

談話室

日独科学協力事業

「表面動的過程の物理に関するセミナー」

笠井 秀明

大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(1997年8月22日受理)

Bilateral Japanese-German Symposium on Physics
of Dynamical Processes at Surfaces

Hideaki KASAI

Department of Material and Life Science,
Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received August 22, 1997)

1. はじめに

日本学術振興会 (Japan Society for the Promotion of Science—JSPS) とドイツ研究協会 (Deutsche Forschungsgemeinschaft—DFG) の学術協力事業として、興地斐男 和歌山工業高等専門学校校長 (大阪大学名誉教授), Wilhelm Brenig ミュンヘン工業大学教授をそれぞれ日本側責任者, ドイツ側責任者とする標記セミナーが 1997年6月19日-22日の日程 (Sylter Hof ホテル, ベルリン) で開催された。

W. Brenig 教授が文部省の特別招へい教授として興地研究室に約3か月 (1994年) 滞在されたおりに、興地教授との間でこのセミナー開催に関する合意がなされたと聞いている。大阪大学創立50周年記念国際シンポジウム「固体表面動的量子過程」(組織委員長 興地斐男教授, 1995年)¹⁾、第18回谷口国際シンポジウム「固体表面での励起と反応における素過程」(組織委員長 興地斐男教授, 1996年)²⁾が引き続き開催されたため、合意から約3年を経過したこの時期の開催となったようである。

このセミナーでは、関連分野において精力的に活躍しておられる日独の研究者が多数集まり、活発な討論が行われた。ここでは、私見を交えて講演内容を簡単に要約したい。

2. 講演内容

従来、固体表面近傍での2原子分子のダイナミクスを取り扱う際、分子の質量中心の表面からの距離 Z と分子を構成する2原子の核間距離 r の2変数で表されるポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) において、各 Z の位置で PES が極小値をとる r を求め、求めた各点を結び、反応経路を得ていた。W. Brenig は、これに対して、分子のダイナミクスをより正確に反映する反応経路を求める新たな方法を提案している。すなわち、波動関数の重心の軌跡に一致するように反応経路を決定しようとしている。この方法には反応経路に対する新しい概念を見出すことができる。

A. Okiji は、分子の回転運動の自由度が、吸着過程で相反する2つの効果、すなわちステアリング効果と分子の結合長増加に起因する回転から並進へのエネルギー移動の効果をもたらすことを示している。これらの2つの効果の競合のために、回転量子数の関数として吸着確率が非単調な変化を示すことを、さらに、これらの2つの効果の現れ方が分子の並進運動エネルギーに強く依存することを示している。

一般に、原子・分子の吸着確率は並進運動エネルギー E_i の関数になるが、 $H_2/Cu(111)$ 系では E_i の非常に小さい領域で、 E_i の増加につれて吸着確率が減少する。これは、これまで先駆状態としての物理吸着状態の存在を仮定することで説明されていたが、A. Gross は、そのような先駆状態が原因ではなく、動的過程におけるステアリング効果が原因であることを示している。

P. Kratzer は、エリイ・リディール (Eley-Rideal) 型反応の例として、 $H(D)$ 原子吸着 Si 表面に $D(H)$ 原子を飛来させ、脱離する HD, D_2 の運動エネルギー分布、内部状態分布を調べた。その結果、エリイ・リディール型反応過程によって脱離する分子が見出されたが、それ以外に、飛来した $H(D)$ 原子が表面での拡散運動を経た後、 $D(H)$ 原子と会合し脱離する過程の存在も見出された。

H. Zacharias は、会合脱離する水素分子の配向を実験的に求め、吸着過程で指摘されているヘリコプター (helicopter) 型回転分子のカートウィール (cartwheel) 型回転分子に対する優位性が、脱離分子にはほとんど認められないことを指摘している。これは脱離過程で問題となるエネルギー領域と吸着過程でのそれとの違いを考慮すれば理解できると思われる。

U. Höfer は、表面状態の変化に極めて敏感な非線形光学効果を利用することで、微量吸着水素を定量的に測定

できることを示し、固体表面における新たな精密物性計測方法を提案している。具体例として、この方法を使い、Si表面への水素分子の解離吸着確率を測定している。

Y. Murata は、Pt(111)表面から光刺激脱離するNO分子の回転状態の解析を通して、中間状態の寿命、励起状態 PES の形状等について新たな知見が得られる可能性を指摘している。H.J. Freund は、酸化物表面からの光刺激脱離過程を調べ、その脱離機構について解析している。E. Hasselbrink は、金属表面から光刺激脱離するNH₃の振動励起ダイナミクスを調べ、顕著な量子効果を見出している。

K. Mase は、内核電子励起に伴う吸着子の脱離に関して、脱離を誘起する電子系の始状態、中間状態、終状態の特定には、脱離イオンとオージェ電子のコインシデンス測定が有効であることを具体的な実験結果によって示している。

H. Kasai は、金属表面上の吸着分子の光誘起脱離に関与する電子遷移が基盤全体に広がっている状態間で生じる場合、電子遷移と吸着分子の運動状態の変化をコヒーレントに扱い、励起の空間的局所性を考慮した光脱離確率の計算を行っている。その結果が、オーダーとして、NO/Cu(111)系での観測結果に一致することを示している。

G. Ertl は、フェムト秒レーザー光パルスを用いた多光子光電子放出のポンプ・プローブ計測によって、超高速現象である電子のダイナミクスの追跡可能性を示している。この方法を用いて、Cu(111)表面の鏡像力表面状態の寿命や伝導電子状態の寿命を評価している。一方、D. Menzel は電子系の超高速現象を実験的に追跡する新たな手法として、共鳴オージェ・ラマン測定の有効性を示している。

