

CURRENT TOPICS (2)

金属表面による原子散乱過程と電荷・エネルギー交換

馬 越 健 次

大阪大学基礎工学部物性物理工学教室 〒560 大阪府豊中市待兼山町 1-1

(1985年4月1日 受理)

Charge and Energy Exchange in Collision of Atoms with Metal Surfaces

Kenji MAKOSHI

Department of Material Physics Faculty of Engineering Science

Osaka University Toyonaka, Osaka 560, Japan

(Received April 1, 1985)

Recent theory of the resonant electron transfer in atom scattering from a metal surface is reviewed with emphasis of the limiting formulae which give simple physical interpretations. The atom is assumed to follow a given classical trajectory. The electronic system is treated quantum-mechanically within the wide band approximation for the metal conduction band, since the motion of the atom is assumed to be slow. For the charge exchange problem, the electron correlation is incorporated into the theory within the Hartree-Fock approximation. Only low-lying electron-hole pair excitations are accounted for as the energy dissipation channel.

1. はじめに

表題にあるような現象, 特に電荷移動については, かなり盛んに実験が行なわれる様になり, 理論的にも研究が進み, 一定の仮定を満足するような場合には, 半定量的に実験を説明できる様になってきた¹⁻⁵⁾. 従って, これらの問題についての反省も込めて, 概観することに意味がある時期に来ていると思われる. これによってこれからの問題点が少しでも明かになれば幸いである.

金属表面による粒子 (原子, イオンあるいは分子でもよいが以下では粒子と呼ぶことにする) の散乱を考えるが, 金属に一番特有の性質は Fermi 面の存在である. エネルギー移動には, この Fermi 面の存在が顕著な効果を示す⁶⁻¹³⁾. エネルギー散逸のチャンネルとしては, 格子振動や, 分子の場合には分子内振動, 回転励起等色々考え得るが, ここでは扱わないことにする. また電荷移動の問題には, 電子間相互作用のない場合, いわゆる Fermi 面効果はないことが示されている¹⁴⁾ が, 問題にする原子上の電子準位が Fermi 準位 (ϵ_F) に近い場合, これは電子移動の位相空間が広いことを意味し, 興味ある現象が期待できる. ここでは, いわゆる Resonant

Tunneling (RT) 過程に話を限ることとする.

金属による原子の散乱に現われるエネルギーとしては, (i) 粒子の入射エネルギー, (ii) 金属の表面 plasmon の励起エネルギー, (iii) 金属の伝導帯の中, (iv) Fermi 面からはかった粒子上の電子準位, (v) 電子-正孔励起のエネルギー, 等であるが, ここではまず, 粒子の入射エネルギーが充分小さく表面 plasmon は真の励起とはならず, 粒子に働くポテンシャルを断熱的にスクリーンするとして取り扱えるとする. この範囲で解きたい問題は, 次の Hamiltonian で表わされる粒子の散乱問題である.

$$H = \frac{P^2}{2M} + V_{ad}(\mathbf{R}) + H_e(\mathbf{R}) \quad (1)$$

ここで, 第一項は粒子の運動エネルギー, 第二項は断熱ポテンシャル, 第三項は電子系の Hamiltonian で粒子の座標に依存する.

この Hamiltonian が散乱問題として解ければすべての情報が得られるわけであるが, それは今のところ至難の業のようである. 一番の問題は粒子の運動量演算子と粒子に働くポテンシャル, 特に第三項とが可換でないことにある. そこで, 粒子の運動を古典的に考え, エネル

ギーの移動は始めから小さいとして外から与えてしまおう (古典軌道近似)。この近似の正当性の検討も始まっている¹⁵⁾が未解決である。こうすると今度は粒子の運動を与えてしまったために電子系の Hamiltonian がその座標 (ここでは簡単のために表面に垂直方向のみ考えることにする) を通して、時間に顕わに依存することになる。その様な時、基本的にどの様な事が起こるかを見るためによく用いられる模型として、時間に依存する Newns-Anderson (NA) 模型^{16,17)}がある。これは

$$H_A(t) = \sum_k \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_a \varepsilon_a(t) c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma} + \sum_k V_k(t) (c_{k\sigma}^+ c_{a\sigma} + c_{a\sigma}^+ c_{k\sigma}) + U(t) c_{a\uparrow}^+ c_{a\uparrow} c_{a\downarrow}^+ c_{a\downarrow} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $c_{k\sigma}$ と $c_{a\sigma}$ は、各々スピン σ をもつ金属中の非摂動電子系の状態 $|k\rangle$ (エネルギー ε_k) をもつ電子及び原子上の軌道 $|a\rangle$ ($\varepsilon_a(t)$) にある電子の消滅演算子、 $V_k(t)$ はこれら2つの状態間の混成の行列要素、 $U(t)$ は原子上の同一軌道に2個電子がはいったときの電子間の Coulomb 反発のエネルギーである。粒子の座標に依存する項はその運動を通して時間 t に依存する。例えば表面からかなりはなれた場所 z で原子のイオン化単位 $\varepsilon_a(z)$ は鏡像力を考慮すれば

$$\varepsilon_a(z) \simeq \varepsilon_a(\infty) + \frac{1}{4z} \quad (3)$$

Coulomb 相互作用 (これはイオン化単位と電子親和力との差で与えられる) は

$$U(z) \simeq U(\infty) - \frac{1}{2z} \quad (4)$$

軌道混成は、金属からの電子の波動関数のしめだしを反映して

$$V(z) \simeq V(0)e^{-\alpha z} \quad (5)$$

の様な振舞いをすると考えられる。(ここでは原子単位系を用いる。)

