

固体表面上の分子動的過程にたいする シミュレーション技術の開発

尾関雅志¹⁾・清水雄一郎²⁾

Development of Simulation Analysis for Dynamical Behaviors of a Molecule on a Solid Surface

Masashi OZEKI, Yuichiro SHIMIZU

Abstract

A new method of a trajectory simulation of dynamical behaviors of a molecule on a solid surface has been developed. A slab of a solid surface, with periodic boundary conditions in two dimensions, is employed in the calculation. In order to maintain the surface temperature, friction and stochastic forces are included in the simulation program. Pairwise potentials are adopted for the interaction between molecule-surface atoms, inner molecule atoms, and surface atoms. The simulation describes the experimental result and provides some important insights into the dynamics of the scattering of a molecule from a solid surface.

Key Words:

Simulation, Scattering, Pairwise potential

1. はじめに

半導体、絶縁体、金属などの表面における反応分子の振舞いを明らかにすることは、結晶成長やエッチングプロセスの解析に極めて重要である。現在、結晶成長やエッチングプロセスにおける表面反応過程の研究の多くは、成長またはエッチングすべき基板を反応システム内に入れて、ある適当な条件の下で原料分子と基板表面とを反応させ、成長やエッチングを行った後に反応システムから取り出した後、基板表面を観測して成長やエッチング過程を解析するという手法がとられている。いわば反応システムはブラックボックスとなっている。この問題に対処するためにエッチング中の反応表面にたいするエリプソメトリーや電子線回折、エッチングガスにたいする赤外吸収分光やレーザー誘起蛍光分光などの「その場観察」が試みられている。

しかしながらナノテクノロジーの分野では、原子1層の単位で、結晶成長を行ったりエッチングする表面プロセス技術が要求されている。このような原子オーダー精度での表面プロセス技術の開発では、上記「その場観察」技術では極めて不十分である。特に表面に飛来した個々の原料分子と材料表面を構成する個々の原子とのミクロスコピックな相互作用(反応過程)、その時間経過である反応ダイナミクスの理解については、従来観測法が与える情報のみでは不十分である。

結晶表面に飛来する分子の中で結晶表面に捕獲された分子は、表面で基板結晶を構成する原子との反応過程に入ったり、ある時間表面滞在した後に表面から脱離してゆくというような過程をとるであろう。また飛来分子の中にあるものは、表面に捕獲されることなく再び空間に散乱されるという過程をとるであろう。これら過程は、飛来する分子の分子状態や並進エネルギー、基板表面の原子構造や温度に大きく依存する。また分子が基板上のどこにどのようなタイミングで衝突するかによって、その後の分子のたどる過程は異なってくる

1) 電気電子工学科教授

2) 電気電子工学科教育補佐員

る。

このように原料分子と固体表面の反応では、個々の分子の反応過程は様々であり、ひとつひとつの反応過程の総合として結晶成長やエッチングプロセスが観測されるのである。このような意味で分子と基板原子を含む反応経路の数は、無限大といえるほど多いわけであるから、反応システムをシミュレーションするためには、なんらかの統計処理をする必要がある。

さて個々の原料分子と結晶表面との反応過程をシミュレーションするのに、量子力学的第一原理を用いて厳密に計算する手法がある。残念ながらこの手法を用いた場合には、一つの反応過程をシミュレーションする計算時間は極めて長い。たとえば500個程度の原子を含む系の反応シミュレーションでは、最新のスーパーコンピュータを用いても、1ピコ秒程度で終わるひとつの反応過程の計算には1週間オーダーの計算時間を要するであろう。これでは、時間的にも資源的にも我々が目指すシミュレーション遂行は、殆ど不可能である。

本論文では、この困難を打開するために原子間ペアポテンシャルを用いて反応過程を反応分子のたどる軌跡(トラジェクトリー)として計算し、多数の軌跡を統計処理することにより結晶成長やエッチングプロセスに関わる反応ダイナミクスをシミュレーションするために開発された手法について述べる。

