル面の計算だけから議論することがいかに不十分であるかを如実に示している。励起寿命に関する理論的なアプローチは今後の重要な課題の一つである。

3. スラブを用いたより現実的な計算

前章では 3 原子クラスターに対する計算結果を示した。3 原子クラスターが Pt と CO (あるいは NO) の間の結合の本質的な部分を記述するのに十分であることは、より大きな (Pt 原子を 10 個含む) クラスターとの比較からわかっているが¹⁶⁾、3 原子クラスターで得られる 1 電子軌道が現実的な 2 次元的に広がった表面上でどのような性質を持つようになるかは興味深いところである。そこで、我々は Pt(111) 表面を 2 次元的には無限に広がるスラブで近似して、そのスラブ上での CO 分子の吸着の様子を密度汎関数法および局所密度近似に基づく計算によって調べた²²⁾。計算量の関係もあってスラブ中の Pt 原子層は 2 層のみ取っている。なお、スラブにおける表面原子層の数は、2 層でも比較的高い精度の結果が得られることが CO/Cu(100) に対する計算で示されている²³⁾。波動関数の展開は平面波基底を用いており、カットオフエネルギーは 40 Ry とした。k 点サンプリングには一様に分布した 16 個の k 点を用いた。ところで小さな分子やクラスターにおける化学結合の様子は分子軌道論の立場から Mulliken のポピュレーション解析²⁴⁾のような方法で理解することができるが、広がった系における化学結合の成り立ちについて議論するのはそれほど単純ではない。Hoffmann はある注目した化学結合への各一電子軌道の寄与 (overlap population) で重みをつけた状態密度 (COOP 曲線と呼ばれる。COOP は Crystal Orbital Overlap Population の略) を考えることによってこの問題を解決した²⁵⁾。しかし容易に計算の精度を上げられることなど様々な理由から現在広く行われるようになった平面波基底 (と擬ポテンシャル) による計算法では、原子軌道のような関数で一電子波動関数を展開する方法と違い、化学結合という局所的な性質に関する情報を引き出すのは困難である。そこで我々は平面波基底を用いた計算に適用可能なポピュレーション解析の方法を考案した²²⁾。この方法では、まず全系 (今の場合には CO/Pt(111) 系) を 2 つの部分系、すなわち部分系 A (CO 分

子のみからなる)と部分系B(Pt表面のみからなる)に分割して、それぞれの部分系に対して一電子波動関数 $\{\chi_i^A\}$ および $\{\chi_i^B\}$ を求める。そして、これらを基底関数として全系に対する一電子波動関数 $\{\psi_i\}$ を次のように展開する。

$$\psi_i = \sum_j c_{ij}^A \chi_j^A + \sum_k c_{ik}^B \chi_k^B \quad (1)$$

得られた展開係数 $\{c_{ij}^A\}$ および $\{c_{ik}^B\}$ から gross population や overlap population などの諸量が計算できる。ここで、 $\{\chi_i^A\}$ および $\{\chi_i^B\}$ の計算には、全系の波動関数を求める際に用いたものと同じユニットセル、および同じカットオフエネルギーの平面波基底を用いることが重要である。この方法によって得られた COOP 曲線を Fig. 3 に示す。正(負)の値は Pt-CO 結合に対して結合性(反結合性)であることを示す。フェルミ準位 (E_F) より上の非占有準位の中に 3 原子クラスターにおける 5σ および $2\pi_a$ に対応する強い反結合性を示すピークが見られる。

Fukutani らは Pt(111) 面に少量の Ge をドーブした表面合金上での CO および NO の吸着状態を調べ²⁰⁾、熱脱離の測定から吸着エネルギーは清浄 Pt(111) 表面における値と比べてかなり小さくなっていることを示した。一方、赤外吸収によって測定した C-O 結合の振動数は表面合金上と清浄 Pt(111) 面上でほとんど同じであった。Ge の役割は Pt の d バンドに電子を与えることであると考えられている。Fig. 3 に示した結果によると、与えられた電子は $2\pi_a$ 状態ではなくエネルギー的に低い位置にある 5σ 状態をまず占有すると考えられ、これは Pt-CO 間の結合は弱くするが、C-O 間の結合は変化させないので、上述の実験結果をうまく説明する。ところで、

