



Title	金属表面での原子・イオン散乱における電荷交換とエネルギー散逸に関する理論的研究
Author(s)	中西, 寛
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3085229
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

金属表面での原子・イオン散乱における
電荷交換とエネルギー散逸に関する理論的研究

平成 2 年

中 西 寛

金属表面での原子・イオン散乱における
電荷交換とエネルギー散逸に関する理論的研究

平成 2 年

中 西 寛

目次

1	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル	3
1.3	本研究の目的および内容	7
2	散乱粒子の荷電状態における非断熱効果	9
2.1	緒言	9
2.2	理論	10
2.3	数値計算結果と実験結果の比較	12
2.3.1	粒子速度が一定の場合のイオン化確率	12
2.3.2	粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果	15
2.4	結論	17
3	散乱後のエネルギー状態における非断熱効果	19
3.1	緒言	19
3.2	理論	20
3.3	数値計算結果	23
3.3.1	価電子レベルが一定の場合	24
3.3.2	価電子レベルが鏡像力ポテンシャルに従う場合	29
3.4	結論	31
4	散乱粒子の荷電状態における原子内クーロン相互作用の効果	33
4.1	緒言	33
4.2	理論	34

4.3	数値計算結果と実験結果の比較	39
4.3.1	散乱過程における電子遷移	39
4.3.2	数値計算結果と実験結果の比較	43
4.4	結論	45
5	エネルギー状態における原子内クーロン相互作用の効果	49
5.1	緒言	49
5.2	理論	50
5.3	数値計算結果	53
5.4	結論	60
6	結論	63
	謝辞	67
	参考文献	69
	付録 A	73
A.1	一体のモデルにおける時間発展	73
A.2	$P^+(\epsilon)$ の導出	74
	付録 B	77
B.1	運動方程式における切断近似	77
	発表論文リスト	83

第 1 章

序論

1.1 緒言

金属表面から粒子 (原子やイオン等) が散乱または、脱離して真空中へ出てくる時、出てきた粒子を多数観測するとそこにはいくつかの荷電状態や励起状態が混在して観測される。これは金属表面と粒子間の電子遷移に粒子速度が有限の効果 (non-adiabatic effects)、金属表面温度が有限である効果等が働くためである。この様な表面とその近傍を運動する粒子との間の電荷及びエネルギーのやりとりは、表面における動的過程の最も基本的現象の一つである。

表面における動的過程には、粒子の運動形態だけを取り上げても、表面にやって来て去っていく散乱、吸着、脱離、表面上での拡散、表面に束縛されての振動等、多くのバリエーションがある。また、それぞれに内部自由度である電子状態、粒子が分子であれば回転、伸縮振動等の状態の変化が伴っておりそこには、多彩な現象がある。これら表面における動的過程は、それ自体興味ある対象であるのみならず、表面の原子配列や電子構造等の静的な物性もイオン散乱分光等の動的観測手段を用いて調べられることが多い為、その解明は表面物理において必須のものであると考えられる。

動的過程を取扱う際、小さな分子または数個の原子から構成された系ならば、断熱近似のもとで核の配置空間で断熱ポテンシャルが描かれる。固体の表面においては無限個の核が含まれるため、そのままでは取扱えない。そこで注目している反応系を記述する小数の反応座標系を選び残りの自由度を切り放す方法が行われる。最も単純な選択としては、例えば表面の核を固定し運動する外部の粒子の配置空間を取扱う場合が考えられる。断熱ポテンシャルが与えられれば、運動が非常に遅い場合には系の時間発展は一つの断熱ポテンシャル面上での系の代表点の運動として定式化でき、量子力学または古典力学によって代

表点の時間発展が与えられる。それより少し速度が上がった場合には、一つの断熱ポテンシャル面からエネルギーの接近した他のポテンシャル面への非断熱遷移が現れる。この場合には、断熱ポテンシャル面上の運動に加え、面間の遷移確率を考慮すればよい。ところが、金属表面では、系のエネルギー準位が連続的に分布しているため、元々単純な一つの断熱ポテンシャル面上の運動としてのイメージは持てない。この連続のエネルギー準位を持つ金属表面上での動的過程は、常にフェルミ面近傍の電子の擾乱を伴っている。これは局所的な摂動に対するフェルミ面の脆弱さに起因するもので、現象の表に異常効果としてあらわに顔を出すかどうかは別として、いわゆるフェルミ面効果の一種である。

このような特性を有する系である「粒子が金属表面の近傍で運動する時の電子系」の振舞を調べるのに「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」がある [1]。モデルの構成は 1961 年に Anderson が 磁性不純物を含んだ非磁性金属のモデルとして Friedel の仮想束縛状態の考え方を具体的に定式化したアンダーソンモデル [2] と同じである。但しアンダーソンモデルにおける不純物原子をここでは表面で運動する粒子とみたと、その運動に伴う時間に依存する項を含むものとなっている。モデルは、非常に単純化されているが次の基本的特徴を備えている。

- i. 粒子の運動に伴う時間依存性
- ii. 金属伝導電子のフェルミ面
- iii. 粒子内の電子間に働くクーロン相互作用

近藤効果に関連した磁性不純物問題をターゲットにした元のアンダーソンモデルの局所的電子相関の項は、表面版においても iii. として残っている。局所的電子相関の項は、i. の粒子の運動がなくともそれ自身が、フェルミ面効果を引き起こす原因でもあるためその多体的側面の取扱は困難なものとなっている。もとの平衡状態のアンダーソンモデルにおいては、厳密解が求められて、現在では典型的多体問題である近藤効果の全容が明らかにされている [3,4]。表面の動的過程においては、上記厳密解は最初に Okiji と Kawakami により表面に吸着していた粒子が脱離していく場合の粒子の荷電確率に応用されている [5]。粒子が表面に吸着している時の粒子の荷電状態は厳密に計算される。その状態から粒子速度が大きい極限 ($v \rightarrow +\infty$) で脱離した場合には電子遷移が起こる間がなく脱離粒子の荷電状態は吸着していたときの状態で観測される。逆に粒子速度が小さい極限 ($v \rightarrow 0$) では粒子が表面から離れて行くに従って系を記述するパラメーターはゆっくり変化していく、そのとき時々刻々の新しい状況における平衡状態に系はあると考えられ、これもまた厳密に

計算できる。粒子が有限の速度で脱離していく場合、電子系は時々刻々の状況には追従できず平衡に達するには緩和時間を必要とすると考えられる。この遅延効果を彼らは現象論的に取入れ、有限速度で脱離する粒子の荷電確率を計算し動的過程における原子内クーロン相互作用の効果を調べている。またフェルミ面近傍の電子の擾乱に関係した粒子の運動エネルギーの散逸現象に対しては、Okiji と Kasai により厳密解を用いて非常にゆっくり動く粒子の摩擦係数が計算されている [6]。そこでは近藤効果が現れ摩擦力は温度及び磁場に強く依存することが示された。これら厳密解を用いた研究は多体効果に対する理論的興味から iii. に重点を置いたものになっており厳密解の使える平衡状態からのアプローチとなっている。表面の動的過程の実験全般からすると粒子の運動エネルギーは数 meV の非常に小さいところから数 MeV の高エネルギーの領域にまで広がっている。従って粒子速度が比較的大きい場合に誘起される非断熱効果の解明もまた必要であると思われる。そこで本研究ではあえて厳密解を用いた研究とは逆に i. の非断熱効果の方に重点を置いたアプローチを試みる。その中で最終的には原子内クーロン相互作用の効果を取入れ粒子の運動エネルギーが比較的大きい場合 (数百 ~ 数千 eV) の同効果について考察する。

次節では、先ず本研究で用いる時間に依存したニューンズ・アンダーソンモデルの骨格について説明する。

1.2 時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル

このモデルは、まず粒子はある与えられた軌道に沿って古典的運動をするという仮定から始まる。すなわち粒子の座標を $\vec{R}$ として時間の関数 $\vec{R}(t)$ があらかじめ与えられているとする (古典軌道近似)。粒子の古典軌道 $\vec{R}(t)$ をとおして電子系のハミルトニアンは時間に依存する。電子系としては、次のものを考える。粒子の上に局在した電子状態を一つ考えそこにスピン σ の電子を作る (消す) 演算子を $C_{a\sigma}^+$ ($C_{a\sigma}$) とする。同様に表面の存在を考慮した金属の伝導電子の固有状態を考え、それにスピン σ の電子を作る (消す) 演算子を $C_{k\sigma}^+$ ($C_{k\sigma}$) とする。そして電子系のハミルトニアンを

$$H(t) = H_s + H_a(t) + H_I(t), \quad (1.1)$$

$$H_s = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma},$$

$$H_a(t) = \epsilon_a(t) \sum_{\sigma} C_{a\sigma}^+ C_{a\sigma} + U(t) C_{a\uparrow}^+ C_{a\uparrow} C_{a\downarrow}^+ C_{a\downarrow},$$

$$H_I(t) = \sum_{k,\sigma} [V_{ak}(t)C_{a\sigma}^+C_{k\sigma} + V_{ka}(t)C_{k\sigma}^+C_{a\sigma}]$$

と書く。ここで H_s は、金属の伝導電子のエネルギーである。伝導電子間のクーロン相互作用の効果は、後で述べるパラメーターへの繰り込み以外には簡単のため考慮しない。 $H_a(t)$ は粒子上の電子のエネルギーで、その第1項は一電子のエネルギー、第2項は粒子に $\sigma = \uparrow$ と $\downarrow$ の2電子が乗った時互いに反発するクーロン相互作用によるエネルギーの項である。ここでは一つの電子レベルしか取扱わないが、論じたい物理に対応してこの項は拡張される¹。最終項の $H_I(t)$ は粒子が表面に近づいた時、表面の伝導電子の波動関数と粒子上の波動関数とに重なりができることによって生じる表面と粒子間の電子遷移(トンネル遷移)の項である。

パラメーター $\epsilon_a(t)$, $U(t)$, $V_{ak}(t)$ は上記の正味の意味合いだけでなく、いろいろな物理的效果を含めた有効的な値をもつものとする。例えばこれらのパラメーターはスクリーニングの効果をも含んでいる。スクリーニングには、粒子の運動に断熱的について行ける部分と、ゆっくりしてついて行けない部分とがある。そのためこれらのパラメーターは粒子の位置 $\vec{R}(t)$ だけでなく粒子速度 $\vec{v}(t)$ にも依存することになる。そのためパラメーターの設定には、取扱う粒子の速度範囲にも注意を払わなければならない。ハミルトニアン(1.1)式で記述される系において粒子の荷電状態の情報は次のように与えられる。いま粒子上に局在する電子状態として粒子の価電子状態を選んだとする。そして、その状態が電子に占有されていない時粒子は陽イオンとなり、一電子に占有されている時中性原子に、二電子に占有されている時陰イオンになっているとすると、時刻 t での陽イオン化確率 $I^+(t)$ 、中性化確率 $I^0(t)$ 、陰イオン化確率 $I^-(t)$ は、ハイゼンベルグ表示を用いて、

$$I^+(t) \equiv \langle \Psi(-\infty) | (1 - n_{a\uparrow}(t))(1 - n_{a\downarrow}(t)) | \Psi(-\infty) \rangle, \quad (1.2)$$

$$I^0(t) \equiv I_{\uparrow}^0(t) + I_{\downarrow}^0(t), \quad (1.3)$$

$$I_{\sigma}^0(t) \equiv \langle \Psi(-\infty) | n_{a\sigma}(t)(1 - n_{a-\sigma}(t)) | \Psi(-\infty) \rangle,$$

$$I^-(t) \equiv \langle \Psi(-\infty) | n_{a\uparrow}(t)n_{a\downarrow}(t) | \Psi(-\infty) \rangle \quad (1.4)$$

¹例えば、粒子が二原子分子で内部自由度として分子の伸縮振動を取扱う場合には b^+ (b) を振動状態の上昇(下降)演算子として $\omega_0 b^+b + \lambda(b^+ + b) \sum_{\sigma} C_{a\sigma}^+ C_{a\sigma}$ なる項が付け加えられている [7,8]。一項めは振動子のエネルギー、二項めは振動状態と荷電状態のカップリングの項である。このように論じたい物理に対応して、この項を拡張するのも容易であり、このモデルの応用範囲は広い。

と与えられる。ここで $\Psi(-\infty)$ は始状態の電子系の波動関数である。 $n_{a\sigma}(t)$ はハイゼンベルグ表示で表した粒子上のスピン σ の電子の数量演算子 ($\equiv C_{a\sigma}^+(t)C_{a\sigma}(t)$) である。

エネルギーに関する情報は

$$P(\epsilon) \equiv \langle \Psi(-\infty) | \delta(\epsilon - H_H(+\infty) + E_0) | \Psi(-\infty) \rangle \quad (1.5)$$

で定義される散乱後のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$ から得られる。ここで $H_H(+\infty)$ はハイゼンベルグ表示で書かれた散乱後の電子系のハミルトニアンで、 E_0 は始状態の電子系のエネルギーである。 δ は Dirac の δ -関数である。 $P(\epsilon)$ は粒子が散乱を終えた後に粒子-表面を合わせた電子系が到達した状態が $E_0 + \epsilon$ のエネルギーを持つ確率である。すなわち、粒子の運動が終了した後、電子系がどんなエネルギー状態にどんな割合で存在するかを示す量であり、散乱過程で電子がどの様に擾乱を受け、どの様な電子遷移が起こったかが、これからわかる。

ところで $P(\epsilon)$ が $\epsilon \neq 0$ で有限値を取り得れば—事実計算してみればそうなるのであるが—そのエネルギーの変化分 ϵ は粒子の運動エネルギーからもたらされたものと考えられる。最初に導入した「古典軌道近似」の意味合いからすると、定められた粒子の古典軌道とそのもとでの電子の運動はエネルギーの収支の面からも無撞着になるべきであるが、それは $\vec{v}(t) = 0$ の場合を除いて厳密には不可能である。それは非断熱効果により時間発展後の電子系のエネルギーは、単に変化するだけでなく $P(\epsilon)$ で表記されるとおり分布をもつようになるためである。しかし逆説的であるが、粒子の運動量が十分に大きい場合には粒子の運動量の分布の広がり元は元の運動量に比べ小さく抑えられ古典軌道近似はよい近似になりうると考えられる。

前節で述べたように iii. のクーロン相互作用の項は、多体効果のため、その取扱はきわめて困難なものとなっている。もし U の項がなければ、表面での動的過程で問題となる残りの効果 i. と ii. を残して問題は一体問題となる。ハミルトニアン (1.1) 式から U の項を省くとスピンの $\uparrow$ と $\downarrow$ でハミルトニアンが分離できる。必要がないかぎりスピンの指標も省略し、ハミルトニアンは

$$H(t) = \sum_k \epsilon_k C_k^+ C_k + \epsilon_a(t) C_a^+ C_a + \sum_k [V_{ak}(t) C_a^+ C_k + V_{ka}(t) C_k^+ C_a] \quad (1.6)$$

と書き下される。ここではこれを「一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンハミルトニアン」と呼ぶことにする (別名、相互作用のない時間に依存するニューンズ・アンダーソンハミルトニアン)。一体のハミルトニアン ((1.6) 式) においては粒子の荷電状態

は、一度に2つしか取扱えない。粒子に局在する電子状態として、電子親和力レベルを取り上げた場合には、中性化確率 $I^0(t)$ 及び陰イオン化確率 $I^-(t)$ は、

$$I^0(t) \equiv 1 - \langle \Psi(-\infty) | n_a(t) | \Psi(-\infty) \rangle, \quad (1.7)$$

$$I^-(t) \equiv \langle \Psi(-\infty) | n_a(t) | \Psi(-\infty) \rangle \quad (1.8)$$

となる。代わってイオン化レベルを取り上げた場合には、陽イオン化確率 $I^+(t)$ 及び中性化確率 $I^0(t)$ は、

$$I^+(t) \equiv 1 - \langle \Psi(-\infty) | n_a(t) | \Psi(-\infty) \rangle, \quad (1.9)$$

$$I^0(t) \equiv \langle \Psi(-\infty) | n_a(t) | \Psi(-\infty) \rangle \quad (1.10)$$

で与えられる。

この一体のモデルにおいての粒子-表面間の電荷交換に関する詳しい議論が、Blandin, Nourtier, Hone によってなされている [9]。そして「伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近似」のもとで、粒子の荷電確率 $\langle \Psi(-\infty) | n_a(t) | \Psi(-\infty) \rangle$ についての解析的な表式を得ている。その後 Brako と Newns によって、その表式は有限温度へと拡張されている [10]。この表式は、観測される粒子の荷電状態が2種類の場合にしばしば適用され、実験結果との一致もよい [10,11,12,13]。これはそれらの系では U の値が大きく、粒子のとりうる荷電状態が制限されて、粒子の親和力レベルまたはイオン化レベルの一方を考慮すればよい状況になっていると解釈される。

本研究においても前半では、まずこの状況下においての i. と ii. の効果について調べる。一体のモデルを用いることには Blandin らが示したように多体項が無い分取扱が容易で系の時間発展を厳密に解くことができる、すなわち i. による非断熱効果を厳密に扱えるという利点がある。後半では、前半で明らかになった一体の場合の非断熱効果の特性を踏まえて動的過程における原子内クーロン相互作用の効果を調べる。多体項をいれては、いまのところ厳密解が得られていないため、求める物理量及び散乱の状況に応じて、本質的な部分を損なわない適当な近似法を選択して用いることになる。そして実際の系に対応させたパラメーターを用いてモデル計算を行い、すでに実験結果のあるものに対しては、それとの比較検討を通して原子内クーロン相互作用の効果をあらわにしていく。

1.3 本研究の目的および内容

本研究では、「金属表面での原子・イオン散乱」で現れる多彩な電子系の振舞を理論的に調べることに目的を置く。その方法として前節で紹介した「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を援用するが、同モデル自身が単に理論上のものではなく、そこから導き出される結果と実験結果との直接の比較検討を伴った半定量的議論に耐え、かつ金属表面での動的過程における柔軟な拡張性を有した基本的モデルとしての資質を持つかどうかを問うことも本研究の重要な目的のひとつである。また、それに派生して同モデルの現実の系への適用方法、計算方法、及び近似法の確立も要求される。

対象とする粒子と表面間の電荷及びエネルギーの交換過程に対しては、表面での動的過程の最も基本的な素過程として物理的に興味があるのみならず、表面での動的過程の工学的応用への基礎研究としても重要であると考えられる。特に、散乱後のイオン化及び中性化確率に関する研究は低速イオン散乱分光法 (ISS)、二次イオン質量分析法 (SIMS) 等のイオンビームをプローブとする表面組成分析手段の定量化へ向けての直接の工学的目的がある。また、表面での陰イオン生成の機構の解明は効率的な陰イオン生成手段の開発につながると思われる。電子系のエネルギースペクトルに関する研究は、粒子が表面近傍にいるときの電子系の局所的な情報を将来実験において得られる可能性があることを示唆するものと考えられる。

まず2章では、「一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を金属表面でのスパッタリングに適用し、スパッター粒子のイオン化確率を計算する。具体的には、バナジウム表面からの、酸素のスパッタリングを取扱う。ここでの価電子数の計算はBrakoらの得た一体の場合の表式を用いて行うため非断熱効果は正しく評価されている。計算結果とYuの実験結果との半定量的な比較検討を通して、粒子と表面間の電荷交換過程における粒子速度が有限であることによる効果、表面温度が有限であることによる効果、そして表面と粒子間の相互作用ポテンシャルによる効果について考察する。

3章では、同じく「一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を用いて、散乱過程での電子系のエネルギー状態の変化について調べる。2章で見た粒子の荷電状態の変化における非断熱効果を、ここではエネルギー状態の側面から調べる。その手法として、まず散乱後の電子系のエネルギースペクトルが始状態及び終状態における粒子の荷電状態の違いによって分解できることを示す。その分解したスペクトルを用いることにより、スペクトルにあらわれる特徴的ピーク構造の粒子速度依存性、及びフェルミレベルに対す

る価電子レベルの位置関係依存性等について、粒子の荷電状態の変遷と関連づけて調べられる。これにより、各ピーク構造の生ずる原因を明らかにし、エネルギー状態の側面から非断熱効果について考察する。

4章では、「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を、金属表面での原子・イオンの散乱過程に適用し、散乱粒子の荷電状態における原子内クーロン相互作用の効果を調べる。具体的には、散乱粒子としてアルカリ金属 (Na, Li)、金属表面として W(110) 面を取り上げる。電荷交換における原子内クーロン相互作用の効果を取入れ、粒子の取りうる3つの荷電状態(陽イオン, 中性原子, 陰イオン)間の遷移を計算するために各荷電確率に関する運動方程式において切断近似を行う方法 [14] を採用する。そして散乱後のイオン化及び中性化確率の粒子速度, 仕事関数, 表面温度依存性についての数値計算結果と、Losらの実験結果とを比較検討して散乱粒子の荷電状態における原子内クーロン相互作用の効果について考察する。

5章では、同じく「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を用いて、散乱過程での電子系のエネルギー状態の変化について調べる。原子内クーロン相互作用にはオージェ遷移を引き起こす効果があることがわかっている [15]。そこでオージェ遷移をエネルギースペクトルの計算に取入れたいが、それには価電子レベルが伝導帯の底より下にある状況を取扱わなければならない。そこで有限幅の伝導帯を容易に取扱えかつ電子遷移における非断熱効果に加えて原子内クーロン相互作用の効果を取入れる方法としてスペクトルを表面と粒子の電子状態の間の混成行列要素で展開する方法を採用した。展開の4次までの計算結果においてスペクトルに現れる特徴的ピーク構造を、3章で得た一体のモデルでのスペクトルに関する知見を踏まえて解析し、オージェ遷移を含めた金属表面での原子・イオン散乱過程における原子内クーロン相互作用の効果について考察する。

最後に6章において本研究のまとめを行う。

本論文では、特に断りのないかぎり、作用の単位 $\hbar = 1$, 電子の静止質量 $m_e = 1$, 電子の電荷の絶対値 $e = 1$ とした原子単位 (共通の記号 au) を用いる。

第 2 章

散乱粒子の荷電状態における非断熱効果

2.1 緒言

この章では「一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を金属表面でのスパッタリングに適用し、スパッター粒子のイオン化確率を計算する。具体的には、バナジウム表面からの、酸素のスパッタリングを取扱う。

スパッタリングによって原子やイオンなどの粒子が金属表面からたたき出される時、たたき出されたスパッター粒子を多数観測すると、粒子は全てが特定のひとつの荷電状態にあるわけではなく、いくつかの荷電状態の粒子が混在している。この荷電状態の混在は粒子速度が有限であることと金属表面温度が有限であることに起因している。これらの効果は上記一体のモデルに含まれている。また、このモデルにおける価電子数の期待値については、「伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近似」のもとで、解析的な表式が求められている [9,10]。この近似は、散乱現象に関わる伝導電子が、主にある特定の $|k^* >$ —例えばフェルミレベルの $|k_F >$ —の付近ならば、伝導電子の状態密度 $\rho(\epsilon)$ をその $|k^* >$ での状態密度 $\rho(\epsilon_{k^*})$ でおきかえるものと考えれば、多くの系で容認される。

上記表式を用いて Yu によるバナジウム表面からスパッターされた酸素の陰イオン化確率の測定結果を再現することをこころみる。実験結果と計算結果との半定量的な比較検討を通して、粒子と表面間の電荷交換過程における粒子速度が有限であることによる効果、表面温度が有限であることによる効果、そして表面と粒子間の相互作用ポテンシャルによる効果について考察する。

2.2 理論

Yu の実験結果によるとバナジウム表面から酸素をスパッターした場合の考慮すべき主たる生成物は O^- と O^0 である。ここでは、まず最も単純なモデルで実験結果の再現を試みることに主眼をおき粒子上の価電子レベルとして電子親和力レベル一つを考える (図 2.1)。電子系のハミルトニアンとして、(1.6) 式の一体のニューンズ・アンダーソンハミルトニアンを用いて、陰イオン化確率 (1.8) 式を求める。

