

密度汎関数理論による内殻電子束縛エネルギーの第一原理計算

尾崎泰助 東京大学物性研究所

1 はじめに

物質にある振動数以上の光を照射すると物質表面から電子が飛び出してくる現象は19世紀の後半にヘルツとハルバックスにより発見され、光電効果として古くから知られている。アインシュタインは1905年に光の粒子性、いわゆる光量子仮説を導入することで、電子が光子のエネルギーを受け取り物質表面から光電子として飛び出してくる過程として光電効果が理解できることを示した [1]。高分解能測定の高難しさから長らく光電効果は物質解析に用いられることはなかったが、シーグバーン等の努力により測定技術の飛躍的な進展があり、今日では光電子分光法は物質解析において最も広く用いられる手法の一つである [2, 3]。特に X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy) では照射光として X 線を用いることで、内殻電子が光電子として放出される。光電子の運動エネルギーを測定することにより、エネルギー保存則を考慮することで固体中での内殻電子の束縛エネルギーが得られる。内殻電子の絶対束縛エネルギーはほぼ元素毎に決定されているため、元素の指紋として利用することで表面近傍の元素組成分析が可能になる。また原子の置かれた化学的環境に応じて内殻電子の束縛エネルギーは敏感に変化し、その僅かな束縛エネルギーの違いを測定することで、表面近傍の構造やその時間変化を追跡することも出来る。そのため物質表面・二次元物質の構造や触媒の原子レベルでの反応機構の解析などに不可欠な実験手段となっている。近年では放射光施設を利用することで分解能が向上し、振動微細構造解析 [4]、磁気円二色性解析 [5]、スピン分解 XPS [6]、光電子ホログラフィー解析 [7] などの様々な発展が見られる。一方、その長い歴史と物質科学における重要性にも関わらず、最も基本的な測定量である内殻電子の絶対束縛エネルギーを密度汎関数理論に基づき高精度に算出する第一原理計算手法はこれまで知られていなかった。特に半導体や絶縁体の場合、光電子が飛び出した後には内殻ホールが生成して系の周期性が満たされなくなり、かつ系が帯電するため、理論的な取り扱いが困難となる [8, 9, 10, 11, 12]。また内殻電子の束縛エネルギーは化学的環境のみならず、スピン軌道相互作用や磁氣的交換相互作用により分裂し、実験結果の理論的解釈は容易ではない。密度汎関数理論に基づくこれまでの計算手法では予め内殻ホールを導入した擬ポテンシャルがひろく用いられており [8]、この場合には相対的な化学シフトの値のみが得られる。また、擬ポテンシャルを使用しない全電子計算手法の場合にも半導体や絶縁体の絶対束縛エネルギーの計算方法は知られていなかった。そのため、金属、半導体、絶縁体に関わらず統一して適用可能な高精度でかつ実用的な第一原理計算手法の開発が強く望まれていた。この問題を解決するために我々は最近、ペナルティ汎関数法と厳密クーロンカットオフ法を用いることで内殻電子の絶対束縛エネルギーを密度汎関数理論に基づき高精度に計算する新しい手法を提案した [13]。本手法を用いて金属、半導体、絶縁体の 8 つのケースに対して内殻電子の絶対束縛エネルギーを計算し、実験値と比較したところ、平均絶対誤差は 0.4 eV であり、その平均相対誤差は 0.16% であった。本稿では内殻電子の絶対束縛エネルギーを高精度に計算する本手法に関して理論とその計算事例を紹介する。

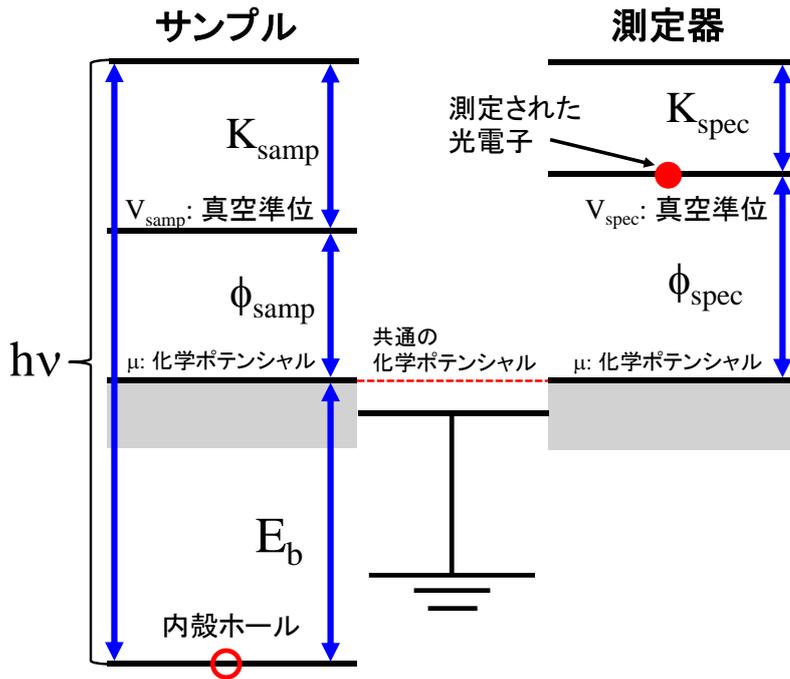


図 1: XPS 測定の様式図。

2 内殻電子の絶対束縛エネルギー

まず内殻電子の絶対束縛エネルギーが XPS の実験の際にどの様に定義されているのか整理する。図 1 に XPS 測定の様式図を示す。基底状態でのエネルギーは N 電子系 (始状態) の全エネルギー $E_i(N)$ と照射される光子のエネルギー $h\nu$ の和である。一方、X 線の照射後に光電子が放出し、測定器 (エネルギー分析器と検出器からなる) によって光電子の運動エネルギー K_{spec} が検出された時点でのエネルギーは内殻ホールを持った $N - 1$ 電子系 (終状態) の全エネルギー $E_f(N - 1)$ 、光電子の運動エネルギー K_{spec} 及びエネルギー分析器 (エネルギー分解能の高さから一般に同心半球型分析器が用いられる) における真空準位 V_{spec} の和である。X 線照射の前後でエネルギーが保存していると考えると次式が得られる。