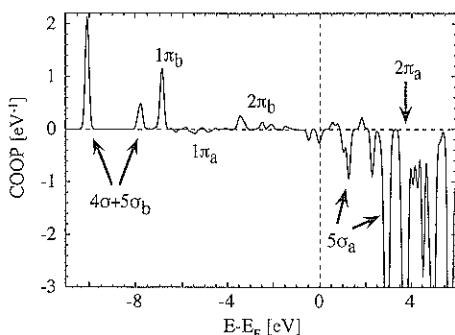


Fig. 3 Crystal orbital overlap population (COOP) curve with respect to the bond between the adsorbate and the surface calculated with a two-dimensionally periodic slab to model CO/Pt(111). Positive and negative values indicate bonding and antibonding contributions to the bond, respectively.

表面合金上での CO および NO の光脱離の振る舞いは清浄表面上とほとんど同じであることがわかっている。Ge をドーブすることによって、表面と吸着子の間の結合に寄与する二つの成分のうち 5σ donation のみが減少し、 2π backdonation は影響を受けないとすると、この実験結果は、光脱離に関与しているのは $2\pi_a$ であるということを示唆し、理論計算から推論された 5σ が関与する機構と相反する結果を与える。どちらの軌道が関与しているかについては、今後の更なる研究が期待される。

Fig. 4 は、吸着系に対して求めた一電子状態に対する、分子の 5σ および 2π 軌道の寄与 (Mulliken が定義するところの gross population²⁰⁾) によって重みをつけた状態密度である。実線は 5σ 、破線は 2π に関するものであり、 5σ のフェルミ面より上の寄与は 5σ donation に、 2π のフェルミ面より下の寄与は 2π backdonation に対応する。Fig. 4 から、これらの寄与がエネルギー的に非常に広がって存在していることが見てとれる。これは吸着子由来の一電子固有状態が、表面に完全に局在した表面状態ではなく、バルクの奥深くまで振幅を持つ、いわゆる共鳴状態であることを示唆する。電子遷移によって、このような無限に広がった状態に電子を一つ占有させても、それは吸着子と表面の間の結合に対して無視できるほど小さな影響しか与えないため、MGR モデルで仮定するようなポテンシャル面の形状の急激な変化は期待できない。ところで、もし光吸収による電子遷移がこのような無限に広がった固有状態間で起こるとするならば、そもそも脱離(吸着子と表面の間の化学結合の切断)という局所的なプロセスは起こりえないであろうと直観的に考えられる。とすると、脱離を引き起こす光吸収の終状態は固有状態の何らかの線形結合で表される、ある程度局在した波束でなければならない。次章では、このような場合にどのようなメカニズムで脱離が起こりうる

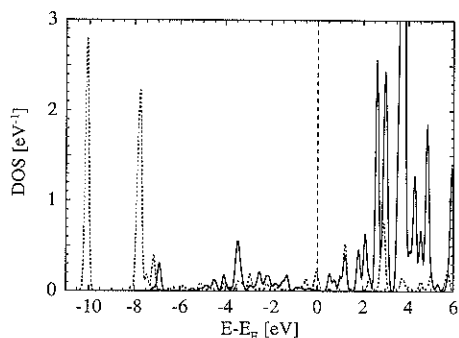


Fig. 4 Density of states weighted by the gross populations of the 5σ (dashed line) and 2π (solid line) orbitals of CO.