2. ペアポテンシャル

本研究で採用した手法は、原料分子と表面原子間のポテンシャルを理論的に予想されるペアポテンシャル(2体間ポテンシャル)で近似して計算を進めるという方法である。この手法では、数百の原子を含む現在の系においてもひとつのトラジェクトリー計算に数分オーダー以下の時間しか必要としない。したがって適切なペアポテンシャルから力の計算を行い、ランジュバン方程式を解いてゆくとこの計算手法によりシミュレーションプログラムの開発を進めた。

システムに含まれる原子の間のポテンシャルを最適化することは、計算の精度を上げるために重要である。また計算速度の観点からもポテンシャルの形を最適化する必要がある。以下に各種ポテンシャルの考察を行う。

2.1 原料分子と表面原子間のポテンシャル

原料分子と表面原子間のポテンシャルとしていくつかの pair ポテンシャルの検討を行った。非結合原子間の相互作用エネルギーは、核間距離がそれぞれのファンデアワールス半径の和より小さいと急激に大きくなり斥力が働く。分子力学としてしばしば採用されるこの斥力ポテンシャルは、いわゆるレナードジョーンズ型ポテンシャル¹⁾であり一般的に

$$V(r) = E_0 \left\{ \left(\frac{r_i}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_i}{r} \right)^6 \right\}$$

なる形をしている。ここで E_0 および r_i は、それぞれエネルギーおよび距離のディメンジョンを持った定数であり、ポテンシャル井戸の深さおよびファンデアワールス半径に関連している。このポテンシャルの欠点は、高次の微分を含む計算では、1項目の交換反発項が多くの場合過大になりすぎて困難をきたすようになることである。本研究においても分子が結晶表面に最接近する近辺で発散するケースがしばしば発生した。この困難は交換反発項を exp 型にするという手法により回避することができた。つまり pair ポテンシャルとして以下の形をとると仮定した。

$$V_{m-s}(r) = E_{m-s} \left\{ 2.9 \times 10^5 \exp\left(-12.5 \frac{r}{r_{m-s}}\right) - 2.25 \left(\frac{r_{m-s}}{r}\right)^6 \right\}$$

ここで E_{m-s} および r_{m-s} はそれぞれエネルギーおよび距離のディメンジョンを持った定数であり、ポテンシャル井戸の深さおよびファンデアワールス半径に依存する項である。

2.2 分子内原子間ポテンシャル

原料分子を構成する原子間ポテンシャルは、古くから Herzberg らによって詳しく研究が行われてきている²⁾。現在の場合この原子間ポテンシャルは以下に示す Morse ポテンシャル³⁾で表すのが実用的であろう。

$$V_{m-m}(r) = E_{m-m} [1 - \exp(-\beta(r-r_e))]^2$$

ここで E_{m-m} は、解離エネルギーであり、 β は分子振動数 ω_e および換算質量 μ_A を用いて

$$\beta = 1.2178 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{E_{m-m}}}$$

であらわされる。

2.3 基板結晶内の原子間ポテンシャル

基本となる結晶構造は、絶対零度の条件下で第一原理計算したものを用いる手法をとる。第一原理計算の手法はここでの主題でないので詳しく述べないが、我々は基底関数系として「Los Alamos EPC」関数系を選び密度半関数法 (Density Functional Method)⁴⁾により計算する手法をとった。

さて得られた結晶構造をもとに結晶を構成する原子の間に働くポテンシャルを、つぎのように決めた。ある原子の最近接原子との間のペアポテンシャル $V_{s-s1}(r)$ 、第二近接原子との間のペアポテンシャル $V_{s-s2}(r)$ をいづれも調和振動子ポテンシャルと仮定し、以下のよう

$$V_{s-s1}(r) = E_{s-s1} (r - r_{s-s1})^2$$

$$V_{s-s2}(r) = E_{s-s2} (r - r_{s-s2})^2$$

この近似は、パラメーター E_{s-s1} と E_{s-s2} を最適に選ぶことができたいへん良い結果を得ることができた。本研究では、最近接格子位置 (nearest neighbor pairwise) を占める原子間の力の定数、および第2番目の格子位置 (second neighbor pairwise) の原子間の力の定数を対象とする基板固体に関するフォノン散乱の実験に一致するように最適化した。

