

ブラヴェ格子面からの低速電子線回折

押山 孝

京都産業大学理学部物理科学科

高橋 進悟¹⁾

京都産業大学大学院理学研究科物理学専攻

¹⁾ 馬淵教育グループ

要約

低速電子線回折法で用いられる入射電子は原子との相互作用が強い。回折スポットの強度・エネルギー曲線を理解するためには、多重散乱効果を取り入れた動力学的な取り扱いが必要になる。ブラヴェ格子からなる1枚の原子面内で多重散乱を引き起こした散乱波（回折波）の振幅を量子論の立場で導出した。原子間を伝わる波をグリーン関数で記述し、グリーン関数のブラヴェ格子依存性を明らかにした。さらに実験データの説明に不可欠な回折波強度のエネルギー依存性を求めた。原子面内の多重散乱効果による回折波は低エネルギー領域で現れることを示した。

1. はじめに

低速電子線回折法（Low-Energy-Electron-Diffraction）で用いられる、数十から数百電子ボルトのエネルギーを持った電子は、原子との相互作用が強く結晶表面から奥深く内部に侵入しない。このことが結晶の表面から数層の原子の周期的配列構造を調べる上で、低速電子を使つて実験することのメリットがある。その反面、弾性・非弾性散乱の多重散乱効果により、回折スポット強度の入射エネルギー依存性すなわち I - V 曲線は運動学的な解釈（1回散乱過程）の枠を超えた複雑さ、難しさを伴う。

多重散乱効果を取り入れたLEED回折理論（動力学的理論）の研究は、J.B. Pendry¹⁻⁴⁾ らによる固体電子のバンド理論を拡張した方法と、J.L. Beeby⁵⁾ に始まる T -matrix法⁶⁾ による方法がある。この分野の研究は1970年代に本格化した。S.Y. Tong⁷⁾、M.A. Van Hove⁸⁾ らによりモデルの改良が加えられ発展してきた⁹⁻¹¹⁾。現在では表面層にヘテロな原子だけでなく、分子が付着した系にまで拡張されている¹²⁾。また表面に格子不整、欠陥を伴う系にまでモデルの拡張が

試みられている¹³⁾。

これらの理論による表面の構造（原子座標）の決定は次の手順で行われる¹⁴⁾。まず、表面の原子構造模型を仮定する。次に、この構造模型に対して I - V 曲線の数値計算を行い、実験データとの差異を R -factor¹⁵⁾で評価する。実際の実験値と数値計算の結果の差異が少なくなるように、構造模型の原子の座標位置を変化させて繰り返し計算を行い、最も実験データに近い I - V 曲線を描く構造を、その結晶表面の構造と決定する。この方法で決められた原子位置の精度は1%以下である¹⁴⁾。数多くのステップを経て表面原子構造（原子座標）を決めることになるが、現実に低速電子線回折法で I - V 曲線の測定を行っている時に、現れる数多くの回折ビームの中で、どの回折ビームが原子面内の多重散乱過程に起因するか、原子層間の多重散乱過程によるものかを、刻々変化する表面構造に対して判断する必要がある。原子面内での多重散乱効果に起因する回折ビームを明確にする必要性から、本論文では、一枚の原子面に電子が入射したときの回折波の散乱振幅、すなわち回折波の強度のエネルギー依存性を求めた。まず2章で、散乱過程を球面波ですなわち角運動量空間で取り扱い、多重散乱を記述して面回折マトリックスを導いた。その数値解の結果を3章で示した。4章で結論と今後の課題について述べている。

2. 原子面での多重散乱モデル

2-1 一つの原子による散乱⁴⁾

電子波が原子により散乱される系を考える。原子のポテンシャルは球対称ポテンシャルであるマフィン・ティンポテンシャルとする。マフィン・ティン半径より外側での動径方向のシュレディンガー方程式は波動関数を $\phi_l(r)$ として次式で表せる。原子単位を用いる。

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_l(r)}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \phi_l(r) = E \phi_l(r) \quad (1)$$

ここで、 l は方位量子数、 E は電子のエネルギーで波動ベクトル \mathbf{k} を用いて $\frac{1}{2} \mathbf{k}^2 = E$ と表せる。この方程式の一般解は、outgoing waveとincoming waveをそれぞれ表す第1種及び第2種のハネル関数の線形結合で表される。 $|\mathbf{k}| = k$ である。

$$\phi_l(r) = \alpha_l h_l^{(1)}(kr) + \beta_l h_l^{(2)}(kr) \quad (2)$$

$$|\alpha_l|^2 = |\beta_l|^2 \quad (3)$$

(3)は確率の流れの密度がincoming waveとoutgoing waveで等しいこと示す。

入射波と透過波を合わせて $\phi_l^{(0)}(r)$ と表し、散乱波を $\phi_l^{(s)}(r)$ とするならば、(2)の波動関数 $\phi_l(r)$ は $\phi_l^{(0)}(r) + \phi_l^{(s)}(r)$ となる。図1から入射波はincoming waveであり、透過波はoutgoing

