

講義ノート

表面の電子状態と動的過程

分子科学研 塚 田 捷

§ 1 Introduction

表面が原子的スケールでの物理学の対象として活発に研究されるようになったのは、ここ十数年であろう。bulk に対する研究に比べると、ずいぶん遅れている。

その第一の理由は、実験が困難であるということである。表面での微視的な情報が得られる実験を再現性よく行なうことは、bulk に対するそれに比べて、著しく困難であった。また、理論的な研究も難しい。例えば表面の電子状態などを計算しようと思っても、それは bulk に対する計算よりずっと難しい。表面の挙動の自由度は、bulk に比べてずっと多い。例えば、表面構造の決定も、とりうる構造の自由度が多く容易なことではない。また外界の物質が表面にやってきたり、表面から物質が離れていったりする挙動もある。これらすべての自由度をまとめて考える必要があるが、そのための方法論はみいだされていない。

最近の表面研究の活発化の最大の原因は、超高真空技術の発達により、望みの表面を作り、再現性のある実験が可能となってきたということであろう。それに伴い、種々の表面実験技術が急速に発達している。理論的研究にとっては、大型計算機の利用が容易になったことが大変有益である。表面の自由度が大きく、bulk にはない挙動をとるということは、表面研究を academic に興味あるものにしていくし、応用面からも表面研究を行なう大きな動機となっている。例えば、腐食の問題、半導体界面、工業材料の作成、さらには触媒を自由に制御するという夢もある。表面物理の基礎研究を必要とする応用分野は広い。

以上のように近来、表面の研究は非常に活発に行なわれている。その内容を以下に大まかに分類してみよう。

1. 表面そのものの物性
(表面構造・電子状態・相転移)
2. 表面過程の解明
(電子放出・吸着脱離・反応散乱・触媒反応・光電極反応・etc.)
3. 表面過程の制御
(エネルギー交換系, 物質交換系として。)

この講義では表面での吸着, 脱離等の動的過程に主眼をおく予定である。しかしまず次の2~4章では, その舞台となる表面そのものの様子を簡単に見てみよう。

§ 2 表面の電子状態

—— Tight Binding Model による考察* ——

表面が存在することにより, 表面に局在したエネルギー準位が生じる。これを表面準位と呼ぶ。ここでは表面準位の出現を最も簡単なモデルで見よう。表面の存在は完全結晶に対する擾動として取り扱うので, まず完全結晶のモデルを定式化することから始めよう。

完全結晶のモデルとしては, single S-band の tight binding model で, lattice は simple cubic であり, transfer integral は最近接のものだけが存在するという, 最も簡単なものをとる。このモデルは孤立原子のときの1つのエネルギー準位が, 結晶になると広がったバンドを作るということを少なくとも定性的に説明できる。Hamiltonian は次の様になる (spin は省略)。

$$H_0 = \epsilon \sum_R a_R^\dagger a_R + T \sum_R \sum_\rho a_{R+\rho}^\dagger a_R \quad (2-1)$$

$$[a_R, a_{R'}^\dagger] = \delta_{RR'}, \text{ others} = 0$$

R は(単純立方格子の)lattice vector, ρ は(6つの)最近接格子への vector, a_R^\dagger は R -site に局在した状態を1つ生み出す operator。

* この章は ref.1) の一部を紹介している。

塚田 捷

エネルギー固有値や固有状態はすぐに求められる。エネルギー固有状態は Bloch 状態であり

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} a_R^\dagger |0\rangle \quad (2-2)$$

N は site 数 = 電子数, k は第 1 Brillouin zone 内の波数ベクトル, $|0\rangle$ は vacuum である。これは全部で N 個あり, 完全正規直交系をなす。 $|k\rangle$ に対応するエネルギー固有値は

$$E(k) = \varepsilon + T \sum_\rho e^{ik \cdot R} \\ = \varepsilon + 2T(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z) \quad (2-3)$$

である。 a は格子定数。

次に表面の存在することの影響を考える。表面の存在する結晶の Hamiltonian を H とすると,

$$H = H_0 + V \quad (2-4)$$

となる。表面としては $[1, 0, 0]$ をとる。そして R を表面に平行な成分 R_{\parallel} と, 垂直 (z -方向とする) な成分 R_{\perp} に分ける。 R_{\perp} は表面に垂直な基本ベクトル $a = a \hat{z}$ を使って

$$R_{\perp} = n a \quad (n \text{ は整数}) \quad (2-5)$$

と書ける。 $R_{\perp} = n a$ なる層を第 n 層と呼ぶ。表面は第 0 層にあり, $n \geq 0$ なる側に結晶があるとす (図 1 参照)。表面が存在する効果は, 第 0 層と第 -1 層の間の transfer integral を消去することと, 第 0 層の potential が U_0 だけ変化したことから成るとする。 V は次の様になる。

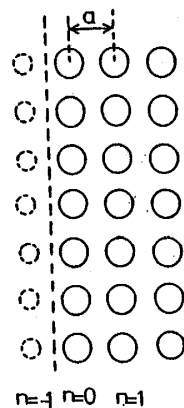


図 1 格子定数 a の単純立方格子。表面は第 0 層にあり, 結晶は $n \geq 0$ 側にある。全 site 数は N 。表面に平行な site 数は N_{11} 。表面に垂直な並びの site 数は N_1 。 $(N = N_{11} \times N_1)$

$$V = -T \sum_{R_{\parallel}} (a_{R_{\parallel}-a}^{\dagger} a_{R_{\parallel}} + a_{R_{\parallel}}^{\dagger} a_{R_{\parallel}-a}) + U_0 \sum_{R_{\parallel}} a_{R_{\parallel}}^{\dagger} a_{R_{\parallel}} \quad (2-6)$$

また完全正規直交系として次のものをとる。

(Mixed Bloch-Wannier representation)

$$|k_{\parallel}, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{R_{\parallel}} e^{ik_{\parallel} \cdot R_{\parallel}} a_{R_{\parallel}+na}^{\dagger} |0\rangle \quad (2-7)$$

ここで N_{\parallel} は一層当りの site 数である。これは第 n 層に局在した状態である。

以上で準備は整った。表面に局在した状態 (表面状態) が出現することを見てみよう。

$H = H_0 + V$ の固有値 E_{α} に属する固有状態 $|\alpha\rangle$ を考える (完全正規直交系を作る)。 $|\alpha\rangle$ が表面状態かどうかは次の様にすれば分かる。

$$\sum_{k_{\parallel}} |\langle \alpha | k_{\parallel}, m \rangle|^2$$

なる量を考える。そして m をゼロからだんだん大きくしていったときに、この量がだいたい同じ程度の大きさとどまるならば $|\alpha\rangle$ は結晶全体に広がった状態である。逆に $m \rightarrow \infty$ のときに (急速に) 小さくなってゼロに近づけば $|\alpha\rangle$ は表面状態であると言える。そこで我々は次の量 $\rho_m(E)$ を考える。これは第 m 層の一原子当りの状態密度である。

$$\rho_m(E) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) \sum_{k_{\parallel}} |\langle \alpha | k_{\parallel}, m \rangle|^2 \quad (2-8)$$

同様の量を無摂動系についても考え、 $\rho_m^0(E)$ とする。

$$\rho_m^0(E) = \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{k} \delta(E - E(k)) \sum_{k_{\parallel}} |\langle k | k_{\parallel}, m \rangle|^2 \quad (2-9)$$

ただし ρ_m^0 は m に依らないので、今後 $\rho^0(E)$ と書く。 $\rho_m(E)$ を調べると、表面準位の出現を調べることができる。Appendix-A に示す様に、我々の簡単なモデルでは、 $\rho_m(E)$ や $\rho^0(E)$ を正確に計算できる。結果は

$$\begin{aligned} \rho_0(E) &= (\pi N_{\parallel})^{-1} \text{Im} \sum_R \frac{i}{\mu} \\ &= \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{k_{\parallel}} \frac{\theta(4T^2 - \omega)}{\sqrt{4T^2 - [\varepsilon - 2T(\cos ak_x + \cos ak_y)]^2}} \end{aligned} \quad (2-10)$$

$$\rho_m(E) = \rho_m^b(E) + \rho_m^s(E) \quad (2-11)$$

ただし、

$$\rho_m^b(E) = (\pi N_{\parallel})^{-1} \text{Im} \sum_{k_{\parallel}} \frac{i}{\mu} \left\{ 1 + \frac{\mu - i(\omega - 2U_0)}{\mu + i(\omega - 2U_0)} \left(\frac{\omega + i\mu}{2T} \right)^{2m} \right\} \\ \times \theta(4T^2 - \omega^2) \quad (2-12)$$

$$\rho_m^s(E) = (\pi N_{\parallel})^{-1} \theta(U_0^2 - T^2) \\ \times \sum_{k_{\parallel}} \delta(\omega - U_0 - \frac{T^2}{U_0}) \left(1 - \frac{T^2}{U_0^2} \right) \left(\frac{T}{U_0} \right)^{2m} \quad (2-13)$$

ここで,

$$\omega = E - [\varepsilon + 2T(\cos ak_x + \cos ak_y)] \quad (2-14)$$

$$\mu = \sqrt{4T^2 - \omega^2} \quad (2-15)$$

ここで注意したいのは, $\rho_m^b(E)$ と $\rho_m^s(E)$ は異なる状態から生じた状態密度であるということである。それは対応する ω が,

$$\rho_m^b(E) \text{ では, } |\omega| < 2|T|,$$

$$\rho_m^s(E) \text{ では, } \omega = U_0 + \frac{T^2}{U_0} > 2|T| \text{ もしくは } \omega < -2|T|$$

であることよりわかる。

$\rho_m^b(E)$ は完全結晶の状態密度 $\rho^0(E)$ と同じエネルギーバンド内 ($\varepsilon - 6T$ から $\varepsilon + 6T$) で有限な値を持ち, $m \rightarrow \infty$ で $\rho^0(E)$ に近づくので, これらの状態は結晶全体に広がったものだと言える。 $\rho_m^s(E)$ は $|U_0| > |T|$ のときだけ現われて, $m \rightarrow \infty$ のときゼロに近づく。よって表面に局在した状態による状態密度と言える。 $\rho_m^s(E)$ は完全結晶のバンド内にも現われる (図2, 図3, 図4, 図5参照)。この様に今の場合, 表面でポテンシャル変化 U_0 が十分大きければ, 表面準位が出現すると結論できる。

V_K が正のときは, 結晶側の波動関数の対数微分は図8のようになるから, バンドギャップ内の表面準位は生じない。このことの物理的意味は, 次のように考えられる。図Aのような一次元系について, tight-binding 模型で考えると, エネルギーが最低の二つのバンドは原子の s 軌道と p 軌道とによって構成されている。ブリュアン域の境界の状態は, a を格子定数として, $\varphi(z+a) = -\varphi(z)$ でなければならないので, s 的性格のバンドでは原子間の中点で節があり, p 的性格のバ

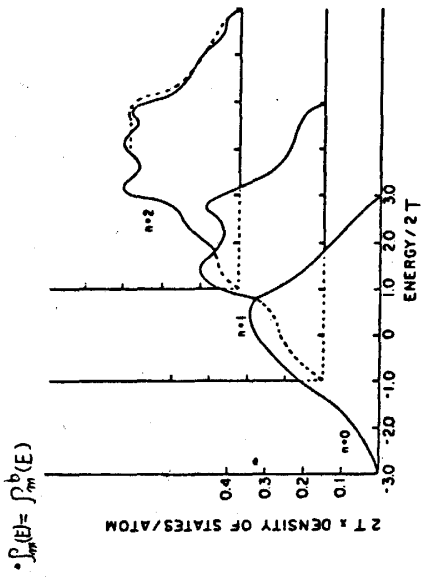


Figure 2: The local density of states for the surface ($n=0$) and first two interior planes in the presence of a (100) surface. The surface perturbation U_0 is zero. The dashed curve in the upper figure is $\rho_m^b(E)$, the infinite crystal density of states per atom.