3. 時間発展アルゴリズム

採用した計算手法は、いわゆる分子動力学法を基本としている。原子に働く力 F は、前章で述べた原子核系の運動を記述する各種ポテンシャル関数の勾配 (gradient) をとることにより

$$F = -\nabla_{R_I} V(\{R_I\})$$

により記述される。ここで $\{R_I\}$ は考えている原子に働く力を及ぼす他のすべての原子からの距離ベクトル (座標間の差ベクトル) の集合を示している。計算に用いた座標系は反応場 (主座標系) および基板表面原子にたいしては、同じカーテシアン座標系 (主座標系 (x, y, z)) を用い、分子内では分子軸に固定されたカーテシアン座標系 (x', y', z') を用いて座標計算を行った後にオイラー角 (ϕ, θ, ψ) を用いた以下に示す変換行列により主座標系に変換した。

$A =$

$$\begin{pmatrix} \cos\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \sin\phi & -\sin\phi \cos\theta - \cos\theta \sin\phi \cos\phi & \sin\theta \sin\phi \\ \cos\phi \sin\theta - \cos\theta \cos\phi \sin\phi & -\sin\phi \sin\theta - \cos\theta \cos\phi \cos\phi & -\sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi & \sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix}$$

基本とした数値計算は、(1) 拡張した Verlet アルゴリズム (蛙跳び法) により時間発展を記述する方法 (2) 分子の形を一定に保ち時間発展を記述する拘束系アルゴリズム (Rattle 法) の2種類を主として用いた。拡張 Verlet アルゴリズムにおける時間発展の記述は以下のようなものである。時刻 t における位置と速度を $x(t)$, $v(t)$ とすると、時刻 $t + \Delta t$ における位置と時刻は

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t v(t + \Delta t / 2)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t - \Delta t / 2) + \Delta t F(t) / m$$

により与えられる。ここで $F(t)$ は対象とする原子に加えられる力の総和 (上式参照) を m は原子の質量である。通常の Verlet アルゴリズムと拡張 Verlet アルゴリズムを用いて本研究の trajectory 計算を行ったところ単位計算時間当たりの誤差は、前者に比べて後者は25%~50%程度に減少することがわかった。

また拘束系アルゴリズム Rattle 法は、H.C.Anderson によって開発されたアルゴリズムであり⁵⁾、以下に示す拘束の下で時間発展を記述する差分方程式を次々と解くことにより trajectory をうるができる。二つの原子 i と j の間の距離を $r_i(t) - r_j(t)$ とし、あるべき距離を d_{ij} とすると拘束は、

$$\sigma_{ij}(\{r(t)\}) \equiv [r_i(t) - r_j(t)]^2 - d_{ij}^2$$

で与えられる。Rattle 法では、この拘束を時間ステップ毎に修正しながら時間展開を計算してゆく。

以上の二つの時間発展アルゴリズムは、一長一短があるが、我々が主として用いたのは、前者の拡張 Verlet アルゴリズムである。これは後者の Rattle 法が、原料分子が激しい基板表面との衝突の際にしばしば分子の破壊 (分子を構成する原子がバラバラになる) という自己矛盾を持っている点とこの破壊を避けるようとして時間ステップ毎の分子内原子位置の修正時間を大きくするとひとつのトラジェクトリーを計算するのにたいへん長い時間を要するためである (我々が計算した多くの系では、この際の修正時間が計算時間の大半を消費してしまうという事態が生じた)。

