第6回　2020/05/18

「表面物理」「表面物理特論」

表面の振動, フォノン

- ダイナミカルマトリックス
- 表面吸着分子の基準振動
- 無限1次元鎖と端がある場合：表面局在フォノン
- レイリー波
- コーン異常とファノ共鳴
- 原子間の力の定数の起源
  - 水素分子の形成
  - 調和近似と非調和性

1次元　2原子の振動

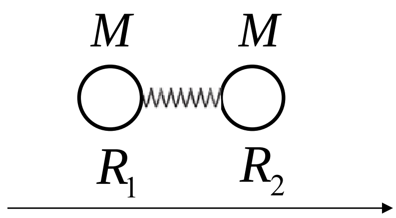
ポテンシャルエネルギー

$$V(R_1, R_2) = \frac{1}{2}k(R_2 - R_1 - \ell)^2$$

$R_1 \to u_1$, $R_2 - \ell \to u_2$

$$M\ddot{u}_1 = -k(u_1 - u_2)$$

$$M\ddot{u}_2 = k(u_1 - u_2)$$



ばねの自然長：ℓ

の形の解

$$(\omega^2 M - k)u_1^0 + ku_2^0 = 0$$

$$ku_1^0 + (\omega^2 M - k)u_2^0 = 0$$

原子振動の一般論1

原子 i の変位

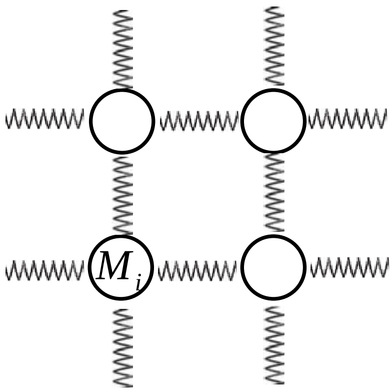
$$\vec{u}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_i^{\,0}$$

原子 i のポテンシャル　　$u_\alpha \sim$ 小

$$\underset{i=1\sim N}{V(\vec{R}_i)} = V(\vec{R}_i^{\,0}) + \frac{1}{2}\sum_{i\alpha, j\beta}\left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_{i\alpha}\partial R_{j\beta}}\right]_{R^0} u_{i\alpha}u_{j\beta}$$

$$\alpha = x, y, z$$

運動方程式



$\vec{R}_i$: 原子 i の位置

$\vec{R}_i^{\,0}$: 平衡位置

原子振動の一般論2

$$M_i \ddot{u}_{i\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{i\alpha}} = -\sum_{j\beta}\left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_{i\alpha}\partial R_{j\beta}}\right]_{R^0} u_{j\beta}$$

$$\left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_{i\alpha}\partial R_{j\beta}}\right]_{R^0} = C_{i\alpha, j\beta}$$

$u_{i\alpha} = u^0_{i\alpha}\exp(i\omega t)$ の形の解

$$\omega^2 M_i u^0_{i\alpha} = \sum_{j\beta} C_{i\alpha, j\beta} u^0_{j\beta}$$

原子数 : N

$\alpha = x, y, z$

$3N$個のu^0

$$\frac{C_{i\alpha, j\beta}}{\sqrt{M_i M_j}} = D_{i\alpha, j\beta}$$

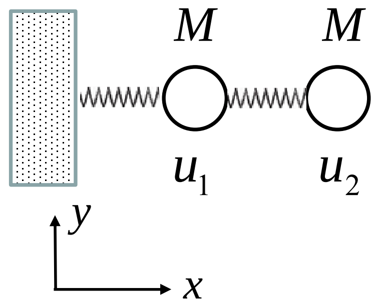
$3N$x$3N$ symmetrical matrix

$$\left(\hat{D} - \omega^2 \hat{I}\right)\vec{U} = 0$$

2次元:2原子＋壁

$$V(u_{1x},u_{1y},u_{2x},u_{2y})$$
$$=\frac{1}{2}\left\{k_x u_{1x}^2+k_x(u_{1x}-u_{2x})^2+k_y u_{1y}^2+k_y(u_{1y}-u_{2y})^2\right\}$$

$$M\ddot{u}_{1x}=-k_x u_{1x}-k_x(u_{1x}-u_{2x})$$
$$M\ddot{u}_{2x}=k_x(u_{1x}-u_{2x})$$



固有モード

連成振動

（2重振り子）

振動状態の測定:赤外吸収分光

電磁場のもとでの荷電粒子のハミルトニアン

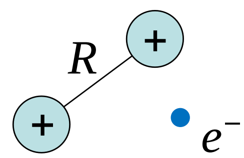
$$H=\frac{1}{2m}(\vec{p}-e\vec{A})^2+V(\vec{r})\cong$$

光吸収による遷移確率

$$\frac{dW}{dt}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\psi_f|H'|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i-\hbar\omega)$$

$$[\vec{r},H_0]=\frac{i\hbar}{m}\vec{p} \qquad \frac{dW}{dt}\propto\left|\langle\psi_f|e\vec{r}|\psi_i\rangle\cdot\vec{A}_0\right|^2$$

分子の双極子 $\vec{\mu}=\sum_j q_j\vec{R}_j-\sum_i e\vec{r}_i$



行列要素 $\langle\psi_f|\vec{\mu}|\psi_i\rangle=\langle\phi_v{}^f(R)|\hat{\mu}(R)|\phi_v{}^i(R)\rangle$

$$\hat{\mu}(R)=\langle\phi_e(R;\vec{r}_i)|\vec{\mu}|\phi_e(R;\vec{r}_i)\rangle$$

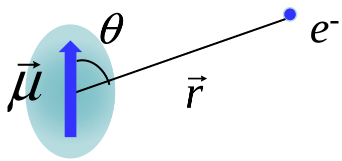
$$\psi=\phi_v(R)\phi_e(R;\vec{r}_i)$$

R:振動の基準座標

振動状態の測定：電子の非弾性散乱(EELS)

電子との相互作用：双極子で近似

$$V \cong \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left(\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\cdot\vec{\mu} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec{\mu}\cdot\vec{r}}{r^3}$$