$$E_i(N) + h\nu = E_f(N - 1) + V_{\text{spec}} + K_{\text{spec}}. \quad (1)$$

この等式では光電子が表面から放出される際の反跳エネルギーやサンプルの帯電効果は考慮されていない。反跳エネルギーは 0.01 から 0.1eV 程度であると見積られている [14]。またサンプルの帯電効果は内殻電子の束縛エネルギーを大きく変えるものであるが、物質固有の性質というよりは測定時の問題であるので、本稿では両者の効果は議論しない [15]。分析器近傍での真空準位 V_{spec} は化学ポテンシャル μ から分析器の仕事関数 ϕ_{spec} 分だけ上に位置しているので、 $V_{\text{spec}} = \mu + \phi_{\text{spec}}$ の関係にあり、この式を用いて式 (1) を書き換えれば次式が得られる。

$$h\nu - K_{\text{spec}} - \phi_{\text{spec}} = E_f(N - 1) - E_i(N) + \mu. \quad (2)$$

一般に実験では式 (2) の左辺により束縛エネルギー $E_b \equiv h\nu - K_{\text{spec}} - \varphi_{\text{spec}}$ を定義する。式 (2) の右辺より束縛エネルギー E_b は始状態と終状態における系のエネルギー差に化学ポテンシャル μ を加えたものであることが分かる。式 (2) は半導体、絶縁体、金属によらず一般に成り立つものであり、その右辺により内殻電子の絶対束縛エネルギーを第一原理計算から求めることが可能となる。しかしこの表式には化学ポテンシャル μ が含まれており、これは本来、実験によって決定されるものである。図 1 に示すようにサンプルと測定器はオーミック接触されており、共通の化学ポテンシャル μ を持っている。サンプルの大きさは分析器に比較して十分に小さいので、共通の化学ポテンシャル μ は分析器によってほぼ決定されているだろう。分析器の化学ポテンシャル μ は分析器毎に一定ではないし、また経時変化するものであるので、測定に依存しない表式を導出する必要がある。分析器の化学ポテンシャルの変化に伴いサンプルにはどのような変化が生じているのだろうか。サンプルと分析器の本来の化学ポテンシャルが異っている場合、両者のオーミック接触によって電荷の移動が発生しているだろう。巨視的にはこの電荷移動はサンプルと分析器の接触界面近傍のみに限定され、そこから電位ポテンシャルが発生する。この電位ポテンシャルは接触界面から離れたサンプル表面において一定電位となり、外部ポテンシャルのシフトを引き起こす。この様に考えれば、化学ポテンシャルを基準値 μ_0 から計り直すことが可能となる。つまり $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$ によって、サンプルにおける電位ポテンシャルがある標準値から $\Delta\mu$ だけシフトしていると考えるのである。始状態は N 電子系であり、終状態は $N - 1$ 電子系なので、それぞれの系のエネルギーは $E_i(N) = E_i^{(0)}(N) + N\Delta\mu$ 及び $E_f(N - 1) = E_f^{(0)}(N - 1) + (N - 1)\Delta\mu$ となる。 $E^{(0)}$ は基準値 μ_0 における系のエネルギーである。これらの表式を式 (2) に代入すれば、測定時の化学ポテンシャルに依存しない表式が得られる。

$$E_b = E_f^{(0)}(N - 1) - E_i^{(0)}(N) + \mu_0. \quad (3)$$

ここで μ_0 は任意の化学ポテンシャルであるので、この表式は内殻電子の絶対束縛エネルギー E_b はポテンシャルの基準値の選択には依存しないことを示している。通常的第一原理電子状態計算はゼロの一定電位の条件下で実行されるので、ゼロ電位をそのままポテンシャルの基準値として選択すれば、第一原理計算から補正をすることなしに内殻電子の絶対束縛エネルギー E_b が評価できることになる。また N が十分に大きい極限では始状態と終状態の μ_0 は一致すると考えられるので、計算では始状態の μ_0 を用いるのが妥当であろう。式 (3) は絶縁体、金属を問わず固体一般に適用できるものであるが、金属の場合にはその表式を簡単にすることが可能である [13]。フェルミ面上の各 k 点で微小な占有数変化 $dn = -ds/S$ (S はフェルミ面の面積) による全エネルギーの変化を考える。

$$E_f^{(0)}(N - 1) - E_f^{(0)}(N) = \int dn \frac{\partial E_f^{(0)}}{\partial n} = -\mu_0. \quad (4)$$

