

# He 原子と金属表面との相互作用

東京大学物性研究所 高田 康民

## §1 はじめに

内部構造を持つ系の間の相互作用の計算は、原子核物理での核子間ポテンシャルの問題を例に挙げるまでもなく、一般に難しい問題である。実際一番簡単な原子(あるいは分子)間の相互作用の問題<sup>1)</sup>を除けば、その次に簡単な例であり、本稿で取りあげる不活性ガス原子と固体表面との相互作用の問題すら定量的に解明され尽くしているわけではない。もっとも、この相互作用は定性的には原子間のそれとほとんど同じである。すなわち、仮想的に二つの系の間で分極が誘起されることによる比較的長距離(今の場合  $z^{-3}$  に比例するポテンシャルを生ずる。ここで  $z$  は不活性ガス原子と固体表面の間隔である)の引力部分(ファン・デア・ワールス力)と、不活性ガス原子の電子雲が、固体の電子雲と重なり合い、パウリの排他律で、お互いに反発することから生ずる比較的短距離の斥力部分から成り立っている。

ところで、この相互作用の定量的理解は表面物理のいろいろな問題に対して重要になってきた。たとえば、物理吸着という現象は、この相互作用の引力部分によって引き起こされるのであるが、その吸着熱の大きさを知るには、この相互作用ポテンシャルのもとで、不活性ガス原子のシュレディンガー方程式を解かねばならない。また、熱エネルギー領域(運動エネルギーが 10~100 meV 程度で、対応する物質波の波長が 1 Å の程度)の不活性ガス原子線の固体表面からの散乱強度分布がよく測定されるようになったが、これを解析するには、原子-表面相互作用ポテンシャルのうち、斥力部分がよくわかっていないといけない。特に

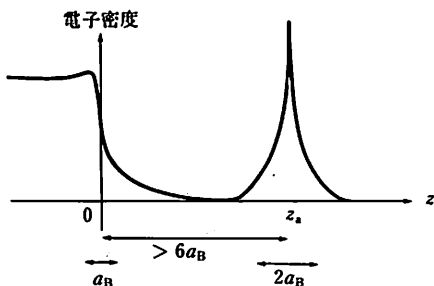
近年、He 原子線回折実験から得られる情報が、低速電子線回折(LEED)により得られる情報と相補的な性質を持つことがよく理解され、実験が盛んに行なわれるに至り、He 原子と固体表面との相互作用の問題がますます重要視されるようになった。なおこの相補性というのは、簡単に言えば、電子線の場合は表面から数層入り込みその間のある種の平均の情報を与えるのに対し、He 原子は表面第一層(本当は第一層の更に数 Å 外側)で反射されるため、表面のごく外側の情報だけを取りだせるということである。また、決して破壊的な効果を及ぼさないため、吸着層(たとえ物理吸着層)でも、もともとの表面構造にほとんど影響を与えないで、回折実験ができることである。なお、更に詳しい実験に関する情報や、これまでの実験結果のまとめなどについては、既に国の内外を問わずいくつものレビューが出されている<sup>2,3)</sup>ので、興味のある方はそちらを参照していただきたい。

さて、先に触れたように、この相互作用ポテンシャルの定性的性質(特にその漸近的な形)はある程度わかっているので、その漸近形を再現するような関数形を仮定し、そこに含まれるいくつかの任意定数は実験結果と比較することによって決めようとする立場がありうる。実際、この「現実的」な立場は多くの実験家に採用されており、実験結果の解析には一応の成功を修めるようである。しかし、本稿ではこのような立場は取らず、この相互作用ポテンシャルを第一原理から計算する際の問題点は何か、それを克服するためにどのような考え方が導入され、それに伴いどのような近似が用いられてきたかの理論の歴史をふり返る。そし

て長距離・短距離両方の分極効果を統一的に取り込む必要性を述べて、それに向けた一つの試みを紹介したい。なお、表題には「金属表面」とあり「固体表面」としていないのは、定量的な計算のためには Lang と Kohn による金属ジェリウムの計算結果<sup>4)</sup>に立脚して考えるのが第一歩だと思われることが一つの理由であり、もう一つは、イオン結晶では、He 原子と固体の構成要素であるそれぞれの原子(あるいは正負それぞれのイオン)と間の相互作用ポテンシャルの和を取れば、第一近似として充分よいポテンシャルが得られること<sup>5)</sup>が知られており、一方、半導体では、金属とイオン結晶の中間に位置するので、半導体を語るにはまず金属も知らねばならないというためである。また、一般の不活性ガス原子としない He としたのは、これが原子の分極率が一番小さく理論上取り扱いやすいことや、回折実験が主として He で行なわれていることによる。

## §2 Zaremba-Kohn の理論 (引力部分と斥力部分の分離)

He 原子-金属表面系の電子密度分布  $n(r)$  の模式図を第 1 図に示したが、この系で、相互作用ポテンシャル  $V(r_a)$  は、原理的には、He の原子核を位置  $r_a \equiv (0, 0, z_a)$  に置いたとき、金属電子  $N$  個と He 原子にもともといた 2 個の電子を合わせた  $N+2$  個の電子系の基底状態のエネルギーを  $E_{N+2}(r_a)$  と書くと、



