

金属の表面プラズモン

須藤 彰三

東北大学教養部 〒980 仙台市青葉区川内

(1992年11月24日受理)

Surface Plasmons on Metals

Shozo SUTO

Physics Department, College of General Education, Tohoku University
Kawauchi, Sendai 980

(Received November 24, 1992)

最近、高分解能電子エネルギー損失分光器を用いて、金属の表面プラズモン、マルチポールプラズモンのエネルギーおよびその分散が、精度良く測定されるようになった。その結果、古典電磁気学を超えた、量子力学的描像による解析が可能になってきた。本稿では、アルカリ金属と銀単結晶での測定を例にとって、誘電応答に関与する金属表面の電子状態について解説する。

1. はじめに

金属、半導体に光や電子を入射した場合、図1に示されるように、表面上に電荷の集団的振動が誘起される。この固有振動を量子化したものは、表面プラズモンと呼ばれている。Ritchie は、1957年に、通常のパルクプラズモンのほかにこのような表面電荷の集団励起状態が存在する可能性を示した¹⁾。それ以後、表面プラズモンは、金属、半導体表面の特徴的な素励起のひとつとして、実験と理論の両面から研究の対象とされてきた²⁾。

初期の実験は主として、透過型の電子エネルギー損失分光器を用いて行われた³⁾。この方法は、試料を数百オングストロームの薄膜にしなければならぬうえに、試料を透過させるために数十 keV の電圧で加速された高速電子線を必要とする。この場合、表面プラズモンの測定精度は 100 meV 程度である。最近の高分解能電子エネルギー損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy: HREELS) を用いると、測定精度

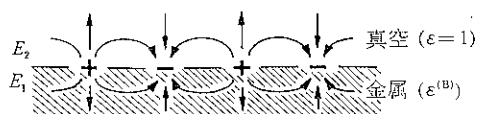


図1 表面プラズモンの概念図

+と-は表面に誘起された電荷を示し、波数 $q_{||}$ で表面に沿って伝播する。矢印は、電気力線を示す

は 10 meV 程度にまで改善される⁴⁾。その結果、表面プラズモンのエネルギー分散が初めて測定できるようになってきた。この方法では数十 eV で加速された低速電子線を用いて、試料表面で反射される非弾性散乱電子を観測する。そのため、単結晶表面の電子状態の情報を直接得るには有力な方法である。

古典電磁気学による表面プラズモンの扱いは、多くの研究者によって試みられてきた。そこでは、種々の境界条件の下でラプラスの方程式を解き、表面プラズモンの電場、電荷分布が求められた。また、局所的な誘電関数を用いて、エネルギー分散を求める試みもなされたが、いずれも古典電磁気学のわく内であった⁵⁾。すなわち、誘起される電荷は、表面にデルタ関数的に分布する制限の下での議論であった。実際の金属は原子から構成され、電子の波動関数には広がりがあるので、どこを表面と定義すべきか、またどの位置に誘起電荷が生ずるのか

* もうひとつの重要な方法として、プリズムを用いて光で表面プラズモンを励起する実験がある。この実験では、光と表面プラズモンが結合した表面プラズモン-ポラリトンの情報が得られる。この実験の解説は、文献 2, 3) を参考にしていたきたい。

が問題となってくる。

Feibelman は、1974 年にジェリウム (jellium) 模型を用いて、量子力学に基づいた非局所的な誘電関数の計算を行った⁶⁾。彼の計算によれば、誘起電荷の表面に相対的な位置が表面プラズモンの分散の正負を決定する。この理論を検証するために、透過型電子エネルギー損失分光器を用いた実験が、すぐ行われたが、精度不良のため明確な結論を得るには至らなかった⁷⁾。

この解説では、最近の高分解能電子エネルギー損失分光法を用いた金属の表面プラズモンのエネルギー分散の実験を通じて、表面の電子状態に関する情報をどのようにさぐりうるかを議論していきたい。

2. HREELS の測定方法

HREELS の測定方法を図 2 に示す。エネルギー数 eV ～数百 eV の単一エネルギーの電子を試料表面に入射させ、非弾性散乱されてくる電子を角度を変えながら測定する。この場合、表面に平行な方向の運動量保存則、およびエネルギー保存則は、つぎのように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} E_i &= \Delta E + E_s \\ \hbar k_i \sin \theta_i &= \hbar q_{||} + \hbar k_s \sin \theta_s \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで、 E_i , E_s は入射および散乱電子のエネルギー、 ΔE は、電子線のエネルギー損失、すなわち励起されたプラズモンのエネルギーに相当する。 k_i , k_s は、それぞれ入射電子および散乱電子の運動量、 θ_i は電子の入射角、 θ_s は散乱角である。 $q_{||}$ は、励起されたプラズモンの運動量で、この二つの保存則により、表面プラズモンの運動量 $\hbar q_{||}$ は、

$$\hbar q_{||} = \sqrt{2mE_i} [\sin \theta_i - (1 - \Delta E/E_i)^{1/2} \sin \theta_s] \quad (2)$$

