.....
 原 著 論 文 (2)

吸着 Xe の PES, I-PES, EELS のシフトについて

石 信 一

北海道大学触媒研究所 〒060 札幌市北区北 11 西 10

(1987 年 7 月 31 日受理)

Energy Shifts in Photoemission, Inverse-Photoemission and Electron Energy Loss from Adsorbed Xenon Atoms

Shin-ichi ISHI

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University
 Kita 11 Nishi 10, Kita-ku Sapporo 060

(Received July 31, 1987)

The energy shifts in ionization, electron affinity and excitation observed by photoemission, inverse-photoemission and electron energy loss measurements, respectively, are studied in terms of the total-energy approach (the Born-Haber type energy-cycle). The PES and I-PES shifts are due to the final state effect. It is suggested that the excitation energy is slightly red-shifted (or almost zero), although this is contrary to the results of two papers published before.

1. 序 論

今日の吸着の実験的研究では、通常、幾つかの測定手段が併用して行われている。その中で、電子分光法は吸着量、吸着層の構造等の決定に大きな役割を果たしている^{1,2)}。吸着種の電子状態の研究は、結合状態等を理解する上で基本的であることから常に強い関心が持たれている。光電子スペクトル (Photoelectron Spectroscopy, PES) は、主に電子の占有状態に対する情報を与えるが、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)³⁾ は、励起状態の知見を与える (励起状態を調べる測定法は他にもあるが^{4,5)}、本稿では、EELS を測定名と励起スペクトルの総称としても、便宜上用いている)。電子の非占有状態 (あるいは、affinity level) の知見は、制動放射分光法 (Bremsstrahlung (Isochromat) Spectroscopy, BIS, 別名、逆光電子分光法: Inverse-PES, I-PES)^{6,7)} によって得られるようになった。こうして、PES, I-PES と EELS を併用すれば、系の電子構造の全体像の理解が可能になる。本研究では、電子分光法の中で PES, I-PES と EELS による金属表面上に吸着したキセノン (Xe) のスペクトル

を取り上げる。それらのスペクトルにおけるエネルギーの範囲は価電子の関与する範囲で、1 電子軌道で言えば、最高占有及び最低非占有軌道である。Xe 原子及びその正負イオン、励起状態の電子配置、多重項、イオン化、励起エネルギーを **Table 1** にまとめておく。

本稿の目的は、PES, I-PES, EELS のスペクトルでのシフト (例えば、PES のシフトの定義は $\Delta I^+ = I_{\text{gas}}^+ - I_{\text{ads}}^+$ で、 I_{gas}^+ , I_{ads}^+ は、各々気相、吸着系のイオン化エネルギーである) の問題に対して、系の遷移 (イオン化等) エネルギーと全エネルギーの経験的な関係式を用いて、シフトの要因を明かにすることである。本稿はシフトのみを取り扱っているが、Xe 吸着系での各スペクトルの関連を議論することは、I-PES の測定がごく最近報告されたこともあって、未だ充分でない。本稿は、そうした今後の研究の第一歩である。吸着系の PES^{8,9)}, I-PES^{6,7)} では、シフトの原因が議論 (論争) されている。その理由として、測定されたスペクトルからは始 (initial) 及び終 (final) 状態の効果は分離できないことが上げられる。PES, I-PES, EELS での始及び終状態とは、始状態はいずれも吸着系の基底中性状態で、終状態はそれにホールが生成された正イオン (PES), 電子が 1

Table 1 Spectroscopic parameters of a Xe atom and its positive, negative and the lowest excited states.