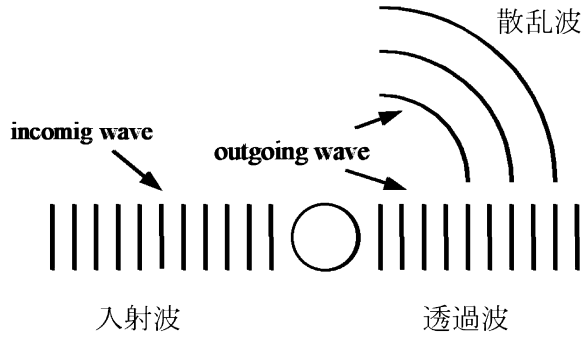


図1 マフィン・ティンポテンシャルによる散乱。○印がポテンシャル領域

waveの一部であるので、未知の定数 α' を用いて $\phi_l^{(0)}(r)$ を次のように表す。

$$\phi_l^{(0)}(r) = \beta_l [h_l^{(2)}(kr) + \alpha' h_l^{(1)}(kr)]$$

従って、散乱波 $\phi_l^{(s)}(r)$ はoutgoing wave $h_l^{(1)}(kr)$ を用いて次のように表せる。

$$\phi_l^{(s)}(r) = \phi_l(r) - \phi_l^{(0)}(r) = [\alpha_l - \beta_l \alpha'] h_l^{(1)}(kr)$$

散乱によって生じる位相シフト δ_l を用いて(3)より、 $\alpha_l = \beta_l \exp(2i\delta_l)$ とおく。さらに散乱を考えない時、 $\delta_l = 0$ および $\phi_l^{(s)}(r) = 0$ であることから未知の定数 α' は1となるので $\phi_l^{(0)}(r)$ 、 $\phi_l^{(s)}(r)$ はそれぞれ次の様に表せる。

$$\phi_l^{(0)}(r) = \beta_l [h_l^{(2)}(kr) + h_l^{(1)}(kr)] = 2\beta_l j_l(kr) \tag{4}$$

$$\phi_l^{(s)}(r) = \beta_l [\exp(2i\delta_l) - 1] h_l^{(1)}(kr) \tag{5}$$

ここで、 $j_l(kr)$ は球ベッセル関数である。一方、 $\phi_l^{(0)}(r)$ は平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ で表せるので、平面波を部分波展開した形と比較する事により $\beta_l = 2\pi i^l Y_{lm}^*(\Omega_k)$ を得る。角度方向も考慮した解 $\phi_l^{(0)}(r)$ 、 $\phi_l^{(s)}(r)$ を得るには動径方向の解(4)、(5)に \mathbf{r} の方向を表す角度 $\Omega_r = (\theta, \phi)$ を持つ球面調和関数 $Y_{lm}(\Omega_r)$ を掛ければ良い。

$$\phi_l^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} 4\pi i^l Y_{lm}^*(\Omega_k) j_l(kr) Y_{lm}(\Omega_r) = \sum_{lm} A_{lm} j_l(kr) Y_{lm}(\Omega_r) \tag{6}$$

$$\phi_l^{(s)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} 4\pi i^{l+1} Y_{lm}^*(\Omega_k) t_l h_l^{(1)}(kr) Y_{lm}(\Omega_r) = \sum_{lm} A_{lm} t_l h_l^{(1)}(kr) Y_{lm}(\Omega_r) \tag{7}$$

$$A_{lm} = 4\pi^l Y_{lm}^*(\Omega_k) \quad t_l(E) = \sin\delta_l \exp[\delta_l] \quad (8)$$

A_{lm} は入射波と透過波を合わせた波の振幅、 $t_l(E)$ は散乱確率で位相シフト $\delta_l(E)$ に依存する。位相シフト $\delta_l(E)$ の値はマフィン・ティン外部での波動関数 $\phi_l(r)$ とマフィン・ティン内部での波動関数 $\varphi_l(r)$ とを滑らかにつなぐ条件から求める。 $\varphi_l(r)$ はハートリーフォック方程式の数値解から求める。その際に必要なイオンコア（マフィン・ティン内部）の束縛電子の波動関数には E. Clementi 等^{4, 16)}の文献値を用いた。散乱波（7）の振幅は波動関数（6）の振幅 A_{lm} に散乱確率 $t_l(E)$ を掛けたものであることが解る。この関係を以下で用いる。

2-2 原子面での多重散乱（原子面回折マトリックス）⁶⁾

原子面に向かう振幅 A_g 、波動ベクトル \mathbf{k}_g の平面波を $\phi^{(0)}(\mathbf{r}) = A_g \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r})$ と表す。原子面上の j 番目の原子の位置ベクトルを基本単位格子ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 と整数 m_i 、 m_k を用いて $\mathbf{R}_j = m_i \mathbf{a}_1 + m_k \mathbf{a}_2$ とする。入射平面波 $\phi^{(0)}(\mathbf{r})$ を \mathbf{R}_j の周りで部分波展開を行い、整理すると次式となる。

$$\phi_j^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm}^{(0)} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_j) j_l(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j}) \quad (9)$$

$$A_{lm}^{(0)} = A_g 4\pi^l Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{k}_g}) \quad (10)$$

2-1の（6）で示したように、（9）は原子 j への入射波および透過波の波動関数と考える事が出来る。（10）は位相項 $\exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_j)$ を除いた振幅を表す。上付き文字の括弧内の数字0は散乱を受けた回数を示す。1回散乱された波動関数 $\phi_j^{(1)}(\mathbf{r})$ は2-1の（6）、（7）との関係から容易に表すことができる。

$$\phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm}^{(0)} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_j) t_l h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j})$$

原子面上のすべての原子による一回散乱波は格子（原子） j について和をとれば良い。

$$\phi^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_{lm} A_{lm}^{(0)} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_j) t_l h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j}) \quad (11)$$

1回散乱された電子波（11）は原子面上の他の原子 k によって再び散乱される。（11）は原子面上の他の原子 k への新たな入射波となる。（11）に於ける outgoing wave の項 $h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j})$ を平面波展開すると次式を得る [Appendix A]。

$$\phi_k^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{l'm'} A_{l'm'}^{(1)} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_k) j_l(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_k}) \quad (12)$$

$$A_{l'm'}^{(1)} = \sum_{lm} A_{lm}^{(0)} t_l \sum_{j \neq k} \exp[i\mathbf{k}_g \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)] D_{lm'l'm'}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j) = \sum_{lm} A_{lm}^{(0)} t_l G_{lm'l'm'} \quad (13)$$

$$G_{lm'l'm'} = \sum_{j \neq k} \exp[i\mathbf{k}_g \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)] D_{lm'l'm'}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j) \quad (14)$$