第 1 図 He 原子-金属表面系の電子密度分布の模式図。金属はジェリウム・モデルで扱い、表面は平らと考えた。  $z=0$  はジェリウム・エッジにとり、  $z < 0$  の領域に金属がある。

$$V(r_a) = E_{N+2}(r_a) - E_{N+2}(r_a \rightarrow \infty) \quad (1)$$

で与えられる。ところで、(1)式中で  $E_{N+2}(r_a)$  の計算は、たとえば先に触れた Lang-Kohn のジェリウム表面の計算のように局所密度汎関数法である程度見積もれるが、 $V(r_a)$  自体はこの方法ではうまくいかない。理由は、まず  $V(r_a)$  は  $E_{N+2}$  に比べて  $O(N^{-1})$  の量であるため、 $E_{N+2}$  を数値的に大変精度よく求めないといけないこと、しかも普通  $z_a \geq 6a_B$  ( $a_B$  はボーア半径) のため、関与する金属電子の密度は He 原子核の位置ではバルク中に比べて 3 桁から 4 桁も小さいのであるが、このようなごく電子密度の薄い所まで  $n(r)$  をかなり正確に求めておかないと、 $V(r_a)$  は正しく求められないという困難点があるからである。しかし、これらよりももっと本質的に、局所近似では  $V(r_a)$  は正しく求められないのである。それは、局所近似では分極効果による長距離ポテンシャルが出ないからである。たとえば Lang と Kohn のジェリウム表面の仕事でも、外部電荷と金属表面との相互作用ポテンシャルが、通常の鏡像力ポテンシャル ( $\propto z^{-1}$ ) でなく、指数関数的に減少するものしか出ないのであるが、今の場合も  $z_a$  が大きいときに支配的になるはずのファン・デア・ワールス力ポテンシャル ( $\propto z_a^{-3}$ ) が出ないのである。密度汎関数法以外でも、たとえば  $N$  を 10 程度にとり、クラスター計算をして、(1)式から  $V(r_a)$  を出すことも考えられる。実際、その方法によりいくつかの計算がなされている<sup>6)</sup>が、この方法でも  $z_a^{-3}$  のポテンシャルは出ない。それは、本来  $z_a^{-3}$  のポテンシャルは原子(あるいは分子)のよく知られている  $R^{-6}$  のファン・デア・ワールス・ポテンシャルを、金属領域(ここでは  $z < 0$  の半無限空間)中の全原子について積分したとき出てくるものだからであり、いわば  $N \rightarrow \infty$  のとき初めて正しい形が得られるという性質のものであるからである。

そこでまず、 $V(r_a)$  のうち、ファン・デア・ワールス力が主体となる引力部分(それを  $V^{VW}$  と書くことにする。ここで  $VW \equiv$  van der Waals)と、残りの部分(それは斥力になるので  $V^R$  と書く。ここで  $R \equiv$  Repulsive)に分割しようとする考え方が生まれた。

$$V(r_a) \equiv V^{VW}(r_a) + V^R(r_a) \quad (2)$$

このアイデアは、もともと Gordon と Kim<sup>7)</sup>の仕事から始まり、Kleiman と Landman<sup>8)</sup>につながり、そして Zaremba と Kohn<sup>9,10)</sup>で枠組みが完成されたといつてよい。

さて、Zaremba-Kohn によれば、式(2)による分解はハートリー・フォック近似による部分を  $V^R(r_a)$  とし、それ以外のあらゆる分極過程を含めた部分(電子ガス系における分解の述語でいえば相関に当たる部分)を  $V^{VW}(r_a)$  と考えることで規定されるとした。実際の計算では、 $V^{VW}, V^R$  のそれぞれについて、 $z_a$  が大きい場合の漸近形だけを考えた。たとえば、 $V^{VW}$  は再三述べたように、 $z_a$  の大きな概限では  $z_a^{-3}$  から始まる次のような展開形を持つ。

$$V^{VW}(r_a) = -C_{VW}/z_a^3 + O(z_a^{-4}) \quad (3)$$

ここで、第一項の係数  $C_{VW}$  はリフシッツの公式<sup>11)</sup>としてよく知られているように、

$$C_{VW} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty du \alpha(iu) \frac{\varepsilon(iu) - 1}{\varepsilon(iu) + 1} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 $\alpha(iu)$  は He 原子の(振動数  $iu$  に依存した)分極率であり、 $\varepsilon(iu)$  は金属の(バルクとしての)誘電関数である。Zaremba-Kohn<sup>9)</sup>は、この展開の第2項も、実際の物理吸着の距離( $z_a$  が6から10  $a_B$  程度)では無視できないとして計算し、 $V^{VW}$  を次のように書いた。

$$\begin{aligned} V^{VW}(r_a) &\equiv -\frac{C_{VW}}{z_a^3} \left(1 + \frac{3z_{VW}}{z_a}\right) \\ &\equiv -\frac{C_{VW}}{(z_a - z_{VW})^3} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $z_{VW}$  はファン・デア・ワールス・ポテンシャルに対する、いわば原点を与える量というべきもので、金属の種類(ここではジェリウムで考えているので、バルクの電子密度のみに依存する)と、He 原子の  $\alpha(iu)$  だけで決まる。実際に  $z_{VW}$  を計算するには表面付近の金属の電子密度分布が必要であるが、それは Lang-Kohn にならい、局所密度汎関数法で見積もり、 $z_{VW}$  の大体の大きさは 0.3~0.5  $a_B$  であるとした。

次に、 $V^R$  の漸近形を求めるために、Zaremba-Kohn<sup>10)</sup>は、He 原子と金属との相互作用を考えない場合(いわば無摂動系)のそれぞれの電子密度分