この NA 模型は、時間に依存しない場合には厳密解が得られている^{18,19)}が、それを時間に依存する場合に応用することは難しく、ごく特殊な状況において適用されているにすぎない²⁰⁾。後でこの模型に Hartree-Fock(HF) 近似を行なった結果を紹介するが、暫くは $U=0$ として議論を進める。例えば、イオン化単位が ε_F の近くにあり U が充分大きくて電子親和単位の存在が問題にならないような場合や、逆にイオン化単位は充分深く、常に電子が一つ詰まっていた ε_F 近傍に電子親和単位がくる場合の様に、どちらか一方のみを考えればよさそうな場合もあるので、適当な状況を考えれば必ずしも現実とかけはなれた模型ということにはならない。従って、これから考える Hamiltonian は

$$H(t) = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k + \varepsilon_a(t) c_a^+ c_a$$

$$+ \sum_k V_k(t) (c_k^+ c_a + c_a^+ c_k) \quad (6)$$

である (一体問題の場合スピンは分離してしまうから、スピンのない Fermi 粒子とする)。この Hamiltonian を基にして計算したい量^{10,21)}は

$$n(t) = \langle t | \hat{n}_a(t) | t \rangle \quad (7)$$

$$P(\varepsilon) = \langle \infty | \delta(\varepsilon + E_0 - \hat{H}(\infty)) | \infty \rangle \quad (8)$$

で与えられる。ここで $\hat{n}_a(t) = c_a^+(t) c_a(t)$ は粒子上の準位の占有数の Heisenberg 演算子、 $|t\rangle$ は時刻 t における電子系の状態、 E_0 は初期状態のエネルギー、 $\hat{H}(\infty)$ はやはり Heisenberg 表示での $t=\infty$ での Hamiltonian を表わす。(8)式の $P(\varepsilon)$ の意味は、見て明らかな様に、電子系の終状態が初期の状態より ε だけ高いエネルギーを持つ確率を与える。この分だけ粒子が電子系にエネルギーを与えた (自分は失った) と考えるわけである。

解析的にある程度まで扱えるのは、いわゆる金属バンド巾無限大の極限 (WBA)¹⁴⁾ のみで、これは粒子の垂直速度 $V_\perp$ が遅く、例えば、格子間距離を進むに要する時間が、金属のバンド巾 D の逆数時間より充分長い場合に成り立つ近似になる。以下ではこのような場合を考察する。

一般の時間依存性を Hamiltonian が有する時は、断熱定理は単純には適用できず、本質的に非平衡の問題を扱うことになる。例えば、先に金属側の準位を連続にとってしまうと、その後いくら粒子の運動を遅くしても、断熱散乱因子が1にならない事が指摘されている⁶⁾。この様な非平衡系の統計力学を扱う方法として Keldysh²²⁾ のグリーン関数法 (KG 関数と略記) がある。表面の問題に於ける粒子の電荷を扱うために、この方法を導入したのは Blandin, Nourtier & Hone¹⁴⁾ である。より古典的なグリーン関数法²³⁾は、固体物理の諸問題を解くにあたって種々の貢献をなしてきた。それと同程度の貢献を KG 関数も担う可能性はあるが、ここではその詳細にはあまりふれず、結果だけを引用することにする。

電荷移動については、NA 模型を扱い、HF 近似による取り扱い²⁴⁻²⁶⁾まで紹介し、 $P(\varepsilon)$ に関してはもう少し一般的な散乱ポテンシャルについての結果^{11,12)}を示し、それから簡単な場合にどの様な結果が得られるかを紹介する。

2. 電荷移動

電子系の波動関数 $|t\rangle$ は

$$i \frac{\partial}{\partial t} |t\rangle = H(t) |t\rangle \quad (9)$$

に従って発展する。 $t=-\infty$ での状態がわかれば、 $|t\rangle$ は

$$|t\rangle = U(t, -\infty) |-\infty\rangle$$

$$= T \exp[-i \int_{-\infty}^t H(t') dt'] | -\infty \rangle \quad (10)$$

と形式的に書くことができる。ここで T は時刻の大きい方を左にもってくる時間秩序演算子であり、異なる時刻における Hamiltonian が可換でないために必要である。

