

分子線の固体表面での回折

北大触媒研 浜 渦 允 紘

§ 1. 緒 論

最近, エネルギーが数+meV から数百meV の H, D, ^3He , ^4He , H_2 および D_2 の原子線および分子線を $\text{LiF}(001)$ および $\text{Na}(001)$ の表面に衝突させたとき, 回折* ビームの強度曲線に多くの異常があらわれることが見いだされている。¹⁻⁵⁾ これ等の異常は, (00) ビームの強度曲線には鋭い極小として, $(1\bar{1})$ および $(0\bar{1})$ ビームの強度曲線には極大としてあらわれるのが特徴である。

この研究では, 1) 原子(分子)-フォノン相互作用の効果を完全に取り入れた回折の方程式を導びき, この方程式に基づき, 2) 強度曲線に異常があらわれない時の近似解, および, 3) 強度曲線に異常があらわれる時の近似解を求め, 4) 実際にこの解を用いて H の $\text{NaF}(001)$ による回折強度のモデル計算し, 実験と比較することにより, 共鳴エネルギーのシフトおよび共鳴幅, したがって, 共鳴状態の寿命を求める。

なお, §6 で, これまでの強度曲線にあらわれる異常(しばしば共鳴散乱⁶⁾とも呼ばれる)の研究についての議論がなされる。

§ 2. 原子-フォノン相互作用を考慮した回折の方程式

結晶が状態 $X_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ にあるとき, 質量 M , エネルギー $E_i = \hbar^2 k_n^2 / 2M$ の原子が入射し, 相互作用ポテンシカル $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ の中を運動しているとする。結晶のハミルトニアンを $h(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ そのエネルギーと固有関数を e_n , $X_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ とする;

$$h(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) X_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = e_n X_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1)$$

全系の波動関数を $F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ とし, $X_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ で次のように展開する。

* 以下, coherent な弾性散乱をさす。

浜渦允紘

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Sigma \psi_m(\mathbf{r}) X_m(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2)$$

$F(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ の満たす方程式は次のようになる；

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hbar(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] F(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (e_n + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M}) F(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3)$$

(2) 式で、 $\psi_n(\mathbf{r})$ が弾性散乱波を、 $\psi_m(\mathbf{r}) (m \neq n)$ が非弾性散乱波をあらわす。したがって、回折の問題を解くには、(3) 式で $\psi_m(\mathbf{r})$ を消去し $\psi_n(\mathbf{r})$ の方程式を求める必要がある。Feshbach の方法⁷⁾に従って、これを行なうと(1) 式—(3) 式より次式を得る。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V_{nn}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_n \frac{1}{E - \mathbf{H} + i\eta} \mathbf{V}_n^+ \right] \psi_n(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M} \psi_n(\mathbf{r}), \quad (4)$$

ただし、

$$E = e_n + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M}, \quad V_{nm}(\mathbf{r}) = \langle X_n, V X_m \rangle, \quad (5)$$

$$\mathbf{V}_n = [V_{n0}, \dots, V_{nn-1}, V_{nn+1}, \dots], \quad (6)$$

および

$$H_{pq} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \delta_{pq} + V_{pq} + e_p \delta_{pq} \quad (p, q \neq n). \quad (7)$$

(4) 式で、 $V_{nn}(\mathbf{r})$ が回折を引き起すポテンシャル・エネルギーであり、 $\mathbf{V}_n [E - \mathbf{H} + i\eta]^{-1} \mathbf{V}_n^+$ が種々の非弾性散乱の弾性散乱への効果をあらわす。以下、 $V_{nn}(\mathbf{r})$ として結晶の初期状態について thermal average をとった $\langle V_{nn}(\mathbf{r}) \rangle_T$ を用いることにする。これによって、原子 1 の変位ベクトルを U_1 、ある散乱ベクトルを $\mathbf{S}$ としたとき、 m -フ

オノン・プロセスに対して,⁸⁾

$$\langle e^{i\mathbf{S}\mathbf{U}_l} \rangle_T^{(m)} = \frac{(i\mathbf{S}\mathbf{U}_l)^m}{m!} e^{-\frac{1}{2}\langle (\mathbf{S}\mathbf{U}_l)^2 \rangle_T}, \quad (8)$$

のような因子が $\langle V_{nn}(\mathbf{r}) \rangle_T$ の中にはいつていることに注意する。

さて、結晶表面に平行な並進対称性を仮定すると回折の問題を解くことは、

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \psi_{\mathbf{G}}(z) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{R}}, \quad (9)$$

の $\psi_{\mathbf{G}}(z)$ を決める問題に帰着する。ここで $\mathbf{K}$ は入射波の波数ベクトルの表面成分、 $\mathbf{G}$ は表面の逆格子ベクトルである。また、表面に $x-y$ 面をとり、 z 軸を真空方向にとる。

$\mathbf{R} = (x, y)$ 。 $\langle V_{nn}(\mathbf{r}) \rangle_T$ を次のように展開する；

$$\langle V_{nn}(\mathbf{r}) \rangle_T = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}}(z) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}}. \quad (10)$$