4. 基板と温度の導入

2.3 節で述べた第一原理により計算した基板表面は、50～100個程度の原子を含み4層から10層程度の原子層を持ったいわゆるスラブである。このスラブは小さいながら、金属の場合には最表面原子の格子緩和が起こり、半導体の場合にはバルク内結晶構造とは異なる再構成表面を持つように現実の清浄表面が再現されている。

さて表面に入射してくる塩素分子は、基板表面 (x-y 表面) のかなり広い領域からの力を受ける。このために図1に示すように、の基本座標系を x 方向、y 方向に周期的境界条件を満足させ拡張し大きな x, y 基板表面を作成し計算を進めた。

図で基本原子構造は、第一原理から計算した原子構造を表す領域であり (この場合6原子層からなっている)、この基本領域を x 方向、y 方向いずれも5倍になるように拡張している。どの程度の大きさに拡張するかは、入射分子と基板原子との相互作用ポテンシャルの大きさによって決めることになる。

さらに本計算では、入射分子は x-y 平面をかなり大きく移動するのに対応して、この拡張領域を入射分子の x-y 位置によってシフトさせた。つまり図で入射分子の (x, y) 座標がつねに拡張 x-y 平面の中心となるように、拡張領域をシフトさせながら計算を進める手法をとった。こうすることにより意味のない遠く離れた原子間のポテンシャル計算を省略することができる。

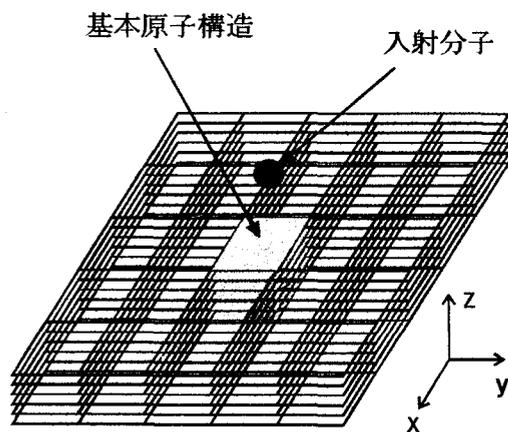


図1 ポテンシャル計算のための拡張 x-y 平面

基板表面の温度は、結晶成長やエッチングプロセスに、大きな影響を与えることはいうまでもない。化学反応のみならず分子散乱や入射分子の表面の捕獲 (trapping) にも大きな影響を及ぼす。したがってシミュレーションにおいて基板に温度を与えることは、極めて重要なことである。しかしながら第一原理の計算で基板に温度を与えることは容易ではない。未だ有効なシミュレーション手段がないというのが現状である。ところがペアポテンシャルを用いる本開発シミュレーションにおいては、以下のように基板に温度を与えることができるのである。これは本シミュレーションのたいへん大きな長所である。

基板の原子は、有限の温度では熱振動を行っている。この熱振動を本シミュレーションでは如何なる手法で取り入れたかをのべよう。基板原子全体を熱振動させある温度を持たせるために、基板を構成するスラブの最下層の原子層に含まれる原子を熱擾乱させる。具体的には、最下層原子の z 軸方向にランダムな力を加えた。このランダム力は、下記に示す分散 σ をもつガウス分布を満足するような乱数計算により求めることができる。

$$\sigma = (2\gamma m k_B T / h)^{1/2}$$

ここでここで、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 m は原子の質量、 T は基板表面の温度である。また γ は、マルコフ摩擦 (Markoffian friction) を考慮した摩擦係数であり、

$$\gamma = (\pi/6) \omega_D$$

で与えられる。ここでここで ω_D は、固体それぞれに特有なデバイ振動数である (ω_D は、本シミュレーションでは実験から求めた値を用いた)。このような操作により基板原子系は、揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) を満足させることができ、基板表面の温度を、ある一定の値 T に保つことができる。

以上のランダム力は、プログラムの中では非常に小さい計算刻み (後に述べるように計算刻み δt は、 10^{-17} ~ 10^{-18} 秒のオーダーである) 毎に完全にランダム変数として取り入れてシミュレーションを進めた。