布  $n_a^0(r-r_a)$  および  $n_0(r)$  の重なり積分  $S$

$$S \equiv \int dr n_0(r) n_a^0(r-r_a) \quad (6)$$

を展開パラメータとして導入し、 $S$  の1次のオーダーまで  $V^R$  をハートリー・フォック近似で求めた。その結果は、金属電子の一電子状態のエネルギー・レベルが He 原子のハートリー・フォック・ポテンシャルの摂動を受けて変化するが、その変化量の全金属電子に対する和が  $V^R$  であるという形にまとめられた(He 原子にある電子のエネルギー・レベルの変化は  $O(S^2)$  であり、この近似の範囲では無視できる)。これは形式上、金属電子が He 原子のハートリー・フォック・ポテンシャルで散乱を受けたことによるエネルギー変化と見ることができ、いま、その散乱の T-行列を導入して、

$$V^R(r_a) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \left[ -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \text{Tr} T(\varepsilon + i0^+) \right] \quad (7)$$

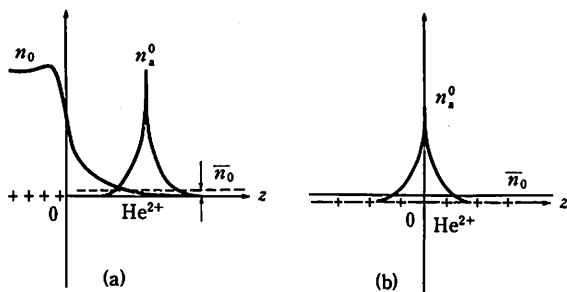
と書ける。ここで、 $\varepsilon_F$  は金属のフェルミ・エネルギーであり、(7)式中の[ ]内は金属電子の状態密度が He で散乱されることによる変化量を T-行列を用いて表わしている。(7)式で与えられる  $V^R$  は、漸近的には  $n_0(r)$  に比例し、その漸近形を評価することにより、

$$V^R(r_a) \propto \exp[-2\sqrt{2\Phi}z_a]/z_a^2 \quad (8)$$

が得られる。ここで  $\Phi$  は金属の仕事関数である。Zaremba-Kohn は更に数値的に T-行列を求め、 $V^R$  を評価し、物理吸着におけるエネルギー準位を出した。たとえば Cu 表面では 3.55 meV と計算されたが、後年に測定された実験結果では 4.1 meV であり、約15%ほど高い位置にレベルが出ている(すなわち斥力が少々強すぎたことになる)。

### §3 有効媒質理論

Zaremba-Kohn 以降、実験的には物理吸着よりも He 原子線回折の方が主流になり、それに伴い  $V^{VW}$  よりも  $V^R$  をもっと正確に求めること、また Zaremba-Kohn が取り扱ったような平らな表面だけでなく凸凹のある表面の場合についても  $V^R$  を



第2図 有効媒質理論の考え方を示す模式図。

知ることが重要になった。そこで  $V^R$  の計算を物理的に等価と思われるもっと簡単な系に焼きなおして行なおうという試みがおこった。この試みの一つで最も有名なのが有効媒質理論 (effective-medium theory) と呼ばれるものである。これは1980年の Esbjerg-Nørskov の論文<sup>12)</sup> に始まり、Lang-Nørskov<sup>13)</sup>、Stott-Zaremba<sup>14)</sup> と続き、現在でもその改良が行なわれている<sup>15)</sup>。また、この考え方は Nørskov を中心として、化学吸着その他の種々の表面物理の理論計算に使われている。

さて、有効媒質理論の基本的な考え方を示す模式図を第2図に示した。このうち、(a)図の方は第1図と同様に本来考えるべき He 表面系である。金属中の正イオン (ジェリウム模型では正電荷のバックグラウンド) は  $z < 0$  にしかないので、金属電子密度 (その無摂動系での値を §2 と同様に  $n_0(r)$  と書く) は  $z > 0$  で急激に指数関数的に減少し、He 原子の位置  $r_a$  ではごく薄くなっている。いま、この  $n_0(r)$  を He 原子の無摂動波動関数  $\psi_a^0(r)$  の拡がっている領域で (すなわち He 原子内で) ある種の平均をし、その値を  $\bar{n}_0(r_a)$  と書くことにする。ところで図(a)とは別に、今度は図(b)に示したように、平均密度  $\bar{n}_0(r_a)$  をもつ一様な電子ガスを考える。そして、この中の原点に He 原子を置いたときと置かないときの全系の基底状態のエネルギー差を  $\Delta E(\bar{n}_0)$  と書く。このとき有効媒質理論では、

$$V^R(r_a) = \Delta E(\bar{n}_0(r_a)) \quad (9)$$

と仮定してしまう。この仮定の根拠は、図(a)と(b)とで金属の正電荷分布が異なり、 $V^{VM}$  に関係するような長距離力は  $\Delta E(\bar{n}_0)$  には含まれないと

図(a)は、実際の He-金属表面系の場合で、金属の正電荷は  $z < 0$  にしかないので、無摂動系の金属電子密度  $n_0(z)$  は、 $z > 0$  では指数関数的に減少し、He 原子の位置  $z_a$  での密度はごく小さい。  $n_0(z)$  の He 原子内でのある種の平均操作による電子密度を  $\bar{n}_0(z_a)$  とする。

図(b)は、密度  $\bar{n}_0(z_a)$  をもつ一様な電子ガスの系の  $z=0$  に He 原子を入れた系である。この場合、He 原子のまわりには正電荷のバックグラウンドが存在する。図(b)の系で、He 原子を入れたときと入れないときの基底状態のエネルギーの差を、もとの図(a)の系での  $V^R$  と考えるのが有効媒質理論である。

