



表面科学  
シリーズ  
2

編集委員：  
小間篤・八木克道  
塚田捷・青野正和

# 表面における理論 II

## 吸着と動的過程

塚田捷 編

丸善株式会社





表面科学  
シリーズ  
2

編集委員：  
小間篤・八木克道  
塚田捷・青野正和

# 表面における理論 I

## 構造と電子状態

塚田捷 編

丸善株式会社

## 表面科学シリーズの刊行に寄せて

固体表面・界面の精密物性の解明が開始されてほぼ20年が経過した。この間の進歩には目覚ましいものがあるが、それを支えてきたのは、十分に制御された完全性の高い固体表面と界面を作製する手法の確立と、多岐に亙る物性を解明するさまざまな表面測定手法の開発である。また、表面・界面に関して新たに得られた実験的知見と、バルク物性に関して確立された理論を基礎にした固体表面の理論的研究も、表面科学の進展に大きな寄与を果たしてきた。固体表面・界面物性は、物理、化学、生命科学などの基礎科学の観点から広く興味を集める一方、電子工学、金属工学、工業科学、さらには機械工学に及ぶ工学の広い分野においても、重要課題となっている。触媒や金属防食などは固体表面に関する代表的応用分野として古くから興味を持たれてきたが、最近では超LSI、半導体レーザー、高感度センサーなどのエレクトロニクスの分野でも、表面・界面の微視的解明と制御が、その性能を直接左右する重要な問題としてクローズアップされている。

このように、固体表面の問題は基礎・応用両面に亙って重要な課題になりつつある。本シリーズは、この分野の種々の知見をより系統的に、より詳細にまとめた教科書として企画され、全8巻9冊で表面科学全分野の基礎から応用まで網羅するものとなっている。この分野に初めて足を踏み入れる読者並びに表面科学全体を概観したい読者には、第1巻の『表面科学入門』から読まれることをお勧めする。各分野の詳細については第2巻以降の各巻を参照されたい。

本書が、表面科学を専門とする研究者、技術者の座右の書となり、またこの分野の一層の進展に寄与できることを願う次第である。

1994年9月

表面科学シリーズ編集委員

小間 篤  
塚田 捷

八木克道  
青野正和

## 序

本書は表面科学シリーズの第2巻第I分冊を構成し、表面科学の理論的な側面の中でも、表面の電子状態、表面構造、表面磁性など、主に静的な問題を取扱っている。第II分冊では吸着機構と表面の動的過程を議論する。表面の研究では原子的レベルでの物性や諸過程を対象とし、これに基づいて様々な現象を理解する必要がある。そこで理論研究が表面科学の重要な一翼を担うことになり、理論を専門に志す人に限らず、表面科学に携わる学生・研究者・技術者の全てにとって、基本となる理論的方法論の概念を理解することが大切である。

このような立場から本書では、表面の理論研究の基本をできるだけ平易に解説することを目指した。量子力学や統計力学などの基礎を序章で簡潔に述べたのも、この意図に沿ったものである。表面の電子状態は表面構造や表面反応を理解する要であるので、かなり詳しい議論を展開した。特に構造と電子状態の密接な関連や、表面に特有な構造の電子論的な起源などについても、典型的な例を選んで総合的な理解ができるように記述をおこなった。いっぽう、表面磁性の原子尺度からの研究はこれからの発展が大きく期待される分野であり、理論研究の最前線の例として、理論と実験の比較を行いつつやや高度の概説を述べた。表面研究の重要なアプローチの一つは、電子計算機を駆使した計算物理的な方法である。局所密度汎関数法による非経験的な電子状態計算や、第1原理分子動力学法はその典型であり、本書では3章と6章で具体例を交えつつ、基本的な原理や方法論の実際について述べる。さらにモンテカルロシミュレーションや古典分子動力学法についても、基本的な概念を中心に解説した。

表面研究の最前線で活動される方々はもちろんのこと、これからこの分野を目指して勉強する学生諸君にとって、座右の書として活用頂ければ幸いである。

1995年7月

塚田 捷

## 表面科学シリーズ

### 編集委員

小間 篤	東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授
八木克道	東京工業大学理学部物理学科教授
塚田 捷	東京大学大学院理学系研究科物理学専攻教授
青野正和	理化学研究所表面界面工学研究室主任研究員

## 第2巻 表面における理論 I —— 構造と電子状態

### 執筆者

塚田 捷	東京大学大学院理学系研究科物理学専攻教授	[1章1,2節, 3章 2,3,5節, 4章2節]
吉森昭夫	岡山理科大学工学部電子工学科教授	[1章3節]
菅野 暁	理化学研究所研究顧問	[2章]
永吉秀夫	鹿児島大学理学部物理学科助教授	[3章1,4節, 4章3節]
澤田信一	鹿児島大学工学部電気電子工学科助教授	[4章1節]
大西橋平	日本電気株式会社基礎研究所探索研究部主管研究員	[5章]
名取晃子	電気通信大学電気通信学部電子工学科助教授	[6章1節]
常行真司	東京大学物性研究所助教授	[6章2,3節]

## 目次

### 1章 序論 1

---

- 1-1 はじめに 1
- 1-2 量子力学の基礎 5
  - 1-2-1 量子力学の発見 5
  - 1-2-2 量子力学の骨格 7
  - 1-2-3 束縛状態と連続状態 11
  - 1-2-4 調和振動子 13
  - 1-2-5 角運動量と電子のスピン 15
  - 1-2-6 水素原子 17
  - 1-2-7 状態間の遷移 18
  - 1-2-8 散乱問題 20
  - 1-2-9 複数の電子を含む系 22
- 1-3 統計力学の基礎 24
  - 1-3-1 古典論でのリュウビルの方程式 24
  - 1-3-2 量子論でのリュウビルの方程式 25
  - 1-3-3 統計力学の原理 27
  - 1-3-4 小正準集団・正準集団・大正準集団 28
  - 1-3-5 エントロピー 29
  - 1-3-6 状態和 31
  - 1-3-7 熱力学諸量と関係式 32
  - 1-3-8 エネルギー保存則, 自由エネルギー 33

1-3-9	フェルミ統計とボーズ統計	35
1-3-10	相互作用系	37
1-3-11	相転移	38
1-3-12	表面相転移の模型	39
1-3-13	非平衡状態	40
1-3-14	ボルツマン方程式, 遷移率, 速度方程式	41
1-3-15	終りに	43
	文献	43

## 2章 表面の対称性とその記述 45

---

2-1	2次元空間群	45
2-1-1	2次元ブラベ格子	45
2-1-2	対称操作	46
2-2	逆格子空間と電子線回折	48
2-2-1	逆格子ベクトル	48
2-2-2	Ewaldの作図	48
2-3	2次元的な周期性のある表面	49
2-3-1	表面の構造	49
2-3-2	構造表記法	50
2-3-3	吸着表面	52
2-4	周期的変調を受けた2次元格子	54
2-4-1	主反射, サテライト	54
2-4-2	3次元空間における2次元格子	55
2-5	周期性のない表面	57
2-5-1	2次元準結晶	57
2-5-2	不完全な表面	59
2-6	表面相転移	60
2-6-1	ラフニング転移	60
2-6-2	整合-整合転移	62
2-6-3	整合-不整合転移	62
	文献	65

### 3章 表面の電子状態 67

---

- 3-1 バンド理論の基礎 67
  - 3-1-1 問題の位置付け 67
  - 3-1-2 ブロッチの定理とエネルギーバンド 68
  - 3-1-3 バンド構造と物質の性質 70
  - 3-1-4 1次元の完全自由電子とほとんど自由な電子 73
  - 3-1-5 蜂の巣格子を組んだ2次元系の深いエネルギー準位 75
- 3-2 表面電子状態の特徴 77
- 3-3 表面状態 83
  - 3-3-1 表面状態の形成条件 83
  - 3-3-2 鏡像力表面状態 86
  - 3-3-3 貴金属や遷移金属の射影ギャップにできる表面状態 89
  - 3-3-4 鏡像力ポテンシャルを考慮した射影ギャップ内表面状態の解析: 92
  - 3-3-5 表面状態の走査トンネル顕微鏡による観察 95
- 3-4 電子状態の計算法 98
  - 3-4-1 はじめに 98
  - 3-4-2 シュレーディンガー方程式を解く方法 99
  - 3-4-3 局所密度汎関数法 100
  - 3-4-4 表面系を扱うための模型 103
  - 3-4-5 代表的な計算例とその物理的描像 106
- 3-5 仕事関数 109
  - 3-5-1 仕事関数とは 109
  - 3-5-2 仕事関数の計算結果 111
  - 3-5-3 表面方位, 表面構造および吸着の効果 114
- 文献 115

### 4章 表面構造と電子状態 117

---

- 4-1 緩和とランプリング 117
  - 4-1-1 表面緩和 117
  - 4-1-2 ランプリング 119



4-2	表面再構成とその起源	121
4-2-1	ダングリングボンドと半導体の表面構造	121
4-2-2	Si(001)表面の構造と電子状態	127
4-2-3	化合物半導体の表面構造	132
4-3	吸着層構造	136
4-3-1	吸着表面の原子配列	136
4-3-2	吸着構造の安定性と電子構造	137
4-3-3	吸着エネルギー	139
4-3-4	吸着表面の電子構造のモデル計算	140
4-3-5	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ :Sb表面	143
	文献	145

## 5章 表面の磁性 147

---

5-1	スピン密度汎関数法	148
5-2	表面磁性の測定	150
5-2-1	SPLEED	151
5-2-2	SPPEs	155
5-2-3	ECS	158
5-2-4	SMOKE	159
5-3	理想表面の理論シミュレーション	163
5-4	表面磁性の諸問題	170
5-4-1	表面構造と磁性	170
5-4-2	live layer	172
5-4-3	磁気異方性	173
	文献	173

