



Title	金属表面での原子の散乱過程におけるスピン偏極の振舞
Author(s)	笠井, 秀明
Citation	大阪大学低温センターだより. 1989, 65, p. 13-17
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/8365">https://hdl.handle.net/11094/8365</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 金属表面での原子の散乱過程における

## スピン偏極の振舞

工学部 笠井秀明 (吹田4676)

表面科学の分野で古くから現在に至るまで特に興味もたれているテーマの一つに、固体表面での原子やイオンなどの荷電粒子の散乱過程における電荷交換・エネルギー移行の問題がある。<sup>1)</sup> 実験技術の急速な進歩もあって現在特に活発な研究が行われている。理論的には以下に説明する簡単なmodelに基づく計算<sup>2),3)</sup>でも、幾つかの実験結果<sup>4),5)</sup>のほぼ定量的な説明の行えることがわかってきた。例としてバナジウム表面に吸着している酸素原子がスパッタリングによって脱離したときに負イオンになっている確率の表面の仕事関数依存性が図1に示されている。詳細については原論文<sup>2)</sup>を見ていただきたいが、実験データと計算結果とがよく一致していることがわかる。このようなことから簡単なmodelにも大切な物理の含まれていることがわかる。

ところで表面の電子状態の有力な研究手段の一つとして準安定原子脱励起法があるが、これに関連して表面での散乱過程における励起準安定原子のスピン状態の変化に最近興味が持たれている。<sup>6),7)</sup> 例えば、準安定ヘリウム原子 ( $\text{He}^*$ ) は1s電子と2s電子を含んでいるが、その励起エネルギーは一重項・三重項スピン状態で約0.8 eV (交換エネルギーに相当する) 異なる。このため $\text{He}^*$  が表面でオージェ遷移によって脱励起される過程で放出される電子の運動エネルギー分布は $\text{He}^*$  のスピン状態に依存すると考えられる。COなどの分子の吸着している遷移金属表面での散乱過程で放出される電子の運動エネルギー分布<sup>8)</sup>は、実際に $\text{He}^*$  のスピン状態に依存している。しかし、金属の清浄表面やアルカリ金属原子の吸着している表面での散乱過程においては、放

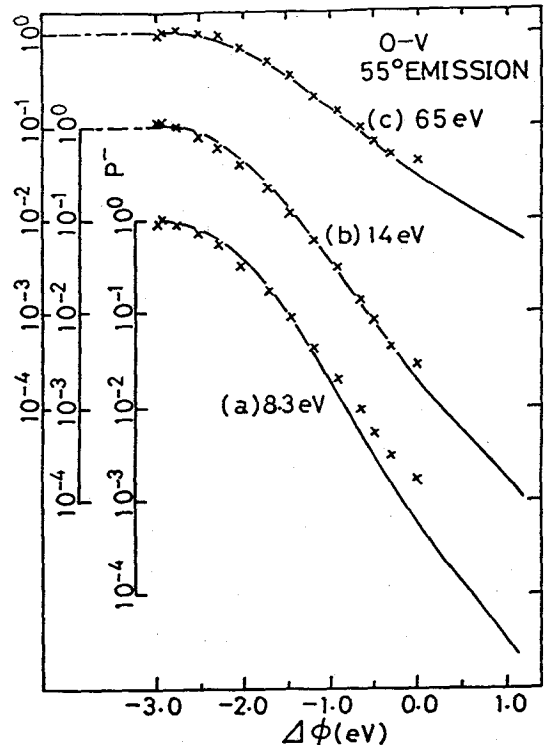


図1 スパッタリングによってバナジウム表面から脱離する吸着酸素の負イオン化確率  $P^-$  の表面の仕事関数 ( $\Delta\phi$ ) 依存性<sup>2)</sup> (×実験、—計算)。横軸の原点はバナジウム清浄表面の仕事関数にとっている。(a), (b), (c)はそれぞれ脱離してくる酸素の運動エネルギーが、8.3, 14, 65 eV のときのもので、脱離方向は表面垂直方向から測って55°にとられている。

出される電子の運動エネルギーは、交換エネルギーに相当する) 異なる。このため $\text{He}^*$  が表面でオージェ遷移によって脱励起される過程で放出される電子の運動エネルギー分布は $\text{He}^*$  のスピン状態に依存すると考えられる。COなどの分子の吸着している遷移金属表面での散乱過程で放出される電子の運動エネルギー分布<sup>8)</sup>は、実際に $\text{He}^*$  のスピン状態に依存している。しかし、金属の清浄表面やアルカリ金属原子の吸着している表面での散乱過程においては、放