図 2

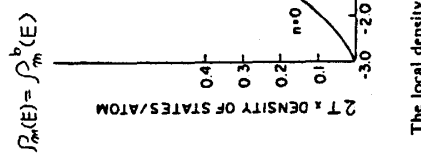


Figure 3: The local density of states for the surface ($n=0$) and first two interior planes in the presence of a (100) surface. The surface perturbation $U_0 = 0.5 T$. The dashed curve in the upper figure is the infinite crystal density of states per atom.

図 3

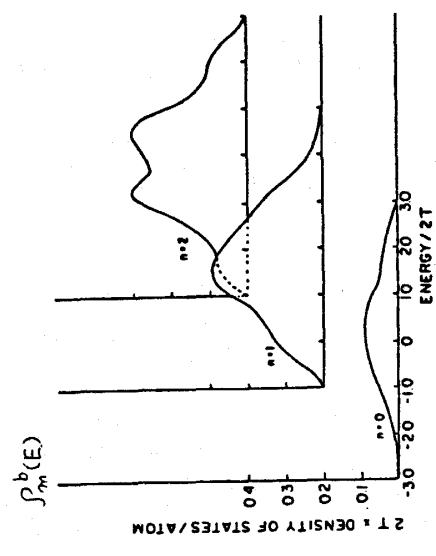


Figure 4: Bulk-state local density of states for the surface ($n=0$) and first two interior planes in the presence of a (100) surface. The surface perturbation $U_0 = 2 T$. The area under these curves is less than unity because of the existence of bound states.

図 4

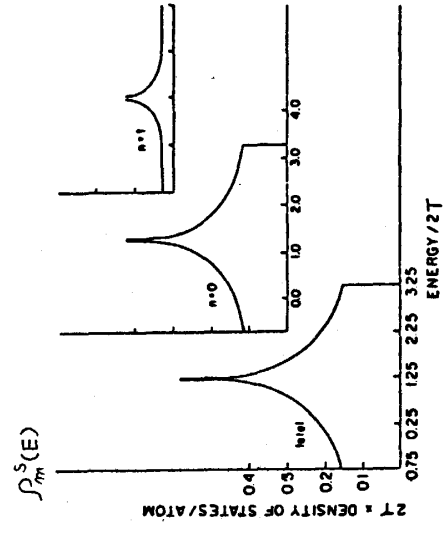


Figure 5: The total bound-state density of states and the local density of bound states in the presence of a (100) surface. The surface and first interior planes are denoted by $n=0$ and $n=1$, respectively. The surface perturbation $U_0 = 2 T$.

図 5

図 2 ~ 図 5 ref. 1) から転載したものである。

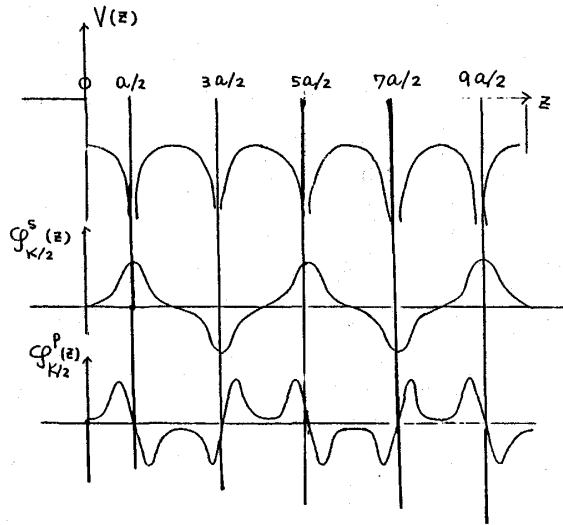


図 A ブリュアン域の境界における s バンドおよび p バンドの波動関数のふるまい。

バンドではそこで勾配がゼロになることがわかる。従って、図 8 の $V_K < 0$ のときの対数微分の振舞いは、tight-binding 的な描像でいうと、ギャップの下端の状態が p 的性格、上端の状態が s 的性格をもつ場合に相当している。 $V_K > 0$ のときは、この逆である。格子間隔の関数として、原子の s 状態、 p 状態が形成するエネルギーバンドを模式的に示したのが図 B である。 $V_K < 0$ は、 s バンドと p バンドが交差している領域 II に相当し、 $V_K > 0$ は交差していない領域 I に相当する。ギャップ内の表面状態は領域 II だけにおいて形成されるのである。 $\rho_m(E)$ のグラフを見ると、表面に近いほど中央に状態密度が集まってくるのがわかる。もし Fermi level が中ほどにあるとすると、原子の平均エネルギーは表面に近いほど大きいことがわかる。この場合、表面では結晶構造を再編したり、吸着が起こったりしやすくなると思われる。なお、状態密度の広がり方（2次のモーメント）は一般に最近接格子数に比例している。表面では最近接格子数が小さい

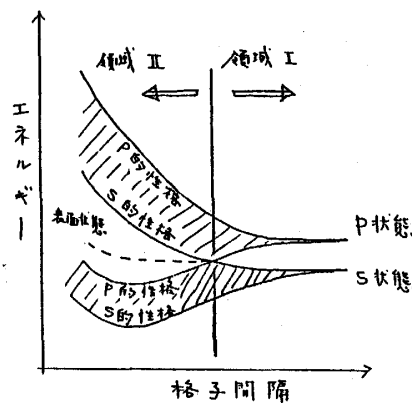


図 B 格子間隔の関数としての s バンド、 p バンドの変化。表面状態が出現するのは領域 II に限られる。

ので、バンド巾の縮小は一般的に起こると考えてよい。

§ 3 Gap 内にできる表面状態

結晶の Hamiltonian は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3-1)$$

$V(\mathbf{r})$ は結晶の周期性を持つ。そのエネルギー固有状態はよく知られた様に Bloch 状態である。通常その波数ベクトルは実数に限られるが、それは結晶が無窮大であることからの要請である。すなわち、確率振幅がいたる所で有限であるためには、波数ベクトルが実である必要がある。自由電子の場合この実の波数ベクトルを持つ状態で、すべての(正の)エネルギーをとりうるが、結晶の場合は band gap ができる。すなわち band gap 内のエネルギーを持つような、実の波数ベクトルを持つ(結晶全体に広がった)Bloch 状態は存在しない。波数ベクトルを複素数にすれば band gap 内のエネルギーを持つ(Bloch)状態を得られるが、それはある方向に確率振幅が発散してしまう。このような状態は無窮大結晶の場合は使えない。しかし、表面のある結晶の場合は使える。

結晶が表面を持っているときは結晶内の状態と、真空側の表面から遠ざかると確率振幅が減衰する状態をなめらかにつなげば、結晶内に confine された状態が得られる。エネルギーが band 内にあるときは、結晶全体に広がった(実の波数ベクトルを持つ)Bloch 状態を適当に重ね合わせれば、真空側の状態とうまくつなげられる。band gap 内にあるエネルギーに対しても、表面から結晶内部に入ってゆくと減衰するような複素数の波数ベクトルを持つ状態が存在して、それと真空側の状態とが、うまくつなげられることがある(ある特定のエネルギーに対して)。このときは band gap 内のエネルギーに対して表面に局在したエネルギー固有状態、すなわち gap 内の表面状態が出現したことになる。この章では、以上に述べたことを、簡単な一次元の nearly free electron model で見てみよう。^{*} Hamiltonian としては次のものとする(図6参照)。

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \quad (3-2)$$

* 以下の計算は、例えば ref.2)にある。

$$U(z) = \begin{cases} 0 & (z < 0) \\ V(z) & (z > 0) \end{cases}$$

$V(z)$ は結晶の周期性を持つ，すなわち a を格子定数として

$$V(z+a) = V(z) \tag{3-3}$$

また計算を簡単にするため $V(z)$ は対称であるとする（フーリエ変換が実となる）。

まず真空側を考えよう。エネルギー $E (< 0)$ に対する固有状態で表面から遠ざかると減衰するものは

$$\psi_V(z) \propto \exp\left(\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} z\right) \tag{3-4}$$

よって，対数微分の表面 ($z=0$) での値は

$$\left. \frac{\psi_V'(z)}{\psi_V(z)} \right|_{z=0} = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \tag{3-5}$$

となる。

次に結晶側を考えよう。一般に Bloch 状態は以下の様に書ける。

$$\psi_k(z) = \sum_K C_{k-K} e^{i(k-K)z} \tag{3-6}$$

K は逆格子ベクトル。無擾動系 ($V(z) = 0$) の縮退エネルギー E_0

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K}{2}\right)^2 \tag{3-7}$$

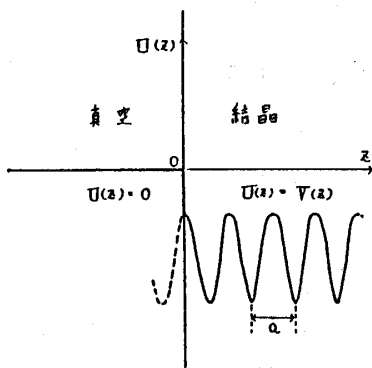


図 6

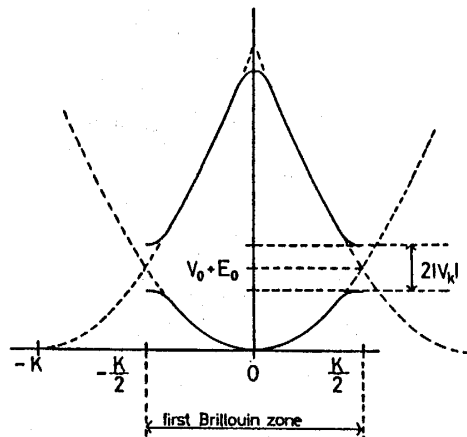


図 7

付近の状態は、 V が小さい($V/E_0 \ll 1$)という nearly free electron model で

$$\exp\left[i\left(q - \frac{K}{2}\right)z\right] \text{ と } \exp\left[i\left(q + \frac{K}{2}\right)z\right]$$

の重ね合わせで書ける。それを $\psi_M(z)$ とすると

$$\psi_M(z) = C_1 e^{i(q-K/2)z} + C_2 e^{i(q+K/2)z} \quad (3-8)$$

エネルギー固有値 E と係数 C_1, C_2 の関係は摂動論でわかり

$$\left. \begin{aligned} \left[E - V_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \left(q - \frac{K}{2} \right)^2 \right] C_1 - V_K C_2 &= 0 \\ -V_K C_1 + \left[E - V_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \left(q + \frac{K}{2} \right)^2 \right] C_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-9)$$

ここで V_0, V_K は $V(z)$ のフーリエ展開の 1 および e^{iKz} の係数である(今の場合実数となる)。これよりエネルギー固有値 E は

$$E = V_0 + E_0 + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \pm \sqrt{|V_K|^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} Kq \right)^2} \quad (3-10)$$

