

第3章 基盤技術

本章では、分子線散乱実験で重要になる基盤技術について述べる。

3.1 超音速分子線

ノズルを用いた超音速分子線はコーネル大のKantrovitzとGrey¹⁾によって1951年に開発され、その後プリンストン大のFenn²⁾らによって改良が加えられた。超音速分子線は熱平衡分子線に比べ速度、単色性、流量の点において優れている。熱平衡分子線は温度 T 、圧力 P の炉（Oven）から、小さな孔（Orifice）を通過して真空中に自由分子流となって噴出される。一方、超音速分子線はノズルとスキマーによって作られる。高い圧力でノズルから噴出した気体は連続流又は遷移流の状態では放出される。ノズルからの気体はスキマーに対して高速で運動している。従って、スキマーからの分子流は平均速度が高速側に移動し、強度分布も軸方向に強くなる。そしてスキマーにて軸上の流れのみがすくい取られる。スキマー通過後は自由分子流になるが、その空間分布は空間指向性が強い。超音速分子線は高い圧力で放出されるため強度が大きい。また真空中に放出する際、断熱膨張によって熱が奪われるため分子の熱運動が抑制され単色化される。ここでは、超音速分子線の単色化過程について述べ、さらに熱平衡分子線に比べ（1）速度、（2）単色性、（3）流量の点でどの程度向上されかについても述べる。

3.1.1 単色化過程

気体の密度が十分に小さいときには、（固体中の電子の密度などと比較した場合で、通常の気体はこの条件を満たす）、気体分子の運動を、古典統計力学（Maxwell-Boltzmann統計）を用いて取り扱うことが出来る。

温度 T で熱平衡状態にある質量 m の気体分子の運動を考える。この気体分子の速度が (v_x, v_x+dv_x) 、 (v_y, v_y+dv_y) 、 (v_z, v_z+dv_z) の間に存在する確率は、Maxwell分布として知られている次の(3.1.1)式で表される。

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT] dv_x dv_y dv_z \quad .$$

(3.1.1)

また(3.1.1)式は、速さ v を用いて(3.1.2)式のように表すことも可能である。

$$f(v)dv = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2kT)dv. \quad (3.1.2)$$

ただし、 $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ である。

Maxwell分布では、最確速度（最も存在確率の高い速度） v_m と平均速度 $\langle v \rangle$ は、次のように表される。

$$v_m = (2kT/m)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}. \quad (3.1.3)$$

分布の半値幅を Δv とすると、 v_m と Δv との関係は次のようになる。

$$\frac{\Delta v}{v_m} \cong 1. \quad (3.1.4)$$

このような熱平衡状態にある分子の流れを、熱平衡分子線と呼ぶ。

これとは異なり、小さな孔の開いたノズルに高い圧力をかけ、真空中に分子を断熱的に膨張させる場合を考える。このような分子線を超音速分子線と呼ぶ。

このような状態の時、膨張による分子の流れの中心では、次の (3.1.5) 式のような、並進運動を伴ったMaxwell分布で表されることが知られている³⁾。

$$f(v)dv \propto v^2 \exp[-m(v-u)^2/2kT]dv. \quad (3.1.5)$$

ここで、 u は分子全体の並進速度、 T は膨張後の分子の温度を表す。なお、(3.1.5) 式は密度分布を表す。これを流束 (Flux, 単位時間に単位面積を通過する分子数) の分布で表すと、次の (3.1.6) 式になる。

$$f(v)dv \propto v^3 \exp[-m(v-u)^2/2kT]dv. \quad (3.1.6)$$

今、無次元の速度 x と速度比 S を導入すると (3.1.6) を書き換えることが出来る。

$$x = v \cdot (2kT_0/m)^{-1/2}. \quad (3.1.7)$$

$$S = u \cdot (2kT/m)^{-1/2}. \quad (3.1.8)$$

$$g_{(x)} \propto x^3 \exp\left\{-\left[x(T_0/T)^{1/2} - S\right]^2\right\}. \quad (3.1.9)$$

ここで、1原子分子の理想気体を考える。ノズルからの膨張は断熱的であるので、膨張の前後でエントロピーが保存され、次の (3.1.10) 式の関係が成り立つ。

$$\frac{5}{2}kT_0 = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{5}{2}kT. \quad (3.1.10)$$

ここで、 T_0 は膨張前の温度を表す。

一般に、 T は T_0 に対して十分に小さくなることが知られており、(3.1.10) 式で T の項を無視して、(3.1.9) 式に代入してやると、(3.1.11) 式が得られる。

$$g(x) \propto x^3 \exp\left\{-\left[x\left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5}S^2\right)^{1/2} - S\right]^2\right\}. \quad (3.1.11)$$

この式で与えられる分布では、分布が最大となる速度 v_m は速度比 S によって異なるが、 S が十分に大きい場合 ($S > 10$)、次の (3.1.12) が導かれる。

$$v_m = (5kT_0/m)^{1/2}. \quad (3.1.12)$$

また、速度の分布の半値幅を Δv と置くと、次の関係が成り立つ。

$$\frac{\Delta v}{v_m} \cong \frac{1.7}{S}. \quad (3.1.13)$$

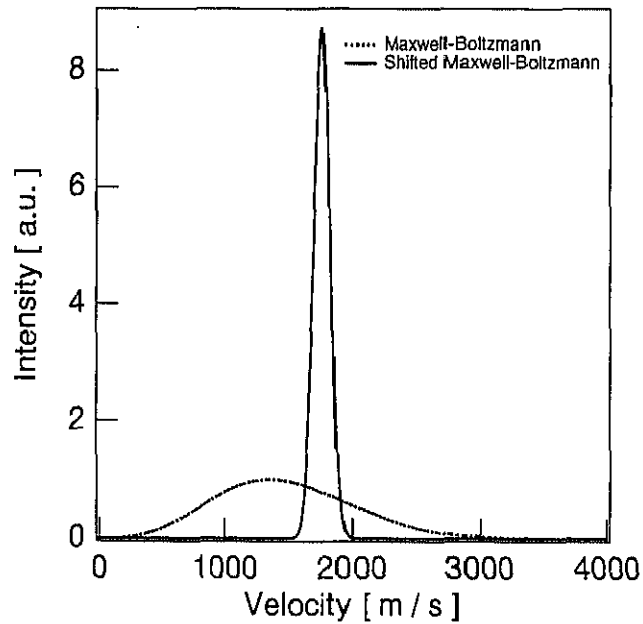


図3.1.1 熱平衡分子線 (Maxwell-Boltzmann分布) と超音速分子線 (Shifted-Maxwell-Boltzmann分布) との比較

分子の質量を4 amu, ノズル温度を300 Kとし, 速度比 S は20として計算を行った. 強度は流量が同じになるよう規格化してある.

3.1.2 速度

超音速分子線の流れの速度 u と熱平衡分子線の最確速度 V_p との比 (u/V_p) はマッハ数 M に依存し, $M \rightarrow \infty$ の時, 次式で与えられる⁴⁾.

$$\frac{u}{V_p} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} \right]^{1/2} \quad (3.1.1)$$

ここで

$$V_p = (3k_B T_0 / m)^{1/2} \quad (3.1.2)$$

$$M = \frac{u}{(\gamma k_B T_0 / m)^{1/2}} \quad (3.1.3)$$

m は分子の質量数, γ は比熱比である. 単原子分子では $\gamma=5/3$ であり, $u/V_p \sim 1.27$ となる. つまり速度の利得は高々30%程度である.

3.1.3 単色性

単色性, $\Delta V/V$ は次式で与えられる⁴⁾.

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 1.65 \cdot \left(\frac{1}{M_s}\right) \cdot \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/2} \quad (3.1.4)$$

ここで M_s はスキマー入口でのマッハ数である. 単色性はマッハ数とともに向上する. ここでマッハ数を $M_s=5$ とすると $\Delta V/V$ は, 0.35となる. また, 熱平衡分子線では, $\Delta V/V$, およそ1.0である.

3.1.4 流量

A, ノズル出口での分子線の流量

ノズル出口の単位面積当たりの流量 N_n は, Knuthら⁵⁾により次式で与えられる.

$$N_n = n_0 \cdot \left(\frac{\gamma k_B T_0}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (3.1.5)$$

一方, 熱平衡分子線では単位面積当たりの流量 N_0 は,

$$N_0 = \frac{n_0}{4} \cdot \left(\frac{8k_B T_0}{\pi m}\right)^{1/2} \quad (3.1.6)$$

ここで n_0 は, 分子線源の分子密度である.

式 (3.1.5) と (3.1.6) の比, 即ち流量の利得は, 次のように表される.

$$\frac{N_n}{N_0} = 2 \cdot \left(\frac{\pi\gamma}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (3.1.7)$$

ここで $\gamma=1.7$ では利得は ~ 1.8 となる。

B、散乱室入口での分子線流量

超音速分子線は軸方向に指向性のある分布をするため、コリメーター（散乱室）入口での利得はさらに大きくなる。利得は、Parkerら⁹⁾によって $M>3$ に対しては、次式のようになる。

$$\frac{N_n}{N_0} = \left(\frac{\pi\gamma}{2}\right)^{1/2} \left\{ \frac{M(3+\gamma M^2)}{\left[1+\left(\frac{\gamma-1}{2}\right) \cdot M^2\right]^{1/2}} \right\} \quad (3.1.8)$$

$\gamma=1.7$ に対して、 $M=5$ では利得は ~ 120 に達する。このように超音速分子線を用いることで輝度の高い分子線が得られる。

3.2 入射分子線のエネルギー制御

入射分子線のエネルギー制御は、2つの方法で実現可能である。

1つの方法は、ノズルの加熱と冷却である。もう1つの方法が質量の異なる分子との混合である。

ノズルから噴出された質量 m の分子が等エントロピー過程で膨張した時の速度を v 、温度を T とすると、エネルギー保存則より (3.2.1) 式で表される。

$$C_p T_0 = C_p T + \frac{1}{2} m V^2. \quad (3.2.1)$$

ここでノズル温度 T_0 を変化させれば、初期のエネルギー状態が変化するので速度 v もはそれに応じて変化する。この方法がノズル冷却加熱によるエネルギー制御法である。

次に質量の異なる混合分子の平均質量を M 、平均速度を v とし、 $T \ll T_0$ 及び理想気体と仮定すると次式が成り立つ。

$$\frac{1}{2} M V^2 = \frac{5}{2} k_B T_0. \quad (1 \text{ 原子分子を仮定}) \quad (3.2.2)$$

これは、混合によってガス分子の平均速度が熱平衡状態時に速度が一様であると仮定しているためである。

ここで混合ガスの平均質量 M は、

$$M = \frac{(a \cdot m_1 + b \cdot m_2)}{a + b}. \quad (3.2.3)$$

与えられる。 a 、 b は成分量、 m_1 、 m_2 は質量数である。従って、混合ガス中のガス1の運動エネルギーは次式となる。

$$\frac{1}{2} m_1 V_1^2 = \frac{1}{2} M V^2 \left(\frac{m_1}{M} \right) = \frac{5}{2} k_B T_0 \left(\frac{m_1}{M} \right). \quad (3.2.4)$$

$$\left(\frac{m_1}{M} \right) = \frac{(a + b) \cdot m_1}{(a \cdot m_1 + b \cdot m_2)}. \quad (3.2.5)$$