States	Electron-configurations	Multiplets	Ionization and excitation energies
Xe	... (5p) ⁶	¹ S	
Xe ⁺	... (5p) ⁵	² P (² P _{3/2} , ² P _{1/2})	12.1, 13.4
Xe ⁻	... (5p) ⁶ (6s) ¹	² S	
Xe*	... (5p) ⁵ (6s) ¹	³ P (³ P ₂ , ³ P ₁ , ³ P ₀) ¹ P (¹ P ₁)	8.32 (J=2), 8.44 (J=1), 9.45 (J=0), 9.57 (J=1)

個付加した負イオン (I-PES), 励起中性状態 (EELS) をいう。

最後に, 本論の構成について簡単に述べる。2 章では基本となるシフトの式について述べ, 3, 4, 5 章でその式に基づいて, PES, I-PES, EELS のシフトの要因を論ずる。PES のシフトは他に比べて詳しく論じている。I-PES のシフトについては, 先の著者の報告¹⁰⁾があるので, 4 章には結論だけが述べてある。励起スペクトルでは, PES, I-PES のように, シフトの論争はないが, 測定されたスペクトルの問題点について述べる。

2. シフトについての基本式

この章では, まず, 以下で使用する記号の説明を一括して行い, 次に, シフトの基本式を述べる。

A	キセノン (Xe) 原子
M	金属
MA	(M+A) の結合系
ϕ	仕事関数
$\Delta\phi$	吸着による仕事関数変化
θ	吸着率
L	層 (layer)
ML	単原子 (分子) 層 (monolayer)。層の単位として用いる。

$I_{\text{gas}}^+, I_{\text{ads}}^+$ 気相, 吸着系のイオン化エネルギー (ionization (binding) energy)

$I_{\text{gas}}^-, I_{\text{ads}}^-$ 気相, 吸着系の電子親和力 (electron affinity)

$I_{\text{gas}}^*, I_{\text{ads}}^*$ 気相, 吸着系の励起エネルギー (excitation energy)

I_F Fermi 準位から測ったイオン化エネルギー (実測値)

$E(X)$ 系 X の基底 (中性) 状態の全エネルギー

$E(X')$ 系 X' の全エネルギー (以下, ' は +, -, * を意味する)

$\Delta I'$ シフト ($= I_{\text{gas}}' - I_{\text{ads}}'$)

ΔE 系 MA の基底 (中性) 状態の相互作用

エネルギー (始状態効果, initial state effect)

$\Delta E'$ 系 MA' の相互作用エネルギー (終状態効果, final state effect)

後章 (3, 4, 5) でのシフト ($\Delta I'$) を論ずる基本式は,

$$\begin{aligned}\Delta I' &= I_{\text{gas}}' - I_{\text{ads}}' \\ &= \Delta E - \Delta E'\end{aligned}\quad (1)$$

である。(1)式は I_{gas}' , ΔE が既知のとき I_{ads}' を分光法によって測定し, $\Delta E'$ を求める式である¹¹⁾。ここで, I_{gas}' , I_{ads}' の定義は,

$$I_{\text{gas}}' = E(A') - E(A), \quad I_{\text{ads}}' = E(MA') - E(MA) \quad (2)$$

で, I_{ads}' は, 例えば PES では,

$$I_{\text{ads}}^+ = I_F + \phi - \Delta\phi \quad (3)$$

で決まる。 ΔE , $\Delta E'$ は,

$$\Delta E = E(MA) - \{E(M) + E(A)\} \quad (4)$$

$$\Delta E' = E(MA') - \{E(M) + E(A')\} \quad (5)$$

である。(4)–(5)式から定義式(2)を使うと(1)式となる。本稿では, ΔE , $\Delta E'$ を各々 “initial”, “final” 効果と呼ぶ。 ΔE は以下では, 実測値の吸着熱あるいは

Fig. 1 Schematic potential curves of xenon adsorbed on metal surfaces in the ground, excited and ionic states.

Fig. 2 UP-spectra of xenon adsorbed on Pd(100)¹³⁾, Ag(111)¹⁴⁾ and polycrystalline Cs¹⁵⁾ as a function of xenon layers.

