

固体表面の電子移動を伴う非断熱過程

東大理 塚田 捷

§1 序論

表面における興味ある動的現象の中には、表面と外部粒子間の電子移動を、主な素過程として含むものが多い。例えば、電場蒸発や電場脱離、イオン散乱における再イオン化過程、ハロゲンなど電気陰性度の大きな粒子の金属上の吸着、電子(光)刺激脱離における脱励起過程、光電極反応などがその例である。これらの現象においては、電子移動の時間スケールが、吸着子の運動のそれと同程度であるために、本質的に非断熱的過程であると考えるければならない。

このような現象を記述する最も簡単な模型は、半古典(軌道)近似による動的Newns模型に、独立粒子近似を適用するものであろう。この模型については、従来多くの研究があり、特にWide-band limit については完全に解かれている。しかし、一般のバンドの場合や、狭いバンドの極限でどのようにLandau-Zener型交叉になるかの問題は、必ずしもよく議論されていない。そこで、我々はまず、このモデルを時間発展行列の方法で解析し、一般のバンドに対する電子移動確率の表式を求めることにする。¹⁾(§2)

現実の系では、媒質あるいは熱浴との結合の効果が重要である。§3では、この問題をいろいろなアプローチで検討し、媒質との結合が断熱的な遷移を抑制するという重要な結論を導く。¹⁾比較的低エネルギーの現象では、動的Newns模型でなされる半古典近似はしばしば破綻する。§4では、電場脱離現象を例にして、このような場合の完全に量子論的アプローチを定式化してみよう。²⁾

§2 半古典独立粒子模型による電子移動

この模型のハミルトニアンは次のように表わされる:

$$H_e(t) = H_0(t) + V(t), \quad (1)$$

$$H_0(t) = \epsilon_0(z(t)) a_0^\dagger a_0 + \sum_k \epsilon_k(z(t)) a_k^\dagger a_k, \quad (2)$$

$$V(t) = \sum_k V_k(z(t)) a_0^\dagger a_k + \text{h.c.} \quad (3)$$

電子移動を議論するには、次の密度行列演算子

$$n_{ij}(t) = U_e^\dagger(t, t_0) a_i^\dagger a_j U_e(t, t_0) \quad (i, j = 0, k_1, k_2, \dots) \quad (4)$$

を導入するのが便利である。ここで

$$U_e(t, t_0) = T_+ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H_e(\tau) d\tau\right) \quad (5)$$

である。 $n_{ij}(t)$ の代りに、次式で定義される $n_{ij}^I(t)$ を用いる:

$$n_{ij}^I(t) = n_{ij}^I(t_0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \epsilon_{ij}(\tau) d\tau\right), \quad \epsilon_{ij} = \epsilon_i - \epsilon_j, \quad (6)$$

$n_{ij}^I(t)$ は、以下の線形の運動方程式

$$i\hbar \dot{n}_{ij}^I = \sum_l (V_{jl}(t) n_{il}^I - V_{li}(t) n_{lj}^I), \quad (7)$$

$$V_{ij} = V_{ji}^* = \begin{cases} V_k(z(t)) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \epsilon_{ok}(\tau) d\tau\right) & (i=0, j=k) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (8)$$

をみたすので、次のようにまとめられる:

$$n_{ij}^I(t) = \sum_{lm} U_{il}(t, t_0) n_{lm}^I(t_0) U_{mj}^\dagger(t, t_0), \quad U(t, t_0) = T_+ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V^I(t) dt\right). \quad (9)$$

ここで $V^I(t)$ の行列要素は (8) 式で与えられる。オ 1 行 n 列, またはオ 1 列 n 行要素 ($n \geq 2$) だけが 0 と異なるという $V^I(t)$ の性質を用いると, 時間発展行列 $U(t, t_0)$ の要素は, 以下のように容易に求められる:

$$U_{00}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 B(t, t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 B(t_1, t_2) \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n B(t_{n-1}, t_n), \quad (10)$$

$$U_{ok}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau U_{00}(t, \tau) V_{ok}(\tau), \quad \text{etc (11)}, \quad B(t_1, t_2) = \int_{t_2}^{t_1} d\tau V_{ok}(\tau) V_{ko}(t_2). \quad (12)$$