出される電子の運動エネルギー分布は $\text{He}^*$ のスピン状態に殆ど依存しないことが実験的に見出されている。<sup>6)</sup> このような実験結果に説明を与えるため、表面での散乱過程における準安定原子のスピン状態の変化を調べる方法が幾つか考えられているが、<sup>9)</sup>ここでは手始めに、金属表面での散乱過程における荷電粒子のスピン偏極の振舞について、次のHamiltonianで記述されるmodelの枠内で考えてみたい。

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \varepsilon_a(t) \sum_{\sigma} c_{a\sigma}^\dagger c_{a\sigma} + \sum_{k\sigma} [V_{ak}(t) c_{a\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \text{h.c.}] + U(t) c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} \quad (1)$$

第1項は金属の伝導電子の運動エネルギー、第2項は荷電粒子に局在した軌道にある電子のエネルギー、第3項は荷電粒子に局在した軌道と伝導電子の状態間の電子のとり移り、第4項は荷電粒子上の2電子間に働くクーロン相互作用を表す。荷電粒子のイオン化エネルギーおよび電子親和力がそれぞれ $-\varepsilon_a(t)$ 、 $-(\varepsilon_a(t) + U(t))$ で与えられると考えてよい。 $\varepsilon_a(t)$ 、 $U(t)$ 、 $V_{ak}(t)$ はもともと金属表面からみた荷電粒子の位置に依存しているが、荷電粒子があらかじめ定められた古典軌道にそって運動すると仮定しているために、時間 $t$ にあらわに依存することになる。このHamiltonianで記述されるmodelはtime-dependent Newns-Anderson model<sup>9)</sup>と呼ばれている。時刻 $t$ で荷電粒子が負イオン、 $\sigma$ スピン電子をもつ中性原子、正イオンになっている確率は、それぞれ $I^-(t) = \langle n_{a\uparrow}(t) n_{a\downarrow}(t) \rangle$ 、 $I_\sigma^\circ(t) = \langle n_{a\sigma}(t) (1 - n_{a-\sigma}(t)) \rangle$ 、 $I^+(t) = \langle (1 - n_{a\uparrow}(t)) (1 - n_{a\downarrow}(t)) \rangle$ で与えられる ( $n_{a\sigma}(t) = c_{a\sigma}^\dagger(t) c_{a\sigma}(t)$ )。  $I^-(t)$ 、 $I_\sigma^\circ(t)$ 、 $I^+(t)$ を求めるためにHeisenbergの運動方程式をたてる。そして運動方程式の中に現れるオーグメント過程<sup>10)</sup>を表すと考えられる項を切断近似で扱うと、 $I_\sigma^\circ(t)$ に対して次の方程式が与えられる。

$$\frac{d}{dt} I_\sigma^\circ(t) = -2 \Delta(t) I_\sigma^\circ(t) + \Delta(t) I^-(t) + \Delta(t) I^+(t) - 2 \text{Im}[G_{-, \sigma}(t) - G_{+, -\sigma}(t)], \quad (2)$$

$$G_{\alpha, \sigma}(t) = F_{\alpha, \sigma}(t, t) + i \Delta(t) \langle n_{\alpha, \sigma}(t) \rangle / 2 \quad (\alpha = \pm) \quad (3)$$

ここで金属の伝導電子は最初 ( $t=t_0$ ) 熱平衡状態にあり、その状態密度、 $\rho = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ は一定、 $V_{ak}(t)$ の $k$ 依存性はないとした ( $\Delta(t) = \pi \sum_k |V_{ak}(t)|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ )。また $\alpha = +(-)$ のとき $\langle n_{\alpha, \sigma}(t) \rangle = \langle n_{a-\sigma}(t) \rangle (1 - \langle n_{a-\sigma}(t) \rangle)$ であり、 $F_{\alpha, \sigma}(t, t')$ は次の方程式を満たしている。

$$\begin{aligned} F_{\alpha, \sigma}(t, t') = & -i \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \Delta^{1/2}(t) \int_{t_0}^{t'} dt_1 \Delta^{1/2}(t_1) \langle n_{\alpha, \sigma}(t_1) \rangle h_\alpha(t', t_1) \exp[i\varepsilon(t-t_1)] \\ & - \alpha \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \Delta^{1/2}(t) \int_{t_0}^{t'} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \Delta^{1/2}(t_2) h_\alpha(t', t_1) \exp[-2 \int_{t_2}^{t_1} \Delta(t_3) dt_3] \times \\ & \sum_{\beta} \{ F_{\beta, -\sigma}^*(t_1, t_2) - F_{\beta, -\sigma}(t_1, t_2) \exp(-i \int_{t_2}^{t_1} [2\varepsilon_a(t_3) + U(t_3)] dt_3) \} \\ & + \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\alpha \varepsilon) \int_{t_0}^t dt_1 \Delta^{1/2}(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \Delta^{1/2}(t_2) \sum_{\beta} F_{\beta, \sigma}^*(t_1, t_2) h_\alpha(t', t_1) \times \\ & \exp[-2 \int_{t_2}^{t_1} \Delta(t_3) dt_3] \{ \exp[-i\varepsilon(t_1-t_2)] + \exp(i \int_{t_2}^{t_1} [\varepsilon - 2\varepsilon_a(t_4) - U(t_4)] dt_4) \}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$h_{\alpha}(t, t') = \exp\left(\int_{t'}^t [-i\varepsilon_{\alpha}(t_1) - 3\Delta(t_1)] dt_1\right) \quad (5)$$