Vによる遷移の行列要素

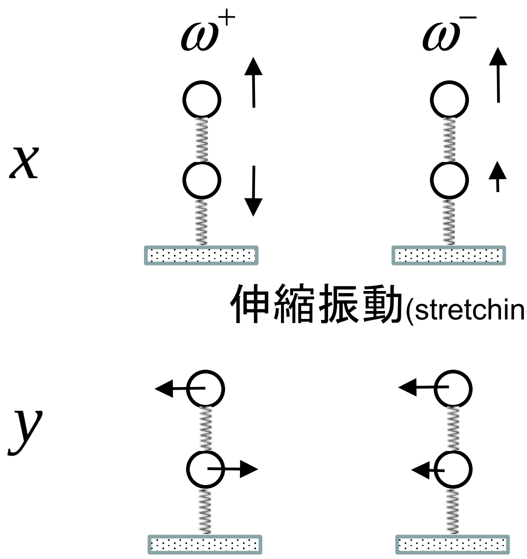
$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \propto \langle \phi_v^f(R) | \hat{\mu}(R) | \phi_v^i(R) \rangle$$

$$\hat{\mu}(R) = \hat{\mu}_0 + \frac{d\hat{\mu}}{dR}R +$$ と展開すると

$$\frac{d\hat{\mu}}{dR}\langle \phi_v^f(R) | R | \phi_v^i(R) \rangle$$

（調和振動子）

吸着分子の振動モード

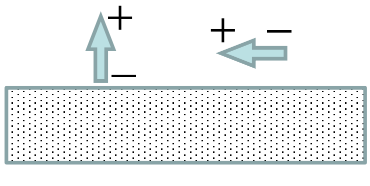


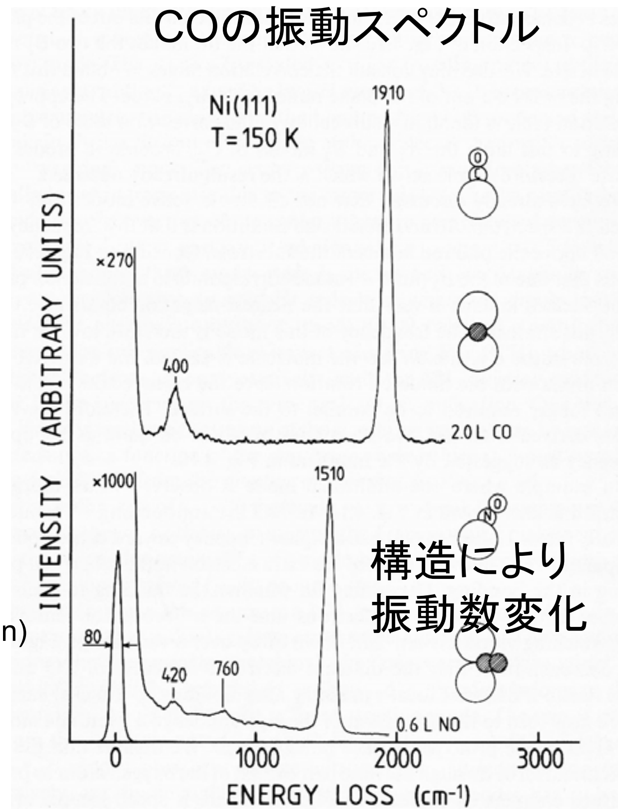
伸縮振動(stretching)

束縛回転 (frustrated rotation)

束縛並進 (frustrated translation)

*鏡像の効果





EELSの特徴:強度の角度分布

非弾性散乱の微分断面積(方向依存性)

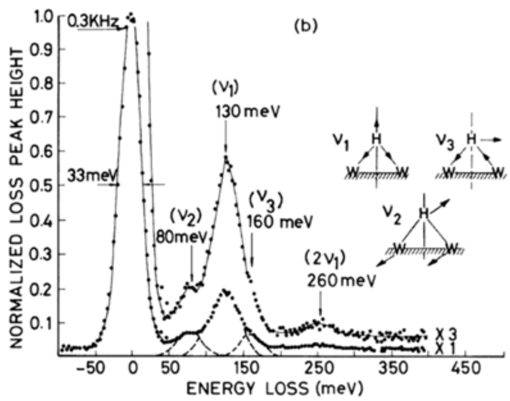
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2}\int d\vec{q}\,\frac{\exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r})}{q^2}$$

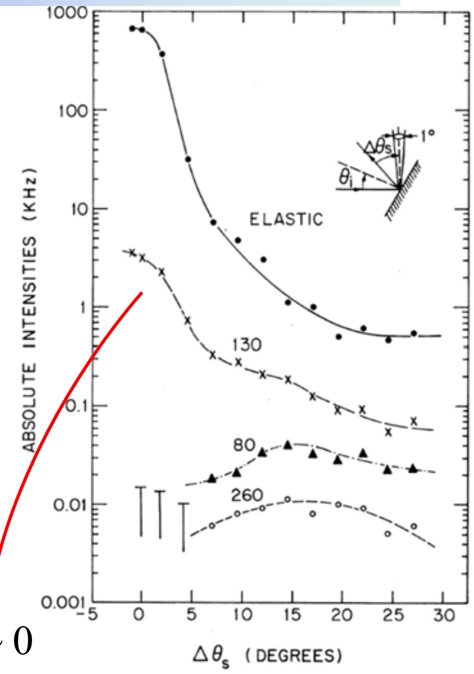
$$d\sigma = \gamma^2 \frac{4q_{\parallel}^{\ 2}v^2}{(\omega_0^{\ 2}+q_{\parallel}^{\ 2}v^2)^2}\,d\vec{q}_{\parallel} \qquad q_{\parallel} \sim \frac{\omega_0}{v}$$

で極大

v:電子の速度

電子のエネルギー~10eV,
振動エネルギー~100 meV





$\nu_1 : q_{\parallel} \sim 0$

で極大

PRL 22, 1463 (1978)