通常のように実数の波数ベクトルだけで考えていると

$$E = V_0 + E_0 \pm |V_K|$$

の間に band gap ができる(図7参照)。しかし q が純虚数をとると band gap 内のエネルギーをとりうる。表面から遠ざかる($z \rightarrow +\infty$)と減衰するという条件より

$$q = i\eta \quad (\eta > 0) \quad (3-11)$$

となる。我々の目的は、このような q を持つ ψ_M と式(3-4)の ψ_V をなめらかにつなぐことである。そのためには ψ_M の対数微分を調べればよい。

η とエネルギー固有値 E , 係数 C_1, C_2 の関係は式(3-8) ~ (3-10)を使ってすぐに分かる。

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{i\theta} \quad (3-12)$$

なる θ を導入すると

$$\eta = -\left(\frac{V_K}{4E_0} \right) K \sin \theta \quad (3-13)$$

$$E = V_0 + E_0 + V_K \cos \theta \tag{3-14}$$

また対数微分の表面 ($z = 0$) での値も分かる。

$$\frac{\psi'_M(z)}{\psi_M(z)} \Big|_{z=0} = \frac{K}{2} \tan \frac{\theta}{2} \tag{3-15}$$

式 (3-14), (3-15) では $V_K/E_0 (\ll 1)$ のかかった項をそれぞれ省略してある。これでエネルギー E と対数微分の関係がわかる。 V_K の正負に応じて様子が異なり、図 8 に示してある。

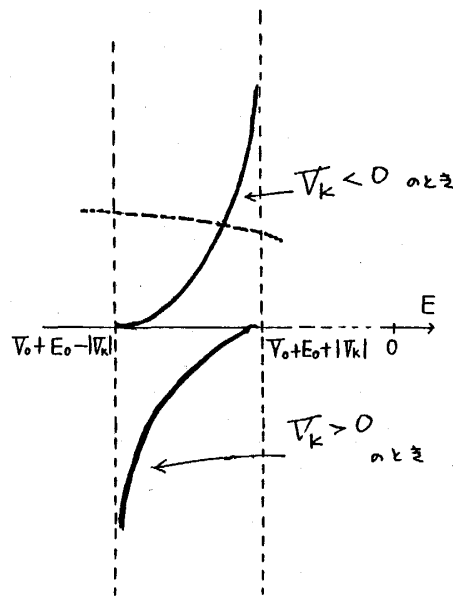


図 8 対数微分とエネルギーの関係。太線は $V_K > 0$ の場合。
細線は $V_K < 0$ の場合。点線は真空側の対数微分。

ψ_V の対数微分の値も、点線で書いてある。これより $V_K < 0$ のときは

$$\frac{\psi'_V(z)}{\psi_V(z)} \Big|_{z=0} = \frac{\psi'_M(z)}{\psi_M(z)} \Big|_{z=0} \tag{3-16}$$

を満たすエネルギー E が必ず band gap 内に存在する。つまり、そのエネルギー E で真空側と結晶側の波動函数がなめらかに接続され、表面に局在した状態が出現したことになる。つまり band gap 内に表面準位が形成されるのである。

§ 4 Transfer Matrix Method

本章では前章の考え方に沿って、もう少し洗練された、応用範囲の広い理論を考えてみる。

表面のある結晶を考える。表面に垂直な方向を z 方向とする。表面に平行な面では、系は結晶の周期性を残している。故に Hamiltonian は以下の様になる。

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (4-1)$$

ただし、

$$V(\mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{R}_{\parallel}, z) = V(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (4-2)$$

ここで \mathbf{R}_{\parallel} は表面に平行な lattice vector である。この H の固有状態は一般に

$$\psi_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} e^{i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}}(z) \quad (4-3)$$

の形に書ける (Appendix-B)。ここで \mathbf{G}_{\parallel} は \mathbf{R}_{\parallel} に対する逆格子ベクトル、 \mathbf{k}_{\parallel} は波数ベクトル。次の様な \mathbf{u} を定義する。

$$\mathbf{u}(z) = \begin{pmatrix} \varphi_{\mathbf{G}_1}(z) \\ \vdots \\ \varphi_{\mathbf{G}_N}(z) \\ \dots\dots\dots \\ \varphi'_{\mathbf{G}'_1}(z) \\ \vdots \\ \varphi'_{\mathbf{G}'_N}(z) \end{pmatrix} \quad (4-4)$$

$\mathbf{G}_1 \sim \mathbf{G}_N$ はとりうる \mathbf{G}_{\parallel} 。 $\psi(\mathbf{r})$ が Schrödinger 方程式

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4-5)$$

を満たすことより、 \mathbf{u} は次の一階線形微分方程式を満たす (Appendix-B)。

$$\sum_{\mathbf{G}'_{\parallel}} \left\{ \left[-\frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel})^2}{2m} - E \right] \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}} + V_{\mathbf{G}_{\parallel} - \mathbf{G}'_{\parallel}}(z) \right\} \varphi_{\mathbf{G}'_{\parallel}}(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}} \varphi'_{\mathbf{G}'_{\parallel}}(z) = 0 \quad (4-6a)$$

$$\sum_{\mathbf{G}'_{\parallel}} \left\{ \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}} \frac{d}{dz} \varphi_{\mathbf{G}'_{\parallel}}(z) - \delta_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}'_{\parallel}} \varphi'_{\mathbf{G}'_{\parallel}}(z) \right\} = 0 \quad (4-6b)$$

塚田 捷

この式の細かい形はいつでもよく、一階線形微分方程式であることだけに注意すればよい。すると $u(z')$ と $u(z)$ は線形変換* で結ばれる。

$$u(z') = T(z', z) u(z) \quad (4-7)$$

T は行列である。この T を transfer matrix と呼ぶ。これは k_{\parallel} , E および z , z' を決めると決まる。 T が計算できれば (4-1) で表わされる系の挙動がわかる。

系として、まず表面のない無限結晶を考えよう。(4-2) の V はさらに z 方向に周期 a を持つ。この場合、固有函数は Bloch 函数となり、 $u(z)$ は

$$u(z+a) = e^{ik_s a} u(z) \quad (4-8)$$

を満たす。次の transfer matrix T_0 を定義する

$$T_0 \equiv T(z_0+a, z_0) \quad (4-9)$$

T_0 は次の様な固有値, 固有ベクトルを持つ。

$$T_0 \mathbf{b}_s = \lambda_s \mathbf{b}_s \quad (s=1, 2, \dots, 2N) \quad (4-10)$$

ただし,

$$\lambda_s = e^{ik_s a} \quad (4-11)$$

一般に k_s は complex である。real の k_s があると、 k_s を E と k_{\parallel} の函数として

$$k_s = k_s(E, k_{\parallel}) \quad (4-12)$$

これを E について解いて

$$E = E(k_{\parallel}, k_s) \quad (4-13)$$

を得ると、無限大結晶の band 構造がわかることになる。一般の complex の k_s を持つ解は z 方向に発散したり減衰したりする解で、無限大結晶のエネルギー固有状態とはなりえない。しかし、§ 3 で見た様に、表面があるときには、使える可能性がある。 T_0 は \mathbf{b}_i を列とする行

* $u_1(z') = T(z', z) u_1(z)$, $u_2(z') = T(z', z) u_2(z)$

なら,

$$a u_1(z') + b u_2(z') = T(z', z) [a u_1(z) + b u_2(z)]$$

列 B ,

$$B = (b_1, b_2, \dots, b_{2N}) \quad (4-14)$$

で対角化できる

$$B^{-1} T_0 B = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_{2N} \end{pmatrix} \equiv A \quad (4-15)$$

この対角行列を A と定義する。固有値 λ の値に応じて、 z 方向に対して、

正の方向へ進向する解 ($\lambda = e^{ik_a}$, $k > 0$),

正の方向へ減衰する解 ($\lambda = e^{\kappa a}$, $\text{Re } \kappa < 0$),

負の方向へ進行する解 ($\lambda = e^{ik_a}$, $k < 0$),

正の方向に増大する解 ($\lambda = e^{\kappa a}$, $\text{Re } \kappa > 0$)

に分けることができる。 T_0 の対角化は A の要素が、その順番に並ぶように行う (B をうまく作ればそうできる)。

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1^+ & & & \\ & \lambda_N^+ & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & \lambda_1^- & \\ & & & \lambda_N^- \end{pmatrix} \iff \quad (4-16)$$

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & \lambda_{2N} & \end{pmatrix} \iff \begin{pmatrix} \text{~~~~~} \rightarrow \\ \text{~~~~~} \dots \\ \leftarrow \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \dots \end{pmatrix}$$

$$B = (b_1^+ \dots b_N^+ ; b_1^- \dots b_N^-) \quad (4-17)$$

結晶内の (E, k_{\parallel} に対する) $u(z)$ の一般解は、係数を r_i^+, r_i^- として

$$u_M(z) = T(z, z_0) \left(\sum_i r_i^+ b_i^+ + \sum_i r_i^- b_i^- \right)$$

$$= T(z, z_0) B \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ \vec{r}^- \end{pmatrix} \equiv B(z) \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ \vec{r}^- \end{pmatrix} \quad (4-18)$$

と書ける。 $T(z, z_0) B$ を $B(z)$ と定義した。

次に真空を考えよう。真空の $\mathbf{u}(z)$ の一般解は

$$\mathbf{u}^V(z) = \sum_{\nu} \alpha_{\nu}^+ e^{i k_{\nu} z} \mathbf{a}_{\nu}^+ + \sum_{\nu} \alpha_{\nu}^- e^{-i k_{\nu} z} \mathbf{a}_{\nu}^- \quad (4-19)$$

$$= F(z) \begin{pmatrix} \vec{a}^+ \\ \dots \\ \vec{a}^- \end{pmatrix}$$

$$F(z) \equiv (e^{i k_1 z} \mathbf{a}_1^+ \dots \dots : e^{-i k_1 z} \mathbf{a}_1^- \dots) \quad (4-20)$$

$$\mathbf{a}_{\nu}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \vdots \\ \nu \text{ 番目} \\ \dots \end{matrix} \quad \mathbf{a}_{\nu}^- = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \dots \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \vdots \\ \nu \text{ 番目} \end{matrix} \quad (4-21)$$

$$\frac{k_{\nu}^2}{2} + \frac{(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\nu})^2}{2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (4-22)$$

と書ける。 k_{ν} は $k_{\nu} > 0$ もしくは

$$k_{\nu} = i \kappa_{\nu}, \quad \kappa_{\nu} > 0$$

にとる。結晶の場合と同様に、 α^+ に対応する部分は正の方向へ進行する波か、減衰する波、 α^- に対応する部分は負の方向に進行する波か、減衰する波を表わす。

いよいよ表面のある結晶を考えよう。ポテンシャルは、図9の様に、 $z_m < z$ で完全結晶と同じ、 $z < z_v$ で真空

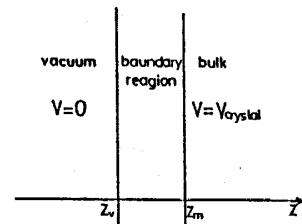


図9

と同じ, boundary region ($z_v < z < z_m$) ではどちらとも異なるとする。今もし transfer matrix $T(z_m, z_v)$ が見つかったとすると,

$$\mathbf{u}_M(z_m) = T(z_m, z_v) \mathbf{u}_V(z_v) \quad (4-23)$$

すなわち

$$B(z_m) \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ \vec{r}^- \end{pmatrix} = T(z_m, z_v) F(z_v) \begin{pmatrix} \vec{\alpha}^+ \\ \dots \\ \vec{\alpha}^- \end{pmatrix} \quad (4-24)$$

の様に係数 α や r を決めると, 真空側の波動函数と結晶側の波動函数を boundary region でなめらかに (i.e. 一階微分まで連続に) つなげることができたことになる。次の行列 K を導入すると,

$$K = B^{-1}(z_m) T(z_m, z_v) F(z_v)$$

条件 (4-24) は

$$K \begin{pmatrix} \vec{\alpha}^+ \\ \dots \\ \vec{\alpha}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ \vec{r}^- \end{pmatrix}$$

