

# 第一原理分子動力学法とその Si(001) 清浄表面・吸着面への応用

森 川 良 忠・井 上 耕一郎\*・寺 倉 清 之

東京大学物性研究所 106 東京都港区六本木 7-22-1  
\* 九州大学教養部 810 福岡市中央区六本松 4-2-1

(1992年9月8日受理)

## First-Principles-Molecular-Dynamics Method and Its Application to the Studies of Clean and Alkali-Metal Adsorbed Si(001) Surfaces

Yoshitada MORIKAWA, Kouichirou INOUE\* and Kiyoyuki TERAOKA

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Roppongi, Minato, Tokyo 106  
\* College of General Education, Kyushu University, Ropponmatsu, Fukuoka 810

(Received September 8, 1992)

固体表面では原子配列の自由度が大きいため、研究の基礎となる構造さえ求めるのが困難である場合が多い。第一原理分子動力学法の発展によって、固体表面のように自由度が大きい系の構造や電子状態を第一原理から求めることが可能になった。この方法で得た結果は実験と良い精度で対応させることができ、さまざまな実験結果を解釈する際の有用な情報を提供する。第一原理分子動力学法の威力が発揮された例として、最近われわれのグループで行った Si(001) 清浄表面およびアルカリ金属吸着表面の研究について紹介する。清浄表面については、二つのバックリングの自由度をもつ非対称ダイマーをイジングスピンと見なして、スピン間の有効相互作用の大きさを第一原理分子動力学法を用いて求め、有限温度でのスピン配列のモンテカルロシミュレーションを行った。アルカリ金属吸着表面については、吸着エネルギー、バンド構造、STM像などについて解析を行った。

### 1. 序

1985年にCarとParrinello<sup>1,2)</sup>が提案した第一原理分子動力学法は、自由度の大きい系の安定構造および電子状態を第一原理計算によって求めることを可能にした。本稿ではこの第一原理分子動力学法の基本原理とその固体表面への応用、および今後の課題について解説を行う。

### 2. 第一原理分子動力学法

固体の第一原理計算に最も広く用いられている近似法は密度汎関数理論における局所密度近似である<sup>3,4)</sup>。一電子波動関数  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$  と原子座標  $\{\mathbf{R}_a\}$  の汎関数である系の全エネルギー  $E[\{\phi_i(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_a\}]$  に、 $\phi_i(\mathbf{r})$  についての変分原理を適用して Kohn-Sham 方程式

$$H\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}),$$

ただし、

$$H = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right), \quad (1)$$

が導かれる。(1)式で  $\rho(\mathbf{r})$  は一電子密度、 $\mu_{xc}$  は交換相関ポテンシャルである。通常は波動関数を適当な基底関数  $\phi_n$  で展開し、

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_n c_n^i \phi_n(\mathbf{r}), \quad (2)$$

行列

$$H_{mn} = \int \phi_m^*(\mathbf{r}) H \phi_n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (3)$$

を対角化し、固有値および固有ベクトルを求める。波動関数を展開する基底関数の数を  $N$  とすると、ハミルトニアンは  $N \times N$  の行列になり、対角化に要する演算の数は  $N^3$  程度になる。このために、系の大きさが大きくなると必要な記憶容量は  $N^2$ 、計算時間は  $N^3$  のオーダー

で増え、計算の遂行が急激に困難になる。さらに安定構造を求めるには原子に働く力に従って構造を少しずつ動かしては自己無撞着計算を行わなければならない、膨大な計算時間が必要である。この困難は Car-Parrinello 法の導入により大幅に軽減された。Car-Parrinello 法では、電子系の自由度  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ 、および原子座標の自由度  $\{\mathbf{R}_\mu\}$  は位相空間中を仮想的に運動すると考える。その運動の仮想的な時間を  $t$  とし、ラグランジアンは

$$L = \sum_i m \int \left| \frac{d}{dt} \phi_i(\mathbf{r}; t) \right|^2 d^3r + \sum_\mu \frac{1}{2} M_\mu \left| \frac{d}{dt} \mathbf{R}_\mu(t) \right|^2 - E[\{\phi_i(\mathbf{r}; t)\}, \{\mathbf{R}_\mu(t)\}], \quad (4)$$

とおく。ここで  $M_\mu$  はイオンの質量であり、 $m$  は波動関数の自由度に対する仮想的な質量であり実際には収束性を調節するパラメーターの役割をする。 $\{\phi_i(\mathbf{r}; t)\}$  および  $\{\mathbf{R}_\mu(t)\}$  は Euler-Lagrange 方程式

$$m \frac{d^2}{dt^2} \phi_i(\mathbf{r}; t) = -H \phi_i(\mathbf{r}; t) + \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}; t), \quad (5)$$

$$M_\mu \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_\mu(t) = -\nabla_\mu E[\{\phi_i(\mathbf{r}; t)\}, \{\mathbf{R}_\mu(t)\}], \quad (6)$$