## 6章 数値計算法の理論と実際 177

---

6-1	モンテカルロ法	177
6-1-1	メトロポリス法	177
6-1-2	動的モンテカルロ法	181
6-2	古典分子動力学法	189
6-2-1	古典分子動力学法の一般論	190

6-2-2	原子間力ポテンシャル	193
6-2-3	圧力, 温度の制御法	195
6-2-4	応用例	196
6-3	第1原理分子動力学法	199
6-3-1	計算法の基礎	200
6-3-2	表面への応用	202
	文献	204
	索引	207

## II——吸着と動的過程 目次

1章	物理吸着
2章	化学吸着
3章	表面構造の相転移
4章	表面の動的過程
5章	トンネル過程とトンネル過程を伴う動力学
6章	結晶成長理論



表面科学  
シリーズ  
2

編集委員：  
小間篤・八木克道  
塚田捷・青野正和

# 表面における理論Ⅱ

吸着と動的過程

塚田捷 編

丸善株式会社

## 表面科学シリーズの刊行に寄せて

固体表面・界面の精密物性の解明が開始されてほぼ20年が経過した。この間の進歩には目覚ましいものがあるが、それを支えてきたのは、十分に制御された完全性の高い固体表面と界面を作製する手法の確立と、多岐に亙る物性を解明するさまざまな表面測定手法の開発である。また、表面・界面に関して新たに得られた実験的知見と、バルク物性に関して確立された理論を基礎にした固体表面の理論的研究も、表面科学の進展に大きな寄与を果たしてきた。固体表面・界面物性は、物理、化学、生命科学などの基礎科学の観点から広く興味を集める一方、電子工学、金属工学、工業科学、さらには機械工学に及ぶ工学の広い分野においても、重要課題となっている。触媒や金属防食などは固体表面に関する代表的応用分野として古くから興味を持たれてきたが、最近では超LSI、半導体レーザー、高感度センサーなどのエレクトロニクスの分野でも、表面・界面の微視的解明と制御が、その性能を直接左右する重要な問題としてクローズアップされている。

このように、固体表面の問題は基礎・応用両面に亙って重要な課題になりつつある。本シリーズは、この分野の種々の知見をより系統的に、より詳細にまとめた教科書として企画され、全8巻9冊で表面科学全分野の基礎から応用まで網羅するものとなっている。この分野に初めて足を踏み入れる読者並びに表面科学全体を概観したい読者には、第1巻の「表面科学入門」から読まれることをお勧めする。各分野の詳細については第2巻以降の各巻を参照されたい。

本書が、表面科学を専門とする研究者、技術者の座右の書となり、またこの分野の一層の進展に寄与できることを願う次第である。

1994年9月

表面科学シリーズ編集委員 小間 篤 八木克道  
塚田 捷 青野正和

# 序

本書は表面科学シリーズの第2巻「表面における理論」の第II分冊であり、第I分冊に引き続き表面科学の基礎となる種々の理論的な方法論を概説するとともに、華々しく進展する理論研究の最前線を紹介する。すなわち第I分冊では主に表面構造や表面電子状態など清浄表面の静的問題に話題を限って理論の基礎を述べたのに対して、本第II分冊ではこれをさらに発展させて物理吸着・化学吸着現象、表面構造の相転移、吸着・脱離の動的な側面、電子トンネルの駆動する現象、さらには、結晶成長過程など多彩な表面現象をとりあげ、そのメカニズムが理論的にどのように理解されるかを述べた。

表面では実に多種多様な現象がおこり、それらのどのような側面に注目するかによって、理論のアプローチが異なる。例えば現象論的なモデルを用いる解析的な考察、数値シミュレーション、場合によっては第1原理的な電子状態計算などが行われる。これらの種々のアプローチが多角的に組み合わせられることによって、初めて表面現象の完全な理解がなされることも多い。そこで本書では吸着、表面構造相転移、吸脱着の動力学、動的トンネル現象、結晶成長過程など表面で起こる重要な現象をとりあげ、様々な空間的・時間的階層で特徴づけられる現象がどのようなアプローチで記述され解明されるかを、各分野で活躍されている著者に分担して執筆頂いた。読者は化学・物理・工学など様々な学問領域から特色のある理論の切口が展開され、表面科学が真に学際的な研究として大きく発展していることに印象づけられることと思う。

表面研究に携わる研究者・技術者諸氏にとって、またこれから表面研究を目指す学生諸君にとって、本書が有益な寄与を果すことを心より願うものである。

1995年8月

塚田 捷

## 表面科学シリーズ

### 編集委員

小間 篤	東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授
八木克道	東京工業大学理学部物理学科教授
塚田 捷	東京大学大学院理学系研究科物理学専攻教授
青野正和	理化学研究所表面界面工学研究室主任研究員

## 第2巻 表面における理論II——吸着と動的過程

### 執筆者

金子克美	千葉大学理学部化学科教授	[1章1,2節]
高田康民	東京大学物性研究所助教授	[1章3節]
塚田 捷	東京大学大学院理学系研究科物理学専攻教授	[2章1節,5章]
里子允敏	日本大学文理学部物理学科助教授	[2章2節]
押山 淳	筑波大学物理学系教授	[2章3節]
斯波弘行	東京工業大学理学部物理学科教授	[3章1節]
齋藤幸夫	慶應義塾大学工学部物理学科助教授	[3章2節]
宮崎榮三	東京工業大学理学部化学科教授	[3章3節]
笠井秀明	大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻助教授	
興地斐男	大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻教授	[4章]
入沢寿美	学習院大学計算機センター助教授	[6章]

## 目次

### 1 章 物理吸着 1

---

- 1-1 物理吸着の基本 1
  - 1-1-1 蒸気と超臨界気体 1
  - 1-1-2 分子間相互作用 2
  - 1-1-3 吸着のタイプと吸着熱 7
  - 1-1-4 吸着等温線と統計熱力学 12
- 1-2 物理吸着状態 16
  - 1-2-1 平坦表面上の物理吸着 16
  - 1-2-2 メソ孔への物理吸着 20
  - 1-2-3 ミクロ孔への物理吸着 24
- 1-3 物理吸着の電子論 26
  - 1-3-1 引力ポテンシャルと斥力ポテンシャルの分離 26
  - 1-3-2 ファンデルワールスポテンシャル 29
  - 1-3-3 交換斥力ポテンシャル 34
  - 1-3-4 吸着熱 39
- 文献 40

### 2 章 化学吸着 43

---

- 2-1 化学吸着機構 43
  - 2-1-1 ニューンズモデル 43
  - 2-1-2 ハートリー近似 44
  - 2-1-3 水素吸着系 47

2-1-4	吸着エネルギー	49
2-1-5	ハートリー近似を超えた考察	51
2-1-6	吸着子間相互作用	52
2-1-7	媒質場の効果	55
2-2	吸着エネルギーとポテンシャル面の計算	56
2-2-1	非経験的ハートリー-フォック法と電子配置混合法 (量子化学的方法)	57
2-2-2	密度汎関数による方法	61
2-2-3	経験的相互作用による結合エネルギー計算	72
2-3	解離吸着機構	72
2-3-1	電荷移動	72
2-3-2	シリコン表面への酸素吸着	75
2-3-3	シリコン酸化の初期過程	79
	文献	82

### 3 章 表面構造の相転移 85

3-1	不整合相, 整合相, それらの間の相転移	85
3-1-1	不整合相, 整合相とは	85
3-1-2	2次元不整合構造の特徴	87
3-1-3	ドメインウォール(分域壁), ディスコメンシュレーション	90
3-1-4	2次元系におけるドメインウォールの統計力学と不整合・整合相転移	93
3-2	ラフニング転移	97
3-2-1	ラフニング転移の理論	98
3-2-2	表面実験	102
3-2-3	成長速度	104
3-2-4	平衡形	105
3-3	吸着・脱離の熱・統計力学	108
3-3-1	吸着子の占有統計	109
3-3-2	吸着等温式(吸着子間に相互作用がない場合)	111
3-3-3	吸着子間の相互作用を考慮した吸着等温式	114



- 3-3-4 微分吸着熱の表面被覆率による変化 117  
 3-3-5 付着確率と先駆状態—キスリークモデル— 118  
 3-3-6 吸着子の脱離 121  
 文献 123

## 4 章 表面の動的過程 127

- 4-1 さまざまな動的過程 127  
 4-2 金属表面と相互作用している分子の振動励起 132  
   4-2-1 はじめに 132  
   4-2-2 分子状吸着系 134  
   4-2-3 解離吸着系 138  
   4-2-4 おわりに 140  
 4-3 金属表面と相互作用している分子の回転励起 141  
   4-3-1 はじめに 141  
   4-3-2 脱離分子の回転状態分布 141  
   4-3-3 散乱分子の回転状態分布 143  
   4-3-4 おわりに 146  
 4-4 Pt 表面での CO 分子の酸化反応 146  
   4-4-1 はじめに 146  
   4-4-2 振動反応のダイナミクス 148  
   4-4-3 おわりに 153  
 4-5 電子励起イオン脱離 153  
   4-5-1 はじめに 153  
   4-5-2 脱離イオンの運動方程式 154  
   4-5-3 脱離イオンに働くポテンシャル 156  
   4-5-4 荷電状態変化率とイオン脱離確率 157  
   4-5-5 おわりに 161  
 文献 162

## 5 章 トンネル過程とトンネル過程を伴う動力学 167

- 5-1 表面におけるトンネル過程 167  
 5-2 WKB 近似によるトンネル過程の理論 168

5-3	電界放射と FEM	171
5-4	走査トンネル顕微鏡におけるトンネル過程	174
5-5	電界イオン顕微鏡の理論	178
5-6	接近した 2 つの表面間で起こる原子過程	183
5-7	運動する粒子と表面間のトンネル過程	189
	文献	195