(4), (9) および(10)式より、 $\psi_{\mathbf{G}}(z)$ の満たす方程式として次式を得る；

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dz^2} + V_0(z) + W_{\mathbf{G}\mathbf{G}} - \frac{\hbar^2 K_{\mathbf{G}z}^2}{2M} \right] \psi_{\mathbf{G}}(z) \\ &= - \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}} [V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}(z) + W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}] \psi_{\mathbf{G}'}(z), \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、

$$\frac{\hbar^2 K_{\mathbf{G}z}^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M} - \frac{\hbar^2}{2M} (\mathbf{K} + \mathbf{G})^2, \quad (12)$$

$$W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \phi_{\alpha}(z) = \int dz' U_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(z, z') \phi_{\alpha}(z'), \quad (13)$$

および

$$U_{GG'}(z, z') = \int \frac{d\mathbf{R}}{\Omega} \int \frac{d\mathbf{R}'}{\Omega} e^{-i(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}} \\ \times \langle \mathbf{V}_n \rangle_T \frac{1}{E + \mathbf{H} + i\eta} \langle \mathbf{V}_n^+ \rangle_T e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}'}, \quad (14)$$

ここで、 Ω は表面の単位格子の面積である。(11)式で、 $W_{GG'}$ を無視すると Laue の方程式⁹⁾に帰着する。これまで、分子線の回折の問題は Laue の方程式を基にして、いくつかの解法が提案されて来たが、^{6, 10-13)}この線に沿った研究では、異常の intensity profileの説明に失敗して来た。この研究では、一般化された方程式(11)式の解法を試みる。簡単のため、以下、

$$\hat{V}_{GG'} = V_{G-G'} + W_{GG'}, \quad (15)$$

とかく。(11)式を積分方程式に変換するため、まず、方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dz^2} + V_0(z) \right] \phi_\alpha(z) = E_\alpha \phi_\alpha(z), \quad (16)$$

を考える。 $V_0(z)$ として、普通 Mose Potential

$$V_0(z) = D [e^{-2\kappa z} - 2e^{-\kappa z}], \quad (17)$$

が使われ、 D, κ は共鳴条件から決められる。⁵⁾ $E_\alpha > 0$ のとき、 ξ_α を位相因子として $\phi_\alpha(z)$ を次のように規格化しておく；

$$\phi_\alpha(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 2\cos(\alpha z + \xi_\alpha). \quad (18)$$

以下、演算子の表示として、(16)式のハミルトニアンが対角線形になる表示を採用する。仮定、

$$U_{GG}(z, z') = \langle U_{GG} \rangle \delta(z - z'), \quad (19)$$

を設けると、(11) 式は、次の積分方程式に変換される；

$$\begin{aligned} \psi_G(z) = & \phi_0(z) \delta_{G0} + \int \left[\sum_n \phi_n(z) G(K_{Gz} | n) \phi_n^*(z') \right. \\ & \left. + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \phi_\alpha(z) G(K_{Gz} | \alpha) \phi_\alpha^*(z') \right] \sum_{G'}^{G \neq G} \hat{V}_{GG'}(z) \psi_{G'}(z') dz', \end{aligned} \quad (20)$$

ただし、

$$G(K_{Gz} | \alpha)^{-1} = \frac{\hbar^2 K_{Gz}^2}{2M} - \langle U_{GG} \rangle - E_\alpha. \quad (21)$$

(18) 式および(20) 式より、回折ビーム $\mathbf{G}$ の振幅 $\langle G | S_{G0} | 0 \rangle$ として次式を得る；

$$\langle G | S_{G0} | 0 \rangle = \delta_{G0} - \frac{i}{2K_{Gz}} \frac{2M}{\hbar^2} \langle G | T_{G0} | 0 \rangle, \quad (22)$$

ただし、 T 行列を次式で定義する；

$$T_{G0} | 0 \rangle = \sum_{G'}^{G \neq G} \hat{V}_{GG'}(z) \psi_{G'}(z). \quad (23)$$

回折ビーム $\mathbf{G}$ の強度 I_G は、(22) 式より

$$I_G = \frac{K_{Gz}}{K_{0z}} |\langle G | S_{G0} | 0 \rangle|^2, \quad (24)$$

で与えられる。(20) 式で $\psi_G(z)$ を求めるよりは、(24) 式からわかるように T 行列の満たす方程式を解くのが、ずっと便利である。このため、(20) 式および(23) 式より次式を得る；

$$\langle \beta | T_{G0} | 0 \rangle = \langle \beta | \hat{V}_{G0} | 0 \rangle (1 - \delta_{G0})$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{G'}^{G \neq G} \left[\sum_n \langle \beta | \hat{V}_{GG'} | n \rangle G(K_{G'z} | n) \langle T_{G'o} | o \rangle \right. \\
 & \left. + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle \beta | \hat{V}_{GG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | T_{G'o} | o \rangle \right]. \quad (25)
 \end{aligned}$$

(25) 式は、 $\langle \beta | T_{G_o} | o \rangle$ を決める無限次元の連立一次方程式で、これを解くには適当な近似にたよらなければならない。以下に、回折ビームの強度曲線に異常がないときに分けて妥当な近似解を求めよ。

§ 3. 回折強度曲線に異常があらわれないときの近似解

回折ビーム $\mathbf{G}$ の強度 I_G を計算するには、 $\langle G | T_{G_o} | o \rangle$ を求めなければいけない。(25) 式より、次式を得る；

$$\begin{aligned}
 \langle G | T_{G_o} | o \rangle & = \langle G | \hat{V}_{G_o} | o \rangle (1 - \delta_{G_o}) \\
 & + \sum_{G'}^{G \neq G} \left[\sum_n \langle G | \hat{V}_{GG'} | n \rangle G(K_{G'z} | n) \langle T_{G'o} | o \rangle \right. \\
 & \left. + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle G | \hat{V}_{GG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | T_{G'o} | o \rangle \right]. \quad (26)
 \end{aligned}$$

