

〔総合報告〕

表面の多体効果 —荷電粒子と表面の素励起との相互作用—

早大理工・物理 河合良一

Ryoichi KAWAI : Many-Body Effects at Surface—Particle Interaction with Surface Mode—

Recent research has been concerned with the interaction between charged particles and solid surfaces in several fields of physics. Especially, collective excitations near the surface play an important role in particle-surface collisions (e. g. image force, energy loss, surface resonant state). A systematic review of the interaction between charged particles and collective modes near the surface is made, and some examples or topics are taken in this review ; image-induced surface state, inelastic scattering of fast charged particles, effective interactions between ion-pairs at the surface (surface wake potential), etc. [J. Cryst. Soc. Jpn. 24, 105 (1982)].

1. はじめに

結晶中における多体問題で最も基本的なものは電子ガスの理論であろう。金属の伝導電子系を扱う方法として粗い近似ではあるが多くの物理現象が電子ガスモデルで説明されてきたことは言うまでもない。金属表面の多体問題の基礎もやはり電子ガスモデルにはじまる¹⁾。初期のころから興味を持たれていたのは仕事関数²⁾と鏡像ポテンシャルの微視的な導出である。電子ガスの性質は交換エネルギーや相関エネルギー、そして素励起などで示され、バルクでは電子密度だけでその性質が決められる。しかし表面では表面に垂直方向(z 方向とする)の一様性がないのでそれらの量は z に依存した形になり、また表面付近での電子密度の形によって大きく変化するのでバルクよりずっと複雑になる³⁻⁹⁾。電子ガスの性質を実験で調べるためには特に素励起の正確な知識が必要であるので¹⁰⁻¹²⁾現在でも表面プラズモン自体の細かい研究が続けられている¹³⁻³⁰⁾。

このような電子ガスの性質を知ること重要であるが、表面の結晶構造を研究する多くの人々にとって最も興味があるのは外場に対する電子ガスの応答であろう。ここでは表面特有の現象で古くから興味を持たれていた鏡像ポテンシャル³¹⁻⁴⁸⁾を中心に荷電粒子と表面の素励起の相互作用に着目してみる。表面付近における荷電粒子の振舞に対して表面の素励起は多かれ少なかれ何らかの影響を及ぼすもので、吸着の過程、電界放出⁴⁹⁾、イオンビームの運動⁵⁰⁾や中性化⁵¹⁾、表面での光電子放出⁵²⁾など広い分野で問題となっている。

以下、第2章で歴史的背景と現状を述べ、第3章では固有モードを最も簡単なモデルで導出する。第4章以下で荷電粒子の素励起の相互作用の一般論と応用を簡単にまとめる。

なお、この分野の詳しい総合報告としては電子密度が詳しい Lang (1973, 1975)^{53, 54)}、荷電粒子との相互作用を扱っている Anderson⁵⁵⁾ (1974)、Lucas (1974)⁵⁶⁾、Heinrichs (1974)⁵⁷⁾、

Mahan (1974)⁵⁸⁾, そして表面プラズモンについて Economou and Ngai (1974)⁵⁹⁾, Raether (1977)⁶⁰⁾ がある. また Garcia-Moliner and Flores (1979)⁶¹⁾ は表面の理論的な扱い方をまとめている.

2. 歴史的背景と現状

古典電磁気学の方程式の境界値問題を解く時に境界面上の面電荷を考えるかわりに鏡像電荷を考えると便利な場合が多い. 特に半無限導体に対して表面から z (表面の外を正とする) のところに置かれた点電荷 ρ は

$$U(z) = -\frac{\rho^2}{4z} \quad (2.1)$$

という鏡像ポテンシャルを感じることはよく知られている⁶²⁾. この鏡像ポテンシャルをマクスウェル方程式の境界値問題からではなく, 電子ガスから直接考えることは微視的な表面の研究上重要なことである.

バルク中に置かれた点電荷は周囲の電子によって遮蔽されているが表面付近ではその遮蔽が不完全になり非対称になる. 実は表面付近での遮蔽効果と鏡像ポテンシャルは同じものである^{7,9)} (電子の場合は交換効果も考慮する必要がある.). そこで固定された点電荷によって誘導された電荷分布を電子ガスモデルで求め, それから鏡像ポテンシャルを求めると

$$U(z) = -\frac{\rho^2}{4(z-z_0)} + o\left\{\frac{\rho^2}{(z-z_0)^3}\right\} \quad (2.2)$$

となる^{84,85)}. つまり表面と鏡面が異なることを示している. 微視的にみれば誘導された電荷が面電荷ではなく広がりをもっているのですの分だけ出発点がずれたのである. z_0 は電子ガスの密度に依存しているが, いずれにしても表面上で発散する困難は解消されていない. 表面での発散を防ぐためには電子ガスの分散関係を考慮しなければならない. ここではトーマス・フェルミ近似によって得られたものを示しておく.

$$U(z) = -\frac{\rho^2 k_s^2}{2} \int_0^\infty dx (x - \sqrt{1+x^2})^2 \exp(-2k_s z x) \quad (2.3)$$

とくに z が大きい場合は

$$U(z) \approx -\frac{\rho^2}{4(z+k_s^{-1})} + o(k_s^{-4} z^{-4}) \quad (2.4)$$

となる^{81,42)}. ただし k_s^{-1} はトーマス・フェルミの遮蔽半径である. (2.2) 式と (2.4) 式は矛盾する結果であるが, (2.3) 式は表面でも有限の値をとるという利点がある. しかし同じトーマス・フェルミ近似でも表面の扱い方によって異なった結果が得られる⁴²⁾. 残念ながら現在の実験精度ではどの理論が有効であるか決めることはできない. 以上のような鏡像ポテンシャルを作りだす誘導電荷が表面局在したものだけでなく, バルクにも広がっていることが後に重要になってくる. なお (2.3) 式のようなポテンシャルはもはや鏡像電荷で表わすことはできないが慣例によって鏡像ポテンシャルと呼ぶ. 静的な場合は現在のところこれ以上の発展の必要性はない.

次に問題となったのは動いている粒子に対する鏡像ポテンシャルである⁸⁸⁻⁴⁸⁾. 粒子が高速になると電子の応答が遅れるため鏡像ポテンシャルは小さくなるはずである. また動く方向にも強く依存すると考えられる. したがって表面に対する角度と速さの関数としてポテンシャルが得られるべきであるが, 任意の角度の場合の計算はむずかしく, 表面に平行^{46,48)} か垂

直⁴⁰⁻⁴²⁾の場合に限られている。古典的粒子に対しては Suzuki *et al*^{47,68)}によって任意の場合が得られている。それでは動的鏡像ポテンシャルに対する課題を考えてみると、2つの点が考えられる。ひとつは分散関係である。大部分の理論が分散関係を無視しているので表面で発散する困難が残されているが、これはそれほど難しい問題ではなく、すでに計算例はある^{9,44,48)}。もうひとつの課題は量子力学的粒子に対する鏡像ポテンシャルの導出である⁹⁾。これは後で述べるように簡単ではない。

さて鏡像ポテンシャルを導出する方法をまとめてみると、大きく分けて次のような3つの方法がある。

1. バルクの誘電関数を用いて境界条件から求める。
2. グリーン関数などを用いて電子ガスから直接求める。
3. 電子ガスの固有モードをプラズモンだけに限り、プラズモンとの相互作用から出発する。