Blandin *et al.*¹⁴⁾ の論文で示された重要な結論の1つは電荷の問題にはいわゆる Fermi 面効果は、直接反映されないということであろう。このため、電荷移動の問題は比較的取り扱いやすい問題となっている。さらには散乱された粒子の電荷については実験もかなり進められているので、種々の角度から研究が進んでいる。

軌道混成の行列要素が

$$V_k(t) = V_k u(t) \quad (11)$$

の様に時間依存性の部分が因子化される場合には問題が解けて

$$\begin{aligned} n(\infty) &= n(-\infty) \exp[-2 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta(t') dt'] \\ &\quad + \sum_k f_{k+Q}(T) |V_k|^2 \\ &\quad \left| \int_{-\infty}^{\infty} u(t) e^{-i \varepsilon_k t} g(\infty, t) dt \right|^2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$g(t, t') = \exp \left[\int_{t'}^t \{ i \varepsilon_a(\tau) + \Delta(\tau) \} d\tau \right] \quad (13)$$

$$\Delta(t) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\omega - \varepsilon_k) u(t)^2 \quad (14)$$

が得られる。ここで WBA を考えるため (14) 式中で、 Δ には ω - 依存性がないとした。(12) 式中に現われる $f_{k+Q}(T)$ は運動量 $k+Q$ をもつ電子の Fermi 分布関数で、初期状態において、(散乱問題を考え、 $V_k(-\infty) = 0$ とする) 金属の電子系が熱平衡にあったことを意味する。粒子の表面に平行な速度 $v_{||}$ はかなり速い場合も考えに入れることにし、粒子についての座標系から見れば金属の Fermi 面が $-Q = v_{||}$ だけずれて見えることを考慮してある。詳しい議論については文献 (31) を御覧頂きたい。これから、この式の特別な場合についてどの様なことがいえるかを見ていくことにする。

(a) 記憶の項

まず (12) 式の第一項について考える。 $|a\rangle$ 単位に電子が存在すると、その単位は金属の伝導帯と混成があるので有限の巾 2Δ をもつ。従って、金属側からの電子の流入を考えなければ単位時間に $2\Delta(t)$ で減衰してしまう。この Rate 方程式を立てて積分すれば、この項がえられる。

例えば、粒子が等速運動をし、表面からの距離 $z(t)$ が

$$z(t) = v_{\perp} |t| \quad (15)$$

で与えられるとし、 $\Delta(z) = \Delta(0) \exp(-\alpha z)$ とすると、

$$n(\infty) = n(-\infty) \exp[-4\Delta(0)/\alpha v_{\perp}] \quad (16)$$

が得られる。 $\Delta(0)$ が $\alpha v_{\perp}$ に比べて大きく、この記憶効果は無視できる場合が多い。その時は、(12) 式第二項の計算も表面から外に向かう経路の分だけやればよい²¹⁾。以下 ((b), (c)) ではその様な場合を取り扱う。

(b) ε_a が Fermi 単位をよぎる場合

粒子が表面近傍にある時、 ε_a は ε_F より下にあり、電子が占有していたとし、表面から遠のくに従って ε_a が上に上がり、 $z = z_c$ で ε_F を通過するとしよう：

$$\varepsilon_a(z) = C(z - z_c) \quad (17)$$

もし

$$C/v_{\perp} > \alpha v_{\perp} \quad (18)$$

ならば

$$n(\infty) = \exp[-2\Delta(z_c)/\alpha v_{\perp}] \quad (19)$$

とかなり良い近似で表わされることが示されている^{21, 27-29)}。この式は ε_a が ε_F をよぎる時のその単位の中で電荷状態が最終的にきまることを意味している。 ε_a が ε_F より下にある時はほぼ電子はその単位にとどまっているが、それより上に行けば、金属中の空の状態への電子移動が可能になることにより、その時点から $\Delta(z)$ に従って減衰するととることができる。そのための条件が不等式 (18) である。

(c) ε_a が一定の場合

平行速度の効果も含めて適当な近似を行なえば⁴⁾

$$\begin{aligned} n(\infty) &= \frac{1}{2\alpha v_{\perp}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{\cosh[\pi(\varepsilon - \varepsilon_a)/2\alpha v_{\perp}]} \\ &\quad \cdot \frac{\langle f_{k+Q} | v_k |^2 \rangle_{\varepsilon}}{\langle |v_k|^2 \rangle_{\varepsilon}} \end{aligned} \quad (20)$$

が得られる。 $\langle \rangle_{\varepsilon}$ は $\varepsilon_k = \varepsilon$ の等エネルギー面での平均を意味する。

(c-i) Q が小さい場合

$Q=0$ の場合積分が実施できて^{14, 30)}

$$n(\infty) = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} e^{-\pi(\varepsilon_a - \varepsilon_F)/2\alpha v_{\perp}} \quad (21)$$