上の $U(t, t_0)$ の行列要素を用いると, 吸着子状態 0 の任意時間の電子占拠確率は

$$n_0(t) = n_0^0 |U_{00}(t, t_0)|^2 + \sum_k n_k^0 |U_{ok}(t, t_0)|^2 \quad (13)$$

と与えられる。ここで $n_0^0, n_k^0 = f(\epsilon_k)$ は $t = t_0$ の 0 状態, および k 状態の電子占拠確率である。(13) 式にフェルミ面効果が現れないのは, 線形の運動方程式 (7) の必然的な帰結である。

$U_{00}(t, t_0)$ の近似式 (10) 式の無限級数を厳密に総和するのは難しいので, 次の近似法を用いる。すなわち (12) 式の $B(t_1, t_2)$ のかわりに, t_1 変数によらない

$$B_0(t_2; t^*) = \int_{t_2}^{t^*} d\tau V_{ok}(\tau) V_{ko}(t_2) \quad (14)$$

を用いるのである。 t^* は t にごく近いパラメーターとしておく。(12) 式の被積分関数は, 多くの場合 $t - t_2$ の増加につれ, 激しく振動するから, この近似は合理的である。実際, Wide-band limit では厳密に正しいし, narrow-band limit でも正しい結果が再現できる。この近似によって, (10) 式の右辺は次のように表わされる:

$$U_{00}(t, t_0) = \exp\left[-\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \sum_k V_k(t_1) V_k^*(t_2) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_2}^{t_1} \epsilon_{ok}(\tau) d\tau\right)\right] \quad (15)$$

広がったバンドと離散的準位との交叉 簡単な例として, 次の場合を調べよう:

$$\epsilon_a(z(t)) = Fz(t) = Fvt$$

$$V_k(z(t)) = V_k \exp(-az^2(t))$$

(16)

$$\Delta(\omega) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \epsilon_k) = \pi |V|^2 / \Delta \sqrt{\pi} e^{-\omega^2 / \Delta^2}. \quad (17)$$

(17)式は、結合定数の2乗で重みをつけたバンドの状態密度である。この模型で(15)式の右辺をみると、

$$\left| \bigcup_{00}(\infty, -\infty) \right|^2 = \exp \left[-\frac{2\pi |V|^2}{\pi v} / \sqrt{4\pi^2 v^2 a^2 + 2a\Delta^2 + F^2} \right] \quad (18)$$

が得られる。この結果は Narrow-band limit ($\Delta \rightarrow 0$) で厳密に正しいことを示せる。一方、Brako-Newns の Wide-band limit 近似は、右辺の指数の根号の中にある $4\pi^2 v^2 a^2$ の項を再現できない。結合定数が一定 ($a \rightarrow 0$) の場合、(18)式の結果はバンド中と無関係になり、Landau-Zener と同じ遷移確率を与えることは興味深い。

電子遷移確率の一般的な表式 (15)式は次のように独立な因子 $\bigcup_{00}(t, t_0; k)$ の積

$$\bigcup_{00}(t, t_0) = \prod_k \bigcup_{00}(t, t_0; k), \quad \bigcup_{00}(t, t_0; k) = \exp \left[-\frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 V_k(t_1) V_k^*(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_2}^{t_1} \epsilon_{k0}(\tau) d\tau} \right] \quad (19)$$

の形に変形できる。これは、この近似 ($B \simeq B_0$) では、離散的なレベルと広がったバンドとの交差が、0準位-k準位の離散的な準位交差のカスケード過程と等価であることを意味している。実際、 $\bigcup_{00}(t, t_0; k)$ は $t \rightarrow \infty$ の極限で正しく Landau-Zener 過程を再現する。(13), (19)式から、交叉後 ($t \rightarrow \infty$) の0状態占拠確率として、

$$n_0(t \rightarrow \infty) = n_0^0 \exp \left(-\int_{z_0}^{\infty} \xi(z) dz \right) + \int_{z_0}^{\infty} \xi(\epsilon_0(u)) \xi(u) \exp \left(-\int_u^{\infty} \xi(v) dv \right) du, \quad (20)$$

$$\xi(z) = \frac{2\pi}{\pi v} \sum_k |V_k(z)|^2 \alpha_k \delta(\epsilon_k - \epsilon_0(z)), \quad (21) \quad \alpha_k = \frac{\Delta}{2\pi \hbar v} \left| \int_{-\infty}^{\infty} du (V_k(z_k+u)/V_k(z_k)) \exp(-i \frac{\Delta}{2\pi \hbar v} u^2) \right|^2 \quad (22)$$