考えられること、また比較的短距離力である  $V^R$  には図(a)と(b)の場合で本質的差はないと期待できることなどであるが、式(9)はあくまでも仮定であり、有効媒質理論の中で証明されたものではない (この意味で「理論」と言うよりも「近似」と言う方が正しいと思われる)。

ところで、図(b)の場合には、図(a)のときと異なり、局所密度汎関数法によってある程度の精度を持って  $\Delta E(\bar{n}_0)$  が計算できる。そのような計算の結果、実際に問題となるような  $\bar{n}_0$  の低密度領域では、 $\Delta E$  は  $\bar{n}_0$  に比例することがわかった。すなわち、式(a)は

$$V^R(r_a) = \alpha \bar{n}_0(r_a) \quad (10)$$

と書けるのである。このとき、係数  $\alpha$  は  $\bar{n}_0$  に無関係な定数で、He 原子の物性にのみ依存している。更に有効媒質理論では、 $\bar{n}_0$  に含まれる平均操作を  $\alpha$  の定義の方に含ませることにして、

$$V^R(r_a) = \alpha_0 n_0(r_a) \quad (11)$$

と書き直した。ここで  $\alpha_0$  自身は大体  $\alpha$  と同じオーダーの量であるが、平均操作の考え方で不確実性があり、これまで  $\alpha_0$  の値として 200~750  $\text{eV} \cdot a_B^3$  の値が言われてきたが、最近の推奨値は、

$$\alpha_0 = 250 \text{ eV} \cdot a_B^3 \quad (12)$$

である<sup>15)</sup>。なお、式(11)は表面が平らな場合だけでなく凸凹があっても成り立つものと仮定されている。

このようにして得られた式(11)は、実験家に非常に強いインパクトを与えた。もし、この式が示すように  $V^R$  がもともとの金属の電子密度を忠実に再現しているのが本当であれば、He 原子線回折は  $n_0(r)$  の直接的描像を与えるまたとない道

具になるはずだからである。そこで、式(11)を検証することを主な目的とした実験が、多数、Cu, Ni, Ag, Pdなどのfcc金属の(110)面を中心に行なわれた<sup>16)</sup>。その結果、たとえばCu(110)では、実験で得られる凸凹の振幅を再現するには $\alpha_0$ が式(12)の値ではだめで、 $1,000 \text{ eV} \cdot a_B^3$ 程度の大きさを必要とすること、実験で得られた回折強度をすべての場合について説明できるような単一の $\alpha_0$ の値はなさそうであること、またNi(110)面の凸凹の振幅に対するエネルギー依存性は定性的に全く逆の結果しか式(11)は与えないことなどが指摘された。なお、実験との比較を行なうには、 $\alpha_0$ 以外にも、無摂動系の電子密度分布 $n_0(r)$ を知らなければならないが、これも第一原理からの計算は大変難しい量である。この方向への試みは、わずかにHamannがSLAPW (surface linear augmented-plane-wave)法によってNi(110)面などを扱っただけである<sup>17)</sup>。したがって、大抵の場合 $n_0(r)$ はHerman-SkillmanあるいはClementi-Roetti<sup>18)</sup>による原子の電子密度分布の表を参考にして、金属原子の電子密度の和をとる方法<sup>19)</sup>か、あるいはそれを少し改良した程度のこと<sup>20)</sup>で見積もられている。

#### §4 Zaremba-Kohn理論の拡張と問題点

有効媒質理論は実験家にアピールする式(11)を導出することにより有名になったが、その基礎になる仮定を正当化することは難しい。一方、有効媒質理論と平行に、Zaremba-Kohn理論を拡張していく試みがいくつかなされている<sup>21)</sup>。特にHarrisとLiebschは、 $V^R$ の計算に対して式(7)を密度汎関数法によって基礎づけ、また実際に原子線回折が問題になる $z_0$ の領域は必ずしも $V^R$ が式(8)の形で与えられるような漸近領域にないとして、この形からのずれにも注意を払った。更に表面に凸凹がある場合にもZaremba-Kohn理論を拡張したが、T-行列の計算では摂動の最底次の近似(すなわちボルン近似)しか考慮せず、その結果、Zaremba-Kohnよりも常に強い $V^R$ を得た(たとえば仕事関数 $\phi$ が0付近ではZaremba-

Kohnに比べて2倍大きな $V^R$ を得たし、 $\phi \approx 5 \text{ eV}$ 程度のときも20~30%程度大きくなった)。なお、摂動の2次の効果は最近NordlanderとHarrisによって計算され<sup>22)</sup>、 $V^R$ がZaremba-Kohnの値に近づいている。また、Andriotisは、ある種の自己無撞着場の考え方を導入して、大部分の高次の項の効果は取り込めると論じている<sup>23)</sup>。これらとは別に金属中の各原子とHe原子の対を考え、これらの対のポテンシャルの和から明らかに $V^{VW}$ に対応すると思われる部分を除いて $V^R$ を求めようという考え方に沿った議論もいくつかある<sup>24)</sup>。

一方、 $V^{VW}(r_0)$ に対する改良もいくつか行なわれている。一つは、 $z_{VW}$ に対する総和則を論じて、その知識から $V^{VW}$ を計算し直している<sup>25)</sup>、また原子線回折の領域では、式(3)による展開の場合さらに高次の項の寄与が必要であるとして、第3項以降の計算が進められたり<sup>26)</sup>、あるいはある種の近似で高次の項の寄与を評価したりしている<sup>22)</sup>。更に、通常は $V^{VW}$ は長距離力で表面の凸凹の存在に対して鈍感のため回折そのものには寄与しないと考えられているが、Ag(111)面のように $V^R$ の凸凹成分の寄与が極端に小さいと実験面から考えられるような場合には $V^{VW}$ の凸凹の成分が重要になるとし、その成分の導出、評価が行なわれた<sup>27)</sup>。