脱離の活性化エネルギーで代用している。 ΔI を“initial”, “final”に分けるのは一意ではないことを注意しておく¹²⁾。

Fig. 1 には、吸着系の基底、励起及び正イオン化の各状態でのポテンシャル曲線の概念図が示されている。

3. PES のシフト

金属表面上の Xe 吸着系の UPS スペクトルの例を Fig. 2 に示した。図の μ_1 と μ_2 の間隔は ~ 1.3 eV で、気相 Xe⁺ のスピン-軌道相互作用 (Spin-orbit interaction, S-O) による分裂幅にほぼ等しい。気相 Xe⁺ の μ_1 , μ_2 は、各々 $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ に帰属されている。 μ_1 のピーク幅が μ_2 のそれに比べて幅広であるのが吸着系の特徴とされている¹⁶⁾。以下では、その単純さによって μ_2 に対応するイオン化エネルギーの値を用いて議論される。

既報のデータから算出した種々の系でのシフト, ΔI^+ が Table 2 にまとめている。以下では、シフトの大きさに加えてシフトの吸着率 (θ -) 及び層 (L-) 依存性も考察の対象としているので、 ΔI^+ をそれらに応じて次のように分類した((A)~(D))。

- (A) Xe 単原子吸着層 (1 ML) における $\theta \rightarrow 0$ と $\theta \sim 1$ を各々 (A_0), (A_1) で区別している
- (B) Xe の 2 ML のとき
- (C) 気体 (CO, C₂H₂ 等) の単分子層上における Xe 1 ML のとき
- (D₁) Xe の 3 ML のとき
- (D₂) Xe の多層 (multilayer) のとき
- (D₃) 気体 (N₂ 等) の多層上に Xe 1 ML のとき

Table 2 には、 ΔI^+ の他に、 ΔE , ΔE^+ , I_{ads}^+ , I_F ,

ϕ , $\Delta\phi$ の値も掲げている。Table 2 の I_F (実測値) は (A_0) を除いて、いずれも各層での飽和 ($\theta \sim 1$) の値をとっている。2 層目以上の θ -依存性の報告は (ほとんど) ないが、2 層から 3 層への L-依存性についての報告は幾つかある (Fig. 2 の (a, b) 参照)。(D₁, D₂, D₃) の区別は以下では重要でないで、まとめて (D) で表し、多層 (multilayer) と呼ぶ。

Fig. 3 には、Table 2 の同一の下地で 1 層, 2 層, 多層について測定されている系 (○: Ni(110)¹⁸⁾, ×: Pd(100)¹³⁾, △: Pd(100)^{8, 20)}, □: Ag(111)¹⁴⁾, *: Al(111)²⁵⁾, +: Cs (poly)¹⁵⁾) の I_{ads}^+ 値を示した。各層では $\theta \rightarrow 0$ に直線で外挿した。金属-Cs (poly) では L-依存性がなく ΔI^+ は一定であることに注目しておこう。Fig. 3 の右側には、6 個の系の各層での I_{ads}^+ の最大・最小値の範囲が斜線で示されており、その斜線の中の棒線は、Table 2 での (A)~(D) の平均値である (+の付いてあるものは除いて平均している)。

Fig. 3 PES-ionization energies as a function of xenon layers.

Table 2 Energies for PES-shift. ΔI^+ : shift (see eq. (1) in text); ΔE , ΔE^+ : interaction energies of the ground and ionic states, respectively; I_{ads}^+ , I_F : ionization energies with respect to vacuum and Fermi levels, respectively; ϕ , $\Delta\phi$: work function of clean metal surfaces and work function changes due to Xe adsorption, respectively. All energies in eV.