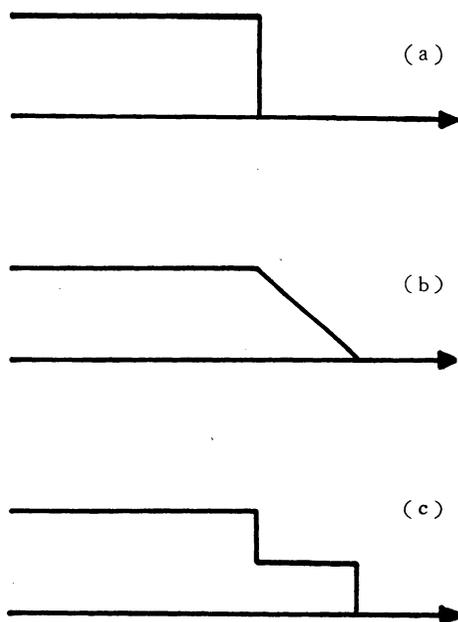
どの方法を用いても現在のところ最終的結果はほぼ同じになっている。最近ではプラズモンモデルがよく使われるが、その理由は古典粒子に対しては正確にとけ、動的効果が扱いやすいことと、分散の効果も入れることが簡単であることによる。しかし、このモデルの落とし穴が Barton⁶⁸⁾によって報告されている。それは電子ガス表面におけるプラズモンを表面プラズモンに限ったために生じた誤解で表面プラズモンの分散をいくら詳しく考えてもバルクプラズモンの効果は無視する限り表面付近の正しい値は得られないことが示されている。静的なところで誘導電荷が表面に局在してないことを注意したが、それから考えるとあたりまえのことである。しかし、長い間、そのことは無視されてきた。したがって表面プラズモンモデルで計算されたものは再計算が必要となる³⁷⁾。

表面プラズモンとの相互作用は鏡像ポテンシャルだけでなく非弾性散乱も重要な課題である⁹⁾。とくに RHEED^{49,64)}や表面チャネリング⁶⁵⁻⁶⁷⁾で最近問題となっている。

以上のように長い間荷電粒子と電子ガスの表面の相互作用の理論的研究が行なわれてきたが、その効果が実験に現われた例は非常に少ない。しかし実験精度が向上してきたため、イオンビームの軌道や電界放出⁴⁹⁾にその効果がではじめているようだ

3. 表面近傍における固有モード

電子ガスの固有モードをもとめるには、電子ガスを第一原理から解くこともあるが^{15,17,18)}、多くの場合は流体近似が用いられる^{18,21,25,26,29,30)}。表面をどのように扱うかが問題であるが、電子ガスを構成する電子は表面で鏡面反射して中にもどっていくと考え、入射電子と反射電子の干渉を無視すれば^{10,18)}、どちらの方法もほとんど同じ解になる。電子密度は第1図(a)のようにステップ型を仮定しておく。



第1図 電子ガスの表面のモデル

基礎方程式⁶⁸⁾は、流体の運動方程式

$$m\ddot{\mathbf{u}} = -\text{grad}(ne\phi - mn\beta^2 \text{div } \mathbf{u}) \quad (3.1)$$

と電場の方程式

$$\nabla^2\phi = 4\pi ne \text{div } \mathbf{u} \quad (3.2)$$

である。ただし n は外場がないときの電子密度で一様であるとする。 \mathbf{u} は変位ベクトルで電子密度の変化 δn とすると

$$\delta n = -n \text{div } \mathbf{u} \quad (3.3)$$

となる。また β は電子ガス中での音速でフェルミ速度を v_f とすると $\beta^2 = \frac{3}{5} v_f^2$ とすることが多い⁶²⁾。縦場だけを考えると変位ポテンシャル ϕ を用いて

$$\mathbf{u} = -\text{grad } \phi \quad (3.4)$$

と表わせる。(3.4)を(3.1)式と(3.2)式に代入して時間と表面平行方向にフーリエ変換すると最終的な方程式は

$$\phi = -\frac{m}{e} \left(\omega^2 - \beta^2 q^2 + \beta^2 \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - q^2 \right) \left(\omega^2 - \omega_p^2 - \beta^2 q^2 + \beta^2 \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi = 0 \quad (3.6)$$

となる。ただし $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$ である。

次に境界条件であるが、微視的にみているので電荷密度が正則である限り ϕ と $\frac{d\phi}{dz}$ は連続である。 ϕ については問題があるが前に述べたような境界条件を用いると固定端として扱えばよい。したがって

$$\begin{cases} \phi = 0 & (z > 0) \\ \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \end{cases}$$

とすればよい。この仮定は極端であるが分散の細かい点を除けば、それほど悪い近似ではない。この条件のもとで固有モードを求めると次のようになる。

[表面プラズモン]

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2} (\omega_p^2 + \beta^2 q^2 + \beta q \sqrt{2\omega_p^2 + \beta^2 q^2}) \quad (3.7. a)$$

$$\phi_s = N_s \{ p \exp(qz) - q \exp(pz) \theta(-z) \} \quad (3.7. b)$$

$$\phi_s = \begin{cases} -N_s \frac{m}{e} \frac{\omega_p^2 (\omega^2 - \omega_p^2)}{2\omega_s^2 - \omega_p^2} \exp(-qz) & (z > 0) \end{cases} \quad (3.7. c)$$

$$\phi_s = \begin{cases} -N_s \frac{m}{e} (\omega_s^2 p \exp(qz) - \omega_p^2 q \exp(pz)) & (z < 0) \end{cases} \quad (3.7. d)$$

ただし

$$p = \frac{1}{2\beta} (-\beta q + \sqrt{2\omega_p^2 + \beta^2 q^2}) \quad (3.7. e)$$

[バルクプラズモン]

$$\omega_B^2 = \omega_p^2 + \beta^2 (q^2 + q_z^2) \quad (3.8. a)$$

$$\begin{aligned} \phi_B = N_B \left\{ q_z \exp(qz) + \frac{1}{2} (q_z \gamma_B + iq) \exp(iq_z z) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (q_z \gamma_B - iq) \exp(-iq_z z) \right\} \theta(-z) \end{aligned} \quad (3.8. b)$$

$$\phi_B = \begin{cases} -N_B \frac{m}{e} (\omega_B^2 - \omega_p^2) q_z \exp(-qz) \\ -N_B \frac{m}{e} \left\{ \omega_B^2 q_z \exp(qz) + \frac{\omega_p^2}{2} (q_z \gamma_B + iq) \exp(iq_z z) \right. \\ \left. + \frac{\omega_p^2}{2} (q_z \gamma_B - iq) \exp(-iq_z z) \right\} \end{cases} \quad (3.8. c)$$

ただし $\gamma_B = (\omega_p^2 - 2\omega_B^2)/\omega_p^2$ で N_s, N_B は規格化定数である。バルクモードは表面に向うプラズモンと反射されたプラズモン，そして表面に局在した3つの部分でひとつのモードを作っている。 $z \rightarrow \infty$ では入射波と反射波は独立のモードとして扱う必要がある。これらの固有モードで展開して量子化すると最終的にこれらの分極波のつくるスカラーポテンシャルは ($z > 0$)

$$\begin{aligned} \phi = & - \sum_q \left\{ g_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_q + g_q^* \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_q^+ \right\} \exp(-qz) \\ & - \sum_Q \left\{ G_Q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_Q + G_Q^* \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_Q^+ \right\} \exp(-qz) \end{aligned} \quad (3.9. a)$$

($z < 0$)

$$\begin{aligned} \phi = & - \sum_q \left\{ h_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_q + h_q^* \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_q^+ \right\} \exp(qz) - \gamma_s \exp(pz) \\ & - \sum_Q \left\{ H_Q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_Q + H_Q^* \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) a_Q^+ \right\} \\ & \times \left\{ \exp(qz) + \gamma_B \cos(q_z z) - \frac{q}{q_z} \gamma_B \sin(q_z z) \right\} \end{aligned} \quad (3.9. b)$$