いずれにしても、 $V(r_0)$ に対する決定版は、現在のところまだ完成されていない。そもそもZaremba-Kohnの段階では、 $V^{VW}$ と $V^R$ との分離は分極効果を入れた部分と入れない部分に分けるといように形式上は非常に明確な定義であったが、現在のように、 $V^R$ 、 $V^{VW}$ をそれぞれ独立に改良していったのでは分極効果が重複して数えられるのではないかとの疑問も捨てられない。また、Zaremba-Kohnによる分離方法自身が、物理的にみて適当ではないようにも思える。それは、Zaremba-Kohnでは分極効果のすべてを $V^{VW}$ に含めるとはいつても、実際にはその長距離成分だけが考慮されていて、短距離成分は全く入っていない。しかし、この短距離成分も実は大変重要なものだと考えざるを得ない。それは、もともと $V^R$ は金属電子がHe原子の領域内に入ったとき

のエネルギー上昇分で計算されるのであるが、この場合、He 原子はいわば  $\text{He}^-$  の状態になるとみてよいが、この  $\text{He}^-$  の状態をハートリー・フォック近似で求める Zaremba-Kohn 理論は、He 原子の原子内分極(短距離分極効果)を許して  $V^R$  を計算するよりもかなり強い斥力を生ずると考えられるからである。短距離分極効果を考えないのは、後の Harris-Liebisch でも同様である。一方、 $V^R$  を有効媒質理論で求める場合には、このような分極効果は局所密度汎関数法でも大部分は取り込まれていると考えてよさそうである。その意味で、有効媒質理論による  $V^R$  の計算は、Zaremba-Kohn あるいは Harris-Liebisch よりもずっとよいかもしれない。しかしこの場合でも、バックグラウンドの正電荷が He 原子を取り囲んでいる場合とない場合の原子内分極が同じかどうか問題であるし、また中距離から長距離の分極効果とどのようにつながるかも明確でない。もし  $V(r_a)$  を、式(11)の  $V^R$  に式(5)の  $V^{vw}$  を加えるという方法で求めるのであるなら、分極効果のうちある部分は重複して数えているに違いないと思われる。

以上の点を考慮すると、結局、 $V(r_a)$  の計算を真に改良するには、分極効果を統一の見地からどう取り扱うかにかかっていると思われる。もし、従来のように  $V(r_a)$  を短距離部分  $V^R$  と長距離部分  $V^{vw}$  に分離して計算するのなら、それに対応した分離を分極効果についても同時に行なうべきである。あるいは全く最初から  $V(r_a)$  を全く分離せずに計算できるような方法自体を真剣に考えるべきときに来ていると思われる。

## §5 原子内分極効果を入れた理論

§4 の最後に述べたことに関して、それに対する完全な解答というにはまだまだほど遠いが、少なくとも原子内分極効果の重要性、および有効媒質理論による式(11)が正当化されるか否かの問題を最近筆者が Kohn と論じた<sup>28)</sup>ので、それを紹介したい。

まず、Takada-kohn では、He 原子に次のようなモデルを導入して、分極効果を短距離の成分

(原子内分極)とそれ以上の長距離成分とに分離した。すなわち、He 原子は距離  $r_c$  (これは原子の大きさの目安を与える量で  $4a_0$  とした)を境とし、 $r < r_c$  ではある擬ポテンシャル  $v_l(r)$  で記述されるが、 $r > r_c$  では He 原子の他の属性は一切考えず、単に中心に  $\alpha(iu)$  という分極率をもった点として扱うことにした。なお  $\alpha(iu)$  は §2 で導入された振動数に依存した分極率である。また  $v_l(r)$  は軌道量子数  $l (= s, p, d, f, \dots)$  やエネルギーにも依存し、原子内分極効果も含んでいる擬ポテンシャルである。実際に  $v_l(r)$  を決めるためには He 原子と電子の衝突の問題を考えればよいが、これは原子物理学で既に十分に研究された問題であり、この散乱問題の位相のずれは、入射電子のエネルギーが 0 から 19 eV の範囲で、実験<sup>29)</sup>、理論<sup>30)</sup>ともに 1% 以内の誤差で、わかっている。そこで、その位相のずれを同じ精度で再現するように  $v_l(r)$  を求めた。なお、今の電子-He 散乱の問題で、衝突してくる電子が  $r > r_c$  にいる場合、Takada-Kohn のモデルではポテンシャルは  $-\alpha(0)/2r^4$  で与えられることに注意されたい。また  $v_l$  は強い斥力を与えるが、 $v_p, v_d, v_f, \dots$  などはずべて引力になる。これは  $s$  波は He 原子のコアの  $s$ -電子とのパウリ排斥律で強く反発されるが、その他の部分波の成分に対するコアはないので引力になる。特に、原子内分極効果のため、 $v_p, v_d, v_f, \dots$  のどの成分も、ハートリー・フォック近似に比べてかなり大きな引力を示すことが重要である。