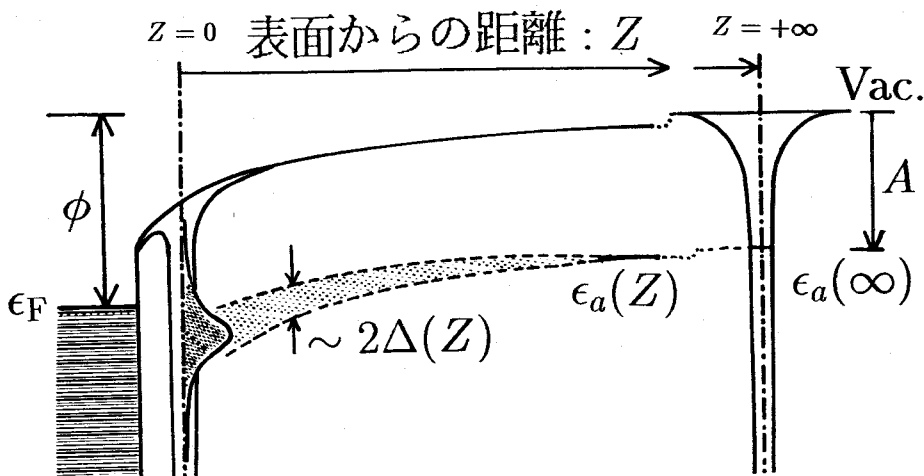


図 2.1. 金属表面近くを運動する酸素と表面の電子系のエネルギーダイアグラム。金属のフェルミレベル ϵ_F は真空 (Vac.) レベルより仕事関数 ϕ だけ下にある。酸素が表面から距離 Z 隔たっている時の酸素の親和力レベルを、 $\epsilon_a(Z)$ で表している。また親和力レベルは金属伝導準位と混成し幅 Δ を持っている。表面から酸素が遠く隔たった時、 $\epsilon_a(+\infty)$ は、孤立酸素原子の電子親和力レベルに一致し、 Δ は 0 となる。

簡単の為、混成行列要素 $V_{ak}(t)$ の波数 k 及び時間 t 依存性が分離可能とする。すなわち、

$$V_{ak}(t) = V_{ak}^0 \cdot u(t) \quad (2.1)$$

とし、さらに価電子レベルの共鳴幅

$$\Delta_0(\epsilon) = \pi \sum_k |V_{ak}^0|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (2.2)$$

の ϵ 依存性を無視する (伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近似)。以上の仮定の下での価電子数は Brako と Newns によって求められており

$$\begin{aligned} \langle n_a(t) \rangle = & \langle n_a(t_0) \rangle \exp(-2 \int_{t_0}^t \Delta(t') dt') \\ & + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon, T) \left| \int_{t_0}^t \Delta^{1/2}(t') \exp\left(-i\epsilon t' - \int_{t'}^t [i\epsilon_a(t'') + \Delta(t'')] dt''\right) dt' \right|^2, \end{aligned} \quad (2.3)$$

と与えられている [10]。 $f(\epsilon, T)$ は温度 T でのフェルミ分布関数であり、 $\Delta(t)$ は

$$\Delta(t) = \Delta_0 \cdot |u(t)|^2 \quad (2.4)$$

である。 Δ_0 は粒子が金属表面に吸着している時 ($t=0$) の価電子レベルの共鳴幅である。但し $|u(0)|^2 = 1$ とした。また始状態 ($t=t_0$) で金属伝導電子は温度 T の平衡状態にあると仮定し、かつ非対角成分 $\langle C_k^+(t_0) C_{k'}(t_0) \rangle$ ($k' \neq k$)、及び $\langle C_a^+(t_0) C_k(t_0) \rangle$ を 0 としている¹。 (2.3) 式のエネルギー積分を実行すると [11]

$$\begin{aligned} \langle n_a(t) \rangle = & \langle n_a(0) \rangle \exp(-2\Omega(t)) + iT \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' \Delta^{1/2}(t') \Delta^{1/2}(t'') \\ & \times \frac{\exp[-iE_a(t') + iE_a(t'') + \Omega(t') + \Omega(t'') - 2\Omega(t)]}{\sinh \pi T(t' - t'' + i0^+)} \end{aligned} \quad (2.5)$$

を得る。但しエネルギーの原点をフェルミレベルにとり、 E_a , Ω は

$$E_a(t) = \int_0^t \epsilon_a(t') dt', \quad (2.6)$$

$$\Omega(t) = \int_0^t \Delta(t') dt' \quad (2.7)$$

である。価電子の共鳴幅は表面からの距離 Z のみに依存するとし単純な指数関数型:

$$\Delta(t) = \Delta_0 \exp(-\gamma Z) \quad (2.8)$$

を採用する。 Z 軸は粒子の吸着位置を原点 ($Z=0$) とする。価電子レベル ϵ_a は $Z \rightarrow +\infty$ において孤立酸素原子の電子親和力レベルに一致しなければならない。そこで、価電子レベルの表面からの距離 Z 依存性には、Lang の提案した [11]

$$\epsilon_a(Z) = -(\phi - A + E_0) \exp(-\alpha Z) + (\phi - A) \quad (2.9)$$

¹ 粒子の軌道が散乱軌道の場合 (3,4,5 章)、この項は元から 0 である。スパッターの場合には、0 ではないが、この項の影響は表面近くでは 1 bohr 程で減衰するため無視できる [11]。

を用いる。 ϕ はバナジウムの仕事関数である。定数 $E_0(= \epsilon_a(0))$ は酸素の表面吸着時の親和力レベルで光電子分光 [16,17] から $E_0 \sim 6$ eV が得られている。孤立酸素原子の電子親和力は $A = 1.5$ eV である。(2.9) 式において、表面にアルカリイオンを吸着させた際には仕事関数 ϕ のみ変化し他のパラメーターは変化しないと仮定する。計算に用いたパラメーターの一覧を表 2.1 に挙げておく

表 2.1. V 表面からスパッターされた酸素の陰イオン化確率の計算に用いたパラメーター。

$A(\text{eV})$	$E_0(\text{eV})$	$\Delta_0(\text{eV})$	$\alpha(\text{bohr}^{-1})$	$\gamma(\text{bohr}^{-1})$
1.5	6.0	1.5	0.4	0.6

つぎに電子系のパラメーター $\epsilon_a(Z)$ 、及び $\Delta(Z)$ の粒子位置依存性を時間依存性に変数変換する為に粒子の古典軌道を決めなければならない。粒子が表面近くにおいてポテンシャル井戸 $U_p(< 0)$ の中にあるとき、粒子速度は $\sqrt{v_{\perp}^{\infty 2} - 2U_p/M}$ (M : 粒子の質量) と観測にかかる終速度 $v_{\perp}^{\infty}$ より大きいと考えられる。しかしこの U_p による速度増加分にくらべ $v_{\perp}^{\infty}$ が十分に大きい場合はこの増加分は無視出来ると考えられる。次節前半では射出速度一定

$$Z(t) = \begin{cases} v_{\perp}^{\infty} \cdot t, & t \geq 0, \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

の場合の計算結果を示す。この結果と実験結果との一致は、粒子速度が大きいときは良好であるが、小さいときは良好ではない。そこで次に粒子速度の大小に関わらずよい一致を得るために、スパッター粒子と表面間の相互作用ポテンシャルを考慮した計算を行う。次節後半では、その結果を示す。

2.3 数値計算結果と実験結果の比較

2.3.1 粒子速度が一定の場合のイオン化確率

図 2.2 にスパッターされた酸素の陰イオン化確率の仕事関数依存性を示す。図には粒子速度及び表面温度それぞれ二種類の結果を示している。仕事関数はバナジウム表面へのリチウムの吸着量を加減することで変化させている。実験では、表面の仕事関数を変化させてから、そのつどスパッターされ出てきた陰イオンの量 Y^- を測定している。厳密には、

スパッター収率の変化等があり、収量 Y^- と陰イオン化確率 I^- の関係は、複雑なものとなる。ここでは、 Y^- は I^- に比例すると仮定し、 Y^- の飽和値を $I^- = 1$ とすることにより Y^- を I^- に変換して図示してある。計算では、(2.5) 式で与えられた $\langle n_a(+\infty) \rangle$ を速度一定の古典軌道 ((2.10) 式) のもとで求め、(1.8) 式により陰イオン化確率 I^- を求めている [13]。

粒子速度が大きい場合 (b) では、表面垂直成分の運動エネルギーが 21.4 eV と、粒子-表面間の相互作用ポテンシャルの絶対値 $|U_p(Z_c)| = 2.4$ eV より十分大きい。ここで Z_c とは表面から酸素が離れていく過程で、フェルミレベルより低エネルギー側にある粒子の価電子レベルがフェルミレベルを越えて高エネルギー側へ移る粒子位置である。表面に吸着していた O^- が脱離時に主に、この $Z = Z_c$ において中性化される (図 2.3 参照)。(b) の場合には、粒子速度一定の古典軌道 ((2.10) 式) で十分に良い近似になっていると考えられる。そこで、数値計算結果が実験結果にフィットするようにリチウムの吸着量がゼロの時の仕事関数 ϕ_0 ($\Delta\phi = 0$) を決めてみた。この場合 $\phi_0 = 3.95$ eV と評価される。この値は、バナジウムの清浄表面の仕事関数 4.3 eV よりやや小さい。文献 [18] には ϕ_0 の値の記載はなくこの差異の原因は明かではない。図には Lang による粒子速度一定、表面温度絶対零度の計算結果を併記してある [11]。本計算結果との差異の主たる原因は表面温度の差異ではなく ϕ_0 の選び方にあると考えられる。文献 [18] によると酸素の吸着による仕事関数の変化は 0.9 eV と記されている。そこで Lang はバナジウムの清浄な表面の仕事関数にこの分を加えた $\phi_0 = 5.2$ eV を採用している。しかし、0.9 eV の仕事関数変化をもたらす酸素の吸着量は一原子層に達していない [16,19]。すなわち、スパッターされた酸素が表面を離れるとき相互作用する表面の領域に他の酸素が吸着している確率は低いと考えられる。従ってこの場合、吸着酸素の仕事関数への影響は考えない方が適切であると考えられる。

仕事関数 $\phi = \phi_0 + \Delta\phi$ が電子親和力 A に比べて小さい時、すなわち $\Delta\phi \leq -2.8$ eV 程度になると、価電子レベル $\epsilon_a(Z)$ は散乱過程では常にフェルミレベルより低エネルギー側にあることになる。この場合粒子から表面への電子遷移はほとんど起こりえず中性化確率は小さくなる。そこでは、ほとんど全てのスパッター粒子が陰イオンになっている。従って $\Delta\phi \sim -3.0$ eV 付近での Y^- の飽和現象は陰イオン化確率の飽和 $I^- = 1$ によるものと考えうる。

仕事関数変化が $-2.8\text{eV} \leq \Delta\phi \leq -2.4\text{eV}$ となり価電子レベルがフェルミレベルに接近した場合、陰イオン化確率は表面温度の増加により減少する。これは温度の増加とともに

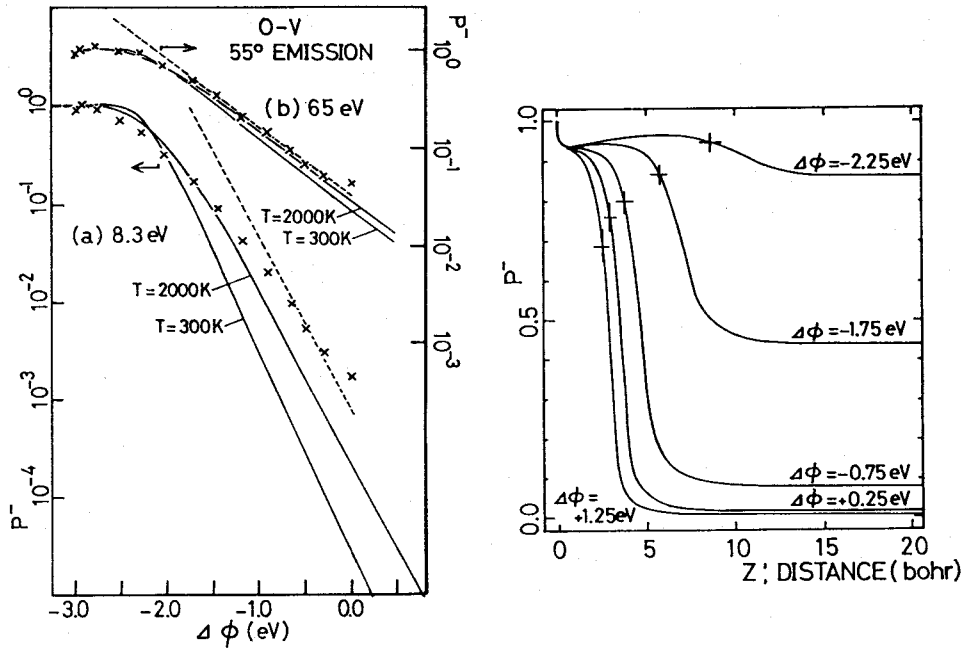


図 2.2. バナジウム表面上からスパッターされた酸素の陰イオン化確率の仕事関数依存性。横軸は実験においてバナジウム表面が清浄なときを原点にとってある。(a) スパッター粒子の運動エネルギー $E_{kin} = 8.3$ eV, 表面垂直方向から測った射出角 $\theta = 55^\circ$ の場合すなわち粒子速度の表面垂直成分は $v_{\perp} = 0.0027\text{au}$ ($5.7 \times 10^5 \text{cm/sec}$) である。(b) $E_{kin} = 65.0$ eV, $\theta = 55^\circ$, $v_{\perp} = 0.0075\text{au}$ ($1.6 \times 10^6 \text{cm/sec}$)。× 印は Yu の実験結果 [18] である。実線は粒子速度一定の場合の計算結果で金属表面温度が $T = 300$ K と $T = 2000$ K の二種類を示してある。図にはあわせて、Lang による $T = 0$ K かつ粒子速度一定の場合の計算結果を破線で示した (本文参照)。

図 2.3. バナジウム表面上からスパッターされた酸素の陰イオン化確率の表面からの距離 Z 依存性の数値計算結果。酸素の、射出過程における陰イオン化確率 I^- の変遷を、表面からの距離で記した。粒子速度一定で、運動エネルギー $E_{kin} = 65$ eV, 射出角 $\theta = 55^\circ$, すなわち粒子速度の表面垂直成分は $v_{\perp} = 0.0075\text{au}$ ($1.6 \times 10^6 \text{cm/sec}$)、表面温度 $T = 300$ K の場合の計算結果である。図には 5 つの異なる仕事関数に対する結果を示した。+ 印はそれぞれの仕事関数において価電子レベルとフェルミレベルの交差位置を示している。

フェルミレベルより下の伝導準位が空き、そこへ価電子レベルからの電子遷移が可能になるためである。

仕事関数変化が $\Delta\phi \geq -2.0\text{eV}$ の時は、主たる生成物は断熱極限で期待される中性原子となっている。しかし粒子速度はあくまで有限であり非断熱効果の為、陰イオン化確率は有限値にとどまる。この仕事関数の領域では、表面温度の増加とともに陰イオン化確率は増大する。これは温度の増加と共にフェルミレベルより上の伝導準位が占有される確率が増すために価電子レベルからその伝導準位への電子遷移が抑止、及び伝導準位から価電子レベルへの電子遷移の増強が起こるためである。

粒子速度が小さい場合 (a) は、(b) に比べ計算結果と実験結果との一致が余り良くない。(a) の場合の計算結果は仕事関数の増大とともに余りにも急激に減少し過ぎている。これについては、次節で取扱う。

実験では、粒子が表面からはるかに離れた時の荷電状態のみが観測対象となるが、散乱過程の途中での荷電状態の変遷を調べることも有益である。図 2.3 に散乱過程下での荷電状態の変遷を示す。粒子速度は $v_{\perp} = 0.0075\text{au}(1.6 \times 10^6\text{cm/sec})$ 、表面温度は $T = 300\text{ K}$ としている。吸着時は、酸素はほぼ陰イオンであるとして 始状態の価電子数は $\langle n_a(0) \rangle = 1$ としている。(2.5) 式の第一項の始状態の記憶の項は急激に減衰し、 $Z \sim 0.5\text{ bohr}$ 程度で既に無視できる。図には、 $Z = Z_c$ の位置を+印で示している。 $Z = Z_c$ より表面に粒子が近い時価電子レベルはフェルミレベルより低エネルギー側にあるため粒子はほぼ陰イオンになっている。逆に Z_c より離れている時は粒子はほぼ中性原子になっている。この系では価電子レベルとフェルミレベルが交差する $Z = Z_c$ の付近で実効的な電子遷移が起こっている。しかし仕事関数が極端に減少し交差点 Z_c が表面から離れると、そこでの混成行列要素 $V_{ak}(Z_c)$ は既に小さくなっているために実効的な電子遷移はわずかなものになっている (図 2.3, $\Delta\phi = -2.25\text{eV}$ 参照)。

2.3.2 粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果

粒子速度が小さい場合にも計算結果と実験結果のよい一致を得るために、粒子と表面間の相互作用ポテンシャルを考慮してみる。

先にも触れたように、粒子-表面間には引力のポテンシャルがあるために、表面近傍では粒子は観測にかかる運動エネルギーよりも大きな運動エネルギーをもっている。従って、これを考慮することにより、粒子速度が小さい場合に生じた、計算結果と実験結果の不一

致が解消されると期待される。

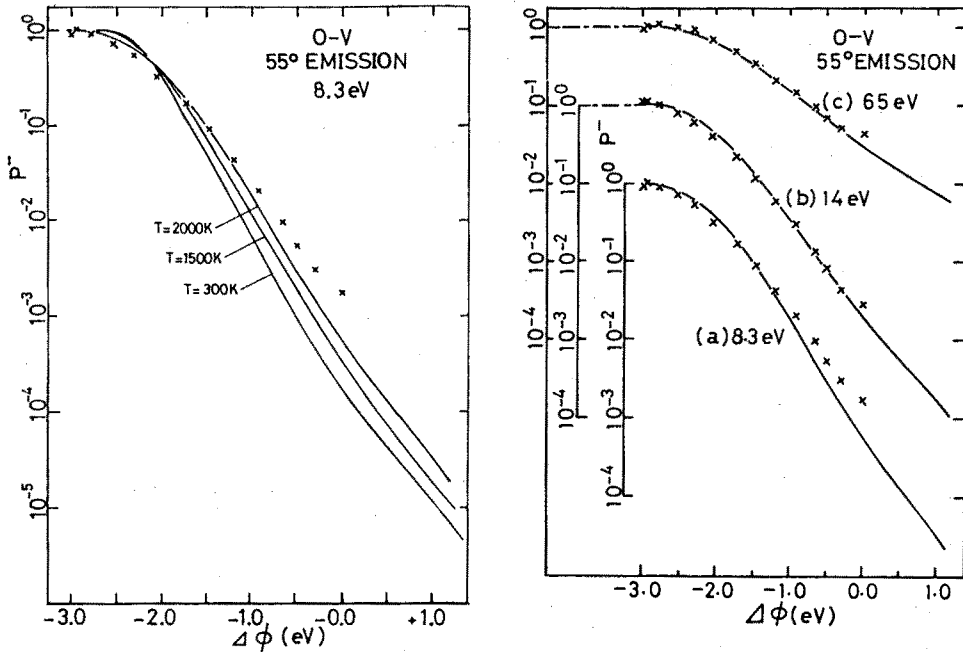


図 2.4. バナジウム表面上からスパッターされた酸素の陰イオン化確率の仕事関数依存性。終状態でのスパッター粒子の運動エネルギーは、 $E_{kin} = 8.3\text{eV}$ 、表面垂直方向から測った射出角は、 $\theta = 55^\circ$ である ($v_{\perp} = 0.0027\text{au}(5.7 \times 10^5\text{cm/sec})$)。×印は Yu の実験結果である [18]。実線は粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果を考慮した場合の計算結果で金属表面温度が $T = 300\text{K}$, $T = 1500\text{K}$, $T = 2000\text{K}$ の三種類を示してある。

図 2.5. バナジウム表面上からスパッターされた酸素の陰イオン化確率の仕事関数依存性。終状態でのスパッター粒子の運動エネルギーは、(a) $E_{kin} = 8.3\text{eV}$ 、(b) $E_{kin} = 14\text{eV}$ 、(c) $E_{kin} = 65\text{eV}$ 、表面垂直方向から測った射出角は、 $\theta = 55^\circ$ である。×印は、Yu の実験結果である [18]。実線は粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果を考慮した場合の計算結果である。金属表面温度は $T = 2000\text{K}$ とした。

粒子-表面間の相互作用ポテンシャルを価電子レベルの Z -依存性と同様に

$$U_p(Z) = -(\phi - A + E_0) \exp(-\alpha Z) \quad (2.11)$$

ととる [13]。ポテンシャル (2.11) 式のもとで粒子の運動方程式を古典的に解くと、

$$Z(t) = v_{\perp}^{\infty} t + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{[1 - K \exp(-\alpha v_{\perp}^{\infty} t)]^2}{\Lambda}, \quad (2.12)$$

を得る。但しここで Λ は

$$\Lambda = \frac{2KMv_{\perp}^{\infty 2}}{\phi - A + E_0}, \quad (2.13)$$

$$K = 1 - \frac{v_{\perp}^{\infty} (\sqrt{M^2 v_{\perp}^{\infty 2} + 2M(\phi - A + E_0)} - Mv_{\perp}^{\infty})}{\phi - A + E_0} \quad (2.14)$$

である。(2.5)–(2.9) 式と (2.12)–(2.14) 式を用いると粒子速度が大きい場合から小さい場合まで陰イオン化確率を計算できる。実際には粒子速度が大きい場合にはこの粒子–表面間の相互作用ポテンシャルの効果は小さく無視することが可能であることがわかる ((2.12) 式 2 項め参照)。

粒子速度が小さい場合 ($v_{\perp} = 0.0027\text{au}(5.7 \times 10^5\text{cm/sec})$) の計算結果を図 2.4 に示した [13]。 $\Delta\phi \sim -3\text{eV}$ の飽和現象のほかに、 $\Delta\phi \geq -2.0\text{eV}$ においても、 $\Delta\phi$ に対する $\log I^-$ の線形性がわずかに崩れているのが見いだせる。これは、粒子–表面間の相互作用ポテンシャルの効果の一つである。実験結果にも、この傾向は見いだせる。なお、 I^- の表面温度依存性は粒子速度一定の場合に見いだされた傾向と変わらない。

図 2.5 で、粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果を検討し、表面温度を高く設定することにより、粒子速度が大きい場合から小さい場合まで、計算結果と実験結果との良い一致が得られていることがわかる。文献 [18] では実験下における表面温度の記載が見あたらないが、スパッタリング実験中の表面、特に高エネルギービームを照射している表面領域の電子系の温度が高くなっていることは確実であるように思われる。

2.4 結論

一体の時間に依存するニューズ・アンダーソンモデルを用いて、スパッター粒子と表面間の電子遷移における非断熱効果、有限の表面温度の効果、粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果について考察した。具体的には、バナジウム表面からスパッターされた酸素の陰イオン化確率を対象とした。

スパッター粒子の速度が大きい場合には、粒子速度を一定とする近似が有効であることを示した。しかし、粒子速度が小さい場合には粒子と表面間相互作用ポテンシャルの効果が重要で粒子速度一定の近似はわるくなった。表面近傍での相互作用ポテンシャルによる

粒子の運動エネルギーの増加分は、無限遠での粒子の速度によらず一定ではある。しかし、その増加分による非断熱効果の増加率は、粒子の速度が小さいほど大きくなっている為、速度が小さいほど粒子速度一定の近似はわるくなった。

また、表面温度が有限である効果については、粒子速度が大きい場合には非断熱効果自体が大きくフェルミ面のぼけによる陰イオン化確率への影響は相対的に小さく無視できた。しかし速度が小さい場合には非断熱効果が元々小さいためフェルミ面のぼけによる寄与は相対的に重要となった。

そのため、粒子速度が小さい場合には粒子と表面間相互作用ポテンシャルの効果と表面温度が有限である効果の両者を取入れて始めて計算結果と実験結果の良好な一致が得られた。

このように粒子の荷電状態が2種類に限定された状況では、この章で用いた「一体の時間に依存するニューズ・アンダーソンモデル」で粒子の荷電確率における実験結果を半定量的に再現でき、非断熱効果に絡み合う各種の効果を見ることができた。2種類に限定されない状況における、原子内クーロン相互作用を含めた総括的な取扱は、4章以後で行う。

第 3 章

散乱後のエネルギー状態における非断熱効果

3.1 緒言

この章では、一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを用いて、散乱過程での電子系のエネルギー状態について調べる。前章では、粒子の荷電状態の変化、即ち粒子と表面間の電子交換に非断熱効果が現われることを見た。ここではそれをエネルギー状態の側面から見てみる。また、金属表面での原子・イオン散乱過程では、表面の電子系を励起する場合がある。この場合、粒子の運動エネルギーが、表面電子系へ散逸するものと考えられる。ここでは、このエネルギー散逸についても触れる。

Müller-Hartmann らは、表面の伝導電子系が散乱粒子の運動エネルギーの散逸先になり得ることを指摘した [20]。その後、特に動的過程とフェルミ面の脆弱な構造の組合せに対する理論的興味から、フェルミ面近傍の電子正孔対励起に関する研究が盛んになされてきた。粒子速度が非常に小さい極限において、散乱後の電子系のスペクトルは時間に依存したフェーズ・シフトを用いて解析的表式が得られている [21]。そこでは粒子速度は十分小さく粒子の荷電状態の変化は断熱的に起こると仮定されている。

一方粒子速度が大きい場合において、Inglesfield は、タングステン表面での Na の散乱を想定した電子系のスペクトルを数値計算している [22]。その結果、低エネルギー側の電子正孔対励起に付け加えて、それより高エネルギー側に特徴的なピーク構造を得ている。この新たなピークは Na のイオン化によるピークであると示唆されている。