となる。 ε_a が丁度 $2\alpha v_{\perp}/\pi$ の巾をもって広がり、 ε_F より下の部分に電子をつめた形をしている。これは粒子の運動によるエネルギーの不確定性を如実に反映した非断熱効果であるが、式からも解る通り、粒子の速度 $v_{\perp}$ を小さくしていった極限は断熱極限になる。電荷の問題には Fermi 面効果が表だって現われないことの反映でもある。ここに少し平行速度の効果を加えると、(20) 式の被積分関数の第2項により Fermi 面が少しずれ、 ε_a の $\alpha v_{\perp}$ によるぼけにひっかかる部分を多くするために非断熱効果が増巾されるだけである⁴⁾。

(c-ii) Doppler 効果

逆に平行速度の効果が重要になるのは

$$k_F v_{||} > \varepsilon_a - \varepsilon_F \quad (22)$$

が満たされるほど v_H が大きくなる場合である^{4,31,32)}。
 V_1 が充分小さければ、(21)式の積分で、 $k^2/2=\epsilon_a$ を満
 足する球とずらした Fermi 球 $|\mathbf{k}+\mathbf{Q}|^2=k_F^2$ との交点
 がどの程度あるかが問題になる場合がある。その様な場
 合(20)式被積分関数の第一項をデルタ関数でおきかえて
 しまえば $n(\infty)$ は

$$n(\infty) = \frac{\langle f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} | V_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\epsilon=\epsilon_a}}{\langle |V_{\mathbf{k}}|^2 \rangle_{\epsilon=\epsilon_a}} \quad (23)$$

となり、ずらした Fermi 球内 $k^2=\partial\epsilon_a$ のところの行列
 要素 $V_{\mathbf{k}}$ の大きさによって電荷状態がきまる (Fig. 1)。
 v_H が非常に大きくなれば式(23)は小さくなっていく。
 すなわち ϵ_a が Fermi 準位より上にあった場合、非断
 熱効果を減少させる方向に働く。Fig. 2にもっと精密な
 計算をした結果と実験結果 (H の Cs/W(110)による散
 乱^{32,33)} との比較を示してある。これをもてわかる通
 り、吸着 Cs が少ないほど、電子のトンネルに寄与する
 実効的な Fermi 球は小さいと考えられるとすれば、 v_H
 の効果は大きくなることになる。また予期した通り、 v_H
 は非断熱効果を減少させる方向に働いている。計算は、
 ジェリウムと水素についての距離に依存した電子状態の
 計算を用いているが、理論の簡単さに比して実験との一
 致は、驚く程良い。

(d) 多体効果と HF 近似

今まで1体問題 ($U=0$) を扱ってきたが、実際には U
 は決して0ではない。この多体問題を扱う第一歩とし
 て、HF 近似による取り扱い²⁴⁻²⁶⁾を紹介する。

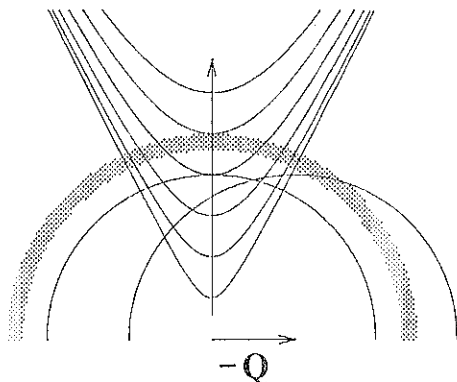


Fig. 1 A sketch of the contour of $|V_{\mathbf{k}}|^2$ and the Fermi surfaces $k^2=k_F^2$ and $|\mathbf{k}+\mathbf{Q}|^2=k_F^2$. The vertical arrow shows the direction of increasing $|V_{\mathbf{k}}|^2$ and the horizontal one $-\mathbf{Q}$. The dotted ring expresses the $k^2=2\epsilon_a$ with a certain width.

HF 近似は一体近似であるから、 $\mathbf{Q}=0$ として(12)式
 が援用できる。ただし、今度はスピンの成分も頭に書いてお
 くことが必要で(13)式に現われる $\epsilon_a(\tau)$ は

$$\epsilon_{a\sigma}(\tau) = \epsilon_{0\sigma}(\tau) + U \langle \tau | \hat{n}_{-\sigma}(\tau) | \tau \rangle \quad (24)$$

($\sigma=\pm$) と書きかえなければならない。その場合(12)式
 (にスピンの足 σ をつけたもの)は $n_{\sigma}(t)$ に対する連立
 非線型積分方程式となるので、適当な初期条件の下で数
 値解を求めねばならない。計算は種々の時間依存性につ
 いて行なわれているが²⁴⁻²⁶⁾、ここでは最も簡単な場合に