5. 入射原料分子

結晶表面に入射してくる原料分子は、Self-consistent Hartree Fock 法を持ちいて第一原理計算を行った。やはりこの計算も絶対零度に置ける計算であり、現実の温度はある分子運動を行うとともに分子回転などの自由をも持っている。このために入射分子の初期状態としてこれら自由度に所定の温度を与えるため、基板原子で行ったような操作を行った。

6. トラジェクトリプログラム

トラジェクトリシミュレーションプログラムのフローチャートを図2に示す。基板温度、分子の出発点のz座標(基板表面からの垂直距離)、分子の初速度(v_x, v_y, v_z)、分子の重心の試料表面に対する入射角度(オイラー角で表す)、分子の回転速度(分子自転)を初期設定パラメータとして入力する。またシステムを時間発展させる時の最小ステップ時間(この時間毎にすべての原子の位置、速度を計算することになる)、ステップ数(1トラジェクトリを計算するときの計算回数)、計算打ち切る分子z座標、統計処理をするためのトラジェクトリ数などをも初期入力する。これらの入力値の典型的な例として表1に示すような数値をあげる。

表1 初期パラメータの例

初期パラメータ	数値
初速度	3.0×10^3 m/sec
入射角度	{ $90^\circ, 120^\circ, 0^\circ$ }
ステップ時間	2.0×10^{-18} sec
ステップ数	1.0×10^7 step
計算打ち切り点	表面から 2.0×10^{-9} m
トラジェクトリ数	3.0×10^4 traces

初期条件には、最初に入力する上に述べたものの他に、統計処理を行うために計算機が自動で行う初期条件設定がある。これは分子の出発位置点のx座標、y座標および最初の分子配向である。これらの値は、乱数発生器で発生させ値に偏りがないように設定した。また基板に温度を持たせるために既に述べたように基板スラブの最下部の原子を揺乱させるために乱数発生器からの入力を用いた。