(13) において、 $A_{l'm'}^{(1)}$ は 1 回散乱された部分波 ($l'm'$) の振幅を表し、同時に原子 k への入射波の振幅でもある (位相項は行路差に起因する)。(14) の $G_{lm'l'm'}$ は原子 j で散乱された部分波 (lm) の中で、原子 k へと向かう状態 ($l'm'$) の部分波の伝播を表すグリーン関数である。 $D_{lm'l'm'}$ は 3 つの球面調和関数の積分を含む項で、とり得る状態 ($lm, l'm'$) に制限がつく。原子の配列構造 (ブラベ格子) に依存する量である。運動学的回折理論における構造因子と格子因子に対応する。

原子 k での散乱波つまり 2 回散乱波 $\phi_k^{(2)}(\mathbf{r})$ は (11) を導く過程と同様な方法で容易に書き下せるので原子面上のすべての原子 k にわたって加えると、原子面による 2 回散乱波が求められる。

$$\phi^{(2)}(\mathbf{r}) = \sum_k \phi_k^{(2)}(\mathbf{r}) = \sum_k \sum_{lm} A_{lm}^{(1)} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_k) t_l h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_k}) \quad (15)$$

この散乱波がまた他の原子 i への入射波となり、原子 i による散乱すなわち 3 回目の散乱を考えて行く。(12) を導いたと同様な方法で (15) の $h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_k})$ を平面波展開する。原子 i への入射波の振幅、それは同時に 2 回散乱された波の振幅で $A_{lm}^{(2)}$ と表すと 1 回散乱された振幅 $A_{lm}^{(1)}$ を用いて以下のようになる。

$$A_{l'm'}^{(2)} = \sum_{lm} A_{lm}^{(1)} t_l \sum_{k \neq i} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i)) D_{lm'l'm'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k)$$

以下、4 回、5 回、 \dots 、 n 回の散乱過程を考えて行く。その結果、散乱振幅 $A_{lm}^{(0)}$ 、 $A_{lm}^{(1)}$ 、 $A_{lm}^{(2)}$ 、 \dots 、 $A_{lm}^{(n)}$ の間には次の関係式が成り立つ。

$$A_{lm}^{(n)} = \sum_{l'm'} A_{l'm'}^{(n-1)} X_{l'm'lm} = \sum_{l''m''} A_{l''m''}^{(0)} (X^n)_{l'm'lm} \quad (16)$$

$$X_{lm'l'm'} = t_l \cdot G_{lm'l'm'} \quad (17)$$

これらの散乱過程の振幅をすべて加えて、多重散乱過程による振幅 $A_{lm}^{(T)}$ を求める事ができる。

$$A_{lm}^{(T)} = \sum_n A_{lm}^{(n)} = \sum_n \sum_{l'm'} A_{l'm'}^{(0)}(X^n)_{l'm'lm} = \sum_{l'm'} A_{l'm'}^{(0)} \left[\frac{1}{1-X} \right]_{lm'l'm'}$$

従って、散乱波 $\phi^{(T)}$ を次のように求めることができる。

$$\phi^{(T)} = \sum_i \sum_n \phi_i^{(n)} = \sum_i \sum_{l'm'} A_{l'm'}^{(T)} \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_i) t_{l'} h_{l'}^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_i}) \quad (18)$$

(18) で格子和 \sum_i を波動ベクトル空間（逆格子空間）の和にする。[Appendix B]。

$$\begin{aligned} \phi^{(T)}(\mathbf{r}) &= \sum_{g'g} \left[\sum_{lm'l'm'} \frac{8\pi^2 i}{k_g k_{g'\perp} \Omega} i^l Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{k}_g}) \left(\frac{1}{1-X} \right)_{l'm'lm} i^{-l'} t_{l'} Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{k}_{g'}}) \right] A_g \exp(i\mathbf{k}_{g'} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \sum_{g'g} M_{g'g} A_g \exp(i\mathbf{k}_{g'} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (19)$$

$$M_{g'g} = \sum_{lm'l'm'} \frac{8\pi^2 i}{k_g k_{g'\perp} \Omega} i^l Y_{lm}^*(\Omega_{\mathbf{k}_g}) \left(\frac{1}{1-X} \right)_{l'm'lm} i^{-l'} t_{l'} Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{k}_{g'}}) \quad (20)$$

(19) は散乱された波が平面波で表せることを示す。和 $\sum_{g'g}$ における $g'g$ は波動ベクトル $\mathbf{k}_{g'}$ 、 \mathbf{k}_g の和を示す。波動ベクトル $\mathbf{k}_{g'}$ は \mathbf{G} を2次元逆格子ベクトルとして $\mathbf{k}_{g'} = \mathbf{k}_g + \mathbf{G}$ 、つまり回折条件を満たす波動ベクトルである。(20) で求めた $M_{g'g}$ の物理的意味は、波動ベクトル \mathbf{k}_g の振幅1の平面波 $\exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r})$ が、原子面に入射した時、波動ベクトルが $\mathbf{k}_{g'}$ である散乱平面波 $\exp(i\mathbf{k}_{g'} \cdot \mathbf{r})$ が持つ振幅を表す量である。 g' をcolumnに g をrowとするマトリックスで表せる。 $M_{g'g}(E)$ が目的の面回折マトリックスである。 g' 、 g をあらかじめ定めて $M_{g'g}(E)$ の数値計算を行う。

