銅表面吸着リチウムの1次元構造

吉森 昭夫* 矢城陽一郎** 垣谷 公德***

1. はじめに

結晶表面に吸着した原子分子(以下簡単に吸着子と呼ぶ)は一般にきっちりとした2次元構造を作るか、全くランダムに吸着することが多いが、1次元構造を作ることも少なくはない。ここで1次元構造と呼んでいるのは結晶表面のある特定の方向に、ある程度発達した秩序構造を持ってはいるが、その構造の隣どうしの相関は弱いというようなものである。そのような構造は実験的に昔から知られていて⁽¹⁾、理論的にも1次元の問題が厳密解が得られることもあって、秩序が発達した方向に適用することはよく行われてきた。最近ではナノワイヤーというような興味もありよく研究されている。しかしその弱い方の相関について、うまく1次元モデルを設定して、厳密解が得られる利点を応用しようという試みはなされていなかった。ここで紹介したいと思うのはそのような我々の試み⁽²⁾⁻⁽⁵⁾の1部である。この試みはここで紹介する銅表面吸着リチウムの系⁽²⁾だけではなく、シリコン表面吸着金の系⁽³⁾にも適用し、一定の成功を収めた。

さて、栃原らによって、銅(Cu)結晶の(100)表面に室温でリチウム(Li)原子を吸着させた系の低速電子線回折の測定が行われた⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。それによると、被覆度 θ (表面Cu原子1個当たりの吸着原子数)が $0.325 \leq \theta \leq 0.4$ の範囲で下地のCu表面は(010)もしくは(001)方向に表面原子が1列ごとに抜けた溝構造、即ち原子列欠陥(missing row)構造をつくり、Li原子がこの溝の中に1次元的に並んで吸着し、下地のCu結晶の周期とは無関係な周期をもついわゆる非整合鎖を作る、 (2×1) と呼ばれる構造をとることがわかっている(図1)。また、 (2×1) 構造の回折パターンにはLi鎖内の比較的強い短距離秩序とLi鎖間の弱い短距離秩序によるものと思われる異方的な散漫散乱が観測され(図2)、栃原らによると、散漫散乱は第2ブリルアン帯域以遠には認められない⁽⁹⁾。この吸着表面は次に述べるような2つの点で興味がある。

まずこのCu表面の溝の中の1次元非整合鎖は理論的な興味がある。すでによく知られていることであるが、1次元調

図1 Li吸着Cu(100) (2×1) 再構成表面構造。やや小さい濃い球は吸着Li原子、大きい球は表面Cu原子、背後の球は2層目のCu原子。左上の長方形は (2×1) 構造の表面単位格子。αはCu(100)表面の格子定数。bはLi原子間の平均距離。φ_nは本文で定義された位相角。

和振動格子は不安定である。即ち、1次元格子で格子点上の原子が調和的な格子振動をしているとして、原子の振幅を計算すると、1次元格子の長さが大きい極限で、発散する。従って、実際に存在する1次元格子は一般には高度に非調和的な格子振動をしているものと思われる。固体表面上では一般には下地の周期ポテンシャルの影響を受けて、吸着子が1次元格子を形成しても、そのような不安定性は示さないが、非整合1次元格子は非整合格子をつくる相互作用の方が強く、下地の周期ポテンシャルは平均されて働かず、格子の長さが長くなると上記のように格子振動が非調和性を示すはずである。さらに、統計力学によると短距離力による1次元格子は長距離秩序を作れないので、短距離秩序しか存在しないはずである。以上のような基本的な性質が銅表面のLi1次元格子の場合には現実にはどのように現れているかは非常に興味がある。

もう一つ興味があるのは、固体表面上でこのような非整合1次元原子鎖が実現しているときは、当然このような非整合1次元原子鎖がある間隔を置いて周期的に並んでいることになり、その間の相互作用が期待される。それが強いときには結局2次元の秩序ができてしまうが、Cu表面の1次元非

* 岡山理科大学教授；総合情報学部(〒700-0005 岡山市理大町1-1)

** 岡山理科大学講師；総合情報学部 *** 岡山理科大学助教授；工学部

One-dimensional Structure of Lithium on Copper Surface; Akio Yoshimori, Yoichiro Yagi, Kiminori Kakitani (Faculty of Informatics, Okayama University of Science, Okayama)

Keywords: copper, lithium, one-dimensionality, incommensurate structure, structure factor