と表わされる。ここで、 m は電子の質量で、 $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m$, $E_s = \hbar^2 k_s^2 / 2m$ の関係を用いた。この関係式は、表面フォノンのエネルギー分散を求める場合の式と同じである。HREELS の特徴として、つぎのように、広いエネルギー領域で分光測定が可能であることが指摘される。入射電子のエネルギーを数 eV に設定すると、エネルギー損失 ΔE が 0～1 eV 程度の、表面フォノン、

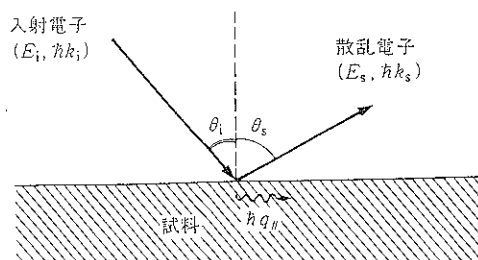


図 2 高分解能電子エネルギー損失分光による測定の配置図

吸着分子の振動状態などが観測される⁸⁻¹⁰⁾。このエネルギー領域では、分解能 1～2 meV の測定も報告されている¹¹⁾。一方、十 eV 以上に設定すると、 ΔE が数百 meV から入射エネルギーの半分程度のエネルギー領域で、表面プラズモン、表面および固体 (バルク) のバンド間遷移などが精度良く観測される。

3. アルカリ金属の表面プラズモン

表面プラズモンのエネルギーは、電磁気学的な境界条件から決められている。図 1 で、電束密度の表面に垂直な成分が連続であることから、

$$\epsilon E_2 = \epsilon^{(B)} E_1, \quad (3)$$

となる。また、金属側と真空側の表面の電場の向きが逆であることから、

$$E_1 = -E_2 \quad (4)$$

(3), (4) 式から

$$\epsilon^{(B)}(\omega) + 1 = 0 \quad (5)$$

の関係をj得る。ここで、真空の誘電率 ϵ は 1 と置いてよい。固体内部 (バルク) の誘電関数 $\epsilon^{(B)}(\omega)$ には、表面の寄与は含まれていない。自由電子気体の誘電率は、つぎのように表わされる。

$$\epsilon^{(B)}(\omega) = 1 - (\omega_p/\omega)^2 \quad (6)$$

ここで、 ω_p は固体 (バルク) プラズモンのエネルギーで方程式 $\epsilon^{(B)}(\omega) = 0$ の解になっている。(6) 式を (5) 式に代入することにより、表面プラズモンのエネルギー ω_{sp} は、

$$\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{2} \quad (7)$$

と与えられる。

つぎに、表面プラズモンのエネルギー分散について考えてみよう。 $\omega(k)$ が系の固有振動であれば、 $e^{i(k \cdot r - \omega(k)t)}$ のように振動する外的擾乱を系に与えたとき、それが非常に弱くとも、系はこれに共振する¹²⁾。表面プラズモンも系の固有振動 (ノーマルモード) で、非常に小さな外部電場を印加しても、これを励起することができる。エネルギー分散は、電場ベクトルが表面に垂直になる p 偏光の光の反射率 $R_p(q_{||}, \omega)$ を求め、 $R_p(q_{||}, \omega) \rightarrow \infty$ となるような条件から得られる。この定式化は厳密であるが、表面の形状に依存するので扱いが困難である。現実の表面は原子配列のために非常に複雑になっている。そのため、反射率 $R_p(q_{||}, \omega)$ あるいは、これと直接関係する誘電応答関数の計算は、理想化されたジェリウム模型に基づいて行われている⁶⁾。図 3 に示すように、このモデルでは、正イオンの分布を階段状の正電荷の背景とみなして、電子だけに分布をもたせている。Harris と Griffin¹³⁾ および Feibelman⁶⁾ が得た表面プラズモンのエネルギー分散は、 $q_{||}$ の小さな領域 ($\omega/c \ll q_{||} \ll k_F$; k_F :

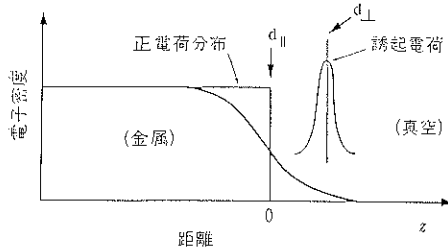


図3 ジェリウム模型における電荷分布
階段状の正電荷分布の上に、電子が分布する。電子密度は、全体として中性を保ちながら金属外にしみだしている。 $d_{||}$ は表面の位置、 $d_{\perp}$ は誘起電荷の重心位置を示す

フェルミ波数) では

$$\epsilon^{(B)} + 1 - (\epsilon^{(B)} - 1)(d_{\perp} - d_{||})q_{||} = 0 \quad (8)$$