ここで、対象とするガス分子 ($m_1 \gg m_2$) の成分を $a \ll b$ とすれば極限では、

$$\frac{m_1}{M} = \frac{b}{a} \gg 1. \quad (3.2.6)$$

となる。一般には a は数パーセントであり、加速する場合希釈ガスには水素やヘリウム等の軽いガスが選ばれる。

3.3 飛行時間測定法

3.3.1 飛行時間測定法の測定原理

飛行時間測定法⁶⁾ (Time of Flight Methods (TOF法)) は、電子や光子、イオン、分子などの様々な粒子のエネルギー分布を求めるのに使われる一般的な測定方法である。TOF測定法は、原理や測定系の簡易性のために分子線実験においても広く用いられている。分子線のTOF計測によって、入射分子線の特性評価、単一フォノン過程や多フォノン過程による非弾性散乱の計測、表面滞在時間の計測、脱離分子の速度計測等の測定が可能である。

TOF測定法では、粒子が固定距離 L を飛行する時間 t を計測することにより

$$v = \frac{L}{t} \quad (3.3.1)$$

の関係を用いて速度 v が求められる。飛行時間を計測するには、粒子を変調して計測開始時間を決定しなければならない。ビームの変調方法及び変調場所については本節3.3.2及び3.3.3で述べる。

一般的に分子線実験で用いられるTOFの原理を図3.3.1に示す。最初に入射する分子線を小さなスリットの開いた高速回転円盤で変調し、パルス状にする。パルス状の分子束の中には、様々な速度を持った分子が含まれるため、距離を進むにつれパルスの形が崩れてくる。単位時間当たりの検出された粒子数を測定することにより飛行時間分布 $f(t)$ が計測される。

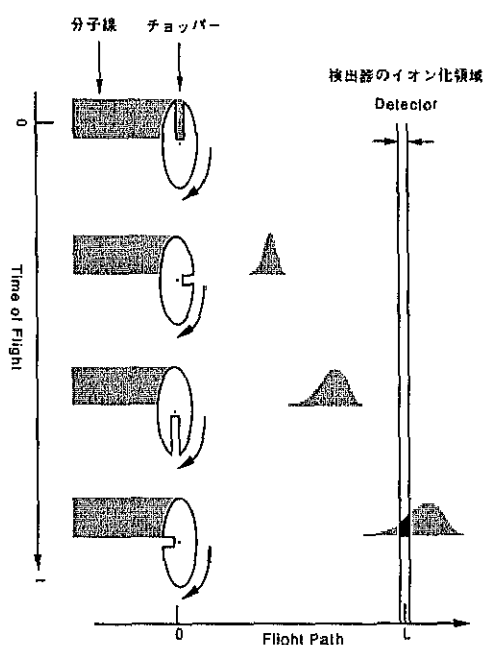


図3.3.1 飛行時間計測法の原理概略図

3.3.2 分子線の変調場所

分子線の変調を行う場所としては、次の図3.3.2に示すように3つの場所が考えられる。

- (1) 分子線源又は、試料との相互作用がおきる領域前の飛行経路、
- (2) 試料と分子と相互作用がおきる領域、
- (3) 相互作用してから検出器までの飛行経路

である。図中に示すように、(1)では、分子が試料表面に達するまでの時間と、表面と分子との相互作用時間及び相互作用後から検出器までの時間を計測する。この位置での変調は、他の変調位置に比べて飛行時間が最も長い時間分解能を向上させることができる。また、高真空領域で分子を変調するため装置的に容易である。主にこの方法では、高分解能の表面フォノン測定や表面との反応過程を含んでいることから分子の表面滞在時間計測などの測定に用いられる。しかしながら、散乱飛行時間分布を測定する場合、実際に得られる飛行時間分布は、粒子が表面に到達する前の速度分布の広がりや試料表面での滞在時間などのコンボリューションとなり正確な散乱飛行時間分布を求めることは難しい。(2)では、(3)に比べ飛行時間が長い時間分解能は向上されるが、試料表面上で変調することは難しい。(3)では、飛行時間が最も短いため時間分解能が悪い。また分子の変調を超高真空下で行うため装置的に難しくなる。しかし、散乱飛行時間分布を直接測定できるため、散乱後の正確な飛行時間測定や脱離分子の飛行時間分布などの測定に用いられる。

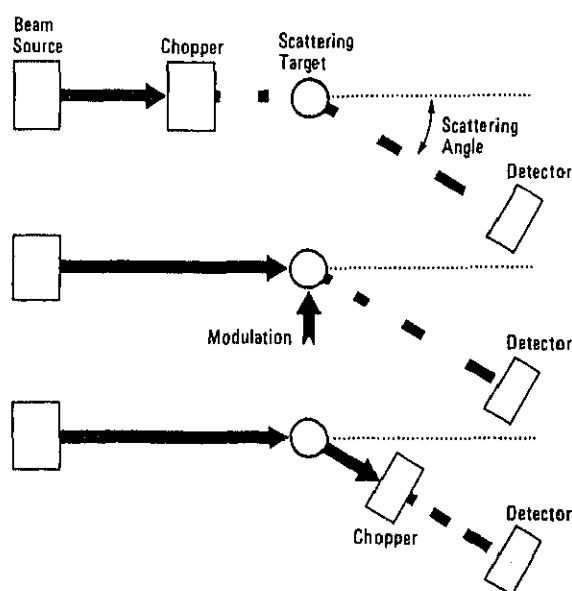


図3.3.2 変調位置

3.3.3 変調方法

飛行時間測定の変調方法は、前節の変調場所と密接に関係している。図3.3.2の(1)では、回転ディスクチョッパーやパルス分子線源を用いて変調が行われる。(2)では、電子や光子のパルスを表面に照射する方法で行われる。(3)では、回転ディスクチョッパーやレーザーによる選択分子の直接励起の方法で行われる。

(A) 回転ディスクチョッパー

回転ディスクチョッパーを用いる方法では、円周上に幅の狭いスリットのある薄い円盤を高速回転モーターで回転させ分子を変調する。この方法は単純で時間分解能が良いため一般的によく用いられている。しかしこの方法では、変調器を超高真空下に置くスペースや高速回転中のモーターからのガス放出などの問題がある。

(B) パルス分子線源

パルス分子は、連続分子線をバルブで高速で開閉することによって容易に変調ビームを作成することができる。また、強度の強いビームを作成することができる。しかしながら、バルブの開閉時間が長いためパルス幅が大きく、連続分子線に比べ単色性が悪いため時間分解能が悪くなる。

(C) 電子や光子による変調

電子や光子を表面に照射することで、脱離率、表面反応率の変調を行う。この方法は、一般に電子や光子によるフラッシュデソープションと呼ばれる。パルスレーザーや電子によって試料表面を10nsオーダーで加熱することにより急激に脱離率を変調することができる。

(D) 選択粒子の励起

この方法では、ある特定のエネルギー状態を持った粒子をレーザーによってイオン化する方法である。この方法は、RENPI(共鳴多光子イオン化法)と呼ばれる方法である。パルスレーザーを粒子に直接照射しそのレーザーのエネルギーを吸収するエネルギー状態の粒子のみをイオン化する。この方法では、あらかじめ測定する粒子のエネルギーと同じ波長のレーザーを用意する必要がある。

3.3.4 回転ディスクチョッパー

回転ディスクチョッパーは、分子線実験で最もよく使われる変調方法である。回転ディスクには、そのスリットの開け方から単一スリットのものと相互相関のものがある。

(A) 単一スリットディスク

単一スリットディスクの概略図を図3.3.3に示す。単一スリットディスクは、円周上に小さなスリットが開いており、一般的な飛行時間計測に用いられて

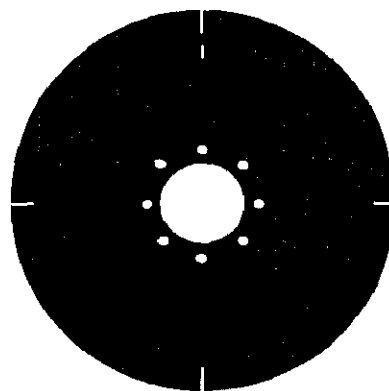


図3.3.3 単一スリットチョッパー

いる。速度分布は、飛行時間分布から次式のような関係式で求めることができる。

$$f(t)dt = -\frac{L}{t^2}h\left(\frac{L}{t}\right)dt. \quad (3.3.2)$$

ここで、 L は飛行距離である。

このディスクを用いて計測される信号は、ディスクのゲート関数と物理的に決まる速度分布の時間変換分布とのコンボリュウションで次のように表される。ここで、その他の不確定要素（有限の検出領域や有限の計測器の応答速度など）については後の節で述べる。

$$Z(t)dt = C \int_0^t S(t-\lambda)F(\lambda)d\lambda dt. \quad (3.3.3)$$

ここで、 $S(t)$ はディスクによるゲート関数、 $F(t)$ は、飛行時間分布である。ゲート関数は、チョッパーの回転周波数やスリット幅、チョッパー位置でのビーム径に依存する。無限に小さいゲート幅（測定される粒子の速度に比べて桁違いで小さい）場合、ゲート関数は、デルタ関数と近似されるため、測定される信号は次式のように真の飛行時間分布と同じになる。

$$Z(t)dt = \int_0^t \delta(t-\lambda)f(\lambda)d\lambda dt = f(t)dt. \quad (3.3.4)$$

このディスクを用いた場合、スリットの開いている時間 Δt その時の回転周期を T とすると、次式で表せる f ("Duty Factor") が重要になる。

$$f = \frac{\Delta t}{T}. \quad (3.3.5)$$

高分解能の測定を行う場合は、ゲート関数の影響をなるべく取り除きたいため Δt を小さくする必要がある。また、遅い粒子による測定分布の重なり"Frame Overlap"を避けるためには、周期 T の中に測定したい分布がおさまらなければならない。このように T を長くし、 Δt を小さくするとDuty Factorは小さくなる。Duty Factorは、分子線の透過率と同じであることから、透過率も少なくなり、一般にシングルフォノンの計測では、Duty Factorが1%以下である。従って、分子線の透過率を高くすると分解能が悪くなり、その逆の場合もあり実験によって、Duty Factorを選択しなければならない。

(B) 相互相関チョッパーディスク

単一スリットチョッパーディスクでは、分解能を向上させると分子線透過強度が減少し、S/N比の良いスペクトルを得るためには、長時間の測定時間を要する。分解能を落とさず尚かつ分子線透過強度も落とさない測定法として、相互相関チョッパーディスクを用いた測定法がある。相互相関ディスクチョッパーの概略図を図3.3.4に示す。相互相関ディスクは、円周に単位スリットが擬ランダムに配列している。このためDuty Factorは大きくなり、分子線の透過率はおよそ50%である。相互相関でのゲート関数 $S(t)$ は、擬ランダム関数 $R(t)$ を用いて

$$S(t) = \frac{R(t)+1}{2}, \quad (3.3.6)$$

と表される。ここで、 $R(t)$ は1, 0の擬ランダム関数である。(本実験では、M系列を用いている。) 擬ランダム関数とゲート関数の相互相関を計算すると次のように求めたい飛行時間分布を求めることができる。