フェルミ面上では至る所、コーン・シャムの一電子エネルギーが μ_0 であることと、ヤナックの定理 [16] から $\frac{\partial E_f^{(0)}}{\partial n} = \mu_0$ であることに注意すれば、式 (4) の最終項が得られる。この式 (4) を式 (3) に代入すれば、金属に対する絶対束縛エネルギー $E_b^{(\text{metal})}$ の表式が得られる。

$$E_b^{(\text{metal})} = E_f^{(0)}(N) - E_i^{(0)}(N). \quad (5)$$

終状態における内殻ホールは金属中で価電子によって遮蔽されるであろうことは容易に想像されるが、理論的にも式 (5) によってその様な遮蔽描像は正当化されるのである。一方で半導体や絶縁体に対してはこの様な単純化は出来ないことに注意する。式 (3) 中の μ_0 に関してここで少し考察しておこう。半導体や絶縁体の場合には化学ポテンシャル μ_0 はギャップ中に存在しており、有限温度であれば、ある特定の値を持っている。実験においては化学ポテンシャル μ (計算上は μ_0) は不純物のドーピングや表面構造に敏感であることに注意する。つまり半導体や絶縁体の絶対束縛エネルギーは化学ポテンシャルを通して不純物ドーピングや表面構造にも敏感に依存しており、実験との定量的比較を行う際には、そのことに注意を払う必要がある。

3 終状態の計算

前節において内殻電子の絶対束縛エネルギーの一般式は式 (3) で与えられ、また金属の場合には式 (5) に簡単化されることを示した。本節ではその表式中の終状態の計算方法を議論する。絶対束縛エネルギーにおける分裂の主な物理的な要因は原子の化学的環境、スピン軌道相互作用、磁氣的交換相互作用である。前節において半導体や絶縁体では化学ポテンシャルもまた絶対束縛エネルギーを変化させる一要因であることを指摘したが、これは非局所的な影響であるのに対して、原子の化学的環境、スピン軌道相互作用、磁氣的交換相互作用は着目する原子サイトに局所的な影響を与えることに注意しよう。一般に物質中の各原子は異なる化学的環境に置かれており、それによって結合状態や価数状態が大きく変化する。結合状態や価数状態の変化は直接的には価電子状態の変化であるが、それが間接的に内殻電子の絶対束縛エネルギーに影響を与える。相対論の効果は内殻電子に対して顕著であり、 $l = 0$ の場合を除き、スピン軌道相互作用により大きな分裂を生じる。例えばシリコン原子の $2p_{1/2}$ 軌道と $2p_{3/2}$ 軌道の分裂幅は 0.6 eV である。それゆえ XPS の実験データを直接に解析するためにはスピン軌道相互作用を無視することは出来ない。XPS 測定時における磁氣的交換相互作用とは、内殻ホール生成による内殻スピン分極電子と価電子帯のスピン分極電子との磁氣的相互作用のことであり、磁性体において観測されるものである。これらの物理的要因を統一的に扱うためには内殻電子を明示的に計算に取り込み、さらにスピン軌道相互作用を含めた相対論の効果を考慮する必要がある。計算精度と計算効率を考慮し、これを実現する第一原理手法として最も妥当な方法の一つは相対論的擬ポテンシャルを用いるものである。擬ポテンシャル作成時に球対称場での近似のないディラック方程式を解くことで内殻電子に対する相対論効果 (質量項、ポテンシャル勾配項、スピン軌道相互作用項) を完全に取り込むことが可能である。擬ポテンシャルはこれらの相対論効果を含み構築され、使用時には 2 成分スピノール形式の波動関数に作用する。計算精度と計算効率の観点からバランスの取れた手法であると考えられる。擬ポテンシャル \hat{V}_{ps} の具体的な表式は次式で与えられる [17, 18]。

$$\hat{V}_{ps} = \sum_{lm} \left[|\Phi_J^M\rangle V_{ps}^{l+\frac{1}{2}} \langle \Phi_J^M| + |\Phi_{J'}^{M'}\rangle V_{ps}^{l-\frac{1}{2}} \langle \Phi_{J'}^{M'}| \right]. \quad (6)$$

ここで Φ は球対称場でのディラック方程式に対する角度成分の解析解であり、 $J = l + \frac{1}{2}$ 及び $M = m + \frac{1}{2}$ の場合と $J' = l - \frac{1}{2}$ 及び $M' = m - \frac{1}{2}$ の場合に対して、それぞれ次式で与えられる。

$$|\Phi_J^M\rangle = \left(\frac{l+m+1}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^m\rangle |\alpha\rangle + \left(\frac{l-m}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^{m+1}\rangle |\beta\rangle, \quad (7)$$

$$|\Phi_{J'}^{M'}\rangle = \left(\frac{l-m+1}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^{m-1}\rangle |\alpha\rangle - \left(\frac{l+m}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^m\rangle |\beta\rangle. \quad (8)$$

Y は球面調和関数、 α と β はスピン空間の基底である。この擬ポテンシャル \hat{V}_{ps} を用いることで、比較的少ない計算量で高精度に相対論効果を取り扱うことが可能となる。

次に光電子が飛び出した後の内殻ホールを自己無撞着に生成する方法を考えよう。内殻電子の絶対束縛エネルギーの計算には内殻ホール生成後における系の全エネルギーのみが必要であるので、本稿では全エネルギーだけに着目し、内殻ホールの生成過程は議論しない。内殻ホールは次式で定義される拡張された全エネルギー表式を導入することで、自己無撞着に生成することが出来る [13]。

$$E_f^{(0)}(N-1) = E_{\text{DFT}} + E_{\text{pen}}. \quad (9)$$

ここで第一項は通常の密度汎関数理論で定義された系の全エネルギーである。第二項は内殻ホールを生成するためのペナルティー汎関数であり、次式で定義される。

$$E_{\text{pen}} = \frac{1}{V_B} \int_B dk^3 \sum_{\mu} f_{\mu}^{(\mathbf{k})} \langle \psi_{\mu}^{(\mathbf{k})} | \hat{P} | \psi_{\mu}^{(\mathbf{k})} \rangle. \quad (10)$$