が得られる。上図、 z_k は0状態とk状態が交叉する点、 Δ はそこでのエネルギー差の勾配である。(図1) (20)式は $T \gg T_{eff} \equiv \hbar v \times \frac{d}{dz} \ln \epsilon_0(z) / \pi k_B$ の場合、または急激に吸着子レベル(0状態)がフェルミ準位を横切るときの Wide-band limit の結果を再現する。また、 $\xi(z) \sim \xi \delta(z - z_1)$ とおけばわかるように、narrow-band limit で、正しく Landau-Zener の表式に一致する。従って、バンドが鋭い構造を持つ、例えば半導体表面のような場合でも、有効であろう。

§3 媒質(熱浴)との結合効果

媒質または熱浴と結合した系のモデルとして、次のハミルトニアンを用いる:

$$H_{EM} = H_e + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda} + \sum_{\lambda} \eta_{\lambda}(z(t)) (b_{\lambda}^{\dagger} + b_{\lambda}) a_0^{\dagger} a_0 \quad (23)$$

ただし、 H_e は(1)式の電子系ハミルトニアン、 $b_{\lambda}^{\dagger}, b_{\lambda}$ は媒質ボゾンの生成・消滅演算子である。

Static and Narrow-band limit 最も簡単な例として、吸着子の速度が無限に小さく、バンド中がゼロの極限の場合を考えよう。これはよく知られた、ポ-ラロ

形成と分子軌道形成の競合の問題である。 α, u をパラメーターとする変分関数

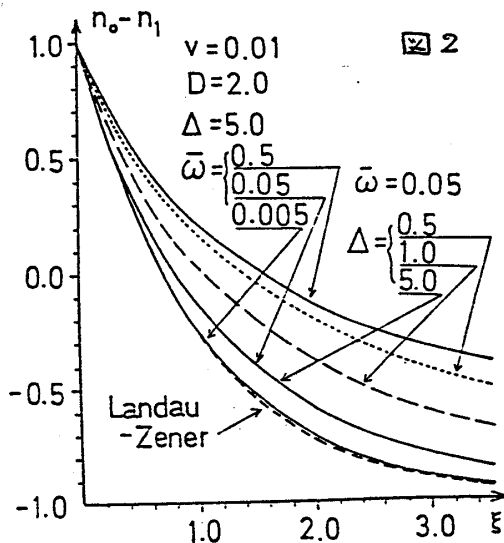
$$\psi(\alpha, u) = \cos \alpha \phi_{0\lambda} e^{\gamma_\lambda u (b_\lambda - b_\lambda^\dagger)} |0\rangle + \sin \alpha \phi_1 |0\rangle, \quad \gamma_\lambda = \gamma_\lambda / \hbar \omega_\lambda \quad (24)$$

によって, (23)式で $H_e = \epsilon_0 a_0^\dagger a_0 + \epsilon_1 a_1^\dagger a_1 + V(a_0^\dagger a_1 + a_1^\dagger a_0)$ とおいたときの基底関数をもとめてみる。その結果によると, 電子状態間の相互作用 $|V|$ が, ポーラロンの形成エネルギー $\bar{\omega} = \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda \gamma_\lambda^2$ に比べて大きければ, 媒質系は歪まず, 吸着子軌道と表面軌道の間で分子軌道が形成される。しかし $|V| < \bar{\omega}$ となると, 表面と吸着子間に電子交換は起らず, 分子軌道は形成されなくなる。この結果は, 吸着子・表面間の距離が遠いとき, Newns 模型がそのままの形で現実にはぐわなくなることと, 示唆している。

