

§6. 結 び

シミュレーションには特定の物質の特定の現象を対象とした真の「シミュレーション」と、ある物質群を表現するモデルあるいは対象を抽象化したモデルに関する「モデル実験」の二種類の研究がある。従来行われて来た格子欠陥に関するシミュレーションは、前者を意図した研究であっても、結局は後者のタイプの研究であると見做せる場合が殆んどである。そして、その限りでは概して妥当な結果が得られていた。しかし、シミュレーションの結果の評価を最終的には実験に委ねるのであればその意義は小さい。シミュレーションは、本来、実験的あるいは理論的に解明することが困難な問題を明らかにすることによって始めて積極的な意義が生じるのであるが、それだけに、その得られた結果に対する信頼性はそれまでの経験と、関連する物性との consistency に頼らざるを得ないという宿命がある。その点、最近のミクロな観察技術の著しい進歩が格子欠陥の構造のある special case についてはシミュレーションの結果をチェックすることを可能にしており、シミュレーションの信頼性の評価に果す役割は大きいと思われる。

格子欠陥のように原子構造が著しく乱れた状態に関わる物性は、理論的には第一原理からの取り扱いが不可能であり、実験的には適切な研究手段を持たない場合が多い。従って、今後も格子欠陥分野において計算機シミュレーションの果す役割は、シミュレーションの意味とその結果の適用限界を見極めつつ行うかぎり、誠に大きいものである。

最後に、本テーマに関連した単行本二冊を挙げる。

“*Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*” edited by P. C. Gehlen, J. R. Beeler Jr. and R. I. Jaffee, Plenum Press, New York-London, 1972.

“*Interatomic Potentials and Crystalline Defects*” edited by J. K. Lee, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa., 1981.

表面物理と大規模数値計算

東大・理 塚 田 捷

§1. はじめに

表面物理の研究における大規模数値計算の役割について概観してみたい。表面研究の基礎は

清浄表面の物性を明らかにすることで、表面最外層の構造やそれと密接に関係する表面電子構造の解明が、まずその出発点となる。さらに興味深く重要な表面物理の課題は、表面における様々な現象のしくみをときあかすことであろう¹⁾。表面と外界との電子移行とか、表面における化学反応は、表面物理の対象となる重要な現象の例である。大規模数値計算にもとづく理論は、しばしば実験研究とは相補的な情報をあたえ、またミクロな表面の統一的な描像をえがくために欠くことができない。とりわけ電子状態およびそれに基づく表面物性の理論と、シミュレーションによる表面の分子動力学の研究は、現在大規模数値計算が推進力になり、著しく進展している二つの分野である。以下では、これらの研究を中心にいくつかの話題を紹介してゆきたい。

§2. 電子状態の数値計算

表面電子状態は表面における原子配列に従って敏感にかわり、そのことはまた表面再配列構造が出現する原因ともなっている。したがって理想的には原子配列と電子構造とを、表面系の全エネルギーを最小にするように決定することが要求されるが、必ずしも容易ではない。しかし、いくつかのグループで先駆的な研究が行われている。表面における反応を議論するには断熱ポテンシャル面の知見が必要で、これを非経験的に計算することも電子状態理論の重要な課題である。この方向への理論の発展は必ずしも見通しがよいとは言えないが、着実な研究が積み重ねられている。

表面の電子状態計算法はごく簡単な方法、半経験的方法から、第一原理から出発する精緻なものまで多くの種類がある。これらをまとめたものが、表Ⅰである。非経験的な精密理論としては、大別して二種類のアプローチがある。一つは量子化学の分野で確立されている ab-initio LCAO法を、表面系のクラスター模型に応用することである。このアプローチでは波動関数はガウス型関数の線形結合で展開され、電子間の交換相互作用、相関相互作用も第一原理から計算してゆくことができる。計算法にはHF-SCF法(ハートリー・フォック SCF法)をはじめ、種々のCI法(配置間相互作用法)たとえば、GVB法(Generalized Valence Bond法)、MCSCF法(多配置SCF法)などがある。他の方法は局所的な電子密度分布関数 $\rho(\mathbf{r})$ によって、交換・相関ポテンシャルを近似するもので、 $X\alpha$ 法とLDF法(局所密度汎関数法)とがある。シュレーディンガー方程式から波動関数を決めるためには、表Ⅰに示すようにそれぞれ特長のある多彩な方法がある。内殻電子の効果は擬ポテンシャルとしてとり込み、価電子の系だけをあらわに取扱う擬ポテンシャル法も、半導体表面ではとくに有効な方法である。