ただし

$$g_q = \left(\frac{\pi \hbar \omega_p^2}{A \omega_s q} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 + 2\omega_s^2} \right)^{1/2} \quad (3.10. a)$$

$$G_Q = i \left(\frac{\pi \hbar \omega_p^2}{\omega_B} \right)^{1/2} \frac{2\omega_p \beta^2 q_z}{\{(\omega_p^2 - 2\omega_B^2)^2 - 4\beta^2 q^2 \omega_B^2\}^{1/2}} \quad (3.10. b)$$

$$h_q = \frac{\omega_s^2}{\omega_p^2 - \omega_s^2} g_q \quad (3.10. c)$$

$$H_Q = \frac{\omega_B^2}{\omega_p^2 - \omega_B^2} G_Q \quad (3.10. d)$$

である。ここで $\mathbf{Q} = (\mathbf{q}, q_z)$ の意味であり， a_q^+, a_q, a_Q^+, a_Q はそれぞれ表面プラズモンとバルクプラズモンの生成，消滅演算子である。

ここで注目すべきことは結晶の外でもバルクプラズモンの作る電場が存在することである。これは前にも述べたとうり Lang and Kohn や Heinrichs の電子密度の計算結果からすれば，別に驚くことでもないが，長い間無視されてきた。その原因は分散を無視したことにある。ここで $\beta \rightarrow 0$ の極限をとると $\omega_B \rightarrow \omega_p$ ， $\omega_s \rightarrow \omega_p/\sqrt{2}$ となり結合の強さは

$$g_q = h_q = \left(\frac{\pi \hbar \omega_s}{Aq} \right)^{1/2}$$

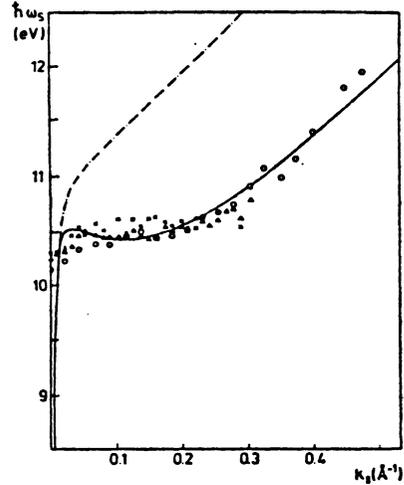
$$G_Q = 0$$

$$H_Q = i \frac{q_z}{\sqrt{q^2 + q_z^2}} \left(\frac{\pi \hbar \omega_p}{V(q^2 + q_z^2)} \right)^{1/2}$$

となり，結晶の外ではバルクプラズモンの電場は消えてしまう。この場合，誘導電荷は古典

的な面電荷となり金属は完全導体となる。したがって表面プラズモンに分散をとり入れて詳しい計算をしても正しい分散関係を考慮したことになる。今後十分に注意しなければならないことである。

ここで表面プラズモンの分散関係について少し述べておきたい。(3.7.a)式で与えられている分散関係では q が小さいところで線形に増加するが、実験結果はその逆で負の傾きをもつことが知られている。理論的には Bennet²¹⁾によって初めて負の分散が得られたが、その原因は表面付近の電子密度の形にある。Bennetはステップ型の電子密度(第1図(a))のかわりに第1図(b)のような電子密度を仮定して計算した。また最近では第1図(c)のような two step model がよく使われる^{12, 26, 28, 30)}。例として Forstmann and Stenschke³⁰⁾の計算結果を第2図に示しておく。このように細かい分散関係を調べることは表面電子の性質を調べる方法として有効であり、電子の分布もある程度わかるであろうと考えられているが、 $q \rightarrow 0$ の極限では表面の形によらないことが示されており^{22, 23)}、これから述べるような荷重粒子との相互作用では(3.7.a)式で十分である。



第2図 表面プラズモンの分散関係³⁰⁾

4. 有効ハミルトニアン

表面付近を運動する荷電粒子と前章で求めた表面付近の集団モードの相互作用を考える。従来の計算方法は荷電粒子を古典的な点電荷とする半古典的理論で、コヒーレント表示を用いることによって正確に解くことができる^{40, 48, 65)}。その方法については詳しい総合報告^{56, 58)}があるので、ここでは量子力学的な方法から出発し必要に応じて古典近似をとることにする。まず、次のような第2量子化されたハミルトニアンから出発する。

$$H_0 = \int d\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) + \sum \hbar \omega_\lambda \left(a_\lambda^\dagger a_\lambda + \frac{1}{2} \right) \quad (4.1)$$

$$\int d\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は電子ガスには無関係で扱う問題によって異なる。たとえば表面散乱問題では散乱体である結晶原子を考えればよい。また $\psi^\dagger(\mathbf{r})$, $\psi(\mathbf{r})$ は荷電粒子の場の演算子で、 $\phi(\mathbf{r})$ は(3.9)式で与えられている分極場の演算子である。 λ は表面プラズモンに対して \mathbf{q} 、バルクプラズモンに対して \mathbf{Q} をとるものとする。問題を簡単にするために V は z だけの関数とすれば、荷電粒子は表面平行方向に自由粒子として扱えるので波動関数は次のようにかける。

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{A}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \chi(z) \quad (4.3)$$

ただし $\chi(z)$ は一次元シュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right\} \chi_i(z) = \epsilon_i \chi_i(z) \quad (4.4)$$

の解で、荷電粒子の全エネルギーは

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \varepsilon_i \quad (4.4)$$

となる。このような1粒子状態の生成・消滅演算子を $c_{\mathbf{k},j}^+$, $c_{\mathbf{k},j}$ とすると、ハミルトニアンは次のように書ける。

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_i E_i(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},i}^+ c_{\mathbf{k},i} + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} \left(a_{\lambda} + a_{\lambda}^+ + \frac{1}{2} \right) \quad (4.6)$$

$$H_i = \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i,j} \left\{ \Gamma_{ij}(\lambda) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},i}^+ c_{\mathbf{k},j} a_{\lambda} + \Gamma_{ij}^*(\lambda) c_{\mathbf{k},j}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},i} a_{\lambda}^+ \right\} \quad (4.7)$$

行列要素 $\Gamma_{ij}(\lambda)$ は、表面プラズモンに対して

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}(q) = & Z_1 e g_q \int_0^{\infty} dz \chi_i^*(z) \exp(-qz) \chi_j(z) \\ & + Z_1 e g_q \int_0^0 dz \chi_i^*(z) (\exp(qz) - \gamma_s \exp(pz)) \chi_j(z) \end{aligned} \quad (4.8)$$

バルクプラズモンに対して

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}(Q) = & Z_1 e G_Q \int_0^{\infty} dz \chi_i^*(z) \exp(-qz) \chi_j(z) \\ & + Z_1 e H_Q \int_{-\infty}^0 dz \chi_i^*(z) \left\{ \exp(qz) + \gamma_B \cos(q_z z) \right. \\ & \left. - \frac{q}{q_z} \gamma_B \sin(q_z z) \right\} \chi_j(z) \end{aligned} \quad (4.9)$$