TDH (Time-Dependent-Hartree) 近似³⁾ 媒質系ボゾンと電子系との相互作用が小さいときは, $(b_\lambda^\dagger + b_\lambda) a_0^\dagger a_0 \sim (b_\lambda^\dagger + b_\lambda) a_0^\dagger a_0 + (a_0^\dagger a_0) (b_\lambda^\dagger + b_\lambda)$ とする TDH 近似が有効である。ただし, 期待値 $\langle \dots \rangle$ は各時刻で, 電子系とボゾン系とがセルフコンシステントになるように決める。この近似は全系の波動関数を

$$\psi(t) = \Phi_e(t) \Phi_B(t) e^{-iS(t)} \quad (25)$$

のように, ボゾン状態, 電子状態の積にとることを意味する。表面のバンド中がゼロの極限では, $\Phi_e(t)$ を吸着子軌道と表面原子軌道の線形結合に仮定して, 係数の運動方程式をストキマスティック・トラジェクトリー法で追跡して, 求めることができる。³⁾ 計算結果を



The TDH numerical results of the occupation probability $n_0 - n_1$ after the linear crossover. The initial condition is $n_0(t_0)=1, n_1(t_0)=0$, where the state 0 is the lowest state before crossover. The width of the boson spectrum D is assumed to be 2.0 a.u. All the parameters are expressed in a.u.

図2に示す。ボゾン系との結合が強くなる程, 電子移動が妨げられ, 透熱的遷移が強調されることがわかる。 $\xi = 2\pi|V|^2/v\Delta$ を断熱パラメーター

とすると, 透熱遷移確率が

$$e^{-\xi} \text{ (Landau-Zener)} \Rightarrow e^{-\xi^*} \quad (26)$$

$$\xi^* = \xi / (1 - (\bar{\omega}/\Delta) \frac{d}{dz} n_0(z_c)) \quad (27)$$

のように, 変化するのである。(27)式で $n_0(z)$

は, 吸着子状態の電子占拠確率, z_c は交差点の座標である。

時間発展行列による方法 上の問題を一般のバンドの場合に, 全く違う方法で扱ってみよう。全系の波動関数を次のように仮定する:

$$\psi(t) = c_{00}(t) |00\rangle + \sum_{k\{n_\lambda\}} c_{k\{n_\lambda\}}(t) |k\{n_\lambda\}\rangle, \quad |00\rangle = \phi_{0\lambda} e^{\gamma_\lambda (b_\lambda - b_\lambda^\dagger)} |0\rangle, \quad |k\{n_\lambda\}\rangle = \phi_{k\lambda} \prod_{\lambda} \frac{(b_\lambda^\dagger)^{n_\lambda}}{\sqrt{n_\lambda!}} |0\rangle. \quad (28)$$

$|00\rangle$ は電子が吸着子にあり, 歪んだボゾン系が基底状態にある状態, $|k\{n_\lambda\}\rangle$ は電子が表面の k 状態に移り, 歪まないボゾン系が $\{n_\lambda\}$ で指定される励起状態にある状態

である。係数ベクトルを次式で定義すると

$$C(t) \equiv \left(\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \epsilon_0(\tau) d\tau\right) C_{00}(t), \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t (\epsilon_k + \sum_{\lambda} n_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}) d\tau\right) C_{k\{n_{\lambda}\}}(t) \right) \quad (29)$$

この運動方程式から、 $C(t) = U(t, t_0) C(t_0)$ が導ける。但し $U(t, t_0) = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V^I(\tau) d\tau\right)$ であり、 $V^I(t)$ の行列要素は

$$V_{ij} = V_{ji}^* = \begin{cases} V_k(z(t)) F(\{n_{\lambda}\}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t (\epsilon_0(\tau) - \epsilon_k - \sum_{\lambda} n_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}) d\tau\right) & \text{for } i=|00\rangle, j=|k\{n_{\lambda}\}\rangle \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (30)$$

で与えられる。ここで、 $F(\{n_{\lambda}\})$ はボゾン系の重なり因子である：

$$F(\{n_{\lambda}\}) \equiv \langle 0 | \prod_{\lambda} \frac{b_{\lambda}^{n_{\lambda}}}{\sqrt{n_{\lambda}}!} e^{\gamma_{\lambda}(b_{\lambda} - b_{\lambda}^{\dagger})} | 0 \rangle = \prod_{\lambda} \frac{(-\gamma_{\lambda})^{n_{\lambda}}}{\sqrt{n_{\lambda}}!} e^{-\gamma_{\lambda}^2/2} \quad (31)$$