となる。ここで $d_{||}$ は、階段状の正電荷分布の端、すなわち金属表面の位置を定義している。 $d_{\perp}$ は、誘起電荷の重心位置である。この式は、長波長の極限 ($q_{||} \approx 0$) で (5) 式 $\epsilon^{(B)} + 1 = 0$ となる。(8) 式に自由電子気体の誘電率 (6) を代入すると

$$\omega(q_{||}) = \omega_{sp} \left(1 - \frac{d_{\perp} - d_{||}}{2} q_{||} \right) \quad (9)$$

となる。この式から明らかなように、表面プラズモンの分散の正負は、 $d_{\perp} - d_{||}$ の符号に依存する。 $d_{\perp} - d_{||}$ が正つまり、 p 偏向の光や電子で金属表面に誘起される電荷が金属表面の外側(真空側)にあれば分散は負になり、 $q_{||}$ が増加するに従って、表面プラズモンの励起エネルギーが減少する。 $d_{\perp} - d_{||}$ が負、つまり、誘起電荷が金属表面の内側にあれば、逆に増加する。

Feibelman は、ジェリウム模型の電子分布に基づいて、 $d_{\perp}$ を計算した⁶⁾。この計算では、表面のポテンシャルとして Lang と Kohn により汎密度関数法で求められた一体の電子のポテンシャルを用い、電子相関は RPA の範囲で扱った。その結果によると、 $d_{\perp} - d_{||}$ は正となる。つまり、負の分散を示すことになる。最近、Liebsch が行った時間に依存した局所密度汎関数による計算も、 $d_{\perp} - d_{||}$ が正である¹⁴⁾。

1976年、Krane らは、透過型電子エネルギー損失分光器を用いて、アルミニウムの $d_{\perp} - d_{||}$ の値の測定を試みた。表面プラズモンのエネルギーは $\omega_{sp} \approx \omega_p / \sqrt{2}$ の位置に観測されたが、エネルギー分散の正負を決定するまでの精度は得られなかった⁷⁾。

最近、HREELS 法を用いて、アルカリ金属の表面プラズモンのエネルギー分散が、Plummer のグループによって測定された¹⁵⁾。温度 100 K におけるナトリウムの測定結果を図4に示す。バルクプラズモンの値から評価

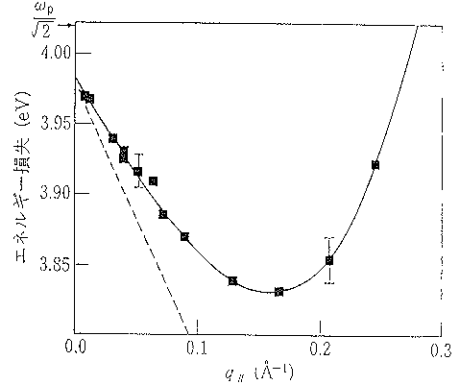


図4 ナトリウム金属の表面プラズモンのエネルギー分散
破線は、Feibelman による理論値

される表面プラズモンのエネルギーは、矢印で示されている。これと ω_{sp} との差は、40 meV 程度で、バルクプラズモンの測定誤差範囲内である。波数の小さい領域 ($q_{||} \lesssim 0.15 \text{ \AA}^{-1}$) では、負の分散がはっきりと示されている。一方、 $q_{||} \gtrsim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ では、 $\omega_{sp} \propto q_{||}^2$ となる。その原因は、まだ解明されていない。カリウムでも、はっきりとした負の分散が測定された。これらの結果は、ジェリウム模型を用いた自由電子の誘電応答理論が、アルカリ金属では有効であることを示している。

ごく最近になって、リチウムの表面プラズモンの測定が行われた¹⁶⁾。ナトリウムと同様に負の分散を示す。しかし、ナトリウムと比較して、実験と理論の対応は悪く、計算値ほど大きな負の分散を示さない。これは、リチウムでは、バンド効果がきいていて、自由電子モデルでは近似が悪くなっていることを示している。

この節の最後に、ナトリウムとカリウムの表面プラズモンのスペクトル幅についてふれておこう。 $q_{||} \approx 0$ で、ナトリウムでは 580 meV、カリウムでは 210 meV と測定され、有限の $q_{||}$ では両方とも2次曲線になる。一方、Feibelman の計算では、 $q_{||} \approx 0$ で 0 meV、有限の $q_{||}$ では直線になる。スペクトル幅に関して、この理論は、ぜんぜん実験事実を説明していない¹⁵⁾。

4. 銀単結晶の表面プラズモン

貴金属には、自由電子のほかに原子に局在した d 電子があり、この電子が光学的性質を特徴付けている。可視から紫外領域にかけて、 d バンドからフェルミ面上の sp バンドへのバンド間遷移による吸収帯が存在する。図5に、Ehrenreich と Phillip が光の反射率から求めた銀単結晶の光学的誘電率の実部を示す¹⁷⁾。彼らは、振動子強度の総和則を用いて、銀単結晶の誘電率の実部 $\epsilon_1(\omega)$