ここで  $f(\varepsilon)$  はフェルミ関数、 $\varepsilon_{\alpha}(t)$  は  $\alpha = +(-)$  のとき  $\varepsilon_{\alpha}(t) + U(t)$  ( $\varepsilon_{\alpha}(t)$ ) を表す。 $I^-(t)$ 、 $I^+(t)$  に対しても同様の方程式が与えられる。 $U(t) = 0$  の場合には上の方程式は解析的に解くことができ、既に得られている解<sup>9)</sup>に一致するが、一般的には数値的に解かれる。

時刻  $t$  での荷電粒子のスピンの偏極  $M(t)$  は、 $M(t) = I^+(t) - I^-(t)$  で与えられ、それが図2に示されている。計算では簡単のため、 $\varepsilon_{\alpha}(t)$ 、 $U(t)$  に時間依存性はないとし、 $2\varepsilon_{\alpha} + U = 0$  の symmetric case を考えている (フェルミエネルギーをエネルギー原点にとる)。また  $V_{ak}(t) = V_{ak} \theta(t)$  ( $\Delta(t) = \Delta \cdot \theta(t)$ ,  $\theta(t)$ ; 階段関数) とし、時刻  $t = 0$  で荷電粒子と金属表面との相互作用が働き始めるとしている。 $U = 0$ ,  $U \neq 0$  のいずれの場合にも、スピン偏

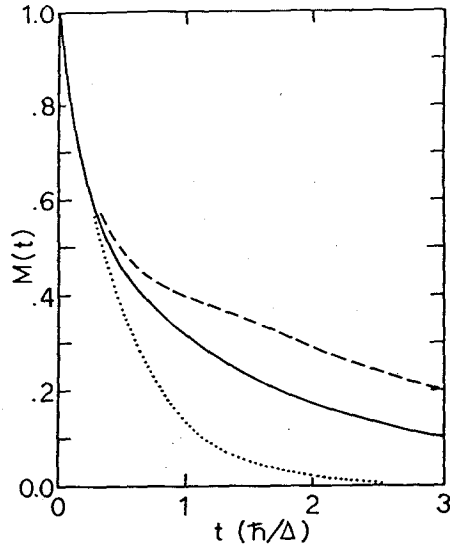


図2 荷電粒子のスピンの偏極  $M(t)$  の時間変化。始状態 ( $t = 0$ ) では、 $M(0) = 1$  ( $I^+(0) = 1$ ,  $I^-(0) = I^+(0) = I^-(0) = 0$ ) で絶対零度の場合の結果である。パラメータは  $U/\Delta = 4$  (—) と  $U/\Delta = 0$  ( $\varepsilon_{\alpha}/\Delta = 0$ ) (···) である。図には文献3)の図5に示されている結果も書かれている (---)。

極  $M(t)$  は時間とともにその初期値  $M(0) = 1$  から減衰していくことがわかる。これは相互作用  $V_{ak}$  を介して荷電粒子と金属とが結合をつくるためにはスピン偏極がじゃまになっており、スピン偏極を金属側へ移行することによって結合がつくられるためであると考えられる。事実、相互作用  $V_{ak}$  による結合エネルギーに対応する部分 ((1)式の第3項) が、始状態でスピン偏極のない場合 ( $M(0) = 0$ ) に期待される値になっていくことが示される。(1)式の Hamiltonian で記述される系全体で、ここでの取扱いにおいても、全電子数と全スピン偏極は保存されている ( $\frac{d}{dt} [\langle n_{ao}(t) \rangle + \sum_k \langle n_{ko}(t) \rangle] = 0$  が成り立つ) から、荷電粒子に局在していたスピン偏極は金属側へ移動していると考えてよい。荷電粒子に最も近い金属側のワニア軌道を占める電子がまずスピン偏極をもつようになる。しかし、このワニア軌道を占める電子は荷電粒子上の電子と結合をつくるため、この結合領域の外へスピン偏極を移動させる。このことは次式で表されるこのワニア軌道を占める電子のスピン偏極  $M_0(t)$  が時間のたつにつれ減衰していくことから明らかである ( $M_0(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ )、