$U(t, t_0)$ は (9) 式のそれと同じ形になっているから、同様の方法で求めることができる。 $t = t_0$ で $C_{00} = 1$, $C_{k\{n_{\lambda}\}} = 0$ と仮定しよう。無限遠方で吸着子状態に電子が生き残る確率は

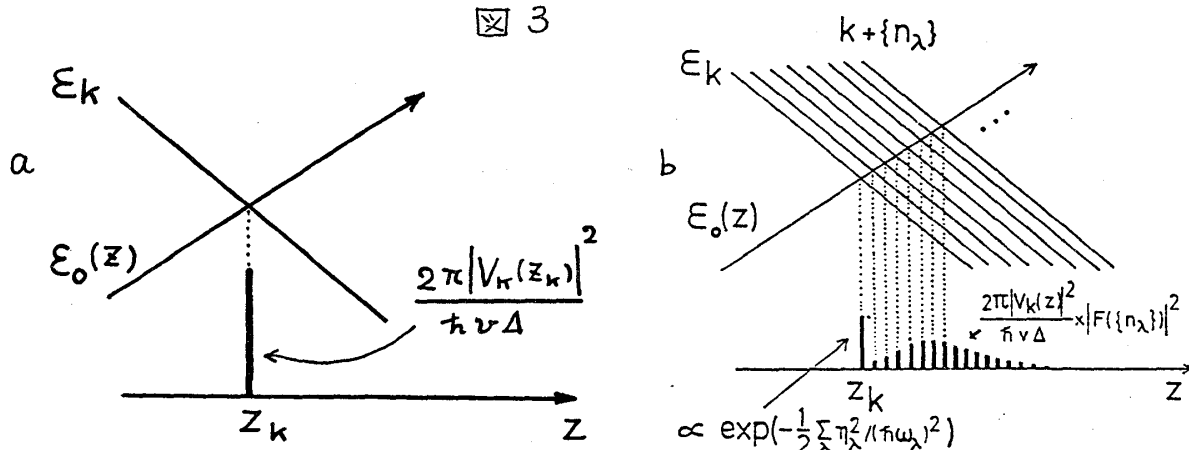
$$n_0(\infty) = \exp\left(-\int_{Z_0}^{\infty} \xi(z) dz\right), \quad \xi(z) = \frac{2\pi}{\hbar v} \sum_{k\{n_{\lambda}\}} |V_k(z)|^2 \alpha_k |F(\{n_{\lambda}\})|^2 \delta(\epsilon_0(z) - \epsilon_k - \sum_{\lambda} n_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}) \quad (32)$$

で与えられる。 $\xi(z)$ はボゾン励起のスペクトル関数によって

$$\xi(z) = \frac{2\pi}{\hbar v} \sum_{k > k_F} |V_k(z)|^2 \alpha_k I(\epsilon_0(z) - \epsilon_k), \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \exp\left(\sum_{\lambda} \gamma_{\lambda}^2 (e^{i\hbar\omega_{\lambda} t} - 1)\right) \quad (33)$$

と書くこともできる。重なり積分の総和則 $\sum_{\{n_{\lambda}\}} |F(\{n_{\lambda}\})|^2 = \int I(\omega, z) d\omega = 1$ に注意すると、(32) 式の結果は図3のように解釈できる。

図 3



媒質ボゾン系との結合がないときは、図3 a のように 0 状態と k 状態の交差は一点 z_k であり、 $\xi(z)$ は強度が $2\pi |V_k(z_k)|^2 / \hbar v \Delta$ の δ 関数である。ボゾン系との相互作用があると、交差は 0 状態とすべての $|k\{n_{\lambda}\}\rangle$ 状態が可能となり、その交差点は