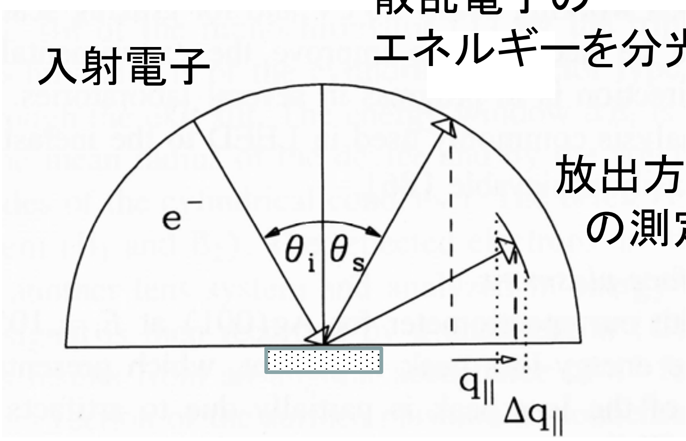
$\nu_2 : q_{\parallel}$

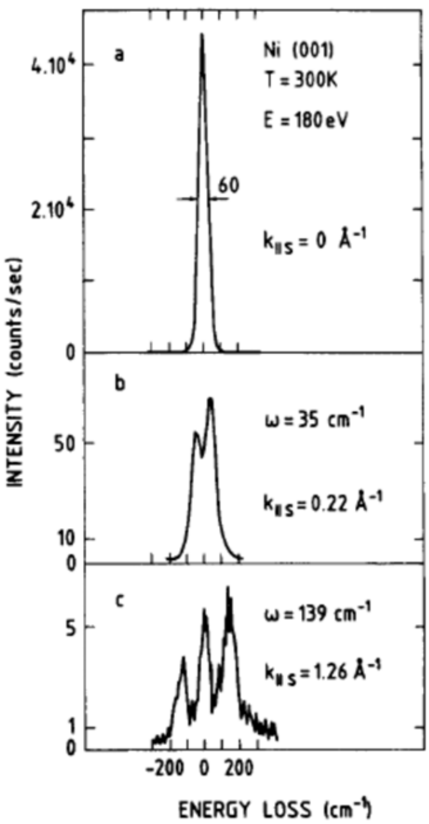
に依らない ➡

(強度:弱い)

EELSの特徴:分散関係の測定

散乱電子の
エネルギーを分光



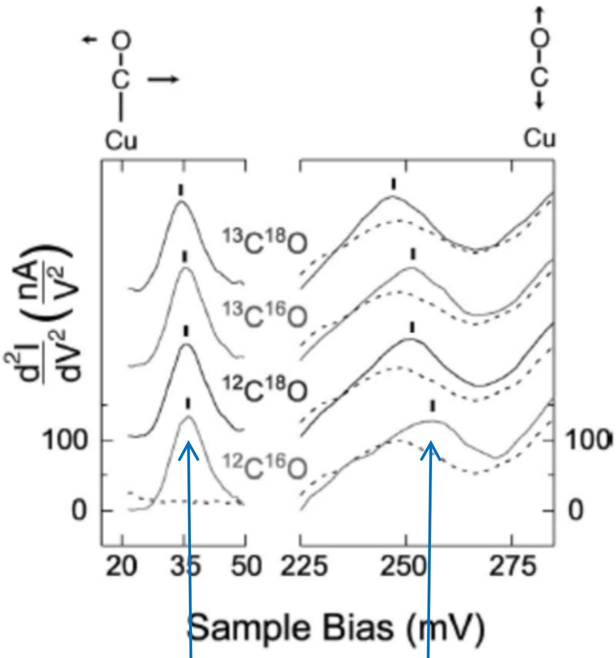


エネルギー損失ΔEと角度の関係

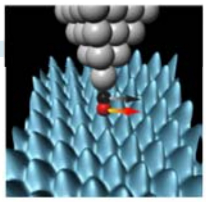
$$\Delta E = \frac{1}{2m_e}(q^2 - q'^2)$$

$$q_{\parallel} = q'\sin\theta_s - q\sin\theta_i$$

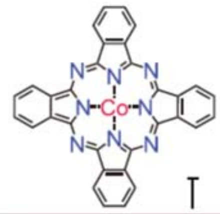
非弾性トンネル分光

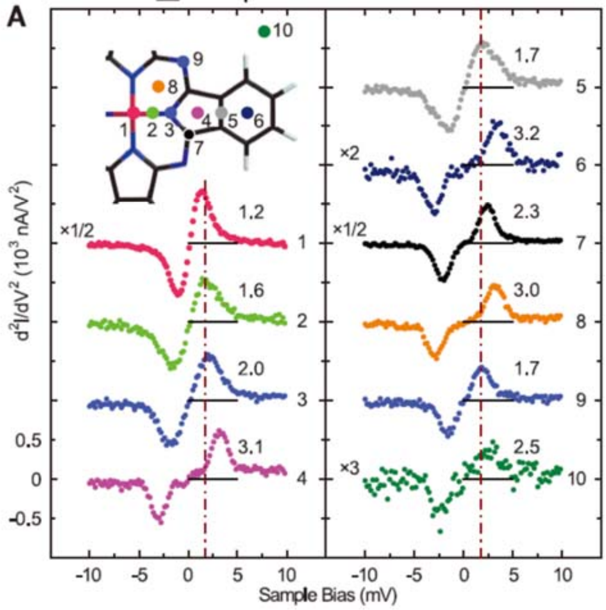


同位体依存性



CO tip

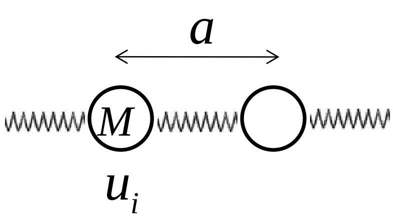




W. Ho, J. Chem. Phys. 117, 11 033 (2002);
Science 344, 885 (2014).

無限1次元鎖

$$V = \frac{1}{2}\sum_{i=-\infty}^{\infty} k(u_{i-1}-u_i)^2$$



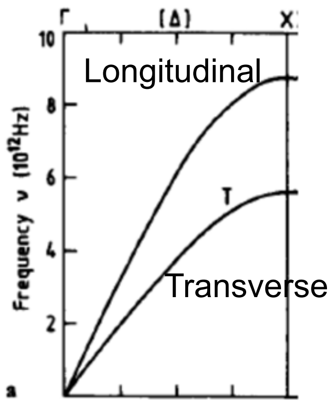
$$M\ddot{u}_i = k(u_{i-1}-u_i) - k(u_i - u_{i+1})$$

の形の解

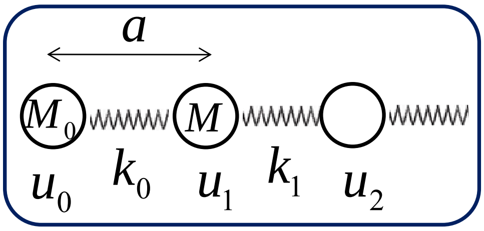
$$\omega^2 M u_i^{\ 0} = k(u_{i-1}^{\ 0} - u_i^{\ 0}) - k(u_i^{\ 0} - u_{i+1}^{\ 0})$$