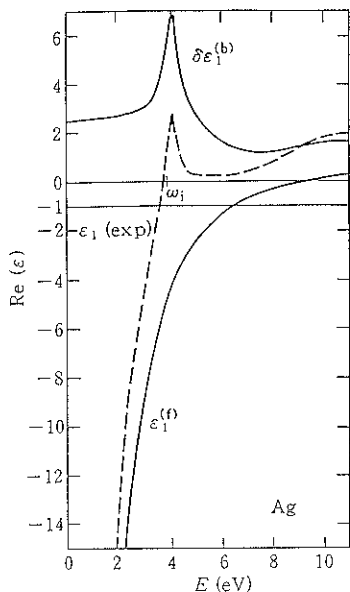


図5 銀単結晶の誘電率の実部

を、自由電子からの寄与 $\epsilon_1^{(f)}(\omega)$ と局在した電子からの寄与 (バンド間遷移からの寄与) $\delta\epsilon_1^{(b)}$ に分けて

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1^{(f)}(\omega) + \delta\epsilon_1^{(b)}(\omega) \quad (10)$$

と表わした。ここで、銀の $5s$ 電子 (自由電子的性質をもつ電子) は、 $\epsilon_1^{(f)}(\omega)$ で記述され (6) 式で表わされる。フェルミ面下 $4 \sim 7.5$ eV にある d バンドから $5sp$ バンドへのバンド間遷移の寄与は $\delta\epsilon_1^{(b)}(\omega)$ で記述されている。図5の破線は、実験から求められた誘電率 ϵ_1 で、二つの実線は、おのおの $\delta\epsilon_1^{(b)}$ と $\epsilon_1^{(f)}$ の値を示す。図中の ω_i は、バンド間遷移のしきい値を示し、 $4d$ 準位と $5sp$ 準位の間に相当する。銀では、スペクトル幅が 75 meV と狭く鋭い、すなわち、よく定義されたプラズマ振動が観測される。銀のスペクトル幅は、自由電子的な金属であるナトリウムの 400 meV、カリウムの 300 meV に比較しても著しく狭い²⁾。これは、 $\epsilon_1=0$ 付近で、バンド間遷移の効果のため虚部 ϵ_2 が非常に小さくなることに帰因する。一方、金や銅では、 $\epsilon_1=0$ の付近で ϵ_2 が大きくプラズマ振動は、よく定義されない¹⁸⁾。もし銀が自由電子的な金属なら、図5より、 $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1^{(f)} = -1$ 、つまり 6.2 eV の所に表面プラズモンが観測されるはずである。しかし、 $\delta\epsilon_1^{(b)}(\omega)$ の効果により $\epsilon_1(\omega) = -1$ は、 3.6 eV になる。実際、銀フィルムを用いた透過型電子エネルギー損失分光による測定では、 3.6 eV に表面プラズモンのピークが観測されている¹⁹⁾。 $\epsilon_1=0$ で与えられるバルクプラズモンは、 3.78 eV に観測されている²⁰⁾。銀では著しいバンド間遷移による寄与 $\delta\epsilon_1^{(b)}(\omega)$ のために、 $\epsilon_1=0$ 付近で $\epsilon_1(\omega)$ の値が急に立ち上り、

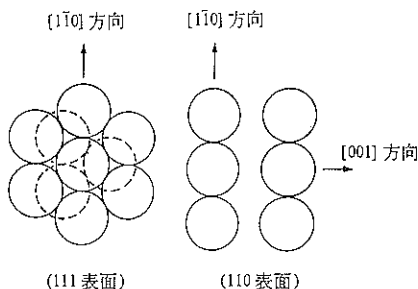


図6 銀単結晶表面の原子配列
破線は、表面第2層の原子を示す

表面プラズモンはほぼバルクプラズモンのエネルギーと等しくなる。銀単結晶のバルクプラズモンと表面プラズモンの関係は、自由電子的な金属の関係と本質的に異なっている。銀のプラズモンでは、 $5sp$ 電子と $4d$ 電子が強く結合して集団励起しているからである。

つぎに、表面の効果も含めて銀単結晶の誘電応答を考える。まず、銀単結晶の誘電率を表面層 (s) とバルク (b) からの寄与にわけて考えてみる。銀の結晶構造は面心立方格子 ($m\bar{3}m$) である。その表面の構造は、図6に示されるように、(111) 面では表面第二層も含めて3回対称 ($3m$) であり、(110) 面では2回対称 ($2mm$) になっている。この対称性を考慮に入れて、表面の誘電率テンソル $\epsilon_{ij}^{(s)}$ を考えてみよう。 $\epsilon_{ij}^{(s)}$ は (111) 表面では等方的で、表面と垂直方向 (z 方向) には異方的である ($\epsilon_{xx}^{(s)} = \epsilon_{yy}^{(s)} \neq \epsilon_{zz}^{(s)}$)。一方、(110) 表面では面内でも異方的で $\epsilon_{1001}^{(s)} \neq \epsilon_{1101}^{(s)} \neq \epsilon_{zz}^{(s)}$ となる。さらに (100) 面は、4回対称で、(111) 面と同様に表面では等方的である。このような表面の異方性は、 $q_{||} \approx 0$ の表面プラズモンの値には影響を与えないが、有限の波数では分散の差として観測される。