となる。 K は系によって決まる。すなわち $V(r)$ によって決まる。さらに E と k_{\parallel} に依存する。 K が求まれば, 問題は形式的に解けたことになる。 K を使って, いろいろな場合の解が得られる。

A) 結晶に confine された解

$$K \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \dots \\ \vec{\alpha}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

これは結晶側から表面に向かってくる波に対する散乱問題に当る。一般のエネルギーに対して解ける。

B) LEED (低速電子線回折) に対応する解

$$K \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ \dots \\ \vec{\alpha}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}$$

1が入射波を表わし、 $\vec{\alpha}^-$ が回折波を表わす。これも一般のエネルギーについて解ける。

C) 表面状態に対応する解

$$K \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \dots \\ \vec{\alpha}^- \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}^+ \\ \dots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

表面から遠ざかると減衰するものだけからできている。ある特定のエネルギーに対してのみ解がある。

実際的な知見を得るためには T を計算できなければならない。適当に簡単化したmodelについては計算されている。例えば金属のband計算に有用なMuffin-tinポテンシャルに対して多重散乱法を用いて T が計算されている。また半導体についても計算されたことがある。これらによって、ある程度realisticな計算もできるようになっている。しかし表面での種々の影響を取り込んだ実際的なmodelに対して T を求めるのは非常に難しい問題である。

以上に形式的に見通しのよいtransfer matrix methodについて述べた。他にも表面についての知見を得るための、いろいろな方法が行なわれている。計算を簡単化するために、modelとして薄膜やクラスターをとる場合もある(TM法では半無限結晶をとった)。計算方法もいろいろ工夫されている。ポテンシャルと波動関数をself consistentに決めて信頼性を高めようとしている。

また表面の電子状態が、結晶のものとはdrasticに変わる場合もある。例えば、ある面が電氣的に中性でない場合は(polar surface)、表面の電子状態をdrasticに再編して、中性化して安定させようとする。

このような場合は、波動関数から求まる電荷分布とポテンシャルとをセルフコンシステントに解く計算方法が、どうしても必要になる。

§2~§4では表面のみの問題を簡単に見たが、次章からは表面と外の原子・分子とを合わせた系の挙動、すなわち物理吸着や化学吸着、その他の問題を考えていくことにしよう。

§ 5 Newns-Anderson Model*

この章以降では、表面と外の原子・分子を合わせた系を考える。まずこの章では、表面と、それからある距離にいる原子(分子)とからなる静的な問題を考える。そのような系を考えるとき、よく使われる model に Newns-Anderson model がある。この model は original には遷移金属表面に水素が吸着しているときの問題を考えるものである。我々は、ここでは、Newns の original な model に鏡映力の効果も付け加えた model を考える。金属表面の吸着の問題では鏡映力の効果は無視できないと思われる。以下ではその model を紹介する。しかし、その model は結局 original な Newns model のパラメーターの意味づけを変えるだけで、計算は同様に行なえる。model 自体の物理的正当性もしくは適応範囲は、また Hartree-Fock 近似のそれについての詳細な議論は省略する。

我々の model Hamiltonian は以下の様なものである。

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\sigma} \varepsilon_0 n_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} C_{\mathbf{k}\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow} \\
 & + \sum_{\mathbf{k}\sigma} [V(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\sigma} + \text{h.c.}] \\
 & - \frac{e^2}{4d} (1 - n_{\uparrow} - n_{\downarrow} + 2n_{\uparrow} n_{\downarrow}) \quad (5-1)
 \end{aligned}$$

a_{σ}^{\dagger} は吸着原子のエネルギー ε_0 のレベルに電子を作る Operator (σ はスピン)。 $n_{\sigma} = a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}$ である。

$C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ は結晶のエネルギー $E(\mathbf{k})$ のレベルに電子を作る Operator。

U の項は吸着原子内に 2 個の電子が来たときには Coulomb 力が働いてエネルギーが上ることを表わす項。

$V(\mathbf{k})$ の項は吸着原子の準位と結晶の準位が混り合う項 (tight binbing model の transfer intergral に当る)。

ここまでの original な model である。最後の項は鏡映力の効果を表わす。 d は吸着原子と表面の距離である。この項の意味を考えよう。半無限導体の表面から距離 d の所に電荷 dQ を置いたときの、鏡映力のポテンシャルは、 $e^2/4d$ である。** 我々は dQ を吸着原子に 1 個

* 原論文は ref.3)

** 静電気学の結果である。例えば ref.4) を見よ。

の電子があるときを基準に測ることにする。すると鏡映力の効果によるエネルギー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= -\frac{(\Delta Q)^2}{4d} = -\frac{e^2}{4d} (n_{\uparrow} + n_{\downarrow} - 1)^2 \\ &= -\frac{e^2}{4d} (1 - n_{\uparrow} - n_{\downarrow} + 2n_{\uparrow}n_{\downarrow}) \end{aligned} \quad (5-2)$$

である。これが最後の項の意味である。この(5-2)式が正しいためには、吸着原子の局在軌道半径が、 d に比べて十分小さい必要がある。また結晶側の電子系が、吸着原子側の電価揺ぎをすばやく follow できるため、plasma frequency が十分大きい必要もある。

以後我々は(5-1)の Hamiltonian で表わされる系を考え、unrestricted Hartree-Fock 近似で計算する。すなわち多体力の項を

$$\begin{aligned} n_{\uparrow}n_{\downarrow} &= \{(n_{\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle) + \langle n_{\uparrow} \rangle\} \{(n_{\downarrow} - \langle n_{\downarrow} \rangle) + \langle n_{\downarrow} \rangle\} \\ &\cong \langle n_{\uparrow} \rangle n_{\downarrow} + \langle n_{\downarrow} \rangle n_{\uparrow} - \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (5-3)$$

と近似して、 n_{σ} の平均からのずれの2乗の項を無視する。すると問題は

$$H = \sum_{\sigma} H_{\sigma} - U \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle - \frac{e^2}{4d} (1 - \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle) \quad (5-4)$$

$$\begin{aligned} H_{\sigma} &= \epsilon_{a\sigma} n_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} C_{\mathbf{k}\sigma} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}} (V(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} + \text{h.c.}) \end{aligned} \quad (5-5)$$

$$\epsilon_{a\sigma} = \epsilon_0 + U \langle n_{-\sigma} \rangle - \frac{e^2}{4d} (2 \langle n_{-\sigma} \rangle - 1) \quad (5-6)$$

の様に、2つの独立な、1体問題の H_{σ} に分かれる。 $\langle n_{-\sigma} \rangle$ を与えられた数として、 H_{σ} で表わされる問題を解くには、原理的な困難はない。吸着原子 site の局所状態密度 $\rho_a^{\sigma}(E)$ は次の様に求まる*。

$$\rho_a^{\sigma}(E) = \frac{\Delta(E)/\pi}{(E - \epsilon_{a\sigma} - A(E))^2 + \Delta(E)^2} \quad (5-7)$$

ただし

* このあたりの計算は例えば ref.5)にある。また ref.6)は Anderson model について詳しい。

$$\Delta(E) = \pi \sum_{\mathbf{k}} |V(\mathbf{k})|^2 \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (5-8)$$

$$A(E) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(E')}{E - E'} dE' \quad (5-9)$$

H_σ に入っている種々のパラメーター (ϵ_0 や U 等) の大まかな値は推測できる。しかし $V(\mathbf{k})$ はよく分からない。そこで我々は $\Delta(E)$ について適当な形を仮定することになる。(5-8) で \mathbf{k} についての和は、吸着に関与する1つの band についてだけ行なえばよく(遷移金属では, d-band), その定性的な形は図10の様なものであろう。さらに, (5-8) では $\Delta(E)$ の d 依存

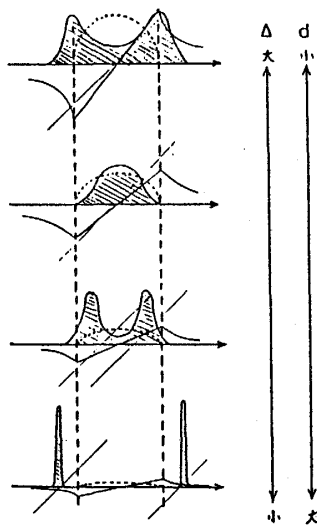


図10 点線は Δ , 実線は A , 針線部が状態密度である。

性を explicit に書いてないが, d が小さいほど V が大きく, Δ も大きいと思われる。 Δ の形を決めれば, (5-9) より A はわかる。そこで(5-7) を使えば ρ_σ^σ の様子がわかる。相互作用の強さに応じて, それらを図10に示してある。図10の説明に入る前に n_σ の平均値 $\langle n_\sigma \rangle$ について見ておこう。

$\rho_\sigma^\sigma(E)$ が求まると $\langle n_\sigma \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle n_\sigma \rangle &= \int_{-\infty}^{E_F} \rho_\sigma^\sigma(E) dE \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} \frac{\Delta(E)/\pi}{(E - \epsilon_{\sigma\sigma} - A(E))^2 + \Delta(E)^2} dE \end{aligned} \quad (5-10)$$

となる。これは $\epsilon_{\sigma\sigma}$ を通して $\langle n_{-\sigma} \rangle$ の函数である。それを

$$\langle n_{\sigma} \rangle = N(\langle n_{-\sigma} \rangle) \quad (5-11)$$

と書く。同様にして $\langle n_{-\sigma} \rangle$ も

$$\langle n_{-\sigma} \rangle = N(\langle n_{\sigma} \rangle) \quad (5-12)$$

となる。(5-11), (5-12) を満たす $\langle n_{\uparrow} \rangle$, $\langle n_{\downarrow} \rangle$ を求めれば, self-consistent に $\langle n_{\sigma} \rangle$ が求まったことになる。対称性より N の函数形によらずに

$$\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (5-13)$$

なる解 (non-magnetic な解) が存在する。しかし N の形によっては

$$\langle n_{\uparrow} \rangle \neq \langle n_{\downarrow} \rangle$$

なる解 (magnetic な解) が存在する。この時は, non-magnetic な解よりも, magnetic な解のほうが安定なことが知られている。

Δ の大きさと, $\langle n_{\sigma} \rangle$ の関係を定性的に調べるために, $\Delta = \text{const.}$ を仮定する。すると (5-10) より

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\varepsilon_{a\sigma} - E_F}{\Delta} \right) \quad (5-15)$$

$$\varepsilon_{a\sigma} = \left(\varepsilon_0 + \frac{e^2}{4d} \right) + \tilde{U} \langle n_{-\sigma} \rangle \quad (5-16)$$

$$\tilde{U} = U - \frac{e^2}{2d} \quad (5-17)$$

この時, $\langle n_{\uparrow} \rangle$, $\langle n_{\downarrow} \rangle$ は求められて

$$\frac{\pi \tilde{U}}{\Delta} > 1 \text{ のとき, magnetic}$$

$$\frac{\pi \tilde{U}}{\Delta} < 1 \text{ のとき, non-magnetic}$$

となる。定性的には, 表面に近づいて, d が小さくなり, Δ が大きくなると magnetic になるということを示している (先に注意した様に d があまり小さいときを考えてもしかたがない)。

さて図 10 の説明に移ろう。横軸はエネルギーである。いろいろな大きさの Δ を, 点線で書いてある。それに応じた Δ を実線で書いてある。十分遠方では $\varepsilon_{a\sigma}$ は U だけ離れた 2 つのレ