ブロッホの定理

$$\omega = \sqrt{\frac{4k}{M}}\left|\sin\frac{qa}{2}\right|$$



半無限1次元鎖：端があるとき



$$V(u_i) = \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{\infty} k_i (u_i - u_{i+1})^2$$

$$-\omega^2 M_0 u_0{}^0 = k_0 (u_1{}^0 - u_0{}^0) \quad \cdots ①$$

$$-\omega^2 M u_i{}^0 = k(u_{i-1}{}^0 - u_i{}^0) - k(u_i{}^0 - u_{i+1}{}^0) \quad i \geq 1 \quad \cdots ②$$

振幅が中に向かって減衰する解を考える

②に代入　$-\omega^2 M u^0 = k(\exp(-qa) - 2 + \exp(qa)) u^0$

①に代入　$-\omega^2 M_0 u_0 = k(u_1 - u_0)$

半無限1次元鎖　$k_0 = k, M_0 \neq M$

$$X = \exp(-qa)$$

$$-2\left(1 - \frac{X^{-1} + X}{2}\right)\frac{M_0}{M} = (X - 1)$$

（1）if　$M_0 > M$

（2）if　$M_0 < M$

$$\exp(-qa) = (-1)\left(\frac{M_0}{M - M_0}\right)$$

のとき，

半無限1次元鎖　$k_0 \neq k, M_0 = M$

$$
\begin{cases}
-\omega^2 M u_0 = k_0(u_1 - u_0) & \cdots ①' \\
-\omega^2 M u_1 = k(u_2 - u_1) - k_0(u_1 - u_0) & \cdots ②' \\
-\omega^2 M u_i = k(u_{i-1} - u_i) - k(u_i - u_{i+1}) \quad i \geq 2 & \cdots ③
\end{cases}
$$

減衰する解　$u_n = u^0 \exp(-nqa) \quad n \geq 1 \quad \mathrm{Re}(q) > 0$

$\omega^2 M = 2k(1 - \cosh(qa)) \quad n \geq 2$　・・・④（③から）

①', ④より　$[k_0 - 2k(1 - \cosh(qa)]u_0 - k_0 \exp(-qa) u^0 = 0$

②', ④より　$-k_0 \exp(qa) u_0 + [k_0 - k(1 - \exp(qa))]u^0 = 0$

半無限1次元鎖　$k_0 \neq k, M_0 = M$

非自明な解　$(u_0, u^0 \neq 0)$　→行列式=0

$$[k_0 - 2k(1 - \cosh(qa)][k_0 - k(1 - \exp(qa))] - k_0{}^2 = 0$$

$\varepsilon = \dfrac{k_0 - k}{k}, X = \exp(qa)$　とおいて整理すると

① $-1 < \varepsilon < 0$

$$X = -\varepsilon \pm i\sqrt{-(\varepsilon^2 + \varepsilon)}$$

$$\therefore \exp(-qa) = X^{-1} > 1$$

半無限1次元鎖　$k_0 \neq k, M_0 = M$

② $\varepsilon > 0$　　$X = -\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon}$

②-1

減衰解にはならない

②-2

$\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon} > 1$　となるには

*振動の振幅が　　（1次元無限鎖：全体が振動）

Rayleigh Waves　連続体における表面波

(ランダウ，リフシッツ，弾性理論，東京図書)

・微少体積の変位　$\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}_0$

$\vec{u} = \vec{u}^t + \vec{u}^\ell$　2成分に分ける

$$\mathrm{div}\,\vec{u}^t = 0,\ \ \mathrm{rot}\,\vec{u}^\ell = 0 \qquad \vec{u} \propto \vec{u}_0 \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$$

$$\mathrm{div}\,\vec{u}^t = 0: \qquad ,\ \ \mathrm{rot}\,\vec{u}^\ell = 0:$$

・波動方程式

$$\frac{\partial^2 \vec{u}^t}{\partial t^2} = c_t^{\,2} \Delta \vec{u}^t,\ \ \frac{\partial^2 \vec{u}^\ell}{\partial t^2} = c_\ell^{\,2} \Delta \vec{u}^\ell$$

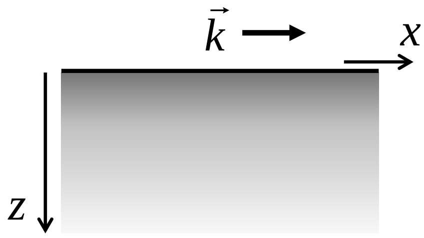
音速：$c_t = \sqrt{\dfrac{\mu}{\rho}},\ c_\ell = \sqrt{\dfrac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$

(λ, μ：圧縮，剪断の力の定数)

表面から減衰する波

$$\vec{u}^t = \vec{u}_0^t \exp(-pz) \exp\{i(kx - \omega t)\}$$

$$\vec{u}^\ell = \vec{u}_0^\ell \exp(-qz) \exp\{i(kx - \omega t)\}$$



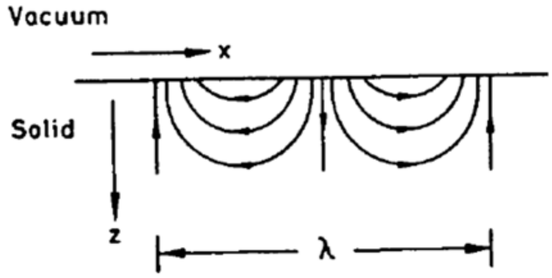
$$\vec{u}^{t}=(u^{t}{}_{x},0,u^{t}{}_{z}),\ \vec{u}^{\ell}=(u^{\ell}{}_{x},0,u^{\ell}{}_{z})$$

$$\mathrm{div}\,\vec{u}^{t}=0,\ \ \mathrm{rot}\,\vec{u}^{\ell}=0 \ \ \Rightarrow\ \ \frac{\partial u^{t}{}_{x}}{\partial x}+\frac{\partial u^{t}{}_{z}}{\partial z}=0,\ \ \frac{\partial u^{\ell}{}_{x}}{\partial z}-\frac{\partial u^{\ell}{}_{z}}{\partial x}=0$$

$$iku^{t}{}_{x}-pu^{t}{}_{z}=0,\ qu^{\ell}{}_{x}+iku^{\ell}{}_{z}=0 \quad \cdots①$$