ここで ψ はコーン・シャム軌道、 f はフェルミ関数であり、その積分は第一ブリルアン域で実行する。また射影演算子 \hat{P} は原子のディラック方程式の動径関数解 R と式 (7) もしくは式 (8) から次式で定義される。

$$\hat{P} \equiv |R\Phi_J^M\rangle\langle R\Phi_J^M|. \quad (11)$$

ここで Δ に大きな数 (例えば 100 Ryd.) を割り当てると、特定原子の量子数 J と M で指定された内殻電子状態に大きなペナルティーが課されることになる。つまり量子数 J と M の内殻電子状態に電子が占有しようとするエネルギーが極端に大きくなり、結果として占有数がゼロになる。式 (9) の最適化は変分原理に従い、実行することが可能であり、次の修正されたコーン・シャム方程式が導出される。

$$\left(\hat{T} + v_{\text{eff}} + \hat{P}\right) |\psi_\mu^{(\mathbf{k})}\rangle = \varepsilon_\mu^{(\mathbf{k})} |\psi_\mu^{(\mathbf{k})}\rangle. \quad (12)$$

式 (12) のコーン・シャム方程式を自己無撞着に解くことで、内殻ホールが自己無撞着に生成される。あたかも X 線による内殻電子の励起後に光電子としてサンプル外に飛び去った状況を再現することが出来る。自己無撞着計算により内殻ホールは他の残された電子により遮蔽されており、準粒子描像が成り立っている。

式 (12) により内殻ホールを自己無撞着に生成することが可能となったが、内殻ホール生成後に系は電子を一つ失い $N - 1$ 電子系となる。金属の場合には式 (5) を用いて終状態を電荷中性として計算することが可能であるが、半導体、絶縁体の場合には $N - 1$ 電子系を取り扱うことが必要になる。周期境界条件下では内殻ホールが周期的に導入されることとなり、クーロン発散の問題が生じる。クーロン発散を避けるために背景電荷を導入することが一般的であるが、始状態の場合と比較して背景電荷によりポテンシャルの基準値が変化し、始状態と終状態の全エネルギーの比較が出来なくなる。クーロン発散の問題を回避し、さらにポテンシャルの基準値を変化させないようには厳密クーロンカットオフの方法を用いれば良い [19]。内殻ホールが生成した原子は一見、核電荷が Z から $Z + 1$ に増加したように見える。この見掛けの核電荷の増大を遮蔽するために該当原子とその周辺原子の価電子の再配列が起こる。再配列による遮蔽は局所的なものであると考えられるので、終状態の電子密度 ρ_f を二つの寄与に分ける。

$$\begin{aligned} \rho_f(\mathbf{r}) &= \rho_i(\mathbf{r}) + (\rho_f(\mathbf{r}) - \rho_i(\mathbf{r})), \\ &= \rho_i(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (13)$$

ここで ρ_i は始状態の電子密度である。 $\Delta\rho$ は内殻ホールを持った原子周辺に局在していることが期待される。そこで図 2(a) に示す様にハートリーポテンシャル V_H を周期成分 $V_H^{(\text{P})}$ と非周期成分 $V_H^{(\text{NP})}$ の二つの寄与に分けて計算する。

$$V_H(\mathbf{r}) = V_H^{(\text{P})}(\mathbf{r}) + V_H^{(\text{NP})}(\mathbf{r}). \quad (14)$$

周期成分 $V_H^{(\text{P})}$ は始状態の電子密度 ρ_i を用いて高速フーリエ変換から容易に計算される。一方、非周期成分 $V_H^{(\text{NP})}$ は $\Delta\rho$ から生じるハートリーポテンシャルが周期境界条件下における他のイメージと相互作用しないように注意しながら計算される。図 2(b) に示すように $\Delta\rho$ の分布範囲が半径 R の球内に局在していると仮定するならば、この球内のクーロン相互作用の最大距離は $2R$ である。そこでクーロン相互作用のカットオフ半径 R_c を $R_c = 2R$ と設定し、かつセルサイズ L が $4R < L$ の条件を満たしていれば、各スーパーセル内のクーロン相互作用が正しく計算され、かつイメージ間の相互作用を遮断することが可能となる。 R_c で打ち切られるクーロン相互作用のフーリエ変換は次式により解析的に与えられる [19]。

$$\tilde{\Delta\rho}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} (1 - \cos(GR_c)). \quad (15)$$