固体表面のように多くの電子を含む複雑な系では、 $X\alpha$ 法²⁾ LDF法³⁾ のような電子の空間的

表 I 表面電子状態の計算法

近似法の分類		計 算 法
Simple model and Semi empirical	Tight-Binding model	Green's Function 法 Recursion 法 etc
	Semiempirical method	EHT (Extended Hückel) CNDO ^a etc
	Chemical Pseudo-Potential	
	Jellium	
Statistical Exchange- Correlation Potential	<u>Xα and LDF</u>	Layer KKR SW (Scattering Wave) Cluster Transfer Matrix LCAO DV (Discrete Variational) LMTO ^b LAPW ^c etc
		(Pseudo-Potential) SCEPM ^d SCFPM ^e etc
	SCF	HF-SCF
	CI	GVB MCSCF
ab-initio LCAO		

a, Complete Neglect of Differential Overlap; b, Linear Muffin-tin Orbital; c, Linear Augmented Plane Wave; d, Self-Consistent Empirical Pseudopotential Method; e, Self-Consistent First principle Pseudopotential Method.

な密度分布にもとづく方法が有力であり、実験に比べても十分に信頼できる結果が得られている。これらの方法で電子状態を計算する手続きを、以下に手短かに述べる。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を規格化された一電子軌道 $\psi_\lambda(\mathbf{r})$ によって

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2 \quad \dots\dots (1)$$

と表わすと、 ρ の汎関数としての全エネルギーの停留条件から、 ψ_λ の決定方程式——Hartree-Fock-Slater の方程式——，

$$\{ -\nabla^2/2 + \sum_n (-Z_n/|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \} \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{r}) \quad \dots\dots (2)$$

が得られる。ここで $V_c(\mathbf{r})$ は電子によるクーロンポテンシャル

$$V_c(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}' \quad \dots\dots (3)$$

である。交換・相関ポテンシャル V_{xc} は電子密度 ρ の自由電子系における、一電子当りの交換・相関エネルギー $\epsilon_{xc}(\rho)$ によって

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad \dots\dots (4)$$

$$V_{xc}(\rho) = \frac{d}{d\rho} \rho \epsilon_{xc}(\rho) \quad \dots\dots (5)$$

と近似できる。X α 法は ϵ_{xc} として自由電子系の交換エネルギーに比例した表式

$$\epsilon_{xc} = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} = -\frac{0.458 \times (3\alpha/2)}{r_s} \quad \dots\dots (6)$$

$$(\text{但し } (4\pi/3) r_s^3 = 1/\rho) \quad \dots\dots (7)$$

を用いることに相当している。一方、自由電子系の相関エネルギーまで含めた ϵ_{xc} を用いれば、LDF法の基本方程式が得られる。例えば、Wignerの内挿式

$$\epsilon_{xc} = -\frac{0.458}{r_s} - \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \dots\dots (8)$$

などが、比較的よく用いられる。

電荷密度がセルフコンシステントな条件、(1)式を十分な精度でみたすまで逐次近似をくりかえす。比較的大きい系でこうした計算を実行するには、計算上の様々な工夫が必要であり、各種の方法が考案されている。我々のグループで用いてきたDV-X α 法⁴⁾、LCAO-X α 法⁵⁾では一電子の波動関数は原子軌道の線形結合で展開し、電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ は各原子を中心とした一中心密度関数の重ねあわせによって近似する。ポテンシャル面や表面構造の決定に必要な全エネルギーの計算は、状態密度や励起スペクトルの計算と比べて、厳しい精度が必要とされる難しい問題である。全エネルギーへの寄与は大きい、核配置の変化には鈍感な内殻電子の項をうまく除去することが重要である。例えば分子研の里子が開発したLCAO-X α -力場法⁵⁾では、全エネルギーの核座標による微分をまず計算することにより、この問題を処理することができる。