ところで、分子線の回折の条件下では、

$$|V_{G-G'}| \ll |V_o|, \quad |\hat{V}_{GG'}| \ll |\hat{V}_{GG}|, \quad (27)$$

が成立する。⁵⁾ したがって、強度曲線に異常があらわれないときには、(26) 式は、2 次の歪曲波ボルン近似 (DWBA) で十分良い解と思われる。このとき、(26) 式の解として次式を得る；

$$\langle G | T_{G_o} | o \rangle^{(2)} = \langle G | V_{G_o} | o \rangle (1 - \delta_{G_o})$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{G'}^{G \neq G} \left[\sum_n \langle G | \hat{V}_{GG'} | n \rangle G(K_{G'z} | n) \langle n | \hat{V}_{G'o} | o \rangle \right] \\
& + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle G | \hat{V}_{GG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | \hat{V}_{G'o} | o \rangle \rangle. \quad (28)
\end{aligned}$$

§ 4. 回折強度曲線に異常があらわれるときの近似解

条件,

$$\left| \frac{\hbar^2 K_{Rz}^2}{2M} - E_r - \Delta_{Rr} \right| < \Gamma_{Rr}, \quad (29)$$

が満たされるとき, 回折強度曲線に極大や極小があらわれ, このとき R ビームが $|r\rangle$ と共鳴していると言われる。ここで, Δ_{Rr} および Γ_{Rr} は, 夫々, 共鳴エネルギーのシフトおよび共鳴線の幅である。^{*} このとき, (28) 式のような摂動展開は,

$$\frac{\langle G | \hat{V}_{GR} | r \rangle \langle r | \hat{V}_{RG'} | G' \rangle}{\frac{\hbar^2 K_{Rz}^2}{2M} - \langle U_{RR} \rangle - E_r}, \quad (30)$$

のような因子を含むため発散する。(29) 式の条件下での妥当な近似解を求めるため (26) 式を次のように書きかえる;

$$\langle G | T_{Go} | o \rangle = \langle G | T_{Go} | o \rangle_p + \langle G | T_{Go} | o \rangle_r, \quad (31)$$

ただし,

$$\langle G | T_{Go} | o \rangle_r = \langle G | \hat{V}_{GR} | r \rangle G(K_{Rz} | r) \langle r | T_{Ro} | o \rangle, \quad (32)$$

および,

* (42) 式および (43) 式で定義される

$$\begin{aligned}
 \langle G | T_{G_0} | o \rangle_p &= \langle G | \hat{V}_{G_0} | o \rangle (1 - \delta_{G_0}) \\
 &+ \sum_{G'}^{G \neq G} \left[\sum_n \langle G | \hat{V}_{GG'} | n \rangle G(K_{G'z} | n) \langle n | T_{G'_0} | o \rangle \right. \\
 &\left. + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle G | \hat{V}_{GG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | T_{G'_0} | o \rangle \right]. \quad (33)
 \end{aligned}$$

(33) 式で, $\sum'$ は和の中で $G(K_{Rz} | r)$ の項を除くことを意味する。すると, $\langle G | T_{G_0} | o \rangle_p$ の中には, explicitly には異常を引き起す項はない。 $\langle n | T_{G'_0} | o \rangle$ は, implicitly には異常を引き起す項を含んでいるが, (32) 式の $\langle r | T_{R_0} | o \rangle$ より小さく, したがって, (33) 式は単独で 2 次の DWBA で解いてよい, すなわち,

$$\begin{aligned}
 \langle G | \hat{V}_{G_0} | o \rangle_p^{(2)} &= \langle G | \hat{V}_{G_0} | o \rangle (1 - \delta_{G_0}) \\
 &+ \sum_{G'}^{G \neq G} \left[\sum_n \langle G | \hat{V}_{GG'} | n \rangle G(K_{G'z} | n) \langle n | \hat{V}_{G'_0} | o \rangle \right. \\
 &\left. + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle G | \hat{V}_{GG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | V_{G'_0} | o \rangle \right]. \quad (34)
 \end{aligned}$$

次に, $\langle G | T_{G_0} | o \rangle_r$ を求める。そのために, (25) 式から, $\langle r | T_{R_0} | o \rangle$ へ最も利いてくる項を捨てると次式を得る;

$$\begin{aligned}
 \langle r | T_{R_0} | o \rangle &= \langle r | \hat{V}_{R_0} | o \rangle \\
 &+ \sum_{G'}^{G \neq R} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle r | \hat{V}_{RG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | T_{G'_0} | o \rangle. \quad (35)
 \end{aligned}$$

同様に, (25) 式から $\langle \alpha | V_{G'_0} | o \rangle$ へ最も利いてくる項を捨てると次式を得る;

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha | T_{G'_0} | o \rangle &= \langle \alpha | \hat{V}_{G'_0} | o \rangle (1 - \delta_{G'_0}) \\
 &+ \langle \alpha | \hat{V}_{G'R} | r \rangle G(K_{Rz} | r) \langle r | T_{R_0} | o \rangle. \quad (36)
 \end{aligned}$$