ベル (ionization level と affinity level) を表す。それに応じた2本の直線 $E - \epsilon_{a\sigma}$ を引いてある。 A と $E - \epsilon_{a\sigma}$ の交点で ρ_a^σ は大きくなる (式(5-10)を見よ)。このとき2つの δ 函数的なピークを持つ。さて、表面に近づいてくると、2つのレベルの差は小さくなっていく。それとともに、ピークも広がりを持つようになる。もっと表面に近づくと、先ほど述べた様に non-magnetic になり、1つのレベルだけが存在するようになる。そして ρ は広がったものになる。さらに表面に近づくと、今度は bonding state と anti-bonding state に対応する2つのピークが生じてくる。

Newns-Anderson model で得られた結果をもう一度、定性的にまとめておこう。吸着原子が孤立しているときに持っている ionization level と affinity level が、表面に接近すると軌道混成と鏡映力の効果により、互いに接近し、またおのおの広がりを持つようになる。さらに表面に近づくと、それらは重なり、さらに近づくと non-magnetic になり、やがて bonding state と anti-bonding state に分かれてゆく。

さて次は、この model で吸着エネルギー ΔE を求めてみよう。吸着エネルギーとは孤立原子 (電子1個を持つ) と表面が独立に存在するとき (i.e. $V(\mathbf{k}) = 0$) の系のエネルギーと、原子が表面と相互作用しているときの系のエネルギーの差のことである。すなわち、原子の吸着前後のエネルギーの差である。式で書くと、

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle H \rangle - \langle H_0 \rangle \\ &= \left[\int^{E_F} E \rho(E) dE - U \langle n_\uparrow \rangle \langle n_\downarrow \rangle \right. \\ &\quad \left. - U \langle n_\uparrow \rangle \langle n_\downarrow \rangle - \frac{e^2}{4d} (1 - 2 \langle n_\uparrow \rangle \langle n_\downarrow \rangle) \right] \\ &\quad - \int^{E_F^0} E \rho_0(E) dE \end{aligned} \quad (5-18)$$

ここで H_0 は (5-1) の H の表式の前3項、すなわち、軌道混成と鏡映力の効果を除いた Hamiltonian である。 $\rho(E)$ 、 $\rho_0(E)$ は H と H_0 に対応する状態密度、 E_F と E_F^0 はそれぞれの Fermi エネルギーである。 E_F と E_F^0 の差は小さい。その2乗を無視する近似で、(5-18) は次の様になる。

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{\pi} \int^{E_F} \tan^{-1} \left(\frac{\Delta(E)}{E - \epsilon_a - A(E)} \right) dE \\ &\quad - (\epsilon_a - E_F) \theta(E_F - \epsilon_a) \end{aligned}$$

$$-U \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle - \frac{e^2}{4d} (1 - 2 \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle) \quad (5-19)$$

今は non-magnetic な場合 ($\epsilon_{a\uparrow} = \epsilon_{a\downarrow} = \epsilon_a$) を考えた。詳細は別にして、とにかく ΔE はこの model に対して計算され得る。model Hamiltonian に含まれる種々のパラメーター (ϵ_0 , U , $\Delta(E)$ 等) を適当に決めて、実験的に得られる吸着エネルギーに fit させる試みがなされている。ある程度満足いく点もあるが、定量的には、くい違いが大きい。1つの原因としては計算に使った Hartree-Fock 近似がよくないということがあるだろう。しかし model 自体の限界も大きい。しかし、この章で見たように、この Newns-Anderson model は吸着の問題に定性的な知見を与えてくれるし、またもっと realistic な model を作る基礎となり得るものであろう。

§ 6 Overlap Population と解離吸着

LCAO で考える。このとき各原子 site の間の重なり積分と関係づけられる量に、overlap population がある。この overlap population という量は、共有結合性の強さの目安となる。そのことをまず見る。次に、吸着子間の indirect な相互作用を見てみる。次に、overlap population に対する sum rule を与え、解離吸着の話しに応用してみよう。

6-1 Overlap population

$\phi_i(\mathbf{r})$ を各原子 site (i -site) に局在する s-like 軌道とする。系のエネルギー固有直 E_{λ} に属する固有状態はそれらの一次結合 (LCAO)

$$\psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_i C_{i\lambda} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (6-1)$$

で書ける。total electron density $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\lambda} f_{\lambda} |\psi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_{\lambda} f_{\lambda} \sum_{ij} C_{i\lambda}^* C_{j\lambda} \phi_{i\lambda}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\lambda}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6-2)$$

ただし f_{λ} は Fermi 分布函数で今の場合には零度で考えているので

$$f_{\lambda} = \theta(E_{\lambda} - E_F) \quad (6-3)$$

重なり積分 S_{ij} と, overlap population n_{ij} を以下に定義する。

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6-4)$$

$$n_{ij} = S_{ij} \sum_{\lambda} f_{\lambda} C_{i\lambda}^* C_{j\lambda} \quad (6-5)$$

(6-2) 式の $\rho(\mathbf{r})$ を積分すると全電子数 N になる。右辺に (6-4), (6-5) を使うと ($S_{ii} = 1$)

$$N = \sum_i n_{ii} + \sum_{i \neq j} n_{ij} \quad (6-6)$$

n_{ij} は電子が i -site と j -site に同時に属している割合の目安を与える量である。すなわち共有結合性の大きさの目安を与える。

系の Hamiltonian を H とすると

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) H \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6-7)$$

は, 定性的に S_{ij} に比例すると思われる。我々は最も簡単に

$$V_{ij} = v S_{ij} \quad (6-8)$$

の形を仮定する。Hamiltonian に現れる相互作用項の期待値は

$$\langle V_{ij} a_i^\dagger a_j + \text{h.c.} \rangle = v (n_{ij} + n_{ji}) \quad (6-9)$$

と書けるから, 共有結合の強さは overlap population n_{ij} に比例するのである。

6-2 吸着原子と表面との共有結合性

表面をつくる半無限結晶と, 1つの吸着原子とからなる系を考える(図11)。吸着原子 site (a -site) との間に V が存在しているのは 1-site だけとする。この時 Appendix-C に示す様に a -site と 1-site の間の overlap population は計算できて

$$n_{a1} = -\frac{1}{|v|} \int_{\epsilon_a}^{E_F} \rho_a(E) (E - \epsilon_a) dE \quad (6-10)$$

ここで ϵ_a は吸着原子のエネルギーレベル, ρ_a は局所状態密度である。 $\rho_a(E)$ のだいたいの様子は §5 で見た。 ϵ_a と E_F の大小関係により n_{a1} の大小, すなわち共有結合性の大小がわかる(図12参照)。この図から得られる定性的な結論は, $E_F \gg \epsilon_a$ または $E_F \ll \epsilon_a$ のとき

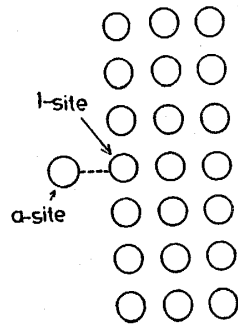


図 11

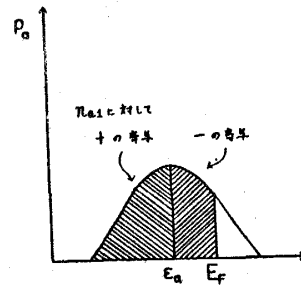


図 12

共有結合性が弱い ($n_{a1} \approx 0$) こと, そして, $E_F \approx \epsilon_a$ のとき, 共有結合性が最も強くなることである。

6-3 吸着間の indirect な相互作用

表面に吸着した複数個の原子は, いろいろな形で相互作用をする。それには大きく分けて2種類ある。1つは direct な相互作用で下地(表面)がなくとも存在するもので, chemical なもの(波動関数の混成によるもの)や Coulomb 相互作用(ion 化した場合)などがある。もう1つは indirect な相互作用で, これは下地との軌道混成を通じて間接的に起こる。今までの取り扱いでは, これらの相互作用を無視してきたが, 吸着原子の長周期構造の原因を考えたり, 被覆率が高い場合を考えるときには, 重要であろう。

この節では, direct な相互作用はないとして, 6-2 節と同様の系で, 2つの吸着原子がある場合を考える(図13)。今の場合, 相互作用 V の matrix element は a-site と 1-site, b-site と 2-site の間にだけある。2つの原子が吸着したときの吸着エネルギーを ΔE_{ab} とする。また1つの原子だけが吸着したときの吸着エネルギーを, 各々 $\Delta E_a, \Delta E_b$ とする。これらの差 ΔW_{pair} を考える。

$$W_{\text{pair}} = \Delta E_{ab} - \Delta E_a - \Delta E_b \quad (6-11)$$

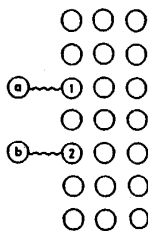


図 13

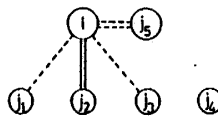


図 14

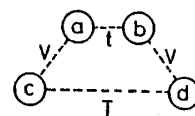


図 15

この量 W_{pair} は、 a -site と b -site の間に直接の相互作用が無いにもかかわらず存在し、下地表面を通じての、2つの吸着原子の indirect な相互作用を表わす。我々の LCAO base に基づく簡単なモデルではこの量を計算できるが、詳細は省略する。

6-4 解離吸着

表面から遠く離れている時は、分子であるものが、表面近くでは、原子に分かれて吸着する過程が解離吸着である。本節では、簡単なモデルで、解離吸着について見てみる。その前にまず、解離吸着の様子を定性的に理解し得る、overlap population に関する総和則について考えよう。(6-5)より

$$\begin{aligned} \sum_{j(\neq i)} \left| \frac{n_{ij}}{S_{ij}} \right|^2 &= \sum_{j(\neq i)} \left| \sum_{\lambda} f_{\lambda} C_{i\lambda}^* C_{j\lambda} \right|^2 \\ &= \sum_{\lambda} |C_{i\lambda}|^2 f_{\lambda} - \left(\sum_{\lambda} |C_{i\lambda}|^2 f_{\lambda} \right)^2 \\ &= n_{ii} (1 - n_{ii}) \end{aligned} \quad (6-12)$$

ここで

$$\sum_j C_{j\lambda}^* C_{j\mu} = \delta_{\lambda\mu}$$

を使った。(6-11)は overlap population に関する総和則を与える。これは図14の様に、 i -site のまわりの、いくつかの site が有限の n_{ij} を持つとき、何らかの原因で1つの site (例えば j_2 -site) との共有結合性が増し、 n_{ij_2} が増加すると他の n_{ij} は減少し、他の site との共有結合性が減ることを示す。解離吸着の過程に則して、この総和則の内容を言い直すと次の様になる。表面から離れているとき、共有結合で分子を形成しているいくつかの原子が、表面に近づき、表面原子との共有結合性を強めると、もとの分子をつくっている原子間の共有結合は弱まらなければならない。結局、解離して表面に吸着するのである。

次に解離吸着の過程を、簡単なモデルを使って、もう少し具体的に見てみよう。図15の様に、分子を作る2つの原子(a と b)と表面側の2つの原子(c と d)から成る系を考える。 a b 間の transfer integral を t , a c および b d 間のそれを V , c d 間のそれを T とする。*

* s -like 4軌道4電子系。局在軌道を全部実正数にしておく。エネルギーは局在軌道のエネルギーを基準に測る。すると transfer matrix は正になる。