数々の初期条件設定の後、システムに含まれるすべての原子間に働く力の計算を行う。このために各原子間の

距離を計算する。この距離計算の後に前節で述べたペアポテンシャルにもとづき力の計算を開始する。システム

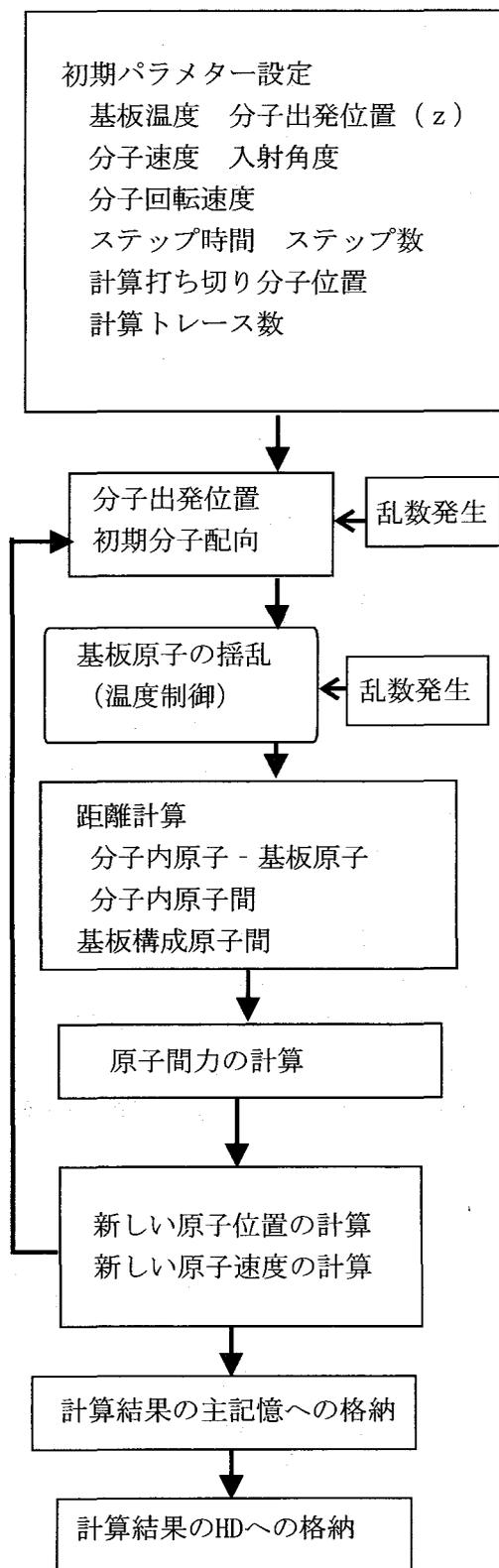


図2 計算のフローチャート

に含まれる原子の数は、500~1000個程度であるために力の計算は膨大になり、計算時間のかなりの部分を占める。この力の計算から既に述べた拡張した Verlet アルゴリズムにより1ステップ時間後の全原子の位置と速度を計算し、新しい位置と速度を得る。

また拘束系アルゴリズムにより時間発展を計算する場合には、新しい位置と速度の補正を行う。この補正時間にもかなりの時間を要することがわかった。拘束を緩やかにすると分子が分解してしまうことなどから、予想していたより拘束アルゴリズムは有効でないことも明らかとなった。したがって特別なケース以外は、この拘束アルゴリズムは用いていない。

計算結果は、適当な主記憶上のバッファを介してある記憶量になると自動的にハードディスクへ格納する。バッファのメモリーは、通常1メガビット程度を確保して計算を進めた結果、格納に要する時間は全体の時間に比べて1%以下で無視する程度であることがわかった。

データの主記憶への格納の後に、新しいステップに入り計算を繰り返すことになる。

以上のフローチャートにもとにC言語によるプログラムを作成した。プログラムは、24のサブプログラムからなり、合わせて7000~800行程度のものである。

7. トラジェクトリ

図3に、これまで述べてきたシミュレーション手法により求めたひとつのトラジェクトリーの例を示す。表面は、GaAs(001)であり基板結晶の黒丸は砒素原子を白丸は、ガリウム原子を表す。入射分子はターシャルブチルアルシン (tertiarybutylarsine: $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) であり16個の原子

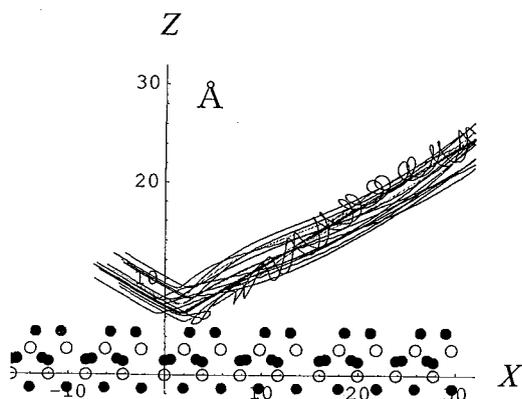


図3 $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ の16個の原子のトラジェクトリー

を含む分子である。軌跡のそれぞれは、分子内の16個の原子の軌跡を表している。この場合入射分子は衝突後に、表面に捕獲されることなく表面で散乱され表面から離れて行く。衝突により分子は全体として分子回転を始めるが分子内振動は、殆ど観測されない。衝突時に CH_3 基が激しく回転運動を始めるのが観測される。

入射併進エネルギーが小さいと、分子は表面ポテンシャルに捕獲され、時間とともに基板温度と熱平衡状態になろうとする。図4は、このような場合のトラジェクトリーであり、表面に近づき表面でエネルギーを失い表面に捕獲されている。基板表面はやはり GaAs(001)であり入射分子は2原子分子臭素(Br_2)である。