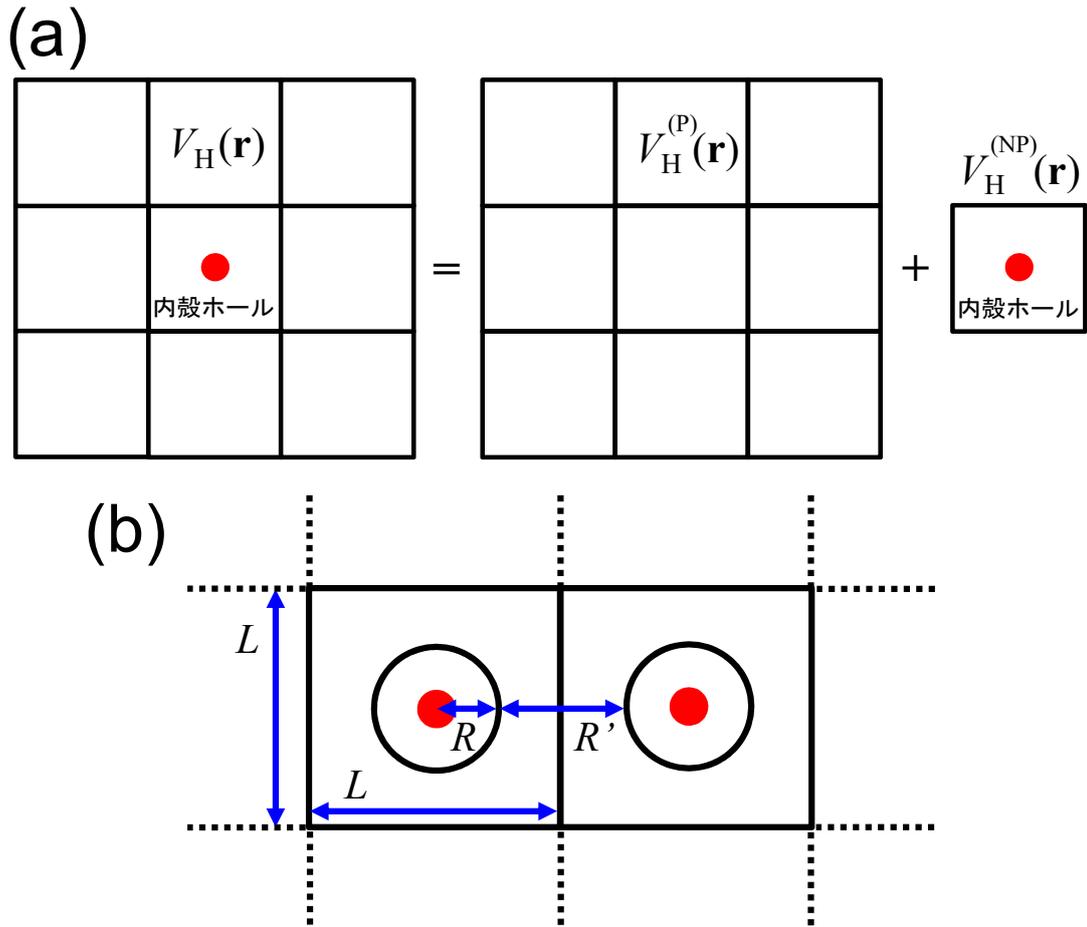


図 2: (a) 内殻ホールの存在している場合のハートリーポテンシャルの計算方法。(b) 厳密クーロンカットオフ法による非周期ハートリーポテンシャルの計算。

そのため、非周期成分 $V_H^{(\text{NP})}$ もまた高速フーリエ変換から容易に計算される。

$$V_H^{(\text{NP})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\Delta\rho}(\mathbf{G}) \tilde{v}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (16)$$

この手続きにより周期境界条件下でも内殻ホールを他の内殻ホールから孤立させた状態で計算することが出来る。クーロン発散の問題も回避され、またポテンシャルの基準値も変化しない。実際の計算では $\Delta\rho$ の局在長は系に依存するため、 $R_c = \frac{1}{2}L$ と設定して、スーパーセルサイズを変化させながら束縛エネルギーの収束性を調べることになる。本節で議論した終状態の計算では原子位置の緩和の効果は含まれていない。実験的には光電子放出過程の時間スケールは 10^{-16} 秒程度であると見積られており [20]、原子位置の緩和の効果は近似的には無視できるためである。

4 ベンチマーク計算

我々はペナルティ汎関数法と厳密クーロンカットオフ法を用いた本手法を第一原理電子状態計算ソフトウェア OpenMX [21] に実装し、Perdew-Burke-Ernzerhof の一般化勾配近似 [22] の枠内でベンチマーク計算を実施した。OpenMX は相対論的ノルム保存擬ポテンシャル [17, 18] と最適化数値局在基底 [23] に基づいており、相対論効果