図7に (111) 面での表面プラズモンの測定結果を示す。波数 $q_{||}$ の増加と共に、表面プラズモンのピークが、高エネルギー側に移動していく様子がわかる²¹⁾。 $q_{||} \approx 0$ 付近では、幅が 63 meV と非常に狭く、今までに決定された表面プラズモンのピークとしては、最も鋭いものである。この結果は、良い単結晶試料と高分解能測定に負うものである。 $q_{||}$ を大きくしていくにつれて、ピーク幅は、ほぼ一定であるが、 $q_{||} = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ の所で少しずつ広くなり、 $q_{||} = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ で、急激に広くなりピークが消滅してしまう。この波数が、プラズマ分枝が個別励起領域に浸入する、いわゆる、カットオフ波数である。この値は、バルクのカットオフ波数とほとんど同じである²⁰⁾。

図8に、そのピークをプロットしたエネルギー分散の図を示す。実線は、2次曲線で $\hbar\omega = 3.69 + 4.17q_{||}^2$ (eV)

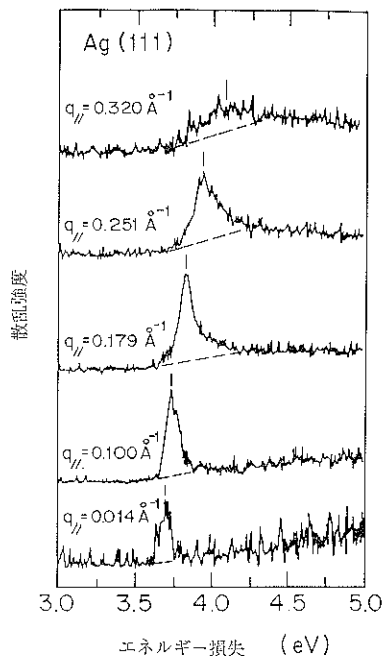


図 7 Ag(111) 結晶の表面プラズモンのスペクトル
垂直の線は、表面プラズモンのピーク位置を示す。
入射エネルギーは 15 eV、測定温度は 100 K

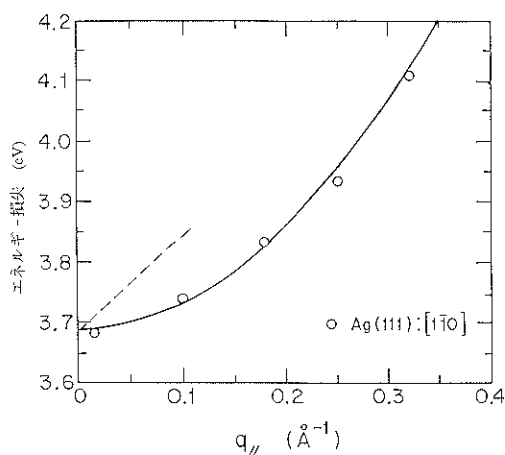


図 8 表面プラズモンの分散曲線
実線が Ag(111) 面、破線が Ag(100) 面での測定値

となる。この実験の入射電子ビームの広がり、 2° である。光と表面プラズモンの結合した、表面プラズモンポラリトン測定するためには、少なくともビームの広がりを上記の値の $1/10$ にする必要がある。注目すべき点は、自由電子的なアルカリ金属とは異なり、銀では著しいバンド効果のために、表面プラズモンのエネルギー分散が正の値を示すことである。破線は、Rocca らに

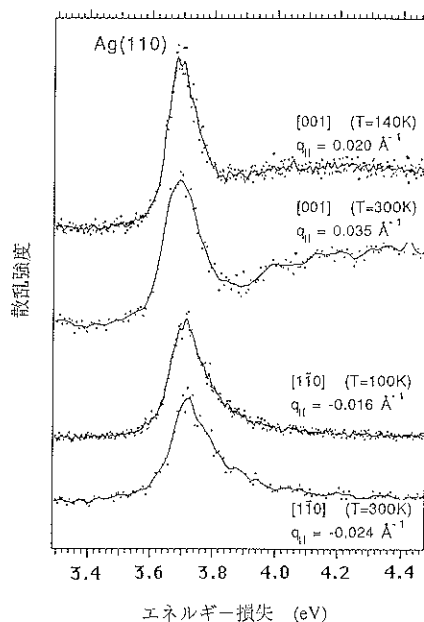


図 9 Ag(110) 面の表面プラズモンのスペクトル
波数 $q_{||} \approx 0$ で、[001] 方向と [110] 方向に伝播する
表面プラズモンを励起した。入射エネルギーは 15
eV で $\theta_i \approx 48^\circ$, $\theta_r \approx 60^\circ$ である