この章では、まず散乱後の電子系のエネルギー・スペクトルが始状態及び終状態における粒子の荷電状態によって分解できることを示す。例えば中性原子が表面に入射し中性原子

と陽イオンが射出される場合を考えてみる、この場合散乱後の電子系のスペクトルから終状態で陽イオンになった部分だけを取り出すことができる。当然ながら、取り出した陽イオンの部分と残りの中性原子の部分の合わせると元の全空間のスペクトルが再構成できる。この分解したスペクトルを用いることにより散乱後の電子系のエネルギー・スペクトルに現れる様々な特徴あるピーク構造を、粒子の荷電状態の変化すなわち粒子-表面間の電子遷移と関連づけて解釈することが容易になる。この方法を用い、以下では散乱後の電子系のスペクトルにあらわれる特徴的ピーク構造の粒子速度依存性、始及び終状態での粒子の荷電状態依存性、及びフェルミレベルに対する価電子レベルの位置関係依存性等について調べる。そして、各ピーク構造の生ずる原因を明らかにしていく。

3.2 理論

モデルは、前章と同じく一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを用いる。簡単のため粒子上の価電子レベルとしてイオン化レベルのみを考えることにする。このレベルを電子が占有しているとき粒子は中性原子になり、占有していないとき陽イオンになっているものとする ((1.9), (1.10) 式)。

電子間に相互作用がない場合、多電子系のハミルトニアン ((1.6) 式) は一電子のハミルトニアン h の和で書き表せる。シュレディンガー表示でその一電子のハミルトニアンは、

$$h(t) = \sum_k |k\rangle \epsilon_k \langle k| + |a\rangle \epsilon_a(t) \langle a| + \sum_k [|a\rangle V_{ak}(t) \langle k| + h.c.], \quad (3.1)$$

と書ける。 $|k\rangle$ 及び $|a\rangle$ は粒子が表面から孤立している系での金属の伝導電子と粒子の価電子の一電子状態を表している。散乱の場合、始状態 ($t = -\infty$) 及び終状態 ($t = +\infty$) においては粒子は表面から孤立している、

$$V_{ak}(t = \pm\infty) = 0, \quad (3.2)$$

$$\epsilon_a(t = \pm\infty) = \epsilon_a^\infty.$$

ここで ϵ_a^∞ は、孤立原子のイオン化レベルである。一電子状態ベクトルの時間発展は、一電子のシュレディンガー方程式に従い (付録 A 参照)、時刻 t の一電子状態ベクトル $|a(t)\rangle$ 及び $|k(t)\rangle$ は、始状態の一電子状態ベクトル $|a(-\infty)\rangle$ ($=|a\rangle$) 及び $|k(-\infty)\rangle$ ($=|k\rangle$) の線型結合:

$$|a(t)\rangle = |a\rangle\langle a|a(t)\rangle + \sum_{\text{all } k'} |k'\rangle\langle k'|a(t)\rangle, \quad (3.3)$$

$$|k(t)\rangle = |a\rangle\langle k|a(t)\rangle + \sum_{\text{all } k'} |k'\rangle\langle k'|k(t)\rangle \quad (3.4)$$

で書き表せる。終状態での電子系のエネルギースペクトル ((1.5) 式) は、シュレディンガー表示では

$$P(\epsilon) = \langle \Psi(t=+\infty) | \delta(\epsilon - H(t=+\infty) + E_0) | \Psi(t=+\infty) \rangle \quad (3.5)$$

と書かれる。ここで全電子系の波動関数 $\Psi(t)$ は、始状態で電子に占有されていた一電子状態が時刻 t まで時間発展した状態 $|k(t)\rangle, |a(t)\rangle$ の一電子波動関数を集めてつくったスレーター行列式で表される。 $P(\epsilon)$ を $H(t=+\infty)$ の固有状態 Φ_l (固有値: E_l) で展開すると、

$$P(\epsilon) = \sum_{\text{all } l} |\langle \Psi(t=+\infty) | \Phi_l \rangle|^2 \cdot \delta(\epsilon - E_l + E_0) \quad (3.6)$$

となる。ここで Φ_l は、 $h(\infty)$ の固有状態である $|a\rangle$ 及び $|k\rangle$ の一電子波動関数の中から全電子数 N 個を選んでつくったスレーター行列式で表せることに注意すると、 $P(\epsilon)$ のフーリエ変換 $\hat{P}(\tau)$ は、形式的に

$$\hat{P}(\tau) = \det_{\text{occ. } m, n} \|A_{m, n}(\tau)\| \quad (3.7)$$

と書ける [23]。 $\det_{\text{occ. } m, n} \|\cdots\|$ は、 (m, n) -要素が、

$$A_{m, n}(\tau) = \langle m(t=+\infty) | \exp[-ih(t=+\infty)\tau] | n(t=+\infty) \rangle \exp(i\epsilon_n \tau) \quad (3.8)$$

である $N \times N$ 行列の行列式を表している。ただし、 m 及び n は始状態で、電子に占有されていた一電子状態のみを集めるものとする。(3.2) 式により始状態と終状態とで一電子ハミルトニアンが等しくなる ($h(t=-\infty) = h(t=+\infty)$) ことに注意すると行列要素は、展開形 (3.3)-(3.4) を用いて、

$$A_{m, n}(\tau) = \sum_{s=a \text{ and all } k} \langle m(t=+\infty) | s \rangle \exp[-i(\epsilon_s - \epsilon_n)\tau] \langle s | n(t=+\infty) \rangle \quad (3.9)$$

と書き下せる。ここで ϵ_s 及び ϵ_n は、 $h(t=\pm\infty)$ の $|s\rangle$ 及び $|n\rangle$ 状態に対する固有値で、 s の和は全ての一電子状態 $|a\rangle, |k\rangle$ についてとる [22]。次節では (3.7) 式を数値的に逆フーリエ変換して $P(\epsilon)$ を求める。

粒子と表面間の電荷交換と関連づけてエネルギー状態について考察するために、粒子の終状態の荷電状態別に分離した $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ を計算する。 $P^0(\epsilon)$ は、終状態で粒子が中性原子になる場合のエネルギースペクトルで、

$$P^0(\epsilon) \equiv \langle \Psi(t=+\infty) | n_a \delta(\epsilon - H(t=+\infty) + E_0) n_a | \Psi(t=+\infty) \rangle \quad (3.10)$$

と定義する。 $P^+(\epsilon)$ は、同じく陽イオンになる場合で、

$$P^+(\epsilon) \equiv \langle \Psi(t=+\infty) | (1-n_a) \delta(\epsilon - H(t=+\infty) + E_0) (1-n_a) | \Psi(t=+\infty) \rangle \quad (3.11)$$

と定義する。当然のことながら、 $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ は、 ϵ で積分すると、中性化確率:

$$I^0(\infty) = \langle \Psi(\infty) | n_a | \Psi(\infty) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P^0(\epsilon) d\epsilon \quad (3.12)$$

と、陽イオン化確率:

$$I^+(\infty) = \langle \Psi(\infty) | (1-n_a) | \Psi(\infty) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P^+(\epsilon) d\epsilon \quad (3.13)$$

となる。

ここで、 $P^0(\epsilon)$ 及び $P^+(\epsilon)$ を固有状態 Φ_l で展開することを考えてみる。すると $P^0(\epsilon)$ と $P^+(\epsilon)$ に対して (3.6) 式と同様の表式が得られる。但し、 $P^0(\epsilon)$ の表式の l の和は、 $|a\rangle$ 状態が含まれている Φ_l の和となる。また $P^+(\epsilon)$ では、 $|a\rangle$ 状態の含まれていない Φ_l のみの和となる。従って、(3.7), (3.9) 式に対応する表式として、

$$\hat{P}^0(\tau) = \sum_{\text{occ. } s} \left[\det_{\text{occ. } m, n} \|A_{m,n}^{0s}(\tau)\| \right], \quad (3.14)$$

$$\hat{P}^+(\tau) = \det_{\text{occ. } m, n} \|A_{m,n}^+(\tau)\|, \quad (3.15)$$

$$A_{m,n}^{0s}(\tau) = \begin{cases} A_{m,n}^0(\tau), & n = s, \\ A_{m,n}^+(\tau), & n \neq s, \end{cases} \quad (3.16)$$

$$A_{m,n}^0(\tau) = \langle m(t=+\infty) | a \rangle \exp[-i(\epsilon_a^\infty - \epsilon_n)\tau] \langle a | n(t=+\infty) \rangle, \quad (3.17)$$

$$A_{m,n}^+(\tau) = \sum_{\text{all } k} \langle m(t=+\infty) | k \rangle \exp[-i(\epsilon_k - \epsilon_n)\tau] \langle k | n(t=+\infty) \rangle \quad (3.18)$$

が得られることが理解できる。証明は付録 A.2 にゆずる。

次節では、(3.15) 式を数値的に逆フーリエ変換して $P^+(\epsilon)$ を求める。 $P^0(\epsilon)$ に対しては、(3.14) 式を直接用いると計算時間がかかるので、

$$P^0(\epsilon) = P(\epsilon) - P^+(\epsilon) \quad (3.19)$$

なる関係を使って求める。

3.3 数値計算結果

この節では、終状態における電子系のエネルギースペクトルの特性を調べるために、モデル計算を数値的に実行する。簡単のため第1章と同様の仮定を行う。混成行列要素の k 依存性を無視し、

$$V_{ak}(t) = V(t) \quad (3.20)$$

価電子レベルの共鳴幅:

$$\Delta(\epsilon, t) = \pi \sum_k |V(t)|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (3.21)$$

の ϵ 依存性を無視する。この仮定のもとでは、シュレディンガー方程式は解析的に解け、異なる時間の一電子状態間の内積を求めることができる(付録 A.1 参照)。粒子の古典軌道としては、(2.10) 式に表面への入射過程を付け加えた散乱過程を描写する最も簡単な、粒子速度一定の

$$Z(t) = v_{\perp} \cdot |t| \quad (3.22)$$

を用いる (§4.2 参照)。価電子レベルの共鳴幅 Δ のモデルとしては、タングステン表面上でのアルカリイオン(原子)を想定して、

$$\Delta(Z) = \Delta_0 \exp(-\gamma Z^2), \quad (3.23)$$

$$\Delta_0 = 0.93 \text{ eV}, \quad \gamma = 0.05 \text{ bohr}^{-2}$$

を用いる (§4.2 参照)。

粒子の価電子レベルの Z 依存性については、次の二つの場合を考察する。まず、§§3.3.1 では簡単な $\epsilon_a(z) = \text{const.}$ の場合を取扱う。そこでは、 $P(\epsilon)$ に現れるピーク構造の基本的な特性について明らかにする。§§3.3.2 では、 $\epsilon_a(Z)$ が鏡像力ポテンシャルに従って変化する場合を取扱い、§§3.3.1 で明らかにされたピーク構造がどのように変化するか見る。

数値計算を実行するにあたって、伝導帯の連続状態をエネルギー間隔 $\delta\epsilon (= 7/127) \text{ eV}$ でサンプリングする [22]。さらにフェルミレベルからエネルギー的に遠く隔たった $|k\rangle$ 状態は、有効的には寄与を与えないと考え、ここではフェルミレベルから 3.5 eV 以内のレベルのみを考慮する。従って、価電子レベルに対しては、 $|\epsilon_a - \epsilon_F| \ll 3.5 \text{ eV}$ の場合が対象となる。なお以下では、表面温度 $T = 0 \text{ K}$ の場合を取扱うものとする。

3.3.1 価電子レベルが一定の場合

図 3.1 に中性原子を入射した場合の散乱後の電子系のエネルギースペクトルを示す [24]。
 $P(\epsilon)$ には、弾性散乱ピーク A の他に二つのピーク B, C が見られる。これらのパターンは、Inglesfield の計算結果 [22] に現れたものと基本的には同じものである。ピーク B, C の起源を明らかにするため、図には分解された $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ を併記してある。

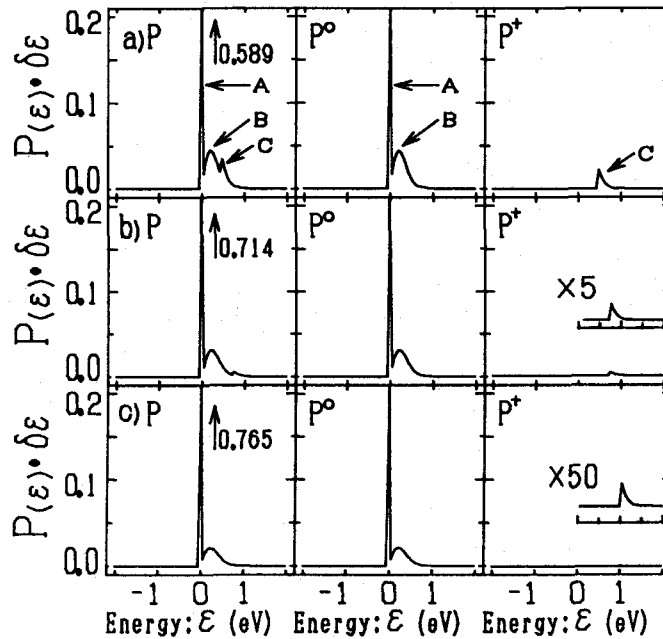


図 3.1. 中性原子を入射した場合の散乱後の電子系のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$, $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ 。粒子速度: $v_{\perp} = 0.0418$ au, 価電子レベルは、距離によらず一定で、図上から順に $\epsilon_a - \epsilon_F = -0.5\text{eV}$ (a), -0.8eV (b), -1.1eV (c) の場合の計算結果である。

ピーク B は、粒子の終状態が始状態と同じ中性原子である $P^0(\epsilon)$ に現れている。粒子の荷電状態が変化しないことから、このピークは表面電子系のみのも励起が関与していることがわかる。またピークのあるエネルギー領域からピーク B は、粒子-表面散乱で誘起されたフェルミ面近傍での電子正孔対励起によって生じていることがわかる [20,25]。電子正孔対励起によるピーク B について特徴的なこととして、価電子レベルが (a) $\epsilon_a - \epsilon_F = -0.5$ eV から (c) -1.1 eV とフェルミレベルから離れるにしたがって、ピーク高すなわち電子正

孔対の生成確率は減少するが、ピーク位置は変化しない[22]。また、速度の減少にともないピーク位置は、低エネルギー側に向かうが、ピーク高は増大する(図3.3 参照)。これは、粒子速度が非常に小さい場合に得られている解析的表式[21,26,27]の示す傾向と一致している(図3.5 参照)。代わってピーク C は散乱後粒子が陽イオンになる $P^+(\epsilon)$ に現れている。これにより、ピーク C は粒子が中性原子から陽イオンになることによって生じていることが明らかになった。スペクトル $P^+(\epsilon)$ の特徴は、ピーク C が $\epsilon = \epsilon_F - \epsilon_a$ で突然立ち上がりそれより低エネルギー側では確率が 0 で、高エネルギー側にテール構造をもつことである。これは金属表面で中性原子がイオン化するのに必要な最低エネルギーが $\epsilon_F - \epsilon_a$ であることに合致している。ピーク C は、(a) から (c) へ価電子レベルが、フェルミレベルからエネルギー的に遠ざかるとピーク B より早くピーク高が減少する。また粒子速度の減少によってもピーク高は、減少する(図3.3)。ピーク C のこれらの特性は、粒子のイオン化が非断熱効果によって生じていることに起因している((3.13) 式参照)。

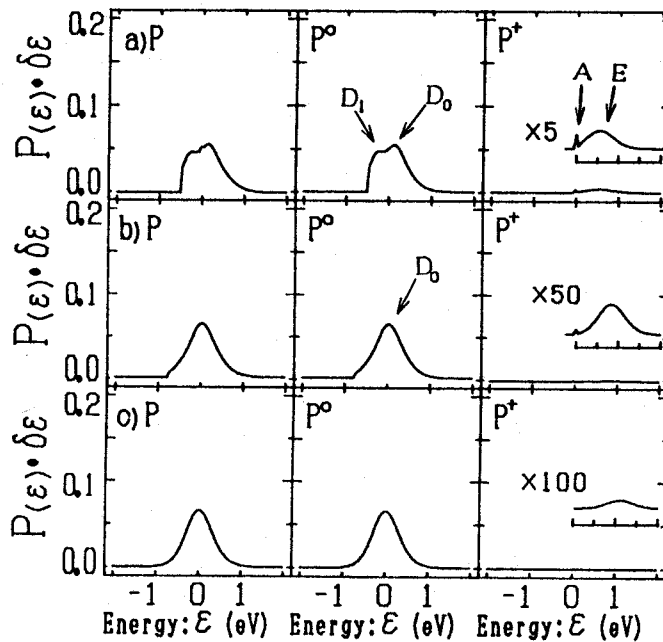


図 3.2. 陽イオンを入射した場合の散乱後の電子系のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$, $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ 。粒子速度: $v_{\perp} = 0.0418 \text{ au}$, 価電子レベルは、距離によらず一定で、図上から順に $\epsilon_a - \epsilon_F = -0.5 \text{ eV}$ (a), -0.8 eV (b), -1.1 eV (c) の場合の計算結果である。

図 3.2 に陽イオンを入射した場合の散乱後の電子系のエネルギー・スペクトルを示す [24]。散乱後のエネルギー・スペクトルには、明らかに粒子の始状態依存性があることがわかる¹。入射粒子が陽イオンの場合、全電子系の始状態は基底状態にはない。従ってイオンの中性化過程により、この系ではエネルギーの利得があり、スペクトル $P^0(\epsilon)$ では ϵ が負の領域で有限値をもつ [28]。エネルギー利得の最大は、フェルミレベルから価電子レベルへ電子が飛び移るときのエネルギー利得 $\epsilon_F - \epsilon_a$ で与えられるためスペクトルのしきい値は、ちょうど $\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_F$ となっている。価電子レベルがフェルミレベルにエネルギー的に接近するとメインピーク D_0 に加えピーク D_1 が出現する。粒子が表面に接近する際、中性原子入射時と同様にフェルミ面近傍で電子正孔対励起が起これ、散乱途中ではフェルミレベル以上の伝導帯の状態も電子に占有されている。ピーク D_0 と D_1 は両者とも表面から粒子へ電子が遷移して粒子が中性化することにより生ずることには変わりがないが、前者はフェルミレベル以下の伝導帯の電子が、後者は電子正孔対励起によりフェルミレベル以上に上げられた電子が関与するものと考えられる。従って (a) から (c) へと価電子レベルがフェルミレベルからエネルギー的に離れるに従ってピーク D_1 は消滅する。これは ϵ_a が ϵ_F より離れるにしたがって電子正孔対生成の確率が減少するというよりは、フェルミレベル以上に励起された電子が粒子へ飛び移るのが困難になっていくことを反映している。ピーク D_0 に関しては、しきい値以外にはフェルミ面の効果はなく顕著な価電子レベル依存性は見られない。またその形状は、 $\epsilon = 0$ に関してほぼ対称になっている。これは粒子位置 $Z = Z^*$ での瞬間的な価電子の状態密度を反映しているように見える。 Z^* とは、粒子が表面に入射する際におもに中性化される位置である (図 3.4 参照)。粒子速度を落とすと図 3.4 の入射過程に見られるとおり Z^* は表面から遠ざかり $\Delta(Z^*)$ は小さくなる。それを反映して D_0 のピーク幅は減少している (図 3.3 参照)。 $P^+(\epsilon)$ には弾性散乱ピーク A と、粒子の再イオン化によるピーク E が現れている。散乱後粒子が始状態と同じ陽イオンである部分空間では、エネルギー利得は生じず $\epsilon < 0$ で $P^+(\epsilon) = 0$ である。

ここでは、価電子レベルがフェルミレベルよりエネルギー的に上にくる場合の計算結果を示していない。しかし、これらの場合の結果は、図 3.1 - 3.3 から電子と正孔の立場を入れ換えることにより得られる。たとえば $\epsilon_a - \epsilon_F = +0.5$ eV で陽イオンを入射した場合の $P^0(\epsilon)$ について知りたい場合には、図 3.1(a) の $P^+(\epsilon)$ を見ればよい。

¹この計算の速度範囲では、粒子の散乱後の荷電状態には始状態依存性は無い (図 3.4 参照)。なお当然ながら速度を著しく増大させれば荷電状態にも始状態依存性は現れる (第 5 章参照)。

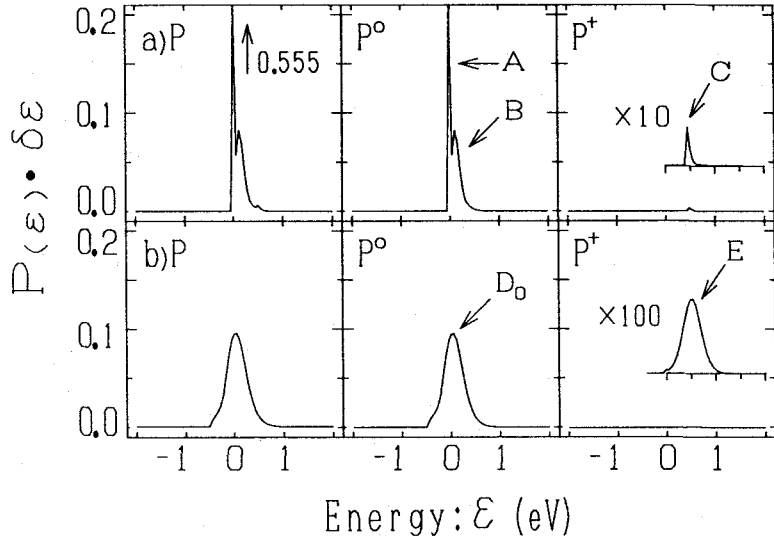


図 3.3. 散乱後の電子系のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$, $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ 。入射粒子は、上段が中性原子 (a)、下段が陽イオン (b) である。粒子速度: $v_{\perp} = 0.0209$ au, 価電子レベルは、距離によらず一定で、 $\epsilon_a - \epsilon_F = -0.5$ eV の場合の計算結果である。

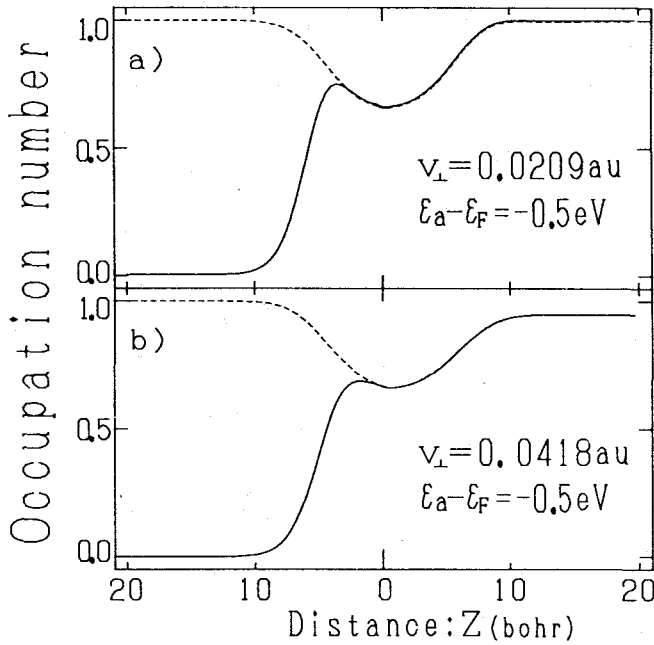


図 3.4. 散乱過程の途中での価電子数の変遷。横軸は、表面からの距離で、 $Z = 0$ の左側は表面への粒子の入射過程を、右側は表面からの射出過程を表している。粒子速度は上段は $v_{\perp} = 0.0209$ au (a)、下段は 0.0418 au (b) である。価電子レベルは、距離によらず一定で $\epsilon_a - \epsilon_F = -0.5$ eV である。実線は入射粒子が陽イオンで、破線は中性原子の場合の数値計算結果である。計算には、付録 A.1 の (A.7) 式を用いた。

本章の計算方法は、伝導帯の状態を離散的にサンプリングしているため²、低エネルギー励起の特性描写には向いていない。しかしサンプリング間隔を、励起の特性エネルギー（粒子の軌道が散乱軌道の場合の電子正孔対励起では $\sim \gamma v_{\perp}$ である[27]。）より十分小さく取れば可能である。比較のため、粒子速度が非常に小さい極限で求められている解析的な表示[27]を用いて数値計算した結果を図3.5に示す。低エネルギー領域の電子正孔対励起に関しては本計算結果は非常に良くこれと一致している。今回の速度領域では、本計算のエネルギー間隔で、低エネルギー励起においても議論するに十分な精度を得ていると考えられる。