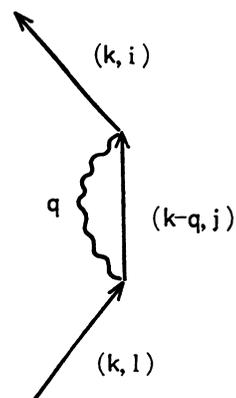
となる。そして a_{λ}^+ , a_{λ} についてのハイゼンベルグ方程式を一次近似で解いて、それを(4.7)式に代入し、さらに時間に対する細かいゆらぎを無視すると、次のようなプラズモン場が陽に表われない有効ハミルトニアンを得ることができる⁶⁹⁾。

$$\begin{aligned} H_{eff} = & \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ijl} \frac{\Gamma_{ij}(\lambda) \Gamma_{ij}^*(\lambda)}{E_i(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \omega_{\lambda} + i\delta} c_{\mathbf{k}i}^+ c_{\mathbf{k}l} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{s}} \sum_{ijlm} \frac{\Gamma_{ij}(\lambda) \Gamma_{lm}^*(\lambda)}{E_i(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E_j(\mathbf{k}) - \omega_{\lambda} + i\delta} \\ & \times c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},i}^+ c_{\mathbf{s},m}^+ c_{\mathbf{s}+\mathbf{q},l} c_{\mathbf{k},j} \end{aligned} \quad (4.10)$$

この有効ハミルトニアンは2次の摂動になっていて2つ部分に分れている。第1項は1粒子演算子でいわゆる自己エネルギーを表わしているが、バルクの場合と違って仮想プラズモンとの相互作用の前後でz方向の状態が変化できることに注意してもらいたい(第3図)。これが量子力学的にみた鏡像ポテンシャルに他ならない。第2項は2粒子演算子で、プラズモンの交換による有効相互作用を表わすが、バルクにおけるウェイクポテンシャル^{70,71)}と同等のものであるので表面ウェイクポテンシャルと呼ばれている^{47,68)}。

5. 鏡像ポテンシャル

まず自己エネルギーを $\chi(z)$ に対する位置座標表示のポテンシャルに直すと、次のような非局所的な複素ポテンシャルとなる。



第3図 鏡像ポテンシャルのファイマン図形

$$U(z_1, z_2) = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{i,j} \frac{\Gamma_{ij}(\lambda) \Gamma_{ij}^*(\lambda) \chi_i(z_1) \chi_i^*(z_2)}{\hbar^2 \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar^2}{2m} q^2 + \varepsilon_i - \varepsilon_j - \hbar\omega_\lambda + i\delta}} \quad (5.1)$$

したがって z 方向のシュレディンガー方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right\} \chi(z) + \int dz' U(z, z') \chi(z') = \varepsilon \chi(z) \quad (5.2)$$

となる。非局所的な自己エネルギーから局所的なポテンシャルを得るには

$$U_L(z) \chi(z) = \int U(z, z') \chi(z') dz' \quad (5.3)$$

となるような $\chi(z)$ と $U_L(z)$ を self-consistent に求めなければならない^{45,72)}。ここでは近似を用いて局所的なポテンシャルを求めてみる。表面に平行方向では自由に動けるが、 z 方向には動くことのできない場合を考えると (5.1) 式のエネルギー分母において z 方向のエネルギー差 $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ は考えなくてもよいので波動関数の完全性により

(表面プラズモン)

$$U_s(z) = \begin{cases} \frac{(Z_1 e)^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|g_{\mathbf{q}}|^2 \exp(-2qz)}{\mathbf{v} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar q^2}{2m} - \omega_s + i\delta} & (5.4. a) \\ \frac{(Z_1 e)^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|h_{\mathbf{q}}|^2 (\exp(qz) - \gamma_s \exp(pz))^2}{\mathbf{v} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar q^2}{2m} - \omega_s + i\delta} & (5.4. b) \end{cases}$$

(バルクプラズモン)

$$U_B(z) = \begin{cases} \frac{(Z_1 e)^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|G_{\mathbf{q}}|^2 \exp(-2qz)}{\mathbf{v} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar q^2}{2m} - \omega_B + i\delta} & (5.4. c) \\ \frac{(Z_1 e)^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|H_{\mathbf{q}}|^2}{\mathbf{v} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar q^2}{2m} - \omega_B + i\delta} & (5.4. d) \\ \times \left(\exp(qz) + \gamma_B \cos(q_z z) - \frac{q}{q_z} \gamma_B \sin(q_z z) \right)^2 & \end{cases}$$

となる。ただし $\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}$ で粒子の速度を表わしている。(5.4) 式は波動関数を含んでいないので具体的な計算ができる。

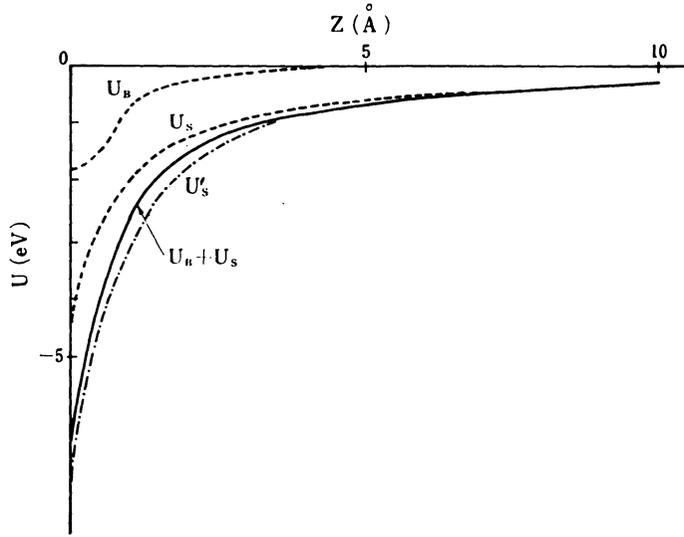
まず完全に固定された点電荷 ($v=0, m \rightarrow \infty$) に対して $z > 0$ では

$$U_s = -\frac{(Z_1 e)^2}{2\omega_p^2} \int_0^\infty dq \exp(-2qz) \left\{ (\omega_p^2 + 2\beta^2 q^2) - \frac{\beta q (3\omega_p^2 + 2\beta^2 q^2)}{(2\omega_p^2 + \beta^2 q^2)^{1/2}} \right\} \quad (5.5. a)$$

$$U_B = -\frac{(Z_1 e)^2}{2\omega_p^2} \int_0^\infty dq \exp(-2qz) \left\{ -\beta q (\omega_p^2 + \beta^2 q^2)^{1/2} + \frac{\beta q (3\omega_p^2 + 2\beta^2 q^2)}{(2\omega_p^2 + \beta^2 q^2)^{1/2}} \right\} \quad (5.5. b)$$

となり、 U_s と U_B の和は (2.3) 式と一致する。さらに $\beta \rightarrow 0$ の極限では $U_s = -(Z_1 e)^2 / 4z$, $U_B = 0$ となり古典的な結果に移行する。表面プラズモンだけでもだいたいの値と傾向を知ることができるが、表面の近くでバルクプラズモンの影響が大きいことは第4図をみればよくわかる。分散を無視した場合でもカット波数 q_c を考えると、

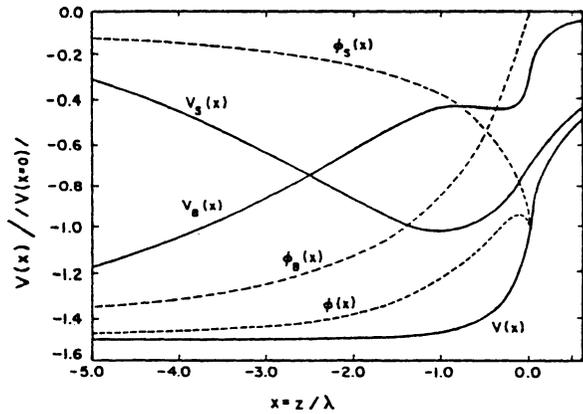
$$U'_s = -\frac{(Z_1 e)^2}{4z} \left\{ 1 - \exp(-2q_c z) \right\} \quad (5.6)$$