よって測定された (100) 面のエネルギー分散を示す²²⁾。その結果は、 $q_{||} \approx 0$ で (111) 面と同じ値をもち、有限の $q_{||}$ では、直線上に立ち上る。

筆者らは、(110) 面についても測定を行い、そのエネルギー分散が [110] と [001] 方向で異なること、さらに、(111) 面と (110) 面では、表面プラズモンのエネルギーが異なることを示した²¹⁾。それに対して、Rocca らからコメントが寄せられたため²³⁾、われわれは再び測定を行った²⁴⁾。その結果を図 9 に示す。表面プラズモンのエネルギー ($q_{||} \approx 0$) は、[110] 方向で、室温では、3.72 eV、100 K では、3.71 eV である。[001] 方向では、室温でも 100 K でも 3.69 eV であり、測定誤差範囲内で 2 つの方向の値は等しい^{23,24)}。幅は、(111) 面より広く 120 meV 程度である。この事実、 $q_{||} \approx 0$ の表面プラズモンのエネルギーは、 $\epsilon^{(2)} + 1 = 0$ によって決まり、表面の原子配列や表面の電子状態によらないことを意味する。現在、筆者らの以前の測定の誤りは、HREELS を適切でないチューニング条件で用いたためと考えている。しかしながら、有限の $q_{||}$ では、[001] 方向と [110] で明らかに異なったエネルギー分散を示すことは確かである。さらに、そのエネルギー分散は、(111) 面と同様に正で、2 次曲線によって近似される。このような面方向依存性は、表面の電子状態が異なるために起こるもの

と考えられる^{24,26)}。

表面プラズモンの幅は、 $q_{||} \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では、(111) 面でも (110) 面でもほぼ一定である。一方、(110) 面では $q_{||} = 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ ($\hbar\omega = 3.84 \text{ eV}$) で急激に広がる。(100) 面の $\bar{X}$ 方向では、表面準位の間隔が 3.7 eV と報告されている。その表面準位間の一電子励起が始まるために、 3.84 eV ($q_{||} \approx 0.10 \text{ \AA}^{-1}$) で急激に幅が広がる と解釈される²⁷⁾。

つぎに、このようにして得られた銀単結晶の表面プラズモンの正のエネルギー分散について考察してみよう。全体の電荷を自由電子と d 電子の和と考えると、誘起電荷の重心の位置 $d_{\perp}$ は、つぎのように拡張できる。

$$d_{\perp} = \frac{1}{n_f + n_d} (n_f d_{f\perp} + n_d d_{d\perp})$$

ここで、 n_f は自由電子の密度、 n_d は d 電子の密度で、 $d_{f\perp}$ と $d_{d\perp}$ はそれぞれ、自由電子と d 電子軌道関数による寄与である。

第一近似として、 $d_{d\perp}$ を、表面での格子の周期性のみを考慮して計算することができる。簡単のため、表面準位などの効果は無視する。単純立方格子については、意外にも古くからそのような計算がなされていて $d_{d\perp}$ は、表面を原点として負の値をとることが知られている²⁸⁾。これは、自由電子の寄与 $d_{f\perp}$ が、局在電子の存在のために、固体の内部に引きもどされることを意味する。最近になって、 $d_{\perp}$ の表現をもう一度、定式化し直した計算結果が報告された。そこでは、以前の計算と同じように、単純立方格子では上述の結果が再現されている。しかし、面心立方格子と体心立方格子では、逆に $d_{d\perp}$ が正になることが示されている²⁹⁾。すなわち、ジュリウム模型を拡張する上記の理論的取扱いは、実験と比較するには、単純すぎることを意味している。

5. 散乱強度の干渉効果

低速電子の散乱機構としては、表面にある電気双極子による散乱と、直接表面原子との衝突散乱の二つの機構がある⁴⁾。表面プラズモンによる散乱は前者による。これは、つぎのように考えることができる。はじめに、表面に到達した電子によって作られる電場のゆらぎによって、表面プラズモンが励起される。励起された表面プラズモンは、図1のような電荷分布を作る。ここで、表面のプラスの位置に着目すれば、波の進行と共に(時間が経つにつれて)マイナス電荷に変ってくる。つぎに表面に到達した低速電子は、表面電荷のプラスとマイナスの変化による強い双極子場に散乱されてエネルギーを失い、非弾性散乱電子として観測される。一方、表面プラズモンは、電子からエネルギーを供給されて、振動を継