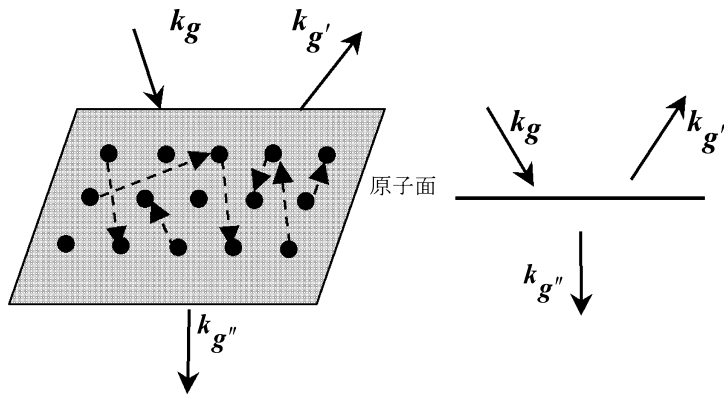


図2 原子面（網掛けの部分）による多重散乱過程。黒丸は格子点の位置の原子、点線は散乱のpath、右図は左図の断面を表す。

3. 数値計算結果と議論

前章で電子の波の散乱過程についての議論を重ねてきた。導いた関係式を J.B. Pendry の論文⁴⁾に掲載されているプログラムを改良して数値計算を行った。格子点には Si 原子を置き、格子は 2 次元ブラヴェ格子の 5 個の基本形について行った。正方格子の一辺の長さは、Si (100) の正方格子の一辺の長さ 0.384nm を用いた。長方格子、斜方格子の辺の長さはそれぞれ、0.384nm、0.768nm で、斜方格子の辺と辺のなす角度は 67° である。面心長方格子は面の中心にある格子点までの距離を 0.384nm とした。辺の長さはそれぞれ 0.493nm、0.588nm となる。六方格子の辺の長さは 0.384nm である。計算した格子点の総数は 528 個である。

3-1 位相シフト $\delta_l(E)$ および散乱確率 $t_l(E)$

図 3 は横軸に入射エネルギー E 、縦軸に Si 原子の位相シフト $\delta_l(E)$ を示すグラフである。マフィン・ティンポテンシャルの散乱において方位量子数 $l=0$ から $l=2$ において位相シフトの値が負、すなわち斥力が働き、 $l \geq 3$ では正の値になり引力が働くことになる。さらに方位量子数および入射エネルギーが大きくなる程、 $|\delta_l|$ の値は小さくなっている。このことは、実際に計算する際の角運動量の方位量子数には上限があることになる。以下の数値計算ではその最大値を $l_{\max}=4$ とした。この位相シフト $\delta_l(E)$ を用いて、 $l=0$ の場合の散乱確率 $t_1(E) = \sin \delta_l \exp[\delta_l]$ を計算した結果を図 4 に示す。他の方位量子数に対する計算の結果は、実部、虚部とも低エネルギーの領域でエネルギーと共に変化するが、エネルギーが高くなると単調に増加または減少している。絶対値は 1 より小さい。

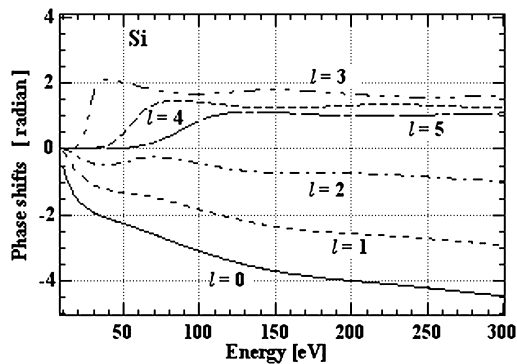
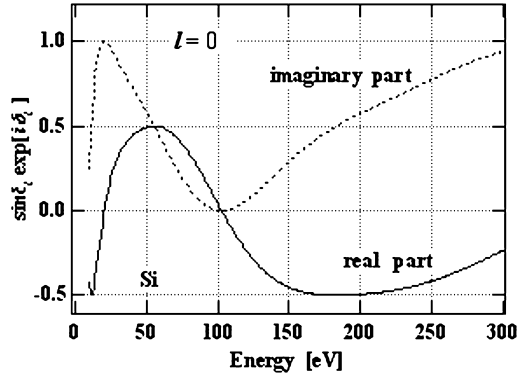


図 3 Si 原子の位相シフト $\delta_l(E)$

図4 散乱確率のエネルギー依存性 (方位量子数 $l = 0$)

3-2 グリーン関数 $G_{lm'l'm'}(E)$

(14) で定義したグリーン関数 $G_{lm'l'm'}$ は、 $D_{lm'l'm'}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)$ を格子点の位置に依存する項だけをまとめて書き直す (Appendix A)。

$$G_{lm'l'm'} = \sum_{l''m''} C_{lm''}^{l''m''l'm'} F_{l''m''} \quad (21)$$

$$F_{l''m''} = \sum_{j \neq k} ih_{l''}^{(1)}(k|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|) \exp(-im''\phi_{\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j}) (-)^{m''} \exp[i\mathbf{k}_{0//} \cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)] \quad (22)$$

$$C^{lm}(l''m''l'm') = 4\pi^{l-l''-l'} (-)^{m'+m''} B^l(l''m''l'm') Y_{l''-m''}(\pi/2, 0) \quad (23)$$