・表面では，応力の垂直成分=0

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial u_x}{\partial z}+\frac{\partial u_z}{\partial x}=0\\ &c_\ell{}^2\frac{\partial u_z}{\partial z}+(c_\ell{}^2-2c_t{}^2)\frac{\partial u_x}{\partial x}=0\end{aligned}\right\}\cdots②$$



横波と縦波が混在

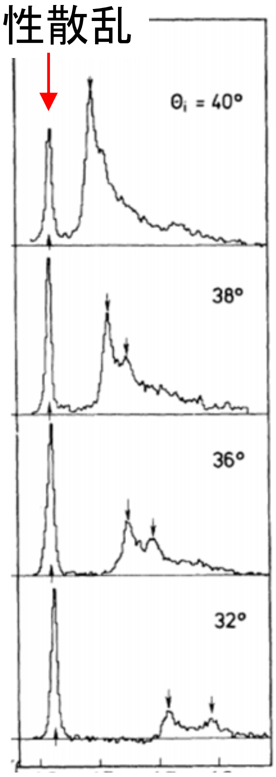
①，②でu^t，u^ℓの振幅が
ゼロにならない条件から

$$\begin{vmatrix} p^2+k^2 & 2qk \\ 2pk & p^2+k^2 \end{vmatrix}=0$$

ωとkの比例関係：ξを定数として

エネルギー vs. 運動量：分散関係

弾性散乱



エネルギー損失

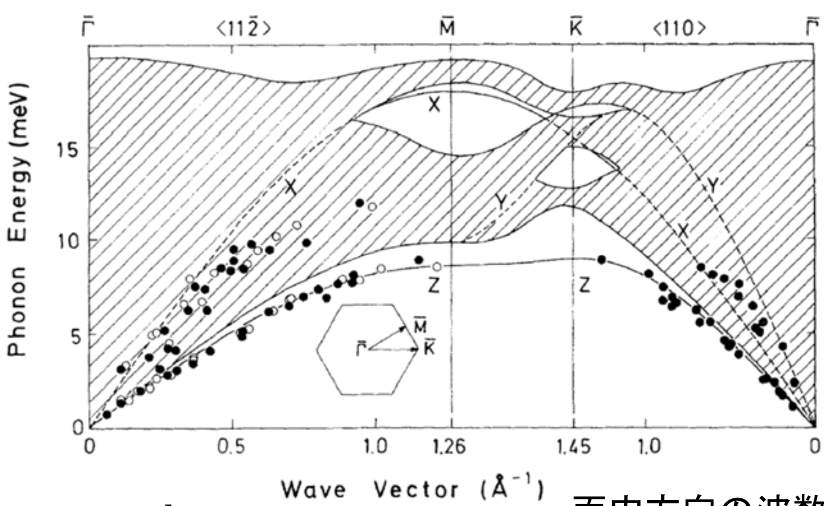
Ag(111)表面

角度変化＝運動量変化

→エネルギー変化

$X:\langle 11\bar{2}\rangle$

$Y:\langle 110\rangle$



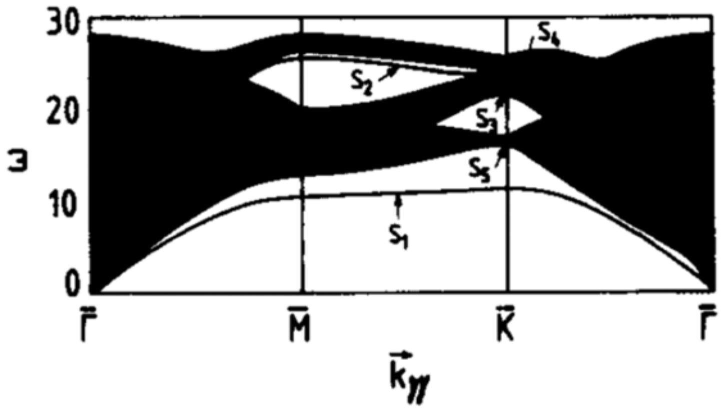
$\omega=ck$

面内方向の波数

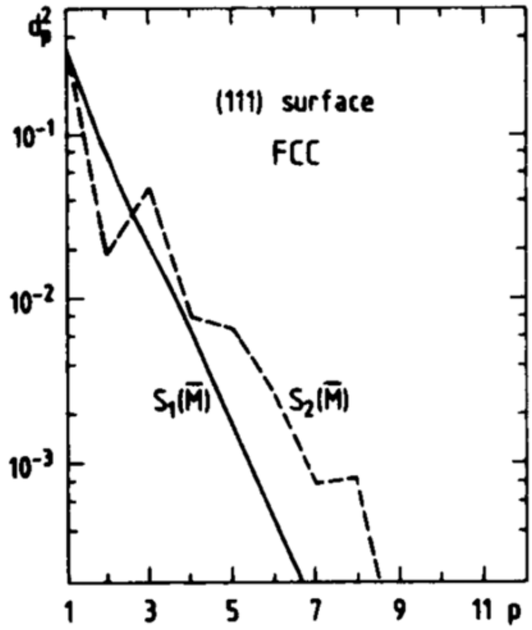
PhysRevLett.51.578

表面モードの性質

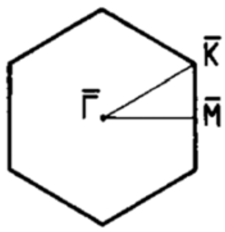
FCC結晶　20層について計算



振動振幅[2]