## 6 章 結晶成長理論 197

---

6-1	さまざまな結晶成長過程	197
6-1-1	駆動力	197
6-1-2	律速過程	199
6-2	気相成長	200
6-2-1	ステップの前進速度	204
6-2-2	ステップの生成機構と成長速度	208
6-2-3	2 元系結晶	214
6-2-4	極端条件下での成長様式	221
6-3	溶液成長	225
6-3-1	溶融和効果と成長速度	225
6-3-2	多面体有限結晶の取扱い	232
	文献	237

## 索引 239

---

### I—構造と電子状態 目次

1 章	序論
2 章	表面の対称性とその記述
3 章	表面の電子状態
4 章	表面構造と電子状態
5 章	表面の磁性
6 章	数値計算法の理論と実際

項でも述べたように、マイクロ孔中では相対する表面からの分子・表面ポテンシャルが重なりあい、極めて強い吸着場が形成されている。このためマイクロ孔中の分子は、マクロな表現をすれば、高压下にあるのと同様な挙動を示し、液体とは違う分子組織状態にあると期待される。マイクロ孔内の分子組織構造の研究は最近始まったばかりである。

マイクロ孔の強い吸着場は超臨界気体をも吸着することがある。特に高压下では室温でも  $N_2$  や  $CH_4$  が吸着される。しかし、超臨界気体には飽和蒸気圧が定義されていない。そのため DR 式は適用できない。ところが、マイクロ孔場のもとでは、超臨界気体が蒸気のように振舞っていると考えて、強いマイクロ孔場への超臨界気体飽和吸着量  $W_L$  を用いると、DR 式を超臨界気体の吸着の記述に拡張できる。ここで擬蒸気の飽和蒸気圧を  $P_{0q}$  とすると、式 (1-66) が得られる。

$$\left[ \ln \left( \frac{W_L}{W_a} \right) \right]^{1/2} = \left( \frac{RT}{\beta E_{DR,0}} \right) (\ln P_{0q} - \ln P) \quad (1-66)$$

この関係は多くの超臨界気体のマイクロ孔への吸着と記述に利用され、吸着分子状態の特殊性を示す結果を与えている<sup>27)</sup>。

Lennard-Jones ポテンシャルから得られる平均的マイクロ孔場と吸着ポテンシャル  $A_p$  とが関連づけられる。この場合、熱力学ポテンシャル  $A_p$  とマイクロ孔のサイズとからなる関係式が得られ、さらに分配を考慮すると、分子間力の計算から吸着等温線が決められる。この分野は分子統計力学的計算がおおいに役立つ領域であり、マイクロ孔中分子の特異状態の解明がまたれる。特に、マイクロ孔内の分子吸着は活発な研究が進められており、吸着分子状態の特異性が広く理解されるようになるであろう。

### 1-3 物理吸着の電子論

#### 1-3-1 引力ポテンシャルと斥力ポテンシャルの分離

物理吸着機構の微視的解明は吸着原子（あるいは分子）と固体表面との相互作用ポテンシャル  $V$  を表面からの距離  $Z$  の関数として求めることから始まる。ところで、吸着原子に付随した電子の波動関数が固体のそれと重ならないほど  $Z$  が大きい極限での  $V(Z)$  の問題は、お互いに電氣的に中性で内部構造

をもつ系の間の相互作用を求めることに帰着される。さて、この種の問題で一番簡単なものは十分離れた2つの原子間に働くポテンシャルを求めることである。初等的な量子力学の教科書に出てくるように、2つの原子間に働く相互作用はお互いの距離  $R$  の逆数で展開すると  $R^{-6}$  に比例する項を主要項とする引力ポテンシャル（ファンデルワールスポテンシャル）である。なお、この項の物理的由来は、お互いに相手の原子の電気分極を誘起させて出てくる電気双極子間の相互作用である。定性的には、いまの  $V(Z)$  も  $Z$  が大きいときはこのポテンシャルそのもので、固体を構成する全原子（あるいは分子）と考えている原子との間のファンデルワールスポテンシャルの合成を考えればよい。実際、その合成をすると  $Z^{-3}$  に比例する引力ポテンシャルを得る。そこで、 $V(Z)$  のうち固体とその外側にある原子の相互の分極によって生ずる相互作用の部分を  $V^{vw}(Z)$  と書こう（ $VW \equiv$  Van der Waals）。ただ、上のように  $V^{vw}$  を固体の成分原子と外側の原子との2体的な相互作用の和として求められるのは、固体が絶縁体のように比較的構成原子（あるいは分子）間の相互作用が弱いときであり、金属のように伝導電子が自由に固体全体を動き回っているときには許されない。金属・絶縁体を問わず  $Z^{-3}$  の項の係数を初めて求めたのは Lifschitz<sup>28)</sup> である。また、物理吸着が起こるような距離  $Z \approx 6-14a_B$  ( $a_B$  はボーア半径) では、この  $Z^{-3}$  の主要項に対する第1補正項 ( $Z^{-4}$  の項) の寄与も無視できないことが Zaremba と Kohn(ZK)<sup>29)</sup> によって指摘された。実際、この項を計算すると  $V^{vw}(Z)$  を考える際の実質上の界面の位置 ( $Z$  の物理的な原点) が、

$$V^{vw}(Z) \approx -\frac{C}{Z^3} - \frac{3CZ_0}{Z^4} \approx -\frac{C}{(Z-Z_0)^3} \quad (1-67)$$

のように指定できる。ここで係数  $C$  は固体の動的（すなわち、振動数に依存した）誘導率  $\epsilon(\omega)$  と原子の動的な分極率  $\alpha(\omega)$  を用いて、

$$C = \frac{\hbar}{4\pi} \int_0^\infty du \alpha(iu) \frac{\epsilon(iu) - 1}{\epsilon(iu) + 1} \quad (1-68)$$

と書ける（リフシッツの公式）。また、絶縁体のように  $V^{vw}$  が2体的なポテンシャルの和なら  $Z_0$  は固体の端  $Z_B$  に一致するが、一般には  $Z_0 \neq Z_B$  である。それゆえ、 $Z_0 - Z_B$  は3体以上の相互作用の重要性を定量的に測る意味をもつ。1-3-2項ではZKの枠組みに沿ってこれらの式を導出する。ただ、 $Z_0$  の表式は Feibelman や Persson と Zaremba<sup>30)</sup> によるものを紹介する。

このように  $Z$  が大きいと  $V^{vw}(Z)$  の引力ポテンシャルで原子は固体表面に引寄せられるが、 $Z$  が小さくなってお互いの電子雲が重なるようになると固体と原子との相性によって2つの可能性が生じる。1つは固体のバンド帯中に原子の電子準位があるような相性のよい場合である。ちょうど、これは2つの水素原子をお互いの1s電子が重なるまで近づけたのと同じ状況である。周知のように2つの水素原子は2電子を共有して安定化を図る。同じことが固体表面と原子の間でも起こる。これは化学吸着である。もう1つの悪い相性というのは、例えば、He原子と貴金属との関係のように、He原子の1s準位は貴金属の伝導電子帯よりもずっと低いところにあり、しかも閉核なので共有結合によるエネルギーの利得はない場合である。このときは原子に付随した電子は原子に強く結びついており、固体から電子が侵みだして電子雲が重なり合うようになると反発を感じる。すなわち、固体からの電子はHeの1s軌道がすでに一杯で、それに直交するエネルギーのかなり高い軌道にしかパウリ原理により入れないため、エネルギー的な損失を被る。この種の電子間のパウリの排他律に由来する反発力は短距離の強い斥力を与え、原子がそれ以上固体表面に近づくのを妨げる。この状況はHe等の希ガス原子と貴金属や遷移金属との間で一般に起こる。このような電子雲の重なりにより生じる斥力相互作用を交換斥力ポテンシャルと呼ぶ。それを  $V^R(Z)$  と書こう ( $R \equiv$  Repulsive)。したがって物理吸着というのは、 $V(Z)$  を、

$$V(Z) = V^{vw}(Z) + V^R(Z) \quad (1-69)$$

と分離したとき、第1項の比較的長距離の引力部分と第2項の短距離の斥力部分のバランスの上に成立つ束縛状態といえよう。ところで、GordonとKimがこのように  $V(Z)$  を分離するアイデアを提出し、ZK<sup>31)</sup> が原子と固体の電子雲の重なり積分  $S$  を展開パラメーターとして、その分離を合理化した。さて、その展開で  $S$  の0次の項は  $V^{vw}$  を与えるが、 $V^R$  を一般的に計算することは難しい。そこでZKは  $S$  の1次だけを考え、さらにハートリー-フォック (HF) 近似で  $V^R(Z)$  を求めた。その後、HarrisとLiesch (HL)<sup>32)</sup> や高田とKohn (TK)<sup>33)</sup> がこれらの制限を緩めることを試みた。1-3-3項ではZKの枠組みから出発し、 $V^R(Z)$  の具体的な計算手法はTKに従う。いずれにしても、 $V^{vw}(Z)$  や  $V^R(Z)$  の導出は多彩な理論手法を駆使するもので、多くの示唆を含む。最後に1-3-4項ではこうして得られた  $V(Z)$  を使って原子の  $Z$  方向の運動の量子

化とその束縛エネルギーを考える。

### 1-3-2 ファンデルワールスポテンシャル

$V(Z)$  の計算の基礎はボルン-オッペンハイマーの断熱近似を吸着原子に適用することである。すなわち、吸着原子の原子核を固体表面から距離  $Z$  に置いたときの全電子（固体および原子に付随した全ての電子）系の基底状態エネルギー  $E(Z)$  を用いて、 $V(Z)$  は、

$$V(Z) \equiv E(Z) - E(\infty) \quad (1-70)$$

で定義される。いま、全系のハミルトニアン  $H$  を

$$H = H_a + H_s + H_{as} \quad (1-71)$$

のように、原子だけが関与する部分  $H_a$  と固体だけの部分  $H_s$ 、それら相互のクーロン相互作用の部分  $H_{as}$  に分けて書こう。なお、 $H_{as}$  は電荷演算子、

$$\hat{\rho}^{s,a}(\mathbf{r}) = n_+^{s,a}(\mathbf{r}) - \hat{n}^{s,a}(\mathbf{r}) \quad (1-72)$$

