

この結果は、

“Path-integral approach to anharmonic vibration of solids and solid interfaces” T. Yokoyama, *J. Synchrotron Radiat.* **8** Part 2 (2001) 87-91 (11<sup>th</sup> Int. Conf. XAFS のプロシーディングス).

と

“Path-integral and perturbation methods to describe Debye-Waller factors observed by extended x-ray-absorption fine structure spectroscopy” T. Yokoyama, *Fluctuating Paths and Fields*, Eds. W. Janke, A. Pelster, H.-J. Schmidt and M. Bachmann (World Scientific, Singapore, 2001) p.337-346 (H. Kleinert 教授還暦記念論文集).

に公開されている。

実験報告

## HOPG 上の Cu 薄膜の非調和熱振動に関する 経路積分有効古典ポテンシャル計算

平成 12 年 6 月 12 日

横山利彦

### I. 序論

以前に木口君の博士論文で HOPG 上の Ni, Cu 薄膜の異方性非調和熱振動の XAFS 研究を行った[1]。この研究の目的は、融解という古典的な現象をミクロスコピックに理解することであり、融解のはるかに低温で融解のトリガーとなる表面振動の振る舞いを異方性・非調和性含めて理解することにある。論文[1]では古典モンテカルロ計算の結果も発表している。しかしどうも零点振動分が気にかかるので経路積分法で計算をやり直した。この結果は 7 月の XAFS11 国際会議での招待講演のネタとして用いることにする。

### II. 経路積分有効ポテンシャル法と Embedded-atom 法

簡単に理論式を Survey しておく。ここでは多次元系の経路積分有効古典ポテンシャル(PI-ECP)法の概略を示す。より詳細は文献[2-4]を参照されたい。Feynman の経路積分理論によると密度行列  $\rho(\mathbf{X})$  ( $\mathbf{X}$  は  $3N$  次元の実空間直交座標)は

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{X}) &= \frac{1}{Z} \langle \mathbf{X} | e^{-\beta H} | \mathbf{X} \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \int_{(\mathbf{X}, 0) \Rightarrow (\mathbf{X}, \hbar\beta)} \rho[\mathbf{X}(u)] e^{-A[\mathbf{X}(u)]/\hbar}\end{aligned}\quad (1)$$

のような汎関数積分の形で表現される。 $A[\mathbf{X}(u)]$  は Euclidean action と呼ばれるもので、

$$A[\mathbf{X}(u)] = \int_0^{\hbar\beta} du \left[ \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}(u) \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}}(u) + V[\mathbf{X}(u)] \right] \quad (2)$$

ある。但し、 $\mathbf{M}$  は質量を表す対角行列である。この汎関数積分は自由粒子や調和振動子を除いてももちろんほとんど解けない。PI-ECP 法はこれを変分的に解くもので、Euclidean action

に試行関数  $A_0[\mathbf{X}(u)]$  を充てる。調和振動子が良好な試行関数であることは自明であるから、

$$A_0[\mathbf{X}(u)] = \int_0^{\hbar\beta} du \left[ \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}} \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + w(\bar{\mathbf{X}}) + \frac{1}{2} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \mathbf{F} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \right] \quad (3)$$

と置く。ここで

$$\bar{\mathbf{X}} = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} du \mathbf{X}(u) \quad (4)$$

は平均の経路を示し、力の定数  $\mathbf{F}$  とスカラーポテンシャル  $w$  は変分パラメータである。直交座標  $\mathbf{X}$  は線形変換

$$\mathbf{Q} = {}^t \mathbf{U} \mathbf{M}^{1/2} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \quad (5)$$

により基準座標  $\mathbf{Q}$  に変換される。ただし  $\mathbf{U}$  は行列  $\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{M}^{-1/2}$  の固有ベクトルである。ゆえに、

$$A_0[\mathbf{X}(u)] = \int_0^{\hbar\beta} du \left[ \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}} \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \mathbf{Q} \boldsymbol{\omega}^2 \mathbf{Q} + w(\bar{\mathbf{X}}) \right] \quad (6)$$