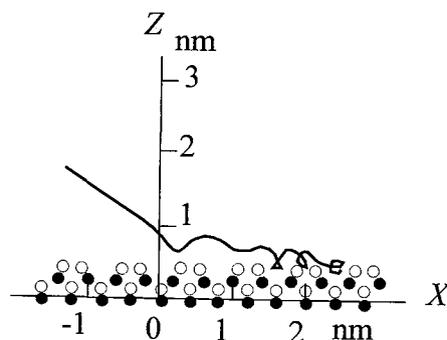


図4 捕獲される分子のトラジェクトリー

表面で捕獲されるかどうかは、入射分子の衝突前に持っていた並進エネルギー、表面衝突の際のエネルギー失活の大きさや散乱角度など複雑なパラメーターで決まってくる。しかし衝突前の入射分子の並進エネルギーが小さいほど、また分子にたいする結晶表面のポテンシャル井戸の深さが深いほど、分子は表面に捕獲されやすくなることは容易に予想されることである。

ここに見たように塩素分子が表面に衝突する過程は、その最初の衝突位置が決定的に重要であり、その後のトラジェクトリーを支配する。塩素分子の衝突位置は予測できず、実際の実験では分子ビームの照射される表面部分では分子は表面に均一にあたっているはずである。したがってシミュレーションでは衝突位置はどの場所にも平均して衝突するようにプログラムされている。計算している塩素分子が表面原子のどこにあたるかは乱数によって決められる (モンテカルロシミュレーション)。また衝突の瞬間に塩素分子の分子軸はある方位を持っており、

たとえ衝突位置が同じでも衝突の際の分子軸の方向によりその後のトラジェクトリーは異なる。この分子軸方位も分子の初期条件で全方位にわたり均一になるように乱数計算されている。さらに基板表面を構成している原子は、有限温度では熱振動しており衝突時の位置は確定できない。したがってこれも以後のトラジェクトリーに影響を与える。このように多くの確率変数をもつために実際には同じトラジェクトリーは計算上でもあり得ず、したがって極めて多くのトラジェクトリーを統計処理することが必要であった。このような状況から計算時間との兼ね合いが本トラジェクトリーシミュレーションを具体的に進める際の難問であった。

8. 表面散乱分子の散乱角度分布

結晶表面に捕獲されない入射分子は表面から散乱ないしは脱離するわけであるが、ここでは非弾性直接散乱する分子の散乱角度分布についての検討を行う。

実験モデルとしては、超音速分子線のようなエネルギーと入射角度の揃った原料分子が結晶表面に入射し、再び表面から散乱してくる分子を角度分解型の質量分析器でその角度分布を測定するといったケースをを考える。散乱分子の表面での出発点は超音速分子入射ビームの照射された部分（入射角を α としビーム径を $2R$ とすると

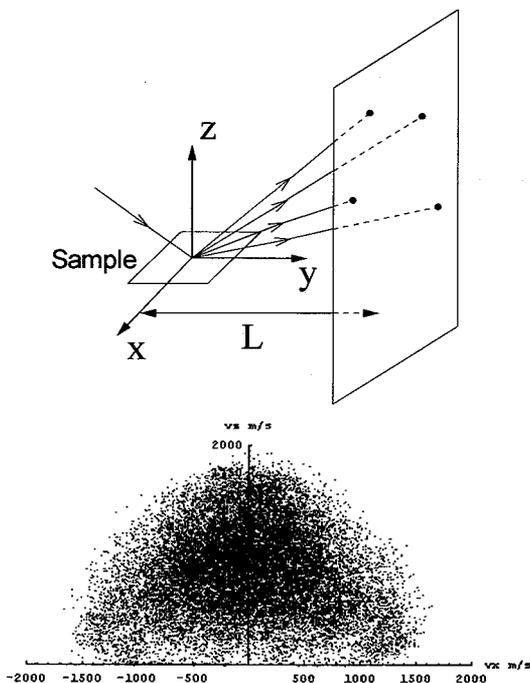


図5 表面散乱分子速度の(x, z)平面への投影

照射部の面積は $\pi R^2 \cos \alpha$)であり、そのディメンションは質量分析器までの距離に比べて十分に小さい。したがって散乱分子線測定器である質量分析器からみると表面の1点から塩素分子が飛び出してくるように見える。この様子を図5に示すように表面に垂直方向をz軸とし、入射平面を表す座標ををそれぞれx軸、y軸として表す。仮にx-z面に平行にビーム出発点からの距離Lについてを立ててそこに塩素分子が衝突する位置は、

$$\left(\frac{v_x L}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}, \frac{v_z L}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} \right)$$