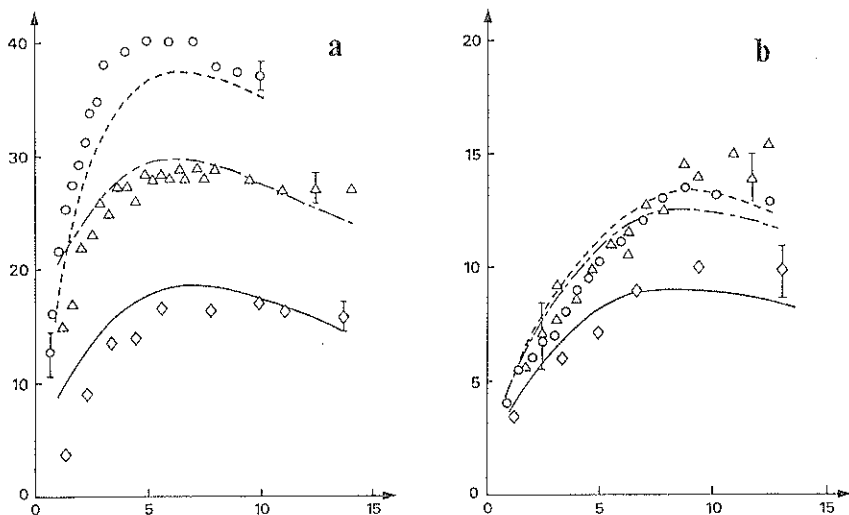


Fig. 2 Comparison between theory (lines) and experiments (O, Δ and $\diamond$) for the H⁻ fraction (%) in the scattered particles as a function of the normal velocity (in 10^4 m/sec): (a) Cs/W(110) at the work function minimum, and (b) thick Cs layer. The energies of incident particles are 400 eV (O and ---), 1000 eV (Δ and ----) and 2000 eV ($\diamond$ and —).

ついでの結果²⁴⁾のみ紹介することにする。それは、粒子が等速度 v_1 で運動するとし、表面との相互作用は表面から L だけの距離に限られ、しかも ε_a , U はそので一定であるとしよう。すると粒子が表面と相互作用するのは $t=0$ から $2L/v_1$ までで、その後電子のやりとりはなくなるから、出てくる粒子の電荷は $t=2L/v_1$ のそれと与えられることになる (Fig. 3)。従って $u(t)=\theta(t)$ (階段関数) として、時間を追って $n_a(t)$ を見て行けばよいことになる。Fig. 4 に計算結果を示す。計算は簡単のために $\varepsilon_a = -U/2$ (対称 Anderson 模型と呼ばれる) とし、 U をかなり大きくとり、 $\uparrow$ スピンと $\downarrow$ スピンの電子の占有数に (平衡状態で) 差の生ずる条件 (磁性の起る条件) としてある。初期条件は、 $+$ のイオンが入射する場合で、粒子上の電子数 0 にとってある。この場合、スピンの分極した状態に最後に到達するためにはスピン空間に対称性を破る何らかの原因が必要のため、粒子上の単位に仮想的な磁場による Zeeman 分離を仮定してある。図から解くことは、電荷移動が 3 段階 (仮想磁場が大きい時にはあまり判然としないが) に分かれていることである。第一は電荷がその平衡値 1 に近づく段階でそれは $|a\rangle$ 単位にある正孔の巾 2Δ による減衰による。しかし、電子が $|a\rangle$ に流れ込めば、電子間相互作用のため有効単位が高くなり、流入がなくなってくるが、その前に少し行きすぎる傾向がある。

次に、スピン分極が始まるが、これは指数関数的に増大する。興味あることは、この指数が $(\sqrt{U/\pi\Delta}-1)t$ となることで、確かに $U/\pi\Delta > 1$ は平衡でスピン分極の現われる条件であり、その時にスピン分極が成長している

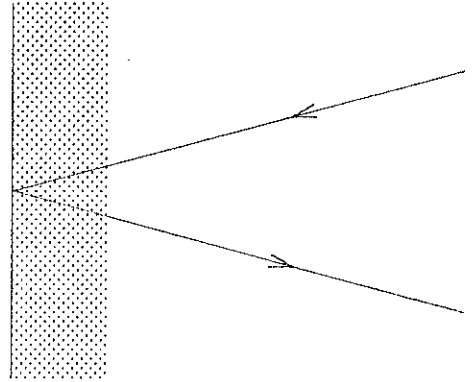


Fig. 3 A sketch of the model in the text. The shaded area is the region where the particle interacts with the surface.