(35) 式および (36) 式より次式を得る；

$$\langle r | T_{R_0} | o \rangle = \frac{\langle r | \hat{V}_{R_0} | o \rangle + \zeta}{1 - \xi G(K_{R_z} | r)}, \quad (37)$$

ただし,

$$\sum_{G'}^{G \neq R} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle r | \hat{V}_{RG'} | \alpha \rangle G(K_{G'_0} | o) \langle \alpha | \hat{V}_{G'_0} | o \rangle, \quad (38)$$

および,

$$\xi = \sum_{G'_0}^{G \neq R} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle r | \hat{V}_{RG'} | \alpha \rangle G(K_{G'_z} | \alpha) \langle \alpha | \hat{V}_{G'_R} | r \rangle. \quad (39)$$

(32) 式および (37) 式より次式を得る；

$$\begin{aligned} \langle G | T_{G_0} | o \rangle_r &= \langle G | \hat{V}_{GR} | r \rangle \frac{G(K_{R_z} | r)}{1 - \xi G(K_{R_z} | r)} \\ &\times [\langle r | \hat{V}_{R_0} | o \rangle + \zeta]. \end{aligned} \quad (40)$$

結局、回折強度曲線に異常のあらわれるときの I_G は次式で与える；

$$\begin{aligned} I_G &= \frac{K_{G_z}}{K_{o_z}} |\langle G | T_{G_0} | o \rangle_p^{(2)} + \delta_{G_0} \\ &- \frac{i}{2K_{G_z}} \frac{2M}{\hbar^2} \frac{\langle G | \hat{V}_{GR} | r \rangle [\langle r | \hat{V}_{R_0} | o \rangle + \zeta]}{\frac{\hbar^2 K_{R_z}^2}{2M} - \mathcal{A}_{Rr} - E_r + i \frac{\Gamma_{Rr}}{2}}|^2, \end{aligned} \quad (41)$$

ここで,

$$\mathcal{A} = \langle U_{RR}^r \rangle - \xi, \quad \Gamma_{Rr} = 2[\langle U_{RR}^i \rangle + \xi^i], \quad (42)$$

浜渦允紘

および,

$$\langle U_{GG} \rangle = \langle U_{GG}^r \rangle - i \langle U_{GG}^i \rangle . \quad (43)$$

(39) 式より ξ^r および ξ^i は次式で与えられる; *

$$\xi^r = \sum_{G'}^{G' \neq R} p \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \frac{\langle r | \hat{V}_{RG'} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{V}_{G'R} | r \rangle}{\frac{\hbar^2 K_{G'z}^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2M}} , \quad (44)$$

および,

$$\xi^i = \sum_{G'}^{G' \neq R} \frac{1}{2K_{Gz}} \frac{2M}{\hbar^2} \langle r | \hat{V}_{RG'} | G' \rangle \langle G' | \hat{V}_{G'R} | r \rangle . \quad (45)$$

ここで, (39) 式の分母で, $\langle U_{G'G'} \rangle$ は, 他の項に比べて十分小さいので無視した。

さて, 強度式 (41) 式から異常の性質を調べてみる。第一項は, intensity profile のバックグラウンドを作り, 残りの項との干渉効果が無視できると仮定する。この仮定は, 強度曲線にあらわれる鋭い極大および極小の intensity profile には妥当と思われる。このとき (41) 式で, 異常のあらわれるとき, すなわち,

$$\frac{\hbar^2 K_{Rz}^2}{2M} - \Delta_{Rr} - E_r \longrightarrow 0 \quad (46)$$

のとき, (00) ビームの強度曲線には極小として, **G** ビーム ($\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$) の強度曲線には極大として異常があらわれる。これは, 前述の実験結果とよく一致する。intensity profile でピークの高さが小さくて線幅が大きい場合や dip の深さが小さくて線幅が大きい場合は直接 (41) 式で I_G を計算する必要がある。なお, いくつかのビームが $|r\rangle$ と共鳴している時の強度式が Appendix で与えられる。

最後に, 強度の近似表式 (41) 式の妥当性を (40) 式を用いて簡単に検討する。(40)

* $\xi = \xi^r - i \xi^i$

式は形式的に次のように展開できる；

$$\begin{aligned} \langle G | T_{G_0} | o \rangle_r &= \langle G | \hat{V}_{GR} | r \rangle G(K_{Rz} | r) \\ &\times \sum_{m=0}^{\infty} (\xi G(K_{Rz} | r))^m [\langle r | \hat{V}_{Ro} | o \rangle + \zeta] . \end{aligned} \quad (47)$$

さて、(27) 式を形式的に摂動展開したとすると、実は3次(3回散乱の振幅)より高次の項で、例えば、 n 次の項の中で最も大きな項は、(47) 式の級数の n 次の項である。何故なら、共鳴状態では、

$$G(K_{Rz} | r)^{-1} \approx 0 , \quad (48)$$

であるからである。つまり、級数の3次以降で各次数で最も大きな項を集めて作ったのが、(47) 式といえる。したがって、この節で行なった近似は妥当といえる。

§5. モデル計算

Finzel et al. の H の NaF(001) による回折の実験の(00)ビームの回折強度曲線に鋭い極小としてあらわれる異常を(41) 式を用いて解析する。そのために、ここでは、(01)ビームが $|o\rangle$ ($E_0 = -11.8 \text{ meV}$) と共鳴した場合を取り上げる。このとき、前述したように(41) 式の第一項を無視した式、すなわち、

$$I_o = \left| 1 - \frac{i}{2K_{0z}} \frac{2M}{\hbar^2} \frac{\langle o | \hat{V}_{oR} | r \rangle \langle r | \hat{V}_{Ro} | o \rangle}{\frac{\hbar^2 K_{Rz}^2}{2M} - \Delta - E_0 + i \frac{\Gamma}{2}} \right|^2 , \quad (49)$$