§3. X α クラスター法の計算例

Si(111)面の模型として、図1aのクラスター $\text{Si}_{13}\text{H}_{15}$ を用い状態密度を計算した結果を図1bに示す⁶⁾。これを12層よりなる薄膜モデルについてセルフコンシステント擬ポテンシャル法でSchlüterらが計算した結果⁷⁾(図1c)と比べると、微細構造は別として両者がよく対応していることがわかる。クラスター模型は空間的に局在した電子状態の性質を議論する場合は有力であり、化学吸着、表面構造と電子状態の関係、表面欠陥による局在状態の研究などに応用

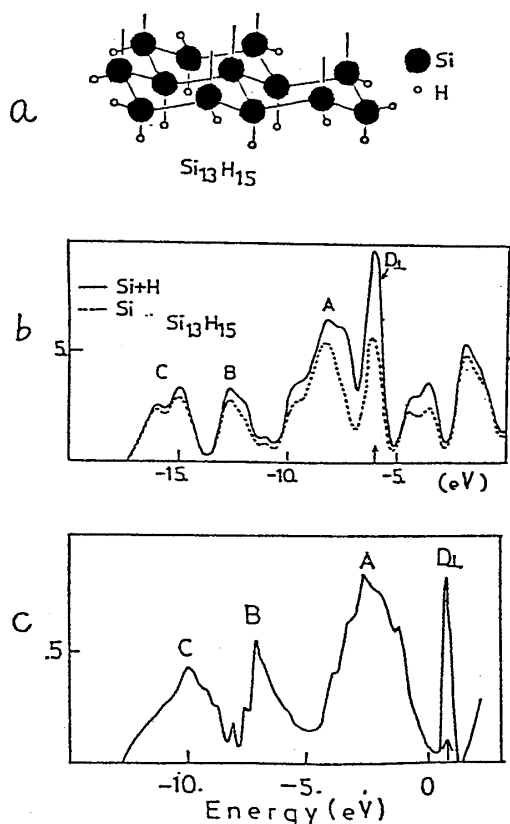


図1 a Si(111)面のクラスター模型, $\text{Si}_{13}\text{H}_{15}$
 b $\text{Si}_{13}\text{H}_{15}$ の全状態密度(実線)およびSiのみの状態密度(破線)
 c 12層からなるSi(111)面の薄膜モデルの状態密度(文献(7))