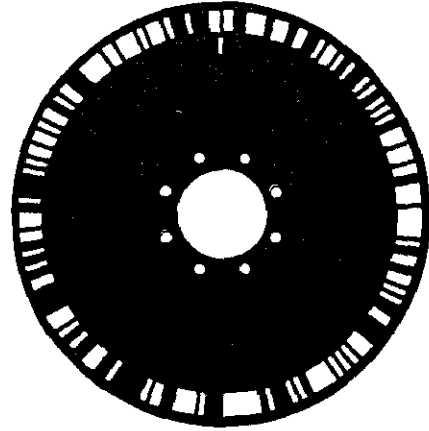


図3.3.4 相互相関チョッパー
スリット総数は255である。

$$\begin{aligned} C(t) &= \int_0^\infty Z(t+\tau)R(\tau)d\tau \\ C(t) &= \int_{-\infty}^\infty \int_0^\infty S(t+\tau-\lambda)f(\lambda)R(\tau)d\tau d\lambda \\ C(t) &= \int_{-\infty}^\infty \delta(t-\lambda)f(\lambda)d\lambda \\ C(t) &= f(t) \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

なおここで、ゲート関数は、先ほどと同様にゲート幅は非常に小さいと仮定し、擬ランダム関数の自己相関関数は近似的にデルタ関数である。相互相関変調法は、主に、多フォノン過程での散乱飛行時間分布や、表面からの脱離分子の飛行時間分布などの測定に用いられ、全ての測定で有用であるとは限らない。強度が同程度の複数の"broad"なピークをもつ多フォノン過程や反応過程の飛行時間分布計測には、適しているが、単一フォノン計測のような強度の違う複数のピークがあるような測定には適さない。これは、強度の大きなピークからの統計ノイズが強度の小さいピークに重なってしまい、強度の小さなピークのS/N比を減少させてしまうためである。また、相互相関測定では、測定信号から分布を得るために計算を行うため、得られた分布が、単一フォノンによるピークかそれとも計算による"Goast"ピークなのかを見極めることが難しくなる。

3.3.5 飛行時間分布測定における補正

チョッパーによって作られる分子線のパルスがデルタ関数で表され、検出器の検出領域の長さがゼロ、計測器などの応答速度が無限に速いとし、速度が $(v, v+dv)$ の間にある粒子が単位面積を単位時間に通過する個数の分布(流束分布, Flux Distribution)を $f(v)dv$ で表す。時刻 $(t, t+dt)$ の間にチョッパーから距離 L だけ離れた検出器にはいる流束 $g_{flux}(t)$ は、(3.3.1)式の関係を用いて、次式で表される。

$$g_{flux}(t) \propto \frac{1}{t^2} f\left(\frac{L}{t}\right). \quad (3.3.8)$$

ここで (3.3.8) 式は次の関係を用いることで検出器の出力が密度感知型 (Density-sensitive) のもに変換できる。質量移動 (流量) N , モメンタム移動 (圧力) P , エネルギー移動 (熱) E は, 密度 n , Maxwell-Boltzmann の平均速度 $\langle V \rangle$ を用いると次のようになる。

$$N = \frac{1}{4} n \langle V \rangle. \quad (3.3.9)$$

$$P = \frac{1}{3} n m \langle V^2 \rangle. \quad (3.3.10)$$

$$E = \frac{1}{8} n m \langle V^3 \rangle. \quad (3.3.11)$$

従って密度検知型の出力は,

$$g_{den}(t) \propto \frac{1}{t} f\left(\frac{L}{t}\right). \quad (3.3.12)$$

となる。また, エネルギー検知型では, $1/t^2$ が係数として加わる。これらの出力関係を用いることにより, 入射する分子線の速度分布を知ることが可能となる。

しかし実際には, 次のような制限があるため速度分布を正確に知ることは難しい。

- (1) 有限のチョッパーゲート関数
- (2) 有限の検出器の長さ
- (3) 有限の計測器の応答速度

などが上げられる。これはすべて理論的には, 検出される信号 $I_{den}(t)$ をそれぞれの因子でデコンボリューションすれば得られる。(1) に関しては, 図3.3.5に示すように変調位置でのビームの大きさとチョッパーのスリットの大きさの比からゲート関数を考えることができる。このゲート関数 $S(t)$ を考慮に入れた検出信号関数は

$$I_{den}(t) \approx \int_0^t S(t-\tau) g_{den}(\tau) d\tau. \quad (3.3.13)$$

のようになる。(2) 関しても同様に検出器の感度関数を $D(x)$ とし x は検出領域位置とすると

$$I_{den}(t) \approx \int_L^{L+\Delta L} D(x) \frac{1}{t} f\left(\frac{x}{t}\right) dx. \quad (3.3.14)$$

となる。ここで ΔL は検出領域長さである。(3) 関しても同様である。出力関数を $O(t)$, 入力関数を $I(t)$, アンプの応答関数を $A(t)$ とすると

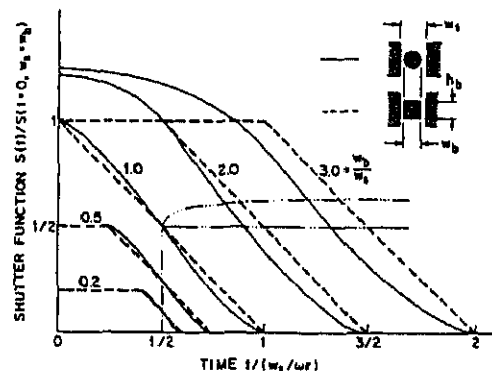


図3.3.5 チョッパー変調関数

$$O(t) \approx \int_0^{\infty} A(\lambda) I(t-\lambda) d\lambda. \quad (3.3.15)$$

となる。従って実際に求められる信号は、これらすべてのコンボリューションである。このような因子は、実験的にある程度まで取り除くことができる。(1)はチョッパーのスリット幅を十分狭くし、回転周波数を増加させることで測定される分布に比べゲート関数の影響を十分に小さくすることができる。(2)は、飛行距離を長くすることによって相対的に検出領域を小さくすることによって取り除くことができる。(3)に関しても同様に飛行距離を長くすることによって、測定する分布の時間的広がりを大きくすることによって相対的な応答時間遅れを取り除くことができる。

3.4 回折条件

分子は、光子や電子と同様に粒子性の他に波動性があることがStemによる回折散乱計測によって証明された。本節では、分子線による回折条件について述べる。また、回折散乱の一般的な特徴については、回折散乱条件 ($\Delta K=G$) の求め方と共に付録のA-1に記す。

3.4.1 波長

波長は、De Broglieの物質波の関係式より次式のようになる。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3.4.1)$$

ここで、回折散乱に用いられるHeについて考える。He原子のエネルギーが63meV (ノズルが室温) の時、波長 $\lambda=0.057\text{nm}$ となる。これは、回折が起きる波長条件は、格子間隔と同程度であることから

$$\lambda \approx d \quad (3.4.2)$$

を満たす。ここで d は格子間距離である。さらに高次の回折を得るための波長条件 (表面は平坦ではなく周期的な凹凸がなければならない) は

$$\frac{d}{2} > \lambda > \frac{d}{10} \quad (3.4.3)$$

であり、He原子線のエネルギーが4~200meVの時、 $0.22\text{nm} > \lambda > 0.03\text{nm}$ でありこの条件を満たす。

3.4.2 回折条件

分子線は表面第一層 (表面の電子雲) のみをプローブするので、従来 (我々が習ってきた) 三次元結晶からの回折を二次元結晶からの回折として取り扱う必要がある。即ち、分子線は固体内部への進入がないので逆格子は二次元となり、波数は表面接線方向のみが変化することになる。図3.4.1に二次元結晶における散乱波の行路差を示す。これより得られる回折条件は

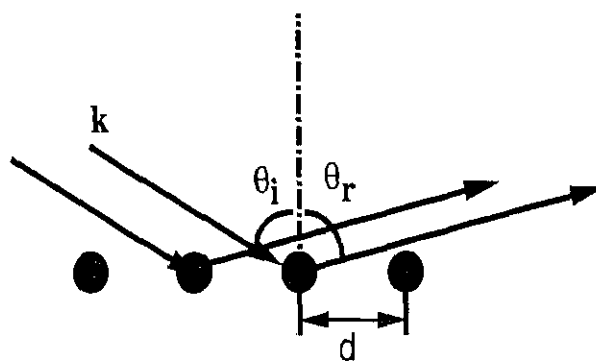


図3.4.1 二次元結晶における散乱波の行路差

$$d(\sin\theta_r - \sin\theta_i) = \pm n\lambda \quad (3.4.4)$$

となる。本実験装置では、入射角度は固定されておらず、常に散乱角と入射角が 90° に保たれているため回折条件は次式のように変形される。

$$\pm n \frac{\lambda}{d} = \sqrt{2} \sin\left(\theta_r - \frac{\pi}{4}\right) \quad (3.4.5)$$

よってこれが求める回折条件となる。

3.5 可干渉長

原子線も電子線と同様に波動性を示し、単結晶表面などでの散乱においては、回折現象を観察することも可能である。回折の条件は前節の通りである。レーザー光と、電子線や原子線との大きな違いはその可干渉長である。レーザー光では、異なった時刻に発生した光子同士の間隔がそろっており、異なった光子同士が干渉する。このため非常に長い可干渉長を持つ。一方、電子線や分子線では、干渉することが出来るのはその粒子のみであり、異なる粒子同士が干渉することはない。よって粒子線の可干渉長はレーザー光に比べはるかに短い。このような理由から、分子線による回折散乱を用いて、試料表面の周期性を計測する際には、得られる結果と分子線の持つ可干渉長との間に、矛盾がないか注意する必要がある。

電子線や分子線の可干渉長については、光学における考え方を応用するなどして、様々な考え方が示されているが、ここでは現在よく受け入れられているComsa⁷⁾による考え方について述べる。

ある粒子のエネルギー、固体表面への入射角が決まれば、その粒子が回折散乱される確率の空間分布は、固体表面の周期性によって一意的に決まる。よって、実際に粒子線の回折として計測されるのは、この確率の空間分布を粒子の持つエネルギーや入射角などのばらつきで重み

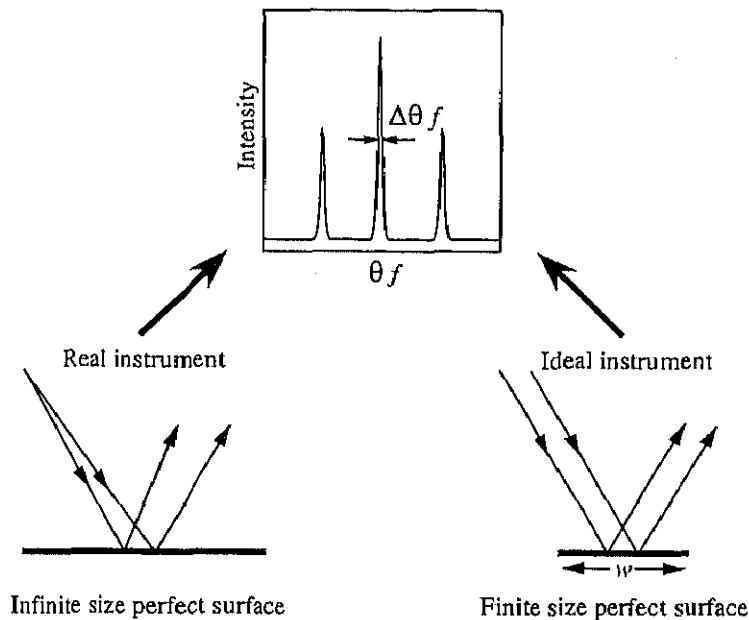


図3.5.1 粒子線の可干渉長 (transfer width) の概念図

実際の計測装置では、無限の大きさを持つ完全な結晶からの回折ピークも広がりを持つ。同じ回折パターンは理想的な計測装置を用いた場合、 w の大きさを持つ完全な結晶からの回折によって得られる。