に従って運動する。ここで (5) 式の第二項は波動関数の規格直交条件に起因する項であり、 $\lambda_{ij}$  はラグランジュ未定乗数である。系の運動エネルギーを徐々に減少させていけば、系はポテンシャル  $E$  の極小の状態に落ち着くであろうと考えられる。ポテンシャルの底に落ち着いたとき、すなわち (5) 式の左辺が零になったとき、行列  $\lambda$  が対角化されるようにユニタリ変換すると、方程式 (5) は Kohn-Sham 方程式 (1) に一致することがわかる。さらに、(5) 式の右辺が常に小さくなるようにできれば、(6) 式で決まるイオンの運動は断熱ポテンシャル面上の運動とみなすことができる。方程式 (5) は対角化法に比べてつぎの点で優れている。

- (1) 方程式 (5) の右辺は行列とベクトルの積であるので、必要な演算の数は  $N^2$  となる。求めたい固有状態の数を  $M$  とすると、すべての固有状態についての加速度を求めるには  $MN^2$  の演算が必要となるが、通常、基底の数  $N$  は求める固有状態の数  $M$  よりもはるかに多いので対角化法に必要な  $N^3$  の演算よりも少ない演算ですむ。さらに、平面波を基底に選ぶと高速フーリエ変換が利用でき、演算回数は  $MN \ln N$  まで減らすことができる。
- (2) ハミルトニアンは行列要素をすべて収容する必要はなく、記憶容量は少なくてすむ。
- (3) ハミルトニアンは対角化、ハミルトニアンと波動関数の自己無撞着化、および原子位置の最適化の三つのステップが同時進行できるので、今

まで困難であった構造最適化や第一原理計算による分子動力学が容易になる。

これらの利点により、従来可能であったよりも大規模な系を取り扱うことができ、しかもその最適化構造も求めることができるようになった。

### 3. Si(001) 清浄表面

Si(001) 清浄表面においては、表面原子がダイマー列を形成することが知られている。ダイマー列の存在は、室温における STM の観測<sup>9)</sup>によっても確認されている。室温の STM 像の多くの領域ではダイマーは対称ダイマーに見えるが、電子状態計算<sup>6)</sup>によると、ダイマーが対称であるとする、表面単位が金属的になり、角度分解紫外光電子分光の測定<sup>7)</sup>で半導体的な表面単位が観測されることと矛盾する。このことからダイマーが傾いて非対称な構造になることが提案された<sup>8)</sup>。電子状態計算によると、非対称なダイマーは対称ダイマーよりも安定で、半導体的な表面単位を与える。一方、村田<sup>9)</sup>らのこの表面での低速電子回折の測定結果によると、200 K 以下の低温では  $c(4 \times 2)$  パターンが観測されている。温度を上げていくと、 $1/4$  次スポットの強度は急激に弱くなり、整数次、半整数次スポットのみが残る。このような低速電子回折の構造の温度変化を説明するモデルとして、つぎのようなものが考えられている。低温では非対称ダイマーが、ダイマー列の方向にもダイマー列に垂直な方向にも交互に反対向きに傾いて並んで  $c(4 \times 2)$  構造になり、温度を上げていくと、ダイマーの配向が無秩序な相に転移することによって、 $1/4$  次スポットの強度は急激に弱くなって広がり、スポットは整数次と半整数次のみが残るというものである。このモデルでは、室温の STM 像でダイマーが対称に見えるのは、無秩序相においては、ダイマーの反転運動が頻繁に起こっており、その時間平均が STM で観測されるためであると説明されている。最近の STM の観測の報告<sup>10)</sup>によると、室温ではほとんど対称に見えるダイマーが 200 K 以下の低温になると非対称ダイマーになり、ダイマー列方向に沿って交互に配向を変えてならんで、多くの領域で  $c(4 \times 2)$  の配列になることが確認されている。われわれは、実際にこのようなモデルに従い低速電子回折で見出された相転移の様子を第一原理分子動力学法とイジングモデルを用いたモンテカルロシミュレーションを使って再現することを試みた。

まず第一原理分子動力学法を使って、図 1 に示すような  $(2 \times 1)$  構造、 $(4 \times 1)$  構造、 $p(2 \times 2)$  構造、 $c(4 \times 2)$  構造の四つの構造の最適化を行い、全エネルギーを計算した。これらの四つの構造の全エネルギーの差からダイ

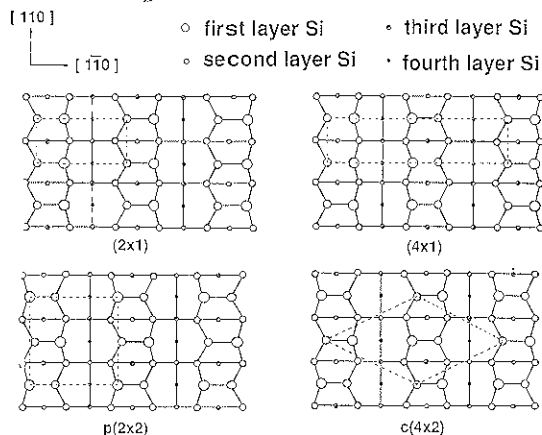


図1 計算に用いられた四つの構造を真上から見た図  
点線は各構造の基本単位格子を表す

表1 (2×1) 構造とのエネルギー差

|                 | $E - E(2 \times 1) \text{ (meV)}$ |
|-----------------|-----------------------------------|
| (2×1)           | 0                                 |
| (4×1)           | 27.5                              |
| $p(2 \times 2)$ | -89.4                             |
| $c(4 \times 2)$ | -90.6                             |