2001年1月9日受理

整合 Li 原子鎖の場合にはその相互作用は弱く、実験での結果は鎖間には弱いけれども程度の相関がある。つまり非整合 1 次元原子鎖の方向では比較的強い短距離秩序を示し、1 次元原子鎖に垂直な方向即ち鎖間には弱い短距離秩序があることになる。

方向によって強さの異なる、即ち異方性を示す短距離秩序がこの表面で存在していることになる。このような場合には 1 次元格子状では種々の厳密な取り扱いができることを応用して、強い短距離秩序のある方向と弱い短距離秩序の方向とでそれぞれ 1 次元問題を設定して、解くという手法を我々は開発した⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。この応用例としてもこの表面は興味がある。事実、運動学的な近似であるが、回折強度の厳密な構造因子表式を得ることができた。

われわれは析原らの提案した (2×1) 構造の模型に基づき、この小稿では鎖内の比較的強い短距離秩序については簡単な模型を用いる。Li 鎖間の相互作用模型として、一次元 XY 模型を採用して、鎖間の短距離秩序の問題を厳密に解いた⁽²⁾。その後 1 本の Li 鎖については非調和振動を考慮するために分子動力学を用いて問題を解いた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ここでは最初に述べた鎖間の短距離秩序の解について、模型の範囲内では厳密な、運動学的回折強度の表式が得られたこともあり、詳しく説明したい。

この模型では 2 つの Li 鎖の位置関係は鎖の位相差で記述する。次の節で、この模型を詳しく述べる。そして 3 節でその厳密解を与える。計算結果と実験との比較は 4 節で述べ、最後に簡単なまとめを付け加える。なおこの小稿は既に発表した解説⁽¹⁰⁾を全面的に書き改めたものである。

2. 模 型

まず Li 原子吸着前の Cu 結晶の(100)表面の単位格子が正方形であること、Li 原子吸着後にできる表面原子列欠陥即ち溝が正方形の辺の方向に 1 列ごとにできていること(図 1)、従って Cu 表面の単位格子が原子列欠陥に垂直の方向に 2 倍になること $((2 \times 1)$ 構造と呼ばれる理由である)、表面原子列欠陥がその正方形の二つの辺の方向のどちらにできてもよいから列の方向の 90 度異なる二つの吸着誘起再構成領域ができることになることなどに注意したい。以下の話はそのひとつの再構成領域の中に限る話である。

実験結果から提案されている模型では、 n 番目の鎖内にある m 番目の原子の位置ベクトル $\mathbf{r}_{nm}$ は、

$$\mathbf{r}_{nm} = \left(2na, \left(m + \frac{\varphi_n}{2\pi} \right) b \right), \quad (1)$$

で表される(図 1)。ここで a は Cu 結晶の格子定数で、 b は Li 鎖内の平均の原子間隔で、

$$b = a/(2\theta), \quad (2)$$

で与えられる。被覆度 θ は Li 吸着前の表面 Cu 原子当たりで定義されており、溝が 1 列置きにできていることを考えれば、 $2\theta = 1$ で溝から抜けた Cu 原子数と吸着 Li 原子数が同じになる。 θ が一般の値の時に、吸着 Li 原子がお互いに強く反発しあって、溝の端から端まで広がるとすれば、平均の原子間隔は 2θ に逆比例するはずで、上記の理由で $2\theta = 1$

で $b = a$ であるから比例定数が定まって式(2)が得られる。実験によれば b は $0.375 \leq \theta \leq 0.4$ に対応して $1.33a \geq b \geq 1.25a$ まで変化する。

今仮に格子定数 b で非整合 1 次元格子がきっちりできているとすれば、前に述べたように下地の Cu 結晶との相互作用は平均して消えるので、この非整合 1 次元格子は下地に対してどのような位置にいてもエネルギーは同じである。この鎖はその意味での全体としてずらすことができるという自由度をもっている。一方ある原点を定めて、この自由度を測ることにすると、この鎖が無限に長いとすれば鎖の周期性から格子点がこの原点と一致すればこの鎖は同じ位置にあることになる。

格子点と原点の距離は b より小さい範囲で定義すれば十分であることになる。その距離を $\varphi_n b/(2\pi)$ として定義したのが位相角 φ_n である。当然 $0 \leq \varphi_n \leq 2\pi$ である。

実際はこの鎖は第 1 節で述べたように、短距離秩序しかもてないので、局所的に平均間隔 b を保っていることになる。この平均間隔が保たれている距離を相関長 Mb と呼ぶことにする(M 個の Li 原子が相関長の中に含まれている)。このような距離を目安として、上述の位相角で鎖の位置を記述することができることになる。相関長より遠いところでは乱れていて平均すれば原子位置は一樣になってしまう。