この系の4つの固有エネルギーと、それに対応する固有状態の node の様子は求められて図16に示してある。

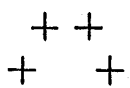
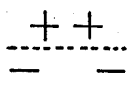
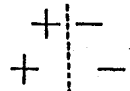
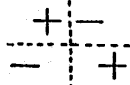
$1a_1$		$E(2b_2) = \frac{t+T}{2} + \sqrt{\left(\frac{t-T}{2}\right)^2 + V^2}$
$2a_1$		$E(1b_2) = \frac{t+T}{2} - \sqrt{\left(\frac{t-T}{2}\right)^2 + V^2}$
$1b_1$		$E(2a_1) = -\frac{t+T}{2} + \sqrt{\left(\frac{t-T}{2}\right)^2 + V^2}$
$2b_1$		$E(1a_1) = -\frac{t+T}{2} - \sqrt{\left(\frac{t-T}{2}\right)^2 + V^2}$

図 16

1・2は分子と表面の間の node のあるなし、 $a_1 \cdot b_1$ は鏡映面の node のあるなしを表わす。分子が表面に近づくと、 V が増大し、 t が減少するような軌道を考える(反応座標)。反応座標に応じた4つの固有エネルギーと、全エネルギーの様子を図17に示してある。これは以下の様なことを示している。表面から遠くにいるときは、分子内で bonding である $1a_1$ と、 $2a_1$ に2つずつ電子が入っているが、表面に近づくと分子を作っている原子と表面原子の間を bonding にしたほうがエネルギーが低くなって、 $1a_1$ と $1b_1$ に電子が入るようになる。全エネルギーのグラフを見ると、解離吸着をするためには、途中で活性障壁があることが分かる。以上を定性的にまとめると、分子が

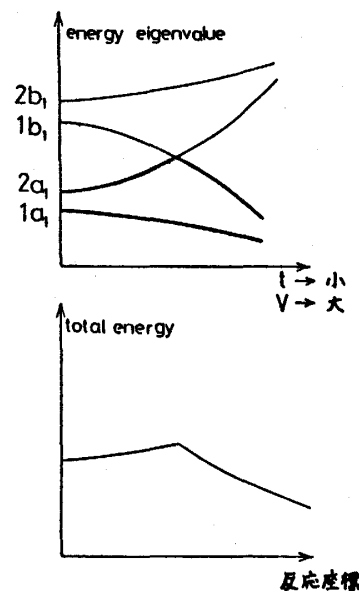


図 17

表面に近づいてくると、分子内の共有結合性が弱まり、表面との共有結合性が強まり、解離吸着する。ただし、活性化エネルギーが必要である。現実の系では活性エネルギーの有無、あるいはその大きさは分子がどのような位置から近づくか?、および吸着に関係する表面原子の軌道がどのようなものであるかによって、支配される。ここで述べた例では大きな活性エネルギーが現れたが、例えば分子の中心が遷移金属原子の真上にくるように接近するとき、活性エネルギーが殆んどないことを確かめることができる (ref. 8)。

§ 7 吸着・脱離の動的過程*

7-1 Introduction

吸着・脱離の動的過程を理論的に取り扱う際に、考えなければならない点は、以下の3つに要約されよう。

- 1) 断熱ポテンシャル面の大域的構造
- 2) 表面の ∞ 自由度との相互作用(エネルギーの散逸や揺らぎの原因としての熱浴)
- 3) 非断熱的過程(複数の断熱ポテンシャル面にわたる過程)

1) の断熱ポテンシャルというのは、吸着原子**と表面の原子の動きを止めたときの、吸着原子の配置に応じたエネルギーのことである。例えば、§5のモデルで d を変えたときのエネルギー変化を見ることに当る。また§6-4の吸着分子の配置に応じたエネルギーもこれに当る。realisticな計算をするためには、realisticな断熱ポテンシャルを求める必要があるがこれはなかなか難しい問題である。

今、何らかの方法で断熱ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が見つかったとしよう。そうすると吸着原子の運動は古典論で考えるか、量子論で考えるかに応じて、

$$m \ddot{\mathbf{r}} = -\text{grad } V(\mathbf{r}) \quad (7-1c)$$

もしくは

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (7-1q)$$

を使って計算できることになる。しかしこれだけではいけない。

2) に書かれているように、断熱ポテンシャルの中にはとり入れられていない、表面とのエネルギー授受を考える必要がある。考えるべきものはいろいろある。格子振動との相互作用、電子-正孔対励起との相互作用、etc. これをどういう形で(7-1c)や(7-1q)につけ加え

* ref.7), ref.8)に詳しい。

** 分子を含めて、この語で表わす。

るかというのが、また難しい。理論的計算で取り扱える簡単な形で、なおかつ現実をよく反映している形に定式化する必要がある。

表面との相互作用を表わす項が、 S として定式化できたとしよう。すると考えるべき式は

$$m \ddot{\mathbf{r}} = -\text{grad } V(\mathbf{r}) + S \quad (7-2c)$$

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + S \quad (7-2q)$$

のようなものになるだろう。^{*} これで原理的に問題は解けるだろう。しかし $V(\mathbf{r})$ にも S にも採り入れられていないが、表面の動的過程において、非常に重要な効果がある。

吸着原子の電子状態が異なると、当然 $V(\mathbf{r})$ の形は違うだろう。しかもある原子配置については、性質の違った電子状態が同一のエネルギーをとることもある。(これをポテンシャル面の交叉という。) よって、実際にはいくつもの断熱ポテンシャルを考慮に入れて計算しなければならない。これが3)の内容である。これを定式化するのは難しい。しかし必要である。急激な電子状態の変化を伴う化学反応はその例であり、(7-2c)や(7-2q)のような式では、この過程を記述できない。次節では、まず1)と2)を採り入れた理論を考えてみよう。

7-2 Stochastic Classical Trajectory Approach

本節では、1)・2)を採り入れた定式化で、Computerで計算されたものを紹介する。^{**}

古典力学的に考える。^{***} 吸着原子の座標を x_i ($i=1, 2, 3$)とする。結晶側の N 個の原子の座標をまとめて u_i ($i=1, 2, \dots, 3N$)とする。^{****} 結晶側の原子間の相互作用はharmonicであるとする[仮定1]。すなわち

$$\ddot{u}_i = -\sum_j Q_{ij} u_j \quad (7-3)$$

また \mathbf{x} と相互作用するのは、 \mathbf{x} 近くの少数の原子とする[仮定2]。その領域をprimary zoneと呼ぶ。primary zone内の原子の座標を y_i と書く。残りの領域をsecondary zoneと呼ぶ。その領域の原子の座標を z_i と書く。つまり、 u_i のうちいくつか(少数)が y_i で、残りが z_i である。 \mathbf{x} と相互作用するのが y_i だけだということは、断熱ポテンシャル

* (7-2)は象徴的に書いただけで、いつもこの様な単一の式で定式化できるというのではない。

** ref.9), ref.10)の一部を紹介している。

*** tunneling や diffraction が重要な場合は、これではいけないだろう。

**** 質量で重みをつけた座標である。

が \mathbf{x} と \mathbf{y} だけに依存するということである。

$$\ddot{\mathbf{x}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} V(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{z}^0) \quad (7-4)$$

\mathbf{z}^0 は secondary zone の原子の平衡位置。無限大の自由度との相互作用は、 \mathbf{y} の運動の中に取り入れられる。 \mathbf{y} の運動は (7-3) を通じて \mathbf{z} と、 V を通じて \mathbf{x} と関係づけられ次の様になる。

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{y}}(t) = & -\Omega^2 \mathbf{y}(t) - A(t) \mathbf{y}(t) \\ & - \int_0^1 A(t-t') \mathbf{y}(t') dt' + \mathbf{R}(t) \\ & - \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}} V(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \mathbf{z}^0) \end{aligned} \quad (7-5)$$

ただし Ω , \mathbf{R} , A は $\mathbf{z}(0)$, $\dot{\mathbf{z}}(0)$ と Ω_{ij} によって完全に記述される。^{*} (7-5) 式の右辺の意味は、secondary zone との間にある平均的な調和振動の項、delay のある friction の項、random force の項、およびポテンシャル力である。

\mathbf{R} と A には次の関係がある (今のモデルでは exact に導びかれる)。

$$\langle R(t) R^\dagger(0) \rangle = k_B T A(t) \quad (7-6)$$

$\langle \dots \rangle$ は初期位置の分布に関する平均。

A や \mathbf{R} は、 Ω_{ij} などの複雑な式であり、このまま計算をすることはできない。そこで我々は計算機で取り扱って、なおかつ、もっともらしい A や \mathbf{R} を計算することにする。実際には A にもっともらしい形を与えて、 $\mathbf{R}(t)$ は (7-6) を満たし、Gaussian 分布をするように与える。

実際に計算するときには与えられた \mathbf{x} , \mathbf{y} の初期条件に対して、random に発生させた何組もの $\mathbf{R}(t)$ によって、(7-4), (7-5) を解く。そしてそれを $\mathbf{R}(t)$ の分布について平均すれば、1つの初期条件から出発したときの、 \mathbf{x} と \mathbf{y} の挙動がわかる。さらに \mathbf{y} の初期条件については、canonical 分布を仮定して、上の結果を統計平均すれば、結局、与えられた初期条件に対する \mathbf{x} の挙動がわかることになる。

以上の方法は、stochastic classical trajectory 法と呼ばれ、適当な V や A を与えて、実際に計算されている。この計算で表面の動的過程で重要な量、accomodation coefficient や

* Ω , \mathbf{R} , A などは行列である。このあたりの計算は、ref.9) にある。

sticking probability, disorption rate 等が与えられ、実験ともある程度合わせられている。ある種の系を考えるには有用な方法であると思われる。例えば、希ガス原子のように反応性の乏しいものなら、3) の影響は少ないから、この計算も、もっともらしいかも知れない。

7-3 解析的な方法

本節でも 1), 2) のみを考慮に入れた問題を考える。前節では大規模な計算機実験の方法を述べたが、ここでは解析的に扱える非常に簡単なモデルを考える。

1次元で考え、ガス粒子(質量 M , 座標 x) が表面から受ける力が、

$$\text{断熱ポテンシャルによる力 } F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

$$\text{エネルギー散逸を表わす摩擦力} -\eta(x) M \dot{x}$$

$$\text{random force } A(x, t)$$

の3つで表わされるというモデルを考える。ガス粒子の運動方程式は、

$$\left. \begin{aligned} \dot{p} &= F(x) - \eta(x)p + A(x, t) \\ \dot{x} &= \frac{p}{M} \end{aligned} \right\} \quad (7-7)$$

random force は white spectrum を持つ Gauss 過程をなすとすると、(7-7)より分布函数 $f(p; x, t)$ に対する方程式が得られる。*

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{M} \frac{\partial f}{\partial x} + F \frac{\partial f}{\partial p} = \eta \frac{\partial}{\partial p} \left(p + M k T \frac{\partial}{\partial p} \right) f \quad (7-8)$$

ただし定常状態として、断熱ポテンシャルに応じた熱平衡状態が得られるために

$$\langle A(x, t) A(x, t') \rangle = 2 M k T \eta(x) \delta(t - t') \quad (7-9)$$

が要請される。

まず図 18 の様な断熱ポテンシャルを考えることにしよう。ポテンシャルの谷に捕えられていたガス粒子が、表面からエネルギーをもらって、山を越えて表面から離れていく割合を disorption rate (脱離速度) という。この disorption rate κ は、方程式(7-8) とポテン

* 例えば ref. 11) を見よ。

シャルの形から計算できる。($\eta(x)$ は谷付近で一定値 η をとる)