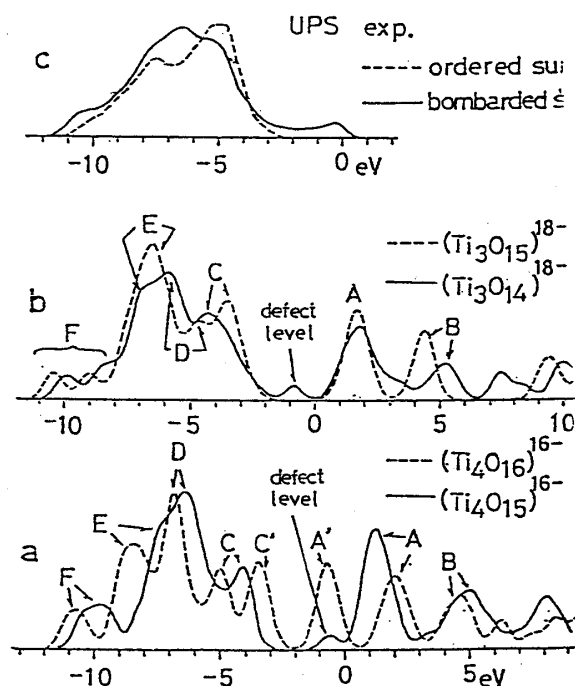


図2 ルチル(TiO_2)(110)表面(a)と深部(b)の状態密度の計算結果(実線は酸素空格子点のある場合, 破線はない場合), および紫外光電子スペクトル

されてきた。我々の仕事の中から、二、三の例を紹介したい。

図2は光電極反応で重要な TiO_2 (ルチル)の(110)表面の電子状態が、酸素の空格子点の導入によりどのような影響を受けるかを調べたものである⁸⁾。図2aは最外層, 図2bは深い表面層の状態密度を、それぞれ $\text{Ti}_4\text{O}_{16,15}$ および $\text{Ti}_3\text{O}_{15,14}$ というクラスター模型を使って計算した結果である。図2cには完全に近い表面, およびアルゴンイオン照射で酸素空格子点を導入した表面の紫外光電子スペクトルを比較のため示した。重要な結論は酸素空格子点の導入によって、禁制帯内に特有な欠陥状態ができることで、そのエネルギー準位は電子線エネルギー損失分光やその他の実験を、詳細に説明することができる。こうした欠陥準位は電極反応の素過程で、重要な役割を果たすものと思われる。

金属表面における水素の解離吸着機構の研究が、最近、里子・塚田によってLCAO-X α -力

場法を用いて行われた⁹⁾ Ca 表面の on-top 位置の吸着について, Ca_3/H_2 のクラスター模型による水素原子の受ける力場の計算結果を, 図 3 に示す。図からわかるように, この配置では水素分子は活性エネルギーなしで容易に確離するという結論が得られる。電子状態の解析からこの主な機構は, Ca 金属表面から水素分子の反結合 2σ 軌道への, 電子のバックドネーションであり, その際 Ca の d 軌道が重要な働きをすることがわかった。Ni 表面ではこの効果はより顕著であり, 水素分子は活性エネルギーなしで容易に解離する。しかし

Cu 表面とか Mg 表面では d 軌道は吸着に殆んど寄与せず, 水素の解離には活性エネルギーが必要である。これらの結論は実験的な事実をよく説明できるばかりでなく, 表面反応機構の解明に有力な手がかりを与える。

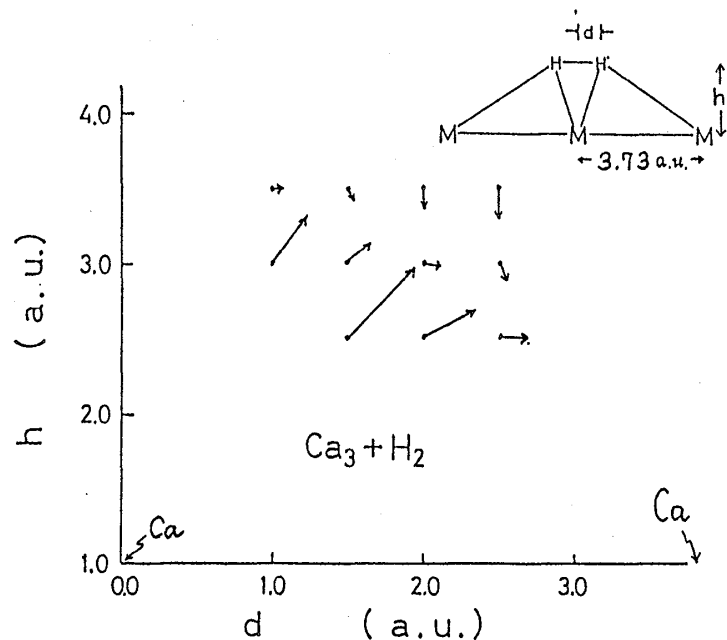


図 3 Ca_3/H_2 クラスタ (挿入図) における水素原子に働く力場。水素分子の中心と, 中央の Ca 原子がのる鏡映面の右側だけを示した。

§ 4. ストキャスティック・トラジェクトリー法

固体表面における原子・分子の動的過程を解析するうえで, ストキャスティック・トラジェクトリー法による数値計算はきわめて有力である。¹⁰⁾ 通常の動力学のシュミレーションでは, 系の全自由度の連立運動方程式を直接積分するが, この方法では表面領域を直接に反応に関与する主領域と, それ以外の周辺領域に分割し, 運動方程式であらわに扱う自由度は主領域だけに限るのである。その際, 周辺領域にある無限大の自由度の影響は, 熱浴の効果としてくりこまれる。