マー間の有効相互作用を導きだした。四つの構造の (2×1) 構造を基準としたエネルギー差を表1に示す。四つの構造のうち、最もエネルギーが低いのは  $c(4 \times 2)$  構造であった。この結果は低速電子回折の測定結果と一致している。しかし、 $c(4 \times 2)$  構造と  $p(2 \times 2)$  構造とのエネルギー差は、約 1 meV であった。このエネルギー差の値は、計算法の精度の限界に近い。われわれの計算では、構造間のエネルギー差がどのくらいのカットオフエネルギー、 $k$  点数で収束するかを四つの構造での計算の前に調べ、十分と思われる値を使って計算を行った。 $c(4 \times 2)$  構造と  $p(2 \times 2)$  構造の間のエネルギー差については、さらに  $k$  点数を増やした計算を行ったが、やはり  $c(4 \times 2)$  構造のほうが約 1 meV 低いという結果になった。ゆえに、この計算法の範囲内でこれ以上精度を上げた計算を行っても  $c(4 \times 2)$  構造と  $p(2 \times 2)$  構造の間のエネルギー差に、大きな変化は期待できないと思われる。また、 $p(2 \times 2)$  構造、 $c(4 \times 2)$  構造と (2×1) 構造、(4×1) 構造とのエネルギーの差は  $p(2 \times 2)$  構造と  $c(4 \times 2)$  構造のエネルギー差に比べてかなり大きい。このことから、ダイマー列方向にそってダイマーが交互に反対向きに並ぶことによるエネルギーの得が大きいことがわかる。 $c(4 \times 2)$  構造の表面単位は半導体的であった。図2に計算された  $c(4 \times 2)$  のエネルギーバンドと遠田ら<sup>11)</sup>によって測定された  $c(4 \times 2)$  構造の表面単位

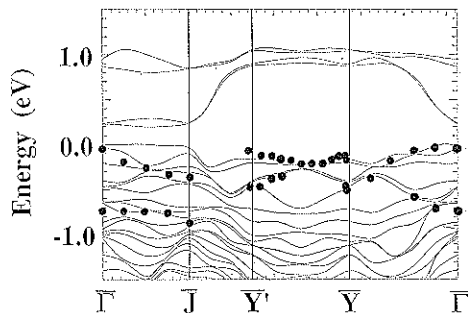


図2 計算された  $c(4 \times 2)$  構造のエネルギーバンド  
(実線)と遠田ら<sup>11)</sup>による角度分解紫外光電子分光  
の実験で観測された表面単位 (黒丸)

の分散との比較を示す。計算結果は、測定結果と比較的によく一致している。また、今回計算されたバンドは、過去に計算された  $c(4 \times 2)$  のバンド<sup>12)</sup>ともだいたい合っている。

つぎに、この表面の秩序無秩序転移のシミュレーションを行う。ダイマーは2通りの向きをとることから、 $(i, j)$  サイトのダイマーを  $S_{i,j} = \pm 1$  のイジングスピンで置き換えた。四つの構造に対応するスピン配列を図3に示してある。スピンの運動はつぎのような有効ハミルトニアン

$$H = -V \sum_{i,j} S_{i,j} S_{i,j+1} - H \sum_{i,j} S_{i,j} S_{i+1,j} - D \sum_{i,j} (S_{i,j} S_{i+1,j-1} + S_{i,j} S_{i+1,j+1}), \quad (1)$$

で記述した。 $V, H, D$  は図3に示してあるスピン間相互作用である。 $V, H, D$  の値は、第一原理分子動力学

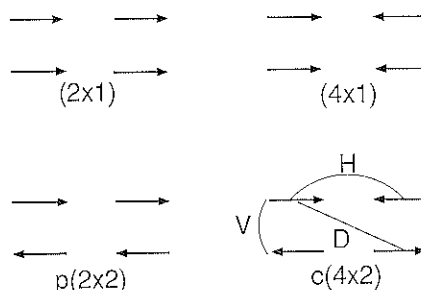


図3 計算された四つの構造に対応するイジングスピンの配置。 $V, H, D$  はそれぞれ第1近接、第2近接、第3近接のダイマー間の相互作用

表2 ダイマー間の有効相互作用パラメーターの値

|     | 本研究での値 (meV) | Ihm らの求めた値 (meV) |
|-----|--------------|------------------|
| $V$ | -51.9        | -26              |
| $H$ | 6.6          | 10               |
| $D$ | 3.6          | 4                |