K. Cho は、物質と電磁場との相互作用を自己無撞着に扱う電磁応答の微視的非局所理論を展開し、メソスコピック系や表面系の輻射寿命幅の計算を行っている。電磁場との相互作用によって誘起される表面励起過程の解析に対するこの理論の有効性を示している。

W. Hübner は、非線形磁気光学カー効果によって発生する第2高調波の強度が反強磁性スピン配列状態などの表面磁性状態に強く依存することを示し、空間的局所領域の電子状態、スピン配向の計測の可能性を指摘している。

S. Ushioda は、STMを使うことによって、空間的局所領域での逆光電子分光計測の可能性を示し、表面局所領域の原子構造と電子状態に関する新たな知見を得てい

る。

電子系の基底状態と励起状態との、あるいは励起状態間の縮退が、多自由度系において、生じることがある。これは電子系のエネルギーが、系に含まれる多自由度の関数になっているためである。K. Makoshi は、このような縮退が、例えば光刺激脱離するNH₃、PF₃の回転状態分布に特異性をもたらす可能性について考察している。

M. Tsukada は、密度汎関数法にカップルド・チャンネル計算法を融合させ、非平衡系の電子状態の解析手法を提案した。この手法を用いて走査トンネル顕微鏡を使った探針・表面間の原子移動等の問題を扱っている。この手法の原子間力顕微鏡や摩擦原子顕微鏡を使った表面現象の解析への発展が期待される。

N. Rösch は、酸化物(MgO)表面上の遷移金属原子の吸着状態に関する系統的な第一原理計算をはじめて実行し、酸素原子直上への吸着が優位であることを、さらに、Pt, Pd, Wなどではd電子と酸素のp電子との混成によって強い吸着状態が形成されることを示している。実験結果との定量的な比較のためには、より大きなクラスターを使った計算が望まれる。

S. Tsuneyuki は、Si表面上のハロゲンの吸着状態に関する第一原理計算を行い、吸着状態でフェルミ面近傍の占有状態に反結合性の現れることを見出し、この結果、エッチングの促進される可能性を指摘している。

M. Scheffler は、第一原理計算でその電子状態を解析し、飛来する原子の表面上の様々な位置での表面移動確率に含まれるパラメータを決定し、キネティック・モンテカルロ法を使って、結晶成長の第一原理的解析を行っている。その結果、僅かな表面温度の違いが成長構造に顕著な差異をもたらすことを見出している。

H.J. Kreuzer は、表面反応をキネティック格子気体模型を用いて解析し、その結果、表面吸着種の脱離速度に比べて表面拡散速度が遅い場合には、平衡状態からずれた表面からの脱離スペクトルを、逆に、拡散速度が早い場合には、平衡状態に近い表面からの脱離スペクトルを得ている。両スペクトルには、被覆率依存性、温度依存性に顕著な差異が現れている。

R.L. Behm は、表面に飛来する原子が持つエネルギーの表面系への移動の時間スケール等と金属表面上での金属原子の成長ダイナミクスを関連づけた興味深い議論を行っている。さらなる高精度な実験を期待したい。

J.P. Toennies は、低速He原子の表面散乱が表面吸着種の拡散過程を調べる有効な手法であることを、具体的な系の拡散係数を実験的に求めることで示している。表

面反応過程での原子運動の追跡への本手法の応用が期待できる。

F. Komori は, STM で測定したエネルギー・ギャップに基づいて, 表面薄膜系でのみ存在しうる超伝導状態の可能性について考察している。その結果, Ge 表面上の Ag 薄膜が, これまでに示唆されていたように, 超伝導状態をとっている可能性を確認している。さらに, 外部磁場中, 低温領域での実験が望まれる。

S. Hasegawa は, 半導体表面上の金属原子吸着相の構造と電子輸送現象との強い相関性を指摘し, エネルギー・バンド構造に基づく実験結果の解釈を試みている。

P. Fromherz は, 生物学と表面物性学の融合領域の研究として, 神経細胞の半導体表面での振る舞いについての解析結果を示している。この講演は, 将来, この分野が発展を遂げてゆく一つの方向を予感させるものである。

3. お わ り に

表面動的現象に関する研究は, 実験技術の向上や数値演算の高速化とがあいまって, 急速に進展している。特に日独両国では, 顕著な業績が蓄積されつつある。今回

のセミナーに参加してますますその感を深めた。セミナーでは, W. Brenig, R.L. Behm, G. Ertl, H.J. Freund, P. Fromherz, A. Gross, E. Hasselbrink, U. Höfer, W. Hübner, P. Kratzer, H.J. Kreuzer, D. Menzel, N. Rösch, M. Scheffler, J.P. Toennies, H. Zacharias, 興地斐男, 潮田資勝, 小森文夫, 張 紀久夫, 塚田 捷, 常行真司, 長谷川修司, 馬越健次, 間瀬一彦, 村田好正の世界的に著名な先生方, 若手(中堅)研究者が入り交じって活発な討論が行われていた。本稿では, セミナーでの討論の詳細について触れたかったが, 残念ながら, 紙面の制限でかなわなかったことをお詫びしたい。

最後に, この場をかりて, 現地の実行委員としてお世話いただいた H.J. Freund, A. Gross, M. Scheffler に感謝します。

文 献

- 1) A. Okiji, Y. Murata, K. Makoshi and H. Kasai: Surf. Sci. **363** (1996).
- 2) A. Okiji, H. Kasai and K. Makoshi: Springer Series in Solid- State Sciences **121** (1997).