づけし、足し合わせたものである。

図3.5.1に示したように、無限の大きさを持つ周期性の完全な表面からの回折散乱を計測する場合に、計測装置の持つ有限性（入射エネルギー、入射角、散乱角の広がり）によって、散乱角 θ_f に現れる回折ピークに $\Delta\theta_f$ だけの広がりが生じるとする。一方、広がりのない完全な計測装置を用いて、有限の大きさ w を持つ周期性の完全な表面からの回折散乱を計測する場合にも、散乱角 θ_f に現れる回折ピークに先ほどと同じ $\Delta\theta_f$ だけの広がりが生じたとすると、 w 、 θ_f 、 $\Delta\theta_f$ の間の関係は粒子線の波長 λ を用いて、

$$w = \lambda / (\Delta\theta_f \cos\theta_f). \quad (3.5.1)$$

と表される。このことから、有限な広がりを持つ計測装置を用いて回折散乱を計測する場合、表面が w 以上の大きさを持っていたとしても、それを回折ピークの広がりから検出することはできない。これを言い換えると、有限な広がりを持つ計測装置を用いて回折散乱を計測する場合、表面の持つ周期性が (3.5.1) 式で表される大きさ w よりも小さくなければ、回折ピーク同士の重なりのために、その周期性を計測できないことになる。つまり、この大きさ w は、粒子線の回折によって計測できる最大の周期であると言える。そこで、この大きさを可干渉長として定義する。この定義はPark等⁹⁾によって導入された "transfer width" と呼ばれる大きさと同義である。

可干渉長 w は、計測装置の持つ空間的な有限性に起因する空間的可干渉長 (w_θ) と、粒子線の持つエネルギーの広がりによって起因するエネルギー分解可干渉長 (w_E) とに分けて考えることができる。この二つは互いに独立であるので、全体の可干渉長 w は次の (3.5.2) 式で与えられる。

$$\frac{1}{w} = \left(\frac{1}{w_\theta^2} + \frac{1}{w_E^2} \right)^{1/2}. \quad (3.5.2)$$

各可干渉長の大きさは、それぞれの有限性による散乱角の広がりを、(3.5.1) 式を用いて実空

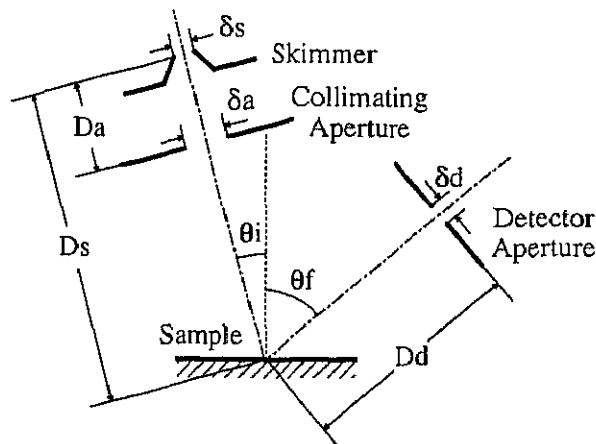


図3.5.2 分子線散乱における空間的可干渉長の概略図

間における固体表面上での長さに変換することによって得られる。

次の図3.5.2に示すような分子線回折散乱の計測系を考える。直径 δ_s のスキマーと直径 δ_a のコリメータアパーチャーを通過した粒子が、入射角 θ_i で固体表面に入射し散乱角 θ_f で散乱されて、直径 δ_d のディテクタアパーチャーを通過してディテクタで検出されるとする。また、スキマー/コリメータアパーチャー間の距離を D_a 、スキマー/試料間の距離を D_s 、試料/ディテクタアパーチャー間の距離を D_d とする。この時、ディテクタ側から見た散乱粒子の散乱角の広がり $\Delta_\theta\theta_f$ は次の (3.5.3) 式で表される。

$$(\Delta_\theta\theta_f)^2 = \left(\frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_f} \frac{\delta_s}{D_s} \right)^2 + \left(\frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_f} \frac{\delta_a}{D_a} \right)^2 + \left(\frac{\cos\theta_f}{\cos\theta_i} \frac{D_s}{D_d} \frac{\delta_a}{D_a} \right)^2 + \left(\frac{\delta_d}{D_d} \right)^2. \quad (3.5.3)$$

これを用いると空間的可干渉長は次の (3.5.4) で表される。

$$w_\theta = \lambda / \left(\left| \Delta_\theta\theta_f \right| \cos\theta_f \right). \quad (3.5.4)$$

また、入射角 θ_i で入射し散乱角 θ_f で散乱される粒子の入射エネルギー E_0 が、 ΔE_0 の広がりを持っている時、エネルギーの広がりによって生じる散乱角の広がり $\Delta_E\theta_f$ は次の (3.5.5) 式で表される。

$$\Delta_E\theta_f = \left\{ \left| \sin\theta_i - \sin\theta_f \left[\frac{(\Delta E_0)^2}{E_0^2} \right]^{1/2} \right| \right\} / \cos\theta_f. \quad (3.5.5)$$

よって、エネルギー分解可干渉長は次の (3.5.6) 式で表される。

$$w_E = \lambda / \left\{ \left| \sin\theta_i - \sin\theta_f \left[\frac{(\Delta E_0)^2}{E_0^2} \right]^{1/2} \right| \right\}. \quad (3.5.6)$$

(3.5.2) , (3.5.4) , (3.5.6) 式から全体の可干渉長は、次の (3.5.7) で表される。

$$w = \lambda / \left[\left(\Delta_\theta\theta_f \right)^2 \cos^2\theta_f + \left(\sin\theta_i - \sin\theta_f \right)^2 \frac{(\Delta E_0)^2}{E_0^2} \right]^{1/2}. \quad (3.5.7)$$

これらの式から分子線散乱の可干渉長を計算すると、1nmから10nm程度となる。これは、電子線散乱が100nmから1mm程度の可干渉長を持つのに比べ、きわめて短い。また、(3.5.5) 式と回折条件を用いると、計測可能な最大の回折次数 n の大きさを見積もることが可能で、その値は、

$$|n| \leq 1 / \left[\frac{(\Delta E_0)^2}{E_0^2} \right]^{1/2}, \quad (3.5.1)$$

となる。この式より、単色性の良い分子線を用いることにより10次程度の回折を観測することも可能であることがわかる。上式より計算される本装置の可干渉長計算結果を図3.5.3に示す。

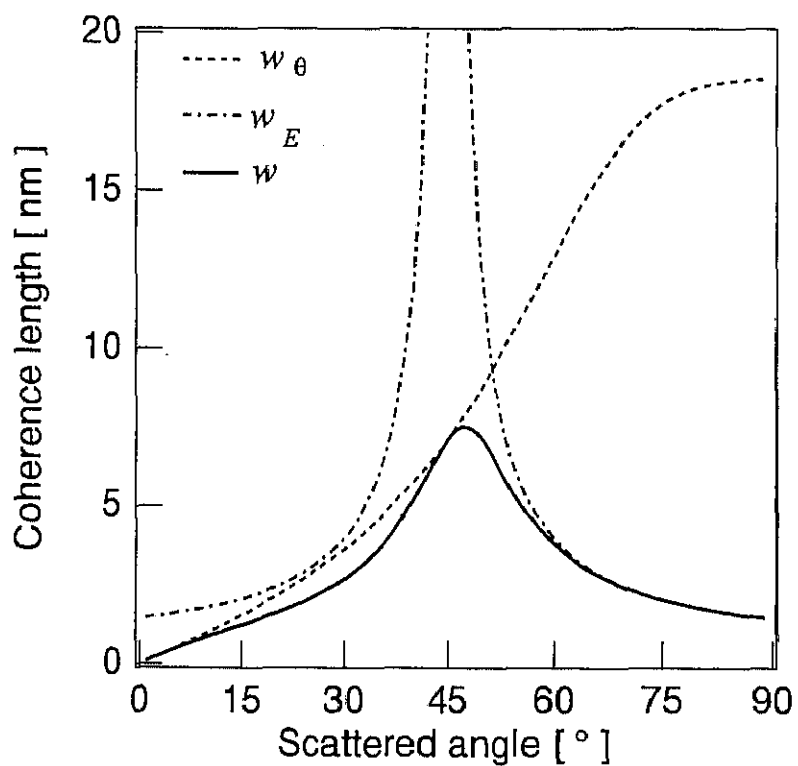


図3.5.3 本装置の可干渉長

w_θ は、計測装置の持つ空間的な有限性に起因する空間的可干渉長、 w_E は、粒子線の持つエネルギーの広がりによって起因するエネルギー分解可干渉長、 w は、全体の可干渉長。この時、He原子の波長 $\lambda=0.082\text{nm}$ 、エネルギー分散 $\Delta E/E=0.054$ である。

3.6 熱エネルギー原子線散乱法による吸着脱離過程の測定

超音速反応分子線を用いた固体表面（遷移金属や半導体表面）での化学反応過程の研究は、近年数多くの研究室で行われている。吸着脱離過程の測定法として、ある入射エネルギー状態（並進、振動や回転）に対する初期吸着（解離）確率測定と吸着種の脱離エネルギー測定がある。初期吸着確率の測定法で代表的なものは、King and Wells⁹⁾法によるものと、吸着（解離）量をAuger電子分光（AES）又はX線光電子分光（XPS）により直接測定する方法がある。また、吸着物（反応生成物）の脱離エネルギーの測定法には、試料温度を一定の速度で増加させ試料表面から脱離する分子の量を測定する昇温脱離法がある。反応性の低い分子の初期吸着確率測定や低被覆率での昇温脱離測定では、検出感度の悪さから測定は非常に困難である。これに対し、He原子線散乱は最も表面吸着物に敏感な測定法であることから、この測定法を利用することで、低い吸着確率での初期吸着確率測定や低被覆率での昇温脱離測定が可能になる。

He原子線散乱法の呼び方は、各研究室によって異なっているが原理はすべて同じである。He原子線散乱法によるDisorder表面での測定法を提案しているComsa¹⁰⁾のグループでは、Thermal Energy Atom Scattering (TEAS) と呼んでいる。この他に主に表面のフォノン計測を行っているToennis¹¹⁾のグループではHelium Atom Scattering (HAS)と呼び、表面構造をHeやNeなどで計測を行っているRieder¹²⁾のグループではThermal Energy Atom and Molecular Scattering (TEAMS) と呼んでいる。又、反応分子 (O₂やCOなど) をHe原子で希釈してそのHe原子を計測し表面反応解析を行っているKleyn¹³⁾のグループでは、Mixed Beam TEAS (MBTEAS) と呼んでいる。本節では、TEAS法の原理について概説し、TEAS法を応用した初期吸着確率と低被覆率での昇温脱離スペクトルの計算方法について述べる。

3.6.1 He原子線鏡面反射強度の表面温度依存性

鏡面反射強度は、X線や電子線散乱と同様に表面温度の上昇に伴う格子振動の増加によりその強度が減少する。その変化は、X線と同様に

$$I = I_0 \exp(-2W) \quad (3.6.1)$$

と表される。I₀は絶対零度における鏡面反射強度である。また、2Wは

$$2W = 24 \frac{m}{M} \frac{E_{0z}}{k_B \Theta_s} \frac{T_s}{\Theta_s} = \alpha T, \quad (3.6.2)$$