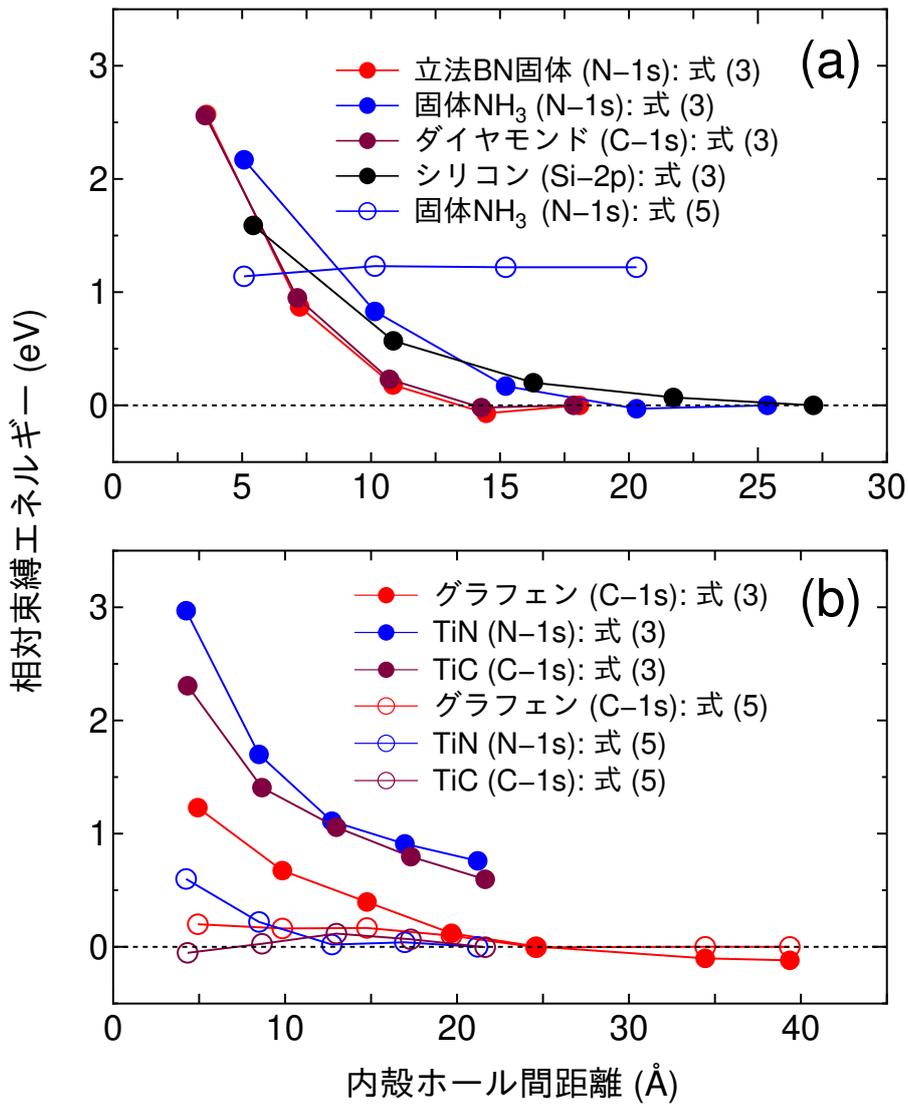


図 3: 内殻ホール間距離に対する束縛エネルギーの収束性。それぞれの系で最大のスーパーセルで計算した値を参照値として、相対値を表示。(a) 半導体、絶縁体の場合、(b) 金属もしくは半金属 (グラファイト) の場合。

を容易に取り込むことが出来る。また数値局在基底を用いているため内殻電子の取り扱いも容易である。始状態と終状態において内殻電子の軌道でさえも大きく変形するため、計算では始状態と終状態に対してそれぞれ変分最適化された数値局在基底は用いた。フェルミ関数における電子温度は 300 K とした。ノルム保存擬ポテンシャルと最適化数値局在基底に基づく第一原理手法以外にも PAW(Projector Augmented Wave) 法 [24] にも本手法は実装可能であろう。FLAPW(Full potential Linearized Augmented PlaneWave) 法 [25] などの全電子手法にも実装可能であると考えられるが、スピン軌道相互作用を含めた相対論効果を考慮した場合には計算量の観点から適用範囲は制約される可能性がある。ノルム保存擬ポテンシャルと平面波基底を用いた手法では、内殻電子を平面波展開することは計算量の観点から現実的ではないので、本手法による適用研究は困難であると考えられる。

図 3 に内殻ホール間距離に対する内殻電子絶対束縛エネルギーの収束特性を示す。図中では最大のスーパーセルで計算した値を参照値として、その差を表示している。本計算ではバルク体を取り扱い、表面構造等の依存性は無視している。図 3(a) がバンドギャップのある系の場合であるが、収束解に到達するには立方 BN 固体、NH₃

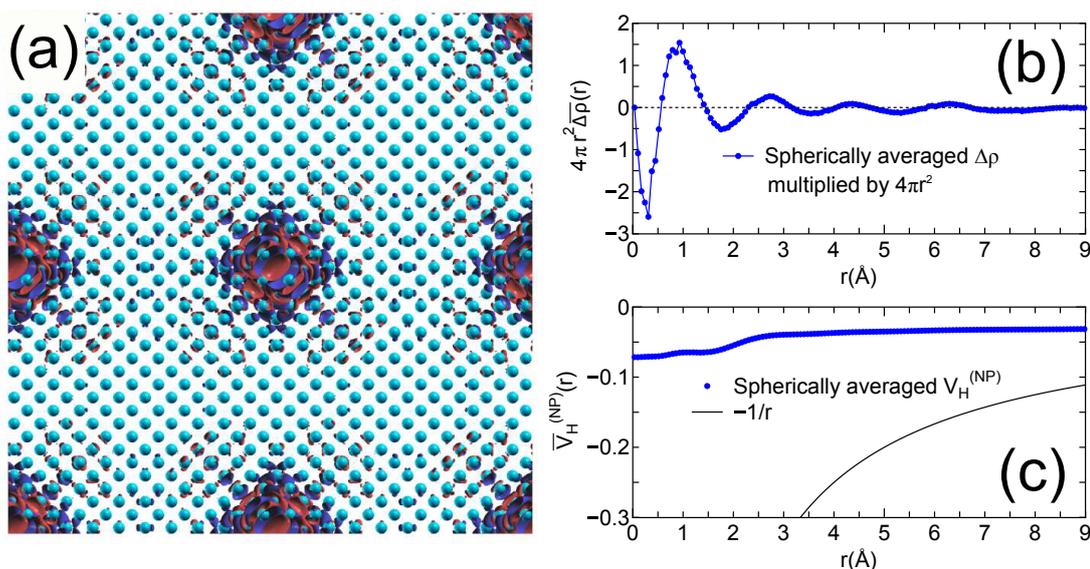


図 4: (a) シリコン結晶中での差電子密度 $\Delta\rho$ の分布。(b) 球面上で平均化された $\Delta\rho(4\pi r^2$ を掛け算)。(c) 球面上で平均化された非周期ハートリーポテンシャル $V_H^{(NP)}$ 。