$z > z_0$ の領域で準連続に分布する。もし $V_k(z)$ が定数なら、総和則によって、電子の生え残り確率はボゾン系の影響を受けないだろう。しかし、実際は $V_k(z)$ は指数関数的に減少するから、媒質系との相互作用により $\int_{z_0}^{\infty} \epsilon(z) dz$ の値は、Landau-Zener の断熱パラメーター $2\pi |V_k(z_k)|^2 / \hbar v \Delta$ に比べて、著しく小さくなる。従って、表面と吸着子間の電子移動は、媒質系との相互作用のために、抑制されてしまうことになる。これは前に述べた TDH 近似と同じ結論である。

§4 完全に量子論的な取扱い — 電場脱離を例として —

電場脱離または電場蒸発のメカニズムを説明するために、二原子分子のポテンシャル面に対する強い電場の効果を、図4に示した。強電場下では、イオンの電子配置 (M^+A^+) の状態は、表面から遠方になる程、エネルギーがさがって、基底

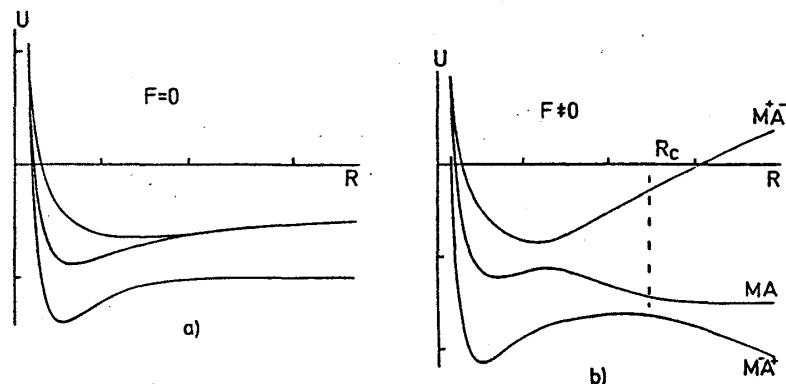


図4

状態となる。平衡距離の近くでは、電場の影響は大きくないから、図4bにみるように基底状態のポテンシャル面は、ある距離 R_c において、活性障壁をもつことになるだろう。強い化学吸着系における電場脱離は、吸着粒子Aが熱的に励起されて、この障壁をこえてゆく過程と考えられる。吸着子の電子状態が閉殻的な弱い吸着系（例えば、物理吸着系）では、かなり事情が違っている。この場合には、吸着子のイオン化電子配置 (A^+) のエネルギーは、ずっと高い位置にあり、図4bの M^+-A^+ と $M-A$ のポテンシャル交差域は、表面からかなり遠ざかる。そのため、そこでの両ポテンシャル面の相互作用エネルギー（avoid crossing によるはねあいの大きさ）はごく小さい。 M^+-A^+ と $M-A$ の交差を、断熱的に考えることはできないのである。このような場合には、ポテンシャルの井戸は浅くても、イオン化状態への遷移確率はきわめて小さく、結局 $M-A$ 結合は電場で切断できないことになる。こうした現象は Al, や Cu 上の H_2 吸着系で、観察されている。一般には、電場の強さを連続的に変えてゆくと、活性障壁の位置 R_c は、大きく変動するわけで、透熱領域と断熱領域の移り変わる中間での振舞いを理解することが、重要である。しかし、この問題に注目した研究は、これまでなされたことがなかった²⁾。この領域での電子遷移過程には、交叉エネルギーと同程度のエネルギーの吸着子の振舞いが決定的となるために、トラジエクトリー近似による動的 Newns 模型は使えなくなるのである。

電場脱離の kinetics まず、電場脱離の運動学的な速度論を解いておく必要がある。比較的弱い吸着系の場合、透熱ポテンシャル面と振動準位は、図5のようになる。i番目 ($i=1, 2, \dots, N$) の振動準位にある粒子の数を $n_i(t)$ とおくと、そのマス