と表される。ここでmは入射分子の質量、Mは表面原子の質量、E_{0z}は入射エネルギーの表面垂直成分、T_sは表面温度、Θ_sは表面デバイ温度、k_Bはボルツマン定数である。

鏡面反射強度だけでなく、他の回折ピークも同様の温度依存性を受けるので鮮明な回折パターンを得るためには、

$$\frac{m}{M} \frac{E_{0z}}{k_B \Theta_s} \frac{T_s}{\Theta_s} < 0.1 \quad (3.6.3)$$

の条件を満たす必要がある。また、単一フォノン過程を計測するにはさらに条件は厳しく、

$$\frac{m}{M} \frac{E_{0z}}{k_B \Theta_s} \frac{T_s}{\Theta_s} < 0.01 \quad (3.6.4)$$

となる。

3.6.2 Disorder表面でのHe原子線散乱鏡面反射強度¹⁰⁾

吸着種や欠陥などによってサンプル表面の秩序 (order) が乱されると、それらによる散漫散乱のためにHe原子線鏡面反射強度は減少する。吸着種がある場合の鏡面反射強度 I と清浄表面からの鏡面反射強度 I_0 との比 I/I_0 は、吸着種や欠陥がどのように表面に分布するかによって次の4つに分けることができる¹⁰⁾。

(1) 吸着サイトが完全にランダムな場合 (gas phase)

この場合は、光の透過率と同様に考えることができ、次の(3)式で表せる。

$$I/I_0 \Big|_{gp} = \exp(-\theta \Sigma n_s) \quad (3.6.5)$$

ここで θ は吸着種の被覆率、 n_s は単位面積当たりの表面原子数、 Σ は吸着種1個あたりの散乱断面積である。

(2) 吸着サイトが格子位置の場合 (lattice gas)

散乱断面積 Σ が単位格子面積 n_s^{-1} に比べ十分大きい場合を考える。(通常はこの条件である。) ある単位格子で散乱されるHe原子線が散漫散乱されないためには、その周囲で $\Sigma \cdot n_s$ の範囲に入る格子点は吸着種に占拠されてはならない。被覆率 θ の時ある格子点が吸着に占拠されていない確率は $(1-\theta)$ であるので I/I_0 は、

$$I/I_0 \Big|_{lg} = (1-\theta)^{\Sigma n_s} \quad (3.6.6)$$

となる。この場合、(1) の時に比べて吸着種の散乱断面積の重なりは小さくなるので被覆率に対する強度の減少は大きくなる。つまり

$$I/I_0 \Big|_{lg} < I/I_0 \Big|_{gp} \quad (3.6.7)$$

となる。

(3) 吸着種の間には反発力が働く場合 (maximal repulsion)

(1), (2) の場合と異なり散乱断面積の重なりが生じないので

$$I/I_0 \Big|_{mr} = 1 - \theta \Sigma n_s \quad (3.6.8)$$

となる。この式は、2.2.1, 2.2.2における θ の小さな時の極限になる。

(4) 吸着種の間には引力が働く場合 (maximal attraction)

吸着種同士が集まりアイランドを形成することによって、散乱断面積の重なりが生じる。吸着種1個あたりの散乱断面積が $A (A < \Sigma)$ になると考えると

$$I/I_0 \Big|_{ma} = 1 - \theta A n_s \quad (3.6.9)$$

となる。実際には、 θ が小さいときには、吸着種はアイランドを形成しないため θ の小さな極

限ではこの式は成立しない。

(1) から (4) のそれぞれの場合における被覆率に対する計算結果を図3.6.1に示す。ここで、 $\Sigma=1.5\text{nm}^2$, $A=0.2\text{nm}^2$, $n_s^{-1}=0.0667\text{nm}^2$ (Pt(111)表面を仮定) である。それぞれの線と式との関係は、破線が式 (3.6.5), 実線が式 (3.6.6), 点線が式 (3.6.8), 鎖線が式 (3.6.9) である。

一般に吸着種は、格子点上の特定の位置に存在するので、実際の実験結果が式 (3.6.5) の条件を満たすことはない。しかし、被覆率が小さい条件 ($\theta < 0.1$) では、式 (3.6.5) と (3.6.6) は一致していることが分かる。実験結果を図3.6.1にプロットした場合、図中のIからIVの領域に測定点が存在するかで吸着種に働く力を知ることができる。測定結果がIIの領域ならば斥力、IIIの領域では引力が働いていることになる。一方、IやVの場合は、 θ やAの見積もりが誤っていることが分かる。

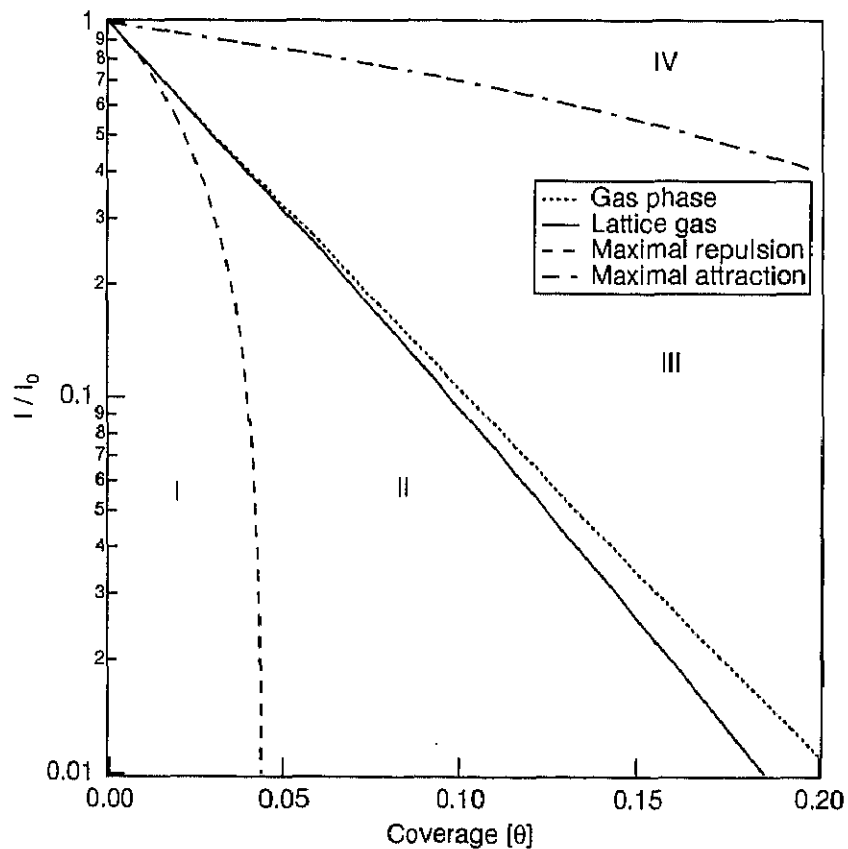


図3.6.1 吸着種に働く力が異なるときの被覆率とHe鏡面反射強度との関係

3.6.3 初期吸着確率の計算方法

試料表面に一定のフラックス f で分子が照射され、その一部が吸着するものとする。また、被覆率が0.1程度までの領域を考え、吸着種の間には力が働かず格子位置にランダムに付くものとする。被覆率 θ での鏡面反射強度 $I(\theta)$ は、

$$I = I_0 (1 - \theta)^{\Sigma n_s} \quad (3.6.10)$$

となり、被覆率が小さいことから上式は、近似的に

$$I = I_0 \exp(-\theta \Sigma n_s) \quad (3.6.11)$$

と表せる。

単位面積当たりの吸着種の数 n は、照射される分子の吸着確率 $S(\theta)$ を用いて

$$n = \theta n_s = \int_0^t S(\theta) f dt \quad (3.6.12)$$

と表せる。式 (3.6.11) 及び(3.6.12) をそれぞれ時間微分して整理すると

$$\frac{dI}{dt} = -n_s \Sigma \frac{d\theta}{dt} I, \quad (3.6.13)$$

$$n_s \frac{d\theta}{dt} = S(\theta) f, \quad (3.6.14)$$

が得られる。(3.6.14) 式を、(3.6.13) 式に代入すると、

$$\frac{dI}{dt} / I = -\Sigma f S(t), \quad (3.6.15)$$

となる。 $t=0$ において $\theta=0$ であれば、初期吸着確率 S_0 は、

$$S_0 = -\frac{1}{\Sigma f} \left. \frac{dI}{dt} / I \right|_{t=0} \quad (3.6.16)$$

となる。

3.6.4 昇温脱離スペクトルの計算方法¹⁴⁾

これまでに、試料温度一定の条件で吸着種の被覆率が変化した場合を考えたが今度は、試料温度変化により吸着種の被覆率が変化する場合を考える。この場合、被覆率の変化と試料温度の変化が同時に進行する。それぞれの吸着物に働く力を考慮して昇温脱離スペクトルの計算式を求める。

Gas phaseの場合でのHe原子線鏡面反射強度は

$$I = I_0 \exp(-\alpha T) \cdot \exp(-\theta(T) \cdot \Sigma n_s), \quad (3.6.17)$$

と表せる。両辺を試料温度 T で微分すると

$$\frac{dI}{dT} = \left(-\Sigma n_s \frac{d\theta(T)}{dT} - \alpha \right) I, \quad (3.6.18)$$

となり、従って

$$\frac{dI}{dT} / I = \frac{d}{dT} (\ln I) = -\Sigma n_s \frac{d\theta(T)}{dT} - \alpha, \quad (3.6.19)$$

となる。ここで一定の昇温レート β で試料温度を上昇させると

$$T = T_0 + \beta t, \quad (3.6.20)$$

$$\frac{dI}{dT} / I = \frac{d}{dt} (\ln I) = -\beta \Sigma n_s \left(\frac{d\theta(t)}{dt} \right) - \alpha \cdot \beta. \quad (3.6.21)$$

上式の右辺第1項のは吸着物の脱離率になる。この測定法では、散乱断面積の分だけ検出感度が良くなることが分かる。従って、散乱断面積は、検出時の“感度係数”のようなものと考えられる。また、この測定方法では、脱離種を特定することはできない。

同様にLattice Gasの場合でのHe原子線鏡面反射強度は、

$$I = I_0 \exp(-\alpha T) \cdot (1 - \theta)^{\Sigma n_s}, \quad (3.6.22)$$

となり、両辺を試料温度 T で微分すると

$$\frac{d}{dT} (\ln I) = -\Sigma n_s \frac{d\theta(T)}{dT} \frac{1}{(1 - \theta)} - \alpha, \quad (3.6.23)$$

となる。

Maximal repulsionの場合では、

$$I = I_0 \exp(-\alpha T) \cdot (1 - \theta \Sigma n_s), \quad (3.6.24)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln I) = -\Sigma n_s \frac{d\theta(T)}{dT} \frac{1}{(1 - \theta \Sigma n_s)} - \alpha, \quad (3.6.25)$$

となる。

Maximal attractionの場合は、式(2.6.25) の θ をAに置き換えることで得られ、

$$\frac{d}{dT}(\ln I) = -An_s \frac{d\theta(T)}{dT} \frac{1}{(1-\theta An_s)} - \alpha, \quad (3.6.26)$$