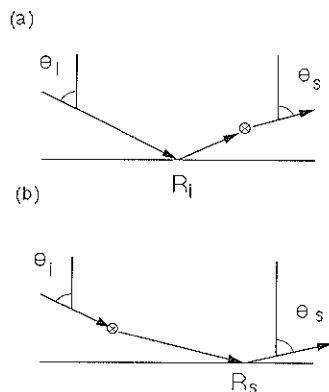


図10 双極子散乱を受ける電子の軌跡

θ_i は入射角、 θ_s は散乱角を示す。

(a) 表面で反射した後に双極子散乱(⊙)を受ける場合と、(b) 反射する前に受ける場合を示す。表面での電子の反射率 R_i と R_s は、振幅も位相も異なるために、二つの場合で干渉が起こる。従来、反射率は実数で、 $R_i = R_s$ を仮定して解析されてきた^{4,30)}

続する。このような非弾性散乱電子は、 $\theta_s = \theta_i$ の方向に強く散乱される。Ag(111)、Ag(110) 表面での散乱強度は、 $\theta_s = \theta_i \pm 5^\circ$ で、 $\theta_s = \theta_i$ の強度の半分程度に落ちてしまう。しかし、Ag(100) 表面では、異常なふるまいが観測される²²⁾。

一般に、HREELS の散乱確率は、図2と同じ表式を用いれば

$$\sigma \propto \frac{k_s}{k_i \cos \theta_s} \left\{ \frac{q_{||}}{(k_i - k_s)^2} + \frac{\cos \phi}{q_{||}} \right\}^2$$

と表わされる。ここで ϕ は、入射電子と散乱電子の位相差である。図10に結晶表面で、反射した後に双極子散乱を受けた電子と、反射する前に散乱を受けた電子の干渉効果を示す。従来、HREELSによる実験は、 $\theta \approx \theta_s$ の配置で行われる場合が一般的であるために、位相差 ϕ によるこのような干渉効果は観測されなかったのである。Ag(100) 面の散乱強度 σ の異常なふるまいは、この位相差 ϕ によって説明される。この測定は、低速電子が、表面でどのように散乱されてくるのかを知るうえで非常に興味深い³⁰⁾。

6. マルチポールプラズモン

図11に示されるような電荷分布をもち、表面に沿って波数 $q_{||}$ で伝播する波について考えてみよう。この波の表面と垂直方向の電荷密度は、プラス電荷とマイナス電荷が存在していて、積分すると0になる。一方、図1に示されるように、表面プラズモンは、プラスかマイナスのいわゆる“モノポール”の状態になっている。そこで図11に示されるような波は、モノポールプラズモン

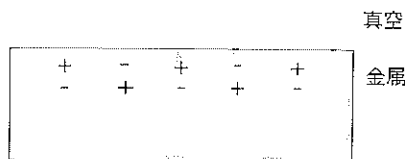


図 11 マルチポールプラズモンの概念図
面と垂直方向に+と-の双極子(ダイポール)構造
をとり、波数 $q_{\parallel}$ で表面に沿って伝播する

(表面プラズモン)に対して、マルチポールプラズモンと
呼ばれている^{5,31)}。

このような波の存在は、理論的に Hoh³²⁾ や Benett³³⁾
らによって古くから指摘されていた。しかし、電荷分布
を表面層とバルクの二つの階段で近似した、古典電磁気
学による Hydrodynamic 模型による計算結果であるこ
とから、模型に依存したモードではないかとも考えられ
ていた。アルミニウムの光電子分光スペクトルの測定で
は、 $0.8\omega_p$ の所に小さなピークが観測される³⁴⁾。このピ
ークは、マルチポールプラズモンの局所場効果として解
析されてきた。

最近になって、HREELS により、アルカリ金属のマル
チポールプラズモンの測定が報告された³⁵⁾。図 12 に
カリウムの測定例を示す。マルチポールプラズモンは、
面と垂直方向の電荷は積分すると 0 になるので、双極子
散乱ではなく、非常に弱い衝突散乱により励起される。
そのために、 $\theta_i = \theta_s$ の条件では、ほとんどピークとして
は観測されず、 $\theta_s = \theta_i + 10^\circ$ の測定で、ピークとして観

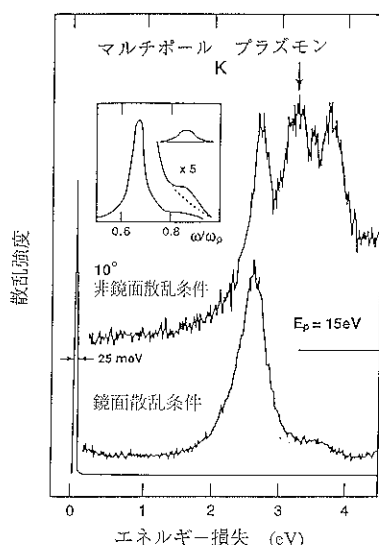


図 12 カリウムのエネルギー損失スペクトル
挿入図は、 $q_{\parallel} = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ でのジェリウム模型を用い
た計算値