第4図 静的鏡像ポテンシャル ($z > 0$)

となり絶対値はともかく傾向を知るだけならば十分であることも第4図からわかる。 $z < 0$ はEguiluz⁸⁷⁾の計算結果を示しておく(第5図)。

次に動的鏡像ポテンシャルを考えるが、バルクプラズモンの効果を考慮した計算はまだない。したがって表面プラズモンの分散だけを考慮してもあまり意味がないので、分散を無視してカット波数をもって発散を防ぐことにする。速度 v が有限になると(5.4)式は虚数部分を持つが、ポテンシャルは実数部分だけを考える。簡単にするため反跳エネルギーの項を無視すると $z > 0$ では



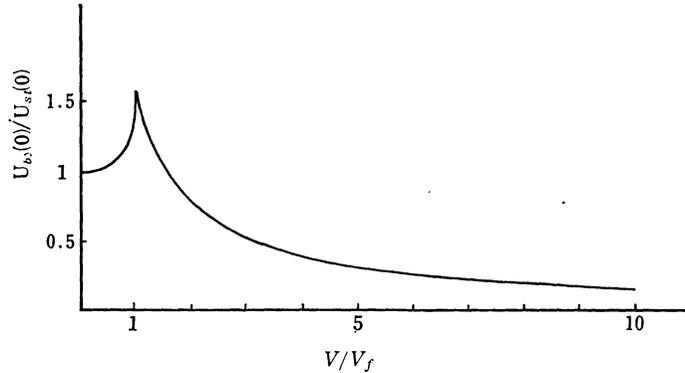
第5図 静的鏡像ポテンシャル⁸⁷⁾ ($z < 0$)

$$U_s = -(Z_1 e)^2 \frac{\omega_s}{v} \int_0^{\alpha(v)} d\theta \exp\left(-\frac{2\omega_s}{v} z \sin \theta\right) \quad (5.7)$$

となる。積分の上限は速度に依存していて

$$\alpha(v) = \begin{cases} \sin^{-1}\left(\frac{v_f}{2}\right) & (v < v_f) \\ \frac{\pi}{2} & (v > v_f) \end{cases} \quad (5.8)$$

である。 $v > v_f$ ではほぼ v^{-1} に比例して鏡像ポテンシャルは小さくなる(第6図)。また表面近傍で動的な効果が大いことを第7図は示している。以上の結果は表面に平行に運動している場合であるから、このポテンシャルを用いて軌道や状態をもとめることのできるのは表面にほぼ平行に高速で運動する粒子で、鏡像ポテンシャルによる軌道の変化が十分小さい



第6図 動的鏡像ポテンシャルの速度依存性
 $U_{dy}(0)$: $z=0$ における動的鏡像ポテンシャル
 $U_{st}(0)$: $z=0$ における静的鏡像ポテンシャル

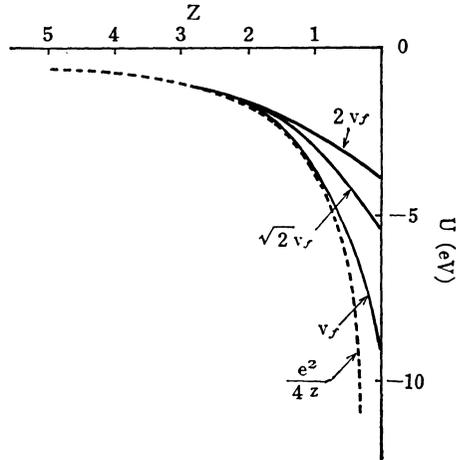
場合だけである。垂直の場合は高速ならば鏡像ポテンシャルの影響が非常に小さいので問題にならない。低速の場合は鏡像ポテンシャルによって状態が大きく変化する（加速される。）ので self-consistent に解かなければならない⁴¹⁾。

6. 表面での束縛状態

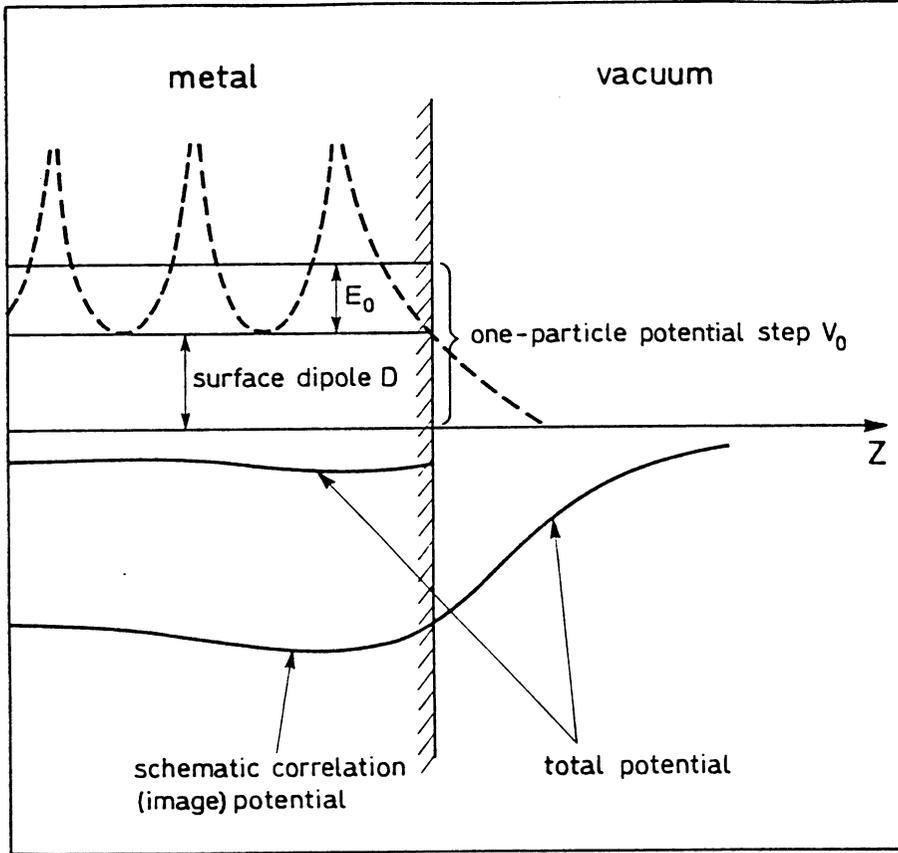
(5.2)式において $V(z)$ が粒子を表面の外に押し出すようなポテンシャルであるとする。鏡像ポテンシャルによる引力と組みあわせて z 方向だけの束縛状態を作る可能性がある。よく知られているのは液体ヘリウム面上の2次元電子系や RHEED の表面波共鳴⁷⁴⁾ であるが、これらの場合は鏡像ポテンシャルも量子力学的に扱う必要がある。

表面の構造解析に有力であると期待されている陽電子の表面状態の可能性を調べてみる。陽電子の場合、 $V(z)$ は表面電気二重極層と結晶原子である⁷⁵⁾ (第8図)。そのようなポテンシャル中での基底状態を χ_0 とすると (5.2) 式におけるエネルギーの期待値は

$$\begin{aligned}
 \epsilon_0 = E_0 &+ \int V(z) |\chi_0(z)|^2 dz \\
 &+ \sum_q \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{|g_q|^2 |\chi_0(z)|^2 \exp(-2q|z|)}{\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \hbar\omega_s + \epsilon_0} \\
 &+ \sum_q \int_{-\infty}^0 dz \frac{|H_q|^2 |\chi_0(z)|^2}{\frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \hbar\omega_B + \epsilon_0} \\
 &\times \left(\exp(qz) - \cos(q_z z) + \frac{q}{q_z} \sin(q_z z) \right)^2
 \end{aligned} \tag{6.1}$$