か、について議論する。

4. 非断熱カップリングによる脱離機構

光吸収の終状態としての波束が表面から第 N_w 層まで広がっていると仮定する。 N_w が 1 のオーダーの数の場合には MGR モデルにおける“表面分子”内の励起に対応するが、ここでは N_w がある程度大きいとする。この場合、電子励起によって吸着子と表面の間の結合が受ける影響は大まかにいって $1/N_w$ に比例するので、 N_w が十分大きければ、励起状態のポテンシャル面は基底状態のそれとほとんど同じ形になり、MGR モデルのような古典的な描像では脱離は説明できない。Mizuno らは、このような場合の脱離機構として、光吸収によって（核運動に関する）非束縛状態へ基底状態から直接に励起されるというメカニズムを提案した²⁷⁾。Franck-Condon の原理によるとそのような遷移は禁止されるが、彼らは電子遷移の行列要素において Franck-Condon 原理では無視されるような項によって脱離が起こると考えたわけである。一方我々は、光子吸収によって電子系に与えられたエネルギーが原子核の運動の自由度に（断熱近似では無視される）非断熱カップリング項によって移動するという機構を考えた²⁸⁾。この機構について以下に少し詳しく述べよう。

非断熱カップリング項によるエネルギー移動の記述は CO/Cu(100) における CO の分子内振動の緩和過程を説明するのに用いられ、成功を収めている²⁹⁾。振動緩和過程はエネルギーが核運動（分子内振動）の自由度から電子系へと移動するプロセスであるが、光脱離過程では逆

に光吸収によって電子系に与えられたエネルギーが核運動（吸着子-表面間の振動）の自由度へ移動する。断熱近似では全波動関数は電子系の波動関数と核の自由度に関する波動関数の積として表されるが、いくつかの近似をすることによって非断熱カップリング項の行列要素も核に関する部分と電子系に関する部分の積として表すことができる。核に関する部分の計算をしてみると、振動の基底状態からいきなり脱離状態（非束縛状態）に遷移する過程は非常に確率が小さいことがわかった。この過程は気相分子の前期解離過程に対応するものであり、効率的なエネルギーの散逸先がない気相の場合には起こりうると考えられる。一方、振動量子数が一つだけしか違わないような状態間の遷移速度は非常に大きくなることもわかった。したがって、表面吸着系ではむしろ Fig. 5 に示すように、振動状態を一つずつ上がって最後に脱離状態に到達するという過程の方が起こりやすいと思われる。その際、光吸収によって生成されたホットエレクトロンはエネルギーを振動の自由度に与えるため、徐々にエネルギーを失う。このような過程は表面吸着系に特有な過程である。というのも、表面吸着系では気相と違ってポテンシャルエネルギー面がエネルギー的に密につまって存在しているために、離散的なエネルギーを持つ各振動状態間の遷移においてもエネルギー保存の条件を満たすことが常に可能だからである。一方、非断熱カップリング項の行列要素の電子系に関する部分は簡単な式変形をすることによって、（表面から第 N_w 層程度まで広がった）ホットエレクトロンを記述する一電子波動関数と“表面分子”の分子軌道（のうち吸着子-表面間の結

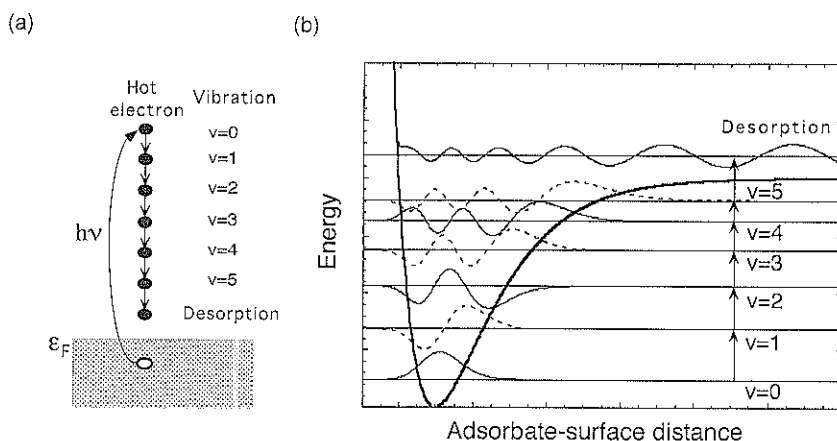


Fig. 5 Schematic illustration of how desorption takes place according to the present mechanism. (a) A photon with energy $h\nu$ generates a hot electron, which decays, giving its energy to the adsorbate-surface vibration. (b) The vibration is excited step-by-step from the ground state ($v=0$) until it arrives at a high-lying bound state ($v=5$ in this case), and then it reaches a desorptive (i.e. unbound) state.