を用いて、

$$H_{as} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\hat{\rho}^s(\mathbf{r}) \hat{\rho}^a(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1-73)$$

と書ける。ただし、固体および原子の原子核の電荷密度は  $n_+^{s,a}(\mathbf{r})$ 、電子のそれは  $\hat{n}^{s,a}(\mathbf{r})$  とした。今後、原子単位 ( $|e| = m_e = \hbar = 1$ ) を取ることにする。

さて、 $Z$  が大きく電子雲が重ならない時は  $H_{as}$  は十分小さく、これを摂動項にした展開が考えられる。 $H_{as}$  の固有状態を  $|\Psi_a^{a,s}\rangle$ 、対応する固有エネルギーを  $E_a^{a,s}$  で表す ( $\alpha=0$  が縮退のない基底状態と考える) と、摂動の1次のエネルギーは、

$$E^{(1)}(Z) = \langle \Psi_0^a \Psi_0^s | H_{as} | \Psi_0^a \Psi_0^s \rangle \quad (1-74)$$

となる。これは古典的な電気学（ガウスの法則）を思い出せばわかるように、せいぜい、 $Z$  の指数関数的な振舞いの項を与えるだけで  $Z$  のべき乗になる  $V^{vw}(Z)$  を与えない。次に2次の摂動項を考える。それは、

$$E^{(2)}(Z) = \sum_{\alpha \neq 0, \beta \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^a \Psi_0^s | H_{as} | \Psi_\alpha^a \Psi_\beta^s \rangle|^2}{(E_0^a - E_\alpha^a) + (E_0^s - E_\beta^s)} \quad (1-75)$$

である。ただし、和の制限は本来  $\alpha^2 + \beta^2 \neq 0$  であるが、 $\alpha=0$  あるいは  $\beta=0$  の項は式 (1-74) の場合と同じ理由で無視できるので、式 (1-75) のように  $\alpha$  も  $\beta$  もともに0でないとした。これゆえ、式 (1-75) では  $H_{as}$  の中で  $\hat{n}^s(\mathbf{r}) \hat{n}^a(\mathbf{r}')$

を含む項だけが残る。この2次摂動項では  $Z$  が大きいときの漸近形は  $Z^{-3}$  の項から始まり  $Z^{-4}$  の項と続くが、3次以上の摂動項は  $Z^{-8}$  以上の寄与しかないの  
で無視する。

ところで、一般的にこのような2次の摂動項は線形応答理論で出てくる応答関数を用いて書き直せる。いまの場合は、

$$\chi_{a,s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \equiv i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta t} \langle \Psi_0^{a,s} | [\hat{n}^{a,s}(\mathbf{r}, t), \hat{n}^{a,s}(\mathbf{r}', 0)] | \Psi_0^{a,s} \rangle \quad (1-76)$$

で定義される電荷ゆらぎに対する応答関数  $\chi_{a,s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  を用いる。ここで、 $\eta$  は、無限小の正数である。原子の位置ベクトルを  $\mathbf{R} \equiv (X, Y, Z)$ 、固体中の電子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}$  や  $\mathbf{r}'$  と表し、原子中のそれを  $\mathbf{R}$  を基準にして  $\mathbf{x}$  や  $\mathbf{x}'$  とし、また、クーロンポテンシャル  $1/|\mathbf{r}|$  を  $v(\mathbf{r})$  と書くと、式 (1-75) は容易に、

$$E^{(2)}(\mathbf{R}) = - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' v(\mathbf{R} + \mathbf{x} - \mathbf{r}) v(\mathbf{R} + \mathbf{x}' - \mathbf{r}') \\ \times \int_0^{\infty} \frac{du}{2\pi} \chi_a(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; iu) \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; iu) \quad (1-77)$$

と書き直せる。ところで、 $v(\mathbf{r})$  は、

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{A} \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi}{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}} e^{-q|z|} \quad (1-78)$$

のように2次元フーリエ変換できる。ここで  $A$  は固体の表面積、ベクトル  $\mathbf{q}$ 、 $\boldsymbol{\rho}$  は2次元であり、 $\mathbf{r} \equiv (\boldsymbol{\rho}, z)$  である。これを式 (1-77) に代入すると、

$$E^{(2)}(X, Z) = - \int_0^{\infty} \frac{du}{2\pi} \frac{1}{A^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \frac{2\pi}{q} \frac{2\pi}{q'} e^{-z(q+q')} e^{i\mathbf{X} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}')} \\ \times \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{x}'} \chi_a(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; iu) \quad (1-79) \\ \times \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{Q}' \cdot \mathbf{r}'} \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; iu)$$

となる。ここで、 $\mathbf{X} \equiv (X, Y)$ 、 $\mathbf{Q} \equiv (\mathbf{q}, iq)$  である。なお、式(1-79)での  $\mathbf{q}'$  の和は固体の2次元面内での結晶構造(並進運動に対する対称性)から2次元の逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を用いて  $\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}$  をみたまのだけを取る。さらに  $\mathbf{G}$  が0

でないものは  $Z$  について指数関数的に変化する項しか与えないので考えない。また、 $G=0$  の項でも因子  $e^{-2qz}$  のために  $Z$  が大きいときの漸近形は小さい  $q$  の振舞いで決まる。そこで  $q=0$  近傍の展開を行うが、それは原子については、

$$\begin{aligned} & \int dx dx' e^{iq \cdot x} e^{-iq \cdot x'} \chi_a(x, x'; iu) \\ &= \sum_{\mu, \nu = x, y, z} Q_\mu Q_\nu^* \int dx dx' x_\mu \chi_a(x, x'; iu) x_\nu + \dots \\ &= 2q^2 \alpha(iu) + O(q^4) \end{aligned} \quad (1-80)$$

となる。ここで等方的な分極を仮定し、その虚数の振動数 ( $\omega=iu$ ) に依存した分極率を  $\alpha(iu)$  と書いた。この式を式 (1-79) に代入し、 $O(q^2)$  の項だけを残せば  $Z^{-4}$  までの寄与が求められる。これらの近似の後に式 (1-70) に従って  $V$  を求めると  $X$  には依存せず、 $V^{vw}(Z)$  は、

$$V^{vw}(Z) = -2 \int_0^\infty du \alpha(iu) \int_0^\infty dq q e^{-2qz} f(q, iu) \quad (1-81)$$

と書ける。ただし、

$$\chi^s(z, z', q; iu) \equiv \frac{1}{A^2} \int d\rho \int d\rho' e^{-iq \cdot (\rho - \rho')} \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; iu) \quad (1-82)$$

を用いて  $f(q, iu)$  は、

$$f(q, iu) \equiv \int dz \int dz' e^{iqz} e^{iqz'} \chi_s(z, z', q; iu) \quad (1-83)$$

と定義される。なお、 $\chi_s(z, z', q; iu)$  はその定義に基づくと固体の外側に  $\delta(z-Z) e^{iq \cdot \rho} e^{ut}$  という試験電荷  $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  を置いたときの固体中に誘起される電荷分布  $\delta n(z, q; iu)$  に書き換えられる。実際、これを使うと式 (1-83) は、

$$f(q, iu) \equiv \frac{q}{2\pi} \int dz e^{iqz} \delta n(z, q; iu) \quad (1-84)$$

と書ける。これを  $q$  について展開すると、

$$f(q, iu) = \frac{q}{2\pi} F(iu) [1 + 2q d_{1p}(iu) + \dots] \quad (1-85)$$

となる。これを式 (1-81) に代入すると  $V^{vw}(Z)$  が式 (1-67) の形に求められる。ここで、 $C$  や  $Z_0$  は、



$$C = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty du \alpha(iu) F(iu) \quad (1-86)$$

$$Z_0 = \frac{1}{4\pi C} \int_0^\infty du \alpha(iu) F(iu) d_{1P}(iu) \quad (1-87)$$

で与えられる。

ところで、 $\delta n(z, q; iu)$  に伴う電場  $\mathbf{E}(z, q; iu)$  や電束密度  $\mathbf{D}(z, q; iu)$  を考えると係数  $F(iu)$  や  $d_{1P}(iu)$  が求められる。いま、固体の十分内部の点の  $z$  座標を  $z_1$  とする。また、 $\delta n(z, q; iu)$  が 0 であるほど、十分固体の外側だが、もとの試験電荷  $\rho_{\text{ext}}(r, t)$  の位置よりは内側に別の点を取る（その  $z$  座標を  $z_2$  とする）。すなわち、固体の端の点（ジェリウムモデルにおける正電荷のバックグラウンドの端、あるいは、結晶の表面では最後の結晶面から半格子間隔だけ外側に出た点）の  $z$  座標を  $Z_B$  とすると、 $z_1 \ll Z_B \ll z_2 < Z$  の関係であるとする。このとき、 $z_1 < z < z_2$  に対してマクスウェル方程式  $\text{div} \mathbf{E} = -4\pi \delta n(z, q; iu)$  や  $\text{div} \mathbf{D} = 0$  を考える。（ $x, y$ ）面内での対称性から  $\mathbf{q} = (q, 0)$  と取ると、これらは、

$$\frac{d}{dz} E_z(z, q; iu) + iq E_x(z, q; iu) = -4\pi \delta n(z, q; iu) \quad (1-88)$$

$$\frac{d}{dz} D_z(z, q; iu) + iq D_x(z, q; iu) = 0 \quad (1-89)$$

となる。式(1-88)を適当な境界条件下で解くと、ステップ関数  $\theta(z)$  を用いて、

$$E_z(z, q; iu) = -2\pi \int dz' [\theta(z-z') e^{-q(z-z')} - \theta(z'-z) e^{-q(z'-z)}] \delta n(z', q; iu) - 2\pi e^{qz} \quad (1-90)$$