固体、シリコン固体に対してそれぞれ 15、20、27 Å の内殻ホール間距離が必要であることが分かる。図 4(a) はシリコン固体に対する $\Delta\rho$ の空間分布、また図 4(b) は $\Delta\rho$ を球面上で平均した値を示している (内殻ホール間距離は 27.15 Å である)。 $\Delta\rho$ はおよそ 7Å 程度に局在していることが分かる。図 4(b) における 0.3Å 付近の負のピークは 2p 軌道の内殻ホールに対応しており、内殻ホールは同一 Si 原子上でほぼ遮蔽されていることが 1Å 付近の正のピークから理解される。系はスーパーセルあたり 1 電子を失っているため、遮蔽電子は周辺原子から供給されており、これが 1Å 以降の振動を生み出している。内殻ホールの生成により核電荷は見掛け上、 Z から $Z + 1$ への増加し、 $-1/r$ のポテンシャルが発生することになるが、同一 Si 原子上でほぼ完全に遮蔽されているため、その非周期成分 $V_H^{(NP)}$ が $-1/r$ から大きく逸脱していることが図 4(c) から見て取れる。図 3(a) には NH_3 固体に対して金属の表式を用いて計算した結果も比較されており、その収束値は真の収束値と比較して、1 eV 以上過大評価されている。つまり半導体や絶縁体に対して、金属の表式 (5) を用いることは適当ではないことが分かる。図 3(b) に金属に対する収束特性を示す。表式の違いによる収束性の違いは顕著であり、金属の表式を用いた場合は小さなスーパーセルでも収束しているが、一般式はゆっくりと収束していくことが分かる。図 3 にはデータを記載していないが、半導体・絶縁体の表式 (3) と金属の表式 (5) の等価性は炭素一次元鎖によって確かめた [13]。内殻ホール間距離を 225 Å まで大きくすると両者の計算値の差は 0.07 eV であった。収束に要する内殻ホール間距離をスーパーセル内 (三次元の場合) の原子数に換算すると半導体・絶縁体の場合には 500 原子程度、金属の場合には 64 原子程度であり、これが実際の計算における目安となろう。表 1 に計算された絶対束縛エネルギーを示す。実験値と比較して、8 つのケースに対してその平均絶対誤差は 0.4 eV であり、相対誤差は 0.16 % である。Si-2p 軌道のスピン軌道相互作用による分裂も定量的に再現されていることが分かる。孤立分子系に対しても同様な計算を実施し [13]、23 のケースに対して平均絶対誤差は 0.5 eV、相対誤差は 0.22 % であり、固体及び孤立分子系に対してほぼ同様な計算精度を有していることが分かる。ただし O_2 分子の 1s 束縛エネルギーの交換分裂の計算値 (0.5 eV) は実験値 (1.1 eV) と比較して、大きく過少評価されており、ここで用いた GGA 汎関数の精度が十分でないことを強く示唆する。

表 1: 固体における内殻電子の絶対束縛エネルギーの計算値

物質	状態	計算値 (eV)	実験値 (eV)
半導体・絶縁体			
立方 BN	N-1s	398.87	398.1*
固体 NH ₃	N-1s	398.92	399.0 ⁺
ダイヤモンド	C-1s	286.50	285.6 [†]
シリコン	Si-2p _{1/2}	100.13	99.8*
シリコン	Si-2p _{3/2}	99.40	99.2*
金属・半金属			
グラフェン	C-1s	284.23	284.4 [†]
TiN	N-1s	396.43	397.1 [§]
TiC	C-1s	281.43	281.5*

* 文献 [26], ⁺ 文献 [27], [†] 文献 [28] (グラファイト), [§] 文献 [29]

5 内殻電子の絶対束縛エネルギーと有効電荷

内殻電子の絶対束縛エネルギーは始状態と終状態の全エネルギー差に化学ポテンシャルを付け加えることで得られる。全エネルギーは複数の項を含み、そのため束縛エネルギーの物理的要因を解析することは容易ではないが、束縛エネルギーを決定する主な要因は原子の有効電荷であると考えられる。価電子と比較して、内殻電子は原子核近傍に局在しており、内殻電子と価電子の相互作用は静電相互作用が主なものであろう。始状態を考えると、有効電荷 N_i に応じて内殻電子のコーン・シャム軌道エネルギーは変化する。有効電荷が正であれば、内殻準位は深くなり、負であれば、内殻準位は浅くなる。全エネルギーは占有コーン・シャム軌道エネルギーの和とダブルカウンティング項の総和として与えられるので、コーン・シャム軌道エネルギーの変化は近似的には絶対束縛エネルギーのシフトに関係付けられる。終状態の場合にはどの様に考えたら良いのだろうか。内殻ホールが生成されると残った電子が内殻ホールによるポテンシャルを遮蔽しようとする。遮蔽の度合いは原子の置かれた化学的環境に依存しており、遮蔽度合いは有効電荷 N_f で見積ることが可能であろう。また理論的には遮蔽度合いは応答関数で記述されるべきものであろう。内殻ホールは準粒子であり、コーン・シャム軌道では定義されないが、準粒子の安定性は有効電荷から理解される。すなわち有効電荷 N_f が正であれば、内殻ホールは不安定化し、負であれば、安定化する。有効電荷の効果は始状態と終状態において反対に働くことに注意する。本節では単純に始状態と終状態の安定性が内殻ホールが生成される原子の有効電荷に比例していると仮定してみよう。この場合、束縛エネルギーは $E_b \propto N_f - (-N_i) = N_f + N_i$ となる。始状態では有効電荷 N_i が正負で安定・不安定化することを考慮してマイナス符号を考慮し、有効電荷 N_f との差を取れば良い。この近似下では E_b は有効電荷の和 $N_f + N_i$ に比例している。有効電荷を見積るために様々な計算手法が提案されているが、我々は原子サイトに局在したワニエ関数を用いて有効電荷を計算した。図 5 に $N_f + N_i$ と絶対束縛エネルギーの関係を示す。ここでは分子の計算を行い、窒素原子の 1s 準位の束縛エネルギーを計算した。限られた計算例ではあるが、束縛エネルギーは $N_f + N_i$ に対してほぼ比例の関係にあり、原子の有効電荷が支配的な要因であることを示唆する。固体においても同様な結論が得られるのか、今後の研究の進展が待たれる。