となる。

式 (3.6.23) , (3.6.25) , (3.6.26) から、検出感度は、被覆率が増加することによってgas phaseで考える“検出感度”よりも増加することがわかる。また、低被覆率の場合を考えるとこれらの式は、近似的にgas phaseの式(3.6.19) 同じになる。吸着種の再構成などで、散乱断面積が変化する場合にも鏡面反射強度が変化するので、昇温脱離では得ることのできない情報が得られる場合もある。よって、この方法と通常の昇温脱離法とを併用することによって、より詳しい表面状態の変化に関する情報が得られる。

3.7 Rainbow Scattering

レインボー散乱はいわゆる構造散乱の一つである。これは周期構造表面での散乱における古典論での回折にあたる。この散乱は、虹の作成過程と同じことからこの名前が付いた。この散乱の概念図¹³⁾を図3.7.1に示す。

レインボー散乱は、以下のような仮定をすることで理解することができる。

(1) 周期的な凹凸がある表面に一定の入射角で分子（粒子）がどのx点に対しても同様に入射する。

(2) 各表面において分子（粒子）は、等角散乱する。

ここでまず、周期的な凹凸の関数（形状関数）を

$$f(x) = A \cos(2\pi x / a).$$

(3.7.1)

と仮定する。

図3.7.2に示されるように表面垂直からの入射角を θ_i 、接線に対する垂直と表面垂直との間の角を ϕ 、表面垂直からの散乱角を θ_r とする。

入射粒子と散乱粒子の数は等しくなるため

$$\frac{dl}{dx} = \frac{dl'}{d\theta_r} \frac{d\theta_r}{dx}.$$

(3.7.2)

が成り立つ。仮定条件(1)より

$$\frac{dl}{dx} = N = \text{const.},$$

(3.7.3)

が成立する。

等角反射条件より

$$\begin{aligned} \theta_i - \phi &= \theta_r + \phi \\ \theta_r &= \theta_i - 2\phi \end{aligned}$$

(3.7.4)

が成立する。またここで ϕ が小さいとすると

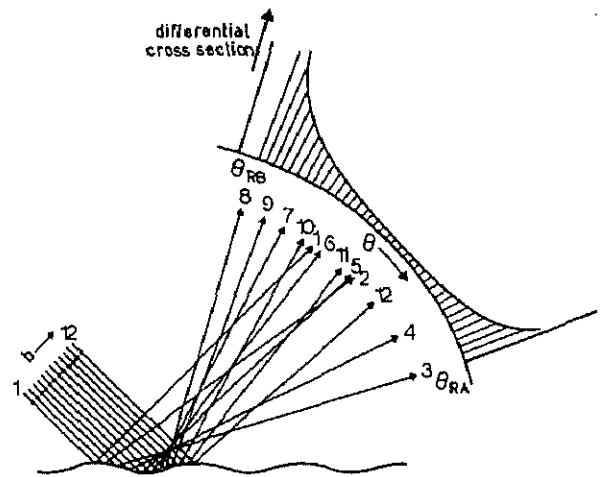


図3.7.1 Rainbow Scattering概念図

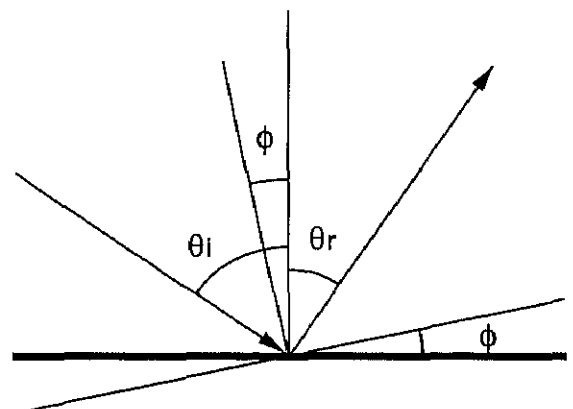


図3.7.2 散乱角度構成

$$\phi = \frac{\theta_r - \theta_i}{2} \equiv \tan \phi = f'(x). \quad (3.7.5)$$

従って、式 (3.7.4) の両辺を微分すると

$$\frac{d\theta_r}{dx} = -2f''(x). \quad (3.7.6)$$

となる。2つのレインボー角は、式 (3.7.6) がゼロになるときである。この時の値は、

$$\begin{aligned} f''(x) &= 0 \\ x &= \pm \frac{a}{4} \end{aligned} \quad (3.7.7)$$

である。式 (3.7.5) より

$$f'\left(\pm \frac{a}{4}\right) = \pm \frac{2\pi A}{a} = \tan\left(\frac{\theta_r - \theta_i}{2}\right). \quad (3.7.8)$$

となる。従ってレインボー角は

$$\theta_r = \theta_i \pm 2 \tan^{-1}\left(\frac{2\pi A}{a}\right). \quad (3.7.9)$$

となる。

3.8 Hard Cube Model (HCM)

最もポピュラーな分子/表面との散乱形態が多フォノン非弾性散乱である。この非弾性散乱を考える古典的なモデルとして、1967年にLogan¹⁶⁾によって提案されたHard Cube Model (以下HCMと略す)がある。このモデルの仮定条件は以下の通りである。

- (1) 入射する分子を剛体球で、表面原子を平坦な剛体と考え、2体の剛体衝突問題とする。
- (2) 衝突は1回のみとし、多重散乱を考えない。
- (3) 入射分子の表面の接線方向モメンタムは、衝突の前後で保存される。
- (4) 表面原子の運動は表面に垂直な1次元のみとし、その分布はMaxwell-Boltzmann分布に従うものとする。

Hard Cube Modelの概略図を図3.8.1に示す。図3.8.1のように、入射角 θ_i 、速度 u_i で質量 m の粒子が、表面原子に衝突して、散乱される場合を考える。この時の表面原子の運動は、表面垂直方向に速度 v_i で、その質量は M とする。衝突後の粒子の速度を u_f 、散乱角を θ_f 、表面原子の速度を v_f とする。

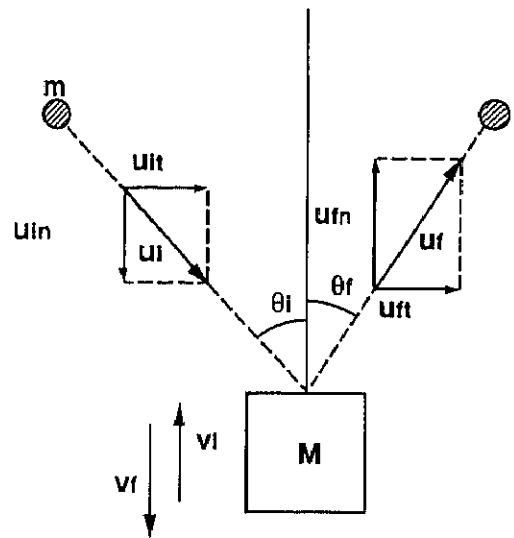


図3.8.1 Hard Cube Model概略図

3.8.1 散乱強度の角度分布

以上の仮定のもとに散乱強度の角度分布式の導出を行う。

エネルギーと運動量の保存から次の (3.8.1) ,

(3.8.2) 式が成り立つ。(添字の n は表面垂直方向の成分, t は表面接線方向の成分を表す。)

$$\frac{1}{2}mu_i^2 + \frac{1}{2}Mv_i^2 = \frac{1}{2}mu_f^2 + \frac{1}{2}Mv_f^2, \quad (3.8.1)$$

$$mu_{in} - Mv_i = -mu_{fn} + Mv_f. \quad (3.8.2)$$

仮定条件 (3) より次の (3.8.3) 式が成り立つ。

$$mu_{it} = mu_i \sin \theta_i = mu_f \sin \theta_f = mu_{ft}. \quad (3.8.3)$$

これらの条件から質量比 $\mu=m/M$ を用いて散乱後の粒子の速度の表面垂直成分を求めると、次の (3.7.4) 式で表される。

$$u_{fn} = \frac{1-\mu}{1+\mu}u_{in} + \frac{2}{1+\mu}v_i. \quad (3.8.4)$$

(3.8.3) , (3.8.4) より、次の (3.8.5) , (3.8.6) 式が導かれる。

$$v_i = \left(\frac{1+\mu}{2} \sin \theta_i \cot \theta_f - \frac{1-\mu}{2} \cos \theta_i \right) u_i \equiv B_1 u_i. \quad (3.8.5)$$

$$\left| \frac{\partial v_i}{\partial \theta_f} \right| = \left(\frac{1+\mu}{2} \sin \theta_i \csc^2 \theta_f \right) u_i \equiv B_2 u_i. \quad (3.8.6)$$

速度が $(u_i, u_i + du_i)$ の間にある粒子が、速度が $(v_i, v_i + dv_i)$ の間にある表面原子に単位時間に衝突する確率は、次の (3.8.7) 式で表される。

$$d^2 R = V_R F_i(u_i) G_i(v_i) du_i dv_i. \quad (3.8.7)$$

ここで、 V_R は表面原子から見た入射粒子の相対速度、 $F_i(u_i)$ 、 $G_i(v_i)$ は入射粒子と表面原子の速度分布をそれぞれ表す。

これより、単位散乱角あたりに単位時間に散乱される粒子数は、次のように表される。

$$\frac{1}{u_{in}} \frac{dR}{d\theta_f} = \frac{1}{u_{in}} \int_{u_i=0}^{u_i=\infty} (\cos \theta_i + B_1) B_2 u_i^2 F_i(u_i) G_i(B_1 u_i) du_i. \quad (3.8.8)$$

ここで入射粒子の速度分布が単色であると仮定すると式(3.8.8)は、次のようになる。

$$\frac{1}{u_{in}} \frac{dR}{d\theta_f} = \frac{B_2}{\sqrt{\pi}} \frac{m}{2kT_s} u_i (1 + B_1 \sec \theta_i) \exp \left[-\frac{m}{2kT_s} B_1^2 u_i^2 \right]. \quad (3.8.9)$$

このモデルは非常にシンプルな仮定をしているため、実験結果との定量的な一致は期待することができないが、金属表面での希ガス分子の非弾性散乱を定性的に説明することに成功している。従って、このモデルを用いることで金属表面での非弾性散乱の大まかな様子を理解することができる。しかしながら、表面のポテンシャル凹凸が大きい表面（例えばLiF(001)表面など）ではこのモデルでは有効ではない。

このモデルによる計算結果を図3.8.2に示す。ここで入射粒子と表面原子の質量として16amu. (CH_4)と195 amu.(Pt)を用いた。入射エネルギーの増加によって分布がシャープになる。また表面温度の上昇によって分布がブロードになる。表面質量の依存性は、7章に示してある。