調和振動子の密度行列  $\rho_0(\mathbf{X})$  は正解が得られており、

$$\begin{aligned}\rho_0(\bar{\mathbf{X}}) &= \frac{e^{-\beta w(\bar{\mathbf{X}})}}{\det \mathbf{M}^{-1/2}} \prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^2\beta}} \frac{f_{\mathbf{k}}}{\sinh f_{\mathbf{k}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha_{\mathbf{k}}}} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dQ_{\mathbf{k}} e^{-\frac{(Q_{\mathbf{k}} - \bar{Q}_{\mathbf{k}})^2}{2\alpha_{\mathbf{k}}}}\end{aligned}\quad (7)$$

で与えられる。但し、

$$\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}} \left( \coth f_{\mathbf{k}} - \frac{1}{f_{\mathbf{k}}} \right), \quad f_{\mathbf{k}} = \frac{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} \quad (8)$$

であり、 $\alpha_k$  は波数  $\mathbf{k}$  のフォノンに関する量子論的揺らぎと古典論的揺らぎの差である。任意の物理量  $M$  の熱平均  $\langle M \rangle_0$  は

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int d\bar{\mathbf{X}} \rho_0(\bar{\mathbf{X}}) M(\bar{\mathbf{X}}) \\ &= \frac{1}{Z_0} \frac{1}{\det \mathbf{M}^{-1/2}} \frac{1}{(2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}} \\ &\quad \times \int d\bar{\mathbf{X}} e^{-\beta V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})} \left\langle \left\langle M(\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{UQ}) \right\rangle \right\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

で計算できる。 $\langle \langle \rangle \rangle$  は量子揺らぎに関する  $3N$  次元の積分平均をとることを示す。  $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$  はいわゆる有効古典ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}}) = w(\bar{\mathbf{X}}) + \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{\sinh f_{\mathbf{k}}}{f_{\mathbf{k}}} \quad (10)$$

である。高温極限で、 $\alpha_k$  は 0 であり、 $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$  は古典的ポテンシャルと一致する。

最適化は Jensen-Feynman 不等式

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta\hbar} \langle A - A_0 \rangle_0 \quad (11)$$

により行われる。ここで、 $F$ ,  $F_0$  はそれぞれ真の自由エネルギー及び試行関数による自由エネルギーである。結果的な変分条件は

$$\left\langle \left\langle V(\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{UQ}) \right\rangle \right\rangle = w(\bar{\mathbf{X}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}^2(\bar{\mathbf{X}}) \alpha_{\mathbf{k}}(\bar{\mathbf{X}}) \quad (12)$$

$$\left\langle \left\langle \nabla \nabla V(\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{UQ}) \right\rangle \right\rangle = \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} V(\bar{\mathbf{X}}) \quad (13)$$

となる。式(7)の  $\rho(\mathbf{X})$  を用いて EXAFS のキュムラントが計算できる。

しかしながら、多次元系では(9),(12),(13)式の積分がすべて  $3N$  次元となってしまう、摂動法と同様にこのままでは数値計算が絶望的である。ここで low coupling approximation を導入する。これは  $w$  や  $\omega^2$  が  $\bar{\mathbf{X}}$  に依らないと仮定するものである。簡単のため単原子 Bravais 格子(原子質量  $m$ , 原子数  $N$ )を考える。  $3 \times 3$  力学的行列  $\mathbf{D}$  は

$$\mathbf{D} = \sum_j \mathbf{F}_{oj} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{oj}] \quad (14)$$

と書ける。但し、 $\mathbf{F}_{oj}$  は原子  $o, j$  に関する  $\mathbf{F}$  の  $3 \times 3$  成分、 $\mathbf{R}_{oj}$  は原子  $o$  を基準とした  $j$  の位置ベクトルである。行列  $\mathbf{D}$  の固有値、固有ベクトルを  $m\omega_{\mathbf{k}\mu}^2$ ,  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\mu}$  とする ( $\mu=1,2,3$  はフォノンの分枝を示す)。式(9)の  $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$  を計算するのに、さらに簡単のため二体ポテンシャルを仮定する。このとき  $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$  は