法を使って求めた各構造間のエネルギー差から計算した。その値を表2に示す。ここで計算した4種類の構造の全エネルギー計算が、過去に Ihm ら<sup>13)</sup>によって強束縛近似を使ってなされている。彼らの計算では、基底状態は  $p(2 \times 2)$  構造である。彼らの計算によって求められた  $V, H, D$  の値を表2に示す。ダイマーを形成する二つの原子の間で、固体に近い原子から真空側へ突き出た原子へと電荷の移動が起こるので、ダイマーは、表面に平行な方向の電気双極子モーメントをもっている。彼らの求めた値の比は、ダイマー間の相互作用が双極子相互作用であると考えた場合の比とほぼ同じである。これに比べてわれわれの計算で求めた値は、 $H$  と  $D$  の符号と比については双極子相互作用に近いけれども、 $V$  が双極子相互作用の場合よりもはるかに大きい。これは、双極子相互作用のほかに、第2層の原子の間隔がダイマーの低いほうの原子のところではダイマー列方向に沿って広がり、高いほうの原子のところでは狭くなることによって、ダイマー形成によって生じた歪エネルギーの損を補うためであると考えられる。このような第2層の変位

は、対称性から  $(2 \times 1)$  構造と  $(4 \times 1)$  構造では起こらず、 $c(4 \times 2)$  構造と  $p(2 \times 2)$  構造において可能である。ゆえに、ダイマーを列に沿って交互に反対向きの配向で並ばせる相互作用  $V$  が大きくなるのである。実際、最適化された  $c(4 \times 2)$  構造と  $p(2 \times 2)$  構造ではこのような第2層の変位がみられる。

このようにして決められた(1)式のモデルハミルトニアンを用いて、モンテカルロシミュレーションを行った。図4には秩序パラメーターとその感受率の温度変化が示してある。秩序パラメーターは  $c(4 \times 2)$  構造になったときに1になるように定義してある。これらの値の変化の様子から、320 K で  $c(4 \times 2)$  相から無秩序相への2次の相転移が起こっていることがわかる。さらにこの表面の低速電子回折の運動学的な強度の計算を行い、実験結果との比較を行った。図5に300 K, 400 K, 600 Kにおけるスペクトルを示す。300 K では、 $c(4 \times 2)$  構造の整数次、半整数次、1/4次のスポットが現れている。1/4次スポットの周辺には、ダイマー列に垂直な方向に弱いストリークが見える。転移温度よりも温度が高くなると、1/4次スポットの強度は急激に小さくなる。ストリークは、温度の上昇と共に強度が弱くなり幅も広くなるけれども、600 K においても依然として残っている。これは、高温においてもダイマー間のダイマー列方向の短距離相関が、ダイマー列に垂直な方向へのそれに比べてかなり大きいまま残っているためである。Saxena ら<sup>14)</sup>は、同様のシミュレーションを Ihm らの求めたパラメーターを使って行っている。彼らのシミュレーションでは、 $p(2 \times 2)$  構造から無秩序相への転移が起こっているが、われわれの計算で見られたような短距離相関の非常に強い異方性は見られないようである。村田ら<sup>9)</sup>の低速電子回折の測定においてもこのような弱いストリークが観測されていて、400 K ぐらいまではストリークを観測する

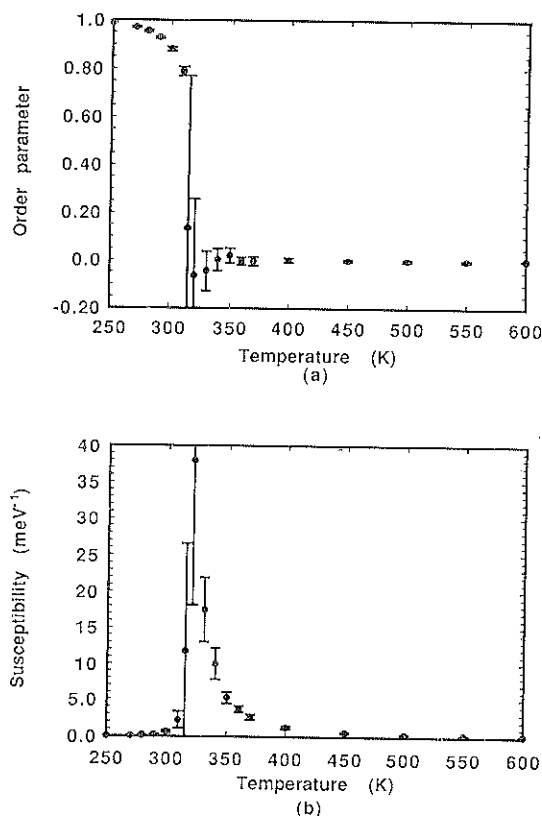


図4 モンテカルロシミュレーションで計算された物理量の温度変化  
(a)秩序パラメーター, (b)感受率

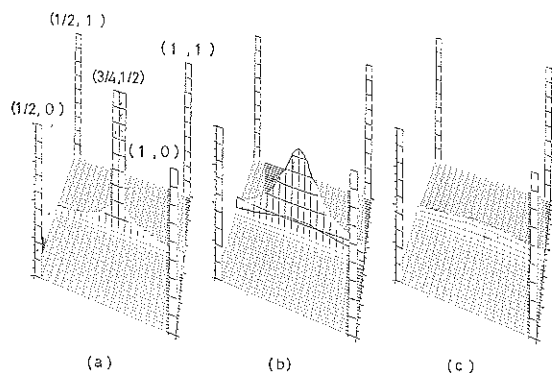


図5 モンテカルロシミュレーションで計算された運動学的な低速電子回折の構造  
(a)300 K, (b)400 K, (c)600 K

ことが可能である。転移温度は実験よりは少し上になるが、基底状態が  $c(4 \times 2)$  で、高温になると無秩序相に移り、さらに転移温度よりもかなり高い温度においてもこのようなストリークが残っており、これは実験結果をよく再現している。