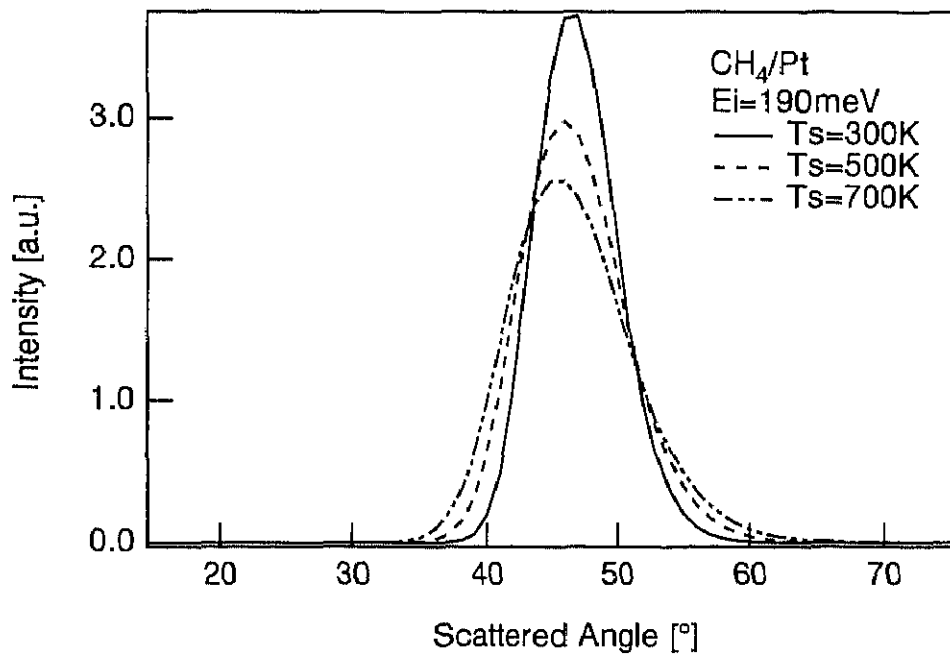
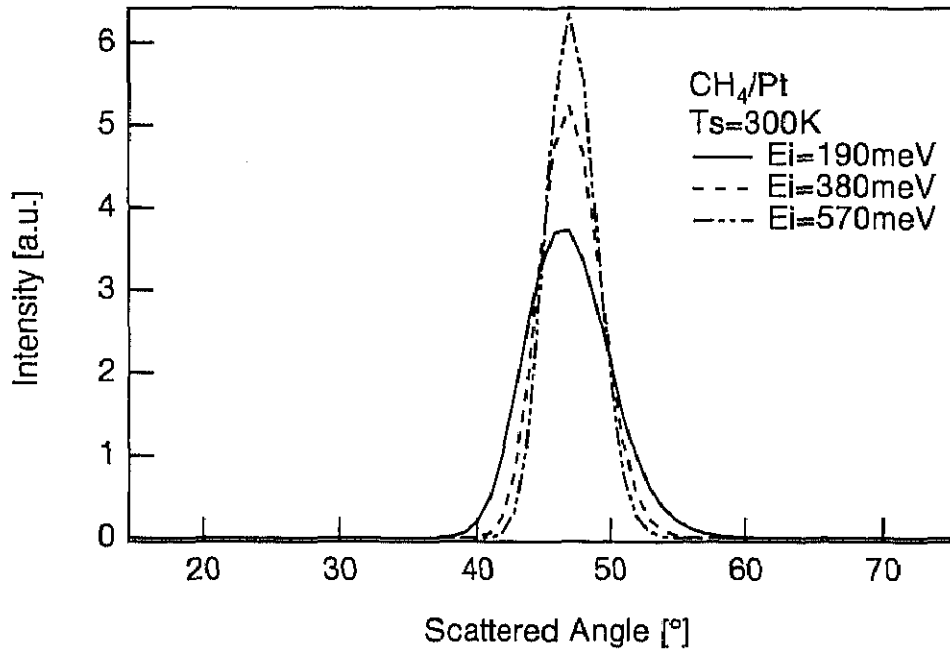


図3.2.8 HCMの計算に基づく散乱強度の角度分布
 入射粒子質量は、16amu.(CH₄), 表面原子の質量は、195amu.(Pt)である。
 上段は、入射エネルギー依存性、下段は、表面温度依存性。

3.8.2 散乱速度の角度分布¹⁷⁾

HCMに従って散乱される散乱速度分布を導出する。仮定(3)より、

$$u_i = \frac{\sin \theta_f}{\sin \theta_i} u_f \equiv B_3 u_f, \quad (3.8.10)$$

となる。この式を用いることにより、単位散乱角度、単位散乱速度あたりの粒子数は、

$$\frac{1}{u_{in}} \frac{d^2 R}{d\theta_f du_f} = \frac{1}{u_i \cos \theta_i} B_2 B_3^2 u_f^2 (\cos \theta_i + B_1) F_i(B_3 u_f) G_i(B_1 B_3 u_f), \quad (3.8.11)$$

となる。ここで、単位散乱角度、散乱速度あたりの粒子数の全積分は単位散乱角度、単位時間あたりの粒子数と等しいため、

$$\frac{1}{u_{in}} \int_0^\infty \frac{d^2 R}{d\theta_f du_f} du_f = \frac{1}{u_{in}} \frac{dR}{d\theta_f}, \quad (3.8.12)$$

が成り立つ。従って、散乱速度分布は、式(3.8.8)、(3.8.12)より

$$F_f(u_f) = \frac{d^2 R / d\theta_f du_f}{dR / d\theta_f}, \quad (3.8.13)$$

となる。

Loganの提案したHCMは、入射ビームがMaxwell-Boltzmann分布であるが、本研究では入射ビームは超音速分子線を用いているため、入射ビームがShifted Maxwell-Boltzmann分布であるときの散乱速度分布を導出する。ただし、すべての速度分布は密度表示である。入射粒子、表面原子の速度分布 $F_i(u_i)$ 、 $G_i(v_i)$ は、

$$F_i(u_i) du_i \propto u_i^2 \exp\left[-\frac{m(u_i - u_{di})^2}{2kT_{gi}}\right] du_i, \quad (3.8.14)$$

$$G_i(v_i) dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT_s}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT_s}\right) dv_i \quad (3.8.15)$$

と表せる。式(3.8.14)、(3.8.15)を式(3.8.13)に代入することにより、散乱速度分布 $F_f(u_f)$ は、

$$F_f(u_f) = A u_f^3 \exp\left[-\frac{m}{2kT_{gf}} (u_f - u_{df})^2\right], \quad (3.8.16)$$

となる。式(3.8.16)はdensity表示であるにも関わらず u_f^3 であることに注意したい。従って、 T_{gf} 、 u_{df} はそれぞれ実効的ビーム温度、実効的ドリフト速度であり、 T_{gp} 、 u_{dp} は

$$T_{gf} = \frac{T_{gi} T_s}{T_s B_3^2 + T_{gi} B_1^2 B_3^2 / \mu}, \quad (3.8.17)$$

$$u_{df} = \frac{u_{di} T_s}{T_s B_3 + T_g B_1^2 B_3 / \mu}, \quad (3.8.18)$$

$$B_1 = \frac{1 + \mu \sin \theta_i}{2 \tan \theta_f} - \frac{1 - \mu}{2} \cos \theta_i, \quad (3.8.19)$$

$$B_3 = \frac{\sin \theta_f}{\sin \theta_i}, \quad (3.8.20)$$

と表せる。

本研究で用いた実験装置では、入射角度 θ_i 、散乱角度 θ_f の関係は

$$\theta_i + \theta_f = 90^\circ, \quad (3.8.21)$$

である。従って、式(3.8.21)を代入することにより、式(3.8.17)～(3.8.20)は、それぞれ

$$T_{gf} = \frac{T_{gi} T_s}{T_s \tan^2 \theta_f + T_{gi} B_1^2 / (4\mu)}, \quad (3.8.22)$$

$$u_{df} = \frac{u_{di} T_s}{T_s + T_g B_2^2 / (4\mu)}, \quad (3.8.23)$$

$$B_1 = \sin \theta_f \left\{ (\cot \theta_f + \tan \theta_f) \mu + (\cot \theta_f - \tan \theta_f) \right\}, \quad (3.8.24)$$

$$B_2 = \sin \theta_f \left\{ (\cot^2 \theta_f + 1) \mu + (\cot^2 \theta_f - 1) \right\}, \quad (3.8.25)$$

となる。実効的ビーム温度と実効的ドリフト速度の散乱角度依存性の計算結果を図3.8.3に示す。

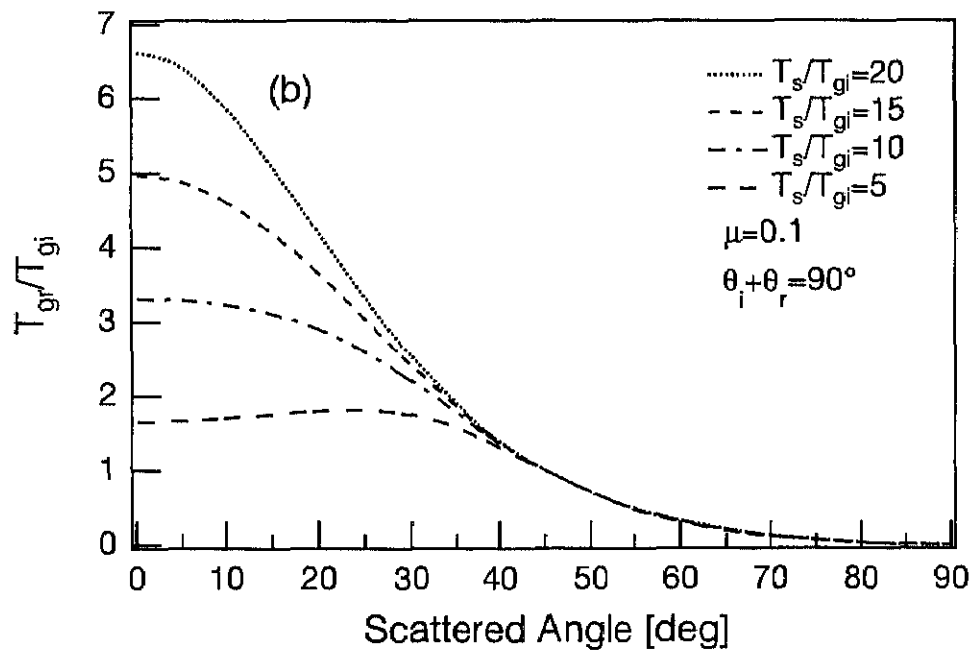
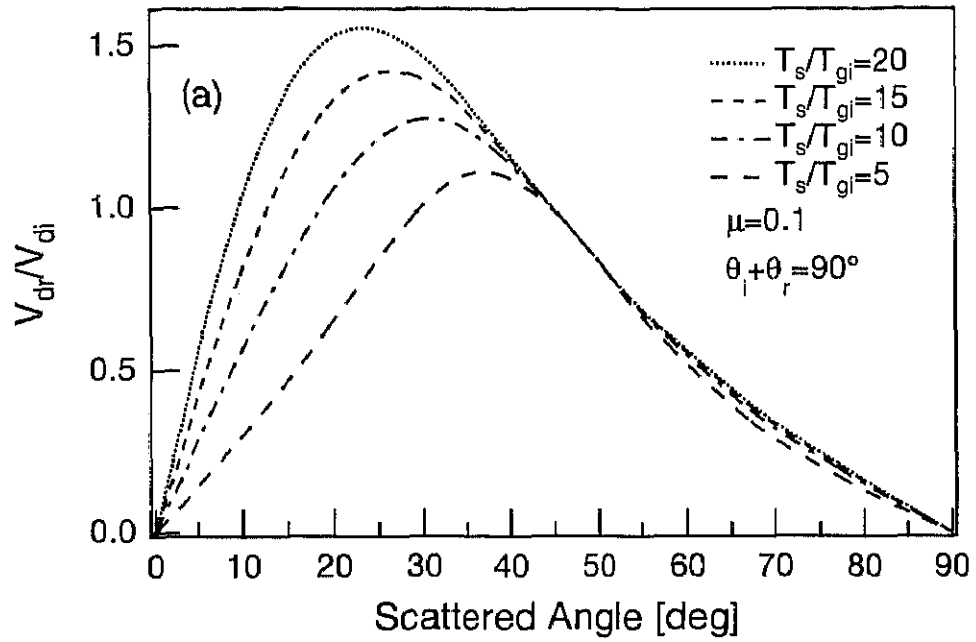