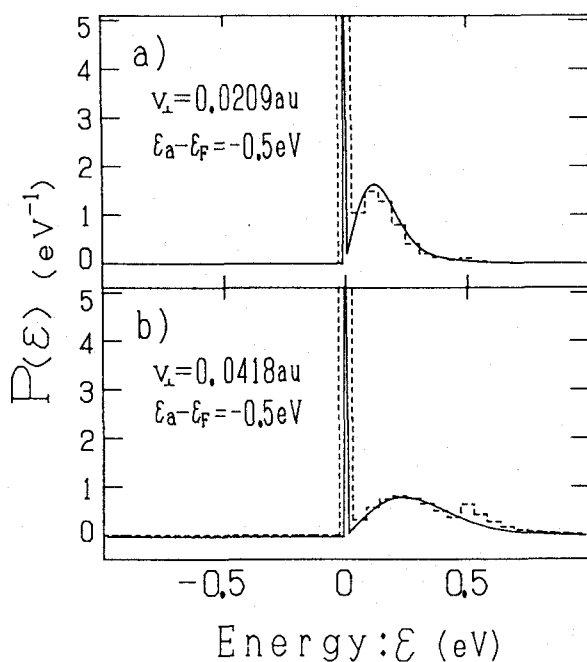


図 3.5. 粒子速度が非常に小さい場合に得られた表式[27]から求めた $P(\epsilon)$ (実線)。入射粒子は中性原子で、価電子レベルは表面からの距離によらず一定 $\epsilon_a - \epsilon_F = -0.5$ eV で、上段が粒子速度: $v_{\perp} = 0.0209$ au(a)、下段が 0.0418 au (b) の場合である。破線は、本計算結果である。

²但し個々の一電子状態の時間発展には伝導帯の一電子状態の連続性は、厳密に取入れられている(付録 A.1 参照)。

3.3.2 価電子レベルが鏡像力ポテンシャルに従う場合

§§3.3.1 で、散乱後の電子系のスペクトルには、様々な特徴あるピーク構造が現れることを見てきた。これらピーク構造は、実験において散乱後の粒子の運動エネルギー分布に現れる可能性がある [29]。

そこで $\epsilon_a(Z)$ に、より現実的な Z 依存性を用いてエネルギー・スペクトルを計算してみる。ハミルトニアンに現れる $\epsilon_a(Z)$ は表面近く ($Z \sim 15 \text{ bohr}$) では、鏡像力ポテンシャルに従って変化するかもしれない。しかし表面にもっと接近した場合 ($Z \sim 3 \text{ bohr}$) には古典的鏡像力ポテンシャルから逸脱する。そこで、ここでは次の形を用いる。

$$\epsilon_a(Z) = \begin{cases} A \cdot \exp(-\alpha Z^2) + E_1 + \epsilon_a^\infty, & Z \leq 20 \text{ bohr}, \\ \epsilon_a^\infty, & Z \geq 20 \text{ bohr}. \end{cases} \quad (3.24)$$

ここで $A = 0.81 \text{ eV}$, $\alpha = 0.0156 \text{ bohr}$, $E_1 = 0.33 \text{ eV}$ とした。これらは、 $Z = 5 \sim 30 \text{ bohr}$ で $\epsilon_a^\infty + 1/4(Z - Z_{im})$ にフィットするように決めた ($Z_{im} = 3 \text{ bohr}$, §4.2 参照)。

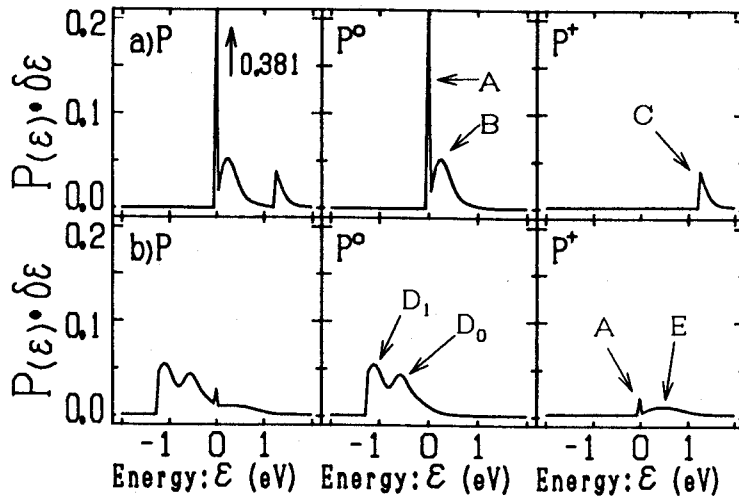


図 3.6. 散乱後の電子系のエネルギー・スペクトル $P(\epsilon)$, $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ 。入射粒子は、上段が中性原子 (a)、下段が陽イオン (b) である。粒子速度: $v_\perp = 0.0209 \text{ au}$, 価電子レベルは、鏡像力様のポテンシャル (3.24) 式に従う場合の計算結果である。但し、 $\epsilon_a^\infty - \epsilon_F = -(A + E_1) = -1.14 \text{ eV}$ とした。

$\epsilon_a^\infty - \epsilon_F = -1.14 \text{ eV}$ ($\epsilon_a(Z=0) = \epsilon_F$) の場合の数値計算結果を図 3.6 に示す [24]。表面近くで ϵ_a がフェルミレベルに接近することにより、散乱過程の途中での価電子数の変化が大

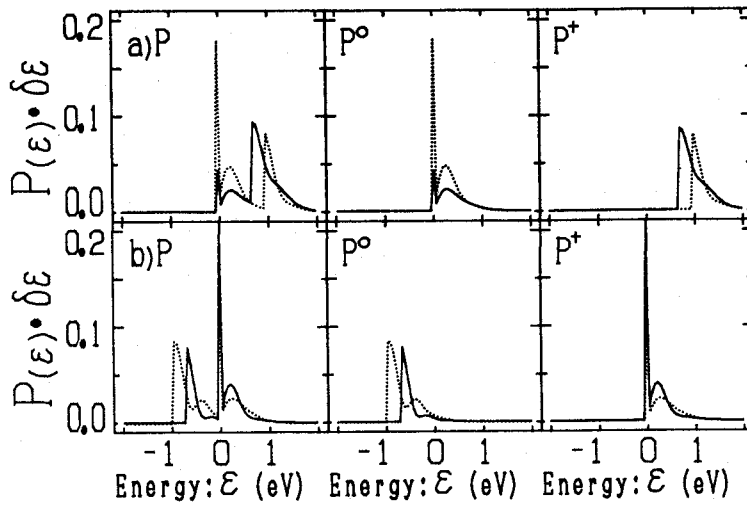


図 3.7. 散乱後の電子系のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$, $P^0(\epsilon)$, $P^+(\epsilon)$ 。入射粒子は、上段が中性原子(a)、下段が陽イオン(b)である。粒子速度: $v_{\perp} = 0.0209$ au, 価電子レベルは、鏡像力様のポテンシャル (3.24) 式に従う場合の計算結果である。但し、実線は、 $\epsilon_a^{\infty} - \epsilon_F = -(A + E_1) = -0.65$ eV の場合、破線は、 -1.00 eV の場合である。

きくなり電子正孔対励起が促進される [22,26,27]。そのため、ピーク B の高さは ϵ_a = 一定の場合に比べて増加している。電子正孔対励起が促進され、さらにフェルミレベルより上の準位へ励起された電子は、粒子の表面への接近にともない $\epsilon_a(Z)$ がエネルギー的にフェルミレベルへ接近するために価電子レベルへ飛び移り易くなりピーク D_1 の高さは著しく増大している。

粒子と表面間の電荷交換における非断熱効果は、 ϵ_a がフェルミレベル近くで変化するために顕著になる。そのため弾性散乱ピーク A のピーク高は減少し、イオン化によるピーク C のピーク高は増加している。ピーク C のしきい値は $\epsilon = \epsilon_F - \epsilon_a^{\infty}$ にある。これは、価電子レベルが接近中に変化しても、散乱過程を通してイオン化に必要な最低エネルギーは $\epsilon_F - \epsilon_a^{\infty}$ で与えられ、変化しないことを示している。

これに対しピーク E 及び D_0 の位置は変化している。陽イオンは、表面に入射された場合、おもに $Z = Z^*$ で中性化される。このとき主に $\epsilon_k = \epsilon_a$ なる $|k\rangle$ 状態からの電子で中性化される。その後、その価電子をフェルミレベルより上の準位へ返した場合、粒子

は再イオン化されることになる。このときのエネルギーが $\epsilon_F - \epsilon_a(Z^*)$ であり、再イオン化のピーク E の位置である。再イオン化されず中性原子のまま散乱過程を終えると、最終的には、電子を孤立原子の価電子レベル ϵ_a^∞ へ運んだことになり、 $\epsilon_a(Z^*) - \epsilon_a^\infty$ のエネルギー利得を得ることになる。そのため価電子レベルが変化しない場合には $\epsilon = 0$ にあった中性化のメインピーク D_0 がここでは $\epsilon = \epsilon_a^\infty - \epsilon_a(Z^*)$ となっている。

最後に価電子レベルとフェルミレベルが散乱過程で交差する場合の計算結果を参考までに図 3.7 に示す [24]。一見、ピーク高や幅が著しく変化しているように見えるが、その特性はここまでの議論の道筋で解釈できる。

3.4 結論

この章では一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを用いて、散乱過程における電子系のエネルギー状態の変化を、粒子と表面間の電荷交換と関連づけて調べた。

まず散乱後の電子系のスペクトル $P(\epsilon)$ 及び分解された $P^+(\epsilon), P^0(\epsilon)$ をもとに、散乱過程でどのような電子遷移が起こっているかを明らかにした。それにより Inglesfield の見つけた中性原子入射時に高エネルギー側に生じる特徴的なピーク構造が、粒子の陽イオン化によって生じていることがはっきりと示された。また陽イオン入射時のスペクトルは中性原子入射時とはまったく形状が異なりそこには中性化及び再イオン化による特徴的ピーク構造が生じることがわかった。

また本計算方法では一般に計算するには困難と考えられるフェルミ面近傍での電子正孔対励起についても、粒子速度が小さい極限で得られている解析的表式からの数値計算結果と本計算結果とで、極めてよい良い一致を得た。より広範囲の速度領域で本計算方法が使えることを示した。

第 4 章

散乱粒子の荷電状態における原子内クーロン相互作用の効果

4.1 緒言

前章まで簡単の為、原子内クーロン相互作用を省いた一体の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを用いてきたが、元々この多体項は考慮しなければならないものである。この章では本来の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを、金属表面での原子・イオン散乱過程に適用し、散乱粒子の荷電状態における原子内クーロン相互作用の効果調べる。具体的には、散乱粒子としてアルカリ金属 (Na, Li)、金属表面として W(110) 面を取り上げる。

この章ではまず現実的な系への適用に際してクーロン相互作用を含めたハミルトニアンに時間に依存するパラメーターに対する考え方と、実際に用いるパラメーターの決定方法について詳細に述べる。次にその構築したモデルにおいて粒子の荷電確率を計算する [30]。そこでは電荷交換における原子内クーロン相互作用の効果を取入れ、粒子の取りうる 3 つの荷電状態 (陽イオン, 中性原子, 陰イオン) 間の遷移を計算するために各荷電確率に関する運動方程式において切断近似を行う方法 [14] を用いた。先ず実験では直接得られない情報、即ち散乱過程での電子遷移について、数値計算結果を基に考察する。次に散乱後のイオン化及び中性化確率の粒子速度、仕事関数、表面温度依存性についての数値計算結果と、Los らの実験結果 [31,32,33] とを比較検討する。

4.2 理論

本章で用いた金属表面での原子・イオン散乱過程での電子系のエネルギーダイアグラムを図4.1に示す。粒子の価電子レベル ϵ_a 及びクーロン相互作用 U について、まず表面からの距離 $Z = +\infty$ に粒子がいる時、即ち粒子が孤立している時を考える。孤立した原子から電子を一個取り出して陽イオンにするのに必要なエネルギーは、(第一)イオン化エネルギー I 、また孤立原子に電子を一個与えて陰イオンにする時に放出されるエネルギーは電子親和力 A である。従って価電子レベルがスピン二重縮退していれば、ハミルトニアン(1.1)式において、金属の仕事関数を ϕ とすると、

$$\epsilon_a(Z = \infty) = -I + \phi, \quad (4.1)$$

$$\epsilon_a(Z = \infty) + U(Z = \infty) = -A + \phi$$

となる¹。ここでは、フェルミエネルギーをエネルギー原点としている。

荷電粒子が金属表面から有限の距離 Z にあるときには、鏡像力ポテンシャルが生じている。しかし金属表面の伝導電子のクーロン相互作用及び集団運動は微視的にはモデルに入っていない。この影響は ϵ_a, U, V_{ak} (Δ) に繰り込まなければならない。

まず単位電荷を表面からの距離 Z に無限遠から持ってきたとき、得するエネルギーを $-W(Z)$ とする。表面からの距離 Z が比較的大きい時 ($Z \geq 15$ bohr, Z は表面での散乱粒子の折返点を原点にとっている。)、 $W(Z)$ は、ほぼ古典的鏡像力ポテンシャル

$$W(Z) \simeq \frac{-1}{4(Z - Z_{im})}, \quad Z \geq 15 \text{ bohr}, \quad Z_{im}: \text{鏡像面の位置} \quad (4.2)$$

で与えられる。さらに表面に接近したときは $W(Z)$ は種々の理由で古典的鏡像力ポテンシャルからずれてくる。そのずれ方は粒子が陽イオンである場合と陰イオンである場合とでは一般に異なると考えられるので、それぞれ $W^+(Z)$, $W^-(Z)$ とする。

従ってハミルトニアンに組み込まれる項は、粒子が陽イオン、陰イオンになっている状態空間へ射影する演算子 $(1 - n_{a\uparrow})(1 - n_{a\downarrow})$, $n_{a\uparrow} \cdot n_{a\downarrow}$ をそれぞれにつけて、

$$W^+(Z) \cdot (1 - n_{a\uparrow})(1 - n_{a\downarrow}) + W^-(Z) \cdot n_{a\uparrow} \cdot n_{a\downarrow}$$

¹粒子がHe, Ar, ...等不活性ガス元素の場合は(4.1)式の I に第一及び第二イオン化エネルギーの和、 A に第一イオン化エネルギーを与える。このように取扱う元素により適切に A, I は変えなければならない。この章ではアルカリ金属を考えているので、最外殻の s -レベルを念頭において、そこに電子が乗っていない時は陽イオン、一つ乗っている時は中性原子、二つ乗っている時は陰イオンになると考えている。

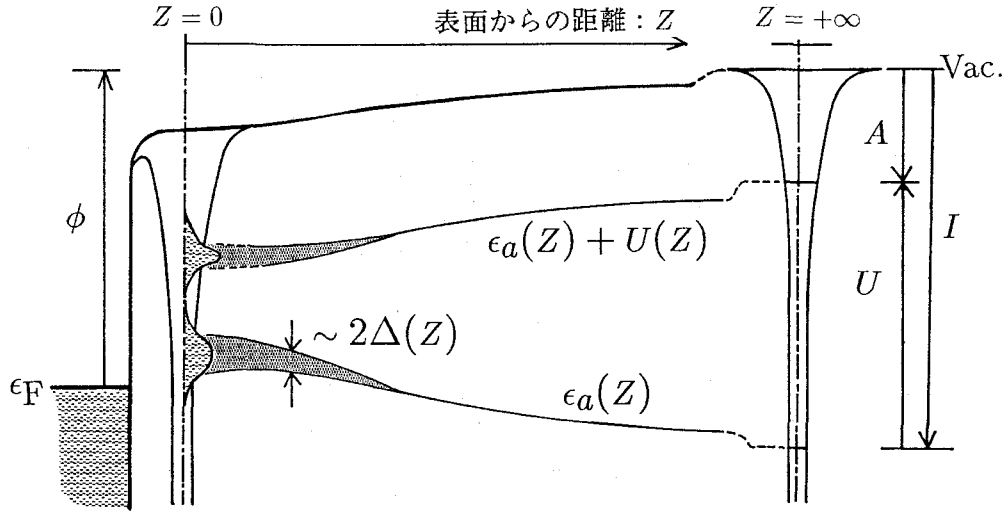


図 4.1. 金属表面近くを運動する粒子と表面の電子系のエネルギーダイアグラム。
 フェルミレベル ϵ_F は、真空 (Vac.) レベルより、仕事関数 ϕ だけ下にある。
 粒子が表面から距離 Z 隔たっている時の粒子のイオン化及び親和力レベルを、
 各々 $\epsilon_a(Z)$, $\epsilon_a(Z) + U(Z)$ と表している。 I 及び A はそれぞれ孤立原子のイ
 オン化エネルギーと電子親和力である。

$$= (W^+(Z) + W^-(Z)) \cdot n_{a\uparrow} \cdot n_{a\downarrow} - \sum_{\sigma} W^+(Z) \cdot n_{a\sigma} + W^+(Z) \quad (4.3)$$

で与えられる。従って繰り込まれた価電子のエネルギーとクーロン相互作用のエネルギーは

$$\epsilon_a(Z) = -W^+(Z) + \phi - I, \quad (4.4)$$

$$U(Z) = (W^+(Z) + W^-(Z)) + (I - A)$$

となる。本章では $W^+(Z)$, $W^-(Z)$ にガウス関数を用いて [36]、

$$\begin{aligned} \epsilon_a(Z) &= ((I - E_1) - \phi + E_I) \cdot e^{-\alpha Z^2} + \phi - (I - E_1), \\ \epsilon_a(Z) + U(Z) &= ((A - E_1) - \phi + E_A) \cdot e^{-\alpha Z^2} + \phi - (A + E_1) \end{aligned} \quad (4.5)$$

とした。

E_1 は電子遷移過程において重要と考えられる領域 $15\text{bohr} < z < 20\text{bohr}$ で、鏡像力ポテンシャルにフィットさせるために導入した量である。なお、 $Z \gg 20\text{bohr}$ では、鏡

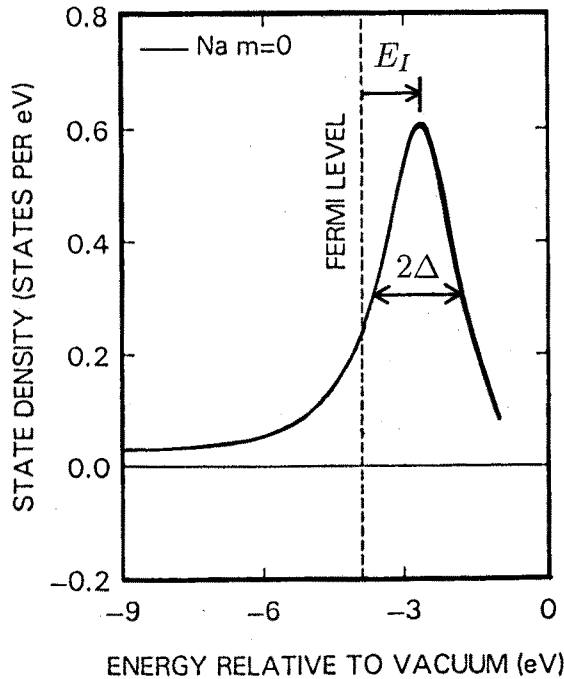


図 4.2. ジェリウム金属表面 ($r_s = 2$) に Na を吸着させたときの 1eV 当りの電子状態密度の変化 (参考文献 [34] による)。Na の 3s 状態が伝導電子の状態と混じり、幅 (2Δ) を持っているのが見られる。

像力ポテンシャルとのずれが大きくなっていくが、混成行列要素 $V_{ak}(Z)$ は $Z \gg 20\text{bohr}$ の領域では有意ではなくなるため、このずれは重要では無い。 E_I, E_A はそれぞれ粒子が表面での折返点 ($Z = 0$) にいるときのイオン化及び親和力レベルをフェルミレベルから測った値である。(4.5) 式を採用すると仕事関数 ϕ を変化させても $Z = 0$ の時のイオン化及び親和力レベルはフェルミレベルとの相対位置 (E_I, E_A) を、変化させない。この状況は仕事関数を変化させるための吸着物が少なく仕事関数変化が小さい場合に適合している [11]。値は Na の場合 E_I として、Lang のジェリウムモデルの計算 (図 4.2) を参考にし、他のパラメーターは $Z \simeq 15\text{bohr}$ で古典的鏡像力ポテンシャルにフィットさせた (図 4.3(b) 参照)。なお、鏡像面の位置は、 $Z_{im} = -3\text{bohr}$ としてある。これは、ほぼ Na^+ と W^{6+} のイオン半径の和に等しい [31]。以上の設定では価電子レベルはフェルミレベルの近傍にあるため前章までと同様に「伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近

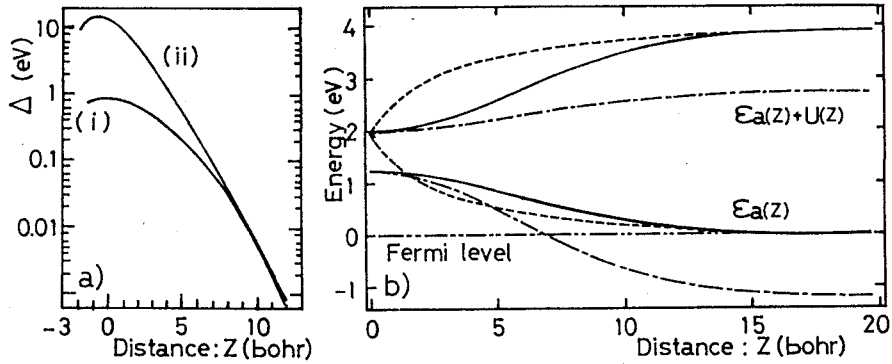


図 4.3. (a) 粒子の価電子レベルの共鳴幅 $\Delta(Z)$ の表面からの距離依存性。(i) 本研究で用いた $\Delta(Z)$ ((4.7) 式)、(ii) WKB 近似による $\Delta(Z)$ ((4.6) 式)[35]。(b) イオン化レベル $\epsilon_a(Z)$ と親和力レベル $\epsilon_a(Z) + U(Z)$ の表面からの距離依存性。二点鎖線はフェルミレベル、実線及び一点鎖線はそれぞれ $\phi = 4.8$ eV と $\phi = 3.6$ eV のときの (4.5) 式、破線は $\phi = 4.8$ eV のときの古典的鏡像力ポテンシャル (4.2) 式を用いた (4.4) 式である。

似」を用いる (§2.1 参照)。このとき $|a\rangle$ レベルの半値幅 Δ は粒子の表面からの距離 Z 依存性のみとなる。 $\Delta(Z)$ に対して Grozdenov と Janev は WKB 近似によって (4.6) 式を与えている [35]。

$$\Delta(Z) = \Delta_1 \cdot (Z - Z_{im})^{5/2\kappa-1} e^{-2\kappa(Z-Z_{im})}, \quad (4.6)$$

$$\kappa = \sqrt{2I}, \quad \Delta_1 = 19.5 \text{ eV}.$$

これは、粒子が表面にそれほど接近していないとき ($z \geq 10 \text{ bohr}$)、良い近似となっている。しかし近くでは、過大評価である。 $Z=0$ のときの半値幅 $\Delta(Z)$ は、先に述べたジェリウムモデルの計算結果 (図 4.2) から知ることができ、表面近くではこの値の方が適切である。そこで、 $\Delta(Z)$ は、ガウス関数:

$$\Delta(Z) = \Delta_0 \cdot \exp(-\gamma Z^2) \quad (4.7)$$

とし、 Δ_0 は Lang のジェリウムモデルの計算結果を用い (図 4.2 参照)、 γ は $z \sim 10 \text{ bohr}$ で (4.7) 式が WKB 近似による (4.6) 式にフィットするように決めた (図 4.3(a) 参照)。

表面からの距離依存性を時間依存性に変える散乱粒子の古典軌道は、前章と同じく最も簡単な

$$Z(t) = v_{\perp} \cdot |t| \quad (4.8)$$

を用いる。これは時刻 $t = -\infty$ に無限遠 ($Z = +\infty$) にいた粒子が、一定速度 $v_{\perp}$ で表面に接近し、時刻 $t = 0$ に表面 ($Z = 0$) で折返し、そして再び一定速度 $v_{\perp}$ で表面から離れ、 $t = +\infty$ で無限遠に去ることを表している。いま、 $v_{\perp}$ は、表面に垂直方向の粒子の速度成分である。

表 4.1: W(110) 面での Na の散乱の計算に用いたパラメーター

$\Delta_0(\text{eV})$	$E_1(\text{eV})$	$E_I(\text{eV})$	$E_A(\text{eV})$	$\alpha(\text{bohr}^{-2})$	$\gamma(\text{bohr}^{-2})$
0.93	0.33	1.24	2.00	0.015	0.05