$$\begin{aligned} M_0(t) &= \frac{1}{N} \sum_{k, \uparrow} [\langle c_{k\uparrow}^{\dagger}(t) c_{k\uparrow}(t) \rangle - \langle c_{k\downarrow}^{\dagger}(t) c_{k\downarrow}(t) \rangle] \\ &= \pi \rho M(t) + 2 \pi \rho \sum_{\alpha} \text{Im} [G_{\alpha, \uparrow}(t) - G_{\alpha, \downarrow}(t)] \end{aligned} \quad (6)$$

このように、最初、荷電粒子に局在していたスピン偏極が最終的には荷電粒子と金属とがつくる結合

領域の外へ移行していくことがわかる。荷電粒子上の2電子間に働くクーロン相互作用 $U$ は、荷電粒子と金属との結合を弱める働きをするので、ここでの取扱いの範囲ではスピン偏極の減衰速度を遅くする効果を示している。

以上の計算結果から荷電粒子は金属表面にやってくると、そのスピン状態に関する記憶を失い、新たなスピン状態を形成する傾向をもつことが示唆される。 $\text{He}^*$ の表面散乱においては、金属表面の電子と $\text{He}^*$ の2s電子間の相互作用 $V_{k_{2s}}(t)$ と $\text{He}^*$ の2s電子と1s電子の交換相互作用 $J(t)$ の競合で、 $\text{He}^*$ が脱励起される時点でスピン状態に関する記憶が失われているかどうかが決まっており、放出される電子の運動エネルギー分布が $\text{He}^*$ のスピン状態に依存したり、しなかったりすると考えられる。始めに述べた金属の清浄表面やアルカリ金属原子の吸着した表面では、 $\text{He}^*$ は $V_{k_{2s}}(t)$ が比較的大きくなるまで表面に接近し、そこでオーグメント遷移による脱励起や中性化(共鳴遷移でイオン化されている場合)をおこなすが、COなどの分子で分子軸を表面に垂直にして吸着している金属表面では、 $\text{He}^*$ は比較的表面から離れた $V_{k_{2s}}(t)$ の小さいところで脱励起をおこなす。したがって、放出される電子の運動エネルギー分布は前者の場合には $\text{He}^*$ の初期のスピン状態に殆ど依存せず、後者の場合には依存することが推察される。

ここでは金属表面での散乱過程における原子やイオンなどの荷電粒子のスピン偏極の振舞について述べさせていただいたが、固体表面での動的過程にかかわる荷電粒子のもつエネルギーの表面自由度(電子系・格子系)への散逸も興味ある問題の一つであり、Anderson modelの厳密解<sup>11)</sup>を援用し、表面の電子系がもたらす荷電粒子の摩擦係数の温度変化や磁場変化も調べられている。<sup>12)</sup>

なお、これらの研究の主なもの、興地研究室の方々との共同で行われたものであり、日ごろの議論に対して興地教授に感謝します。

#### 参考文献

- 1) A. Yoshimori and K. Makoshi, Prog. Surf. Sci. 21(1986)251
- 2) H. Kasai, H. Nakanishi and A. Okiji, J. Phys. Soc. Japan 55(1986)3210
- 3) H. Kasai and A. Okiji, Surface Sci. 183 (1987)147  
H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji, Surface Sci. 197 (1988)515
- 4) M. L. Yu, Phys. Rev. Lett. 47(1981)1325
- 5) E. G. Overbosch and J. Los, Surface Sci. 108 (1981)99, 117
- 6) J. Lee, C. Hanrahan, J. Arias, F. Bozso, R. M. Martin and H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 54(1985)1440  
B. Woratshek, W. Sesselmann, J. Küppers and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. 55(1985)611
- 7) W. Sesselmann, B. Woratshek, J. Küppers, G. Ertl and H. Harberland, Phys. Rev. B35 (1987)1547
- 8) 例えば、K. Makoshi and A. Yoshimori, 日本物理学会第43回年会(1988年, 日大), ICM88(1988年, パリ)

- 9) R. Brako and D. M. Newns, Surface Sci. 108 (1981)253
- 10) H. Kasai, W. Brenig and W. Hubner, Surface Sci. in press
- 11) A. Okiji, Springer Series in Solid State Sciences 77(1988)63
- 12) A. Okiji and H. Kasai, Surface Sci. 188 (1987)L717, Phys. Rev. B38 (1988)8102