現実の表面には数%にも及ぶ欠陥が存在しているようであり、1/4次スポットの強度曲線の半値幅などの実験と理論の比較には、この欠陥の効果を考慮する必要がある。同様のことが STM 像の解釈についてもいえるであろう。欠陥の効果を取り入れたシミュレーションが現在進行中である。

#### 4. Si(001) アルカリ金属吸着表面

Si(001) 表面へのアルカリ金属吸着の最初のモデルは1973年に Levine<sup>15)</sup>によって提案された。Si(001) 面の

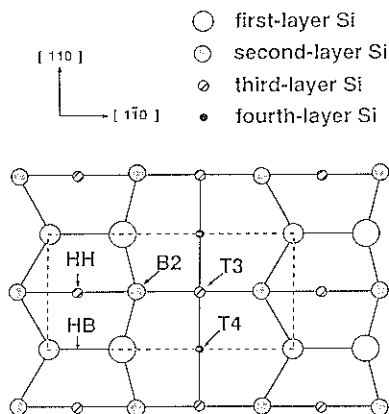


図6 Si(001)  $2 \times 1$  非対称ダイマー構造  
HH, HB, B2, T3, T4 の各吸着サイトを示す

吸着サイトを図6に示す。Si(001) セシウム吸着表面を酸素に露出すると、仕事関数がさらに下がり、バルクのアフィニティレベルが真空レベルよりも高くなるという現象 (Negative Electron Affinity) が起こることが実験的に知られていた。この現象を説明するために Levine はつぎのような構造モデルを考えた。セシウム原子はダイマー列上のホロウサイト (HH サイト) に吸着し、やや正にイオン化することによって基板から真空側に向けた電気双極子を作り仕事関数を下げる。酸素は洞穴状になったサイト (T4 サイト) に吸着して負にイオン化し仕事関数をさらに下げる。このモデルでは被覆率が 0.5 モノレイヤーになり、ダイマー列に沿って1次元金属的なセシウム原子鎖ができることが特徴的である。ところで1987年に遠田ら<sup>16)</sup>は真空紫外光電子分光を用いてカリウム吸着 Si(001) 表面の電子状態について研究を行った。その結果カリウム飽和吸着面はバンドギャップが存在する半導体的な表面であることを見出した。このことは1次元金属的なアルカリ金属鎖をもつ Levine モデルと矛盾する結果であった。この結果に合致するモデルは1988年蛇川と河野<sup>17)</sup>によって提出された。彼らはX線光電子回折による回折図形を運動学的に解析し、アルカリ原子はダイマー列上のサイトに加えてダイマー列間のサイトにも吸着しているとする二段吸着モデルを提案した。石田と寺倉<sup>18)</sup>による電子状態計算によって、二段吸着モデルは半導体的な表面状態をもち、光電子分光の結果と一致することが示された。

蛇川-河野の二段吸着モデルはいくつかの実験によって支持されている。そのなかでも最も印象深いものは田中ら<sup>19)</sup>による昇温脱離分光の実験である。彼らの実験結果によると、脱離エネルギーの異なる2種類のピークが

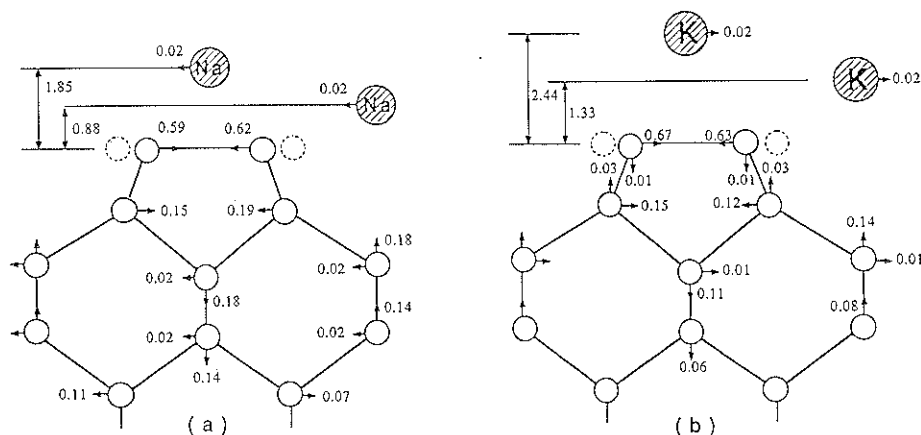


図7 1.0モノレイヤー吸着したときの構造  
(a)ナトリウム, (b)カリウム。基板のシリコン原子の位置は理想表面からのずれをÅ単位で示してある。アルカリ原子の表面平行方向の位置は HH, または T3 サイトからのずれで示してある