さて、He 原子のポテンシャルを  $r_c$  を境として分けたことに対応して、 $V(r_a)$  も短距離部分  $V^R$  と長距離部分  $V^{vw}$  とに分けた (Zaremba-Kohn 以来の慣例に従って  $V^R, V^{vw}$  と書いたが、意味するところは必ずしも同じでない。 $V^R$  は今の定義では原子内分極効果を含むことになる)。このとき、 $V^{vw}$  の漸近形は式(5)で与えられることは明らかである。それは、式(5)を規定する量  $C_{vw}, z_{vw}$  に He 原子の情報として入っているのは  $\alpha(iu)$  だけだからである。一方、 $V^R$  の計算については、 $n_0(r)$  が小さいとして、これについての展開を行ない、その初項のみを考え、 $O(n_0^2)$  以降の項は無視した。このことは、物理的にはある

時刻に金属電子が1個 He 原子の領域 (すなわち  $r < r_c$  の部分) に来た場合, 他の金属電子は決して同じ領域にいないことを仮定することに対応する. したがって  $V^R$  の計算では, 1 個の金属電子が He 原子に衝突する問題として定式化できる. ただ先に触れた電子-He 原子散乱の問題との違いは, 先の場合には衝突する電子は平面波の形 ( $e^{ikz}$ ) で He 原子に向かってくるのに対し, 今の場合は減衰波の形 ( $e^{-\kappa z}$ ) で来ることである. この減衰波散乱の問題について, 先ほど求めた擬ポテンシャル  $v_l(r)$  を用いて, 衝突の S-行列が計算される. この S-行列と  $V^R$  との関係は, 式(7)で T-行列を S-行列に変換した形でまとめられることがわかった. なお Gerasimenko<sup>31)</sup> は, ここで述べたのと同様の考えで散乱理論を応用した  $V^R$  の導出を行なっているが, いくつかの誤りを犯した. 特に, 平面波と減衰波とでは  $V^R$  に本質的な違いはないと仮定して, 平面波の場合につき  $V^R$  を求め (実はこの表式自身誤りがあるのだが), 減衰波の場合には  $ik \rightarrow \kappa$  への解析接続で求めた. Takada-Kohn による解析では, これは正しくないことがわかった.  $V^R$  は  $ik = \kappa = 0$  の点で連続であるが, 微分可能でなく, 平面波の場合  $V^R$  は  $k=0$  の値から  $k^2$  の割合で変化していくのに対し, 減衰波では  $\kappa$  に比例して変化する. 同じ批判は有効媒質理論の仮定に対しても当てはまる. 有効媒質理論では, 第2図(a)と第2図(b)は本質的に同じ  $V^R$  を与えると考えているが, 同じ  $V^R$  を与えるのは  $ik = \kappa = 0$  の場合 (すなわち仕事関数  $\Phi$  が0のとき) だけであることがわかる.

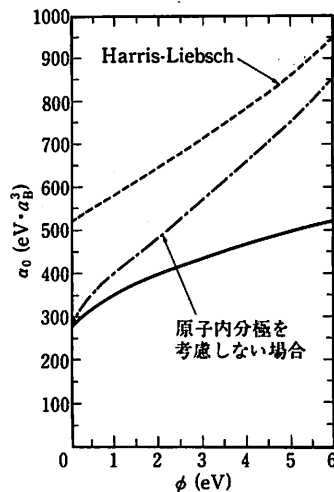
以上のようにして求めた  $V^R(r_s)$  は, その漸近形は平らな表面の場合

$$V^R(r_s) = \alpha_0 n_0(r_s) \quad (13)$$

となり,  $\alpha_0$  は

$$\alpha_0 = \sum_{l=0}^{\infty} \pi(2l+1)(-1)^l \frac{S_l(i\sqrt{2\Phi}) - 1}{\sqrt{2\Phi}} \quad (14)$$

で与えられる. ここで,  $S_l(i\sqrt{2\Phi})$  は,  $v_l(r)$  というポテンシャルの下で入射する電子のエネルギーが  $-\Phi$  という負の値をもつときの S-行列の値であり, これは普通の動径成分のシュレディンガー方程式を解くことにより得られる. この式(13)



第3図  $\alpha_0$  の計算値. 実線は(14)式に従ったもの. 破線は Harris-Liebisch によるものであり, また一点鎖線は原子内分極を考慮しない場合 (ハートリー・フォック・ポテンシャルだけによる) のものであり, Zaremba-Kohn の計算値に対応する.

はまさに式(11)に一致することがわかる. ただし, 今度は  $\alpha_0$  は金属の仕事関数  $\Phi$  の関数になる.  $\alpha_0$  の計算値は第3図に示されている.  $\Phi \approx 0$  の場合は有効媒質理論の値(式(12))とほぼ一致するが, 普通の金属がもつ  $\Phi$  の領域 (4~5 eV) では,

$$\alpha_0 \approx 450 \text{ eV } a_B^3 \quad (15)$$

となり, 有効媒質理論の値のほぼ2倍になる. また第3図では, Harris-Liebisch による対応する値 (破線) と, 原子内分極を全く考えない場合の値 (一点鎖線. これは Zaremba-Kohn の計算値にほぼ一致する) も, 参考のために示してある.