表面からの層数



フォノンに対する電子の影響１

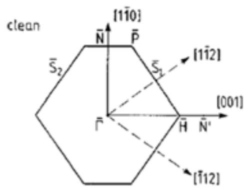
コーン異常:フォノン分散における

　　フェルミ面の電子によるスクリーニング

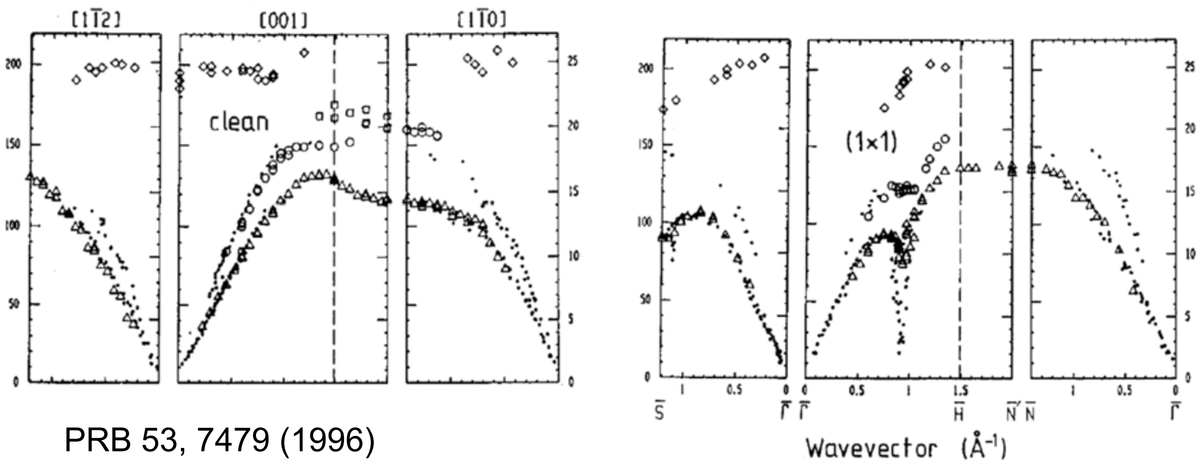
$\vec{q}$:　フォノンの波数

$\vec{G}$:　逆格子ベクトル

k_F:　フェルミ波数



W(110)表面　　W(110)-H表面

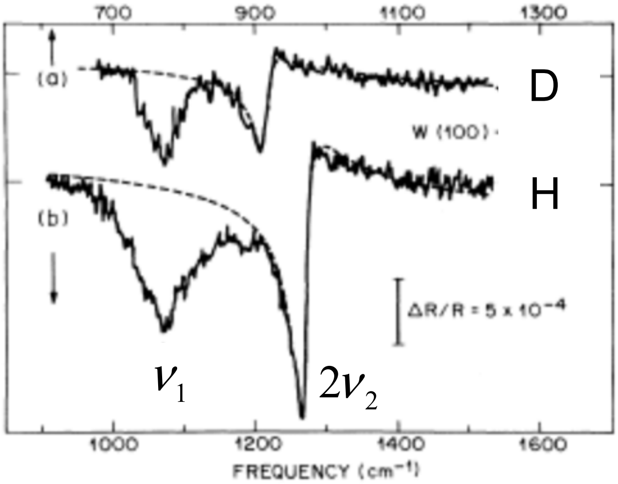


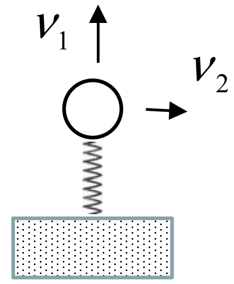
PRB 53, 7479 (1996)

フォノンに対する電子の影響2

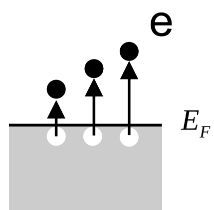
水素吸着W(110)表面

赤外吸収スペクトル





連続スペクトル



スペクトル形状

$$L(\omega)=4\left(\frac{\omega_r}{\omega}\right)\left(\frac{\mu_1^{\,2}}{\gamma}\right)\frac{(1-\omega\tau x)}{1+x^2}$$

$$x=\frac{(\omega^2-\omega_r^{\,2})}{\gamma\omega}$$

振動(離散スペクトル)と
連続スペクトルの干渉

ω_r (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	$\omega_r\tau$
1270	26	0.44
915	22	0.46

PhysRevLett.55.845 (1985) ; PhysRevLett.54.126 (1985)

水素原子の電子状態

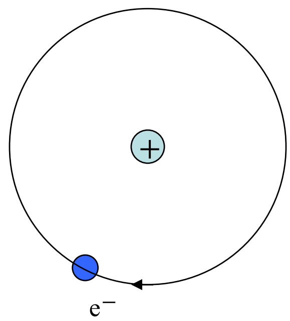
$$H\Psi = E\Psi$$

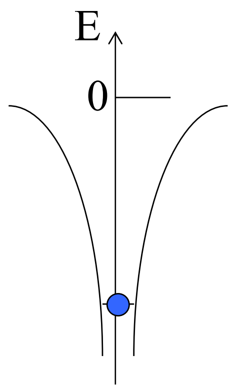
$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{e^2}{r}$$

$$E_n=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n=1,2,3\cdots$$

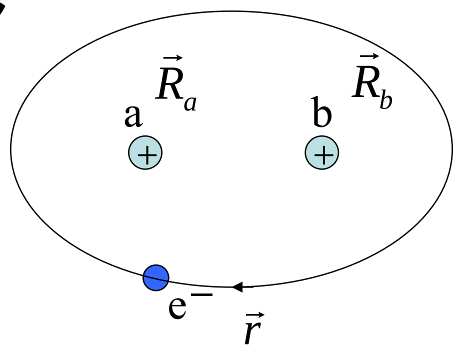
$$\varphi=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)\propto e^{im\varphi}P_l^m(\cos\theta)$$