第7図 動的鏡像ポテンシャル



第8図 陽電子に対するポテンシャル⁷⁵⁾

となる。ただし分散と基底状態以外の状態のエネルギー固有値は無視した。そして $\chi_0(z)$ として次のような試行関数を用いて変分法により基底状態のエネルギーを計算する。

$$\chi_0(z) = \begin{cases} A \exp(\alpha z) & (z < 0) \\ B(z+z_0) \exp(-\beta z) & (z > 0) \end{cases} \quad (6.2)$$

その結果は第1表のとうりである。物質によっては束縛状態の存在する可能性は充分あるので、そのような状態での陽電子消滅を利用した表面の観測が考えられている。

同じようなことがイオンビームでも起こると考えられるが、イオンの場合は古典粒子とし

第1表 陽電子の束縛エネルギー、 $E_B^{75,76)}$

ϕ_B は陽電子の仕事関数

	r_s	$-E_B$ (eV)		ϕ_B (eV)
		Nieminen and Hodges	Barberan and Echenique	
Al	2.07	2.1	1.13	0.7
Ga	2.19	2.3	1.39	2.0
Zn	2.31	2.0	1.11	0.9
Cd	2.59	2.1	1.2	1.8

N. Barberan and P. M. Echenique : Phys. Rev. B **19** 5431 (1979) から引用。



第9図 水切り運動

て扱えるので(5.7)式の動的鏡像ポテンシャルと表面原子のポテンシャルを考慮して軌道をもとめると、ある角度より小さい角度で表面にすれすれに入射した場合第9図のような軌道が得られる。この軌道は水面すれすれに投げられた石の軌道とよく似ているので「水切り運動」(skipping motion⁵⁰⁾)と呼ばれている。ただしイオンビームは中性化が起こるので、多くても3回ぐらいしか「水切り」しないと考えられる。

表面チャネリングによる表面構造の研究が試みられている⁷⁷⁾が、イオンの軌道は動的鏡像ポテンシャルによってかなり変化するので十分注意しなくてはならない。

7. 非弾性散乱

RHEEDや表面チャネリングでは粒子が表面付近に長く滞在するので表面プラズモン励起による非弾性散乱が無視できない。非弾性散乱確率は自己エネルギーの虚数部分から簡単に求めることができる。例えば表面の外における表面プラズモンの励起確率 $P_q(z)$ は

$$P_q = \frac{2\pi}{\hbar} |g_q|^2 \exp(-2qz) \delta(\mathbf{v} \cdot \mathbf{q} - \omega_q)$$

ただし分散を無視して、鏡像ポテンシャルの計算と同じ近似を用いてある。これをもとにして、表面波共鳴状態における光学ポテンシャルの虚数部分を計算すると

$$\text{Im} U_s(z) = -\frac{e^2}{2} \cdot \frac{\omega_s}{v} \int_1^{\frac{v}{v_f}} \frac{\exp\left(-2\frac{\omega_s}{v} zt\right)}{\sqrt{t^2-1}} dt \quad (z > 0) \quad (7.1)$$

となり、イオンビームに対する阻止能は、

$$-\frac{dE}{dx} = (Z_1 e)^2 \left(\frac{\omega_s}{v}\right)^2 \int_1^{\frac{v}{v_f}} \frac{\exp\left(-2\frac{\omega_s}{v} zt\right)}{\sqrt{t^2-1}} dt \quad (z > 0) \quad (7.2)$$

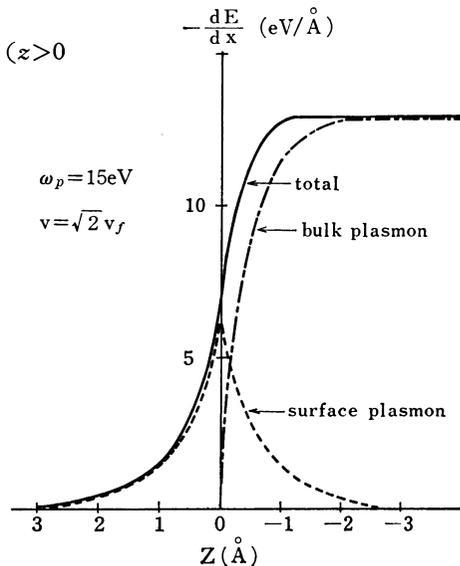
となる。ここでカット波数を無限大にすると

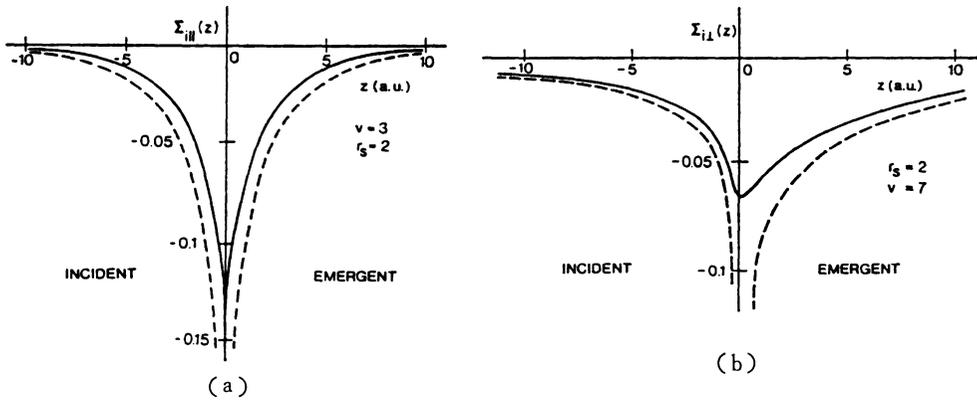
$$\text{Im} U_s(z) = -\frac{e^2}{2} \cdot \frac{\omega_s}{v} K_0\left(2\frac{\omega_s}{v} z\right) \quad (7.3)$$

$$-\frac{dE}{dx} = (Z_1 e)^2 \left(\frac{\omega_s}{v}\right)^2 K_0\left(2\frac{\omega_s}{v} z\right) \quad (7.4)$$

となり、それぞれ従来計算結果と一致する^{64,66)}。 $z < 0$ の場合も含めた阻止能は第10図のようになる。極く最近、分散関係を考慮した自己エネルギーの計算がなされた⁴⁸⁾のでその結果を第11図に示しておく。