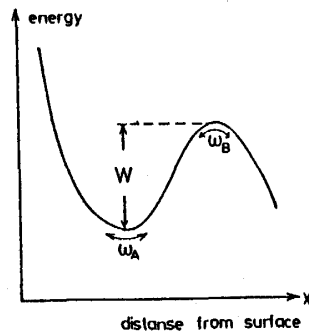


図 18 ガス粒子の質量を M として, $M\omega_A^2, M\omega_B^2$ がそれぞれの位置での断熱ポテンシャルの曲率を与える。

$\eta \ll \omega_A kT / 2\pi W$ のとき

$$\kappa \sim \frac{\eta W}{kT} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

$\omega_A kT / 2\pi W \ll \eta \ll \omega_B / 2\pi$ のとき

$$\kappa \sim \frac{\omega_A}{2\pi} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

$\omega_B / 2\pi \ll \eta$ のとき

$$\kappa \sim \frac{\omega_A \omega_B}{2\pi \eta} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

(7-10)

このようにして, 簡単なモデルで定性的様子がわかる。 η が中間的な値の時, 絶対反応速度論的な描像が成り立っている。

一般に表面近くで谷のある断熱ポテンシャルを考えると, 谷に捕えられたガス粒子は ω_A で振動する。1回の振動(衝突)で失うエネルギー $\Delta\varepsilon$ は

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &\sim \int_0^{\text{周期}} \eta M \dot{x}^2 dt \sim \eta M \langle \dot{x}^2 \rangle \frac{2\pi}{\omega_A} \\ &\sim \eta \frac{2\pi}{\omega_A} W \end{aligned}$$

(7-11)

与えられる(η は谷付近の値)。

今, 何らかの方法(例えば上記の近似式(7-11))で $\Delta\varepsilon$ が得られたとする。これは1回の

衝突で失う平均のエネルギーである。だから、実際に1回衝突した時には、もっと多くのエネルギーを失うかも知れない。そんなにエネルギーを失わないかも知れない。あるいはエネルギーを得るかも知れない(脱離の原因となるだろう)。したがって1回の衝突でどれくらいのエネルギーを失うかということは、統計的に取り扱わなければならない。最も一般的には、もとのエネルギーが ε であるとき、1回の衝突の後のエネルギーが ε' になる確率 $W(\varepsilon', \varepsilon)$ を考える必要がある。

今、何らかの方法で $W(\varepsilon', \varepsilon)$ が得られたとしよう。遠方から表面付近にやってきて、ポテンシャル谷に捕えられ、以後何回衝突しても谷から出られないとき、そのガス粒子は表面に吸着されたという。表面(温度 T_s)にガス(温度 T_g)が当たる場合に、ガス粒子が吸着される確率(sticking probability) $S(T_g, T_s)$ は、 $W(\varepsilon', \varepsilon)$ の知識から得られる。それを以下に見よう。ガス粒子($\varepsilon > 0$)が表面にやってきて、1回衝突した後にポテンシャルの谷に捕われる(i. e. 衝突後のエネルギー $\varepsilon_1 < 0$ となる)確率は

$$\int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_1, \varepsilon) d\varepsilon_1$$

1回衝突して、捕えられ、2回目に衝突してエネルギー ε_2 になる確率は

$$\int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_1, \varepsilon) d\varepsilon_1 W(\varepsilon_2, \varepsilon_1)$$

従って2回目までの衝突で、ずっと谷に捕えられている確率は

$$\int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_1, \varepsilon) d\varepsilon_1 \int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_2, \varepsilon_1) d\varepsilon_2$$

同様にして、無限回衝突しても、ずっと谷に捕えられている確率 $P(\varepsilon)$ は

$$P(\varepsilon) = \int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_1, \varepsilon) d\varepsilon_1 \int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_2, \varepsilon_1) d\varepsilon_2 \\ \cdot \int_{-\infty}^0 W(\varepsilon_3, \varepsilon_2) d\varepsilon_3 \dots$$

積分方程式で書けば

$$P(\varepsilon) = \int_{-\infty}^0 W(\varepsilon', \varepsilon) P(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (7-12)$$

$W(\varepsilon', \varepsilon)$ は表面温度 T_s に依っていて、 $P(\varepsilon)$ もそうであるので $P(\varepsilon; T_s)$ と書こう。

sticking probability $S(T_g, T_s)$ はこの $P(\varepsilon; T_s)$ をガス粒子のエネルギー分布(Boltzmann分布)で平均すればよい。

$$S(T_g, T_s) = \frac{1}{kT_g} \int_0^{\infty} P(\epsilon; T_s) e^{-\epsilon/kT_g} d\epsilon \quad (7-13)$$

このように $W(\epsilon', \epsilon)$ が分かれば S はわかる。

さて我々は, $W(\epsilon', \epsilon)$ に対して最も簡単な形を使うことにしよう。 $W(\epsilon', \epsilon)$ は $\epsilon' - \epsilon$ にも依存するとして, $\epsilon' - \epsilon$ が平均値 $-\Delta\epsilon$ のまわりに Gauss 分布していると仮定する。以上の仮定と detailed balance の要請

$$W(\epsilon', \epsilon) e^{-\epsilon/kT_s} = W(\epsilon, \epsilon') e^{-\epsilon'/kT_s} \quad (7-14)$$

を合わせると,

$$W(\epsilon', \epsilon; T_s) = (4\pi kT_s \Delta\epsilon)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(\epsilon' - \epsilon + \Delta\epsilon)^2}{4kT_s \Delta\epsilon}\right\} \quad (7-15)$$

となる。^{*} この W に対して S は計算されている。

$kT_s < \Delta\epsilon$ のとき

$$\begin{aligned} S(T_g, T_s) &= 1 - \exp(-\Delta\epsilon/kT_g) \\ &\quad - \frac{1}{2kT_g} \left[\frac{\exp(-\Delta\epsilon/kT_g) - \exp(-\Delta\epsilon/(kT_s \Delta\epsilon)^{1/2})}{1/(kT_s \Delta\epsilon)^{1/2} - 1/kT_g} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\exp(-\Delta\epsilon/kT_g)}{1/(kT_s \Delta\epsilon)^{1/2} + 1/kT_g} \right] \end{aligned} \quad (7-16)$$

$kT_s > \Delta\epsilon$ のとき

$$\begin{aligned} S(T_g, T_s) &= 1 - \exp(-\Delta\epsilon/kT_g) \\ &\quad - \frac{1/kT_g}{1 + (kT_s/\Delta\epsilon)^{1/2}} \left[\frac{(kT_s/\Delta\epsilon)^{1/2}}{1/kT_s - 1/kT_g} (\exp(-\Delta\epsilon/kT_g) \right. \\ &\quad \left. - \exp(-\Delta\epsilon/kT_s)) - \frac{\exp(-\Delta\epsilon/kT_g)}{1/kT_g + 1/(kT_s \Delta\epsilon)^{1/2}} \right] \end{aligned}$$

$T_s = T_g = T$ の場合を考えよう。

$$kT \gg \Delta\epsilon \quad S = \Delta\epsilon/kT \quad (7-17)$$

* このあたりの計算は ref.12) にある。

$$kT \ll \Delta \epsilon \quad S = 1 - \frac{1}{2} \exp\left(-\sqrt{\frac{\Delta \epsilon}{kT}}\right)$$

したがって等温のときの sticking probability の様子は図 19 の様なものである。

吸着・脱離の過程で重要なもう 1 つの量に energy accomodation coefficient $\alpha(T_g, T_s)$ がある。これは、ガス粒子から表面へと失なわれるエネルギーの割合を示す量であり、実験で観測しやすい。希ガスの様に内部自由度がないガスに対しては、

$$\alpha(T_g, T_s) = S(T_g, T_s) \tag{7-18}$$

なることが知られている。 $T_g = T_s$ の場合の実験値に対して、以上の理論でパラメータを変えて fit させる試みがなされている (図 20 を見よ)。

以上、この節で見た様に、 $\Delta \epsilon$ は表面での反応速度を規定する重要なパラメーターである。これが表面の物性とどの様に関係しているかを知るための手法を次節で考えてみよう。

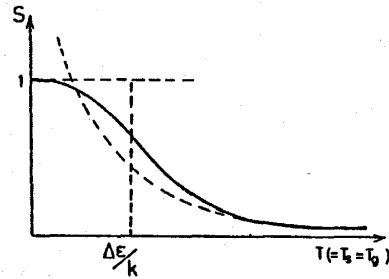


図 19

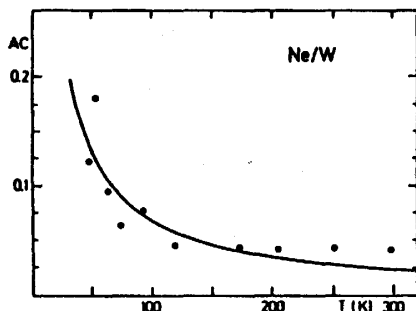


Fig. 3. Isothermal accomodation coefficient as a function of temperature for Ne on tungsten. The dots indicate the experimental data of [9], the line is the fit from our theory with $\gamma/v_0 = 0.03$

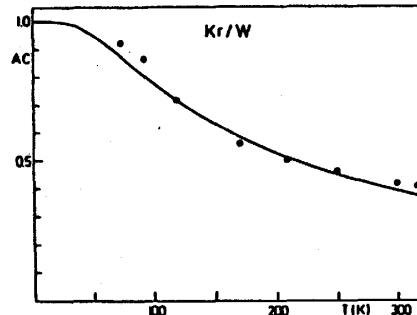


Fig. 5. Same as Fig. 3 for Kr on tungsten, with $\gamma/v_0 = 0.094$

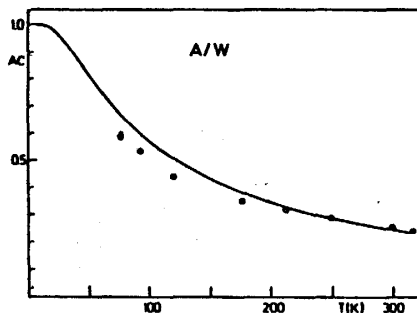


Fig. 4. Same as Fig. 3 for Ar on tungsten, with $\gamma/v_0 = 0.085$

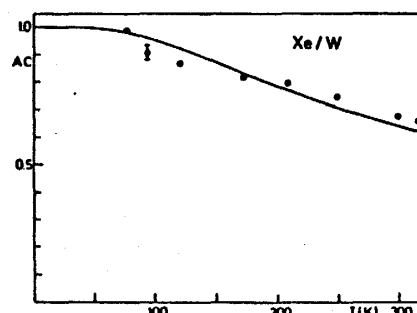


Fig. 6. Same as Fig. 3 for Xe on tungsten, with $\gamma/v_0 = 0.12$

図 20

7-4 $\Delta\varepsilon$ と表面物性の関係

前節で見た様に、1回の衝突当りのエネルギー散逸量 $\Delta\varepsilon$ は、表面の動的過程を支配する重要なパラメーターである。前節では、摩擦係数 η を導入し、これと $\Delta\varepsilon$ を関係づける大ざっぱな式を与えた。 η はもともと表面の ∞ 自由度へのエネルギー散逸を記述するために導入したもので、ミクロな表面物性とは何ら関係づけられていなかった。本節では、 $\Delta\varepsilon$ と表面物性を直接関係づける一つの方法を考える。次の様な Hamiltonian を考えよう。

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} + \sum_q \hbar \omega_q \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right) + \sum_q \left(\Gamma_q(\mathbf{r}) a_q + \text{h.c.} \right) \quad (7-19)$$

第1項は断熱ポテンシャル中を動くガス粒子の Hamiltonian, 第2項は表面の熱浴ボゾン系の Hamiltonian, 第3項はガス粒子とボゾン系との相互作用を表わす。熱浴の自由度としては、格子振動, プラズモン, 低エネルギー域における電子-正孔対励起などが考えられるが、それらはいずれも(7-19)の形の定式化できる。