正電荷が2つ：水素分子イオン



$$h = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

$$h\phi = E\phi$$

$$\phi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$$

$$\times\varphi_a^* \qquad C_a h_{aa} + C_b h_{ab} = EC_a + ESC_b$$

$$\times\varphi_b^* \qquad C_a h_{ba} + C_b h_{bb} = ESC_a + EC_b$$

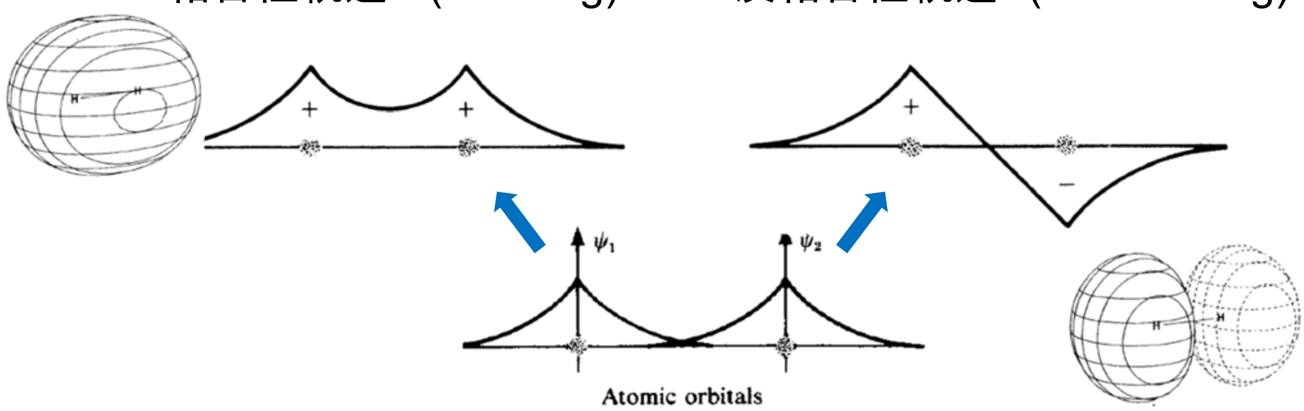
- シフトした 軌道エネルギー($\bar{\varepsilon}_{1s}$) $\quad h_{aa} = \int \varphi_a^* h \varphi_a dv =$
- 移動（共鳴）積分 ($-t$) $\quad h_{ab} = \int \varphi_a^* h \varphi_b dv \approx$
- 重なり積分 $\quad S = \int \varphi_a^* \varphi_b dv$

結合軌道と反結合軌道

$$\begin{vmatrix} h_{aa} - E & h_{ab} - ES \\ h_{ab} - ES & h_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

$E_B =$ $\qquad \phi_B = \dfrac{\varphi_a + \varphi_b}{\sqrt{2(1+S)}}$ $\qquad E_A =$ $\qquad \phi_A = \dfrac{\varphi_a - \varphi_b}{\sqrt{2(1-S)}}$

結合性軌道　(Bonding)　　　反結合性軌道　(Antibonding)



水素分子:電子が2つのとき　$\vec{r}_1,\ \vec{r}_2$

$$H=\sum_{i=1}^{2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i-\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_a\right|}-\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_b\right|}\right)+\frac{e^2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}$$

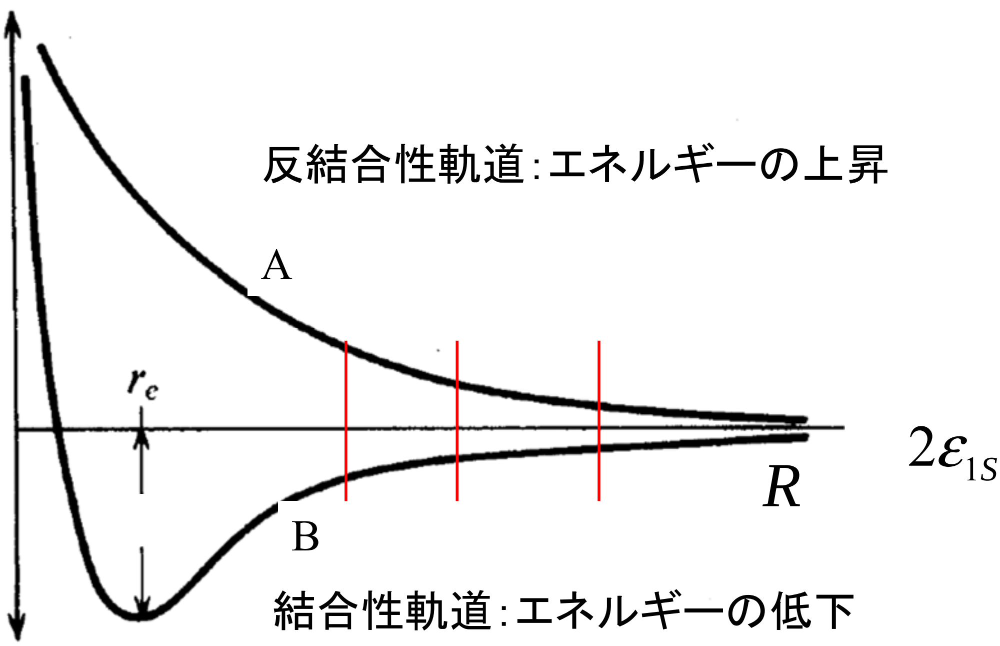
$$\Psi=\left|\phi_{B\uparrow}\phi_{B\downarrow}\right|\quad=\phi_B(1)\phi_B(2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow(1)\downarrow(2)-\downarrow(1)\uparrow(2))$$

$$E=\iint\Psi^* H\Psi dr_1 dr_2$$

$$=\iint\phi_B(1)^*\phi_B(2)^*(h_1+h_2+v_{12})\phi_B(1)\phi_B(2)dr_1 dr_2$$

$$U=\iint\phi_B(1)^*\phi_B(2)^* v_{12}\phi_B(1)\phi_B(2)dr_1 dr_2$$

2原子間距離の変化　$R=\left|R_A-R_B\right|$

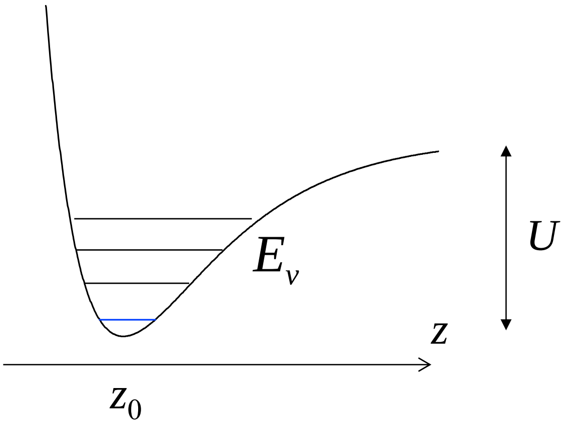


原子間ポテンシャルを表す近似関数と振動状態

- **分散力の場合：レナードジョーンズポテンシャル**
- **軌道混成の場合：モースポテンシャル**

モースポテンシャル

$$V(z) = U(e^{-\alpha(z-z_0)} - 1)^2$$



安定点近傍

調和近似

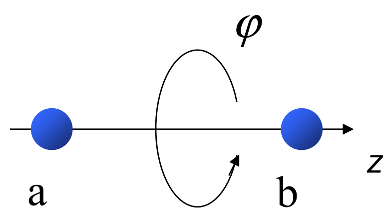
$$V(z) \cong \frac{1}{2}k(z-z_0)^2$$

$$E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$$

分子における電子の角運動量

原子における波動関数（角度部分）

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \propto e^{im\varphi}P_l^m(\cos\theta)$$