測される。3つのピークは、低エネルギー側から、表面
プラズモン、マルチポールプラズモン、バルクプラズモ
ンにそれぞれ対応している。挿入図は、ジェリウム模型
を用いて計算した場合の、表面の損失関数から求めた計
算値で、そのエネルギー分散も含めて、実験との一致は
良い。

7. ま と め

誘電応答の立場から、アルカリ金属と銀単結晶の表面
プラズモンを例にとり、金属の表面電子状態を議論し
た。このような解析が可能になってきた理由として、高
分解能電子エネルギー損失分光による高精度の測定に負
うところが大きい。アルカリ金属では、マルチポール
プラズモンの解析も含めて、ジェリウム模型が良い。一
方、銀単結晶の表面プラズモンは、自由電子的なアルカ
リ金属の表面プラズモンの挙動とは著しく異なり、 d 電
子の存在に本質的な影響を受けている。表面電子状態の
寄与も大きい。これらの実験結果の解析のために、ジェ
リウムを越えた理論の出現が待たれる。

最後に、本稿を書くに際して適切な助言をいただいた
安原洋教授に感謝します。

文 献

- 1) R. H. Ritchie: Phys. Rev. **106**, 874 (1957).
- 2) H. Raether: "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons" (Springer-Verlag, Berlin, 1980).
- 3) V. M. Agranovich and D. L. Mills ed.: "Surface Polaritons (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 4) H. Ibach and D. L. Mills: "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations" (Academic, New York, 1982).
- 5) F. Forstman and R. R. Gerhardt: "Metal Optics Near the Plasma Frequency" (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p. 29.
- 6) P. J. Feibelman: Phys. Rev. **B9**, 5077 (1974).
P. J. Feibelman: Prog. Surf. Sci. **12**, 287 (1982).
- 7) K. J. Krane and H. Raether: Phys. Rev. Lett. **37**, 1355 (1976).
- 8) 大島忠平: "物理学最前線 30, 表面フォノン" (共立出版, 1992).
- 9) 佐々木岳彦, 岩澤康裕: 表面科学 **13**, 71 (1992).
- 10) 野中充宏, 平川一彦, 生駒俊明: 表面科学 **13**, 394 (1992).
- 11) H. Ibach, M. Balden, D. Bruchmann and S. Lehwald: Surface Science, **269/270**, 94 (1992).
- 12) P. Nozieres and D. Pines: "The Many-Body Problem" (Benjamin, New York, 1962) p. 235.
- 13) J. Harris and A. Griffin: Phys. Lett. **34 A**, 51 (1971).
- 14) A. Liebsch: Phys. Rev. **B36**, 7378 (1987).

- 15) K.-D. Tsuei, E. W. Plummer and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **63**, 2256 (1989).
- 16) P. T. Sprunger, G. M. Watson and E. W. Plummer: Surface Science **269/270**, 551 (1992).
- 17) H. Ehrenreich and H. R. Phillip: Phys. Rev. **128**, 1622 (1962).
- 18) D. Pines: "Elementary Excitations in Solids" (Benjamin, New York, 1964).
- 19) K. H. Gaukler: Z. Phys. **196**, 85 (1966).
- 20) P. Zacharias and K. Kliewer: Solid State Communi. **18**, 23 (1976).
- 21) S. Suto, K.-D. Tsuei, E. W. Plummer and E. Burstein: Phys. Rev. Lett. **63**, 2590 (1989).
- 22) M. Rocca and U. Valbusa: Phys. Rev. Lett. **64**, 2398 (1990).
- 23) M. Rocca, M. Lazzarino and U. Valbusa: Phys. Rev. Lett. **67**, 3197 (1991).
- 24) Geunseop Lee, P. T. Sprunger, E. W. Plummer and S. Suto: Phys. Rev. Lett. **67**, 3198 (1991).
- 25) M. Rocca, F. Moresco and U. Valbusa: Phys. Rev. **45**, 1399 (1992).
- 26) Geunseop Lee, P. T. Sprunger and E. W. Plummer (to be published).
- 27) M. Rocca, M. Lazzarino and U. Valbusa: Surface Science **269/270**, 560 (1992).
- 28) E. Zaremba and W. Kohn: Phys. Rev. **B13**, 2270 (1976).
- 29) W. L. Schaich and W. Chen: Phys. Rev. **B39**, 10714 (1989); Surface Science **218**, 580 (1989).
- 30) B. M. Hall and D. L. Mills: Phys. Rev. **B44**, 1202 (1991).
- 31) J. J. Quinn: Solid State Communi. **84**, 139 (1992).
- 32) F. C. Hoh: Phys. Rev. **133 A**, 1016 (1964).
- 33) A. J. Bennett: Phys. Rev. **B1**, 203 (1970).
- 34) H. J. Levinson, E. W. Plummer and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **43**, 952 (1979).
- 35) K.-D. Tsuei, E. W. Plummer, A. Liebsch, K. Kempa and P. Baksi: Phys. Rev. Lett. **64**, 44 (1990).