ある鎖と隣の鎖との位置関係は結局位相角の差で記述されるから、一般に隣り合う n 番目と $n+1$ 番目の鎖の間の相互作用のエネルギー H は $\varphi_n - \varphi_{n+1}$ の 2π を周期とする周期関数になるはずで、また $H(\varphi_n - \varphi_{n+1}) = H(\varphi_{n+1} - \varphi_n)$ も成立すると思われるから、この相互作用のエネルギーをフーリエ級数に展開し簡単のために定数を除く最初の項を取ることにすると、

$$H = \sum_{n=1}^N J \cos(\varphi_n - \varphi_{n+1}), \quad (3)$$

を得ることになる。ここで、

$$J = MJ, \quad (4)$$

で、 $J(J > 0)$ は鎖中の 1 つの Li 原子が隣の鎖との相互作用のエネルギーの大きさで、相関長の中には M 個の Li 原子がいるので、式(4)が得られる。実験結果に対応して、 $J > 0$ とした。つまり、相隣る鎖の位相は π だけずれる傾向が実験では認められるというわけである。式(3)がわれわれが設定した鎖を構成単位とする鎖に垂直な方向での 1 次元模型のハミルトニアンである。この模型は実は統計力学でよく知られている 1 次元 XY 模型と呼ばれる模型に他ならない。

以上のような近似は、厳密に解くことができる相互作用が異方的なイジング模型を同じ近似で解いた結果と厳密解とを比較し正しい答えが得られることから、問題ないことが確かめられている⁽⁵⁾。

3. 理論的解析

ハミルトニアンが式(3)で与えられる系の統計力学は種類の解法があるがここでは転送行列法を用いて解く。解を得るための詳細についてはこの解説の主眼ではないので省き、結果を述べることにする。境界条件としては $N+1$ 番目の鎖

は1番目の鎖と同じふるまいをするという周期境界条件を用い、状態和 Z は

$$Z = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\lambda_n)^N, \quad (4)$$

$$\lambda_n = 2\pi(-1)^n I_n(\beta\bar{J}), \quad (5)$$

と得られる。ここではボルツマン定数を k_B 、絶対温度を T として、 $\beta=1/(k_B T)$ で、 z を複素変数として $I_n(z)$ は $I_n(z) = (-1)^n J_n(iz)$ で定義されるベッセル関数 $J_n(x)$ の解析接続である。

散乱ベクトルを q として、運動学的な近似での構造因子 $I(q)$ は

$$I(q) = e^{-2W} |f(q)|^2 \langle n_q n_{-q} \rangle, \quad (6)$$

$$n_q = \frac{1}{NL} \sum_{n,m=1}^{N,L} e^{-iq \cdot r_{nm}}, \quad (7)$$

で与えられる。 e^{-2W} はディバイ・ワラー因子、 $f(q)$ は原子形状因子、 $\langle AB \rangle$ は熱平衡状態での平均(熱平均)で

$$\langle AB \rangle = \prod_{n=1}^N \int_0^{2\pi} d\varphi_n AB e^{-\beta H} / Z, \quad (8)$$

で与えられる。式(6)、(7)ではLi原子だけを考えている。式(7)はLi原子の表面分布関数のフーリエ変換で、 L は鎖の中の原子数である。低速電子線回折の強度を求めるためには多重散乱を考慮した解析が必要だが、今問題にするLi原子の鎖による回折の強度は弱く、運動学的な取り扱いでもそう悪くないと思われる。さらに式(7)でのLi原子の鎖に沿っての和については最初の節で述べたように大胆に相関長の長さの鎖で近似してしまう。この取り扱いは少し乱暴であるが、あるLi原子から見れば相関長程度は平均の原子間距離を保っていて、かなり離れば秩序はなくなってしまうのであるから最も簡単な近似としては妥当であろう。この近似は後に行った分子動力学の計算からはある程度保証されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。したがって、相関長で定義された M を用いて、 $L=M$ とおく。

そうすると、構造因子を決める $\langle n_q n_{-q} \rangle = f(q_x, q_y)$ は

$$f(q_x, q_y) = \left(\frac{1}{M} \frac{\sin(Mbq_y/2)}{\sin(bq_y/2)} \right)^2 \frac{1}{N^2} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{n'=0}^{N-1} e^{i2(n-n')aq_x} \times \left\langle \exp \left[i \left(\frac{bq_y}{2\pi} (\varphi_n - \varphi_{n'}) \right) \right] \right\rangle, \quad (9)$$