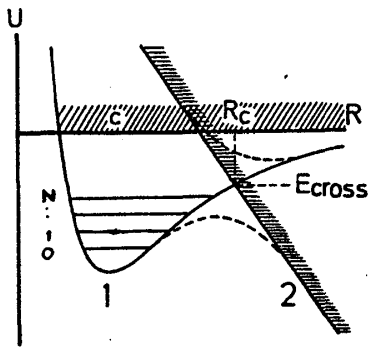


図 5

ター方程式は、次のようになる。

$$\frac{d}{dt} n_i(t) = \sum_{j=1}^N R_{ij} n_j(t) + R_{ic} n_c - \sum_{j=1}^N (R_{ji} + R_{ci}) n_i(t) - k_i^{(1)}(t) \quad (34)$$

$$(i=0, 1, \dots, N),$$

$$k_i^{(1)}(t) = \int_0^t dt' P_i(t-t') \left\{ \sum_{j=1}^N R_{ij} n_j(t') + R_{ic} n_c - \left(\sum_{j=1}^N R_{ji} + R_{ci} \right) n_i(t') \right\} + P_i(t) n_i(0) \quad (35)$$

ここで、 R_{ij} は $j \rightarrow i$ への遷移確率、 n_c は連続準位を代表するレベル C の電子数である。また、 $P_i(t)$ は時刻 $t=0$ で生成した i 振動状態の、 t 時間後のイオン化状態への減衰率である。 $n_c = \text{一定}$ の実験条件に対応する定常的な分布は、次式で決定される：

$$\sum_{j=0}^N D_{ij} n_j^{(+\infty)} = R_{ic} n_c, \quad D_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{\mu_i} + \sum_{k \neq i} (R_{ki} + R_{ck}) & i=j \\ -R_{ij} & i \neq j \end{cases}, \quad (36)$$

ここで、詳細つりあいの条件 $R_{ij} = R_{ji} \exp(-(\epsilon_i - \epsilon_j)/k_B T)$ がなりたつことを、注意しておく。 (36) 式の μ_i は、mean first passage time とよばれ、

$$\mu_i = \int_0^{\infty} t P_i(t) dt \quad (37)$$

で与えられる。 $\mu_i \rightarrow \infty$ の極限では (36) 式によって、 $n_i(\infty)$ はボルツマン分布となることが示せる。しかし、 μ_i が小さいときには、対応する占拠数 $n_i(\infty)$ はボルツマン分布で与えられるものより、著しく減少することが重要である。

定常条件のもとでの脱離速度は、次のようになる：

$$k = \frac{\sum_i (k_i^{(1)}(+\infty) + k_i^{(2)}(+\infty)) + k_c}{\sum_i n_i(+\infty)}, \quad k_i^{(1)}(+\infty) = \frac{1}{\mu_i} n_i(+\infty), \quad k_c = \alpha p n_c \quad (38)$$

$$k_i^{(2)}(+\infty) = p R_{ci} n_i(+\infty),$$

$k_i^{(1)}(+\infty)$, $k_i^{(2)}(+\infty)$ はそれぞれ、振動準位 i から直接イオン化する過程、一度連続準位にあがってからイオン化する過程に対応する。 p は連続準位の粒子が、イオン化する確率である。

Mean first passage time μ のミ7口な理論 μ_i をミ7口な模型から導いてみよう。全系の波動関数を

$$\psi(r, R, t) = \sum_{\alpha i} C_{\alpha i}(t) e^{-i\epsilon_{\alpha i} t} \chi_{\alpha i}(R) \phi_{\alpha}(r, R), \quad [T_R + V_R + U_{\alpha\alpha}(R)] \chi_{\alpha i}(R) = \epsilon_{\alpha i} \chi_{\alpha i}(R), \quad (39)$$

$$U_{\alpha\beta}(R) = \langle \phi_{\alpha}(r, R) | H_{el}(r, R) | \phi_{\beta}(r, R) \rangle.$$

と置く。 $\phi_{\alpha}(r, R)$ ($\alpha = 1, 2$) は、透熱状態の電子基底関数、 $\chi_{\alpha i}(R)$ は透熱ポテンシャル面 α での i 番目の振動準位の波動関数である。係数 $C_{\alpha i}(t)$ の運動方程式は、

$$i \frac{\partial}{\partial t} C_{\alpha i}(t) = \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_j [C_{\beta j}(t) e^{i(\epsilon_{\alpha i} - \epsilon_{\beta j}) t} \langle \chi_{\alpha i}(R) | U_{\alpha\beta}(R) | \chi_{\beta j}(R) \rangle] \quad (40)$$