	Substrate	ΔI^+	$-\Delta E$	$-\Delta E^+$	I_{ads}^+	I_F	ϕ	$-\Delta\phi$	ref.
(A ₀)	Ni(100)	1.27	0.24	1.51	12.13	6.83	5.30		17)
1 ML	(110)	1.25	0.24	1.49	12.15	7.60	4.55		18)
($\theta \rightarrow 0$)	Ru(0001)	1.12	0.25	1.37	12.28	6.76	5.52		8, 19)
	Pd(111)	0.98	0.36	1.34	12.42	6.47	5.95		20)
	(100)	1.00	0.41	1.41	12.40	6.75	5.65		20)
	(110)	1.17	0.44	1.26	12.23	7.03	5.20		20)
	Ag(111)	1.02	0.23	1.26	12.38	7.62	4.76		14)
	W(100)	0.90			12.50				21)
	(110)	1.17	0.19	1.36	12.23	7.13	5.10		22)
	Pt(111)	1.10	0.31	1.41	12.30	5.90	6.40		23)
	Al(111)	1.18			12.22	7.74	4.48		8, 24)
	(111)	1.11			12.29				25)
(A ₁)	Ni(100)	1.65	0.23	1.88	11.75			0.38	17)
1 ML	(110)	2.00	0.23	2.23	11.40			0.75	18)
($\theta \rightarrow 1$)	Ru(0001)	1.77	0.17	1.94	11.63			0.65	8, 19)
	Pd(111)	1.55	0.35	1.90	11.85	6.75		0.85	20)
	(100)	1.66	0.39	2.05	11.74	6.95		0.86	20)
	(100)	1.71	0.39	2.10	11.69			0.65	13)
	(110)	1.75	0.40	2.15	11.65	7.35		0.90	20)
	Ag(111)	1.49	0.25	1.74	11.91			0.47	14)
	W(100)	1.90			11.50			1.00	21)
	(110)	1.52	0.19	1.71	11.88			0.35	22)
	Ir(111) ⁺	2.28			11.12				5)
	Pt(111) ⁺	2.26			11.14			0.60	5)
	Al(111)	1.80			11.60			0.29	25)
	Cs(poly)	1.10	(0.13)	1.23	12.30			~ 0	15)
	graphite ⁺	1.89	0.24	2.13	11.51			0.10	5)
	ZnO	1.10	(0.17)	1.27	12.30			~ 0	26)
(B)	Ni(110)	1.30			12.10	8.30		0.75	18)
2 ML	Ru(0001)	1.18			12.22	7.35		0.65	8, 19)
	Pd(111)	0.83			12.57	7.47		0.85	8)
	(100)	1.01	0.22	1.23	12.39	7.60		0.86	8)
	(100)	1.10			12.30			0.65	13)
	Ag(111)	0.96	0.17	1.13	12.44	8.15		0.47	14)
	W(100)	0.99	0.14	1.13	12.41	7.66		0.35	22)
	Pt(111) ⁺	1.63	0.21	1.84	11.77			0.60	5)
	Al(111)	1.30			12.10				8, 24)
		1.01			12.39	8.20		0.29	25)
	graphite ⁺	1.18	0.21	1.39	12.22				5)
(C)	CO/Ni(110)	0.80			12.50	6.30		-1.65	18)
	CO/W(110)	1.89			11.51	5.86		-0.55	22)
	α -C ₂ H ₂ /Pd(100)	1.27			12.13	7.28		0.80	8)
	β -C ₂ H ₂ /Pd(100)	1.20			12.20	6.95		0.40	8)
	C ₂ H ₂ /Pd(100)	1.21			12.19	7.74		1.20	8)
	C ₆ H ₆ /Pd(100)	1.23			12.17	7.92		1.40	8)
	O/Pd(100)	0.95			12.35	6.60		-0.55	8)
	O/W(110)	1.14			12.26	6.26		-0.90	22)
	C/Pt(111) ⁺	1.91			11.49				5)
(D ₁)	Ni(110)	1.20			12.20	8.50		0.85	18)
3 ML	Pd(100)	1.04	0.19	1.23	12.36	7.80		1.09	8)
	Ag(111)	0.86	0.15	1.01	12.54	8.33		0.55	14)
	Al(111)	1.10			12.30				25)
	Cs(poly)	1.10			12.30				15)
(D ₂)	Pd(100)	0.90			12.50				13)
Multi-layer	Cs(poly)	1.10			12.30				15)
	ZnO	1.10			12.30				26)
(D ₃)	N ₂ /H ₂ O/Ni(110)	1.15			12.25	8.80		1.10	27)
	N ₂ /N ₂ /Ni(110)	0.85			12.55	8.05		0.05	27)
	N ₂ /CO/Ni(110)	0.85			12.55	6.35		-1.65	27)
			Xe(gas)		13.40				