および、

$$E_x(z, q; iu) = 2\pi i \int dz' e^{-q|z-z'|} \delta n(z', q; iu) - 2\pi i e^{qz} \quad (1-91)$$

を得る。式(1-90)で  $z = z_2$  を代入し、式(1-84)や(1-85)を用いると、

$$\begin{aligned} E_z(z_2, q; iu) &= -2\pi \left[ e^{qz_2} + \frac{2\pi}{q} f(q, iu) e^{-qz_2} \right] \\ &\approx -2\pi [1 + F(iu)] - 2\pi q \{ [1 - F(iu)] z_2 + 2F(iu) d_{1P}(iu) \} + \dots \end{aligned} \quad (1-92)$$

となる。これから  $q=0$  の極限では、

$$E_z(z_2, 0; iu) = -2\pi[1 + F(iu)] \quad (1-93)$$

となる。同様に、式 (1-90) で  $z = z_1$  において  $q = 0$  とすると、

$$E_z(z_1, 0; iu) = 2\pi[F(iu) - 1] \quad (1-94)$$

となる。ところで、固体の十分内側ではバルクの誘電関数  $\epsilon(iu)$  を用いて、

$$D_z(z_1, 0; iu) = \epsilon(iu) E_z(z_1, 0; iu) \quad (1-95)$$

となり、また、固体から十分離れた真空中では、 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{D}$  とは等しいので、

$$D_z(z_2, 0; iu) = E_z(z_2, 0; iu) \quad (1-96)$$

を得る。しかるに、式 (1-89) を  $q = 0$  で解くと  $D_z(z, 0; iu)$  は一定となる。すなわち、

$$D_z(z_2, 0; iu) = D_z(z_1, 0; iu) \quad (1-97)$$

である。式 (1-93) ~ (1-97) を組合わせると、

$$F(iu) = \frac{\epsilon(iu) - 1}{\epsilon(iu) + 1} \quad (1-98)$$

を得る。これを式 (1-86) に代入すると式 (1-68) のリフシッツの公式を得る。また、 $q$  の 1 次について同じようなことをやると  $d_{\text{IP}}(iu)$  に対する表式を得、式 (1-87) に代入すると  $Z_0$  が得られる。その結果は、

$$d_{\text{IP}}(iu) = \frac{d_{\parallel}(iu) + \epsilon(iu) d_{\perp}(iu)}{\epsilon(iu) + 1} \quad (1-99)$$

である。ここで、 $d_{\perp}(iu)$  や  $d_{\parallel}(iu)$  は、

$$d_{\perp}(iu) \equiv \frac{\int dz z \delta n(z, 0; iu)}{\int dz \delta n(z, 0; iu)} \quad (1-100)$$

$$d_{\parallel}(iu) \equiv \frac{\int dz z dj_{\parallel}(z, 0; iu) / dz}{\int dz dj_{\parallel}(z, 0; iu) / dz} \quad (1-101)$$

で定義される。物理的には、 $d_{\perp}(iu)$  は固体表面に垂直に一様電場がかけられたときの表面誘起電荷の重心であり、いっぽう、 $d_{\parallel}(iu)$  は一様な電場を表面に沿ってかけたときに誘起される電流  $j_{\parallel}(z, 0; iu)$  によって決められる。実際には  $d_{\parallel}(iu)$  は常に  $Z_B$  にほぼ等しいのであまり重要な量でない。それに対して  $d_{\perp}(iu)$  は重要で、これにより一般に金属と希ガス原子との関係では  $Z_0 > Z_B$  が成り立つ。すなわち、誘起される電荷密度は固体の形式的な端  $Z_B$  よりも常に少

し外側に出ていることになり、 $V^{\text{vw}}$  もそこを起点とする。なお、式 (1-86) の  $C$  や式 (1-87) の  $Z_0$  の表式からわかるように、吸着原子 (あるいは分子) の個性は単に分極率を通してのみ現れている。したがって、この  $V^{\text{vw}}(Z)$  においては原子は単に分極率  $\alpha(iu)$  をもつ質点であると見なされている。

### 1-3-3 交換斥力ポテンシャル

まず、ZK に従って  $V^{\text{R}}(Z)$  を求める基本となる関係式、

$$V^{\text{R}}(Z) = 2 \sum_k (\varepsilon_k - \varepsilon_k^0) \quad (1-102)$$

を HF 近似で証明しよう。ここで数因子 2 はスピン自由度の和であり、 $\varepsilon_k$  と  $\varepsilon_k^0$  は、それぞれ、吸着原子があるときとないときの固体電子の 1 電子軌道エネルギーである。なお、簡単のために原子は He とし、固体は非磁性金属と考える。また、この式を導出する際の展開パラメーターはももとの金属の電子密度を  $n_0(\mathbf{r})$  とし、孤立した He 原子の 1s 波動関数を  $\phi_a^0(\mathbf{r})$  と書くと、

$$S \equiv \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) |\phi_a^0(\mathbf{r})|^2 \quad (1-103)$$

で定義される重なり積分である。

さて、式 (1-70) の  $E(Z)$  を求めるときに、全電子系の波動関数をスレーター行列式、

$$\Psi_{\text{HF}} = \det(\phi_\lambda(\mathbf{r}_i)) \quad (1-104)$$

で与えたとしよう。ここで 1 電子状態  $\phi_\lambda(\mathbf{r})$  は、

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + v_+(\mathbf{r}) + 2 \int d\mathbf{r}' \sum_\mu \frac{|\phi_\lambda(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \phi_\lambda(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \sum_\mu \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\lambda(\mathbf{r}')^* \phi_\lambda(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \varepsilon_\lambda \phi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (1-105)$$

の HF 方程式をみます。ただし、 $-2/r$  は He の原子核のポテンシャル、 $v_+(\mathbf{r})$  は金属のそれである。これから  $E(Z) \equiv \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{\text{HF}} \rangle$  を計算すると、

$$E_{\text{HF}}(Z) = 2 \sum_\lambda \varepsilon_\lambda - \sum_{\lambda, \mu} (2 \langle \lambda \mu | v | \lambda \mu \rangle - \langle \lambda \mu | v | \mu \lambda \rangle) \quad (1-106)$$

となる。ここで  $v$  はクーロンポテンシャルであり、その行列要素の直接項と交換項が式 (1-106) に現れている。この計算での  $E(Z)$  では明らかに系の分極効

果が入らないので，式 (1-70) に従って  $V(Z)$  を求めると  $S=0$  なら 0 になる。すなわち， $S$  の 0 次の項を全く含まない  $V(Z)$  が求められるので，それを  $V^R(Z)$  と規定する。この  $V^R(Z)$  を  $S$  の 1 次で求めよう。式 (1-106) について孤立系との差を取ると，

$$\begin{aligned} V^R(Z) = & 2 \sum_i \delta \varepsilon_i + 2 \delta \varepsilon_a - \delta (2 \langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle) \\ & - \langle aa | v | aa \rangle - 2 \sum_i (2 \langle ia | v | ia \rangle - \langle ia | v | ai \rangle) \\ & + \langle a^0 a^0 | v | a^0 a^0 \rangle - 2 v_+(X, Z) \end{aligned} \quad (1-107)$$

となる。ここで添え字の  $i, a$  はそれぞれ金属や原子に付随した状態を表す。特に  $a^0$  は孤立した He 原子の基底状態で， $H_a$  について HF 近似した解で，

$$H_a^0 \phi_a^0 \equiv \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{2}{r} + \int dr' \frac{|\phi_a^0(r')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \phi_a^0(r) = \varepsilon_a^0 \phi_a^0(r) \quad (1-108)$$

をみatus。これに対して， $\phi_a$  は  $H_a^0$  に固体との相互作用も加わったもので，そのエネルギー固有値については，

$$\begin{aligned} \varepsilon_a = & \langle a | H_a^0 | a \rangle + \langle aa | v | aa \rangle - \langle aa_0 | v | aa_0 \rangle \\ & + \sum_i (2 \langle ia | v | ia \rangle - \langle ia | v | ai \rangle) + \langle a | v_+ | a \rangle \end{aligned} \quad (1-109)$$

で与えられる。ところで， $\phi_a^0$  は  $H_a^0$  の基底状態だから，これに少しの変化を加えてもその固有値は変化しないという定常性をもつ。すなわち， $\phi_a^0$  から  $\phi_a$  に  $O(S)$  の変化をしても，

$$\langle a | H_a^0 | a \rangle = \varepsilon_a^0 + O(S^2) \quad (1-110)$$

のようにエネルギーについては  $O(S^2)$  の変化しかない。これらの関係式を用いて  $O(S)$  まで  $V^R(Z)$  を求めると，

$$V^R(Z) = 2 \sum_i \delta \varepsilon_i - \delta \sum_{ij} (2 \langle ij | v | ij \rangle - \langle ij | v | ji \rangle) \quad (1-111)$$

が得られる。なお，同じ  $S$  の 1 次の範囲で式 (1-105) によって  $\phi_i$  を決めるときは  $\phi_a$  を  $\phi_a^0$  に置き換えてよい。ところで，式 (1-111) は形式上， $H_s$  だけのときの HF 近似での全エネルギーを基準にして， $H_s$  に He 原子のポテンシャル  $V_a^0$  が加わったときの全エネルギーである。しかるに， $H_s$  だけがあるときの基