ことを示しているが、実際に指数に現われるのが U に関して非解析的な $\sqrt{U}$ であることである。この部分は、仮想磁場による Zeeman 分離の大きさに比例しているので、実際の問題の場合どうなるか問題はのこる。おそらく、スピン系について回転不変な取り扱いをした時には、自然にその様な量は決まると思われる (例えば、スピンの揺らぎ等で) が、この $\sqrt{U}$ 依存性はもしかしたら一般的なものかも知れない。

最後の段階はスピン分極もほぼ平衡値に近づき、そのまわりで揺らいでいる状態を示している。その周期は $|\varepsilon_a - \varepsilon_F|$ が比較的大きい場合 $2\pi/|\varepsilon_a - \varepsilon_F|$ で $|a\rangle$ 単位と Fermi 単位との間の電子のやり取りが主原因であり、バンド巾の効果ではない。

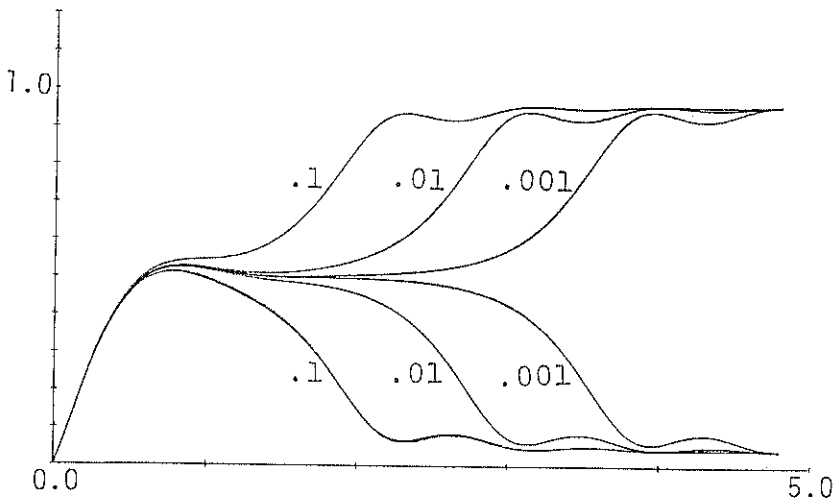


Fig. 4 Numerical results of the Hartree-Fock calculations: upper curves are for majority spin electron and lower for minority. The numbers in the figure show a half of the Zeeman splitting by the fictitious magnetic field.

3. エネルギー 散逸

エネルギーの分布は電荷移動よりも多くの情報を必要とし、Fermi 面効果がもたらしているもので、話が少し複雑になる⁶⁻¹²⁾。まず、(8)式を直接扱うよりも、その Fourier 変換:

$$\begin{aligned} \Pi(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} P(\varepsilon) e^{-i\varepsilon\tau} d\varepsilon \\ &= \langle \infty | e^{-i\hat{H}(\infty) - E_0\tau} | \infty \rangle \end{aligned} \quad (25)$$

の方が扱い易い。

この $\Pi(\tau)$ (散逸関数と呼ぶ) を時間発展演算子 ((10) 式参照) を導入して書くと

$$\begin{aligned} \Pi(\tau) &= \lim_{\mathcal{T} \rightarrow \infty} \langle -\infty | U^*(\mathcal{T}, -\infty) \\ &\quad U(\mathcal{T} + \tau, -\infty) e^{iH_0\tau} | -\infty \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

となる。ただし $|\infty\rangle$ は H_0 の1つの固有状態にあるとし、そのエネルギー固有値を E_0 であるとした:

$$H_0 |\infty\rangle = E_0 |\infty\rangle$$

ここで U^* と U で時間 τ だけずれていることが重要である。このことは、この種の古典的な問題としてよく知られた X 線の吸収端の問題³⁴⁾ を振り返ってみればよく解る。この問題は時間に依存する Hamiltonian の特殊な場合として理解できる。内殻の電子が X 線を吸収すると、その内殻に正孔をつくる。この正孔は伝導電子に散乱ポテンシャル V を作用させる。従って時間依存性は階段関数で表わされる。その場合 $\Pi(\tau)$ は V が作用し始めてから τ 後の電子状態と作用前の基底状態との重なり積分になる。伝導電子系は、散乱ポテンシャルが作用している時の基底状態へ漸近的に緩和していくが、その長時間漸近形が、Fermi 面の効果を反映し、特異な振る舞いをする。この物理は Anderson の直交定理³⁵⁾ により理解されている。その原因はもちろん Fermi 面の存在で、それにより、電子-正孔励起が励起エネルギー 0 から連続的に存在することによる。表面による散乱問題の様に、一般的な時間依存性がある場合も当然この Fermi 面効果は現われる。

散逸関数は、時間 τ のずれのため、従来の KG 関数を用いて書くことはできないが、少し拡張したグリーン関数を導入すれば書き表すことができる^{11,12)}。それには熱力学関数を温度グリーン関数を用いて表わす道筋²³⁾ をたどってやればよい。詳細を省いて結果のみ示すと

$$\Pi(\tau) = \exp[C(\tau)] \quad (28)$$

$$\begin{aligned} C(\tau) &= - \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{k,k'} [V_{kk'}(t+\tau) \\ &\quad G_{k'k}^{++}(t, t^+; \lambda) - V_{kk'}(t) \\ &\quad G_{k'k}^{--}(t^+, t; \lambda)] \end{aligned} \quad (29)$$