以上の設定の下、時刻 t での粒子の陽イオン化、中性化、陰イオン化確率は (1.2)-(1.4) 式で与えられる。この原子・イオン散乱における粒子の荷電状態の変遷には主にはだかの価電子レベルの共鳴による寄与が支配的で、いわゆる近藤共鳴による寄与はほとんど無いと考えられる。そこで荷電確率の計算には $I^+(t), I_o^0(t), I^-(t)$, に対する運動方程式中で切断近似を用いる方法 [14] を採用する (付録 B 参照)。 $I^+(t), I_o^0(t), I^-(t)$, に対する運動方程式を展開していくと粒子上の電子による金属伝導電子の散乱に対応する項が三種類現れる。それは (a) 正常散乱 (normal scattering process)、(b) スピン交換散乱 (spin exchange scattering process)、(c) 電子正孔散乱 (electron hole scattering process) の項からなる。簡単のため切断近似を用いて (a) の正常散乱の項のみを考慮する。(b)(c) の項においても同様の方法にて、階級列をなす方程式の鎖を切り、閉じた形を作ることができる²。しかしこのとき方程式は煩雑になり数値計算の量は膨大なものとなる。さらに本研究で用いたパラメーター領域での二、三の数値計算では (a) のみを考慮した場合と大差ない結果を得ている。そこで次節では (a) のみを考慮して3つの荷電状態 (陽イオン, 中性原子, 陰イオン) の確率を計算した結果について述べることにする。

²このとき、s-d モデル [37] 及び アンダーソンモデル [38] で2時間 Green 関数に対して行われた切断近似と同様の近似になると考えられる。

4.3 数値計算結果と実験結果の比較

4.3.1 散乱過程における電子遷移

散乱過程の途中での粒子が陽イオン、中性原子、陰イオンに、それぞれなっている確率は直接実験で測定することは出来ないが、数値モデルの上では、時々刻々の確率をモデルの枠内で見ることができる。この節では先ず散乱過程の途中での粒子の陽イオン化確率 $I^+(t)$ 、中性化確率 $I^0(t)$ 、陰イオン化確率 $I^-(t)$ 、を見てみる。2章で見たように途中の確率の変遷を見ることにより散乱過程のどこで粒子-表面間の電子遷移がどの程度起こっているか知ることができ、これは電荷交換過程の理解の一助となる。モデルの正当性の評価は、散乱後のイオン化確率及び中性化確率の計算結果を実験結果と比較することにより行われる (§§4.3.2)。

図 4.4 は、W(110) 面へ中性の Na 原子を入射した場合の散乱過程を表している。三つの曲線 I^+, I^0, I^- は、表面へ粒子が入射し出て行く間、それぞれ粒子が陽イオン、中性原子、陰イオンになっている確率の時々刻々の変化の様子を表している。横軸は、表面からの距離 Z で表記している。 $Z=0$ が粒子の表面での折返点、図中 $Z=0$ の左側が表面への入射過程、右側が射出過程を表す。よって時間は、図中左から右へ経過する。

図 4.4(a) は、粒子の運動エネルギー: $E_{kin} = 100$ eV, 仕事関数: $\phi = 3.6$ eV の場合である。中性原子を入射させると、 $Z \sim 10$ bohr までは混成行列要素 V_{ak} が小さいため殆ど電子遷移が起こらず、 $I^0 \sim 1$ のままである。 $Z \sim 10$ bohr より表面に接近すると電子遷移が起こり始め I^+, I^- が増え始める。この時点では原子内クーロン相互作用 U が大きく、価電子レベルに二個同時には電子は乗りにくくなっている。 $Z \sim 7$ bohr まで接近すると、今までフェルミレベルの下にあった価電子レベルが上になる (図 4.3.(b) 参照) ため価電子レベルから表面への電子遷移が優勢となり I^0 は、急激に減り I^+ は増える (I^- も減る。)。粒子が折返点 ($Z=0$) に来た時には、ほぼその時点の ϵ_a, U, Δ (V_{ak}) での平衡値に達している。

今、速度は一定にしているため図上の各位置 Z での微少領域 ($Z - \delta Z/2, Z + \delta Z/2$) に粒子が滞在する時間は一定 ($\delta t = \delta Z/v_{\perp}$) である。しかし電子の遷移のしやすさは $\Delta(Z)$ で評価でき、電子が価電子レベルにいる平均時間は $\sim 1/\Delta(Z)$ である。従って $\Delta(Z)$ の大きくなる表面近くでは同じ滞在時間 δt でも、より頻繁に電子遷移がおこっており平衡状態へ向かう緩和時間は短い、またこの付近では ϵ_a, U, Δ (V_{ak}) の時間変化も緩やかになっている

ため粒子の荷電状態は刻々の粒子の位置での平衡状態になっている。

$Z \sim 0$ 付近では、 U が小さく陰イオンの確率が再び増加している。この陰イオンの確率の変化、即ち一旦 $Z \sim 7\text{bohr}$ で増えその後少し減小し $Z \sim 0$ で再び増加する様は、スピン二重縮退したレベル上の2電子にクーロン相互作用 U が働いている効果の現れであると考えられる。たとえば、電子が乗ると陰イオンになる縮退の無いレベルを、一つ考えてそのレベルのエネルギーが $\epsilon_a + U$ で、表されるとすると、このレベルは徐々に上方からフェルミレベルに近づいてくるため陰イオンの確率は単調増加するのみである。しかし価電子が二重縮退していてクーロン相互作用が働いているとすると、すでに価電子レベルに一個電子が乗っている場合には、 $U(Z)$ は表面への接近にともない単調減少するため、表面に近づくにつれ二つめの電子は粒子に乗りやすくなる。一方、価電子レベルは接近にともない上昇しフェルミレベルを越えて上にでるため一つめの電子が粒子に乗っている確率は減少する。この二つの傾向の競合の結果、先の陰イオンの確率の変化が出ると解釈できる。

さて、図 4.4(a) では、射出過程はほぼ入射過程を時間反転した形で現れているが、(a) から (b)(c) と相違は顕著になる。入射過程と射出過程を異ならせる原因として次のことが挙げられる。そのひとつは、粒子が有限の速度で飛んでいる為に生ずる非断熱効果の一つである遅延効果である。遅延効果とは、簡単には系の外部パラメーターの時間変化が速いために系がそれについていけず時々刻々のパラメーターでの平衡状態からずれた状態に系がなる効果である。図 4.4(a) には、遅延効果の最も単純なパターンが現れている。 I^+ , I^0 , I^- の曲線が $Z = 0$ を中心として左右対称ではなく、右方向へシフトしている。これは系が平衡状態からずれ、遅れてついて行っていることを示している。しかし、相違はそれだけではない。仕事関数を大きくした図 4.4(b), 更に粒子速度を大きくした図 4.4(c) では、違いはより顕著になる。

入射過程と射出過程での外部パラメーターの時間変化は、今回の設定では時間反転 ($t \rightarrow -t$) に対して対称であるため、系の外部パラメーターの変化率は等しい。単純な遅延効果以外に射出過程と入射過程を異ならせる主な要因は、二つ考えられる。一つめは、初期状態の記憶によるものである。初期状態が $Z = +\infty$ での平衡状態と異なれば、当然のことながら図は左右対称にならない(図 4.5 参照)。二つめが、図 4.4(b),(c) で現れている価電子レベルの共鳴幅 $\Delta(Z)$ の変化の方向によるものである。入射過程では $\Delta(Z)$ は単調増加であるが、射出過程では単調減少である。その為入射過程では平衡からずれても、次

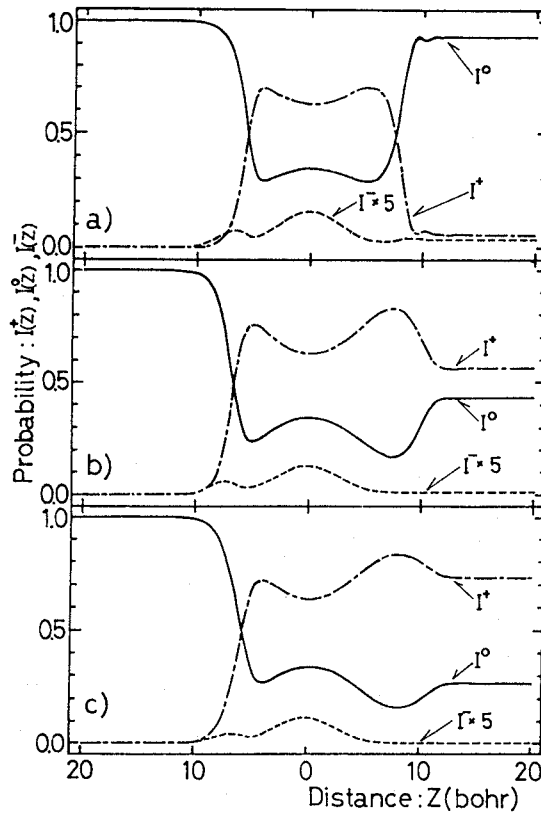


図 4.4. W(110) 面へ中性 Na 原子を入射させた時の散乱過程の数値計算結果。散乱過程での陽イオン I^+ 、中性原子 $I^0 = \sum_{\sigma} I_{\sigma}^0$ 、陰イオン I^- の確率の変遷を、表面からの距離で記した。 $Z=0$ の左側は表面への粒子の入射過程を、右側は表面からの射出過程を表している。金属表面温度: $T = 300$ K (室温), 入射角: $\theta_i = 60^\circ$ (a) Na の入射運動エネルギー: $E_{kin} = 100$ eV, 仕事関数: $\phi = 3.6$ eV, (b) $E_{kin} = 100$ eV, $\phi = 4.2$ eV, (c) $E_{kin} = 400$ eV, $\phi = 4.2$ eV, 他のパラメーターは表 4.1 に記す。

の瞬間 $\Delta(Z)$ は増加し続け電子遷移は起こりやすくなる一方でずれの埋め合わせの余地がある。しかし射出過程では、ずれの後時間がたつにつれ電子遷移は起こりにくくなっていき、ずれのまま散乱過程が終了する。例えば図 4.4(b) は仕事関数を (a) から 0.6 eV 上げたものであるが、図は (a) よりさらに入射過程と射出過程の差異は大きくなっている。図 4.3 を見てわかる通り仕事関数を大きくすると $\epsilon_a(Z)$ とフェルミレベルの交差位置が表面より遠ざかる。交差位置の前後が最も平衡状態が異なる時点であるから各位置で平衡状態

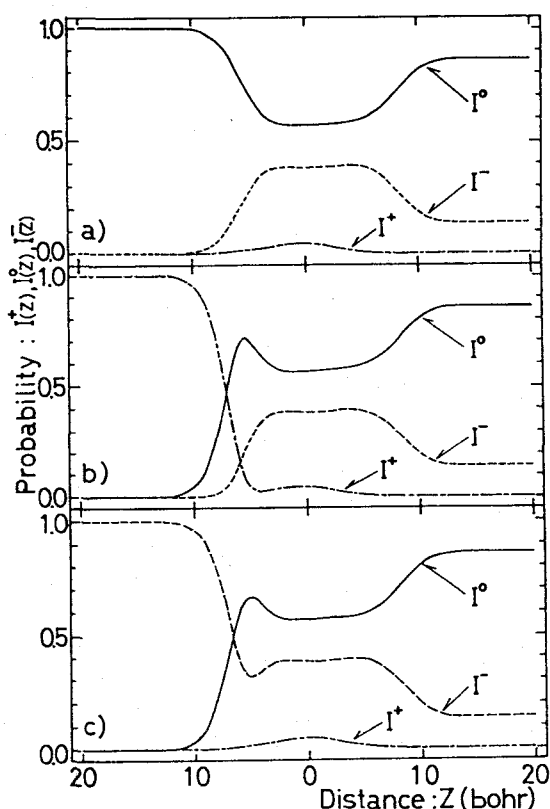


図 4.5. Cs を吸着させた W(110) 面での Li の散乱過程の数値計算結果。 $\phi = 1.45\text{eV}$, $T = 300\text{K}$, $E_{kin} = 90\text{eV}$, $\theta_i = 0^\circ$ (a) 中性原子入射, (b) 陽イオン入射, (c) 陰イオン入射, 他のパラメーターは表 4.2 に記す。

に系になるためにはこの位置での電子遷移が最も激しく起こらなければならない。しかしその交差位置が表面から遠いと $\Delta(Z)$ が小さく遷移しにくくなる。入射過程の場合はその位置の後で $\Delta(Z)$ は大きくなり再び平衡状態を取り戻せるが、射出過程では遷移なかばで $\Delta(Z)$ が無くなりそのままの I^+, I^0, I^- の値で散乱過程が終了している。その結果、この場合は仕事関数が増加すると散乱後の中性化確率は減少し、陽イオン化確率は増加する。

図 4.4(c) は、(b) の仕事関数のまま、粒子速度 $v_\perp$ を上げたものである。各位置 Z での ϵ_a, U, Δ (V_{ak}) の値は (b) と同じであるため、交差位置もそこでの $\Delta(Z)$ の値も同じであるが、今度の場合は $v_\perp$ が大きいのでそれぞれの位置を速く通過する。そのため電子の遷移が間に合わなくなっている。(b) と (c) を比べると入射過程では (c) の方が若干 (b) よ

り右へシフトしている他は定性的にはほぼ同じであるが、射出過程では (b) に比べ (c) がより遷移半ばで粒子が飛び出して行っている。その結果、速度が増加すると散乱後の中性化確率は減少し、陽イオン化確率は増加する。

今の場合、 $Z \rightarrow +\infty$ で観測されるのは、ほぼ陽イオンと中性原子だけで陰イオンは殆ど出てこなかった。次は陰イオンが出てくる場合を見てみる。

Los は、実験において W(110) 面に Cs を吸着させて仕事関数を $\phi = 1.45$ eV まで下げて Li を散乱させると Li^- が 10 ~ 20% 得られると報告している [39]。この場合に対応する計算結果を図 4.5 に示した。 $\epsilon_a(Z), \epsilon_a(Z) + U(Z)$ は、 $5 \leq Z \leq 20$ bohr で古典的鏡像力ポテンシャルにフィットさせ、 Δ_0 については Na と同じく Lang のジェリウムモデルの値を用いた [40]。値は表 4.2 に記す。まず散乱後の陰イオン化確率は、15% 程で実験と同程度になっている。仕事関数をこのように極めて低くすると陰イオンも観測出来るようになる。しかし図を見ると仕事関数の減少の割には陰イオンの確率が増えていない。これはクーロン相互作用 U が効いているためである。クーロン相互作用 U を仮想的に零にしてみると (図 4.6(b) 参照)、陰イオン化確率は著しく増えるが、これは実験結果とは合わない。

さて (a)(b)(c) は、パラメーターは同じで初期状態を変えている。三つの図の違いは入射過程のみであり、これは先ほど述べた初期状態の記憶の効果である。初期荷電状態による平衡状態からのずれが、ほぼ埋め合わされるのは表面からの距離 $Z \sim 5$ bohr 付近であることがわかる (初期状態の記憶の消失)。その後、三つは全く同じ挙動を示している。

次の §4.3.2 では Na/W(110) 系でイオン化及び中性化確率の仕事関数、粒子速度、表面温度依存性の数値計算結果を実験結果と比較する。

表 4.2: W(110) 面での Li の散乱の計算に用いたパラメーター

$\Delta_0(\text{eV})$	$E_1(\text{eV})$	$E_I(\text{eV})$	$E_A(\text{eV})$	$\alpha(\text{bohr}^{-2})$	$\gamma(\text{bohr}^{-2})$
1.25	0.33	-2.8	-0.3	0.015	0.05

4.3.2 数値計算結果と実験結果の比較

§4.3.1 で、散乱過程で起こる現象、及び粒子速度、仕事関数の変化がその現象に与える影響について、§4.2 のモデル設定の枠内で調べた。ここではこのモデルが実際の系をどの程度記述しているかを、数値計算結果と実験結果とを比較検討してみる。実験で観測

できるのは、 $Z \rightarrow +\infty (t \rightarrow \pm\infty)$ の値のみである。即ちここでは、図 4.4 の右端の値のみが比較の対象となる。

図 4.6 はイオン化、中性化確率の仕事関数依存性の計算結果である。図には 4 つの粒子速度について記した [30]。§§4.3.1 で明らかにした射出過程での電荷交換の仕事関数及び粒子速度依存性が現れている。図 4.7 に Overbosch と Los の実験結果を示した。陽イオン化確率 I^+ については計算結果と実験結果は仕事関数及び粒子速度依存性において半定量的に一致している。更に Los らは実験結果において、図に示されている仕事関数の領域では陰イオンは観測されず、仕事関数を約 2 eV くらいまで引き下げたとき陰イオンが有意に観測され始めると報告している [33]。計算結果 (図 4.6(a)) を見ると陰イオンの絶対量は微少である。また仕事関数を減少させると僅かずつ陰イオン化確率 I^- が増加する傾向が現れている。これは Los らの実験結果の報告と矛盾しない。

いま、陰イオン化確率を微少にしているのは、原子内クーロン相互作用 U の効果である。仮想的にクーロン相互作用がない状態を考えてみたのが図 4.6(b) である (他のパラメーターはそのまま変えず $U(t) = 0$ とした)。陽イオン化確率については (a) とほぼ同じ結果になっているが、価電子レベルに 2 電子が同時に乗るのを妨げる U が無いため、陰イオン化確率は、仕事関数の減少にともない著しく増大している。また中性化確率は陰イオン化確率の増大分を補う形で増加量が頭打ちになっている。これらは陰イオンがこの仕事関数の領域では観測されないという事実と、実験結果 (図 4.7(b)) の中性化確率には増加量の頭打ち現象が現れていないという二点で現実とそぐわない。ここでの原子内クーロン相互作用には 2 電子が粒子へ同時に来て粒子が陰イオン化することを妨げる効果があるとともに、反平行のスピンを持つ電子を避けて一電子のみが粒子上に来る確率、すなわち中性化確率を飛躍的に増大させる効果があるといえる。次にこの増強された中性化確率が計算において正しく評価されているか、他の実験パラメーターである表面温度 T に対する依存性の面から見てみる。

Overbosch らによって W(110) 面での Na^0 の散乱における中性原子の収量の表面温度依存性が実験で調べられている (図 4.8)。これに対応する計算結果が図 4.9(a) である。表面温度が上がるにつれ増加率を増す形で中性化確率が増大している。これを実験結果との比較の為 $T = 1600 \text{ K}$ の値で規格化したのが図 4.9(b) である。この図で見ると、計算結果に現れた表面温度が上昇することによる中性化確率の増加傾向は、ほぼ実験結果 (図 4.8) に出ている傾向と一致している。

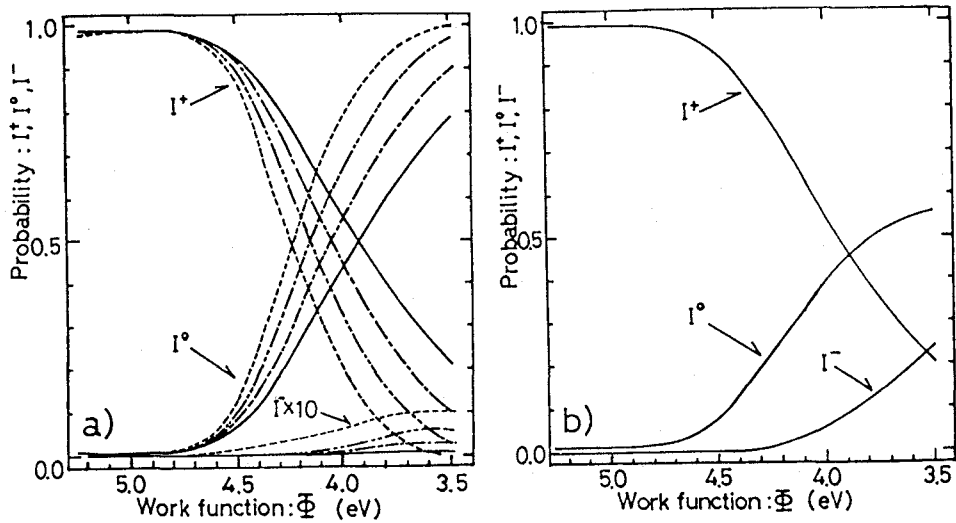


図 4.6. 陽イオン化確率 $I^+(t = +\infty)$, 中性化確率 $I^0(t = +\infty)$, 陰イオン化確率 $I^-(t = +\infty)$ の仕事関数依存性の数値計算結果。(a) Na/W(110) 系 (§4.2 で設定したパラメーター) での計算結果。(b) 仮想的に $U = 0$ とした場合の計算結果 (他のパラメーターは (a) に同じ)。 $E_{kin} = 400$ eV (実線), $E_{kin} = 200$ eV (一点鎖線), $E_{kin} = 100$ eV (二点鎖線), $E_{kin} = 50$ eV (破線), $\theta_i = 60^\circ$, $T = 300$ K

以上、§§4.2.1 で明らかにした散乱過程で起こる現象を含む今回のモデル設定 (§4.1) は、散乱後のイオン化、中性化確率において実験結果と矛盾しないことが示された。

4.4 結論

本章では、金属表面での原子・イオンの散乱過程を時間に依存するニューズ・アンダーソンモデルで記述し、ハミルトニアンに含まれる原子内クーロン相互作用を「運動方程式における切断近似」で取扱って散乱過程での粒子の荷電状態の変遷を調べた。

運動エネルギーが 50 ~ 400 eV の粒子の散乱において、原子内クーロン相互作用を考慮した場合にも第 2 章及び 3 章でみた粒子の荷電状態に関する始状態の記憶の消失は、存在することがわかった。表面への入射過程では粒子の各荷電状態の確率は、その始状態に強く依存している。しかし射出過程では、すでに始状態の記憶は消失し粒子速度や仕事関数等のパラメーターに依存する。表面に粒子が接近してくると $\Delta(Z)$ の値は、徐々に大きくなって行き表面と粒子の間で電荷交換が起こり始める。その結果この速度の範囲では十

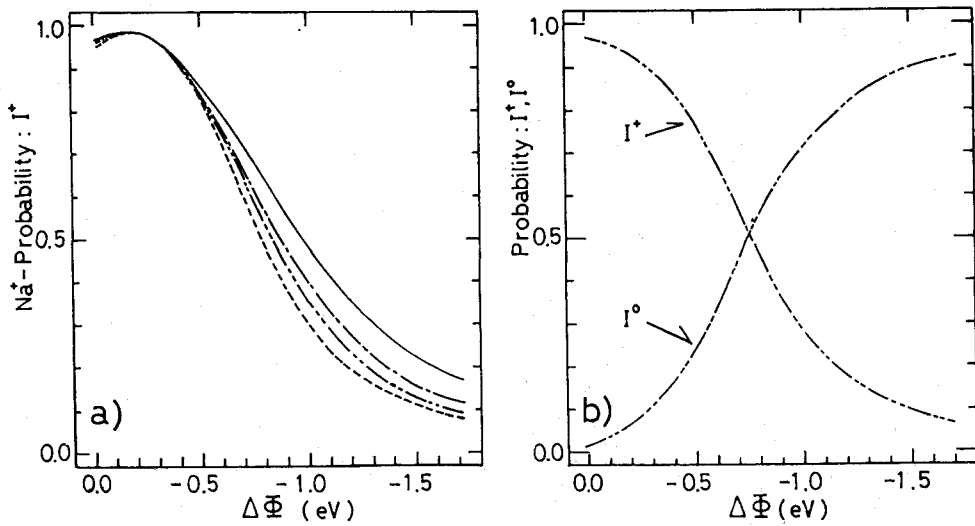


図 4.7. W(110) 面での Na^0 の散乱における陽イオン化確率 I^+ , 中性化確率 I^0 の仕事関数依存性の実験結果 [32]。横軸は実験で測定された Na の吸着量と仕事関数変化との関係を用いて、吸着量を仕事関数に変換している。(a) 縦軸は散乱後の Na^+ イオン収量の最大値を数値計算結果 (図 4.6) での値に合わせるにより、イオン収量をイオン化確率 I^+ に変換した。 $E_{kin} = 400$ eV (実線), $E_{kin} = 200$ eV (一点鎖線), $E_{kin} = 100$ eV (二点鎖線), $E_{kin} = 50$ eV (破線) (b) 陽イオン化確率 I^+ と中性化確率 I^0 。

分に Δ が大きくなる 5 bohr 程度から荷電状態は始状態に関わりなく殆ど各位置での平衡状態の値に達する。一方表面から粒子が離れるときは、 $\Delta(Z)$ は徐々に減少していく。この場合の電荷交換はフェルミレベルとイオン化レベルが交差する位置での $\Delta(Z)$ の値とその時の速度によって左右される。そして、その交差位置は仕事関数に依存するため、各荷電状態の確率は仕事関数に依存する。

仕事関数が大きくかつ交差位置での原子内クーロン相互作用が大きい場合には、おもに陽イオンが生成され、価電子レベルが 2 電子占有されることは殆どない。従ってこの場合には $U \rightarrow +\infty$ の極限を考えて、親和力レベルへの電子遷移を禁止することに相当する、 U とスピン自由度を省いた一体のモデルでも終状態の荷電確率は正しく評価できるかもしれない。しかし、仕事関数が小さくなって、中性原子続いて陰イオンが観測され始める場合には、陰イオン化確率はもとより中性化確率も正しく評価するためには原子内クーロン相互作用を考慮しなければならない。