ここで重要なことは表面の外側でも非弾性散乱確率はかなり大きいということである。

第10図 表面付近での阻止能⁶⁷⁾

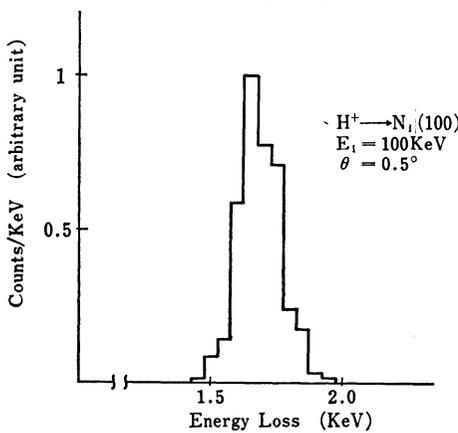


第11図 表面付近での自己エネルギーの虚部⁴⁸⁾
 (a) 表面に平行の場合
 (b) 表面に垂直の場合

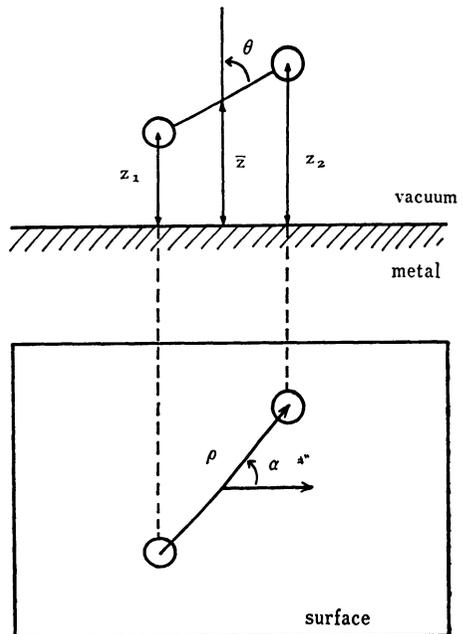
たとえばイオンの表面散乱について考えると多くの人々はイオンが電子ガスに入るまでエネルギー損失はないと考えていた。したがって表面第一層で反射してくる表面チャネリング粒子はほとんどエネルギーを損失しないと考えられるが、実験ではかなり損失をしている。これは表面の外での損失を考えれば簡単に説明がつくことであり、(7.2)式の阻止能を用いてシミュレーションするとエネルギー損失スペクトルは第12図のようになり Lucas の理論⁶⁵⁾ともほぼ一致している。

8. 2粒子間の有効相互作用

第4章で導出した有効ハミルトニアン(4.10)式の2粒子演算子について考える。まず古典電磁気学で表面付近の2つの点電荷の相互作用を考えてみる。2つの点電荷はそれぞれ鏡像電荷を作り出し自分自身が作った鏡像電荷と相互作用するが、その他に相手の作った鏡像電荷とも相互作用する。つまり鏡像電荷を媒体として



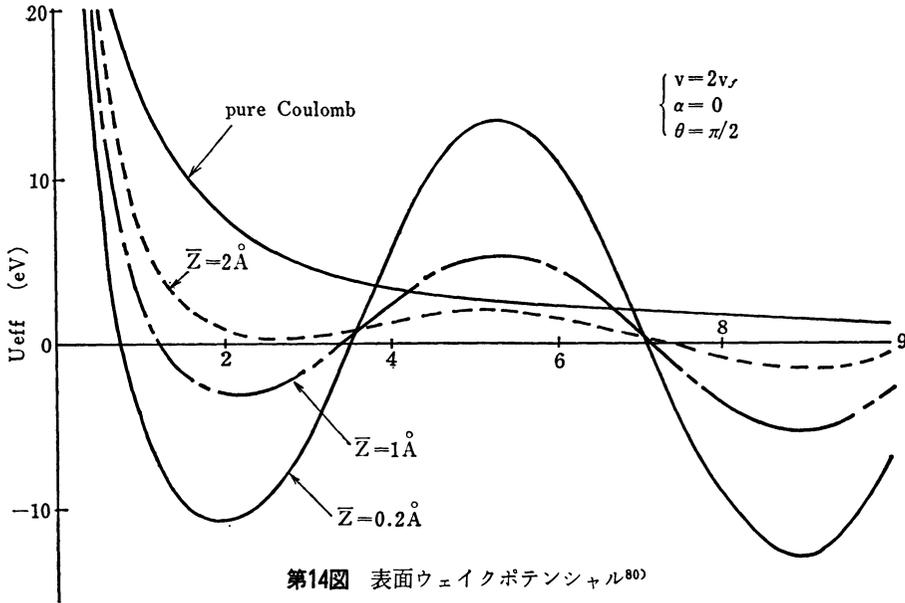
第12図 表面チャネリング粒子のエネルギー損失スペクトル (シミュレーション)⁶⁷⁾



第13図 イオン対の座標系

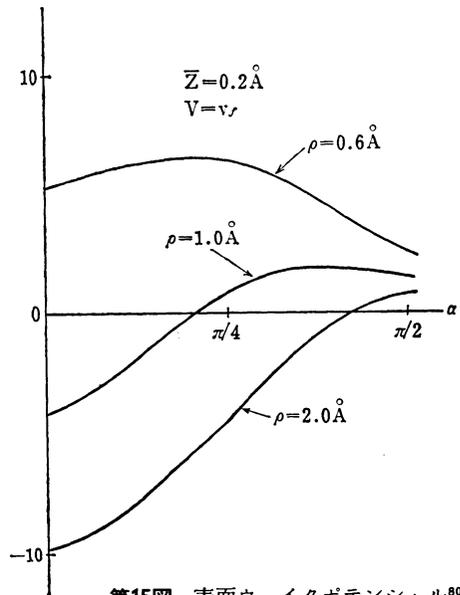
2つの点電荷が相互作用しているのである。鏡像は表面プラズモンで記述できるのであるから、表面プラズモンを媒体として考えることができる。これが、(4.10)式の第2項の古典的描像である。しかし粒子が運動している場合は、それほど単純ではなく面白いことが起こるのでその項を具体的に計算してみよう。動的鏡像ポテンシャルを導出するときに用いたのと同じ近似を使えば相互作用ポテンシャルは

$$U_I(\mathbf{r}, z_1, z_2) = \frac{(Z_1 e)^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \frac{2|g_{\mathbf{q}}|^2 \exp\{-q(z_1+z_2)\}}{\mathbf{v} \cdot \mathbf{q} - \omega_s + i\delta} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (8.1)$$



第14図 表面ウェイクポテンシャル⁸⁰⁾

となる。この近似では表面に平行に同じ速さで動いている粒子間の相互作用しか得られない。粒子の位置関係は第13図に示すとうりである。なお他に当然直接クーロン力が働いていることを忘れてはいけない。まず2つの粒子が前後に並んでいる場合($\theta = \pi/2, \alpha = 0$)の全相互作用エネルギーは第14図のように相対距離とともに振動する形になる。このような相互作用ポテンシャルがウェイクポテンシャルと呼ばれているのは前にも述べたとうりだが、物理的に解釈すると、前の粒子がまずプラズモンを励起し、後の粒子がそれを共鳴吸収している状態であり、いわゆる波乗り状態に他ならない。このポテンシャルはバルクですでにみつまっているようにクーロン力を打ち消すぐらいの力をもっている^{71, 78, 79)}。次に角度 α を変化させると第15図のようになり、



第15図 表面ウェイクポテンシャル⁸⁰⁾

$\alpha=0$ のところが最も安定であることがわかる。これはウェイクによる整列効果と呼ばれていてバルクでは実験で確認されている。なおこのようなイオン対は分子イオンビームが表面で解離した直後の状態にあてはめられることができるが、まだ実験は行なわれていない。

9. ま と め

荷電粒子と電子ガスの相互作用の研究はかなり長い間続いており、ここで述べたことの基礎的な部分は以前から知られていたことで、特別画期的なことがわかったわけではないが着実に進歩してきた。しかし表面の電子密度や鏡像ポテンシャルの補正など多くの問題が実験による裏付けがないために日の目を見ずに眠っている。だが最近の実験の進歩はめざましく、今後の実験の解析にはここで述べたような効果が必要となるであろう。そのときに鏡像ポテンシャルは場合によっていろいろな形になり、 $-q^2/4\epsilon$ のような単純な形にはならないことや、表面の外でも表面プラズモンだけでなくバルクプラズモンとの相互作用は大きくて特に表面付近では無視できないことを思い出しただけならば幸いである。