分子軌道を考えると

$$\phi_B = \frac{\varphi_a + \varphi_b}{\sqrt{2(1+S)}} \propto e^{im\varphi}\left(P_l^m(\cos\theta_a) + P_l^m(\cos\theta_b)\right)$$

mをλと書き

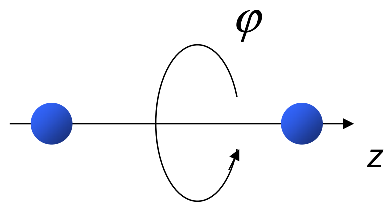
λ=0,1,2 ・・・　$\rightarrow$

m: 角運動量の分子軸への射影成分

分子軌道の分類と電子状態の表し方

ー　スピンと角運動量

$$\boxed{{}^{2S+1}\Lambda_{g/u}}$$



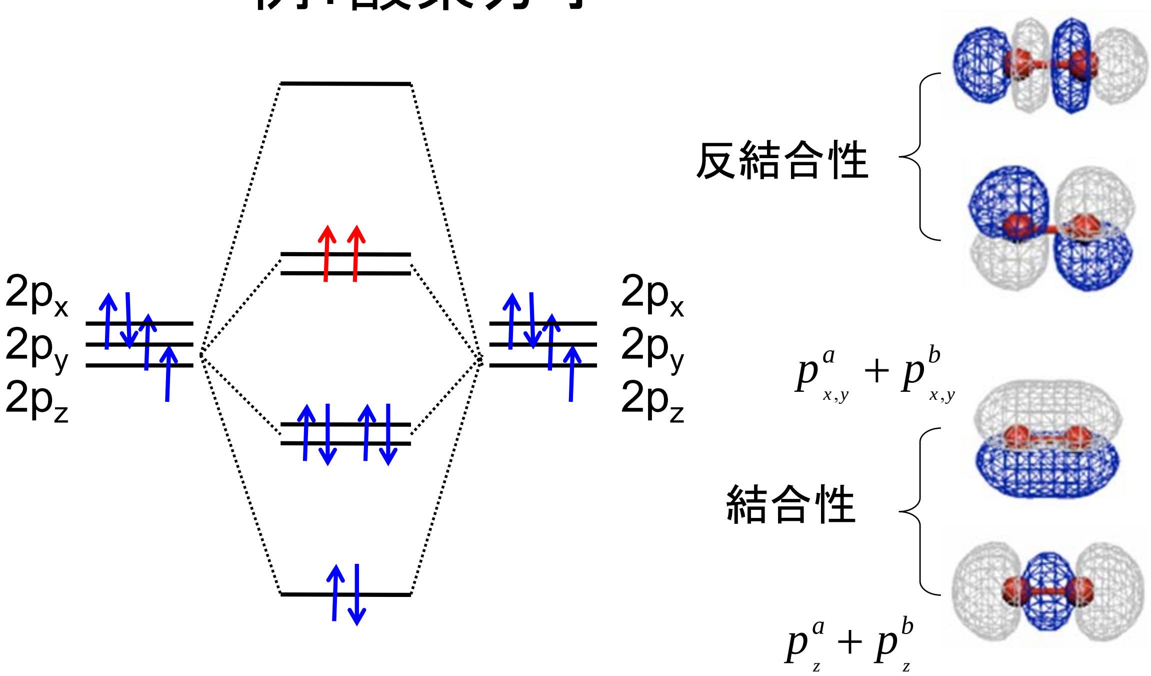
$\lambda_i : i$ 番目の電子のλ

Λ=0,1,2 ・・・　→

S: 全スピンの量子数

g/u:　分子中心に対して対称/反対称

例:酸素分子



$$(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi^x_g)^1(\pi^y_g)^1 \quad \sum_i \lambda_i = 0$$

空間反転　$(1)^2(-1)^4(1)^2$

固体における電子のバンド構造

ブロッホの定理

並進対称性　$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$　　$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

波動関数　$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r})$

ブロッホの定理を満たす関数:ブロッホ関数

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_i \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}_i)h(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

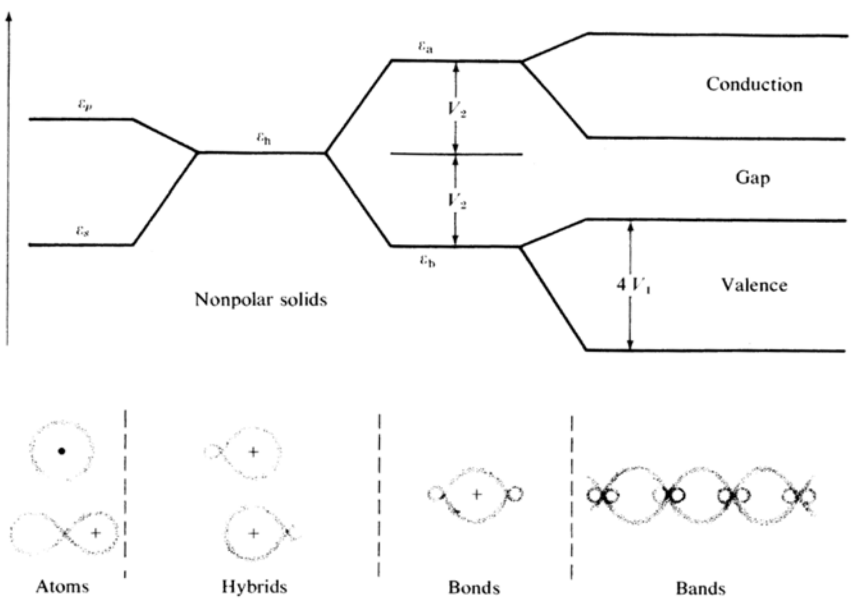
混成軌道の和で構成

$$\Psi_k = \sum_i \left[\exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}_i) \sum_\lambda (A_\lambda |h_\lambda{}^i\rangle + A'_\lambda |h_\lambda{}^{i'}\rangle) \right]$$

バンドの形成:強束縛近似

$$\Psi_k = \sum_i \left[\exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}_i) \sum_\lambda (A_\lambda |h_\lambda{}^i\rangle + A'_\lambda |h_\lambda{}^{i'}\rangle) \right]$$

固体の表面では



(ダングリングボンド)