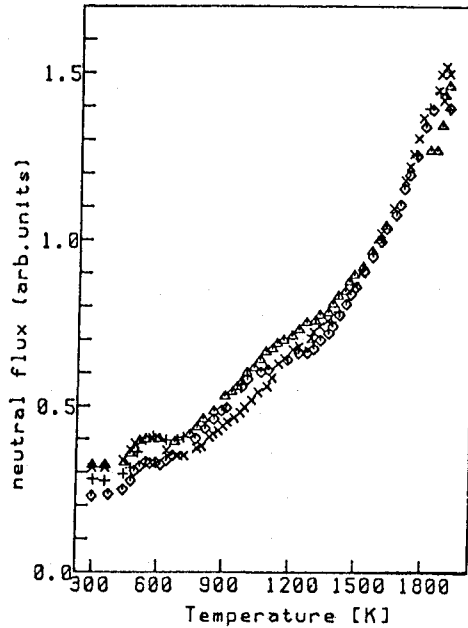


図 4.8. W(110) 面での Na^0 の散乱実験における散乱後の中性原子の量の金属表面温度依存性 [31]。入射運動エネルギーは、500eV(Δ)、270eV($\times$)、180eV($+$)、100eV($\diamond$) である。 $T = 1600$ K で規格化している。

W(110) 表面で散乱された Na の荷電確率の仕事関数及び表面温度依存性において Overbosch らの実験結果と本計算結果は、良い一致をみた。また、最近確率の絶対量においても本計算結果と実験結果とは良く一致しているという報告が Slooten らによってなされている [41]。

本章で取入れなかった効果について、若干の補足説明をしておく。まず粒子と表面間の相互作用ポテンシャルによる粒子速度の変化の効果が挙げられる(第2章参照)。Na/W 系での吸着エネルギー E_B は、今回調べた粒子の運動エネルギー(50eV ~ 400eV)と比較して $E_B \sim 2.4$ eV 程度と小さく粒子速度一定の近似で充分であると考えられる。次に粒子の速度の表面に平行な成分 $v_{\parallel}$ による効果(ドップラー効果)がある。電子の質量を m_e とすると、 $Q = -m_e v_{\parallel}$ の分だけフェルミ面がずれる効果である [39]。Na の場合運動エネルギーが 400 eV の時で、 Q は約 0.01 eV 分のシフトと微小であり、無視して良いと考えられる。

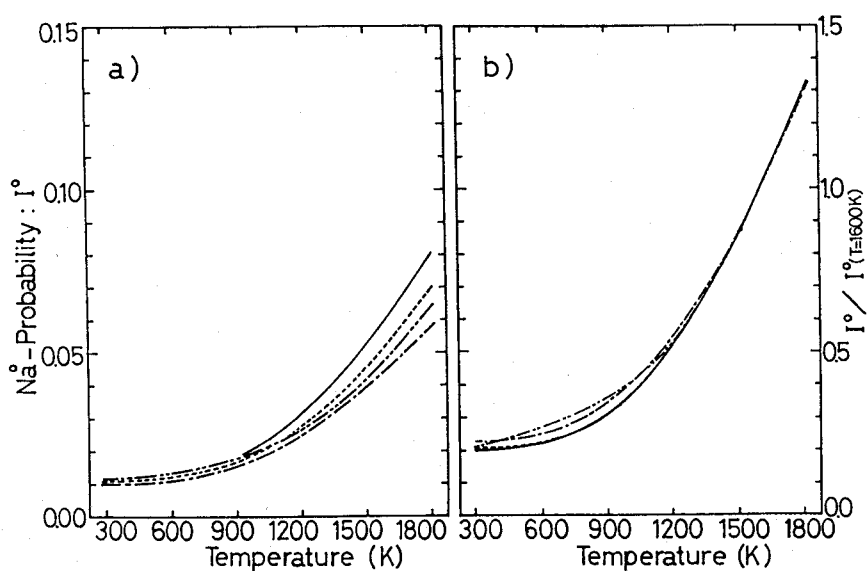


図 4.9. 中性化確率 $I^0(t = +\infty)$ の金属表面温度依存性の数値計算結果。Na/W(110) 系 (§4.1 で設定したパラメーター) での計算結果。入射運動エネルギーは、100 eV (実線), 180 eV (破線), 270 eV (二点鎖線), 400 eV (一点鎖線) である。仕事関数は $\phi = 4.91$ eV で、入射角は $\theta_i = 60^\circ$ である。(a) 縦軸は、中性化確率である。(b) 縦軸は、実験結果 (図 4.8) との比較のため各運動エネルギー毎に $T = 1600$ K の値で規格化した。

第5章

エネルギー状態における原子内クーロン相互作用の効果

5.1 緒言

第3章では、原子内クーロン相互作用のないモデルで、散乱後のエネルギースペクトルについて調べた。第4章に引続き、この章では原子内クーロン相互作用の項を含んだ本来の時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを用いて散乱後のエネルギースペクトルを調べる。具体的には、散乱粒子として水素原子、表面金属として、タングステンを取り上げる。

3章で、散乱後のエネルギースペクトルには、電子正孔対励起に加え、粒子と表面間の電荷交換過程—中性化、イオン化、再イオン化—によるピーク構造が現れるのを見た。この章では、これらのピーク構造が、原子内クーロン相互作用を考慮した場合どの様に変化するか調べる。原子内クーロン相互作用を考慮することにより、同時に粒子の3状態すなわち、陰イオン、中性原子、陽イオンが取扱えるようになり、当然スペクトルには新たなピーク構造が、現れると考えられる。

4章までは、簡単のため「伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近似」を用いて計算を進めてきた。この仮定は、問題とする価電子レベルがエネルギー的に表面の伝導帯の中にある場合に適合していた。しかし実際には、伝導帯から外れたエネルギー領域に価電子レベルがある場合もある。水素のイオン化レベルは、タングステンの伝導帯の底より下に位置している。従って粒子速度が小さくなって非断熱効果が弱まると、伝導帯とイオン化レベルの間の共鳴電子遷移は消失する。しかしこの場合には、原子内クーロン相互作用によるオージェ遷移が存在するものと期待できる。存在すれば一電子の共鳴

遷移に代わって、この二電子過程が支配的になるものと考えられる。この章では、この原子内クーロン相互作用の効果を明らかにするため、原子内クーロン相互作用の項を扱うと同時に有限幅の伝導帯を取扱う。その方法としてスペクトルを表面と粒子間の混成行列要素で展開する方法を採用した。この方法では粒子速度が比較的大きい場合しか取扱えないが、前章までとは逆に時間に対する積分は解析的に実行でき代わりにエネルギー積分を数値的に実行する。従って有限の伝導帯を容易に取扱うことができる。

5.2 理論

電子系のハミルトニアンとして、(1.1) 式の時間に依存するニューンズ・アンダーソンハミルトニアンを用いる。但しここでは、簡単のため粒子の価電子レベル $\epsilon_a(Z)$ 及びクーロン相互作用 $U(Z)$ には、 Z 依存性はなく一定とした、

$$H(t) = H_0 + H'(t), \quad (5.1)$$

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_a \sum_{\sigma} n_{a\sigma} + U n_{a\downarrow} n_{a\uparrow},$$

$$H'(t) = \sum_{k,\sigma} [V_{ak}(t) C_{a\sigma}^+ C_{k\sigma} + V_{ka}(t) C_{k\sigma}^+ C_{a\sigma}],$$

を用いるものとする。鏡像力ポテンシャルは、外場を受けた伝導電子が再配置することにより生ずる。いまその再配置に要する時間のスケールを金属のプラズマ振動から見積ると $\Delta t \sim 10^{-15}$ sec となる。粒子と表面が相互作用する領域の幅を 10 bohr とすると、粒子の速度が、0.1 au の場合、ほぼ Δt の時間で相互作用領域を通過する。粒子速度が極めて大きい場合には、 ϵ_a 及び U には、むしろ鏡像力ポテンシャルの影響を考慮しない方が、適切と考えられる。

散乱後の電子系のスペクトル ((1.5) 式) は電子系の時間発展演算子 $\tilde{U}(t, t')$ を用いて

$$P(\epsilon) = \langle \Psi(-\infty) | \tilde{U}(-\infty, +\infty) \delta(\epsilon - H(+\infty) + E_0) \tilde{U}(+\infty, -\infty) | \Psi(-\infty) \rangle \quad (5.2)$$

と書ける。散乱の際、始状態と終状態において粒子は表面から孤立しているため、

$$V_{ak}(t = \pm\infty) = 0 \quad (5.3)$$

である。この条件のもと、 $H'(t)$ を摂動項とみて、相互作用表示を用いると、 $P(\epsilon)$ のフーリエ変換は、

$$\hat{P}(\tau) = \begin{cases} \langle \Psi(-\infty) | U^{(-)} U^{(+)}(\tau) | \Psi(-\infty) \rangle, & \tau \geq 0 \\ \hat{P}^*(-\tau), & \tau < 0, \end{cases} \quad (5.4)$$

$$U^{(-)} = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} (+i)^l \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \cdots dt_l T_- [H'_{t_1}(t_1) \cdots H'_{t_l}(t_l)],$$

$$U^{(+)}(\tau) = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} (-i)^l \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \cdots dt_l T_+ [H'_{t_1+\tau}(t_1) \cdots H'_{t_l+\tau}(t_l)]$$

と書ける [21]。ここで T_+ (T_-) は、通常の (逆の) 時間の順序づけ演算子である。またここで $H'_t(t')$ は、

$$H'_t(t') \equiv \sum_{k,\sigma} [V_{ak}(t) C_{a\sigma}^+(t') C_{k\sigma}(t') + h.c.],$$

$$C_{a\sigma}^+(t) = \exp(iH_0 t) C_{a\sigma}^+ \exp(-iH_0 t),$$

$$C_{k\sigma}(t) = \exp(iH_0 t) C_{k\sigma} \exp(-iH_0 t)$$

で定義する。(5.4) 式では、簡単のため $\Psi(-\infty)$ が $H(-\infty) (= H_0)$ の固有状態であると仮定した。

粒子の古典軌道に関しては 3 章, 4 章と同じく粒子速度一定の $Z(t) = v_{\perp} \cdot |t|$ を用いる。混成行列要素に関しては、現象論的に、単純な指数関数形:

$$V_{ak}(t) = V_{ak}^0 \cdot e^{-\gamma Z(t)} \quad (5.5)$$

を用いる。すると (5.2) 式中の時間積分が簡単に実行でき、また時間に依存する摂動論と同様の方法にて $\hat{P}(\tau)$ は、

$$\hat{P}(\tau) = 1 + \hat{P}_2(\tau) + \hat{P}_4(\tau) + \cdots + \hat{P}_{2n}(\tau) + \cdots, \quad (5.6)$$

の形に書き直せる¹。ここで $\hat{P}_{2n}(\tau)$ は V_{ak}^0 に関して $2n$ 次の項を表している。なお奇数次の項の寄与はない。通常の時間に依存する摂動論では、ここでの $\gamma v_{\perp}$ に対応する量 (断熱因子) の 0^+ の極限をとって静的な場に対する解を求めようとするが、ここでは $\gamma v_{\perp}$ は、数 eV のオーダー ($\sim$ 数万 K) にとどめる。いわゆる断熱定理が成立する必要はない。しかし $\hat{P}(\tau)$ への主たる寄与が級数の低次項で与えられるためには混成行列要素 V_{ak} が小さくかつ、 $\gamma v_{\perp}$ が十分大きい必要がある。

2 次の項 ($n=1$) を参考までに書き下してみる。入射粒子が陰イオンで、伝導電子が基底状態にある場合には、

¹Lam らは陰イオン化確率について同様の展開を試みている [42]。

$$\hat{P}_2(\tau) = 2 \sum_k |V_{ak}^0|^2 \left(\frac{2\gamma v_\perp}{(\gamma v_\perp)^2 + (\epsilon_a + U - \epsilon_k)^2} \right)^2 \theta(\epsilon_k - \epsilon_F) \\ \times (\exp[-i(\epsilon_k - (\epsilon_a + U))\tau] - 1), \quad (5.7)$$

となる。ここで $\theta(\epsilon)$ は、ステップ関数である。(5.7)式は、親和力レベルから伝導帯へ電子が飛び移って陰イオンが中性化する過程からの寄与を与えている。入射粒子が中性原子の場合には、

$$\hat{P}_2(\tau) = \sum_k |V_{ak}^0|^2 \left(\frac{2\gamma v_\perp}{(\gamma v_\perp)^2 + (\epsilon_a + U - \epsilon_k)^2} \right)^2 \theta(\epsilon_F - \epsilon_k) \\ \times (\exp[-i(\epsilon_a + U - \epsilon_k)\tau] - 1) \\ + \sum_k |V_{ak}^0|^2 \left(\frac{2\gamma v_\perp}{(\gamma v_\perp)^2 + (\epsilon_a - \epsilon_k)^2} \right)^2 \theta(\epsilon_k - \epsilon_F) \\ \times (\exp[-i(\epsilon_k - \epsilon_a)\tau] - 1), \quad (5.8)$$

となる。第1項は中性原子の陰イオン化、第2項は陽イオン化の過程からの寄与を表している。入射粒子が陽イオンの場合には、

$$\hat{P}_2(\tau) = 2 \sum_k |V_{ak}^0|^2 \left(\frac{2\gamma v_\perp}{(\gamma v_\perp)^2 + (\epsilon_a - \epsilon_k)^2} \right)^2 \theta(\epsilon_F - \epsilon_k) \\ \times (\exp[-i(\epsilon_a - \epsilon_k)\tau] - 1), \quad (5.9)$$

となる。これは陽イオンの中性化の過程からの寄与を与えている。ここでイオン化レベルに、エネルギー的に伝導帯との重なりがない場合を考えてみる。すると(5.9)式は粒子速度が小さい極限において消失する。すなわち伝導帯からイオン化レベルへの共鳴電子遷移は起こらなくなる。しかし粒子速度が増加すると、(5.9)式は有限値をとり電荷交換が生じるようになる。これは大きな $v_\perp$ によって電子遷移に必要な共鳴条件が、緩和されているものと解釈できる。すなわち、電子遷移におけるエネルギー保存則が、表面-粒子間の相互作用時間($\sim 1/\gamma v_\perp$)が短いことによって破られている[42,43]。これは、エネルギーの側面からみた非断熱効果のひとつである[43]。

4次の項($n=2$)まで計算すれば、さらに表面での電子正孔対生成及び陽(陰)イオンからの陰(陽)イオンの生成過程の $P(\epsilon)$ への寄与を調べることができる。例えば陽イオン入射時の $\hat{P}_4(\tau)$ への陰イオン生成過程からの寄与は、

$$2 \sum_k \sum_{k'} |V_{ak}^0|^2 \cdot |V_{ak'}^0|^2 \theta(\epsilon_F - \epsilon_k) \theta(\epsilon_F - \epsilon_{k'}) M^*(\epsilon_{k'}, \epsilon_k) M(\epsilon_k, \epsilon_{k'}) \\ \times \exp[-i(2\epsilon_a + U - \epsilon_k - \epsilon_{k'})\tau] + \dots, \quad (5.10)$$

$$M(E_1, E_2) = \frac{1}{\gamma v_\perp - i(\epsilon_a - E_1)} \times \frac{1}{2\gamma v_\perp - i(2\epsilon_a + U - E_1 - E_2)} \\ + \frac{1}{\gamma v_\perp - i(\epsilon_a - E_1)} \times \frac{1}{\gamma v_\perp + i(\epsilon_a + U - E_2)} \\ + \frac{1}{\gamma v_\perp + i(\epsilon_a + U - E_2)} \times \frac{1}{2\gamma v_\perp + i(2\epsilon_a + U - E_1 - E_2)}.$$

で与えられる。陽イオンの陰イオン化は、二つの異なる過程で起こる。そのひとつは、オージェ過程である。オージェ過程は、一電子の電子遷移過程に分解できない多電子過程である。もうひとつは、分解できる過程で、ここでは「二段階」の過程と呼ぶことにする。ここで再びイオン化レベルに、エネルギー的に伝導帯との重なりがない場合を考えてみる。この場合クーロン相互作用 U が零になるとオージェ過程による電荷交換は、消失する。しかしクーロン相互作用が有限値で、金属から出る2電子のエネルギーの和が $2\epsilon_a + U$ ($\epsilon_k + \epsilon_{k'} = 2\epsilon_a + U$) を取りうる場合には、粒子速度が小さい極限においてさえ、電荷交換は消失しないことが (5.10) 式からわかる。「二段階」の過程は、陽イオンの中性化の過程と、その後引続きおこる中性原子の陰イオン化の過程に分解できる。この過程では、原子内クーロン相互作用の有無に関わらず粒子速度が小さい極限において、陽イオンの中性化の過程と同様に、電荷交換は消失する ((5.9) 式参照)。

次節では、タングステン表面での水素原子及びイオンの散乱に対して (5.6) 式を4次まで数値計算した結果を示す。

5.3 数値計算結果

まず数値計算に用いたパラメーターについて述べる。粒子に対しては、水素原子のイオン化エネルギーと電子親和力を参考にして、真空レベルから測って $\epsilon_a = -13.6\text{eV}$ とし $U = 12.85\text{eV}$ とした。タングステンに対しては、伝導帯の底とフェルミレベル付近のみに重点をおき簡単な半楕円形の状態密度:

$$\rho(\epsilon) = \frac{2}{\pi D^2} \sqrt{D^2 - (\epsilon - \epsilon_L - D)^2} \cdot \theta(D - |\epsilon - \epsilon_L - D|) \quad (5.11)$$

を用いる (図 5.1)。 ϵ_L と D は、伝導帯の底のエネルギーと有効バンド幅の半分を表す。参考文献 [44,45] のバンド計算の結果を参考にして、 $\epsilon_L - \epsilon_F = -6.04\text{eV}$, $D = 5.25\text{eV}$ とする。仕事関数は、 $\phi = 4.50\text{eV}$ である。これらのタングステンに対するパラメーターは Hübner らによって W(100) からの水素の電子衝撃脱離 (ESD) のモデル計算に使われたものと同じものである [46]。混成行列要素に対しては、簡単のため k 依存性を無視して、 $V_{ak}^0 = 1.0\text{eV}$, $\gamma = 0.7\text{bohr}^{-1}$ とする。粒子速度に関しては、ここでは前章までに比べかなり速い $v_{\perp} = 0.1 \sim 0.2 \text{ au}$ を用いる。これは、水素の運動エネルギーに換算すると $250 \sim 1000\text{eV}$ 程度になる。

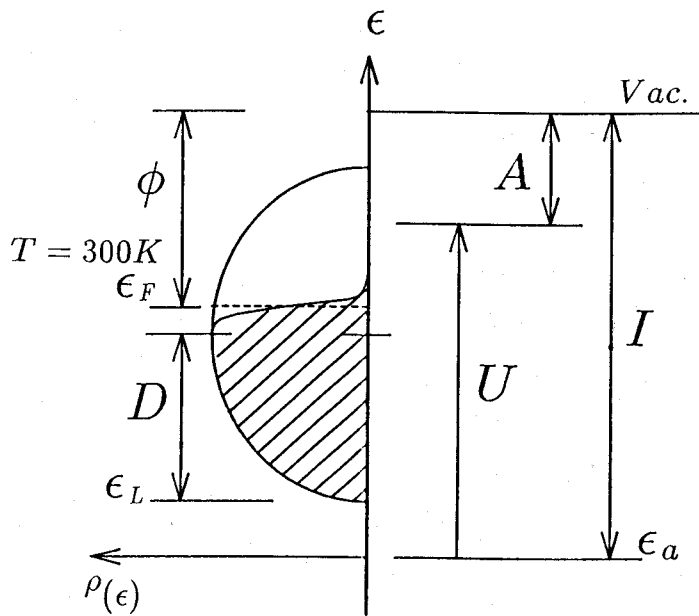


図 5.1. タングステンと水素の電子系のエネルギーダイアグラム。フェルミレベルは真空レベルから仕事関数 ϕ だけ下がったところにあり。伝導電子の状態密度は、(5.11) 式で与えた。粒子のイオン化レベルと親和力レベルは、 ϵ_a および $\epsilon_a + U$ で示されている。

以上のパラメーターを用いて、 $v_{\perp} = 0.1 \text{ au}$ の場合を、(5.6) 式において 6 次まで計算したところ、スペクトルは、4 次までの結果とほとんど変化しなかった。このパラメーターの領域では、定性的な特性を調べるには、4 次までで十分であると考えられる。以下に示す数値計算結果は、4 次までの計算によるものである。なおこの章で用いる速度領域は、

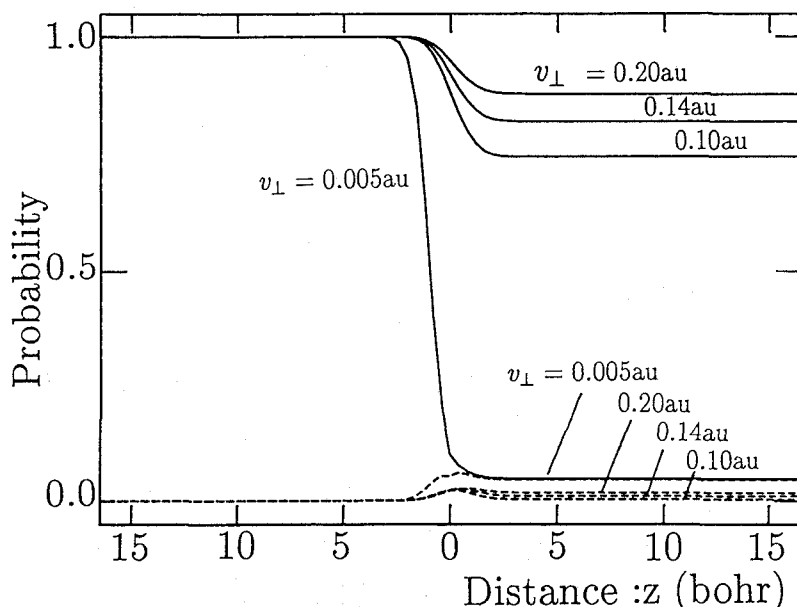


図 5.2. 散乱過程の途中での陰イオン化確率の変遷。横軸は、表面からの距離で、 $Z = 0$ の左側は表面への粒子の入射過程を、右側は表面からの射出過程を表している。粒子速度は、本章でスペクトルの計算に用いた $v_{\perp} = 0.10, 0.14, 0.20$ au と、初期状態の消失する低速の $v_{\perp} = 0.005$ au の場合の結果を示している。実線は陰イオンを入射した場合、破線は中性原子を入射した場合である。計算は親和力レベルのみを考慮した一体のモデルで行った (第 2 章参照)。

前章までに比べて極めて速く粒子の荷電状態においても始状態の記憶が残るものとなっている (図 5.2 参照)。また 2 節の $P(\epsilon)$ の計算方法は、容易に有限温度の場合に拡張できる。以下は、金属表面温度を $T = 300$ K とした場合の計算結果である。

図 5.3 に散乱後の電子系のエネルギー・スペクトルの数値計算結果を示す [43]。陰イオンを入射した場合 (図 5.3(a)) の支配的なピーク M_1 は、陰イオンの中性化過程によるピークである。陰イオンの中性化に際しては、粒子側では、親和力レベル $\epsilon_a + U$ のみが関与していると考えられる。このピーク構造の特性は、いま親和力レベルがエネルギー的に伝導帯の中に位置しているため、第 3 章 図 3.2 のピーク D_0 と同じものである。但し、今の計算は $T = 300$ K の場合のため、低エネルギー側のしきい値 $\epsilon = \epsilon_F - (\epsilon_a + U)$ に、フェルミ面のぼけが現れている。高エネルギー側 ($\epsilon = (\epsilon_L + 2D) - (\epsilon_a + U)$) の確率の急激な減少は、伝導帯の上端が現れているもので人工的なものである。このピーク M_1 の高エネルギー