(22) の $F_{l''m''}(E, \mathbf{R}_k)$ は入射エネルギー E 、および格子 (原子の位置座標) に依存する。運動学的回折散乱モデルにおける構造因子、格子因子に対応するものである。ここで、位相項 $\exp[i\mathbf{k}_{0//} \cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)]$ に現れる $\mathbf{k}_{0//}$ は、原子面への入射電子の波動ベクトル \mathbf{k}_g の平行成分 $\mathbf{k}_{g//}$ と $\mathbf{k}_{g//} = \mathbf{k}_{0//} + \mathbf{G}$ で結びつく関係にある。このことは、波動ベクトル \mathbf{k}_g が結晶内のベクトルで、 $\mathbf{k}_{0//}$ は結晶外部 (真空中) の波動ベクトル \mathbf{k}_0 の平行成分であることを示す。 $C^{lm}(l''m''l'm')$ は Clebsch-Gordan 係数 $B^l(l''m''l'm')$ ¹⁷⁾ に比例する。方位量子数および磁気量子数 $m - m' + m'' = 0$ 、 $l + l' + l'' = \text{even}$ 、 $|l' - l''| \leq l \leq l' + l''$ の条件を満たす時のみ、 $B^l(l''m''l'm')$ すなわち $C^{lm}(l''m''l'm')$ は値を持つ。その結果、 $F_{l''m''}$ は $m' + l' = \text{even}$ の条件の時の値が必要になる¹⁸⁾。また $G_{lm'l'm'}$ は $l + l' + m + m' = \text{even}$ のときに値を持つことになる。このことは、 $l + m$ 、 $l' + m'$ が even または odd の時に $G_{lm'l'm'}$ は値を持つことを示す。図5に $|F_{20}(E)|$ の入射エネルギー依存性 (エネルギー領域は最大500eV) および格子依存性を示す。1回散乱を扱う運動学的回折散乱モデルでは、これに相当する物理量は入射エネルギーに対してなだらかに減少する¹⁹⁾ が図5はエネルギーが増加すると共に激しく変動している。最隣接原子の数の多い六方格子の $|F_{20}(E)|$ の値が大きく、対称性の悪い斜方格子のそれは小さい。他の $(l''m'')$ の組に対して行った計算でも同様な結果

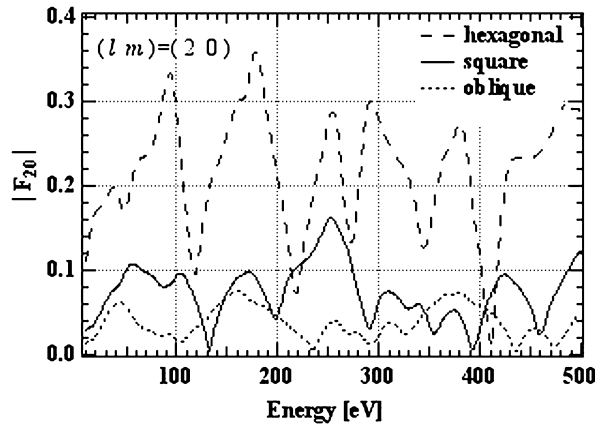


図5 $|F_{20}(E)|$ のエネルギー依存性および格子依存性 $l' + m' = 2 + 0 = \text{even}$

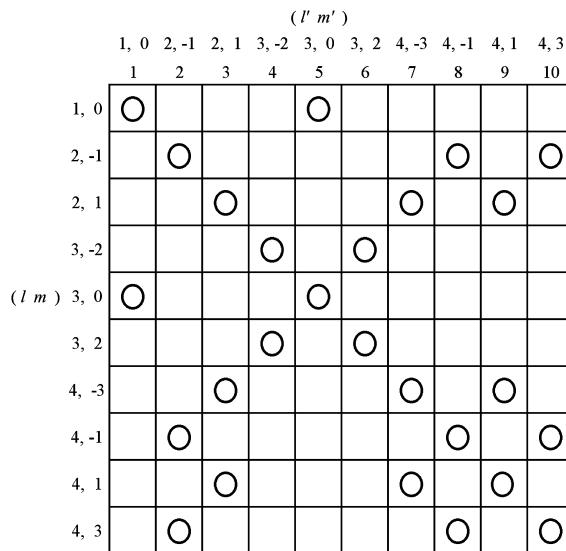


図6 $l + m, l' + m'$ がODDの時の正方行列

を得た。

(21) に示すようにグリーン関数 $G_{lm'l'm'}$ は、 $F_{l'm'}$ に $C^{lm}(l'm'l'm')$ を掛けて求める。グリーン関数 $G_{lm'l'm'}$ は lm を column に $l'm'$ を row とする正方行列である。計算したマトリックスのサイズは $(l_{\max} + 1)^2 = 25$ である。この 25×25 の成分を持つ行列は $l + m$ が even および odd の小さな正方行列、 15×15 、 10×10 の2つの正方行列に分解できる。図6は分解された 10×10 の正方行列の成分の中で値を持った行列成分に○をつけている。格子の形状は正方格子の場合である。 $|l - l'|$ が偶数であり、かつ $|m - m'|$ が4の整数倍の時のみマトリックスの成分は値を持っている。入射波動ベクトル \mathbf{k}_g の平行成分 $k_{g//}$ はすでに述べたように $\mathbf{k}_{g//} = \mathbf{k}_{0//} + \mathbf{G}$ の関係を満たすが、 $\mathbf{k}_{0//} = 0$ の条件で数値計算を行っているので、(22) に於いての $F_{l'm'}$ は $h_{l'}^{(1)}(\mathbf{k} | \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j |)$ 、