となる。これを、初期条件 $C_{1i}(0)=1$, $C_{2k}(0)=0$ のもとで、ポテンシャル面の振動準位間の相互作用がないとして解けば、以下が得られる:

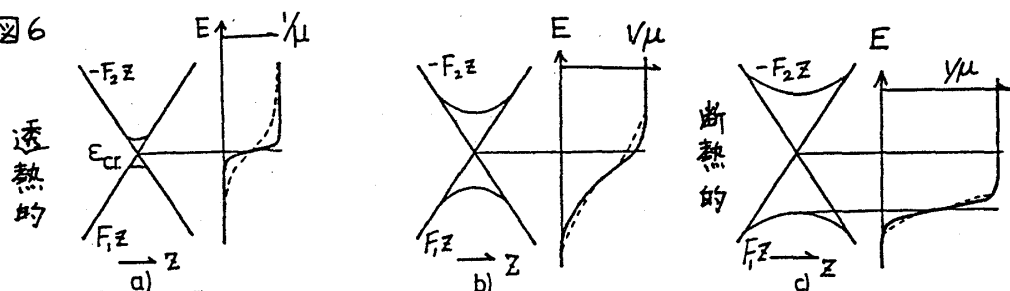
$$C_{1i}(t) = \frac{-e^{i\epsilon_0 t}}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) e^{-i\omega t} \quad G(\omega) = (\omega - \epsilon_0 - \sum_k \frac{|V_{0k}|^2}{\omega - \epsilon_k + i0})^{-1} \quad V_{0k} = \langle \chi_{10} | U_{12} | \chi_{2k} \rangle \quad \mu_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |G(\omega)|^2 \quad (41)$$

ただし ϵ_0 は振動準位のエネルギーである。このようにして μ_i を決定すれば、前節の手続きで、電場脱離の速度長 (38式) が求められる。交差エネルギー E_{cross} に近い振動準位について、Airy 関数と波動関数を近似すると、

$$\frac{1}{\mu} = 2 \left(\frac{F_1 F_2}{F_1 + F_2} \right)^2 |U_0|^2 d^2 \left\{ (\epsilon_0 - \epsilon_T)^2 + \epsilon_T^2 + \frac{F_1^3 F_2^2 |U_0|^2}{(F_1 + F_2)^3 \epsilon_T} d^2 \right\}^{-1/2} \quad \epsilon_T = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{F_1 F_2}{F_1 + F_2} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (42)$$

が得られる。ここで ϵ_T はトンネルが無視できないエネルギー領域の中、 $|U_0|$, d はそれぞれ、透熱状態間の電子的相互作用の大きさ、ポテンシャルの range に比例するパラメーターである。また F_1, F_2 は中性およびイオン状態のポテンシャル面の傾き

図6



である。
(42)式の結果を考慮して、 $1/\mu(E_i)$ の E_i 依存性を模式的に示したの

が、図6である。 $|U_0|$ が小さく、殆んど透熱的な場合 (図6 a) は、 $1/\mu(E)$ は交差エネルギーのところで階段関数的な、立ち上がりを示す。ただし、質量が小さくトンネル効果が顕著なときは、波線のように階段関数はならされ下形になる。 $|U_0|$ が大きく断熱的な場合も、 $1/\mu$ は階段関数的となるが、その端は交差エネルギーの位置から、断熱ポテンシャルの頂点まで下がるであろう。重要なのは中間的な場合であり、 $1/\mu$ は階段関数の形から著しく崩れてしまい、その端がはっきりしなくなることが、(42)式の結果から示唆される。図6 a), c) のような極限の場合では、トンネル効果が小さいときの脱離速度は、はっきりした活性エネルギーをもつ Arrhenius 型温度依存性を示すと思われる。しかし中間の図6 b) の場合には、Arrhenius 型で表現できない温度変化や、興味ある電場依存性が期待される。実験との詳細な対比は、興味ある問題である。

文献

- 1) M. Tsukada and N. Shima; "Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces" ed. Yoshimori & Tsukada (Springer, 1985) p34
- 2) N. Shima and M. Tsukada; ibid p 44
- 3) M. Tsukada; J. Phys. Soc. Jpn., 51 (1982) 2927