を用いて共鳴状態での intensity profile の主な特徴を説明できるはずである。(49) 式で、 ζ は他の項に比べて小さいので無視した、また、 $R = (01)$ で Δ と Γ の添字は落とした。ポテンシャルのフーリエ成分として、次の形のものを採用する；

$$\hat{V}_{GG}(z) \approx V_0(z) = D [e^{-2\kappa z} - 2e^{-\kappa z}] , \quad (50)$$

浜渦允紘

および,

$$\Delta V_{GG'}(z) \approx V_{G-G'}(z) = \beta_{G-G'} D e^{-2\kappa z} \quad (51)$$

すると, D および κ は実験の強度曲線の極小の位置と共鳴条件式*

$$E_r = \frac{\hbar^2 \kappa_{Rz}^2}{2M} \quad (52)$$

ただし,¹⁴⁾

$$E_r = - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2M} \left(\frac{\sqrt{2MD}}{\hbar \kappa} - r - 1 \right)^2 \quad (53)$$

より決めることができ,¹⁵⁾ Finzel et al. は $D = 17.9 \text{ meV}$ および $K = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ を得ている。

また, 彼らは, $\beta_{01} = \beta_{10} = 0.03$ を得ている。以下の計算では, これらの値を用い, Δ

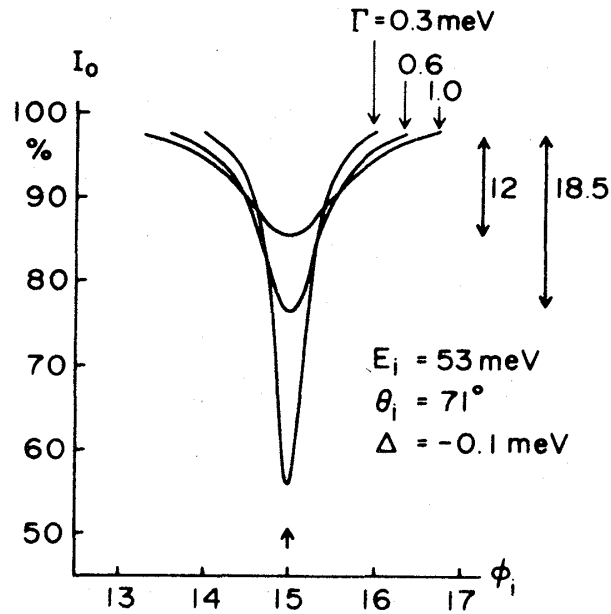


Fig. 1 H/NaF(001) の $I_0 - \phi_i$ 曲線の Γ 依存性。
矢印は対応する実験の共鳴位置

* 我々の理論では, $E_0 + \Delta = \frac{\hbar^2 \kappa_{Rz}^2}{2M}$ である。

および Γ を empirical parameter として扱う。(49) 式の行列要素は, Lennard-Jones and Devonshire¹⁶⁾ によって計算されている。

さて, 座標軸として, $\langle 110 \rangle$ 方位 (同じイオンが並ぶ方向) を x 軸にとり, 表面に垂直で真空方向に z 軸をとる。分子線の入射角を θ_i , 方位角を ϕ_i とする。たとえば, $\langle 010 \rangle$ 方位 (交互に異なるイオンが並ぶ方向) は, $\phi_i = 45^\circ$ である。Fig. 1 は, $I_0 - \phi_i$ 曲線の Γ 依存性を (49) 式を用いて調べたもので, 入射条件はパネル内に示されている。図の矢印は, 対応する条件での実験の共鳴位置を示す。図から Γ が小さいほど dip が深く, 幅が狭くなることがわかる。dip の裾の I_0 がほぼ 100 % になっているのは, $\langle |T_{\infty}|_0 \rangle_p^{(2)}$ を無視したせいである。実験の dip の深さはほぼ 10 % 位で, $\Gamma = 1 \text{ meV}$ のときの計算結果に近い。他方, 実験の半値幅は約 1.2° で, $\Gamma = 0.6 \text{ meV}$ のときの計算結果に近い。以上から $\Gamma = 0.6 \sim 1 \text{ meV}$ であるが, 以下の計算では前者を用いた。このときの共鳴状態の寿命は約 $1.1 \times 10^{-12} \text{ sec}$ である。

Fig. 2 および Fig. 3 は $I_0 - \phi_i$ 曲線の Δ 依存性を示すもので, 矢印は対応ある条件下での実験の共鳴位置を示す。Fig. 2 および Fig. 3 から Δ は共鳴エネルギーをシフトさせることがわかる。Fig. 2 からは, $\Delta = -0.1 \text{ meV}$, Fig. 3 からは, $\Delta = 0.1 \text{ meV}$ を得る。もともと Γ および Δ は, 入射条件や結晶の温度によるが, 以下の結算では, $\Delta = -0.1$