となる。ここで λ は、新に導入した無次元の相互作用定

数で、グリーン関数の計算の際、散乱ポテンシャル $V_{kk'}$ を $\lambda V_{kk'}$ で置きかえる。初期状態は $T=0$ 即ち金属中の電子は ε_F まで完全につまっているとする。WBA を採用し、Nozieres & de Dominicis³⁴⁾ により X 線吸収端異常について正しい結果を与える事が示された Muskhelishvili の方法³⁵⁾ を援用すると、 $C(\tau)$ のうち、非断熱効果を表わす項 $C_{NA}(\tau)$ は、Fermi 面のところの S -行列を用いて無限級数の形に書き表す事ができる¹¹⁾。Fermi 面の存在は、新しく定義したグリーン関数の積分核に現われる長時間の振る舞い $(t-t' \pm i0)^{-1}$ に反映される。この項がグリーン関数を展開した時に各次数の分だけ現われるというのが、この問題におけるいわゆる Fermi 面効果であると言ってもよい。もし $\tau=0$ ならば、 S -行列の unitarity のため級数の各項は 0 になってしまう。従って、従来の KG 関数 ($\tau=0$ として得られる) には、このような級数は現われない。電荷の計算に必要なのは従来の KG 関数であるから、電荷には Fermi 面効果は現われない、言いかえれば、電荷は特異な長時間の漸近形をもたないことが解る。

一般的なポテンシャルに対する形式解はまだ整理された形にはなっていないが、NA 模型の様に S -行列が唯一つの位相のずれ $\delta(t)$ でかける場合は、 S はスカラーとみなせるからコンパクトな表式が求まる。

$$C_{NA}(\tau) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \omega (e^{-i\omega\tau} - 1) |\eta(\omega)|^2 d\omega \quad (30)$$

ただし、 $\eta(\omega)$ は ε_F における位相のずれ $\delta(t)$ の Fourier 変換である:

$$\eta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) e^{i\omega t} dt \quad (31)$$

ここで重要なことは、 $C_{NA}(\tau)$ が位相のずれの Fermi 面における値で決まってしまうことである。

平均のエネルギー損失は $p(\varepsilon)$ の第一モーメントで与えられるから

$$\Delta\varepsilon = i \dot{C}_{NA}(0) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{4\pi} \{\delta(t)\}^2 \quad (32)$$

で与えられるが、これは摩擦係数^{37,38)} から計算したエネルギー損失に他ならない。

散乱の場合は、 $t=-\infty$ と $t=\infty$ での Hamiltonian が同一であるから、弾性散乱因子 P_0 が存在する。それは、 $\tau \rightarrow \infty$ をとって

$$P_0 = \exp \left[- \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \omega |\eta(\omega)|^2 d\omega \right] \quad (33)$$

これからもわかることは、もし、入射粒子と散乱粒子とで対称な経路を考え、唯一の時間の尺度 T で記述される ($\delta(t) = \delta(t/T)$) と仮定すると P_0 は T によらない。これが文献 6) で指摘されたことであるが、 T を大きくして

行けば平均のエネルギー損失は0になるからそれまで合
わせれば断熱極限に行くと思ってよいと思われる。

4. おわりに

以上、RT による電子移動を伴う表面散乱過程の非断熱効果を粒子速度が遅い場合にみてきたが、理論側からみれば、まだまだ問題は山積している。これらを解決して行こうという試みも少しずつ出てきてはいるが、それらには触れなかった。例えば、バンド巾有限の効果がどの様にあらわれるか、1 体問題の範囲で、適当な模型により数値計算を行なって見ようとする試み³⁹⁾、静的な Anderson 模型の厳密解の知識を援用しようとする試み²⁰⁾、等なされている。さらには、古典軌道近似からのずれをみるにより、どの様な場合にそれが成立するかきわめようとする試み¹⁵⁾等もあるが、ここでは触れなかった。さらに、最近では実験が進み入射粒子あるいは散乱粒子として、励起状態にある原子をプローブとして用いようとする試み⁴⁰⁻⁴²⁾等もある(表面による Penning イオン化等に代表される)。例えば He の (1s2s) 状態はイオン化準位が、仕事関数の比較的大きい金属の場合その Fermi 準位あたりに来るので、Resonant Tunneling の研究にも役立つと思われる⁴¹⁾。特に U の問題は、必ず何らかの解決が必要ではあるが、何か理論の飛躍的な進歩が必要かも知れない。それは、表面に近づいた時に、その距離における平衡状態での有効粒子準位は、非磁気的になっていても、散乱されて表面から遠のくに従って必ずどこかで磁性状態に移るはずである。この場合、いわゆる近藤効果⁴³⁾はどういう寄与を電荷移動におよぼすのであろうか。