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(\mathbf{X}) &= \sum_{i \neq j} u(R_{ij}) + \sum_{i \neq j} \left[ u''(R_{ij}) - u''(R_{ij}^0) \right] \sigma_{ij}^{(2)L} \\ &\quad + \left[ \frac{u'(R_{ij})}{R_{ij}} - \frac{u'(R_{ij}^0)}{R_{ij}^0} \right] \sigma_{ij}^{(2)T} \end{aligned} \quad (15)$$

となる。ここで  $u(R_{ij})$  は原子  $i, j$  間の距離  $R_{ij}$  における二体ポテン

シャル、 $R_{ij}^0$  は平行原子間距離、 $\sigma_{ij}^{(2)L}$ ,  $\sigma_{ij}^{(2)T}$  はそれぞれ  $\alpha_k$  の縦横方向の射影で、

$$\sigma_{ij}^{(2)L} = \frac{2}{Nm} \sum_{\mathbf{k}, \mu} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}^0) (\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mu})^2 \alpha_{\mathbf{k}\mu} \quad (16)$$

$$\sigma_{ij}^{(2)T} = \frac{2}{Nm} \sum_{\mathbf{k}, \mu} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}^0) (1 - (\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mu})^2) \alpha_{\mathbf{k}\mu} \quad (17)$$

で表せる。 $\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0$  は  $\mathbf{R}_{ij}^0$  の単位ベクトルである。 $\sigma_{ij}^{(2)L}$  は EXAFS の Debye-Waller 因子の量子論と古典論の差である。式(15)の第一項は古典的ポテンシャルで、これに第 2,3 項の量子論的補正が加わったのが有効古典ポテンシャルである。

全ポテンシャルエネルギーが二体ポテンシャルの和で記述できる希ガス結晶などの場合は式(15)がそのまま使用できる。一方、固体金属のポテンシャルとしては多体力が重要で、embedded-atom method (EAM)[6.7]がよく用いられる。これは密度汎関数法の理論式に経験的パラメータを与えるもので、系のポテンシャル  $V$  を

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \left[ F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_j(R_{ij}) \right] \quad (18)$$

のように書く。ここで  $\rho_{h,i}$  は原子  $i$  の位置における原子  $i$  以外の host による電荷密度で、

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^q(R_{ij}) \quad (19)$$

と書ける。但し、 $\rho_j^q$  は原子  $i$  の位置における原子  $j$  の電荷密度である。 $F_i$  は自由電子的価電子とイオンコアの多体引力で、一般には汎関数であるが局所密度近似 (local density approximation, LDA) により単なる関数に置き換えられる。 $\phi_j$  は近距離に働くイオンコア間の二体反発力である。

このままでは先の式(15)などを用いることができないが、EAM のポテンシャルは多体力ではあるものの変角など角度依存成分を含まない。 $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$  の計算には調和近似で十分であるが、いま  $V$  を単純に Taylor 展開すると

$$V \cong N[F(\bar{\rho}) - \bar{\rho}F'(\bar{\rho})] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(R_{ij}) \quad (20)$$

となる。ここで、 $\bar{\rho}$  は  $\rho$  の平均、 $u(R_{ij})$  は

$$u(R) = \phi(R) + 2F'(\bar{\rho})\rho^a(R) + F''(\bar{\rho})[\rho^a(R)]^2 \quad (21)$$

は二体ポテンシャルである。つまり調和近似の範囲では多体力が入らず、結局、式(15)などがそのまま使用でき、式(15)の第一項(古典的ポテンシャル)を式(18)で置き換えればよい。これは非常に重要な帰結である。

### III. 計算

EAM ポテンシャルは文献[7]のものを用いた。薄膜は 3 次元周期がないので上の理論をそのまま用いることはできない。こ

ここでは理論の正確さよりも実用性を重視して、上の理論における量子力学的補正項はすべてパルクのものを用い、古典的な記述のみ表面の効果を考慮するというので我慢した。したがって理論としては意味のない展開ではあるが、実用的には EXAFS の実験データと比較する上で零点振動補正がある程度なされている点で古典論よりつつまが合いやすい利点がある。