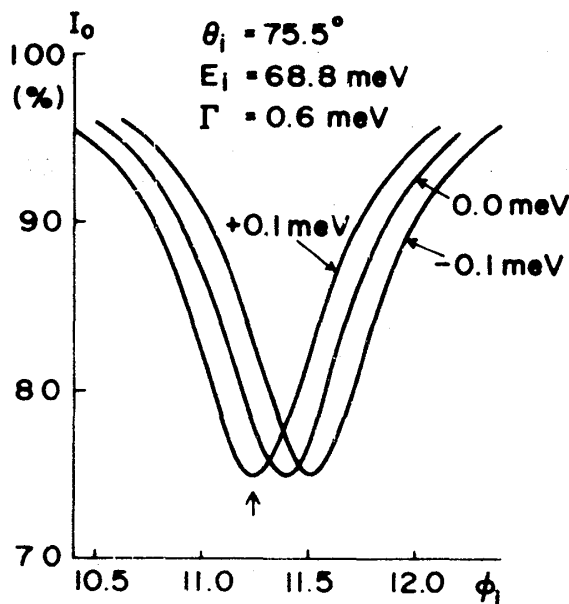


Fig. 2 H/NaF(001)の $I_0 - \phi_i$ 曲線の Δ 依存性。

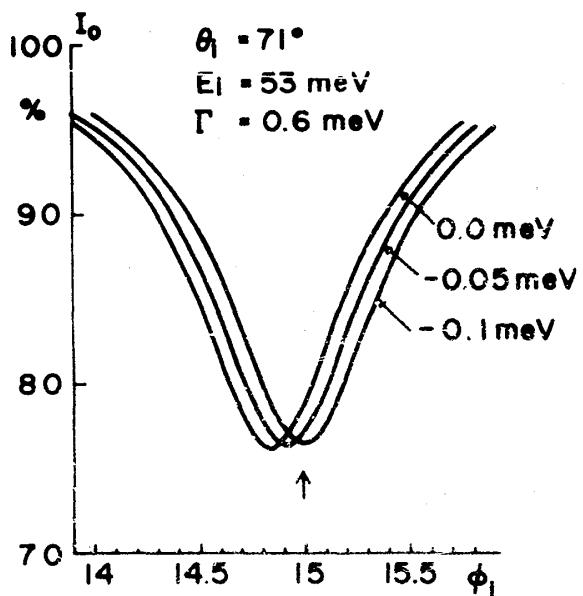


Fig. 3 H/NaF(001)の $I_0 - \phi_i$ 曲線の Δ 依存性。

meVを用いた。

Fig. 4 は, $I_0 - \phi_i$ 曲線の入射エネルギー E_i 依存性を調べたものである。矢印は実験の共鳴位置で, 半値幅の () 内の値は, 対応する条件での実験値である。この実験の共鳴位置を計算でよく再現するには, $\Delta = 0.1\text{meV}$ が妥当である。

Fig. 5 は, $I_0 - \phi_i$ 曲線の入射角依存性を調べたもので, 矢印は対応する条件下での実験の共鳴位置である。この場合には, $\Delta = -0.1\text{meV}$ が妥当である。

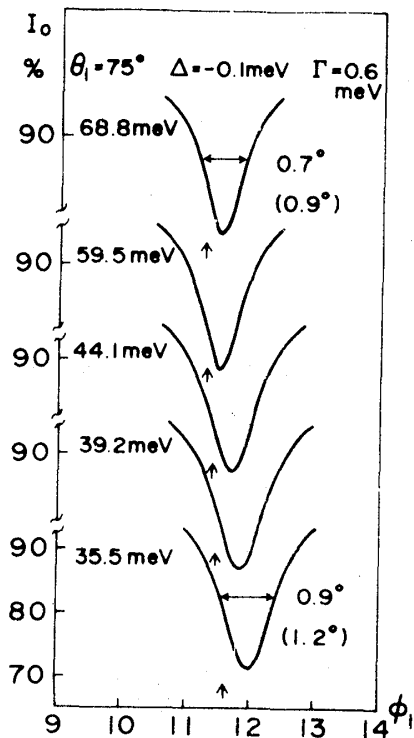


Fig. 5 H/NaF(001)の $I_0 - \phi_i$ 曲線の θ_i 依存性。

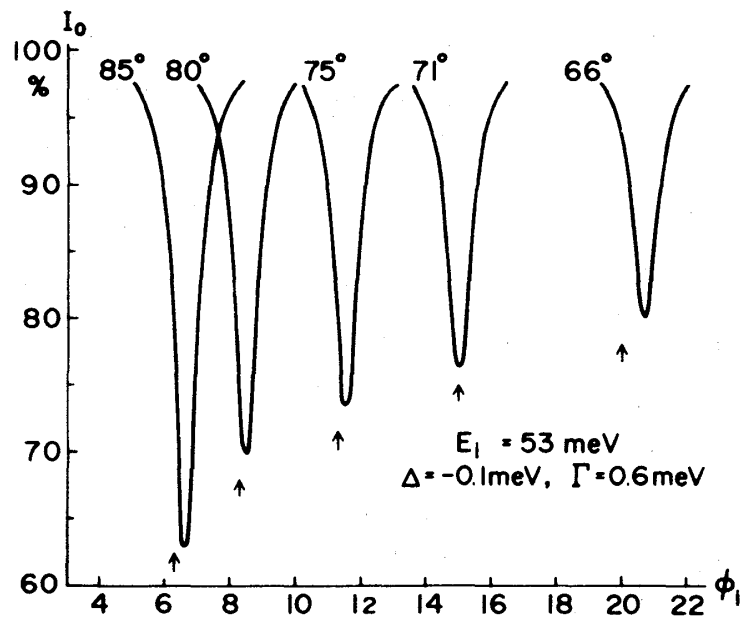


Fig. 4 H/NaF(001)の $I_0 - \phi_i$ 曲線の E_i 依存性。

§6. 討 論

ここでは, 従来の共鳴散乱の理論的研究をまとめながら, 我々の理論と比較検討する。Frisch and Stern¹⁷⁾ の実験の回折強度曲線に minima としてあらわれる異常を説明する試みは Devonshire によってなされた。¹⁵⁾ 彼は, 共鳴条件式 (52) 式を導びき, 束