底状態での各軌道エネルギー  $\varepsilon_i^0$  の定常性を用いると、式 (1-111) は  $V_a^0$  によって作り出された固体電子の各軌道エネルギーの変化の和以外の項は  $O(S^2)$  であることが示せる。すなわち、式 (1-102) が成り立つ。以上の導出法は HF 近似によるものであるが、HL はより一般的に密度汎関数法の立場からこれが成り立つことを示した。また、これは吸着原子を He に限定せずとも成り立つ。

このように  $V^R(Z)$  の問題は固体電子に  $V_a^0$  が外部から加わったときの軌道エネルギーの変化を求めることに帰着される。TK はこれに対して散乱理論を応用した。ただし一般の散乱理論では入射波は、

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1-112)$$

のような平面波でそのエネルギーは  $k^2/2$  と正であるが、固体の外側では  $k$  が複素数  $k \equiv (k, ix)$  で、その入射波は、

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho} - \kappa z} \quad (1-113)$$

のような減衰波、そのエネルギーは、

$$\frac{1}{2} k^* \cdot k = \frac{1}{2} (k^2 - \kappa^2) < 0 \quad (1-114)$$

であるという重要な違いがあり、それに注目した理論を展開した。いま、局所密度汎関数法によって固体の 1 電子状態  $\phi_k^0(\mathbf{r})$  が、

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + W(\mathbf{r}) \right] \phi_k^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_k^0 \phi_k^0(\mathbf{r}) \quad (1-115)$$

で与えられていると考える。ここで  $W(\mathbf{r})$  は交換および相関ポテンシャルを含む局所近似での 1 電子ポテンシャルであるが、その具体形はそれによってつくられる電子密度  $n_0(\mathbf{r})$  がわかっている限りは必要でない。これに  $V_a^0$  が加わったときの  $\varepsilon_k$  の変化を知るために相互作用の強度パラメーター  $\lambda$  を導入して、

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + W(\mathbf{r}) + \lambda V_a^0(\mathbf{r}) \right] \phi_k^\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_k^\lambda \phi_k^\lambda(\mathbf{r}) \quad (1-116)$$

を考える。ただし、

$$\int d\mathbf{r} \phi_k^\lambda(\mathbf{r})^* \phi_k^\lambda(\mathbf{r}) = 1 \quad (1-117)$$

という規格化をする。そこで  $\lambda \rightarrow \lambda' \equiv \lambda + \delta\lambda$  と変え、 $\delta\lambda$  の 1 次の項を考える。そのために、まず、式 (1-116) に  $\phi_k^{\lambda'}(\mathbf{r})^*$  を左からかけたものをつくり、それ

と式(1-116)で $\lambda'$ についての式を書き下し, その複素共役を取り, さらに左から $\phi_{k^A}(r)$ をかけたものとの差を取ると,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[ -\phi_{k^A}(r) * \nabla^2 \phi_{k^A}(r) + \phi_{k^A}(r) \nabla^2 \phi_{k^A}(r) * \right] + \delta \lambda V_a^0 \phi_{k^A}(r) * \phi_{k^A}(r) \\ & = (\varepsilon_{k^A} - \varepsilon_{k^A}) \phi_{k^A}(r) * \phi_{k^A}(r) \end{aligned} \quad (1-118)$$

が得られる. 式(1-118)を全空間について積分し, 境界上では $\phi_{k^A}$ は0であることを用いると,

$$\delta \varepsilon_{k^A} = \delta \lambda \int dr V_a^0(r) \phi_{k^A}(r) * \phi_{k^A}(r) \quad (1-119)$$

が得られる. 次に式(1-118)の別の使い方を考える. いま, 原子の原子核の位置 $\mathbf{R}$ を中心とし,  $V_a^0$ がその外側では実質上0であるほど, 半径は原子より十分大きい球面 $S_c$ を考える. ただ, いまは原子は固体の十分外側にあるので,  $S_c$ じたいも固体の外側にあるようにし, その球面上では $W(r)$ も0であるようにする. すると,  $S_c$ 上では式(1-116)のポテンシャルは0なので式(1-113)のような入射波の電子のエネルギー $\varepsilon_{k^A}$ は式(1-114)である. そこで, その球面 $S_c$ の内部で式(1-118)の両辺を積分する. 今度は前の全空間における積分と違って境界上での積分は $\phi_{k^A}$ が0でないので余分の寄与が出る. しかし,  $S_c$ 上ではポテンシャルは0なので散乱理論の立場でいうとすでに漸近領域にあると考えられる. したがって, 波動関数の形は $S$ 行列を用いて書き表されるはずである. 実際,  $V_a^0=0$ のとき,  $\phi_{k^0}$ が,

$$\phi_{k^0}(r) = \phi_{k^0}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \varepsilon z} \quad (1-120)$$

の形であった( $r$ の原点を $\mathbf{R}$ と考えた)のが, 中心力ポテンシャル $\lambda V_a^0$ の存在の下では,

$$\begin{aligned} \phi_{k^A}(r) & \approx \frac{\phi_{k^0}(\mathbf{R})}{r} \sum_{lm} \frac{a_{lm}(\mathbf{k}, \chi)}{-2\sqrt{\chi^2 - k^2}} \\ & \times \{ S_l^i(i\sqrt{\chi^2 - k^2}) e^{-\sqrt{\chi^2 - k^2} r} - (-1)^l e^{\sqrt{\chi^2 - k^2} r} \} Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (1-121)$$

となる. ここで,  $Y_{lm}$ は球面調和関数で $a_{lm}$ は,

$$\begin{aligned} a_{lm}(\mathbf{k}, \chi) & \equiv (-1)^{(m+|m|)/2} \left[ 4\pi (2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \\ & \times P_l^m(\chi/\sqrt{\chi^2 - k^2}) e^{-im \tan^{-1}(k_y/k_x)} \end{aligned} \quad (1-122)$$

で, 陪ルジャンドル関数 $P_l^m(x)$ はその引数 $x$ を1より大きいところに解析接

続して考える。また、S 行列  $S_l^i(|\mathbf{k}|)$  も通常の式 (1-112) のような入射波に対する散乱問題では  $|\mathbf{k}|$  の関数として定義されるが、式 (1-113) のような入射波ではその引数を  $i\sqrt{x^2 - k^2}$  のように虚数に解析接続する必要がある。この式 (1-121) を  $S_c$  上で使うと式 (1-118) を  $S_c$  について積分したものからは  $\delta\lambda$  の 1 次では、

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{4} \sum_{lm} |\phi_k^0(\mathbf{R})|^2 |a_{lm}(\mathbf{k}, x)|^2 \frac{(-1)^l}{\sqrt{x^2 - k^2}} \delta S_l^i \\
 & - \delta \left[ \frac{1}{2} (k^2 - x^2) \right] \int_{S_c} d\mathbf{r} \phi_{k^\lambda}(\mathbf{r})^* \phi_{k^\lambda}(\mathbf{r}) \\
 & - \delta\lambda \int_{S_c} d\mathbf{r} V_a^0(\mathbf{r}) \phi_{k^\lambda}(\mathbf{r})^* \phi_{k^\lambda}(\mathbf{r}) \\
 & = -\delta\epsilon_{k^\lambda} \int_{S_c} d\mathbf{r} \phi_{k^\lambda}(\mathbf{r})^* \phi_{k^\lambda}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{1-123}$$

を得る。さて、 $\epsilon_{k^\lambda}$  が式 (1-114) であることから、式 (1-123) の右辺は左辺第 2 項で打ち消される。よって、左辺第 1 項は左辺第 3 項と関係づけられるが、そもそも、 $V_a^0$  は  $S_c$  の外では 0 なので、左辺第 3 項は式 (1-119) の右辺と同じものである。すなわち、 $\delta\epsilon_{k^\lambda}$  が  $\delta S_l^i(i\sqrt{x^2 - k^2})$  で直接表せたことになる。これを  $\lambda$  について 0 から 1 まで積分すると、

$$\begin{aligned}
 \epsilon_k - \epsilon_k^0 &= \frac{\pi |\phi_k^0(\mathbf{R})|^2}{\sqrt{x^2 - k^2}} \sum_l (-1)^l (2l+1) \{S_l(i\sqrt{x^2 - k^2}) - 1\} \\
 & \times \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \left| P_l^m(x/\sqrt{x^2 - k^2}) \right|^2
 \end{aligned} \tag{1-124}$$

の結果を得る。これを式 (1-102) に代入すれば  $V^R(Z)$  が求められる。

ところで、物理吸着では  $Z > 6a_B$  なので  $V^R(Z)$  を求める際にも  $Z$  が大きい漸近領域が問題になる。その領域まで到達できる固体電子はフェルミ準位にあって、しかも面内運動量成分が 0 (すなわち、 $\mathbf{k}=0$ ) なので、仕事関数  $\Phi$  を用いて  $x = \sqrt{2\Phi}$  によって特徴づけられる。これに注意して式 (1-102) の和を取ると、

$$V^R(Z) \approx a_0(\Phi) n_0(\mathbf{R}) \tag{1-125}$$

と書ける。ここで、

$$\alpha_0(\Phi) \equiv \pi \sum_l (-1)^l (2l+1) \frac{S_l(i\sqrt{2\Phi}) - 1}{\sqrt{2\Phi}} \quad (1-126)$$

である。なお、漸近領域では、 $n_0(\mathbf{R})$  は  $\mathbf{R}$  にはよらず、 $Z$  だけの関数となり、 $\exp(-2\sqrt{2\Phi}Z)/Z^2$  に比例する。また、式 (1-125) の形は Nørskov らによって提唱され、化学吸着を扱う際によく用いられる有効媒質理論 (effective-medium theory: EMT)<sup>34)</sup> の結果と形式的には同じである。しかし、EMT では  $\alpha_0$  は  $\Phi$  に依存しないとされるが、この結果はそれによることが示された。実際、He 原子について EMT では  $\alpha_0 \approx 250 \text{ eV} a_B^3$  といわれているのに対し、電子と He 原子の散乱の位相変化を正確に記述する擬ポテンシャルを使った S 行列の解析では  $\alpha_0$  の  $\Phi$  依存性は大きく、 $\Phi=0$  のときは EMT の  $\alpha_0$  を再現するが、多くの金属が持つ仕事関数の値である  $\Phi \approx 4 \text{ eV}$  では、 $450 \text{ eV} a_B^3$  となる。また、 $\alpha_0 > 0$  が斥力であることを示すが、式 (1-126) の各  $l$  成分を見ると s 波成分だけが正で、他は原子内分極効果のため負である。この s 波成分の斥力は 1 s 準位がすでに He 原子中にもともといた電子によって占められており、そこにもう 1 個、電子が来たときの反発を示すものである。