となる。図5には、散乱後十分時間を経て表面ポテンシャルのトラジェクトリーに及ぼす影響が無視できるようになった時の速度(v_x, v_z)をプロットしたものである。計算は2原子分子である臭素分子がGaAs表面で散乱する 10^4 個のトラジェクトリー計算の結果を示している。プロットの濃淡がスポッティな形状で見られるのは、表面の原子オーダーの配列(トポロジー)を反映している。

さて、質量分析器がy-z平面内を試料を中心に回転するように配置されている場合を考える(一般的に実験ではこの配置をとるケースが多い)。したがって実際に実験で観測することのできる散乱分子の強度(散乱分子数)の角度分布は、シミュレーション上では、次のようにして求めることができる。

表面上の散乱分子の出発点を原点にとり、角度 θ の位置にある質量分析器までの距離をRとすると、

$$\begin{aligned} R \cos \theta - R \sin \theta d\theta < v_y R / \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} < R \cos \theta \\ R \sin \theta < v_z R / \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} < R \sin \theta + R \cos \theta d\theta \\ -1/2R d\phi < v_x R / \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} < 1/2R d\phi \end{aligned}$$

を満足する(v_x, v_y, v_z)を持つトラジェクトリーが質量分析器に入射し測定されることになる。

さて実験で通常用いられ質量分析器は、質量分析器に入射してくる分子をイオン化室(ionizer)に導入し分子がイオン化部を通過している間に電子ビームによりイオン化して質量分析する機構になっている。分子がイオン化部を通過中にイオン化されない場合には、観測されないことになる。したがって入射分子がイオン化される確

率は、分子がイオン化部を通過する時間に比例する。つまり分子の速度に反比例することになる。

$$\text{ionization probability} \propto \frac{1}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}$$

以上述べたような操作により、実験で観測される散乱（脱離）される散乱分子の角度分布とトラジェクトリーシミュレーション結果とを比べることにより実験の本質に深く迫ることができる。

9. おわりに

結晶成長過程やエッチング過程における動的な現象をシミュレーションする技法を開発した。これにより実験結果の解析は勿論のこと、実験では得られない結晶成長の原料分子の成長表面での動的な挙動やエッチングに用いるエッチャント分子のエッチング表面に関する詳細な情報をも得ることができる。また結晶表面は、半導体に限らず金属、絶縁体結晶などにも対応できる。特に基板結晶の温度が重要な場合（多くの場合そうであるが）、本シミュレーションは大きな威力を発揮する。

10. 謝辞

本研究にあたり先駆的な塩素分子の GaAs 表面での動的過程の研究を行ってこられた技術研究組合 フェムト秒テクノロジー研究機構の田中有博士との長時間にわたる詳細な討論に深く感謝致します。本論文内容にあたり有意義なご意見を頂きました宮崎大学工学部電気電子工学科碓哲雄教授および前田幸治助教授に感謝いたします。さらに計算機システムの運転に関してご援助を賜りました宮崎大学工学部森圭史朗技官に感謝致します。

参考文献

1. J.E.Lennard-Jones, Proc.Roy.Soc., Ser. A, **106**, 463 (1924); *ibid.*, **112**, 214 (1926).
2. G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", van Nostrand (1945).
3. P. M.Morse, Phys.Rev., **34**, 57 (1929).
4. P.J.Hay and W.R.Wadt, J.Chem.Phys. **82**, 270 (1985).
5. H.C.Andersen, J. Computational Phys., **52**, 24 (1983).