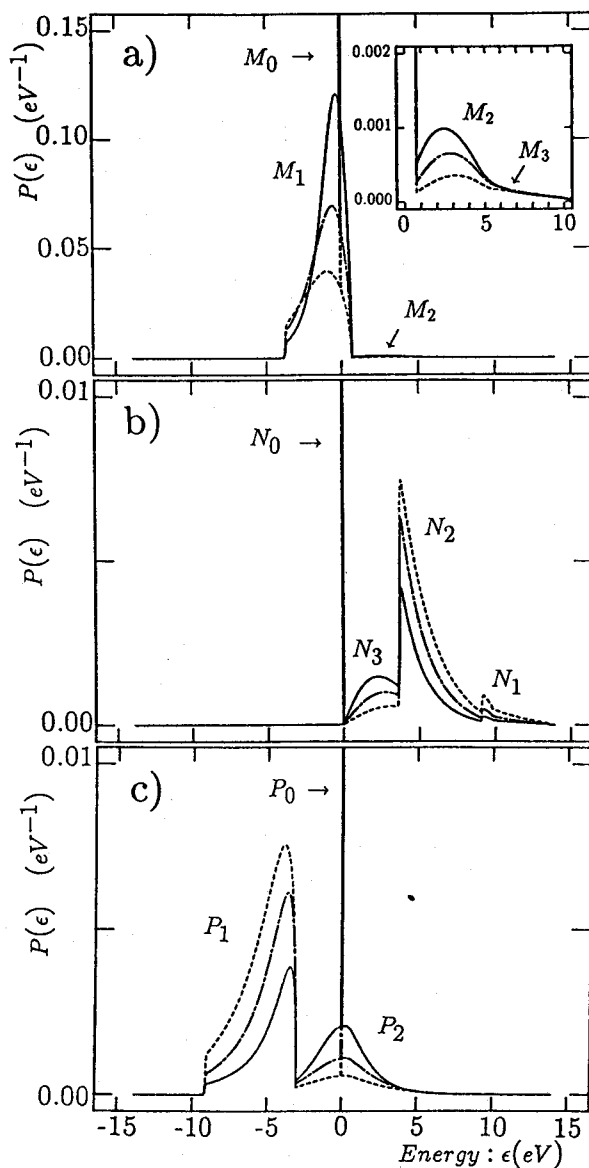


図 5.3. タングステンに水素を入射した場合の散乱後の電子系のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$ 。粒子速度 $v_1 = 0.10$ au (実線), 0.14 au (一点鎖線), 0.20 au (破線) の場合の計算結果である。(a) 入射粒子が陰イオン H^- の場合。 M_0 : 弾性散乱ピーク。 M_1 : 中性化過程によるピーク。 M_2 : フェルミ面近傍での電子正孔対励起によるピーク。 M_3 : 陽イオン生成過程によるピーク。(b) 入射粒子が中性原子 H^0 の場合。 N_0 : 弾性散乱ピーク。 N_1 : 陽イオン化過程によるピーク。 N_2 : 陰イオン化過程によるピーク。 N_3 : フェルミ面近傍での電子正孔対励起によるピーク。(c) 入射粒子が陽イオン H^+ の場合。 P_0 : 弾性散乱ピーク。 P_1 : 中性化過程によるピーク。 P_2 : 陰イオン生成過程によるピーク。

ギー側のカットにより、フェルミ面近傍での電子正孔対励起によるピーク M_2 をみることが出来る。陰イオンからの陽イオンの生成過程によるピーク M_3 は、このパラメーター領域ではほんのわずかに現れているにすぎない。

中性原子を入射した場合 (図 5.3(b)) のスペクトルは、電子系の始状態が基底状態になっているため、第 3 章の図 3.1 の $P(\epsilon)$ によく似ている。但し表面と粒子間の電荷交換によるピークが、陽イオン化によるもの (N_1) と陰イオン化によるもの (N_2) の 2 つが現れている。しきい値は、 $\epsilon = \epsilon_F - \epsilon_a$ と $\epsilon_a + U - \epsilon_F$ でそれぞれ与えられている。前者は 1 電子に占有されていた価電子状態から電子をとるためクーロン相互作用を含まず、後者は、電子遷移後、価電子状態が 2 電子に占有されるため、クーロン相互作用エネルギーが含まれている。

陽イオンを入射した場合 (図 5.3(c)) に生じている陽イオンの中性化過程によるピーク P_1 においては、しきい値 ($\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_F$) はフェルミ面で、高エネルギー側のカット ($\epsilon = \epsilon_a - \epsilon_L$) はバンド下端で決まっている。これは電子と正孔の立場を入れ換えればピーク M_1 の形状の特性と同じである。しかしイオン化レベルは、エネルギー的に伝導帯の中にないため粒子速度に関する特性は、まったく異なったものになっている。前節 (5.9) 式のところで述べたようにイオン化レベルに伝導帯とのエネルギーの重なりがないため、イオン化レベルと伝導帯との電子遷移にはエネルギーの変化を要する。そのため粒子速度が小さい場合には、この電子遷移は起こり得ない。速度が増加し非断熱効果が増強されると、エネルギー変化が許されて遷移確率が増していく。このため、ピーク P_1 の速度依存性はピーク M_1 のとは、逆になっている。さらに、陽イオンからの陰イオン生成の過程によるピーク P_2 は、ピーク P_1 とは、逆の速度依存性を示している。もしピーク P_2 が前節で触れた 2 段階の過程により生じているとすれば、速度の増加にともないピーク高も増加するものと考えられる。なぜなら一段目の陽イオンの中性化と、二段目の中性原子の陰イオン化の過程は、ピーク P_1 及びピーク N_2 の特性をみてわかるとおり両者とも速度の増加とともにその確率は増すと考えられる。ここではピーク P_2 は主にオージェ遷移により生じていると考えられる。

参考までにクーロン相互作用 U が 0 の場合の計算結果を図 5.4 に示しておく。クーロン相互作用がないため、ピーク P_2 が消失している。また親和力レベルは、イオン化レベルに等しくなっているためピーク N_2 及びピーク M_1 の形状は、それぞれ P_1 と N_1 に等しくなっている。なお P_1 と N_2 及び M_1 と N_1 の強度がファクター 2 だけ異なるのは、スピン自由度のためである。

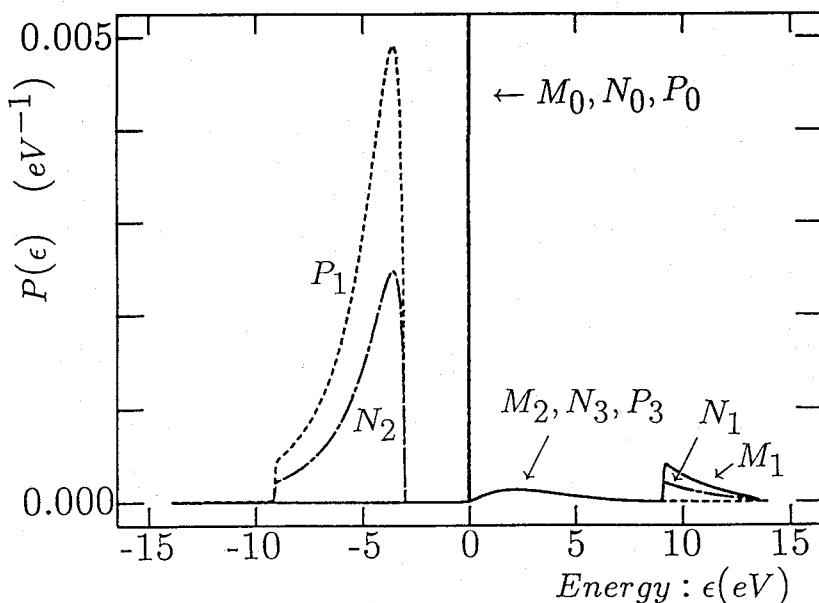


図 5.4. タングステンに水素を入射した場合の散乱後の電子系のエネルギースペクトル $P(\epsilon)$ 。但し、原子内クーロン相互作用 U を、仮想的に 0 にした場合の計算結果である。粒子速度 $v_{\perp} = 0.10$ au である。実線は入射粒子が陰イオン H^{-} 、一点鎖線は中性原子 H^0 、破線は陽イオン H^{+} の場合である。

オージェ過程によるピークの特性をみるためクーロン相互作用のエネルギーの大きさを変化させてみた結果が図 5.5 である。 U の変化に対してほとんど変化しない一電子過程によるピーク P_1 にくらべ P_2 は著しい影響をうける。 P_2 のピーク高を最大にするのに最適な $U_{\max}$ が存在している。 $U = U_{\max}$ のときピークの位置は、 $\epsilon = 0$ 付近となっている。一電子の遷移過程では、エネルギーが保存されない状況でもオージェ過程では、クーロン相互作用の働きで、二電子が関与することによりほぼエネルギーが保存される電子遷移が起こっている。なお、クーロン相互作用エネルギーが大きすぎるとピーク位置は高エネルギー側へシフトしながらピーク強度は急激に減衰していく。図には減衰した後、ピーク P_2 にマスクされ見えなかったフェルミ面近傍での電子正孔対励起によるピーク P_3 が現れている。

図 5.3 及び図 5.5 のフェルミ面近傍での電子正孔対励起によるピーク M_2, N_3, P_3 を見てみると、明らかに中性原子を入射した場合がピーク強度が最も強く次が陰イオンの順となっている。この傾向は定性的には、一電子の場合(第 3 章)からの類推で説明できる。陰イオン入射時の電子正孔対励起の過程では中間状態として粒子は中性原子となり再び陰イオン

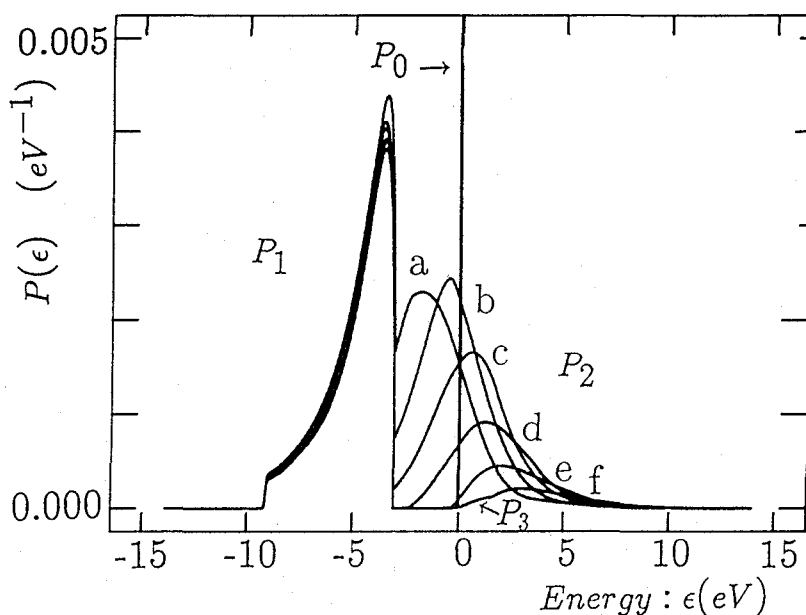


図 5.5. タングステンに陽イオン H^+ を入射した場合の散乱後の電子系のエネルギー Spektrum $P(\epsilon)$ 。但し、原子内クーロン相互作用を、仮想的に $U = 9.85 \text{ eV}$ (a), 11.85 eV (b), 13.85 eV (c), 15.85 eV (d), 17.85 eV (e), 19.85 eV (f) にした場合の計算結果である。粒子速度: $v_{\perp} = 0.10 \text{ au}$ である。

にもどる。すなわちこの場合には、親和力レベル $\epsilon_a + U$ が関与している。陽イオン入射時には、中間状態として同じく中性原子になる、しかし関与するレベルは、イオン化レベル ϵ_a である。中性原子を入射した場合には中間状態として陰イオンになる場合と陽イオンになる場合の 2 通りがあり、親和力レベルが関与するものとイオン化レベルが関与するもの、両方からの寄与がある。いま、親和力レベルの方がイオン化レベルよりフェルミレベルにエネルギー的に近いため親和力レベルの関与する電子正孔対励起の過程の方が寄与が大きい。従って、ピーク強度は強いほうからいくと N_3, M_2, P_3 の順になる。

クーロン相互作用には上で述べた親和力レベルをイオン化レベルからシフトさせる以外の効果はないのであろうか。他の効果を探すために、中性原子入射において U が 0 の場合と、有限の場合の結果を比較してみたのが図 5.6 である。但し親和力レベルとイオン化レベルからの一電子的な寄与を等しくするため、伝導帯は半分満たされた状態にし、 U が有限の場合では電子正孔対称の $\epsilon_a - \epsilon_F = -U/2$ としている。 U が 0 の場合のイオン化レベルは、 U が有限の場合と同じにしてある。この計算では U が有限の場合の方が明らかに

電子正孔対励起の確率が增強されているのがわかる。原子内クーロン相互作用には二電子の遷移過程を相関させることによって電子正孔対励起の確率を増大させる効果がある。

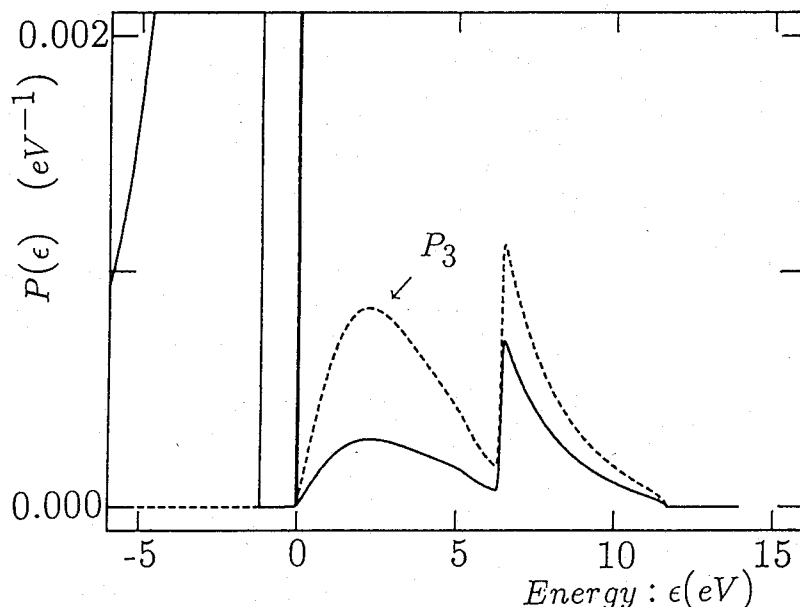


図 5.6. 中性原子 H^0 を入射した場合の散乱後の電子系のエネルギー・スペクトル $P(\epsilon)$ 。但し、伝導帯は、半分まで電子で満たされているとした場合の計算結果である。粒子速度: $v_{\perp} = 0.10$ au である。破線は、電子正孔対称 ($\epsilon_a - \epsilon_F = -U/2$, $U = 12.85 \text{ eV}$) の場合、実線は、クーロン相互作用が 0 ($U = 0$, $\epsilon_a - \epsilon_F = -6.425 \text{ eV}$) の場合の結果である。

5.4 結論

この章では、時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデルを用いて、散乱後の電子系のエネルギー・スペクトルに現れる原子内クーロン相互作用の効果について調べた。

電子遷移における非断熱効果に加えて原子内クーロン相互作用の効果を取り入れるためにエネルギー・スペクトルを表面と粒子の電子状態の間の混成行列要素で展開した。展開の 4 次までの数値計算の結果、原子内クーロン相互作用に起因するピーク構造がスペクトルに現れた。特に、陽イオンからの陰イオンの生成には、オージェ過程が存在し、それは一電子遷移過程には分解できない二電子過程であった。そして、イオン化レベルが伝導帯との

エネルギーの重なりがない場合にも、クーロン相互作用の大きさが適当であれば、このオージェ過程を通して2電子の遷移が起こりえた。粒子速度が減少するにつれこの確率は増大した。特にイオン化レベルと親和力レベルの間に伝導帯の電子に占有された状態がくる場合には、二電子が相関して遷移することによりエネルギー変化を0にすることができ、このオージェ過程を通じての電荷交換は起こりやすくなった。

また、原子内クーロン相互作用には、フェルミ面近傍での電子正孔対励起を特に入射粒子が中性原子の場合に増強する効果があることを示唆した。

本章で用いた展開((5.6)式)は、粒子速度が小さい場合には近藤効果に関する困難さを含んでいる[4]。しかし、この章で用いた速度、混成行列要素及び表面温度等のパラメータ領域では非断熱効果の特性エネルギー(～数万K)が近藤温度よりはるかに大きいため困難さは現れない²。特に原子内クーロン相互作用の効果の内でも本当の粒子の荷電状態変化、すなわち電荷励起に関する現象に対しては、はだかの価電子レベルの共鳴を考慮すれば十分と考えられ、粒子の運動が狭義の散乱の場合(条件(5.3)式)にはこの展開法は有効であると考えられる。

²速度が非常に小さい場合においては、アンダーソンモデルの厳密解を用いて動く粒子の受ける摩擦力、すなわちエネルギーの散逸現象の研究がOkijiとKasaiによってなされている[6](§1.1参照)。

第 6 章

結論

本研究では、金属表面での原子・イオン散乱における電子系の多彩な振舞を「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を援用して理論的に調べた。そのなかで、同モデル自身が、非常に簡単化されたモデルにもかかわらず散乱過程における本質的な部分を含んでおり、2章及び4章の様な実験結果との直接の比較を伴った議論に耐えうることを示し、表面における動的過程での基本的モデルとしての有用性を示した。

モデルの使用に際して注意しなければならない点として、現実の系へ適用する際のパラメーターの設定が挙げられる。計算結果が実験結果と一致しなければ意味を成さないのは当然であるが、パラメーターの設定には十分な合理性がなくてはならない。特に同モデルはパラメーターに種々の物理的効果を繰り込んでの議論が可能であることが、モデルの柔軟性を高め、モデルの真価を発揮する点でもあるため、本研究では、その点に十分留意した。この点は、注意点であると同時にモデル計算の利点でもあり、種々の効果を分離して取扱うことを可能にしている。またモデル計算では、実験では直接観測できない量（例えば表面から 5bohr 離れた時点でのイオン化確率等・・・）を見ることができ、最終的に実験で現れている現象の機構の解明を可能にしている。この2点を駆使し、かつ実験結果との比較検討を交えて本研究では、粒子と表面の間の電荷交換とエネルギー交換における非断熱効果と原子内クーロン相互作用の効果及び、それに絡み合う粒子の初期荷電状態の影響、金属表面温度の影響、粒子-表面間相互作用ポテンシャルの影響等についての新たな知見を得た。本章では、各章の主な内容を総括し今後の課題について述べる。

第1章では、本研究の立脚する出発点と研究の位置付けについて述べた。次に本研究で用いた「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」の骨格について述べ、モデルにおいて粒子の荷電状態と散乱後の電子系のエネルギースペクトルがどのように定義され

ているかについて述べた。最後に本研究の目的及び意義について述べた。

第2章では「一体の時間に依存するニューズ・アンダーソンモデル」を用いて、スパッター粒子と表面間の電子遷移における非断熱効果、有限の表面温度の効果、粒子と表面間の相互作用ポテンシャルの効果について考察した。具体的には、バナジウム表面からスパッターされた酸素の陰イオン化確率を対象とした。計算には Brako と Newns によって得られた表式を適用した。その結果、スパッター粒子の速度が大きい場合には、粒子速度を一定とする近似が有効であることをみた。しかし、粒子速度が小さい場合には粒子と表面間相互作用ポテンシャルの効果と表面温度が有限である効果の両者を取入れて始めて計算結果と実験結果の良好な一致が得られることを示した。

第3章では同じく一体の時間に依存するニューズ・アンダーソンモデルを用いて、散乱過程における電子系のエネルギー状態の変化を、粒子と表面間の電荷交換と関連づけて調べた。まず散乱後の電子系のスペクトル $P(\epsilon)$ 及び分解された $P^+(\epsilon), P^0(\epsilon)$ をもとに、散乱過程でどのような電子遷移が起こっているかを明らかにした。それにより Inglesfield の見つけた中性原子入射時に高エネルギー側に生じる特徴的なピーク構造が、粒子の陽イオン化によって生じていることが明確に示された。また陽イオン入射時のスペクトルは中性原子入射時とはまったく形状が異なりそこには中性化及び再イオン化による特徴的ピーク構造が生じることがわかった。そして、特に陽イオン入射時のピーク構造は粒子が表面近傍にいるときの電子状態を反映していることがわかった。また本計算方法では一般に計算するには困難と考えられるフェルミ面近傍での電子正孔対励起についても、粒子速度が小さい極限で得られている解析的表式からの数値計算結果と本計算結果とで、極めて良い一致を得、より広範囲の速度領域で本計算方法が有用であることを示した。

第4章では、金属表面での原子・イオンの散乱過程を「時間に依存するニューズ・アンダーソンモデル」で記述し、ハミルトニアンに含まれる原子内クーロン相互作用を「運動方程式における切断近似」で取扱って散乱過程での粒子の荷電状態の変遷を調べた。具体的には、散乱粒子としてアルカリ金属 (Na, Li)、金属表面として W(110) 面を取り上げた。さほど粒子速度が大きくないとき、一体のモデルで現れていた粒子の荷電状態に関する始状態の記憶の消失は、クーロン相互作用を考慮した場合にも存在することがわかった。仕事関数が大きくかつ、フェルミレベルと価電子レベルの交差位置での原子内クーロン相互作用が大きい場合には、おもに陽イオンが生成され、価電子レベルが2電子占有されることは殆ど無かった。従ってこの場合には、 U とスピン自由度を省いた一体のモデルでも終

状態の荷電確率は正しく評価できた。しかし、仕事関数が小さくなって、中性原子続いて陰イオンが観測され始める場合には、陰イオン化確率はもとより中性化確率も正しく評価するためには原子内クーロン相互作用を考慮しなければならないことを示した。W(110) 表面で散乱された Na の荷電確率の仕事関数及び表面温度依存性において本計算結果と Overbosch らの実験結果は、良い一致をみた。

第 5 章ではエネルギースペクトルの計算に電子遷移における非断熱効果に加えて原子内クーロン相互作用の効果を取入れるためにスペクトルを表面と粒子の電子状態の間の混成行列要素で展開した。展開の 4 次までの数値計算の結果、新たに原子内クーロン相互作用に起因するピーク構造がスペクトルに現れた。特に、陽イオンからの陰イオンの生成には、オージェ過程が存在し、それは一電子遷移過程には分解できない二電子過程であった。そして、イオン化レベルが伝導帯とのエネルギーの重なりをもたない場合にも、クーロン相互作用の大きさが適当であれば、このオージェ過程を通して 2 電子の遷移が起こることを示した。特にイオン化レベルと親和力レベルの間に伝導帯の電子に占有された状態がある場合にオージェ過程を通じての電荷交換は起こりやすくなり、また粒子速度が減少するにつれその確率は増大することを示した。また、原子内クーロン相互作用には、フェルミ面近傍での電子正孔対励起を特に入射粒子が中性原子の場合に増強する効果があることを示唆した。

最後に今後の課題について簡単に述べておく。

- 本研究では一貫して粒子の運動に対しては、古典軌道近似を用いてきた。§1.2 で述べたように粒子の運動量が小さい場合には、この近似は容認できない。特に、これは吸着確率の計算において深刻になる。例えば、粒子の速度が 0^+ の場合を考えてみる。但し表面側の電子準位の間隔よりは、粒子の運動エネルギーの方が大きいとしておく（普通伝導帯は連続準位と見なされるが、ここでは粒子速度が任意の値を取れるのでその大小関係は重要である。）。簡単な為一体のモデルで考えると、そこではエネルギースペクトル $P(\epsilon)$ に Makoshi らの導出した表式が使える [21,26,27]。今、粒子は $v_{\perp} = 0^+$ で接近しているため少しでもエネルギーを失うと吸着してしまう。そこで粒子の軌道を吸着の軌道（例えば $Z(t) = -v_{\perp} \cdot t \theta(-t)$ ）にとると始状態と終状態でハミルトニアンが異なるため Anderson の直交定理により $P(0) = 0$ すなわち、吸着確率は 1 となる。これ自体は、無撞着にはなっている。しかし粒子を散乱軌道（例えば $Z(t) = v_{\perp} \cdot |t|$ ）にとると $P(0)$ は速度によらないある有限値をとり、吸着確

率は有限値をとる。このような矛盾を解消し、吸着確率を求めるには少なくとも粒子の軌道の不確定性を含めた取扱が必要であるように思われる。

- 5章のクーロン相互作用を取入れたエネルギースペクトルの計算は、原子内クーロン相互作用により誘起されるオージェ電子遷移、及び粒子の3つの荷電状態を考慮したスペクトルの特性に主眼をおいて計算を行った。フェルミ面近傍の電子正孔対励起におけるクーロン相互作用の効果に対しては1回の局在電子のスピン反転の寄与しか考慮されていない。1回のスピン反転に要する平均時間を $1/\Delta$ で見積ってみると、粒子の相互作用時間 $\sim 2/\gamma v_{\perp}$ が1回のスピン反転しか許さないためには、粒子速度は $v_{\perp} \gg 10^{-2} \text{au}$ である必要がある。粒子の速度が小さくなり粒子-表面間の相互作用時間が長くなった場合のフェルミ面近傍の電子正孔対励起については、さらなる研究が必要である。
- 本研究では、全ての表面平行成分の影響を無視している。表面の電子状態に関しては平坦なものを仮定しているため本計算では、表面すれすれ入射の粒子軌道をとったとしても、垂直入射の場合と差異がない。しかし局在する電子状態が表面に並んでいるような場合には必ずやその粒子軌道の影響が出てくるものと考えられる。また粒子の速度に対しては §4.4 の終わりで少し触れたようにドップラー効果がある。Na や O のように重い粒子では数百 eV 程度の運動エネルギーではこの効果は小さいが、6章で扱った H の場合は当然考慮しなければならないと考えられる。

本研究で取り上げた表面とその近傍を運動する粒子との間の電荷及びエネルギーのやりとりは、表面における動的過程の最も基本的現象のひとつであった。これを本研究では、微視的なモデルである「時間に依存するニューンズ・アンダーソンモデル」を援用することにより精密に取扱うことができた。§1.2 で触れたように同モデルは拡張性に富んでおり、今後より多くの内部自由度を持つより複雑な系へ応用され、金属表面を舞台とする多彩な動的過程の解明に、その真価を発揮していくものと期待される。

謝 辞

本研究は大阪大学工学部応用物理学教室において興地斐男教授の御指導の下におこなったものです。研究を遂行するにあたり終始御指導して頂き、有益な議論そして御助言を頂きました興地斐男教授に心から感謝致します。論文作成にあたって貴重な御教示をして頂きました同工学部志水隆一教授に心から感謝致します。研究の細部にわたって終始貴重な御教示をして頂きました同工学部笠井秀明助教授に心から感謝致します。

興地研究室の皆様には研究ならびに日常生活の面で大変お世話になりました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- [1] 解説として、A. Yoshimori and K. Makoshi, *Progr. Surface Sci.* **21** (1986) 251.
- [2] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [3] 解説として、興地 斐男, *固体物理* **18** (1983) 59.
- [4] A. Okiji, *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol. 77(Springer, New York, 1988) p.63.
- [5] A. Okiji and N. Kawakami, *Phys. Lett. A* **109** (1985) 65;
A. Okiji and N. Kawakami, *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol. 59(Springer, Berlin, 1985) p.81.
- [6] A. Okiji and H. Kasai, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8102.
- [7] W. Brenig, H. Kasai and H. Müller, *Surface Sci.* **161** (1985) 608.
- [8] D. M. Newns, K. Makoshi and R. Brako, *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol. 77 (Springer, New York, 1988) p.99.
- [9] A. Blandin, A. Nourtier and D. W. Hone, *J. Phys. (Paris)* **37** (1976) 369.
- [10] R. Brako and D. M. Newns, *Surface Sci.* **108** (1981) 253.
- [11] N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 2019.
- [12] M. L. Yu and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 127.
- [13] H. Kasai, H. Nakanishi and A. Okiji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 3210.