パルク Cu の基準振動計算は Brillouine ゾーンを立方体 $[-2\pi/a_0, 2\pi/a_0]$ として、 $10^6$ 程度サンプリングした。得られた固有値・固有関数を用いて式(16),(17)を計算し、式(15)に利用した。

Cu は(111)面が成長しているとし、長方形の 48 原子が 6 層積み重なっているスラブモデル(2 次元周期を考慮)を考えた。最下層は振動しないとした。NPT モンテカルロ計算を 20000 回程度行った後、平行状態になっていることを確認した上で、さらに 10000 回演算して、物理量を算出した。

EXAFS の理論式は、cumulant 展開を用いて

$$\chi(k) = A_0(k) \exp \left[ -2C_2 k^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4 - \dots \right] \times \sin \left[ 2kR + \phi(k) - \frac{4}{3} C_3 k^3 + \dots \right] \quad (22)$$

のように与えられる。ここで  $C_n$  は  $n$  次のキュムラントで、動径分布のモーメントと次のような関係がある。

$$R = \langle r \rangle, \quad C_2 = \langle (r-R)^2 \rangle, \quad C_3 = \langle (r-R)^3 \rangle, \\ C_4 = \langle (r-R)^4 \rangle - 3C_2^2, \dots \quad (23)$$

ここで  $\langle \rangle$  は動径分布に基づいた熱平均を示す。式(23)を用いて各 cumulant を計算し実験値と比較した。

### III. 計算結果

計算結果を表1-3および図1-8に示した。定量性はともかく、定性的には結果の一致は良好であり、面外振動が面内振動より促進されていることがわかる。この面外振動の促進が融解の始まりとなる roughening 転移・表面融解を誘導していると推察できる。

#### 参考文献

- [1] M. Kiguchi, T. Yokoyama, D. Matsumura, O. Endo, H. Kondoh and T. Ohta, *Phys. Rev.* **B 61** (2000) 14020.
- [2] T. Yokoyama, *Phys. Rev.* **B57** (1998) 3423.
- [3] T. Yokoyama, Path Integral from peV to TeV: 50 Years after Feynman's Paper, eds. R. Casalbuoni, R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia and P. Verrucchi (World Scientific, Singapore, 1999) p.474.
- [4] A. Cuccoli, R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia and P. Verrucchi, *J. Phys. Condens. Matter* **7** (1995) 7891.
- [5] H. Kleinert, Path Integrals in *Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [6] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev.* **B29** (1984) 6443.

- [7] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, *Phys. Rev.* **B33** (1986) 7983.

表1 6 ML Cu 薄膜の経路積分有効古典ポテンシャル計算による  $C_2$  の結果。

	$\Delta C_2^{so}$ ( $10^{-2}$ $^2$ )	$\Delta C_2^{si}$ ( $10^{-2}$ $^2$ )	$\Delta C_2^b$ ( $10^{-2}$ $^2$ )
計算値	6.287	5.495	4.602
実験値	7.0(1.4)	4.5(0.9)	4.0

表2 6 ML Cu 薄膜の経路積分有効古典ポテンシャル計算による デバイ温度  $\Theta_b$  の結果。

	$\Theta_b^{so}$ (K)	$\Theta_b^{si}$ (K)	$\Theta_b^b$ (K)
計算値	272	290	313
実験値	262(25)	322(30)	338

表3 6 ML Cu 薄膜の経路積分有効古典ポテンシャル計算による  $C_3$  の結果。

	$\Delta C_3^{so}$ ( $10^{-3}$ $^3$ )	$\Delta C_3^{si}$ ( $10^{-3}$ $^3$ )	$\Delta C_3^b$ ( $10^{-3}$ $^3$ )
計算値	3.645	2.465	1.477
実験値	3.8(8)	3.1(6)	1.62