縛状態のエネルギー・レベルを求め、 $V_0(z)$ の形を決めた。Lennard-Jones and Devonshire¹⁸⁾は、回折強度式を Laue 方程式を基に1次のDWBAで求めた。しかし、これらの研究では、minimaのintensity profileを説明できなかった。それから33年後の1969年にTsuchida⁶⁾は、Laue方程式を基に強度計算しているが、共鳴状態では波動関数 $\Psi_G(z)$ が無大となつて、このとき強度は計算できないとしている。Cabrera et al.¹⁰⁾およびGoodman¹¹⁾は、やはりLaue方程式をTsuchidaと違ったやり方で解き、共鳴状態では、 $I_0=1$ を得、その線幅は無大であった。Wolken¹³⁾は、Laue方程式を適当な境界条件下で直接数値積分を行ない、共鳴状態では、 I_0 は必ず、ある線幅をもつpeakを生じることを示している。同じ方程式を解きながら解の性質が夫々異なるのは不思議である。我々には、原子-フォノン相互作用を完全に取り入れた一般化されたLaue方程式を基に、共鳴状態での解を得、回折強度曲線にあらわれる鋭い異常については、 I_0 には minima あるいは dip, $I_G(G \neq 0)$ には minima あるいは peak としてあらわれることを予想した。小さな dip や peak のときは、実際に数値計算を実行してみないとどちらが異常としてあらわれるかわからない。また、共鳴条件式については、共鳴エネルギーが Δ だけシフトすることが示され Devonshire の条件式が修正された。さらに線幅 Γ が導入され、これより共鳴状態の寿命が計算された。

ごく最近、Chow and Thompson¹⁹⁾は、非常に簡単化されたモデルを用いて共鳴状態での強度を計算している。相互作用ポテンシャル V として次の形のものをを用いている；

$$V = \begin{cases} 0 & b \leq z \\ -U & \zeta(x, y) < z < b \\ \infty & z \leq \zeta(x, y) \end{cases}, \quad (54)$$

$$\zeta(x, y) = \zeta_1 \left[\cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{a} y \right]. \quad (55)$$

(54) 式で a は、表面の単位格子の一辺の長さである。彼らの主な計算結果は次のよう

浜渦允紘

である。 I_0 には、表面の回折ビーム $(0\bar{1})$ あるいは (01) が束縛状態と共鳴したときに限って鋭く深い dip を、 $(0\bar{2})$ あるいは $(\bar{1}1)$ ビームが束縛状態と共鳴したときは小さな peak を得ている。実験では、これに対応する条件では peak は見つかっていない。また、 (01) ビームが束縛状態と共鳴しているため I_0 に鋭い dip が生じるとき、同じ条件下で、 $I_{\bar{1}\bar{1}}$ には大きな peak を、 $I_{\bar{1}0}$ 、 $I_{0\bar{1}}$ および $I_{\bar{1}\bar{1}}$ には大きな peak を、 $I_{\bar{1}0}$ 、 $I_{0\bar{1}}$ および $I_{\bar{1}\bar{1}}$ には小さな dip があらわれている。彼らの単純化されたモデル計算は直接実験と比較できないが、実験にあらわれる鋭い dip と peak は再現しているが、彼らの計算結果にあらわれるような dip や peak は実験にはあらわれない。ところで、彼らの方法には、共鳴散乱に固有な量である A や Γ は入っていない。共鳴散乱の重要な応用として原子-表面相互作用ポテンシャルを決める問題があるが、このためには彼らの方法は適用できない。これに反して、我々の理論はこのような目的にも有効である。

Appendix

ここでは、 $R_1, R_2, \dots, R_s$ のビームが $|r\rangle$ と共鳴状態にあるとき、すなわち、

$$G(K_{R_1 z} | r)^{-1} \approx 0, \quad (\text{A.1})$$

のときの強度 I_G を計算する。このため、§4 でやったように、次のようにかく；

$$\langle G | T_{G_0} | o \rangle_p = \langle G | T_{G_0} | o \rangle_r, \quad (\text{A.2})$$

ただし、

$$\langle G | T_{G_0} | o \rangle = \sum_{l=1}^s \langle G | \hat{V}_{GR_l} | r \rangle G(K_{R_l z} | r) \langle r | T_{R_l p} | o \rangle, \quad (\text{A.3})$$

および

$$\langle G | T_{G_0} | o \rangle_p = \langle G | \hat{V}_{G_0} | o \rangle (1 - \delta_{G_0})$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{G'}^{G \neq G} \left[\sum_n' \langle G | \hat{V}_{GG'} | n \rangle G(K_{G'z} | n) \langle n | T_{G'o} | o \rangle \right. \\
& \left. + \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle G | \hat{V}_{GG'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | T_{G'o} | o \rangle \right]. \quad (A.4)
\end{aligned}$$