- [14] H. Kasai and A. Okiji, Surface Sci. **183** (1987) 147.
- [15] H. Kasai, W. Brenig and W. Hübner, Surface Sci. **208** (1989) 487.
- [16] J. S. Foord, A. P. C. Reed and R. M. Lambert, Surface Sci. **129** (1983) 79.
- [17] D. L. Weissman-Wenocur, M. L. Shek, P. M. Stefan, I. Lindau and W. E. Spicer, Surface Sci. **127** (1983) 513.
- [18] M. L. Yu, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1325.
- [19] D. M. Hanson, R. Stockbauer and T. E. Madey, Phys. Rev. B **24** (1981) 5513.
- [20] E. Müller-Hartmann, T. V. Ramakrishnan and G. Toulouse, Phys. Rev. B **3** (1971) 1102.
- [21] K. Makoshi, J. Phys. C **16** (1983) 3617.
- [22] J. E. Inglesfield, Surface Sci. **127** (1983) 555.
- [23] M. Combescot and P. Nozières, J. Phys. (Paris) **32** (1971) 913.
- [24] H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji, Surface Sci. **216** (1989) 249.
- [25] K. Schönhammer and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **22** (1980) 1629.
- [26] R. Brako and D. M. Newns, Solid State Commun. **33** (1980) 713.
- [27] R. Brako and D. M. Newns, J. Phys. C **14** (1981) 3065.
- [28] K. L. Sebastian, Phys. Rev. B **31** (1985) 6976.
- [29] R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, M. Aono, S. Tsuneyuki and M. Tsukada, Surface Sci. **187** (1987) L592.
- [30] H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji, Surface Sci. **197** (1988) 515.
- [31] E. G. Overbosch, B. Rasser, A. D. Tenner and J. Los, Surface Sci. **92** (1980) 310.
- [32] E. G. Overbosch and J. Los, Surface Sci. **108** (1981) 99.

- [33] E. G. Overbosch and J. Los, *Surface Sci.* **108** (1981) 117.
- [34] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1164.
- [35] T. P. Grozdanov and R. K. Janev, *Phys. Lett. A* **65** (1978) 396.
- [36] A. Yoshimori, H. Kawai, and K. Makoshi, *Progr. Theoret. Phys. Suppl.* **80** (1984) 203.
- [37] Y. Nagaoka, *Phys. Rev.* **138** (1965) A1112.
- [38] H. Mamada and F. Takano, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)* **43** (1970) 1458.
- [39] J. J. C. Geerlings, R. Rodink, J. Los and J. P. Gauyacq, *Surface Sci.* **181** (1987) L177.
- [40] N. D. Lang and A. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 212.
- [41] U. Van Slooten, T. C. M. Horn and A. W. Kleyn, submitted to *Surface Sci.*
- [42] K. S. Lam, K. C. Liu and T. F. George, *Phys. Lett. A* **101** (1984) 356.
- [43] H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji, *Surface Sci.* in press.
- [44] I. Petroff and C. R. Viswanathan, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 799.
- [45] E. Wimmer, A. J. Freeman, J. R. Hiskes and A. M. Karo, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3074.
- [46] W. Hübner, W. Brenig and H. Kasai, *Surface Sci.* **226** (1990) 286.

付録 A

A.1 一体のモデルにおける時間発展

ここに、第3章で用いた異なった時間の電子状態ベクトル間の内積の表式を挙げておく。電子間に相互作用がない場合、一電子状態は、シュレディンガー方程式:

$$i\frac{\partial}{\partial t} |a(t)\rangle = h(t) |a(t)\rangle, \quad (\text{A.1})$$

$$i\frac{\partial}{\partial t} |k(t)\rangle = h(t) |k(t)\rangle \quad (\text{A.2})$$

に従って時間発展する。ここで簡単のため「伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近似」を導入すると連立微分方程式 (A.1), (A.2) は解けて、次の時刻 t と t_0 の一電子状態ベクトル間の内積がえられる [24]。

$$\langle a(t_0) | a(t) \rangle = \langle a(t) | a(t_0) \rangle^* = \exp \left[- \int_{t_0}^t (\Delta(t') + i\epsilon_a(t')) dt' \right], \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \langle k(t_0) | a(t) \rangle &= \langle a(t) | k(t_0) \rangle^* = \\ &= -i \int_{t_0}^t dt' V_{ka}(t') \exp \left[-i\epsilon_k \cdot (t' - t) - \int_{t_0}^{t'} (\Delta(t'') + i\epsilon_a(t'')) dt'' \right], \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \langle a(t_0) | k(t) \rangle &= \langle k(t) | a(t_0) \rangle^* = \\ &= -i \int_{t_0}^t dt' V_{ak}(t') \exp \left[-i\epsilon_k \cdot (t' - t_0) - \int_{t_0}^{t'} (\Delta(t'') + i\epsilon_a(t'')) dt'' \right], \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \langle k(t_0) | k'(t) \rangle &= \langle k'(t) | k(t_0) \rangle^* = \delta_{k',k} \exp[-i\epsilon_k \cdot (t - t_0)] \\ &+ \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_{ka}(t') V_{ak}(t'') \exp[i\epsilon_k \cdot (t' - t) - i\epsilon'_k \cdot (t'' - t_0)] \end{aligned}$$

$$\times \exp \left[\int_{t'}^{t''} (\Delta(t''') + i\epsilon_a(t''')) dt''' \right]. \quad (\text{A.6})$$

第3章では、この表式を用いて、時刻 $t_0 \rightarrow -\infty$ と $t \rightarrow +\infty$ 間の状態ベクトルの内積を算出し、エネルギースペクトル $P(\epsilon), P^0(\epsilon), P^+(\epsilon)$ を求めた。また、時刻 t の価電子数の期待値を (A.3)-(A.6) 式から求めることができる。 $P(\epsilon)$ と同様に $|a\rangle, |k\rangle$ で展開して

$$\begin{aligned} & \langle \Psi(t) | n_a | \Psi(t) \rangle \\ &= \sum_{\text{occ. } s} \langle s(t) | a(t_0) \rangle \langle a(t_0) | s(t) \rangle \\ &= \langle \Psi(t_0) | n_a | \Psi(t_0) \rangle \cdot \exp \left(-2 \int_{t_0}^t \Delta(t') dt' \right) \\ & \quad + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \left| \int_{t_0}^t \Delta^{1/2}(t') \exp \left[i\epsilon t' + \int_{t'}^{t''} (\Delta(t'') - i\epsilon_a(t'')) dt'' \right] dt' \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

と、得られる [24]。但しここでは、時刻 t_0 で伝導電子系は、基底状態にあると仮定している。なお、(A.7) 式は、Blandin らが、ケルディッシュ・グリーン関数を用いて求めたものと同一のものである [9]。図 3.4 の散乱過程下の粒子の価電子数の変遷は、(A.7) 式を用いて計算した。

A.2 $P^+(\epsilon)$ の導出

ここでは、第3章で用いた散乱後の粒子の荷電状態で、分解したエネルギースペクトル $P^+(\epsilon), P^0(\epsilon)$ を導出しておく [24]。まずパラメーター λ を含む次の量について考える。

$$P^+(\epsilon, \lambda) \equiv \langle \Psi(t = +\infty) | (1 - \lambda n_a) \delta(\epsilon - H(t = +\infty) + E_0) (1 - \lambda n_a) | \Psi(t = +\infty) \rangle \quad (\text{A.8})$$

ここで、 $\lambda \rightarrow 1 - 0^+$ とすれば、もとの $P^+(\epsilon)$ (3.11) 式にもどる。(A.8) 式のフーリエ変換は、終状態 ($t = +\infty$) において粒子は表面から孤立しているという条件 (3.2) 式を用いると、

$$\begin{aligned} & \hat{P}^+(\tau, \lambda) = \\ & \langle \Psi(t = +\infty) | \exp \left[-i \left(H(t = +\infty) + 2i \frac{g(\lambda)}{\tau} n_a \right) \tau \right] | \Psi(t = +\infty) \rangle \times e^{iE_0\tau}, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$g(\lambda) = - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\lambda^l}{l} \quad (\text{A.10})$$

と書ける。これは、(3.7)-(3.8) 式と同様に、

$$\hat{P}^+(\tau, \lambda) = \det_{\text{occ. } m, n} \| \Lambda_{m, n}^+(\tau, \lambda) \|, \quad (\text{A.11})$$

$$\Lambda_{m, n}^+(\tau, \lambda) = \Lambda_{m, n}^+(\tau)$$

$$+ \langle m(t = +\infty) | a \rangle \exp \left[-i \left(\epsilon_a^\infty - \epsilon_n + 2i \frac{g(\lambda)}{\tau} \right) \tau \right] \langle a | n(t = +\infty) \rangle \quad (\text{A.12})$$

と書き下せる。(A.12) 式の第2項は、極限 $\lambda \rightarrow 1 - 0^+$ をとると寄与がなくなり、(A.11)-(A.12) 式は、(3.15), (3.18) 式と等しくなる。同様の方法で、 $\hat{P}^0(\tau)$ の表式 (3.14), (3.16)-(3.18) 式を得ることができる。

付録 B

B.1 運動方程式における切断近似

第4章で用いた「運動方程式における切断近似」の方法は Kasai と Okiji により動的過程に応用されたもの [14] で動的ハートレー・フォック近似 [36] より高次項が取入れられ次の点が改良されている。

- 動的ハートレー・フォック近似に現れた磁性解が自発的に生じない。
- 動的ハートレー・フォック近似では非磁性状態を要請すると中性化確率は $\frac{1}{2}$ を越えられないが、この近似法ではこの制限は無い。
- この方法において混成行列要素がステップ関数形の時間変化をする場合の系の応答が調べられている [14]。その結果、十分時間がたった後、平衡状態に達した後の粒子の荷電確率は、アンダーソンモデルの厳密解の結果に近い値が得られている。

ここでは、「運動方程式における切断近似」の方法における陽イオン化確率 I^+ 、陰イオン化確率 I^- 、中性化確率 I^0 を求める連立微分方程式の導出方法を紹介する。ハイゼンベルグの運動方程式は、

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}C_{a\sigma}(t) &= [C_{a\sigma}(t), H(t)]_-, \\ i\frac{\partial}{\partial t}C_{k\sigma}(t) &= [C_{k\sigma}(t), H(t)]_- \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

とかける。ここで $[\cdot, \cdot]_-$ は交換子を表す。ハミルトニアンに (1.1) 式を用いると (B.1) 式は、

$$i\frac{\partial}{\partial t}C_{a\sigma}(t) = \epsilon_a(t)C_{a\sigma}(t) + \sum_k V_{ak}(t)C_{k\sigma}(t) + U(t)C_{a\sigma}(t)n_{a-\sigma}(t),$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}C_{k\sigma}(t) = \epsilon_k C_{k\sigma}(t) + V_{ka}(t)C_{a\sigma}(t) \quad (\text{B.2})$$

となる。ここで簡単のため「伝導電子の状態密度が一定でバンド幅が無限に広いとする近似」を導入し (1.2)-(1.4) 式の関係を用いて I^+ , I^- , I_σ^0 に関する微分方程式を求めると、

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}I^-(t) &= -4\Delta(t)I^-(t) \\ &\quad -i\sum_{k,\sigma}\left[V_{ak}(t)e^{-i\epsilon_k(t-t_0)}\langle\Psi_{+,\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0)\rangle - V_{ka}(t)e^{i\epsilon_k(t-t_0)}\langle C_{k\sigma}^+(t_0)\Psi_{+,\sigma}(t)\rangle\right], \\ i\frac{\partial}{\partial t}I_\sigma^0(t) &= -2\Delta(t)I_\sigma^0(t) + 2\Delta(t)I^-(t) \\ &\quad -i\sum_{k,\sigma}\left[V_{ak}(t)e^{-i\epsilon_k(t-t_0)}\langle\Psi_{-,\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0)\rangle - V_{ka}(t)e^{i\epsilon_k(t-t_0)}\langle C_{k\sigma}^+(t_0)\Psi_{-,\sigma}(t)\rangle\right] \\ &\quad +i\sum_{k,\sigma}\left[V_{ak}(t)e^{-i\epsilon_k(t-t_0)}\langle\Psi_{+,-\sigma}^+(t)C_{k-\sigma}(t_0)\rangle\right. \\ &\quad \left.- V_{ka}(t)e^{i\epsilon_k(t-t_0)}\langle C_{k-\sigma}^+(t_0)\Psi_{+,-\sigma}(t)\rangle\right], \\ i\frac{\partial}{\partial t}I^+(t) &= 2\Delta(t)I_\uparrow^0(t) + 2\Delta(t)I_\downarrow^0(t) \\ &\quad +i\sum_{k,\sigma}\left[V_{ak}(t)e^{-i\epsilon_k(t-t_0)}\langle\Psi_{-,\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0)\rangle\right. \\ &\quad \left.- V_{ka}(t)e^{i\epsilon_k(t-t_0)}\langle C_{k\sigma}^+(t_0)\Psi_{-,\sigma}(t)\rangle\right] \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

となる。ここで Ψ は、

$$\Psi_{\alpha,\sigma}^+ = n_{\alpha,\sigma}(t) \cdot C_{a\sigma}^+(t),$$

$$\Psi_{\alpha,\sigma} = n_{\alpha,\sigma}(t) \cdot C_{a\sigma}(t),$$

$$n_{\alpha,\sigma}(t) = \begin{cases} n_{\alpha,-\sigma}(t), & \alpha = +, \\ 1 - n_{\alpha,-\sigma}(t), & \alpha = - \end{cases}$$

である。(B.2) 式から Ψ に関して

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\alpha,\sigma}(t) = \epsilon_\alpha(t)\Psi_{\alpha,\sigma}(t) + \psi_{\alpha,\sigma}(t),$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\alpha,\sigma}^+(t) = -\epsilon_{\alpha}(t) \Psi_{\alpha,\sigma}^+(t) - \psi_{\alpha,\sigma}^+(t),$$

$$\epsilon_{\alpha} = \begin{cases} \epsilon_a + U(t), & \alpha = +, \\ \epsilon_a, & \alpha = -, \end{cases}$$

$$\psi_{\alpha,\sigma}(t) = \sum_k V_{ak}(t) n_{\alpha,\sigma}(t) C_{k,\sigma}(t) + \alpha [n_{a,-\sigma}(t), H(t)]_- \cdot C_{a\sigma}(t),$$

$$\psi_{\alpha,\sigma}^+(t) = \sum_k V_{ka}(t) n_{\alpha,\sigma}(t) C_{k,\sigma}^+(t) + \alpha [H(t), n_{a,-\sigma}(t)]_- \cdot C_{a\sigma}^+(t)$$

が得られる。これより

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{k\sigma}^+(t_0) \Psi_{\alpha,\sigma}(t) \rangle &= -i\epsilon_{\alpha}(t) \langle C_{k\sigma}^+(t_0) \Psi_{\alpha,\sigma}(t) \rangle - i \langle C_{k\sigma}^+(t_0) \psi_{\alpha,\sigma}(t) \rangle, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_{\alpha,\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t_0) \rangle &= i\epsilon_{\alpha}(t) \langle \Psi_{\alpha,\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t_0) \rangle + i \langle \psi_{\alpha,\sigma}^+(t) C_{k\sigma}^+(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (B.4)$$

を得る。右辺第2項はさらに次の三つの部分からなる。

$$\langle C_{k\sigma}^+(t_0) \psi_{\alpha,\sigma}(t) \rangle = \quad (B.5)$$

$$\sum_{k'} V_{ak'}(t) \langle C_{k\sigma}^+(t_0) n_{\alpha\sigma}(t) C_{k'\sigma}(t) \rangle \quad (B.5a)$$

$$+ \alpha \sum_{k'} V_{ak'}(t) \langle C_{k\sigma}^+(t_0) C_{a-\sigma}^+(t) C_{k'-\sigma}(t) C_{a\sigma}(t) \rangle \quad (B.5b)$$

$$- \alpha \sum_{k'} V_{k'a}(t) \langle C_{k\sigma}^+(t_0) C_{k'-\sigma}^+(t) C_{a-\sigma}(t) C_{a\sigma}(t) \rangle, \quad (B.5c)$$

$$\langle \psi_{\alpha,\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t_0) \rangle = \quad (B.6)$$

$$\sum_{k'} V_{k'a}(t) \langle n_{\alpha\sigma}(t) C_{k'\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t_0) \rangle \quad (B.6a)$$

$$- \alpha \sum_{k'} V_{ak'}(t) \langle C_{a-\sigma}(t) C_{k'-\sigma}^+(t) C_{a\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t_0) \rangle \quad (B.6b)$$

$$+ \alpha \sum_{k'} V_{k'a}(t) \langle C_{k'-\sigma}(t) C_{a-\sigma}^+(t) C_{a\sigma}^+(t) C_{k\sigma}(t_0) \rangle \quad (B.6c)$$

(a) 正常散乱 (normal scattering): 時刻 t_0 に伝導準位 $|k\rangle$ にある正孔 (B.5) (電子 (B.6)) が、時刻 t に価電子レベルの正孔 ($\alpha = -$) または電子 ($\alpha = +$) により $|k'\rangle$ に散乱される。

(b) スピン交換散乱 (spin-exchange scattering): 時刻 t_0 に伝導準位 $|k\rangle$ にある正孔 (B.5) (電子 (B.6)) が、時刻 t に価電子レベル上の逆スピンの正孔 (B.5)(電子 (B.6)) とスピン状態を交換して $|k'\rangle$ に散乱される。

(c) 電子-正孔散乱 (electron-hole scattering): 時刻 t_0 に伝導準位 $|k\rangle$ にある正孔 (B.5) (電子 (B.6)) が、時刻 t に価電子レベル上の二電子 (B.5)(二正孔 (B.6)) を吸収して電子 (B.5)(正孔 (B.6)) になり、 $|k'\rangle$ に散乱される。

(a) の項は (b)(c) に比べ寄与が大きいと考えられる。第一近似として (b)(c) を無視し、(a) のみを考慮して、

$$\begin{aligned} \langle C_{k\sigma}^+(t_0)\psi_{\alpha,\sigma}(t) \rangle &\simeq \sum_{k'} V_{ak'}(t) \langle C_{k\sigma}^+(t_0)n_{\alpha\sigma}(t)C_{k'\sigma}(t) \rangle, \\ \langle \psi_{\alpha,\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0) \rangle &\simeq \sum_{k'} V_{k'a}(t) \langle n_{\alpha\sigma}(t)C_{k'\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (B.7)$$

とする。これは $U(t)$ に比べ $\Delta(t)$ が小さい時は良い近似となる。ここで、

$$\langle n_{\alpha\sigma}(t)C_{k'\sigma}^+(t_0)C_{k\sigma}(t_0) \rangle \simeq \langle n_{\alpha\sigma}(t) \rangle \langle C_{k'\sigma}^+(t_0)C_{k\sigma}(t_0) \rangle \quad (B.8)$$

なる切断近似を行うと、

$$\begin{aligned} \langle C_{k\sigma}^+(t_0)\psi_{\alpha\sigma}(t) \rangle &= \\ \langle n_{\alpha\sigma}(t) \rangle V_{ak}(t) \langle n_{k\sigma}(t) \rangle e^{-i\epsilon_k(t-t_0)} - i\Delta(t) \langle C_{k\sigma}^+(t_0)\Psi_{\alpha\sigma}(t) \rangle, \\ \langle \psi_{\alpha\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0) \rangle &= \\ \langle n_{\alpha\sigma}(t) \rangle V_{ka}(t) \langle n_{k\sigma}(t) \rangle e^{i\epsilon_k(t-t_0)} + i\Delta(t) \langle \Psi_{\alpha\sigma}^+(t)C_{k\sigma}(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (B.9)$$

を得る。(B.4) 式右辺に (B.9) 式を代入すると連立微分方程式は閉じて、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} I^-(t) &= \Delta(t)[I_{\uparrow}^0(t) + I_{\downarrow}^0(t) - 2I^-(t)] - \Lambda_{\uparrow}^-(t) - \Lambda_{\downarrow}^-(t), \\ \frac{\partial}{\partial t} I_{\uparrow}^0(t) &= \Delta(t)[I^+(t) + I^-(t) - 2I_{\uparrow}^0(t)] - \Lambda_{\uparrow}^+(t) + \Lambda_{\uparrow}^-(t), \\ \frac{\partial}{\partial t} I_{\downarrow}^0(t) &= \Delta(t)[I^+(t) + I^-(t) - 2I_{\downarrow}^0(t)] - \Lambda_{\downarrow}^+(t) + \Lambda_{\downarrow}^-(t), \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} I^+(t) = \Delta(t)[I_{\uparrow}^0(t) + I_{\downarrow}^0(t) - 2I^+(t)] + \Lambda_{\uparrow}^+(t) + \Lambda_{\downarrow}^+(t) \quad (\text{B.10})$$

を得る。但し $\Lambda_{\sigma}^{\alpha}$ は

$$\begin{aligned} \Lambda_{\sigma}^{\alpha}(t) = & \frac{2}{\pi} \Delta^{1/2}(t) \text{P.v.} \int_{t_0}^t d\tau [I^{\alpha}(\tau) + I_{\sigma}^0(\tau)] \Delta^{1/2}(\tau) \frac{\pi k_B T \sin(\int_{\tau}^t \epsilon_{\alpha}(\tau') d\tau')}{\sinh(\pi k_B T(t - \tau))} \\ & \times \exp(-\int_{\tau}^t \Delta(\tau') d\tau') \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

である。 T は始状態での金属表面温度、 k_B はボルツマン定数である。(B.10) 式において右辺第1項までで、古典的レート方程式を形成している。続く Λ の項が量子補正項である。この方法における平衡状態の粒子の荷電確率は、平衡状態のアンダーソンモデルの厳密解の値に近いことを先に述べた。(B.10),(B.11) 式は $U = 0$ のまわりで特異性は無く、 $U \rightarrow 0$ で一体の場合の解 ((2.3) 式) が得られる。すなわち非断熱効果については一体の場合に現れた部分は、この計算方法に含まれていると考えられる。

発表論文リスト

- [1] Hideaki KASAI, Hiroshi NAKANISHI and Ayao OKIJI
"Ionization Probability of Atoms Sputtered from Metal Surfaces"
J. Phys. Soc. Japan **55** (1986) 3210-3217.

- [2] Hiroshi NAKANISHI, Hideaki KASAI and Ayao OKIJI
"Charge Exchange Scattering of Particles from Metal Surfaces"
Surface Sci. **197** (1988) 515-527.

- [3] Hiroshi NAKANISHI, Hideaki KASAI and Ayao OKIJI
"Final Energy Distributions of the Electronic System in Atom or Ion
Scattering from Metal Surfaces"
Surface Sci. **216** (1989) 249-262.

- [4] Hiroshi NAKANISHI, Hideaki KASAI and Ayao OKIJI
"Electron Correlation Effects on Charge Transfer and Energy Dissi-
pation in Atom or Ion Scattering from Metal Surfaces"
Surface Sci. in press.