Values in parentheses are estimates.

次に, PES シフトについての幾つかの論点を簡単に述べておく。Kaindl 等¹³⁾は, Fig. 2 の (a) Xe/Pd(100) 系の測定からシフト, ΔI^+ を古典的鏡像ポテンシャル ($\alpha/4(x-x_0)$) で説明した。ここで, x_0 は理論計算から評価された image plane, x はそれからの距離, α は金属表面上では 1, Xe 吸着層上では $(\epsilon-1)/(\epsilon+1)$, ここで ϵ は固体 Xe の誘電定数 ($\epsilon=2.25$) である (素電荷 (e)=1 とした)。しかし, Jacobi 等¹⁵⁾が指摘したように, 鏡像説では, Table 2 の (c) Xe/Cs(poly) 系のようにシフトが一定である事実を説明できない。(それで, 彼らはシフトの要因が始状態効果による, と主張した。) 更に, その説では, θ -依存性はそもそも問題にならない。彼らの議論するシフトの大きさは, 各層での $\theta \sim 1$ の値になっている。例えば, 1 ML でのシフトとして, $\Delta I_1=1.71$ eV, 2 ML では, $\Delta I_2=0.90$ eV の値 (Table 2) を取っている。但し, Kaindl らの $\Delta I^+ \sim \Delta E^+$ とする主張は正当である。他方 Wandelt^{8,28)} 及び Jacobi 等^{15,18)}は I_{ads}^+ の値は系に依らず ~ 12.3 eV になることを主張している (文献 8) の Table 1 参照, 対応する数値は Table 2 の (A0), (B), (C), (D) にある)。Table 2 及び Fig. 3 での数値はその値に近い。しかし, 上述したように, (A0) では $\theta \rightarrow 0$ での I_{ads}^+ 値, (A1, B, C, D) では各層の $\theta \sim 1$ の I_{ads}^+ 値, というように比較すべき条件が異なっている。更に数値の比較でいえば, Table 2 での Schönhense 等⁵⁾による測定の数値 (+ で印されている) は, 他のものに比べて小さい値になっている。その理由は, 彼らの測定では入射エネルギーが可変であることから, イオン化のしきい値を決定でき, その値を取っているからである。このように, I_{ads}^+ の絶対値を議論するには, 現状では測定条件の相違等から数値のバラツキがあり, 時期尚早と言える。特に, $\theta \sim 1$ では, 下地との相互作用に加えて, 粒子間相互作用も問題になるので, 数値だけの比較は意味がない。同様に, $\Delta I^+ = \Delta \phi$ から “initial” 効果による²⁸⁾, とする主張も根拠はない。

つぎに, PES のシフトに関して問題 (論争) 点をまとめると,

- 1) シフトの原因を “initial-final” に分けたとき, どちらが主要因か? 加えて, それらの大きさを生み出している相互作用は何か?
 - 2) シフトの吸着率 (θ -) 及び層 (L-) 依存性を上述の立場からどのように説明するか?
- である。以下, 1), 2) について考察する。

1) ΔI^+ の大きさは, Table 2 より (A1) での ΔI^+ を除いて, ~ 1.1 eV である。従って, ΔE は Table 2 より $-0.1 \sim -0.4$ eV の範囲に収まるので, ΔI^+ の大