合に関わっているもの)の間の重なり積分に比例することがわかる。このことから、各振動状態間の遷移速度は $1/N_w$ に比例することが示せる。 N_w が無限(アボガドロ数のオーダー程度)に大きいと遷移は起こらなくなるが、これは前章の最後に述べたように、直観的にもっともである。

5. まとめと今後の展望

第2章ではMGRモデルの立場に立ってポテンシャル面の計算からどのような議論ができるかという例を示すとともにその限界にも言及した。例えば反結合性の(非占有)表面状態が存在するような場合には、その状態に電子遷移することによって、MGRモデルのようなメカニズムを考えるのは妥当であろう。しかし第3章で示した計算によって示唆されたように、CO/Pt(111)のような系では吸着子由来の軌道は表面状態にはならずバルクの奥深くまで広がる共鳴状態になると考えられ、MGRモデルのように吸着子近傍に局在したような電子励起を仮定するのは必ずしも正しくないことがわかる。そこで第4章では、初期励起がある程度広がっている場合の脱離機構について議論した。非断熱カップリングによるメカニズムの場合、励起の広がりを N_w とすると脱離確率は $1/N_w$ に比例することを述べた。しかし N_w そのものがどのようなファクターによって決まっているかという問題は現時点では理論の枠外にある。この問題を理論的に取り扱うためには、光と物質(表面)の相互作用を根本からきちんと取り扱うが必要になるであろう。そういった意味で非常にチャレンジングな問題であるが、光脱離ばかりでなく表面における光誘起過程すべての基礎となる最も重要な問題であると思われる。実験的には光による初期励起が吸着子近傍に局在しているか、それとも基板にまで広がっているか、という問題はいくつかの実験においてすでに検討されているがまだ結論は出ていない^{30, 31)}。理論・実験双方からのこの問題に対するアプローチが望まれるところである。

ところで、光脱離過程は励起状態を用いた化学結合の切断という側面のほかに原子核の運動の自由度と電子系の自由度の間のエネルギー移動の過程という側面も持っている。この種のエネルギー移動は様々な動的過程—電子励起が誘起する脱離過程ばかりでなく、吸着子の分子内振動緩和や振動励起、分子吸着の際のエネルギー散逸など—において本質的な役割を果たしていると考えられる。第4章ではこのエネルギー移動を非断熱カップリング項で表すことによって脱離機構を記述するアプローチを紹介した。非断熱カップリング項は、透熱的な描像から出発してそれから透熱状態間のカップリングを考える

というアプローチで現れる物理量(MGRモデルにおける励起状態のポテンシャル面や励起寿命がこれにあたる)とは対照的に、よく定義された物理量であり第一原理的にも容易に計算できる量であることから、非断熱カップリングを用いた定式化の今後の発展が期待される。この定式化によって、エネルギー移動という観点から表面における分子の動的過程の包括的な理解が可能になるかもしれない。