存在し、それらのピークの面積強度はほぼ等しい。このことは2種類の吸着状態にあるカリウム原子が等量存在することを示唆している。そのほかイオン散乱<sup>20)</sup>やRHEED<sup>21)</sup>による実験は二段吸着モデルを支持しているが、Glander と Webb<sup>22, 23)</sup>は低速電子回折とオージェ電子分光を用いた研究により、室温よりやや高い温度範囲でナトリウムの飽和吸着量は 0.68 モノレイヤーであると結論している。このように、まだ Levine モデルを支持する研究結果も報告されており、決着がつけられていなかった。

第一原理分子動力学法を用いていくつかの被覆率について構造を最適化した<sup>24, 25)</sup>。図7に1.0モノレイヤーでのナトリウムおよびカリウム吸着構造を示す。この構造はX線光電子回折<sup>17)</sup>や低速電子回折の強度解析<sup>26)</sup>によって得られた構造とよく一致している。この構造がどの程度安定であるか見るために、吸着エネルギーの被覆率依存性を求めた。求めた吸着エネルギーを図にしたのが図8である。カリウム吸着については田中ら<sup>19)</sup>の昇温脱離分光により脱離エネルギーの被覆率依存性が実験的に求められており、その結果を破線で示してある。実験と計算結果がおおむね一致していることがわかる。リチウム、ナトリウム、カリウムともに1.0モノレイヤーまでは吸着エネルギーは1.7~2.2 eVと比較的大きく、室温で十分安定に吸着していると考えられる。1.0モノレイヤーを越えると、ナトリウム、カリウムの場合は吸着エネルギーは1.0 eV以下に急減する。この程度の吸着エネルギーでは室温かそれよりもやや高い温度では安定に吸着できず、脱離してしまうであろう。実際、昇温脱離分光<sup>19, 27)</sup>によると、ナトリウムとカリウムは共に室温よりやや高い温度でマルチレイヤーからの脱離が観測され、さらに温度が高くなると第一層目からの脱離が観測されている。このことから、ナトリウムとカリウムの場合、室温かそれよりもやや高い温度での飽和吸着量は1.0モノレイヤーであると考えられる。一方、リチウムの場合は吸着エネルギーが1.0モノレイヤーを越えても1.7 eV程度あり、これはリチウムの凝集エネルギーよりもやや大きく、室温付近での飽和吸着量は1.0モノレイヤー以上であると考えられる。また、リチウムが2.0モノレイヤー吸着するとSiダイマー結合が切れて、基板はほぼ1×1構造をとる。このことは栃原、村田ら<sup>28)</sup>による低速電子回折の1×1パターンと一致し、シリサイド形成の初期過程であると考えられる。

カリウムの場合の吸着エネルギーは被覆率の増加とともに減少していくが、ナトリウムの場合は0.5モノレイヤー付近から増加している。このことから、ナトリウムがある被覆率以上になると一様に吸着するよりも密に

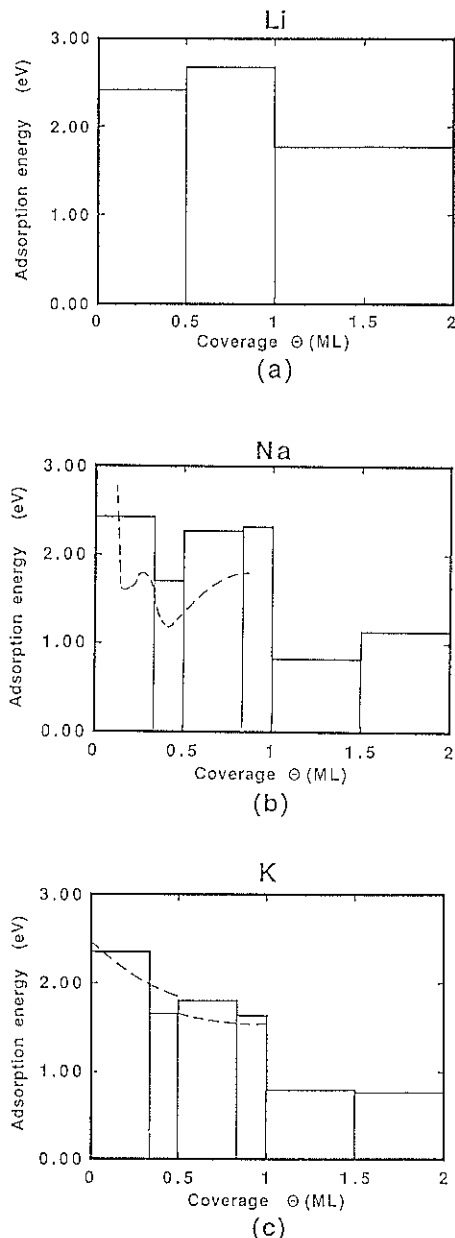


図8 吸着エネルギー被覆率依存性

(a)リチウム吸着、(b)ナトリウム吸着、(c)カリウム吸着についてそれぞれ示してある。ナトリウム吸着については Glander と Webb<sup>23)</sup>による実験結果、カリウム吸着については田中ら<sup>19)</sup>による実験結果を破線で示してある