のように計算できる。右辺の熱平均値の部分は、

$$\langle e^{i(bq_y/2\pi)(\varphi_n - \varphi_{n'})} \rangle = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\frac{\lambda_l}{\lambda_0} \right)^{|n-n'|} \frac{\sin^2(bq_y/2)}{(\pi l - (bq_y/2))^2}, \quad (10)$$

と計算される。ここで、 l は整数である。式(10)の結果を用いて、 $f(q_x, q_y)$ は N の非常に大きい極限で、

$$f(q_x, q_y) = \left(\frac{1}{M} \frac{\sin(Mbq_y/2)}{(bq_y/2)} \right)^2 \left(\frac{1}{N} \frac{\sin(Naq_x)}{\sin(aq_x)} \right)^2 + \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{M} \frac{\sin(Mbq_y/2)}{(\pi l - bq_y/2)} \right)^2 \times \frac{1}{N} \frac{\sinh \gamma}{\cosh \gamma_l - \cos[2aq_x - l\pi]}, \quad (11)$$

と計算される。 x 軸をLi鎖に垂直にとり、 y 軸を平行にとる。式(11)の第一項が基本反射を表し、第2項が散漫散乱を与える。ここで γ_l は

表1 $\beta\bar{J}=1.1$ の時の γ_l および $\cosh \gamma_l$, $\sinh \gamma_l$ の値。

l	γ_l	$\sinh \gamma_l$	$\cosh \gamma_l$
0	0.00	0.00	1.00
1	0.733	0.800	1.28
2	2.07	3.91	4.03
3	3.79	22.2	22.2
4	5.79	164	164
5	8.01	1.50×10^3	1.50×10^3

図2 Li 吸着 Cu(100) (2×1) 再構成表面の低速電子線回折スポットの実験結果の概念図。 x, y 軸は図1と同じ。ディバイ・ワラー因子と原子形状因子の効果は入っていない。

$$\gamma_l = -\ln \left(\frac{I_l(\beta\bar{J})}{I_0(\beta\bar{J})} \right) > 0, \quad (12)$$

で与えられる(表1)。式(11)の右辺の第2項は式(10)にもどって、 $\beta\bar{J} \rightarrow 0$ 即ち絶対零度の極限では、

$$\frac{\lambda_l}{\lambda_0} \rightarrow 1, \quad \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\frac{\lambda_l}{\lambda_0} \right)^{|n-n'|} \frac{\sin^2 \left(\frac{bq_y}{2} \right)}{\left(\pi l - \frac{bq_y}{2} \right)^2} \rightarrow 1, \quad (13)$$

となることに注意すると、散漫散乱の項をあわせて、完全な秩序がある場合の強度の表式に移る。勿論このことは実際の表面が低温でそうなるかどうかという問題とは別問題である。式(11)の第2項の表式は最初の q_y に依存する因数の分母が回折の表式として正弦関数を含まず、見慣れない形をしていてレフェリーに理解してもらえず、式(13)の極限を示して始めて納得して貰いたいきさつがある。

4. 結 果

$f(q_x, q_y)$ を計算するために必要なパラメータは、 $\beta\bar{J}$ と M である。ここではこれらのパラメータは式(6)と実験を比較することによって定めることにする。低速電子線回折の実験結果の概念図を図2に示す。大きい球のように見えるのは基本反射で、中心の球が(0,0)反射に対応する。散乱波数ベクトルの成分の x, y 軸も示してある。小さい長円球のよう

図3 ストリーク・スポットの強度の散乱波数ベクトルの x 成分 q_x 依存性の l による変化。

図4 ストリーク・スポットの強度の散乱波数ベクトルの x 成分 q_x 依存性の実験と理論の比較。

図5 ストリーク・スポットの強度の散乱波数ベクトルの y 成分 q_y 依存性の実験と理論の比較。実験の $q_y=0$ よりのピークは別の原因による。

に見えるのが、溝の中の1次元Li原子に基づく散漫散乱と呼んできた反射で、長円の長軸の方向に散乱強度が尾を引いており、短軸の方向にも基本反射に比べれば少し強度の尾を引いている。このようなようすを持つ反射をストリーク・スポットと呼ぶ。このストリークスポットの強度の散乱ベクトル依存性即ち q_x, q_y 依存性を式(6)と実験強度とを比較しようというわけである。