$\exp(-im^*\phi_{R_k-R_j})$ の2つの項を考えれば良いことになる。

正方格子では原子 k に対して等しい距離にある原子、すなわち $|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|$ が一定であれば、方位角はそれぞれ $\phi_{R_k-R_j}$ 、 $\phi_{R_k-R_j} + \frac{\pi}{2}$ 、 $\phi_{R_k-R_j} + \frac{2\pi}{2}$ 、 $\phi_{R_k-R_j} + \frac{3\pi}{2}$ の値をとる。 m^* が4の整数倍であれば指数項 $\exp(-im^*\phi_{R_k-R_j})$ は必ず正の値を、その格子和を取れば $F_{l'm'}$ は大きな値をとる、すなわち強め合うことになる。図7のグラフは横軸が入射電子のエネルギー、縦軸がグリーン関数 $G_{lm'l'm'}$ の絶対値を表す。特徴的なことは l と l' が異なるときに比べて、 m' と m が異なるときの方が $G_{lm'l'm'}$ の絶対値のエネルギー依存性が変わることである。他のブラヴェ格子に対しても計算を行った。その結果、 $(lm'l'm')$ の間に以下の表に示す関係を得た。方位量子数については格子の形状に関係なく、常に偶数の変化をする散乱波のみが原子面内で生じている。磁気量子数については、 n' を整数として、2回対称性を持つ格子（長方格子、面心長方格子、斜方格子）では $2n'$ 、4回対称性を持つ格子（正方格子）では $4n'$ 、6回対称性を持つ格子（六方格子）では $6n'$ で表される整数だけ変化する散乱波のみが、原子面内でそれぞれ生じている事が分かる。また、最近接原子が多く存在する格子の方が、つまり最近接原子の多い六方格子

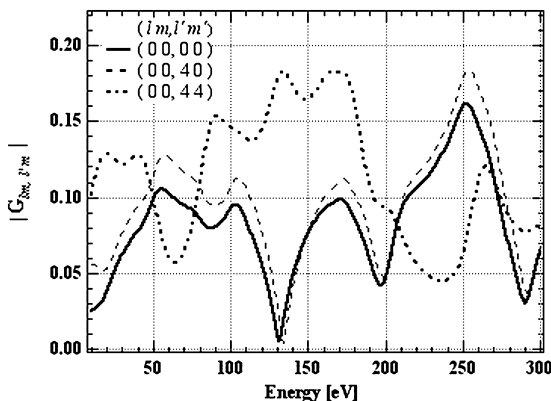


図7 $G_{lm'l'm'}$ の絶対値の入射エネルギー依存性（正方格子）

ブラヴェ格子	選択則		対称性
	$ l-l' $	$ m-m' $	
正方格子	$2n$	$4n'$	4
長方格子	$2n$	$2n'$	2
面心長方格子			
斜方格子	$2n$	$6n'$	6
六方格子			

$n, n' : \text{integer}$

表 $G_{lm'l'm'}$ に於ける方位量子数、磁気量子数の選択則

が、 $G_{lm'l'm'}$ の絶対値が大ききな値を示していた。

3-3 回折マトリックス $M_{g'g}$

3-2で求めた格子に依存する $G_{lm'l'm'}(E)$ の値は、図7に示すように入射エネルギーの変化により変動する。(17)で定義されたように $G_{lm'l'm'}(E)$ は散乱確率 $t_l(E)$ をかけて散乱マトリックス $X_{lm'l'm'}(E)$ としている。散乱確率 $t_l(E)$ のエネルギー依存性は図4に示すように $G_{lm'l'm'}(E)$ の依存性比べて小さいので、 $X_{lm'l'm'}$ の入射エネルギー依存性は $G_{lm'l'm'}(E)$ にほぼ等しい。回折マトリックス $M_{g'g}$ は(20)で示すように $X_{lm'l'm'}$ には $\left(\frac{1}{1-X}\right)^{lm'l'm'}$ という形で依存する。しかし、 $|X_{lm'l'm'}| < 1$ であることから $M_{g'g}$ の入射エネルギー依存性は大きく変わる。エネルギー領域が300eV以上ではほとんど一定値でかつ小さな値になっている。図8-1は $g = (00)$ 回折ビームが、正方格子の原子面に入射したときの反射あるいは透過する $g' = (00)$ 回折ビームの原子面回折マトリックス $M_{g'g}$ である。図8-2は $g' = (21)$ 回折ビームの $M_{g'g}$ である。太線はその絶対値を表す。絶対値は1枚の原子面による回折ビームの強度となる。ほぼ25eV 近くで回折ビームが観測されている。さらに、図8-1では50-60eV 近くに小さなピークが現れること

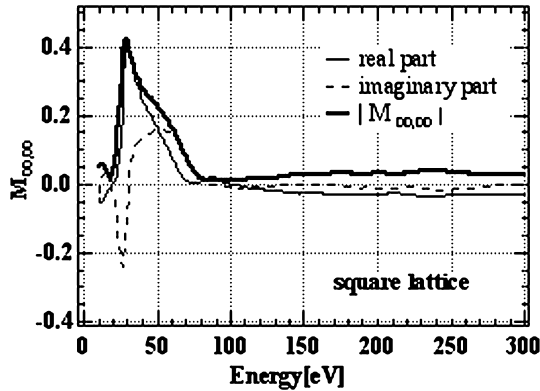


図8-1 回折マトリックス $M_{00,00}$ (正方格子)

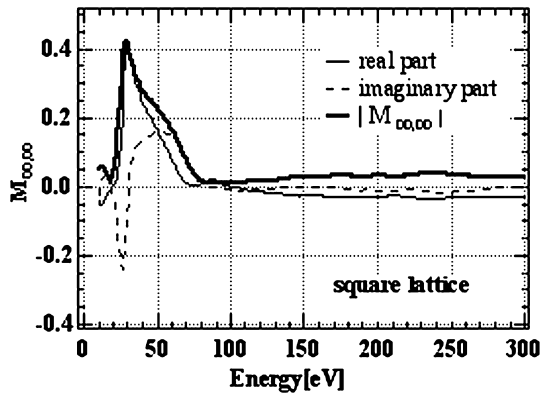


図8-2 回折マトリックス $M_{21,00}$ (正方格子)