吸着したパッチを形成したほうが安定であると考えられる。このことはナトリウム吸着系の仕事関数の変化に表われていると考えられる。Tikhov<sup>27)</sup>や Glander<sup>22, 23)</sup>らの実験によると、ナトリウムの被覆率が増加していくと

ある被覆率のところで仕事関数が急激に減少する。さらにこの仕事関数が急激に減少する被覆率は温度とともに高くなることも調べられている。これはある被覆率のところで島状の成長が始まり、smoluchowski 効果により

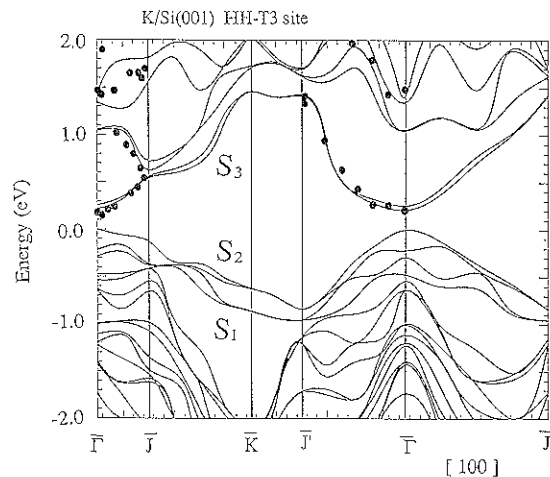


図9 Si(001)2×1-K 二段吸着モデルでのバンド構造

エネルギーは占有状態の最も高いレベルを原点にとっている。Johansson と Reihl による逆光電子分光の結果を黒まるで示してある。ただし、実験結果と計算結果が $\Gamma$ 点で一致するように実験結果を約 0.8 eV シフトさせてある

仕事関数が急減したと考えられる。カリウムではこのような現象は見られず、ほぼ一様に吸着していくと考えられる。

図9にカリウムの1.0モノレイヤーでのバンド構造を示す。カリウムおよびナトリウムの飽和吸着表面については角度分解光電子分光<sup>29)</sup>と角度分解逆光電子分光<sup>30)</sup>によって電子の占有状態および非占有状態についてバンド構造が求められている。実線が計算によるバンド構造で、黒丸は逆光電子分光による結果である。実験と理論の結果がたいへん良く一致していることがわかる。占有状態についても Abukawa らの論文<sup>29)</sup>に実験と理論計算との比較が示されているが、一致はかなり良いことがわかる。ナトリウムについても実験と理論のよい対応が得られている。

実験と理論の対応でさらに興味深い例は STM 像である。Soukiassian ら<sup>31)</sup>の STM 像ではちょうど Levine モデルでのアルカリ原子の配列に対応すると思われる像が見え、2段吸着モデルで予想される2種類のアルカリ原子は観測されなかった。しかしながら、STM 像は原子の配列が直接見えるのではなく、それらが作る電子状態を見ているので、これを調べてみる必要がある。この像を解析するためにフェルミレベル近傍の状態について、空間分布を調べた。ナトリウムとカリウムの場合について図10に示してある。この図は表面に平行でアルカリ原子のそれぞれ 2.11, 2.57 Å 上の平面を断面と

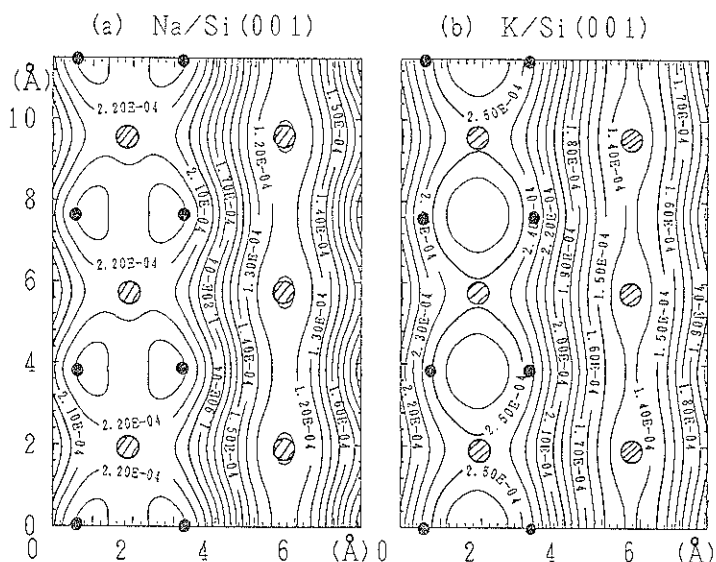


図10 フェルミレベル付近の状態の空間分布

(a)ナトリウム吸着、(b)カリウム吸着。断面は表面に平行で、ナトリウム(カリウム)原子の 2.11(2.57) Å 上にある。第1層 Si 原子の位置は黒まるで示してあり、アルカリ原子の位置は斜線入り白まるで示してある

して書いてある。第1層Si原子の位置は黒まるで、アルカリ原子の位置は斜線入り白まるで示してある。フェルミレベル付近の状態は、アルカリ金属の上でなくSiダイマー上に主に分布している。このことから、STM像で明るく見えている部分はアルカリ金属に対応しているのではなく、Siダイマーが見えているのであり、STM像も二段吸着モデルと一致することがわかる。また最近、齋ら<sup>32)</sup>によってNa飽和吸着Si(001)表面のSTM像が提出された。この像は分解能がよく、図10(a)に示されているような括れた落花生形の像が観測されている。