$\mathbf{x}(t)$, $\mathbf{y}(t)$ をそれぞれ吸着子, 主領域にある原子の座標とし, 周辺領域にある原子の座標 $\mathbf{Z}(t)$ を消去すると, 次の一般化された Langevin 方程式が得られる。

$$\ddot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{F}_R(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t)) \quad \dots\dots (9)$$

$$\ddot{\mathbf{y}}(t) = \mathbf{F}_p(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t)) - (\mathcal{Q}_p^2 - A(0))\mathbf{y}(t) - A(t)\mathbf{y}(0) - \int_0^t A(t-t')\dot{\mathbf{y}}(t')dt' + \mathbf{R}(t) \quad \dots\dots (10)$$

ここで Ω_p^2 は主領域のダイナミカルマトリックス, $\mathbf{F}_R, \mathbf{F}_p$ は吸着子と表面原子との間に働く力である。周辺領域の原子の熱振動に起因するランダムな力 $\mathbf{R}(t)$ とまさつ核 $A(t)$ の間には散逸揺動定理により

$$kTA(t) = \langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}^+(0) \rangle \quad \dots\dots (11)$$

の関係がある。運動方程式 (9), (10) の数値積分においては, $\mathbf{R}(t)$ そのものでなく, 多重ガウス分布に従う力積 $\{\mathbf{I}_n, n = 1, 2, \dots\}$

$$\mathbf{I}_n = \int_{t_{n-1}}^{t_n} \mathbf{R}(t) dt \quad \dots\dots (12)$$

だけを扱えば良いことが重要である。多数のトラジェクトリーについて得られる物理量を統計処理することによって, 表面における動的過程を解析することができる。

表面過程における反応速度やエネルギー移動などが, 表面を構成する固体の力学的性質の影響を受けるのは当然であるが, しかし, それらを左右する最も重要な因子は, 反応の断熱ポテンシャル面である。大域的なポテンシャル面を非経験的に計算するのは, きわめて難しい問題である。現状における現実的な方法は, いくつかの特徴的な原子配置で全エネルギーまたは力場を決定し, それらを内挿する大域的なポテンシャルを何らかの近似法で, 構成することであろう。ストキャスティックトラジェクトリー法は, このようにして仮定されたポテンシャル面の特徴と, 表面反応の動的特性を関係づけるうえで, 威力を発揮する。

上に述べたのは表面の反応過程が単一の断熱ポテンシャル面上の代表点の運動として記述できる場合であったが, 表面の興味深い現象の中には, 電子状態間の遷移と原子・分子の運動が強く結合して生じるものがある。例えば, 化学発光, イオンの中和過程, 電子線刺激脱離, 電場蒸発などである。こうした非断熱過程を含む動的現象を研究するためにもストキャスティック・トラジェクトリー法は有力である。二つの準断熱ポテンシャル面の交叉域における挙動について, ストキャスティック・トラジェクトリー法によって明らかにされた特徴について, 簡単に紹介したい。

我々は次のハミルトニアン

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i=1,2} \epsilon_i(Z(t)) c_i^+ c_i + V(Z(t)) (c_1^+ c_2 + c_2^+ c_1) \\ & + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} (a_{\lambda}^+ a_{\lambda} + \frac{1}{2}) + \sum_{\lambda} \eta_{\lambda} (c_1^+ c_1 - c_2^+ c_2) (a_{\lambda}^+ + a_{\lambda}) \end{aligned} \quad \dots\dots (13)$$

によって, 表面熱浴系と相互作用する系の非断熱過程を研究した¹¹⁾。ここで $\epsilon_i(Z)$, $V(Z)$ は反応座標 Z における状態 1, 2 のエネルギーと, 相互作用エネルギー, $\{\hbar \omega_{\lambda}\}$ は表面熱浴系のスペクトル, 最後の項は熱浴系と吸着電子系間の相互作用である。熱浴系の振動子 a_{λ} の自由度をくり