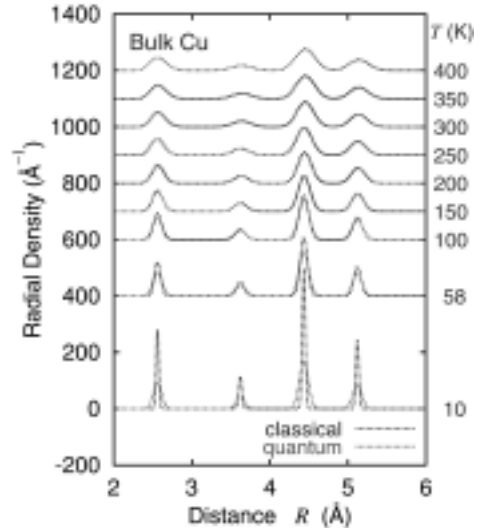


図1 パルク Cu の動径分布関数の量子論・古典論の計算値。

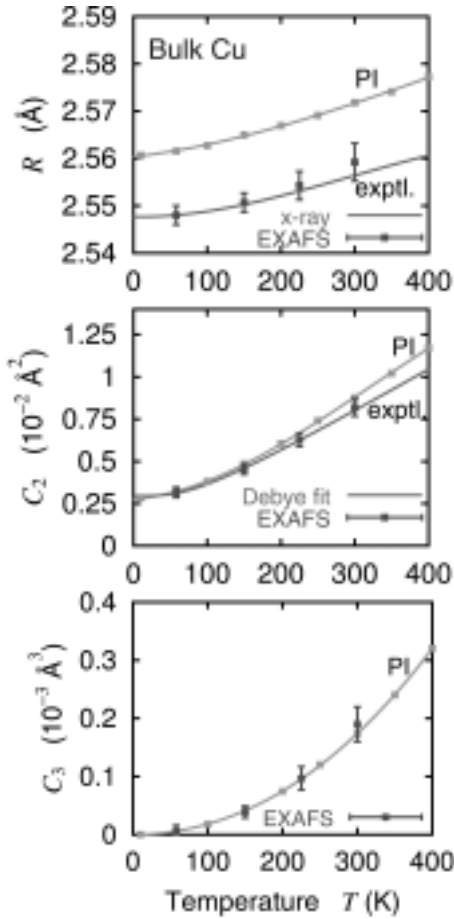


図2 バルク Cu のキムラント。計算値(PI)の他、EXAFS の実験値と距離に関しては X 線の値も示した。

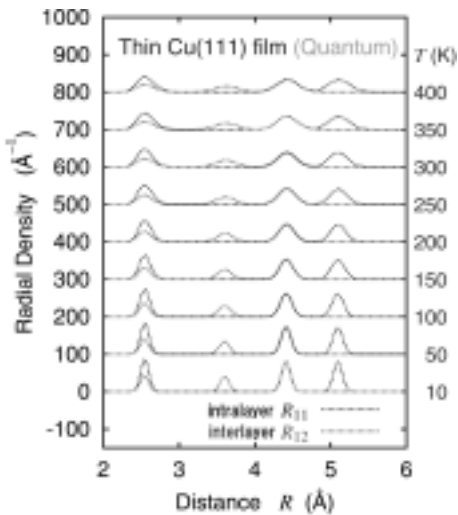


図3 Cu(111) 薄膜の表面第 1 層の Cu から見た量子論動径分布関数。11 は第 1 層同士、12 は第 1 層から見た第 2 層。

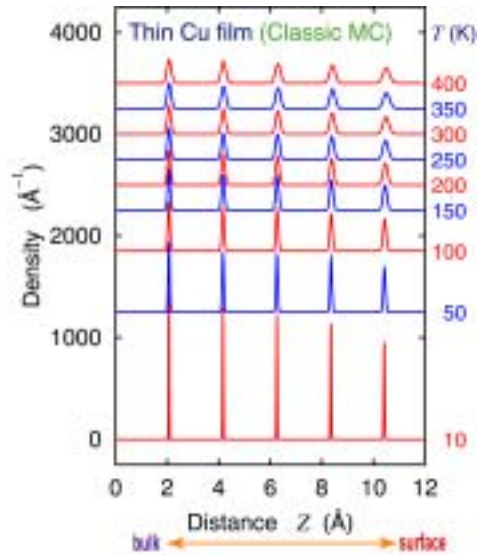


図4 Cu(111) 薄膜の表面垂直方向の古典論分布関数。