文 献

- 1) 植村泰忠：日本物理学会誌 **29**, 98 (1974)
- 2) J. Bardeen : Phys. Rev. **49**, 653 (1936)
- 3) H. J. Juretschke : Phys. Rev. **92**, 1140 (1953)
- 4) T. L. Loucks and P. H. Cutler : J. Phys. Chem. Solids **25**, 105 (1964)
- 5) R. W. Davies : Surf. Sci. **11**, 419 (1968)
- 6) J. W. Gadzuk : Surf. Sci. **11**, 465 (1968)
- 7) J. C. Inkson : Surf. Sci. **28**, 69 (1971)
- 8) J. Rudnick : Phys. Rev. **B 5**, 2863 (1972)
- 9) J. C. Inkson : J. Phys. **F 3**, 2143 (1973)
- 10) D. E. Beck and V. Celli : Phys. Rev. **B 2**, 2955 (1970)
- 11) A. Eguiluz : Phys. Rev. **B 19**, 1689 (1979)
- 12) S. DasSarma and J. J. Quinn : Phys. Rev. **B 20**, 4872 (1979)
- 13) R. H. Ritchie : Phys. Rev. **106**, 874 (1957)
- 14) E. A. Stern and R. A. Ferrell : Phys. Rev. **120**, 130 (1960)
- 15) H. Kanazawa : Prog. Theor. Phys. **26**, 851 (1961)
- 16) R. H. Ritchie and A. L. Marusak : Surf. Sci. **4**, 234 (1966)
- 17) P. J. Feibelman : Phys. Rev. **176**, 551 (1968)
- 18) D. E. Beck : Phys. Rev. **B 4**, 1555 (1971)
- 19) C. Kunz : Z. Phys. **196**, 311 (1966)
- 20) K. J. Krane and H. Raether : Phys. Rev. Lett. **37**, 1355 (1976)
- 21) A. J. Bennett : Phys. Rev. **B 1**, 203 (1970)
- 22) P. J. Feibelman : Phys. Rev. **B 3**, 220 (1971)
- 23) J. Harris and A. Griffin : Phys. Lett. **34 A**, 51 (1971)
- 24) D. E. Beck and V. Celli : Phys. Rev. Lett. **28**, 1124 (1972)
- 25) A. Eguiluz, S. C. Ying and J. J. Quinn : Phys. Rev. **B 11**, 2118 (1975)
- 26) A. D. Boardman, B. V. Paranjape and R. Teshima : Surf. Sci. **49**, 275 (1975)
- 27) K. Sturm. Z. Phys. **209**, 329 (1968)
- 28) J. E. Inglesfield and E. Wikborg : J. Phys. **F 5**, 1706 (1975)

- 29) A. Eguluz and J. J. Quinn : Phys. Rev. B **14**, 1347 (1976)
- 30) F. Forstmann and H. Stenschke : Phys. Rev. B **17**, 1489 (1978)
- 31) D. M. Newns : J. Chem. Phys. **50**, 4572 (1969)
- 32) A. V. Sidyakin : Soviet Phys. JETP **31**, 308 (1970)
- 33) D. M. Newns : Phys. Rev. B **1**, 3304 (1970)
- 34) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann : Phys. Rev. B **6**, 1122 (1972)
- 35) N. D. Lang and W. Kohn : Phys. Rev. B **7**, 3541 (1973)
- 36) R. H. Ritchie : Phys. Lett. **38 A**, 189 (1972)
- 37) A. G. Eguluz : Phys. Rev. B **23**, 1542 (1981)
- 38) N. Takimoto : Phys. Rev. **146**, 366 (1966)
- 39) P. J. Feibelman : Surf. Sci. **27**, 438 (1971)
- 40) R. Ray and G. D. Mahan : Phys. Lett. **42 A**, 301 (1972)
- 41) M. Šunjić, G. Toulouse and A. A. Lucas : Solid State Commun. **11**, 1629 (1972)
- 42) J. Heinrichs : Phys. Rev. B **8**, 1346 (1973)
- 43) J. Harris and R. O. Jones : J. Phys. **C 6**, 3585 (1973)
- 44) J. Harris and R. O. Jones : J. Phys. **C 7**, 3751 (1974)
- 45) C. H. Hodges : J. Phys. **C 8**, 1849 (1975)
- 46) J. P. Muscat and D. M. Newns : Surf. Sci. **64**, 641 (1977)
- 47) K. Suzuki, M. Kitagawa and Y. H. Ohtsuki : phys. stat. solidi (b) **82**, 643 (1977)
- 48) P. M. Echenique, R. H. Ritchie, N. Barberan and J. Inkson : Phys. Rev. B **23**, 6486 (1981)
- 49) R. Reifenbeager, D. L. Haavig and C. M. Egert : Surf. Sci. **109**, 276 (1981)
- 50) Y. H. Ohtsuki and K. Koyama and Y. Yamamura : Phys. Rev. B **20**, 5044 (1979)
- 51) R. Brako and D. M. Newns : Surf. Sci. **108**, 253 (1981)
- 52) J. W. Gadzuk : Phys. Rev. B **14**, 2267 (1976)
- 53) N. D. Lang : Solid State Physics **28**, 225, Academic Press (1973)
- 54) N. D. Lang : *Electronic Structure and Reactivity of Metal Surface*, p.81. Plenum Press (1975)
- 55) P. W. Anderson : *Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms*, Part A, p.1, Plenum Press (1974)
- 56) A. A. Lucas : *ibid.* Part A, p.65
- 57) J. Heinrichs : *ibid.* Part A, p.345
- 58) G. D. Mahan : *ibid.* Part B, p.93
- 59) E. N. Economou and K. L. Ngai : Adv. Chem. Phys. **27**, 265 (1974)
- 60) H. Raether : *Physics of Thin Films*, **9** p.145 (1977)
- 61) F. Garcia-Moliner and F. Flores : *Introduction to the Theory of Solid Surfaces*, Cambridge Univ. Press (1979)
- 62) For example, J. D. Jackson : *Classical Electrodynamics*, p.147, Wiley (1962)
- 63) 河合良一 : 放射線 **7**, 19 (1980)
- 64) P. M. Echenique and J. B. Pendry : J. Phys. **C 8**, 2936 (1975)
- 65) A. A. Lucas : Phys. Rev. B **20**, 4990 (1979)
- 66) R. Nunez, P. M. Echenique and R. H. Ritchie : J. Phys. **C 13**, 4229 (1980)
- 67) R. Kawai, N. Itoh and Y. H. Ohtsuki : Surf. Sci. **114**, 137 (1982)
- 68) G. Barton : Rep. Prog. Phys. **42**, 963 (1979)
- 69) H. Haken : *Quantum Field Theory of Solids*, North-Holland (1976)

- 70) J. Neufeld and R. H. Ritchie : Phys. Rev. **98**, 1632 (1955)
- 71) 一丸節夫 : 「プラズマの物理」 p. 74, 産業図書 (1981)
- 72) L. Hedin and S. Lundqvist : Solid State Physics **23**, 33, Academic Press (1969)
- 73) 福山秀敏 : 固体物理 **12**, 727 (1977)
- 74) 川村隆明, 市ノ川竹男 : 日本結晶学会誌 **20**, 73 (1978)
- 75) R. M. Nieminen and C. H. Hodges : Phys. Rev. B **18**, 2568 (1978)
- 76) N. Barberan and P. M. Echenique : Phys. Rev. **B 19**, 5431 (1979)
- 77) 藤本文範 : 日本結晶学会誌 **20**, 92 (1978)
- 78) J. Remillieux : Nucl. Instrum. & Methods **170**, 31 (1980)
- 79) D. S. Gemmell : Nucl. Instrum. & Methods **170**, 41 (1980)
- 80) Y. H. Ohtsuki, T. O'hori and R. Kawai : Nucl. Instrum. & Methods **194**, 35 (1982)