最後に、ここに書いた大部分は Dr. D. M. Newns (Imperial College, London), Dr. R. Brako (Institute Rudjer Boškovic, Zagreb), Dr. J. N. M. van Wunnik, (FOM Institute, Amsterdam), 吉森昭夫教授, 河合伸氏 (阪大基礎工) との議論によりできたものである。これらの諸氏に感謝の意を表します。また横文字諸氏に出会う機会を与えてもらった英国 SERC 及び Imperial College, Institut Laue Langevin に感謝します。

文 献

- 1) B. I. Lundqvist, O. Gunnarsson, H. Hjelmberg and J. K. Nørskov: Surf. Sci. **89**, 196 (1979).
- 2) G. Blaise and A. Nourtier: Surf. Sci. **90**, 495 (1979).
- 3) R. Brako and D. M. Newns: Vacuum **32**, 39 (1982).
- 4) D. M. Newns, K. Makoshi, R. Brako J. N. M. van Wunnik: Physica Scripta **T6**, 5 (1983).
- 5) R. Brako, K. Makoshi and D. M. Newns: Proc. XI IVC and V ICSS, Madrid (1983), ed. J. L. de Segovia (Imprenta Moderna, Madrid, 1983).
- 6) E. Müller-Hartmann, T. V. Ramakrishnan and G. Toulouse: Solid State Commun. **9**, 99 (1971); Phys. Rev. **B3**, 1102 (1971).
- 7) J. K. Nørskov and B. I. Lundqvist: Surf. Sci. **89**, 251 (1979).
- 8) G. P. Brivio and T. B. Grimley: Surf. Sci. **89**, 226 (1979).
- 9) K. Schönhammer and O. Gunnarsson: Phys. Rev. **B22**, 1629 (1980).
- 10) R. Brako and D. M. Newns: Solid State Commun. **33**, 713 (1980); J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 3065 (1981).
- 11) K. Makoshi: J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 3617 (1983).
- 12) K. Makoshi: *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces* (Proc. VII Taniguchi Symposium), ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 13) K. Schönhammer and O. Gunnarsson: *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces* (Proc. VII Taniguchi Symposium), ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 14) A. Blandin, A. Nourtier and D. W. Hone: J. Physique **37**, 369 (1976).
- 15) D. M. Newns: *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces* (Proc. VII Taniguchi Symposium), ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 16) P. W. Anderson: Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- 17) D. M. Newns: Phys. Rev. **178**, 1123 (1969).
- 18) P. B. Wiegmann and A. M. Tsvelick: J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 1463 (1981).
- 19) A. Okiji and N. Kawakami: J. Appl. Phys. **55**, 1931 (1984).
- 20) A. Okiji and N. Kawakami: *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces* (Proc. VII Taniguchi Symposium), ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 21) R. Brako and D. M. Newns: Surf. Sci. **108**, 253 (1981).
- 22) L. V. Keldysh: Sov. Phys. -JETP **20**, 1018 (1965).
- 23) A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov and I. E. Dzyaloshinskii: *Method of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs).
- 24) K. Makoshi, H. Kawai and A. Yoshimori: J. Phys. Soc. Jpn **53**, 2441 (1984).
- 25) A. Yoshimori, K. Makoshi and H. Kawai: *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces* (Proc. VII Taniguchi Symposium), ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag, Berlin, 1985).

- 26) A. Yoshimori, H. Kawai and K. Makoshi : to be published in Prog. Theor. Phys.
- 27) N. D. Lang : Phys. Rev. B27, 2019 (1983).
- 28) N. D. Lang and J. K. Nørskov : Physica Scripta T6, 15 (1983).
- 29) N. D. Lang : *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces* (Proc. VII Taniguchi Symposium), ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- 30) A. Nourtier : Thèse d'État, Orsay (1976).
- 31) J. N. M. van Wunnik, R. Brako, K. Makoshi and D. M. Newns : Surf. Sci. 126, 618 (1983).
- 32) J. N. M. van Wunnik : Thesis, University of Amsterdam (1982).
- 33) J. N. M. van Wunnik, J. C. C. Geerlings and J. Los : Surf. Sci. 131, 1 (1983).
- 34) P. Nozières and C. T. de Dominicis : Phys. Rev. 178, 1097 (1969).
- 35) N. I. Muskhelishvili : *Singular Integral Equations*, ed. J. R. M. Radok (P. Noordhoff N. V., Gronigen 1953).
- 36) P. W. Anderson : Phys. Rev. Lett. 18, 1049 (1967).
- 37) A. Nourtier : J. Physique 38, 479 (1977).
- 38) A. Yoshimori and J-L. Motchane : J. Phys. Soc. Jpn 51, 1826 (1982).
- 39) J. E. Inglesfield : Surf. Sci. 127, 555 (1983).
- 40) J. Roussel : Physica Scripta T4, 96 (1983).
- 41) K. Makoshi and D. M. Newns : preprint.
- 42) Z. Šroubek, K. Zdansky and J. Zavadil : Phys. Rev. Lett. 45, 580 (1980).
- 43) K. G. Wilson : Rev. Mod. Phys. 47, 773 (1975).