込むと、状態 1, 2 の確率振巾の運動方程式は一般化された Langevin 方程式となるので、これをストキャスティック・トラジェクトリー法で解析することができる。我々は励起系あるいは基底系のいずれから交差域をよぎる場合にも、表面熱浴系との相互作用によって、透熱的遷移が強調され断熱的振舞いが抑制されることをみいだした¹¹⁾

§5. まとめ

以上みてきたように、表面物理の基礎研究において、大規模数値計算の果たす役割は非常に大きい。現在、活発な研究が行われている分野は、①表面電子状態の計算とそれによる表面物性、表面構造、反応機構の理論研究であり、また②表面の分子過程のトラジェクトリー計算、およびそれを利用した表面反応や励起系を含む動的現象の理論研究である。この二つは今後とも大きな成果が期待される分野であり、これからの発展をみまもりたい。

文 献

- 1) 日本物理学会誌 37 (1982) No. 2
月刊フィジクス 4 (1983) No. 3
固体物理 18 (1983) No. 11
これらはいずれも表面物理の特集号である。
- 2) J. C. Slater "Quantum Theory of Molecules and Solids" vol. 4. *The Self-consistent Field for Molecules and Solids* (1974) McGraw-Hill 菅野, 足立, 塚田訳「スレーター分子軌道計算」(1982) 東大出版会
- 3) N. D. Lang, Solid State Physics 28, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull ed. (1973) Academic Press p. 225
- 4) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45 (1978) 875
- 5) C. Satoko, Chem. Phys. Lett., 83 (1981) 111
- 6) T. Hoshino and M. Tsukada, Surface Sci., 115 (1982) 104
- 7) M. Schlüter, J. R. Chelikowski, S. G. Louie and M. L. Cohen, Phys. Rev. B12 (1975) 4200
- 8) M. Tsukada, C. Satoko and H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn., 45 (1979) 1610
- 9) C. Satoko and M. Tsukada, to be published in Surface Sci.
- 10) S. A. Adelman and J. D. Doll, Acc. of Chem. Res., 10 (1977) 378
J. C. Tully, J. Chem. Phys. 73 (1980) 1975

11) M. Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn., **51** (1982) 2927

量子系のモンテカルロ・シミュレーション

東大・理 鈴木 増 雄

1. はじめに

約 15 年程前に、大型の電子計算機が使えるようになった時、相転移の統計力学をコンピュータで解いて見ようと考えた。すぐ思いついたのは、小さな系の状態和を厳密に求める方法であった¹⁾。しかし、これには、限界のあることがわかった。スピン数 N が $N=27$ 位のイジング模型の状態和を求めるのに、その当時の東大の大型計算機で 2 時間半もかかった。 N を少しずつ大きくして、比熱等が漸近的にどう変化するかを調べて、臨界現象を研究しようとする、どうしても、もっと大きな N に対して計算する必要にせまられ、モンテカルロ法に頼らざるを得なくなった。イジング模型のように、古典的に単に状態に関する和がとれる場合は、比較的簡単であり、世界各国で多くの計算が行われた。

ところが、量子スピン系の統計力学になると、まず、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ を対角化してから、状態和を計算しなければならず、まともに計算出来るスピン数 N は、せいぜい、 $N \leq 20$ である。これでは、ハイゼンベルグ模型のような量子スピン系の臨界現象の研究は、とても覚束無い。何とかして、量子スピン系のモンテカルロ・シミュレーションが出来ないものかと長年考えていたところ、模型の等価性を研究している際に、それが可能であることに気がついた。要するに、 d 次元の量子スピン系を $(d+1)$ 次元のイジング模型 (多体力も現れる) に変換する方式である^{2)~4)}

このように、一見困難と思われていたような計算が実際に可能であることが一たん示されると、世界各国で競って多くの計算が行われるようになった^{5)~16)}

大型計算機の発達と共に、上にあげた量子系のモンテカルロ・シミュレーションの例のように、何をどんな方法で計算し、そこから、どんな物理をひき出すか、逆に、どんな現象を見出すのには、どんな方法が計算機を使う上でもっとも有効かという、言わば、

「computationics」

とも呼ぶべき分野が必要になり、大きく発展するであろう。以下に述べる事は、その一つの試