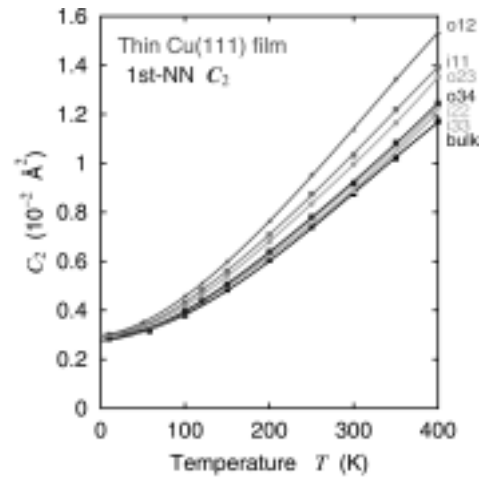


図5 Cu(111) 薄膜における原子間距離。たとえば 12 は第 1 層と第 2 層間の距離。

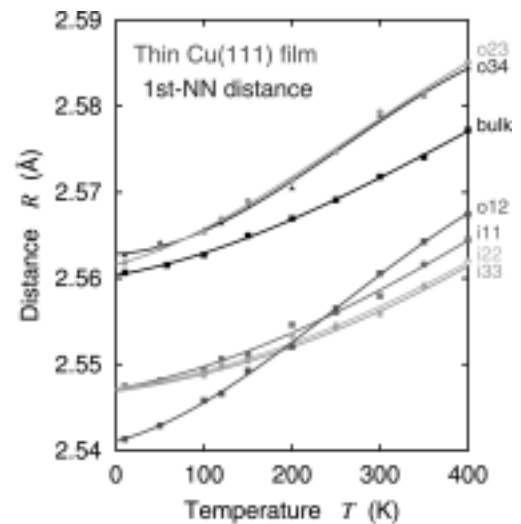


図6 Cu(111) 薄膜における  $C_2$ 。たとえば 12 は第 1 層と第 2 層間の  $C_2$ 。

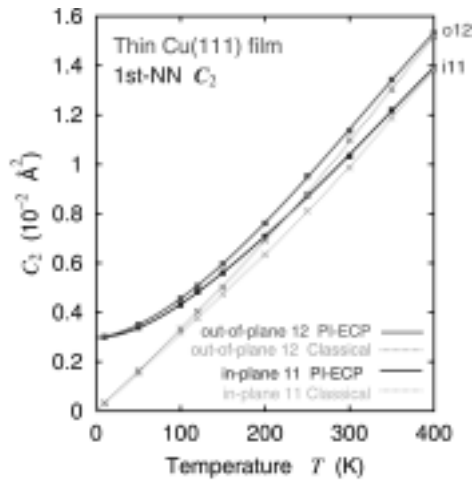


図7 Cu(111)薄膜における  $C_2$  のうち 11 (第1層内), 12 (第1層と第2層間)の量子論・古典論の比較。

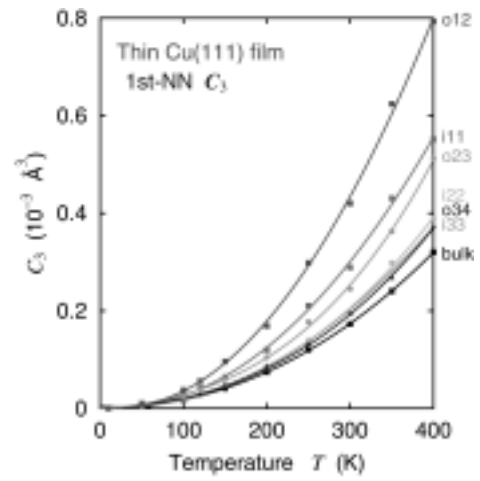


図8 Cu(111)薄膜における  $C_3$ 。たとえば 12 は第1層と第2層間の  $C_3$ 。