#### 1-3-4 吸着熱

さて、以上の解説で  $V(Z)$  を微視的に計算するには、吸着原子については分極率  $\alpha(\omega)$  および電子とその原子との散乱における位相変化 (あるいは、S 行列) がエネルギーの関数としてわかっていればよいことになる。希ガス原子をはじめ、多くの原子のこのような情報は比較的容易に得られる。しかし、問題は固体の方である。もっとも、そのバルクの誘電率  $\epsilon(\omega)$  や仕事関数  $\Phi$  などは容易に求められるが、固体表面の電子密度  $n_0(r)$  やそれに電場をかけたときの誘起電荷の分布関数を正確に知ることなどほとんど不可能である。逆に、原子と固体との相互作用に関係した原子線回折実験により、これらを測定しようと試みているほどである。しかし、金属中のイオンを塗りつぶして一様な正電荷のバックグラウンドに置き換えたジェリウムモデルでは Lang と Kohn の仕事などを通して、これらの情報が比較的よくわかっている。そのため、例えば、He 原子とジェリウム模型との間では、 $Z_0 - Z_B$  は電子密度パラメーター  $r_s$  が 2 のときは  $0.796 a_B$ 、4 では  $0.582 a_B$  であることが計算されている。また、対応する  $C$  の値はそれぞれ  $1.39 \text{ eV} a_B^3$  と  $0.612 \text{ eV} a_B^3$  である。そこで、電子密度だけ



で金属を指定し、同じ  $r_s$  をもつジェリウムモデルの結果を適用して  $V(Z)$  が求められる。これがわかれば、原子の質量を  $M$  として、

$$\left[ -\frac{d^2}{2MdZ^2} + V(Z) \right] \Phi(Z) = E_B \Phi(Z) \quad (1-127)$$

の1次元のシュレーディンガー方程式を解けば、その束縛状態のエネルギー  $E_B$  ( $<0$ ) が求められる。

ZKによると、 $r_s$  が2のAlでは<sup>4</sup>Heでは吸着熱  $|E_B|$  は42K、質量が軽く零点振動の大きい<sup>3</sup>Heでは40Kとなり、金属の電子密度を小さくすると  $|E_B|$  はほぼ  $r_s^{-3}$  (すなわち、金属の電子密度) に比例して小さくなる。また、貴金属については、ジェリウムと違う  $\varepsilon(\omega)$  を使ってこれらの金属により近いと思われるモデルにした上で計算を行った。銅の場合、<sup>4</sup>Heで  $|E_B|$  が41Kであることを得ているが、これは実験値よりも少し小さめである。一般に、このようにして推定される  $|E_B|$  はその大きさのオーダーは正しいので、物理吸着の基本的機構はここで展開した微視的議論でよいと考えられるが、それ以上の一致を求めるとなると、 $n_0(r)$  などの正確な知識の欠如を補うなど、ここで述べた枠組み内部の問題の改善ということの他にも、 $V(Z)$  を求める際に用いたいろいろな近似 ( $V(Z)$  の分離の是非や式 (1-103) で定義した展開パラメーター  $S$  の高次項の問題) の再吟味が必要となるので、大変難しい問題となる。

### 《文献》

- 1) M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, G. C. Maitland: "The forces between molecules" (1986, Oxford) p. 216.
- 2) B. Kuchta, R. D. Eppers: Phys. Rev. **36B** (1987) 3400.
- 3) D. H. Everett, J. C. Powl: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **72** (1976) 619.
- 4) K. Kaneko, R. Cracknell, D. Nicholson: Langmuir, **10** (1994) 4606.
- 5) T. Suzuki, T. Kasu, K. Kaneko: Chem. Phys. Lett. **191** (1992) 569.
- 6) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, R. A. Pierott, J. Rouquerol, T. Simieniewska: Pure Appl. Chem. **57** (1985) 603.
- 7) P. B. Balbuena, K. E. Gubbins: Fluid Phase Equilibria, **76** (1992) 21.
- 8) S. Ross, I. P. Olivier: "On physical adsorption" (1964, Interscience Pub.)

chap. 3.

- 9) T. L. Hill : “*An introduction to statistical thermodynamics*” (1986, Dover Pub.) chap. 7.
- 10) T. L. Hill : *Adv. Catal.* **4** (1952) 211.
- 11) K. Kaneko, C. Ishii : *Colloid Surf.* **67** (1992) 203.
- 12) K. Morishige, S. Kittaka, T. Morimoto : *Surf. Sci.* **109** (1981) 291.
- 13) A. W. Adamson : “*Physical Chemistry of Surfaces*” (1990) chap. 16.
- 14) W. A. Steele : *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 819.
- 15) P. J. Shirron, K. A. Gillis, J. M. Mochel : *J. Low Temp. Phys.* **25** (1989) 349.
- 16) D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer : *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3566.
- 17) 金子克美 : *化学*, **45** (1990) 15.
- 18) P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing : *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1993) 1257.
- 19) E. Cheng, M. W. Cole : *Langmuir*, **5** (1989) 616.
- 20) A. Keizer, T. Michalski, G. H. Findenegg : *Pure. Appl. Chem.* **63** (1991) 1495.
- 21) G. H. Findenegg, S. Gross, T. Michalski : “*Fundamentals of Adsorption*” (Kodansha, 1992) p. 161.
- 22) M. M. Dubinin : *Chem. Rev.* **60** (1960) 235.
- 23) N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki, K. Kaneko : *Langmuir*, **9** (1993) 2612.
- 24) S. G. Chen, R. T. Yang : *Langmuir*, **10** (1994) 4244.
- 25) J. Fukazawa, K. Kaneko, C.-D. Poon, E. T. Samulski : “*Characterization of Porous Solids III*” (Elsevier, 1994) p. 311.
- 26) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko : *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10075.
- 27) K. Kaneko, K. Shimizu, T. Suzuki : *J. Chem. Phys.* **98** (1992) 8705.
- 28) E. M. Lifshitz : *Sov. Phys.-JETP*, **2** (1956) 73.
- 29) E. Zaremba, W. Kohn : *Phys. Rev.* **B13** (1976) 2270.
- 30) B. N. J. Persson, E. Zaremba : *Phys. Rev.* **B30** (1984) 5669.
- 31) E. Zaremba, W. Kohn : *Phys. Rev.* **B15** (1977) 1769.
- 32) J. Harris, A. Liebsch : *J. Phys.* **C15** (1982) 2275.
- 33) Y. Takada, W. Kohn : *Phys. Rev.* **B37** (1988) 826.
- 34) N. Esbjerg, J. K. Nørskov : *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 807.

# 索引

## 【欧数字】

1 電子励起 .....	1	<i>in situ</i> SERS optical fiber system ...	159
2 光子消滅の断面積 .....	201	inelastic electron tunneling spectroscopy .....	172
2 次元角相関法 .....	202	K 遷移選択肢 .....	98
2 次元強磁性転移 .....	230	Kohn-Sham の1 電子方程式 .....	33
2 次高調波発生 .....	1	L モード .....	45
3 光子消滅 .....	202	LA モード .....	24
3 層モデル .....	59	lattice dynamics.....	41
ABC 問題 .....	30	LB 膜 .....	155
acoustic phonon.....	24	LCR.....	228
additional boundary condition .....	30	LEPD .....	211
Al-Al oxide-Pb 接合 .....	181	LF- $\mu$ SR .....	228
ARPsFS.....	216	LO モード.....	24
attenuated total reflection 法 .....	121	$\mu^+$ 内部場 .....	228
azoxy-compound.....	158	$\mu^+$ の拡散 .....	231
Brewster モード .....	120	$\mu^-$ 内部場 .....	228
collective resonance .....	142	mixed mode .....	16
CT 単位 .....	155	MOS トンネル接合 .....	185
CuCl 微粒子.....	93	$\mu^+$ SR .....	225, 230
<i>d</i> 関数の方法 .....	31	$\mu$ SRes.....	228
<i>d</i> パラメータ理論.....	114	Mu .....	227
dynamic matrix.....	46	Newns-Anderson ハミルトニアン ..	146
EELS.....	17, 55	nitroso-compound .....	158
electron energy loss spectroscopy ...	17	optical phonon .....	24
ellipsometry .....	60	p 偏光 .....	28
Fano モード .....	120	PAES .....	218
high-resolution electron-energy-loss spectroscopy .....	40	PB のフォノン構造 .....	174
HREELS .....	40	PELS .....	211
IETS .....	172	penetration depth .....	29
image plane .....	34	PHEPD .....	211
		phonon .....	12
		PsFS .....	211
		quasi-longitudinal mode .....	45

quasi-shear vertical mode .....	45
RDS .....	58
reflectance difference spectroscopy ...	58
RPA .....	33
s 分極波 .....	120
s 偏光 .....	28
S <sub>1</sub> エキシトン .....	67
sagittal plane .....	44
sagittal plane mode .....	45
scanning electron microscope .....	153
SCE .....	150
SEM .....	153
SERS .....	133
SERS 活性サイト .....	153
SH モード .....	45
shear horizontal mode .....	45
shell model .....	46
Si の発光特性 .....	194
Si-SiO <sub>2</sub> -Pb 構造 .....	185
SiO <sub>2</sub> の表面上のミュオニウム .....	231
skin depth .....	29
SP モード .....	45
SR SERS .....	162
static dielectric constant .....	25
STM .....	193
——の発光 .....	170
surfactant .....	155
SV モード .....	45
TA モード .....	24
TF- $\mu$ SR .....	228
tight-binding 近似 .....	36
TM 波 .....	76
TM モード .....	38
TO モード .....	24
transverse magnetic mode .....	38
wurzite 構造 .....	96
ZF- $\mu$ SR .....	228