ガス粒子の運動エネルギーが比較的大きいという仮定のもとで、 $\Delta\varepsilon$ は Hamiltonian の形から解析的に決められる。^{*} すなわち

$$\Delta\varepsilon = \sum_q \hbar \omega_q |F_q|^2 \quad (7-20)$$

$$F_q = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_q(\mathbf{r}(t)) e^{i\omega_q t} dt \quad (7-21)$$

である。またエネルギーの遷移確率の式(7-15)を導くことができる。(7-20)式はより一般的には、吸着子-熱浴系間の相互作用ポテンシャル $F(\omega)$ と、熱浴系の応答関数の散逸部分 $\chi''(\omega)$ によって、

$$\Delta\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega}{\pi} |F(\omega)|^2 \chi''(\omega) d\omega$$

と表わせることに注意しよう。この様にして、種々の表面物性と $\Delta\varepsilon$ の関係を知ることができる。表面物性を変化させて、反応速度を制御することも、原理的に可能であることになる。

* ref.7)にある。

7-5 結び

以上, 7-2~7-4 で問題 1), 2) に関する考察を行なった。7-1 で述べた様に, 表面での動的過程では, 複数の断熱ポテンシャルにまたがった現象を考えることが, 非常に重要である。しかし, 本講義においては, 時間の都合上, この点について多くを聞くことができなかった。この様な非断熱的過程は重要ではあるが, その理論的取り扱いが難しいようであり, 今後の研究に期待される部分が多いようである。塚田先生御自身も, この問題に関心を持たれ, 精力的に研究されているようである。

以上で講義ノートは終わりである。前半は教育的な内容であり, 後半は現在の研究の一部をうかがい知ることのできる内容であった。全体として, 難解な点も多かったが, 大変興味深いものであった。

Appendix-A

次の様に operator $G_0(E-i\delta)$, $G(E-i\delta)$ を定義する。

$$G_0(E-i\delta) = \frac{1}{E-i\delta-H_0} \quad (\text{A-1})$$

$$G(E-i\delta) = \frac{1}{E-i\delta-H} \quad (\text{A-2})$$

(2-4) より

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (\text{A-3})$$

である。また

$$G(m, n; \mathbf{k}_{\parallel}) = \langle \mathbf{k}_{\parallel}, m | G | \mathbf{k}_{\parallel}, n \rangle$$

$$G_0(m, n; \mathbf{k}_{\parallel}) = \langle \mathbf{k}_{\parallel}, m | G_0 | \mathbf{k}_{\parallel}, n \rangle$$

$$V(m, n; \mathbf{k}_{\parallel}) = \langle \mathbf{k}_{\parallel}, m | V | \mathbf{k}_{\parallel}, n \rangle$$

の定義を使う。以下, 特に断らない限り単一の \mathbf{k}_{\parallel} を考えるので, \mathbf{k}_{\parallel} を省略する。簡単な計算により,

$$\begin{aligned}
 G_0(m, n) &= \frac{1}{N_{\perp}} \sum_{k_{\perp}} e^{i(m-n)k_{\perp}a} / E - i\delta - E(\mathbf{k}) \\
 &= \frac{i}{\mu} \left(\frac{\omega + i\mu}{2T} \right)^{m-n}
 \end{aligned} \tag{A-4}$$

となる。 ω は(2-14)式で定義される。 μ は $|\omega| < 2|T|$ のときは(2-15)式で定義され、

$$\mu = \sqrt{4T^2 - \omega^2}.$$

$\omega > 2|T|$ では、

$$\mu = i \sqrt{\omega^2 - 4T^2},$$

$\omega < -2|T|$ では、

$$\mu = -i \sqrt{\omega^2 - 4T^2}$$

である。 $G_0(m, n)$ は $m-n$ のみに依存するので、今後 $G_0(m-n)$ と記す。(2-6)の V の形を(A-3)に入れて計算すると、

$$\begin{aligned}
 G(m, n) &= G_0(m-n) + G_0(m+1)(-T)G(0, n) \\
 &\quad + G_0(m)(-T)G(-1, n) + G_0(m)\varepsilon G(0, n)
 \end{aligned} \tag{A-5}$$

これから

$$G(0, n) = \frac{G(-n)}{1 + TG_0(1) - \varepsilon G_0(0)} \tag{A-6}$$

(A-5), (A-6)より

$$G(m, m) = G(0) + \frac{\{-TG_0(m+1) + \varepsilon G_0(m)\} G_0(-m)}{1 + TG_0(1) - \varepsilon G_0(0)} \tag{A-7}$$

(A-4), (A-7)より

$$G(m, m) = \frac{i}{\mu} \left\{ 1 + \frac{\mu - i(\omega - 2U_0)}{\mu + i(\omega - 2U_0)} \left(\frac{\omega + i\mu}{2T} \right)^{2m} \right\} \tag{A-8}$$

G や G_0 から ρ_m や ρ^0 が分かる。

$$\rho_m(E) = (\pi N_{\parallel})^{-1} \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow +0} \sum_{k_{\parallel}} G(m, m; \mathbf{k}_{\parallel}) \tag{A-9}$$

$$\rho^0(E) = (\pi N_{\parallel})^{-1} \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow +0} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} G^0(m, m; \mathbf{k}_{\parallel}) \quad (\text{A-10})$$

(A-9), (A-10)に (A-8), (A-4)を使えば, (2-10) ~ (2-15)が出る。

Appendix-B

(4-2)より $V(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$ は

$$V(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} V_{\mathbf{G}_{\parallel}}(z) e^{i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (\text{B-1})$$

と展開できる。また $\psi(\mathbf{r})$ は

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} C_{\mathbf{k}_{\parallel}}(z) e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (\text{B-2})$$

と展開できる。(B-1), (B-2)の形を Schrödinger 方程式(4-5)に入れると, 次の式が導かれる。

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}_{\parallel}}(z) + \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} V_{-\mathbf{G}_{\parallel}}(z) C_{\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}}(z) \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} C_{\mathbf{k}_{\parallel}}(z) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B-3})$$

これは Schrödinger 方程式(に周期境界条件を採用したもの)に同値である。この式は, 逆格子ベクトルだけ異なった係数を結びつけるので, 各固有状態は

$$\psi_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{(E)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} C_{\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}}^{(E)}(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (\text{B-4})$$

と書ける。以後エネルギーと \mathbf{k}_{\parallel} を fix して考え

$$C_{\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}}^{(E)}(z) = \varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}}(z) \quad (\text{B-5})$$

と書くと

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} \varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}}(z) e^{i\mathbf{G}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (\text{B-6})$$

この $\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel}}$ の定義を (B-3) に代入して, 少し書き直せば (4-6) に至る。

Appendix-C

系の Hamiltonian H は

$$H = H_0 + V \quad (\text{C-1})$$

$$H_0 = \varepsilon_a a_a^\dagger a_a + H_{\text{crystal}} \quad (\text{C-2})$$

$$H_{\text{crystal}} = \sum_i \varepsilon a_i^\dagger a_i + \sum_{ij} U_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (\text{C-3})$$

$$V = V_{a1} a_a^\dagger a_1 + V_{1a} a_1^\dagger a_a \quad (\text{C-4})$$

さらに (6-8) より

$$V_{a1} = V_{1a} = v S_{1a} \quad (\text{C-5})$$

が仮定されている。 H_{crystal} は適当な unitary transformation で対角化され

$$H_{\text{crystal}} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad (\text{C-6})$$

$$\left. \begin{aligned} a_{\mathbf{k}}^\dagger &= \sum_i \langle i | \mathbf{k} \rangle a_i^\dagger \\ a_i^\dagger &= \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | i \rangle a_{\mathbf{k}}^\dagger \end{aligned} \right\} \quad (\text{C-7})$$

ここでは結晶全体に広がったエネルギー状態だけがあるとして

$$|\langle i | \mathbf{k} \rangle|^2 = \frac{1}{N} \quad (\text{C-8})$$

とする (N は結晶の site 数)。

以下の operator を導入する。

$$G(E) = \frac{1}{E - H} \quad (\text{C-9})$$

$$g(E) = \frac{1}{E - H_0} \quad (\text{C-10})$$

今後, $\langle a | V | \mathbf{k} \rangle$ 等を $V_{a\mathbf{k}}$ で表わす。すると $G_{a\mathbf{k}}(E)$ は計算できて

塚田 捷

$$G_{ak}(E) = \frac{V_{ak} g_{kk}}{E - \varepsilon_a - \Gamma(E)} \quad (\text{C-11})$$

ただし

$$\Gamma(E) = \sum_k |V_{ak}|^2 g_{kk} = |v|^2 |S_{a1}|^2 \sum_k \frac{g_{kk}}{N} \quad (\text{C-12})$$

$$\left[\begin{array}{l} V_{ak} = \langle a | V | k \rangle = \sum_i \langle a | V | i \rangle \langle i | k \rangle \\ \\ = V_{a1} \langle 1 | k \rangle \\ \\ = v S_{a1} \langle 1 | k \rangle \end{array} \right] \quad (\text{C-13})$$

また、以上の結果を使えば

$$\begin{aligned} G_{a1} &= \langle a | G | 1 \rangle = \sum_k \langle a | G | k \rangle \langle k | 1 \rangle \\ &= \frac{1}{E - \varepsilon_a - \Gamma(E)} \sum_k V_{ak} g_{kk} \langle k | 1 \rangle \\ &= \frac{\Gamma(E)}{E - \varepsilon_a - \Gamma(E)} \frac{v S_{a1}}{|v|^2 |S_{a1}|^2} \end{aligned} \quad (\text{C-14})$$

overlap population n_{a1} は (6-5) より

$$\begin{aligned} n_{1a} &= S_{1a} \sum_\lambda f_\lambda C_{1\lambda}^* C_{a\lambda} \\ &= S_{1a} \sum_\lambda f_\lambda \langle \lambda | a_1^\dagger a_a | \lambda \rangle \\ &= S_{1a} \int^{E_F} dE \lim_{\delta \rightarrow +0} \text{Im} \frac{1}{\pi} G_{a1}(E - i\delta) \\ &= \frac{v}{|v|^2} \int^{E_F} dE \frac{\Delta / \pi}{(E - \varepsilon_a - A)^2 + \Delta^2} (E - \varepsilon_a) \end{aligned} \quad (\text{C-15})$$

ただし

$$A + i\Delta = \lim_{\delta \rightarrow +0} \Gamma(E - i\delta) \quad (\text{C-16})$$

また、通常 $v < 0$ なので、(6-9) に至る。

References

- 1) D. Kalkstein and P. Soven *Surface Sci.* **26** (1971) 85
- 2) アシュクロフト・マーミン (吉岡書店), 固体物理の基礎 (上 II) 505 ページ。
- 3) D. M. Newns *Phys. Rev.* **178** (1969) 1123
- 4) ランダウ・リフシッツ (東京図書), 電磁気学 1 11 ページ。
- 5) 芳田 奎 (共立出版) 物理学最前線 5 142 ページ。
- 6) 近藤 淳 (裳華堂) 金属電子論 第 5 章。
- 7) 塚田 捷, *フィジクス* **4** (1983) 196.
- 8) 塚田 捷, *固体物理* **18** (1983) 641.
- 9) J. C. Tully *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 1975
- 10) J. C. Tully *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 6333
- 11) 岩波講座 現代物理学の基礎 5 統計物理学 第 6 章
- 12) H. Müller and W. Brenig *Z. Phys.* **B34** (1979) 165