(A.4) 式で $\sum'$ は、 $G(K_{R_{1z}} | r)$ ($i=1, 2, \dots, s$) を含む項を除くことを意味する。
 §4 でやったように $\langle G | T_{G_o} | o \rangle_p$ は、2 次の DWBA で解いてよく、それを $\langle G | T_{G_o} | o \rangle_p^{(2)}$ とかく。さて、 $\langle G | T_{G_o} | o \rangle_r$ を求めるため、(25) 式より $\langle r | T_{R_o} | o \rangle$ の満たす方程式で最も大切な項のみ残すと次式を得る；

$$\begin{aligned}
\langle r | T_{R_{1z}} | o \rangle & = \langle r | \hat{V}_{R_o} | o \rangle \\
& + \sum_{m=1}^s (1 - \delta_{lm}) \langle r | \hat{V}_{R_l R_m} | r \rangle G(K_{R_{mz}} | r) \langle r | T_{R_{m'o}} | o \rangle \\
& + \sum_{G'}^{G \neq o, R_l} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle r | \hat{V}_{R_l G'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | T_{G'o} | o \rangle. \quad (A.5)
\end{aligned}$$

同様に $\langle \alpha | T_{G'o} | o \rangle$ の方程式として (25) 式より最も利いてくる項のみ捨ると次式を得る；

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | \hat{V}_{G'o} | o \rangle & = \langle \alpha | \hat{V}_{G'o} | o \rangle (1 - \delta_{G'o}) \\
& + \sum_{m=1}^s \langle \alpha | \hat{V}_{G' R_m} | r \rangle G(K_{R_{mz}} | r) \langle r | T_{R_{m'o}} | o \rangle. \quad (A.6)
\end{aligned}$$

(A.5) および (A.6) 式より、次の連立一次方程式を得る；

$$\begin{aligned}
& \sum_{m=1}^s \left[\delta_{lm} - (1 - \delta_{lm}) \langle r | \hat{V}_{R_l R_m} | r \rangle G(K_{R_{mz}} | r) \right. \\
& \left. - \sum_{G'}^{G \neq R_l, R_m} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle r | \hat{V}_{R_l G'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | \hat{V}_{G' R_m} | r \rangle \right]
\end{aligned}$$

$$\times \langle r | T_{R_{m0}} | o \rangle = \langle r | V_{R_{l0}} | o \rangle$$

$$+ \sum_{G'}^{G \neq o, R_l} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{2\pi} \langle r | \hat{V}_{R_l G'} | \alpha \rangle G(K_{G'z} | \alpha) \langle \alpha | \hat{V}_{G'o} | o \rangle ,$$

$$(l = 1, 2, \dots, s) . \quad (A.7)$$

これを解くと $\langle r | T_{R_{l0}} | o \rangle$ が求まり，結局 (A.2) 式より $\langle G | T_{G0} | o \rangle$ が求まり，回折ビーム $\mathbf{G}$ の振幅 $\langle G | S_{G0} | o \rangle$ が，したがって，強度 I_G が計算できる。H および D の NaF(001) および LiF(001) の実験では，(A.1) をみたすビームの数 s は 1 - 4 である。もちろん， $s = 1$ のとき，(A.7) 式は，(37) 式と同じになり結局 §4 の I_G に帰着する。

References

- 1) D. R. O'Keefe, Joe N. Smith, Jr, R. L. Palmer and Howard Saltsbug : J. chem. Phys. **52** (1970) 363.
- 2) H. Hoinkes, H. Nahr and H. Wilsch : Surface Sci. **30** (1972) 363.
- 3) Douglas E. Houston and D. R. Frankl : Phys. Rev. Letters **31** (1973) 298.
- 4) B. Wood, B. F. Mason and Brian R. Williams : J. chem. Phys. **61** (1974) 1435.
- 5) H. -U. Finzel, H. Frank, H. Hoikes, M. Luschka, H. Nahr, H. Wilsch and U. Wonka : Surface Sci. **49** (1975) 577.
- 6) A. Tsuchida : Surface Sci. **14** (1969) 375.
- 7) H. Feshbach : Ann. Phys. (N. Y.) **5** (1958) 357.
- 8) R. J. Glauber : Phys. Rev. **15** (1955) 1692.
- 9) M. von Laue : Phys. Rev. **37** (1931) 53.
- 10) N. Cabrera, V. Celli, F. O. Goodman and R. Manson : Surface Sci. : **19** (1970) 67.
- 11) F. O. Goodman : Surface Sci. **19** (1970) 93.
- 12) R. Manson and V. Celli : Surface Sci. **24** (1971) 495.
- 13) George Wolken, Jr. : J. chem. Phys. **58** (1973) 3047.
- 14) P. M. Morse : Phys. Rev. **34** (1929) 57.
- 15) A. F. Devonshire : Proc. Roy. Soc. **A156** (1936) 37.
- 16) J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire : Pro. Roy. Soc. **A156** (1936) 6.

- 17) R. Frisch and O. Stern : Z. Physik **84** (1933) 430.
- 18) J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire : Proc. Roy. Soc. **A156** (1936) 253.
- 19) H. Chow and E. D. Thompson : Surface Sci : **54** (1976) 269.