表面に凸凹がある場合についても,  $V^R$  は同様に計算できる. 結果は次のようにまとめられる. まず  $n_0(r_s)$  を2次元の逆格子ベクトル  $g$  の成分に分解する.

$$n_0(r_s) = n(0; z_s) + \sum_{g \neq 0} n(g; z_s) e^{i g \cdot \rho_s} \quad (16)$$

ここで,  $r_s \equiv (\rho_s, z_s)$  であり,  $\rho_s$  は2次元ベクトルである. これに対応して,  $V^R(r_s)$  も次のように書く.

$$V^R(r_s) = \alpha_0 n(0; z_s) + \sum_{g \neq 0} \alpha_g n(g; z_s) e^{i g \cdot \rho_s} \quad (17)$$

ここで,  $\alpha_0$  は式(14)で与えられるものであるが,

$\alpha_g$  については具体的なフェルミ面の形に依存し、簡単な形では書けない。しかしもし式(16)で、 $n(g; z_a)$  の主要な寄与が2次元に還元されたブリルアン・ゾーンの中心( $\bar{\Gamma}$ 点)によるものなら、 $\alpha_g$  は次のように与えられる。

$$\alpha_g = \sum_{l=0}^{\infty} \pi(2l+1)(-1)^l \times \frac{S_l(i\sqrt{2\Phi})-1}{\sqrt{2\Phi}} P_l(\sqrt{1+g^2/2\Phi}) \quad (18)$$

ここで、 $P_l(z)$  は  $l$  次のルジャンドル関数であり、 $z > 1$  の場合は  $z < 1$  からの解析接続で評価する。式(18)によると、 $P_l(\sqrt{1+g^2/2\Phi})$  は  $l \geq 1$  のとき常に1より大きく、しかも  $l \geq 1$  では、もともと引力が働くので、 $\alpha_g$  は必ず  $\alpha_0$  より小さくなる。しかし、もともとその引力の大きさが  $s$ -波成分の斥力に比べて無視できるほど小さければ、 $\alpha_g$  はほぼ  $\alpha_0$  に等しいということになる。実際には、 $\alpha_g$  は  $\alpha_0$  と大きく異なる。これは原子内分極の効果で、 $l \geq 1$  以上の引力がかなり強くなっていることが重要な要素である。たとえば、Cu(110)では  $\Phi = 4.5$  eV であり、 $|g| = 0.92 a_B^{-1}$  であるが、これに対して  $\alpha_0 = 484$  eV  $\cdot a_B^3$ 、 $\alpha_g = 213$  eV  $\cdot a_B^3$  である。このほか、Ag(111)面では  $\alpha_g \approx 0$ 、更にNi(100)では  $\alpha_g = -\alpha_0/3$  となる。このうち、特に  $\alpha_g < 0$  ということは大変おもしろく、もしこれが正しければ、今までHe原子線散乱で凸だと思っていた所が実は凹であったということの意味する。いずれにしても、式(17)で  $\alpha_g$  を見積もるとき、実験で観測される凸凹の振幅はCu, Ag, Niの(110)面について数%の誤差で再現されるし、また、Cuの(110),(113),(115),(117)面について、回折強度をHe原子線の入射エネルギーや入射角度を変えて得た実験データと、式(17)で与えられる  $V^R$  を使って計算した理論による回折強度との比較では、すべての実験データを何らの任意パラメータなしに数%の精度で再現していることがわかった<sup>32)</sup>。

一方、もし  $n(g; z_a)$  の重要な寄与が2次元ブリルアン・ゾーンの境界上の点から来る場合は、 $\alpha_g$  は式(18)でなく式(14)で与えられることが Tersoff によって指摘された<sup>33)</sup>。したがって、この場合  $\alpha_g = \alpha_0$  となり、式(17)は式(11)の形に還

元され、有効媒質理論の結論は正しいことになる。この意味で、有効媒質理論の結論が正しい条件が何であるか、ここで明確にされたことになる。すなわち、電子密度の凸凹が2次元ブリルアン・ゾーンの端の方の点に起因しているときは有効媒質理論の式(11)は正しく、もしそれが  $\bar{\Gamma}$  点付近なら有効媒質理論は正しい結論を与えないということになる。現実には恐らくこの両極端の中間に位置することが大部分だと思われるが、先に触れたように、Cu などではブリルアン・ゾーンの中央付近が寄与するという仮定でうまく実験を説明できるようである。ただし、どうしてCuではブリルアン・ゾーンの中央が主要な寄与をするのか、現在のところ不明である。この問題を解くには、表面の電子構造を表面状態も含めてもっと精度よく求めないといけないうである。

## §6 最後に

以上みてきたように、He原子-金属表面の相互作用の問題は、固体物理だけでなく、物理の他の分野の諸問題とも関連しており、それ故、大変基礎的かつ基本的な性格を持つことがおわかり願えたことかと思う。この問題の一番の困難点は、分極効果、とくに長距離・短距離の両方の分極過程を、合理的に、正しく、重複なしに取り込む手法なり、考え方なりの開発を要求していることにある。現在のところ、これに満足のいく解答は与えられていないが、恐らく究極的には、密度汎関数法に長距離の分極効果を組み入れる形で定式化をし直すことだと思われる。

### (参考文献)

- 1) たとえば、H. Margenau and N. R. Kestner: *Theory of Intermolecular Forces* (Pergamon, Oxford, 1969).
- 2) H. Hoinkes: *Rev. Mod. Phys.* 52 (1980) 933.  
T. Engel and K. H. Rieder: *Structural Studies of Surfaces* (Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 91) ed. by G. Höhler (Springer, Berlin, 1982) 55.
- 3) 楠 勲, 友田真二: *応用物理* 43 (1974) 893.  
 樋田 敦: *ibid.* 45 (1976) 80.  
 河津 璋: *ibid.* 48 (1979) 1194.  
 友田真二, 楠 勲: *日本物理学会誌* 37 (1982) 144.
- 4) N. D. Lang and W. Kohn: *Phys. Rev. B* 1 (1970) 4555; *ibid.* B3 (1971) 1215.