きさを決めているのは (1) 式に従う限り ΔE^+ (終状態効果, Table 2 参照) と結論できる。大雑把に言えば, ΔE^+ の大きさは金属表面上でも気体の吸着層上でもほぼ等しい。しかし, 大きさが等しくても相互作用の機構は各々異なる。一般的には, ΔE^+ は, ホールを遮蔽する電子の再配置に起因する。Kaindl 等の鏡像説は, 上述したシフトの数値からわかるように, 終状態の全ての電子の再配置による効果 (relaxation or reorganization effect) を含んでいる。Xe 多層上や ZnO 系における主な相互作用は, “化学結合” 効果⁹⁾ で, 金属表面上における主な相互作用は, 上記のそれに加えて鏡像力も有力である。しかし, それらの寄与を分離することは金属表面上では難しい。

2) Xe 単原子吸着層 (1 ML) のスペクトルには, シフトの θ -依存性のある系とない系 (Cs, ZnO) がある。1 ML でシフトの θ -依存性のない系は, 多層においても θ -及び L-依存性はない (そのことから, 粒子間相互作用がない, とは結論できない。幾つかの相互作用の相殺によって見かけ上シフトがなくなるからである。(7) 式参照)。それらの系では $\Delta \phi \sim 0$ である。他方, シフトの θ -依存性のある系は, $\Delta \phi \neq 0$ である。シフトの θ -依存性は, $\Delta I^+ \sim \Delta E^+$ から, ΔE^+ のそれを考察することになる。各層での ΔE^+ の θ -依存性は現象論的には,

$$\Delta E_n^+ = \Delta E_{n,0}^+ + \Delta E_{n,int}^+ \quad (6)$$

として評価できる。ここで, $\Delta E_{n,0}^+$ は, n 層目の $\theta \rightarrow 0$ における ΔE^+ 値である。例えば, $\Delta E_{1,0}^+$ は (A0) での ΔE^+ であるから既知とすると, $\Delta E_{1,int}^+ \sim 0.5$ eV となる。その大きさは 1 ML でのシフトの大きさ, と解釈される (Fig. 2 の (a, b) 参照)。 $\Delta E_{n,int}^+ (n \geq 2)$ についても, 2 層目以上での θ -依存性の測定があれば評価できる。

(6) 式を使って, シフトの L-依存性は,

$$\begin{aligned} \Delta I_{n,n+1}^+ &= \Delta I_n^+ - \Delta I_{n+1}^+ \sim -\Delta E_n^+ - (-\Delta E_{n+1}^+) \\ &= -(\Delta E_{n,0}^+ + \Delta E_{n,int}^+) \\ &\quad - \{-(\Delta E_{n+1,0}^+ + \Delta E_{n+1,int}^+)\} \end{aligned} \quad (7)$$

とかける。Xe 多吸着層上では下地の影響が無視できるので, $\Delta E_{n,0}^+ \sim \Delta E_{n+1,0}^+$ と $\Delta E_{n,int}^+ \sim \Delta E_{n+1,int}^+$ が期待できるので, $\Delta I_{n,n+1}^+ \sim 0$ である。

この章の最後に, 次の点を主張しておこう。 $I_{ads}^+ \sim 12.3$ eV には次のような意味を持たせることができる。即ち, Cs¹⁵⁾, ZnO²⁶⁾ 系における Xe 多層上の測定が正しいものであれば, 下地の種類に依らず Xe 多層 (数層以上) 上の I_{ads}^+ は ~ 12.3 eV に収束することになる (つまり, 吸着層 (2 次元) の極限值と言える)。

4. I-PES のシフト

逆光電子分光法 (I-PES) による Xe 吸着系のスペクトルの報告は、現状では Horn 等 (Xe/Au 系)⁶⁾ と Wandelt 等 (Xe/Ru 系)⁷⁾ の 2 つしかない。測定そのものが、まだ定性的な段階にあり、PES に相当する定量性を得ることは今後の課題になる。