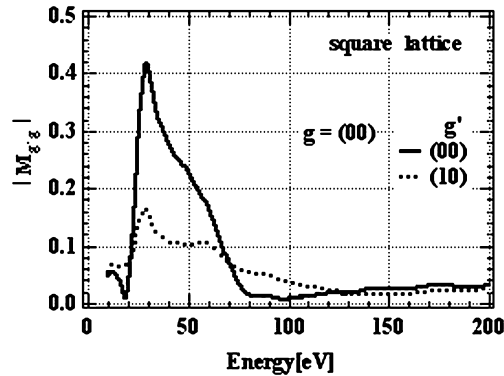


図9-1 回折マトリックスの絶対値 $|M_{g,g}|$ (正方格子)

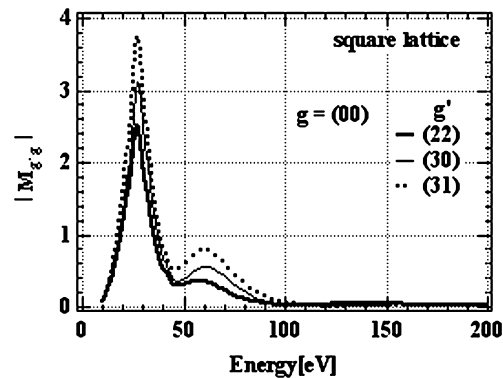


図9-2 回折マトリックスの絶対値 $|M_{g,g}|$ (正方格子)

を示している。

図9-1、図9-2は $g = (00)$ 回折ビームが、正方格子の原子面に入射したとき反射あるいは透過する $g' = (00)$ 、 (10) 、 (20) 、 (22) 、 (30) 、 (31) の回折マトリックス $M_{g,g}$ の絶対値(回折スポットの強度)のエネルギー依存性を求めたものである。やはり低エネルギー領域25eVおよび60eVのみに回折ビームが強度をもつ。図10はSi(100)から測定した回折スポット(00)の強度・エネルギー曲線と数値計算値 $|M_{0000}|$ との比較を行った。実験データには2種類あり、実線は清浄な表面からのデータで点線は表面に欠陥(不純物の付着を含む)のある試料からのデータである。矢印の回折ビーム(約73eV, 173eV)は原子面層間の干渉に起因するビームである。回折ビームのエネルギー幅が他の回折ビームより狭い。ただし各原子面での散乱は1回だけの散乱を引き起こしている²⁰⁾。太線は今回の数値計算の結果である。実験との比較から25eV、50eV付近のピークが表面1枚の原子面からの多重散乱効果によることを示している。

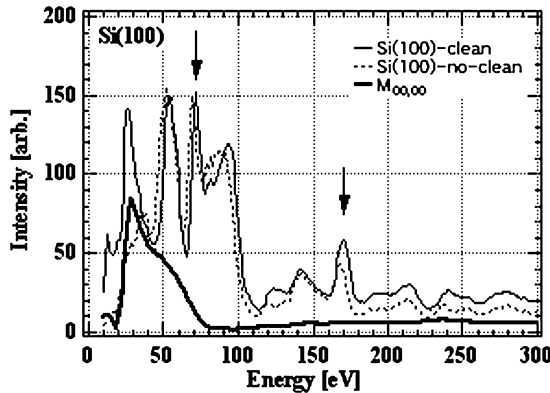


図10 Si (100) の (00) スポット強度と回折マトリックスによる強度

4 結論と今後の課題

本論文では、一つの原子のポテンシャルが球対称ポテンシャル（マフィン・ティンポテンシャル）であると仮定した上で、電子波の1回散乱から議論を始めて、格子を組んだ原子面による電子波の多重散乱現象を球面波を用いて行い、面回折マトリックスを導出した。

一枚の原子面内で起こる電子波の多重散乱過程に於いて、個々の原子間（格子間）での波の伝播を表すグリーン関数はブラヴェ格子の対称性に対応して、方位量子数、磁気量子数の遷移則が決まると言う結論が得られた。方位量子数については、格子の形状に関係なく、常に0を含めて2の倍数の変化をする散乱波のみが原子面内で生じている。磁気量子数については格子の形状に依存し、それぞれ0を含めて、格子の形状が2回対称であれば2の倍数、4回対称であれば4の倍数、6回対称であれば6の倍数の変化をする散乱波のみが原子面内で生じている。式の上ではClebsch-Gordan係数 $B^l(l'm'l'm')$ が値を持つ条件になる。これらの条件を満たさない部分波の伝播は原子面内には存在していないことを示した。

さらに面回折マトリックスによる回折スポットは、低エネルギー領域においてのみ現れることが明確になった。しかも格子に依存しないピークとして常に約25eV付近に現れている。このことは、われわれの実験事実に対応している。その一方で1枚の原子面内だけの多重散乱と異なる回折スポットが現れている。実験結果と一致しない点がおおくあるが、その原因のひとつは原子層間の効果をモデルで取り入れていないためである。今後原子面を2層以上を考えたモデル、さらに2層以上の原子面を考えると、1枚目と2枚目の原子面上で原子位置が表面に平行にずれていること（registry）、表面層近くでの層間の距離が異なることも考慮したモデルを作らなければならない。このようなモデルの改良、計算プログラムの改良を試みることにより、実験データをより正確に説明できると考える。現在、そのプログラムの作成作業が進行中である。