式(6)には $f(q_x, q_y)$ の他に原子形状因子とデバイ・ワラー因子からの寄与があるが、模式図から明らかなようにストリーク・スポットといっても波数ベクトル空間でかなり狭い領域を問題にするので、これらの因子の q_x, q_y 依存性は緩やかであるとして無視するのはそんなに悪い近似ではなさそうである。従って式(6)で与えられる強度 $I(\mathbf{q})$ は $f(q_x, q_y)$ に比例することになる。勿論異なるスポットを比較するときにはこの二つの因子は当然必要になる。概念図2にはこの二つの因子の効果は入っていない。

$f(q_x, q_y)$ のストリーク・スポットは式(11)の第2項の最初の q_y を含む因子から、まず $q_y = 2l\pi/b$ (l は0でない整数)のところに現れる。次に q_x 方向を調べて、 $l=1, 2, 3$ の結果を図3に示す。ストリーク・スポットは $|l|=1$ のときだけ、 $q_x = (2m+1)\pi/(2a)$ (m は整数)のところに現れ、 $|l|=2, 3$ のときには $|l|=1$ のときのようなピークは現れない。このことは実験で観測されている依存性($l=2, 3$ に対応するところ、即ち、第2ブリルアン帯域以遠($q_y = \pm 4\pi/b, \pm 6\pi/b, \dots$)ではストリーク・スポットが見えない⁽⁹⁾)と一致している。つまり、構造因子の段階で第2ブリルアン帯域以遠では消えてしまうことがわかった。実験と理論を比較したグラフを $\theta=0.4$ の場合に図4に示す。この結果から $\beta\bar{J}$ は1.1とすれば実験とかなりよい一致が得られることもわかった。結局ストリーク・スポットは $q_x = (2m+1)\pi/a, q_y = \pm\pi/b$ の位置に現れ、実験結果と一致することになる。

次に、 q_y 方向の強度依存性を計算結果と実験を比較したグラフをやはり $\theta=0.4$ の場合に図5に示す。 $M=6$ としてかなりよい一致が得られる。実験の q_y の0に近いところで強度のピークは実験家によれば別の理由に基づくものであ

る。実験は室温で行われていることから、Li鎖間の相互作用 J は、得られた $\beta\bar{J}=1.1, M=6$ および $T=300$ Kを用いて、 $J=7.7 \times 10^{-22}$ J (=4.8 meV)が得られた。

5. ま と め

ここで強調したいことは、前節で計算された数値はそんなに重要ではないということである。というのも、我々は模型を設定するために多くの近似を使っているからである。とはいっても、得られた数値の大きさをみるともっともらしいと思われる。そして、 $|l| \geq 2$ に対応するストリーク・スポットも存在しないことも証明できた。この結果は、この系に対するこの簡単な模型と我々の物理的描像とそして運動学的近似ではあるが構造因子の厳密な表式を支持するものである。そして、 $M=6$ という結果についてはいろいろな原因が考えられるだろうが、一つには、鎖の本質的な不安定性によるLi原子の配列の相関長であると考えられる。鎖のサイズはそのほかにもドメイン境界、ステップや表面欠陥で決まる場合もあるが、この結果はもっと詳しい分子動力学計算で支持された⁽⁸⁾。

文 献

- (1) 例えば、L. J. Whitman, J. A. Stroschio, R. A. Dragoset and R. J. Celotta: Phys. Rev. Letters, **66**(1991), 1338.
- (2) Y. Yagi, K. Kakitani and A. Yoshimori: Surf. Sci., **313**(1994), 1.
- (3) Y. Yagi, K. Kakitani and A. Yoshimori, Surf. Sci., **356**(1996), 47.
- (4) Y. Yagi, K. Kakitani and A. Yoshimori: Surf. Sci., **363**(1996), 331.
- (5) Y. Yagi: Thesis, Graduate School, Okayama University of Science, (1995).
- (6) H. Tochiwara and S. Mizuno: Surf. Sci., **279**(1992), 89.
- (7) H. Tochiwara and S. Mizuno: Surf. Sci., **287/288**(1992), 423.
- (8) S. Mizuno, H. Tochiwara and T. Kawamura: Surf. Sci., **292**(1992), L811.
- (9) H. Tochiwara and S. Mizuno: 私信.
- (10) 矢城陽一朗, 垣谷公徳, 吉森昭夫: 固体物理, **30**(1995), 46.