上述の 2 つの報告で問題になっているのは、シフトの L- 依存性である。即ち、Horn 等⁶⁾ の測定結果は、2 層目のピーク位置が、1 層目のそれに比べて高エネルギー側にシフトしているが、Wandelt 等⁷⁾ のそれは低エネルギー側にシフトしている。そのシフトの L- 依存性の要因を、Horn 等⁶⁾ は終状態効果に求め、Wandelt 等⁷⁾ は逆に始状態効果を主張した。先の報告¹⁰⁾ で、シフトの L- 依存性は (7) 式を用いて終状態効果によることが示されているので、詳細については本稿では省略する。

5. 励起スペクトルのシフト

吸着系の励起状態については、従来、Electron (あるいは Photon) Stimulated Desorption (ESD, PSD) によって間接的に議論されていたが、励起スペクトルが反射分光法⁴⁾ や電子分光法^{3,5)} によって直接測定されるようになった。吸着 Xe の価電子の励起スペクトルは、まだ、3 つのグループによるそれぞれ異なる手段 (反射分光法⁴⁾, EELS³⁾, SRPES⁵⁾) による報告しかない。

Xe* 原子の励起エネルギー (I_{gas}^*) は、小さい方から、8.32, 8.44, 9.45, 9.57 eV (Table 1 参照) で、対応させる吸着系の励起エネルギー (I_{ads}^*) は、SRPES スペクトル⁵⁾ のピーク位置 8.1, 8.45, 9.05, 9.50 eV である。それらの値を用いると、 ΔI^* は各々 0.22, -0.01, 0.40, -0.07 eV となる。 ΔI^* は、前章の ΔI^* が 1~2 eV だったのと比べると、ほとんどゼロかわずかに red-shift する傾向にある。大雑把に言えば、シフトはほとんどないといえる。そのことは、(1) 式に従えば、 $\Delta E \sim \Delta E^*$ を意味している。ホールの効果が ΔE^* の大きさに現れていないのは終状態が基底状態と同じ中性状態によるためであろう。また、EELS スペクトル³⁾ のピーク位置 (~8.5 と ~10 eV) を用いると、 ΔI^* は blue-shift する傾向にある。SRPES⁵⁾ と EELS³⁾ のスペクトルのその相違に関して、現在のところ測定者を含めて言及されていないが、ホールの効果を考慮すると red-shift する方が自然のようにみえる。

6. 結 語

PES, I-PES, EELS におけるシフトの要因を “initial-final” の立場から (1) 式によって考察した。PES, I-

PES におけるシフトの要因は終状態効果によることを結論した。励起エネルギーのシフトに関しては、測定されているスペクトルの問題点を述べた。I-PES や励起スペクトルの測定はやっと始まったばかりといえるので、今後の発展が期待される。PES におけるシフトの問題は現在でも活発に論争されているので詳しく述べた。実験としては、2 層目以上での θ - 依存性の測定が望まれる。本論では、シフトのみを論じたが、シフトの要因が何かという問題は、スペクトルの帰属とも関連しており、統一的に理解されるものでなければならない。それらの解決に向けた Schönhense 等⁵⁾ の研究は注目される。