- 5) たとえば, W. A. Steele: *The Interaction of Gases with Solid Surfaces* (Pergamon, Oxford, 1974).
- 6) I. P. Batra: *Surf. Sci.* **148** (1984) 1.  
B. K. Rao, P. Jena, D. D. Schillady, A. Hintermann, and M. Manninen: Preprint.
- 7) R. G. Gordon and Y. S. Kim: *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3122; *ibid.* **61** (1974) 1.
- 8) G. G. Kleiman and U. Landmand: *Phys. Rev. B8* (1973) 5484.
- 9) E. Zaremba and W. Kohn: *Phys. Rev. B13* (1976) 2270.
- 10) E. Zaremba and W. Kohn: *Phys. Rev. B15* (1977) 1769.
- 11) E. M. Lifshitz: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **29** (1955) 94 [*Sov. Phys.-JETP* **2** (1956) 73].  
I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Litshitz, and L. P. Pitaevskii: *Adv. Phys.* **10** (1961) 165.
- 12) N. Esbjerg and J. K. Kørskov: *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 807.
- 13) J. K. Nørskov and N. D. Lang: *Phys. Rev. B21* (1980) 2131; *ibid.* **B27** (1983) 4612.
- 14) M. J. Stott and E. Zaremba: *Phys. Rev. B22* (1980) 1564.
- 15) M. Manninen, J. K. Nørskov, M. J. Puska, and C. Umrigar: *Phys. Rev. B29* (1984) 2314.
- 16) K. H. Rieder and N. Garcia: *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 43.  
B. Salanon, G. Armand, J. Perreau, and J. Lapujoulade: *Surf. Sci.* **127** (1983) 135.  
A. Luntz, L. Mattera, M. Rocca, S. Terreni, F. Tommasini, and U. Valbusa: *Surf.* **126** (1983) 695.  
K. H. Rieder and W. Stocker: *J. Phys. C16* (1983) L783.  
J. A. Barker, N. Garcia, I. P. Batra, and M. Baumberger: *Surf. Sci. Lett.* **141** (1984) L317.
- 17) D. R. Hamann: *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1227.
- 18) F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963).  
E. Clementi and C. Roetti: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14** (1974) 177.
- 19) D. Haneman and R. Haydock: *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982) 330.
- 20) A. Sakai, M. J. Cardillo, and D. R. Hamann: preprint.
- 21) J. E. van Himbergen and R. Silbey: *Solid State Commun.* **23** (1977) 623.  
J. Harris and A. Liebsch: *J. Phys. C15* (1982) 2275.  
A. Liebsch, J. Harris, B. Salanon, and J. Lapujoulade: *Surf. Sci.* **123** (1982) 338.  
R. B. Laughlin: *Phys. Rev. B25* (1982) 2222.
- 22) P. Nordlander and J. Harris: *J. Phys. C17* (1984) 1141.
- 23) A. N. Andriotis: *Phys. Rev. B31* (1985) 4003.
- 24) J. F. Annett and R. Haydock: *Phys. Rev. B29* (1983) 3773; *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 838.  
S. Ossicini: *Phys. Rev. B33* (1986) 873.
- 25) B. N. J. Persson and P. Apell: *Phys. Rev. B27* (1983) 6058.
- 26) C. Holmberg and P. Apell: *Phys. Rev. B30* (1984) 5721  
K. N. Pathak and V. V. Paranjape: *Solid State Commun.* **57** (1986) 211.
- 27) N. R. Hill, Mitch Haller, and V. Celli: *Chem. Phys.* **73** (1982) 363.
- 28) Y. Takada and W. Kohn: *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 470; *ibid.* **55** (1985) 141.
- 29) D. Andrick and A. Bitsch: *J. Phys. B8* (1975) 393.  
D. F. Register, S. Trajmar, and S. K. Srivastava: *Phys. Rev. A21* (1980) 1134.
- 30) T. F. O'Malley, P. G. Burke, and K. A. Berrington: *J. Phys. B12* (1979) 953.  
R. K. Nesbet: *Phys. Rev. A20* (1979) 58.
- 31) V. I. Gerasimenko: *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **19** (1977) 2862 [*Sov. Phys.-Solid State* **19** (1977) 1677].
- 32) J. Lapujoulade: private communication.
- 33) J. Tersoff: *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 140.

## 消息——人事異動のお知らせ

山田 安定

旧勤務先 大阪大学基礎工学部  
新勤務先 東京大学物性研究所  
〒106 港区六本木 7-22-1  
電話 (03)478-6811

異動日 昭和61年4月1日

川村 清

旧勤務先 広島大学理学部物性学科  
新勤務先 慶應義塾大学理工学部物理学科  
〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1  
電話 (044)63-1141

異動日 昭和61年4月1日

太田 俊明

旧勤務先 高エネルギー物理学研究所  
新勤務先 広島大学理学部物性学科  
〒730 広島市中区東千田町 1-1-89  
電話 (082)241-1221

異動日 昭和61年4月1日

〈消息〉欄では、人事異動や近況などを、ご本人から  
通知いただいたものに限って掲載しております。

大学および国公立研究機関に所属される方を中心に、  
定年退職や転勤されるなど、所属の変わった方などを  
紹介します。異動がございましたら、当編集部までお気軽  
にご連絡ください。新旧勤務先や異動日のほかに100  
字以内の挨拶文や近況紹介をつけ加えてくださっても結  
構です。通知状として本欄をご利用ください。