## 【あ行】

アゾキシ化合物 .....	158
安息香酸 .....	175
アントラセン結晶 .....	68, 79

イオン中和分光法 .....	4
位相空間圧縮法 .....	235
1 電子励起 .....	1
一体励起 .....	112
イメージポテンシャル .....	207
エキシトン閉込め .....	92
エキシトン分子 .....	96
エキシトンポラリトン .....	70
エッジ発光 .....	106
オージェ過程 .....	4
音響フォノン .....	24

## 【か行】

回折格子法 .....	77
化学効果による増強機構 .....	134, 145
角度分解ポジトロニウム分光 .....	216
殻モデル .....	46
カプラー .....	189
ギ酸のスペクトル .....	181
基準振動 .....	11
球形クラスター .....	89
吸収係数 .....	64
吸着 .....	2
吸着分子 .....	135
鏡像面 .....	34
共鳴法 .....	228
共鳴レイリー散乱 .....	83
巨視的誘電率 .....	16
銀上のピリジン .....	148
金属コロイド粒子 .....	136
金属-絶縁体-金属構造 .....	169, 171
金属表面の誘電応答 .....	31
空間分解 SERS .....	162
クラスター .....	89
クラマース-クローニヒの関係 .....	16
グレーティング表面 .....	142
クーロン表面エキシトン .....	73
原子空孔 .....	205
原子プロキシミティー場 .....	5
減速材 .....	204
高温超伝導体 .....	199, 228
光学応答関数 .....	7

光学フォノン	24
格子力学	41
高分解能電子エネルギー損失分光法	40
高密度エキシトン系	105
個々の粒子の閉込め	92
個別励起	112
混合モード	16

## 【さ行】

サイズ量子化効果	87
最低1重項エキシトン	67
サジタル面	44
サジタル面モード	45
作用電極	149
酸化膜	180
3光子消滅	202
参照電極	149
3層モデル	59
散乱陽子スペクトル	205
ジェリウム模型	88
ジェリウムモデル	32
磁気プローブ	227
島状蒸着膜	153
集団共鳴	142
集団振動	13
縮退4波混合法	105
単位交互法	228
上部電極材料	181
人工磁性超格子	231
振動子強度	105
振動分光法	169
進入深さ	29
振幅反射率	28
スネルの法則	28
スピングイナミックス	228
スピン偏極	226
生化学物質	183
静的誘電率	25
赤外活性な振動モード	179
零磁場緩和法	228
遷移確率	64
遷移双極子モーメント	64

遷移の振動子強度	101
せん断垂直モード	44
せん断水平モード	44
全反射減衰法	77
増強機構	137
増強ラマン散乱	7
双極子表面プラズモン	136, 141
走査電子顕微鏡	153
走査トンネル顕微鏡	170, 193
操作プローブ顕微鏡	5
その場観測 SERS ファイバーシステム	159
素励起	11

## 【た行】

脱離	2
縦型音響フォノン	24
縦型光学フォノン	24
縦磁場緩和法	228
縦波	15
タビドフ分裂	67
短距離秩序	88
グングリング結合手	89
単色の陽電子線	204, 208
探針誘導プラズモン	5
断熱ポテンシャル面	2
超低速ミューオンビーム	233
調和振動子	18
直接バンド間遷移に伴う発光	194
直角散乱配置	140
対消滅	199
強い閉込め	92
低速中性子の非弾性散乱	55
低速電子線回折	211
低速陽電子線	203
電荷移動	
——を介した増強機構	144
——を伴うCT励起順位	146
電気化学セル	147, 149
電気化学反応	4
電子エネルギー損失分光	17, 183
電子気体の誘電関数	110

電磁グリーン関数.....	190
電磁効果による増強機構.....	134
電子-正孔対励起.....	21
電子線加速器.....	203
電子損失エネルギー分光法.....	146
電子-陽電子の対発生.....	203
透過型電子エネルギー損失分光法.....	21, 55
導波路.....	80
銅フタロシアニン.....	164
トランスファーハミルトニアン法.....	176
ドルーデモデル.....	18
トンネル過程に伴う発光.....	186
トンネル現象.....	169
トンネル障壁.....	169
——内の化学構造.....	184
——の形状.....	184
トンネル接合.....	171

## 【な行】

2光子消滅の断面積.....	201
2次元角相関法.....	202
2次元強磁性転移.....	231
2次高調波発生.....	1
ニトロソ化合物.....	158
熱エネルギーミューオニウム放出.....	233
熱拡散陽電子.....	217

## 【は行】

パイオン.....	226
発光.....	98
発光機構.....	188
発光効率.....	193
発光スペクトル.....	187
発光素子.....	193
発光トンネル接合.....	187
発光分光法.....	193
バルクプラズモンの分散関係.....	112
反射高速電子線回折.....	211
反射率差分分光.....	58
バンド間遷移.....	63
バンドギャップ.....	13, 64

光散乱.....	54
光の反射率.....	116
光マルチチャネル検出器.....	155
非局所的な扱い.....	31
微細相互作用.....	227
非線形現象.....	105
非相対論的計算.....	205
非弾性低速電子線散乱法.....	77
非弾性トンネリング.....	171
非弾性トンネル.....	169
——による励起.....	189
非弾性トンネル過程.....	5
——の確率.....	177
非弾性トンネル接合による超伝導物質の研究.....	185
非弾性トンネル分光.....	169, 172, 183
非弾性トンネル分光器.....	173
非弾性トンネル理論.....	176
表皮の厚さ.....	29
表面.....	
——の応答関数.....	26
——の光学応答.....	57
——の非局所応答.....	37
表面粗さ.....	134
表面エキシトン.....	73
表面エキシトンポラリトン.....	49, 75
表面活性剤.....	155
表面欠陥.....	205
表面ケミルミネッセンス.....	3
表面再放出.....	207
表面磁性.....	237
表面増強ラマン散乱.....	133
表面束縛状態.....	208, 210
表面電子2重層.....	206
表面透過.....	210
表面熱脱離.....	208
表面フォノン.....	41
表面フォノンポラリトン.....	48
表面プラズモン.....	37, 113, 135
——からの発光.....	194
——のエネルギー分散.....	120
——の発光過程.....	191
——の励起.....	191

表面プラズモンポラリトン	120
表面ポラリトン	46, 76
表面マグノンポラリトン	47, 50
不安定原子脱励起分光法	4
フォークト配置	53
フォノン	12, 22
付加的境界条件	30
複素誘電率	139
腐食反応	183
フックス-クリーパーモード	42
負の仕事関数	203
プラズマ振動数	112
プラズモン	13, 109
——のエネルギー分散	21
ブリュアン散乱	54
フレネル公式	114
フレンケルエキシトン	65
不連続性	30
プローブ粒子	1
偏光解消	142
偏光解析	60
ベンゼン環の真空バンド	161
方向選択則	179
飽和カロメル電極	150
ポジトロニウム	8, 199, 200
——の角度分解エネルギースペクトル	201
——の吸着	209
ポジトロニウム形成分光	211
ポジトロニウム収率	211
補助電極	149
ホットエレクトロン	186
——による励起	189
ポーラスシリコン	98
ホールバーニング	105
ホログラフィー	214
ポンププローブ法	105

## 【ま行】

マグノン	51
マジック数	89
マイクロな粗さ	146

ミューエスアール法	225, 227
ミューオニウム	227
ミューオン	225
ミューオン核融合	236
ミューオン原子	227
ミューオン放出分光	232
モジュレーション電圧	175

## 【や行】

有効質量近似	64, 88
有効電荷	26
有効ボーア半径	91
誘電率テンソル	80
陽電子	8, 199
——と表面の相互作用	204
——の感じるポテンシャル	205
——の散乱断面積	213
——の仕事関数	206
——の発生	202
陽電子エネルギー損失分光	211
陽電子オージェ分光	205, 211, 218
陽電子源	202
陽電子線発生	200
横型音響フォノン	24
横型光学フォノン	24
横緩和時間	105
横磁場法	228
横磁波モード	38
横波	15
弱い閉込め	92

## 【ら行】

ラマン効果	133
ラマン散乱	134
ラマン散乱断面積	164
ラマン散乱法	77
ラングミュア-プロジェクト膜	155
乱雑位相近似	33
リテン-ザックス-テラーの関係式	25
粒子の飛行時間	232
量子拡散	228

ルカモード .....	45	ローレンツモデル .....	18
レイリー近似 .....	141		
レイリー散乱 .....	83		
レイリーモード .....	43		
レーザー解離法 .....	236		

## 【わ行】

ワーニエエキシトン .....	65
-----------------	----



表面化学シリーズ 8

表面の電子励起

---

平成 8 年 9 月 25 日 発行

編著者 塚 田 捷

発行者 鈴木 信 夫  
出版事業部 深山恒雄

発行所 丸善株式会社 東京・日本橋

出版事業部 〒113 東京都文京区本郷二丁目38番3号

編集部 電話(03)5684-5081/FAX(03)5684-2458

営業部 電話(03)5684-5571/FAX(03)5684-2456

郵便振替口座 00170-5-5

---

© Masaru Tsukada, 1996

---

組版印刷・中央印刷株式会社/製本・株式会社 松岳社

---

ISBN 4-621-04238-6 C3342

Printed in Japan