謝 辞

村田好正、福谷克之、興地斐男、笠井秀明の各氏には光脱離過程に関する有意義な議論や助言をしていただきました。ここに感謝の意を表します。また第3章の密度汎関数法による計算では、萩津 格氏を中心になって作成されたプログラム、および小林一昭氏が作成した擬ポテンシャルを用いています。両氏およびプログラムの作成に携わったその他の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 例えば, W. Ho: "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV", ed. by G. Betz and P. Varga (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p.48.
- 2) P. Avouris and R.E. Walkup: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 173 (1989).
- 3) 福谷克之, 村田好正: 日本物理学会誌 **49**, 351 (1994).
- 4) K. Fukutani, Y. Murata, R. Schwarzwald and T.J. Chuang: *Surf. Sci.* **311**, 247 (1994).
- 5) M.-B. Song, M. Suguri, K. Fukutani, F. Komori and Y. Murata: *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, 25 (1994).
- 6) K. Fukutani, M.-B. Song and Y. Murata: *J. Chem. Phys.* **103**, 2221 (1995).
- 7) F. Budde, A.V. Hamza, P.M. Ferm, G. Ertl, D. Weide, P. Andresen and H.-J. Freund: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1518 (1988); P.M. Ferm, F. Budde, A.V. Hamza, S. Jakubith, G. Ertl, D. Weide, P. Andresen and H.-J. Freund: *Surf. Sci.* **218**, 467 (1989).
- 8) J. Yoshinobu, X. Guo and J.T. Yates, Jr.: *J. Chem. Phys.* **92**, 7700 (1990).
- 9) X. Guo, J. Yoshinobu and J.T. Yates, Jr.: *J. Chem. Phys.* **92**, 4320 (1990).
- 10) J.A. Prybyla, T.F. Heinz, J.A. Misewich and M.M.T. Loy: *Surf. Sci.* **230**, L 173 (1990).
- 11) D. Menzel and R. Gomer: *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).
- 12) P.A. Redhead: *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964).
- 13) MGR モデルの簡潔な解説としては R. Gomer: "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I", ed. by N.H. Toik, M.M. Traum, J.C. Tully and T.E. Madey (Springer-Verlag, Berlin, 1983) p.40.
- 14) Surface molecule の概念については例えば S.R. Morrison: "The Chemical Physics of Surfaces, 2nd Edition"

- (Plenum, New York, 1990) Sec. 5.2.
- 15) H. Aizawa and S. Tsuneyuki: *Surf. Sci.* **363**, 223 (1996).
 - 16) H. Aizawa and S. Tsuneyuki: "Elementary Processes in Excitations and Reactions on Solid Surfaces", ed. by A. Okiji, H. Kasai and K. Makoshi (Springer-Verlag, Berlin, 1996) p.45.
 - 17) 例えば I. Shavitt: "Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3", ed. by H.F. Schaefer (Plenum, New York, 1977) p.189.
 - 18) CI 計算はプログラム HONDO (Japan Chemistry Program Exchange, PROGRAM P 048, HONDO v.7.01) を用いて行った。
 - 19) G. Blyholder: *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
 - 20) G. Rangelov, N. Memmel, E. Bertel and V. Dose: *Surf. Sci.* **251/252**, 965 (1991).
 - 21) H. Nakatsuji, H. Morita, H. Nakai, Y. Murata and K. Fukutani: *J. Chem. Phys.* **104**, 714 (1996).
 - 22) H. Aizawa and S. Tsuneyuki: *Surf. Sci. Lett.* **399**, L 364 (1998).
 - 23) G. te Velde and E.J. Baerends: *Chem. Phys.* **177**, 399 (1993).
 - 24) R.S. Mulliken: *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955); *ibid.* **23**, 1841 (1955).
 - 25) R. Hoffmann: *Rev. Mod. Phys.* **60**, 601 (1988); *J. Phys. Condens. Matter* **5**, A 1 (1993).
 - 26) K. Fukutani, T.T. Magkoev, Y. Murata and K. Terakura: *Surf. Sci.* **363**, 185 (1996).
 - 27) M. Mizuno, H. Kasai and A. Okiji: *Surf. Sci.* **310**, 273 (1994).
 - 28) H. Aizawa and S. Tsuneyuki: *Surf. Sci.* **377-379**, 610 (1997).
 - 29) M. Head-Gordon and J.C. Tully: *J. Chem. Phys.* **96**, 3939 (1992).
 - 30) S.A. Buntin, L.J. Richter, D.S. King and R.R. Cavanagh: *J. Chem. Phys.* **91**, 6429 (1989).
 - 31) L.J. Richter, S.A. Buntin, D.S. King and R.R. Cavanagh: *Chem. Phys. Lett.* **186**, 423 (1991).