Appendix A

R_j からの outgoing wave $h_l^{(1)}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|)Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j})$ は $\mathbf{r}-\mathbf{R}_k$ を変数とする球ベッセル関数と球面調和関数の積 $j_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_k|)Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_k})$ で表せる。このことは R_j のまわり球面波は R_k への平面波展開できることを意味する。 $h_l^{(1)}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|)Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j})$ は次の積分で表せる⁴⁾。

$$h_l^{(1)}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|)Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j}) = \frac{i^{l-l'}}{2\pi^2 k} \int d\boldsymbol{\kappa} \frac{\exp[i\boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)]}{\kappa^2 - k^2} Y_{lm}(\Omega_{\boldsymbol{\kappa}}) \frac{j_{l'}(\kappa r)}{j_{l'}(\kappa R_j)} \quad (\text{A-1})$$

積分を複素数平面で行うが $|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j| \leq |\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_j|$ の条件で積分値は収斂する。その結果次のようになる^{6,21)}。

$$h_l^{(1)}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|)Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j}) = \sum_{l'm'} D_{lm'l'm'}(\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_j) j_{l'}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_k|) Y_{l'm'}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_k}) \quad (\text{A-2})$$

$$D_{lm'l'm'} = \sum_{l''m''} 4\pi i^{(l-l'-l'')} B^l(l''m''l'm') (-)^{m'+m''} Y_{l''m''}(\Omega_{\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_j}) h_{l''}^{(1)}(k|\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_j|) \quad (\text{A-3})$$

$$B^l(l''m''l'm') = \int d\Omega Y_{lm}(\Omega) Y_{l''m''}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) \quad (\text{A-4})$$

$D_{lm'l'm'}$ は Clebsch-Gordan 係数 $B^l(l''m''l'm')$ で表せ、 $\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_j$ に依存する項すなわち格子の形状に依存する量と係数に分けて表すことができる。

Appendix B

$h_l^{(1)}(k|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|)Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_j})$ の項を (A-1) の平面波 (積分表示) に変えて、原子面に垂直な成分についてまず積分する。さらに、 \mathbf{R}_j は 2次元の格子ベクトル $\mathbf{R}_j = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2$ (\mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 は格子の基本ベクトル、 m_1 、 m_2 は正負の整数) であること、 \mathbf{G} は 2次元逆格子ベクトル $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^*$ (\mathbf{a}_1^* と \mathbf{a}_2^* は逆格子空間の基本ベクトル、 h と k は正負の整数) とすれば、 $\exp[(\mathbf{k}-\mathbf{k}_g) \cdot \mathbf{R}_j] = \exp[(\mathbf{k}-\mathbf{k}_g-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}_j]$ が成立することを利用する。さらに格子和 Σ を原子面上の積分 $\int \frac{dx dy}{\Omega}$ に変える。 Ω は 2次元基本単位格子の面積 $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ である。その結果次式を得る。 \mathbf{k}_g に於ける \mathbf{g} は逆格子ベクトル空間の任意の格子点 (h, k) 意味する。

$$\begin{aligned} & \sum_i \exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{R}_i) h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_i}) \\ &= \sum_{g'} \frac{2\pi^{1-l}}{\Omega k_g} \frac{1}{k_{g'\perp}} \exp(i\mathbf{k}_{g'} \cdot \mathbf{r}) Y_{lm}(\Omega_{\mathbf{k}_{g'}}) \end{aligned} \quad (\text{B} - 1)$$

参考文献

- [1] J.B. Pendry; J. Phys. C: Solid St. Phys., **4** (1971) 2501-2513.
- [2] D.W. Jepsen, P. M. Marcus and F. Jona; Phys. Rev. Lett., **31** (1971) 1365-1368.
- [3] D.W. Jepsen and P. M. Marcus; in the *Computational Methods in Band Theory* (PLENUM PRESS, New York, 1971) P416-443.
- [4] J.B.Pendry; *Low Energy Electron Diffraction* (ACADEMIC PRESS, London, 1974)
- [5] J.L.Beeby; J. Phys. C: Solid St. Phys., **2** (1968) 82-87.
- [6] F. Jona, J.A. Strozier Jr and W.S. Yang; Rep. Prog. Phys., **45** (1982) 527-585.
- [7] S.Y. Tong; Prog. Surf. Sci., **7** (1975) 1-48.
- [8] M.A. Van Hove and S.Y. Tong; *Surface Crystallography by LEED* (SPRINGER-VERLAG, New York, 1979)
- [9] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan; *Low Energy Electron Diffraction* (SPRINGER-VERLAG, Heidelberg, 1986)
- [10] L.J. Clarke; *Surface Crystallography: An Introduction to LEED* (JOHN WILEY & SONS, Chichester, 1985)
- [11] P.J. Routh and J. B. Pendry; Surf. Sci., **219** (1989) 355-372.
- [12] M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materreri, U. Starke and G. A. Somorjai; Surf. Sci. Rep., **19** (1993) 191-229.
- [13] K. Heinz; Rep. Prog. Phys., **58** (1995) 637-704.
- [14] P.J. Rous; Prog. Surf. Sci., **39** (1992) 3-63.
- [15] J. B. Pendry; J. Phys., **C 13** (1980) 937-1306.
- [16] E. Clementi and C. Roetti; Atomic Data and Nuclear Data Tables **14** (1974) 177-478.
- [17] A.R. Edmonds; *Angular Momentum in Quantum Mechanis* (Princeton University, Princeton, 1960)
- [18] J.C. Slater; *Quantum Theory of Matter* (McGRAW-HILL, London, 1968) Chap.12.
- [19] M.B. Webb and M.G. Lagally; Solid State Physics, **28** (1973) 301-405.
- [20] 有城正敏; 京都産業大学理学研究科 修士論文 (2006).
- [21] B.W. Holland; J. Phys. C: Solid St. Phys., **8** (1975) 2679-2687.