図3.8.3 実効的ドリフト速度と実効的ビーム温度の散乱角度依存性の計算結果
 質量比 $\mu=m/M=0.1$ とした。パラメーターとして T_s/T_{gi} を用いた。
 上段は、実効的ドリフト速度、下段は、実効的ビーム温度。

3.9 Washboard Model (WBM)

Washboard Modelは1990年Tully¹⁸⁾によって提案されたモデルである。このモデルは、HCMに表面の凹凸の効果と表面吸引ポテンシャルの効果とを巧みに取り込んだものである。

Washboard modelの概略図を図3.9.1に示す。

仮定条件は以下通りである。

(1) HCMと同じ仮定である。(ローカルには表面接線方向モメンタムが保存されるが全体的に見ると保存はされない。)

(2) 表面のポテンシャルは、1次元の周期的なcosin関数と、位置 x によらない吸引ポテンシャルからなるとする。(1次元なのでout of planeの散乱には適用不可能)

(3) シャドーイングがないとする。(コルゲーションは十分小さく入射ビームはどの位置でも当たる。)

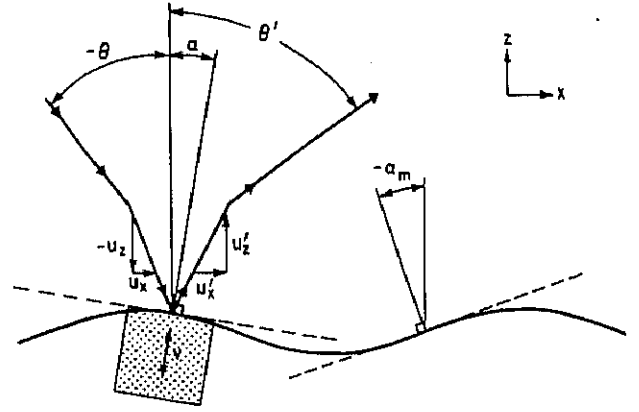


図3.9.1 Washboard Model概略図

表面ポテンシャルを仮定条件 (2) より

$$z(x) = A \cos(2\pi x / a). \quad (3.9.1)$$

とする。表面位置 x と表面垂直とローカル垂直とのなす角 α は、レインボー散乱と同様に

$$\tan \alpha = -\frac{dz}{dx} = \frac{2\pi A}{a} \sin \frac{2\pi x}{a}. \quad (3.9.2)$$

と書ける。ここで α の最大角 α_m は、

$$\sin \frac{2\pi x}{a} = 1. \text{ の時} \quad (3.9.3)$$

$$\alpha_m = \tan^{-1}(2\pi A / a). \quad (3.9.4)$$

である。ここで (3) の仮定条件を満たすためには、

$$\alpha_m - \tan^{-1}[(1 + W/E)^{-1/2} \tan \theta] < \pi/2. \quad (3.9.5)$$

が課せられる。

また図3.9.1に示されるように、入射エネルギー： E 、入射角（表面垂直に対して）： θ 、表面温度： T 、入射速度： u （表面垂直： u_x 、表面平行： u_z ）、散乱速度： u' （表面垂直 u'_x 、表面平行 u'_z ）、散乱角： θ' 、表面の散乱前速度： v 、散乱後速度： v' とする。

入射速度： u の u_x 、 u_z 成分は式 (3.9.6)、(3.9.7) で表される。

$$u_x = -(2E/m)^{1/2} \sin \theta. \quad (3.9.6)$$

$$u_z = -[2(E \cos^2 \theta + W)/m]^{1/2}. \quad (3.9.7)$$

ここでは、入射角の取り方がマイナスであるため

$\theta < 0$ の時 $u_x > 0$, $u_z < 0$ である。

また吸引ポテンシャルは $W > 0$ とする。

ローカル垂直に対する平行方向を u_{\parallel} , 垂直方向を u_{\perp} とすると

$$u_{\parallel} = u_x \cos \alpha - u_z \sin \alpha. \quad (3.9.8)$$

$$u_{\perp} = u_x \sin \alpha + u_z \cos \alpha. \quad (3.9.9)$$

HCMと同様にローカルに接線方向モメンタムが保存されるので

$$u'_{\parallel} = u_{\parallel}. \quad (3.9.10)$$

$$u'_{\perp} = [(\mu - 1)/(\mu + 1)]u_{\perp} + [2/(\mu + 1)]v. \quad (3.9.11)$$

となる。この後HCMと同様の計算を行う。

式 (3.9.10) と (3.9.11) を書き換えて

$$u'_x = u'_{\parallel} \cos \alpha + u'_{\perp} \sin \alpha. \quad (3.9.12)$$

$$u'_z = -u'_{\parallel} \sin \alpha + u'_{\perp} \cos \alpha. \quad (3.9.13)$$

散乱後のエネルギーと散乱角は

$$E' = (m/2)(u'^2_x + u'^2_z) - W. \quad (3.9.14)$$

$$\tan \theta' = u'_x / [u'^2_z - 2W/m]^{1/2}. \quad (3.9.15)$$

となる。

初期速度 v で x 点での散乱確率: $P_1(v)$ は

$$P_1(v)dv = \left(\frac{M}{2\pi k_B T_s}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{v}{u_{\perp}}\right) \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B T_s}\right) dv. \quad (3.9.16)$$

である。

また x 点への衝突確率: $P_2(x)$ は,

$$P_2(x)dx = (2/a)[1 + \tan \alpha(u_x/u_z)]dx. \quad (3.9.17)$$

である。(当然 $\alpha > 0$ より $\alpha < 0$ の方が衝突確率が大きい)

この衝突確率はローカル垂直を用いて次の2つの場合が考えられる。

$$|\alpha| < \alpha_m$$

$$(1) P_2(\alpha)d\alpha = P_2(x)\left(\frac{dx}{d\alpha}\right)d\alpha = \frac{[1 + \tan \alpha(u_x/u_z)]}{\pi \cos^2 \alpha [\tan^2 \alpha_m - \tan^2 \alpha]^{1/2}} d\alpha. \quad (3.9.18)$$

$$(2) \quad \begin{aligned} &|\alpha| > \alpha_m \\ &P_2(\alpha) d\alpha = 0 \end{aligned} \quad (3.9.19)$$

散乱強度： $I(\theta')$ は $P_1(v)$, $P_2(x)$ を積分することによって求めることができ

$$I(\theta') = \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_2(\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} dv P_1(v) \delta[\theta'_s(\alpha, v) - \theta']. \quad (3.9.20)$$

となる。

ここで $\theta'_s(\alpha, v)$ は、初期条件 α , v による散乱角であり、式(3.9.20)のデルタ関数は散乱角 $\theta'_s(\alpha, v)$ から、必要な θ' を取り出す。

$\theta'_s(\alpha, v)$ は、式(3.9.8)から(3.9.13)と式(3.9.15)を用いて

$$\theta'_s = \tan^{-1} \left\{ A_x / [A_z^2 - A_0]^{1/2} \right\}. \quad (3.9.21)$$

となる。

ここで

$$A_x = (1 + \mu - 2 \sin^2 \alpha) u_x - \sin \alpha \cos \alpha u_z + 2 \sin \alpha v. \quad (3.9.22)$$

$$A_z = (1 + \mu - 2 \cos^2 \alpha) u_z - 2 \sin \alpha \cos \alpha u_x + 2 \cos \alpha v. \quad (3.9.23)$$

$$A_0 = 2(1 + \mu)^2 W / m. \quad (3.9.24)$$

である。式(3.9.21)の2次方程式を v について解くと v_s が得られる。即ち α で規定された θ'_s を求めることができる。

またここで式(3.9.20)において θ から v にヤコビヤン： J を用いて変数変換を行うと

$$I(\theta') = \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_2(\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} dv P_1(v) J(\alpha, v) \delta(v_s - v). \quad (3.9.25)$$

$$J(\alpha, v) \equiv \left(\frac{d\theta'_s}{dv} \right)^{-1} = \left\{ \frac{2 \cos^2 \theta'_s}{[A_z^2 - A_0]^{1/2}} - \frac{2 \cos \theta'_s \sin \theta'_s \cos \alpha A_z}{[A_z^2 - A_0]} \right\}. \quad (3.9.26)$$

となり、これを v について積分すると

$$I(\theta') = \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_1(v_s) P_2(\alpha) J(\alpha, v_s). \quad (3.9.27)$$

となる。これが求める散乱強度になる。

散乱平均速度は

$$\bar{u}'(\theta') = \frac{1}{I(\theta')} \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_1(v_s) P_2(\alpha) J(\alpha, v_s) \times (A_x^2 + A_z^2 - A_0)^{1/2}. \quad (3.9.28)$$

平均散乱エネルギーは

$$\overline{E'}(\theta') = \frac{1}{I(\theta')} \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_1(v_s) P_2(\alpha) J(\alpha, v_s) \times (m/2) (A_x^2 + A_z^2 - A_0). \quad (3.9.29)$$

となる。実際のシミュレーション結果は、6章に示す。

第3章 参考文献

- 1) A. Kantrovitz and J. Grey, Rev. Sci. Instrum. 22 (1951) 328.
- 2) J. Deckers and J. B. Fenn, Rev. Sci. Instrum. 34 (1963) 96.
- 3) G. Boato, P. Cantini and L. Mattera, Surf. Sci. 55 (1976) 141.
- 4) 楠勲, 真空 14 (1971) 347.
- 5) E. L. Knuth, N. M. Kuluva and J. P. Callinan, Entropie No.18, (1967)
- 6) "Atomic and Molecular Beam Methods", ed. by G. Scoles (Oxford, 1988) Vol. 1, Chap. 14.
- 7) G. Comsa, Surf. Sci. 81 (1979) 57.
- 8) R. L. Park, J. E. Houston and D. G. Schreiner, Rev. Sci. Instr. 42 (1971) 60.
- 9) D. A. King and M. G. Wells: Surf. Sci. 29 (1972) 454.
- 10) B. Poelsema and G. Comsa: Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surface, (Springer Tracts in Modern Physics, 1989) 115.
- 11) W. Kress and F. W. de Wette: Surface Phonons, (Springer-Verlag, 1990) 21.
- 12) T. Engel and K. H. Rieder: Structural Studies of Surfaces with Atomic and Molecular Beam Diffraction, (Springer Tracts in Modern Physics, 1982) 91.
- 13) M. E. M. Spruit and A. W. Kleyn: Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 342.
- 14) S. Yagyu, Y. Kino and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 677.
- 15) "Atomic and Molecular Beam Methods", ed. by G. Scoles (Oxford, 1988) Vol. 2, Chap. 12.
- 16) R. M. Logan, J. C. Keck, and R. E. Stickney, R. E. , In Rarefied Gas Dynamics, Proc. 5th Intern. Symp., Oxford, England (1966), Academic Press, New York.
- 17) S. Yagyu, H. Kita, Y. Kino, K. Ozeki, M. Sasaki and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 5772.
- 18) J. C. Tully, J. Chem. Phys. 92 (1990) 680.