文 献

- 1) N. V. Smith and D. P. Woodruff: Prog. in Surf. Sci. **21**, 295 (1986).
- 2) W. F. Egelhoff, Jr.: Surf. Sci. Reports **6**, 253 (1987).
- 3) Ph. Avouris and J. E. Demuth: Surf. Sci. **158**, 21 (1985).
- 4) J. E. Cunningham, D. Greenlaw and C. P. Flynn: Phys. Rev. **B22**, 717 (1980).
- 5) G. Schönhense: Appl. Phys. **A41**, 39 (1986).
- 6) H. Horn, K. H. Frank, J. A. Wilder and B. Reihl: Phys. Rev. Lett. **57**, 1064 (1986).
- 7) K. Wandelt, W. Jacob, N. Memmel and V. Dose: Phys. Rev. Lett. **57**, 1643 (1986).
- 8) I. T. Steinberger and K. Wandelt: Phys. Rev. Lett. **58**, 2494 (1987).
- 9) S. Ishi and Y. Ohno: Surf. Sci. **159**, L 401 (1985).
- 10) 石 信一: 表面科学 **8**, 265 (1987).
- 11) G. Herzberg: “Molecular Spectra and Molecular Structure, I” (Van Nostrand Reinhold, 1950) p. 459.
- 12) E. W. Plummer and W. Eberhardt: Adv. Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
- 13) T.-C. Chiang, G. Kaindl and T. Mandel: Phys. Rev. **B33**, 695 (1986).
- 14) R. J. Behm, C. R. Brundle and K. Wandelt: J. Chem. Phys. **85**, 1061 (1986).
- 15) H. H. Rotermund and K. Jacobi: Surf. Sci. **126**, 32 (1983).
- 16) S. Ishi and Y. Ohno: J. Electron Spectro. and related Phenom. **33**, 85 (1984).
- 17) K. Christmann and J. E. Demuth: Surf. Sci. **120**, 291 (1982).
- 18) K. Jacobi and H. H. Rotermund: Surf. Sci. **116**, 435 (1982).
- 19) A. Jablonski, S. Eder and K. Wandelt: Appl. Surf. Sci. **22/23**, 309 (1985).
- 20) K. Wandelt and J. Hulse: J. Chem. Phys. **80**, 1340 (1984).

- 21) J. L. Erskine: Phys. Rev. **B 24**, 2236 (1981).
- 22) R. Opila and R. Gomer: Surf. Sci. **127**, 569 (1983).
- 23) S. Deiser and K. Wandelt: Surf. Sci. **128**, L 213 (1983).
- 24) T. Mandel: Ph. D. Thesis, cited in ref. 8).
- 25) T. Mandel, G. Kaindl, M. Domke, W. Fischer and W. D. Schneider: Phys. Rev. Lett. **55**, 1638 (1985).
- 26) A. Gutmann, G. Zwicker, D. Schmeisser and K. Jacobi: Surf. Sci. **137**, 211 (1984).
- 27) H. H. Rotermund and K. Jacobi: Solid State Commun. **44**, 493 (1982).
- 28) K. Wandelt: J. Vac. Sci. Technol. **A 2**, 802 (1984).

Book Stand

サイエンティストゲーム 成功への道

カール・J・シンダーマン著 山崎 昶 訳 学会出版センター

四六判 304 ページ 2,000 円

本書の原題は“Winning the Games Scientists Play”である。科学者が活躍する場をゲームの世界とし、そこにおける科学者の活動をゲームにおけるプレイと割り切るアメリカ独特の考え方は、我々日本人にとっては度肝を抜かれる思いである。しかし、そう考えることにより初めて現実の世界を正しく？合理的に理解する事が出来、従って、その中で科学者がどう行動すれば良いかが明らかになるわけである。本書では、科学者と呼ばれる人々が置かれる立場を細かく分類し、それぞれの場で科学者が科学者として成功するためには、どのように考え、どう行動すべきかが懇切丁寧に、またリアルに書かれている。それらが極めて説得力のあるものとなっているのは、著者の長年にわたる経験や調査の裏付けがあるからで、書かれているエピソードには、思い当たるものが多い。通常、聖域とも考えられている大学や学会、多くの講演会やシンポジウム等ですら、その中で繰り広げられる人間模様はまさしくゲームプレイヤーのそれである。非情なまでのルールのみで勝者と敗者に分けられていく世界が裏も表も余す所なく、辛らつなまでに描写されている。言にくい事をゲームとしてズバリ言っているのけるあたり、爽快感すら覚える。科学者として一読というよりも、座右の書としてお奨めしたい。

(佐竹 徹)