## 5. む す び

以上で述べたように、基底状態の構造や電子状態については、第一原理分子動力学法の結果は実験とよく対応がつくことがわかる。Si(001)清浄表面の問題では、第一原理分子動力学法で求めた全エネルギーからモデルハミルトニアンのパラメータの大きさを導き出すことにより、有限温度での状態についても非経験的な計算がかなり良く実験と対応することがわかった。また、アルカリ金属吸着表面では、実験的に論争されていた問題に明確な解答を与えることができた。

今後の課題としてはつぎのようなものがあげられる。

- (1) 平面波基底による偽ポテンシャル法では取扱が困難な遷移金属や酸素原子など、比較的局在した軌道をもつ元素も取り扱えるように偽ポテンシャルやアルゴリズムを改良する。
- (2) より高速なアルゴリズムを開発して、より大きな系の取り扱いや、有限温度領域での原子運動の追跡を可能にする。
- (3) 計算の基礎となっている局所密度近似の不十分な点を一般化された密度勾配展開法などによって改善し、より定量的に信頼度の高い計算を行う。また、局所密度近似では定性的にも不十分であった磁性物質をも扱えるようにする。

現在すでにいくつかの方法が試みられており、成果をあげつつある。これらの方法論の開発と高速計算機の進歩によって、構造だけでなく、固体表面での原子分子の吸着過程や反応などを精度よく予想することが可能になるであろうと期待される。

## 文 献

- 1) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 2) Car-Parrinello法の解説として、小口多美夫、佐々木泰造: 固体物理 **25**, 857 (1990).
- 3) 寺倉清之、浜田典昭: 固体物理 **20**, 700 (1985).
- 4) 従来の密度汎関数法によるバンド計算法の解説として、寺倉清之、浜田典昭: 固体物理 **19**, 448 (1984).
- 5) R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth: Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- 6) J. A. Appelbaum, G. A. Baraff and D. R. Hamann: Phys. Rev. Lett. **35**, 729 (1975).
- 7) F. J. Himpsel and D. E. Eastman: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1297 (1979).
- 8) D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- 9) T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata: Surf. Sci. **179**, L 63 (1987).
- 10) R. A. Wolkow: Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- 11) Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono and T. Sakamoto: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 657 (1990).
- 12) Z. Zhu, N. Shima and M. Tsukada: Phys. Rev. **B 40**, 11868 (1989).
- 13) J. Ihm, D. H. Lee, J. D. Joannopoulos and J. J. Xiong: Phys. Rev. Lett. **51**, 1872 (1983).
- 14) A. Saxena, E. T. Gawlinski and J. D. Gunton: Surf. Sci. **160**, 618 (1985).
- 15) J. D. Levine: Surf. Sci. **34**, 90 (1973).
- 16) Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki and S. Kono: Phys. Rev. **B 36**, 9801 (1987).
- 17) T. Abukawa and S. Kono: Phys. Rev. **B 37**, 9097 (1988).
- 18) H. Ishida and K. Terakura: Phys. Rev. **B 40**, 11519 (1989).
- 19) S. Tanaka, N. Takagi, N. Minami and M. Nishijima: Phys. Rev. **B 42**, 1868 (1990).
- 20) A. J. Smith, W. R. Graham and E. W. Plummer: Surf. Sci. **243**, L 37 (1991).
- 21) T. Makita, S. Kohmoto and A. Ichimiya: Surf. Sci. **242**, 65 (1991).
- 22) G. S. Glander and M. B. Webb: Surf. Sci. **222**, 64 (1989).
- 23) G. S. Glander and M. B. Webb: Surf. Sci. **224**, 60 (1989).
- 24) Y. Morikawa, K. Kobayashi, K. Terakura and S. Blügel: Phys. Rev. **B 44**, 3459 (1991).
- 25) K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura and S. Blügel: Phys. Rev. **B 45**, 3469 (1992).
- 26) C. M. Wei, H. Huang, S. Y. Tong, G. S. Glander and M. B. Webb: Phys. Rev. **B 42**, 11284 (1990).
- 27) M. Tikhov, G. Boishin and L. Surnev: Surf. Sci. **241**, 103 (1991).
- 28) H. Tochihara and Y. Murata: Surf. Sci. **215**, L 323 (1989).
- 29) T. Abukawa, T. Kashiwakura, T. Okane, Y. Sasaki, H. Takahashi, Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono, S. Sato, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Ishii, C. Y. Park, S. W. Yu, K. Sakamoto and T. Sakamoto: Surf. Sci. **261**, 217 (1992).
- 30) L. S. O. Johansson and B. Reihl: Phys. Rev. Lett. **67**, 2191 (1991).
- 31) J. A. Kubby, W. J. Greene and P. Soukiassian: J. Vac. Sci. Technol. **B 9**, 739 (1991).
- 32) 齋久美, 橋詰富博, 陸華, JEON Dong-Ryul, 桜井利夫: 日本物理学会第47回年会(慶大日吉, 1992).