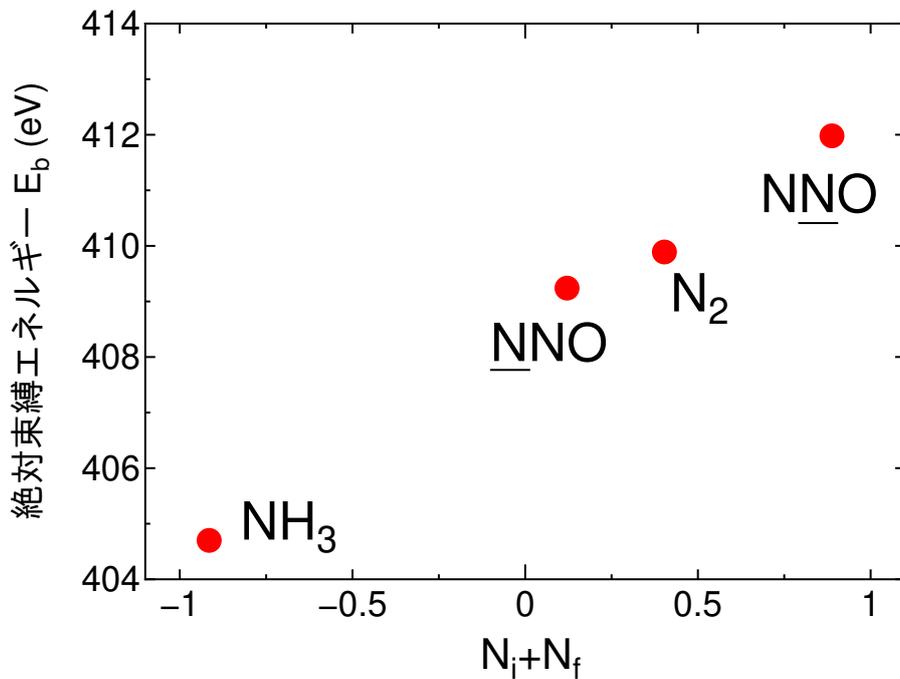


図 5: 有効電荷の和 $N_f + N_i$ と絶対束縛エネルギー (窒素原子の $1s$ 準位) の関係。

6 シリセンへの応用

本手法を応用し、 ZrB_2 基板上的シリセンの構造同定を行った最近の研究を紹介しよう [30]。シリセンはグラフェンと同様に蜂の巣格子構造を持った二次元物質であり、2012 年に高村 (山田) 等 [31] と Le Lay 等 [32] によって実験的に初めてその合成が報告された。グラフェンとは異なり、シリセンの自立構造は安定ではなく、その成長には基板が必要となる。高村 (山田) 等は $ZrB_2(0001)$ 面を、また Le Lay 等は銀 (111) 面を基板として用いた。シリセンとグラフェンはその構造において大きな違いがある。グラフェンの蜂の巣格子構造は完全に二次元的であり、バックリング構造はエネルギー的に不利である。一方、シリセンは完全な平面構造を取らずにバックリング構造が安定構造となる [33]。シリセン中の Si 原子間距離は相対的に大きく、 π バンド幅が小さいため、平面構造を保つよりもバックリング構造を取って σ 軌道と混成軌道を作る方が安定になる。このバックリング構造ゆえに構造多型が考えられ、基板上でのシリセンの構造同定は容易ではない。我々は、高村 (山田) 等によって報告された ZrB_2 上のシリセン構造の同定を目的として、一連の第一原理電子状態計算を行い、実験との比較を行った。第一原理計算に基づく構造最適化計算からは二つの安定構造が得られた [34]。planar-like 構造是最安定であり、図 6(a) に示すように on-top のシリコン原子以外は平面構造を形成している。buckled-like 構造は準安定構造であり、図 6(a) に示すようにシリコン (ダイヤモンド構造) における (111) 面の一層構造に類似している。角度分解光電子スペクトル (ARPES) [35] 及びフォノン分散 [36, 37] の比較からは planar-like 構造が支持されていたが、決定的な結論には至っていなかった。そこで我々は本手法に用いて buckled-like 構造と planar-like 構造における Si-2p 軌道の絶対束縛エネルギーの計算を行い、高エネルギー研究所・フォトンファクトリー (KEK-PF) にて測定された高分解能 XPS データと詳細に比較した [30]。図 6 に実験データと計算結果の比較を示す。実験データ (図 6(b)) の解析から α 、 β 、 γ の三つのピークに分解され、その面積比はおよそ 2.5:3.7:1 である。図 6(c) 及び (d) に buckled-like 構造と planar-like 構造の計算結果をそれぞれ示す。buckled-like 構造の計算結果は γ の相対位置を再現していないが、planar-like 構造の計算結果は相対的な位置関係だけでなく、絶対値も実験データ (図 6(b)) を良く再現してい

る(ただしそのブロードニングには実験と同じ関数とパラメータを用いた)。これより $\text{ZrB}_2(0001)$ 面上に成長したシリセン構造は planar-like 構造であるとの結論に至っている。図 6(e) と (f) は Si-2p 軌道に対する状態密度を示したものであるが、絶対値が大きく異なっていることが分かる。

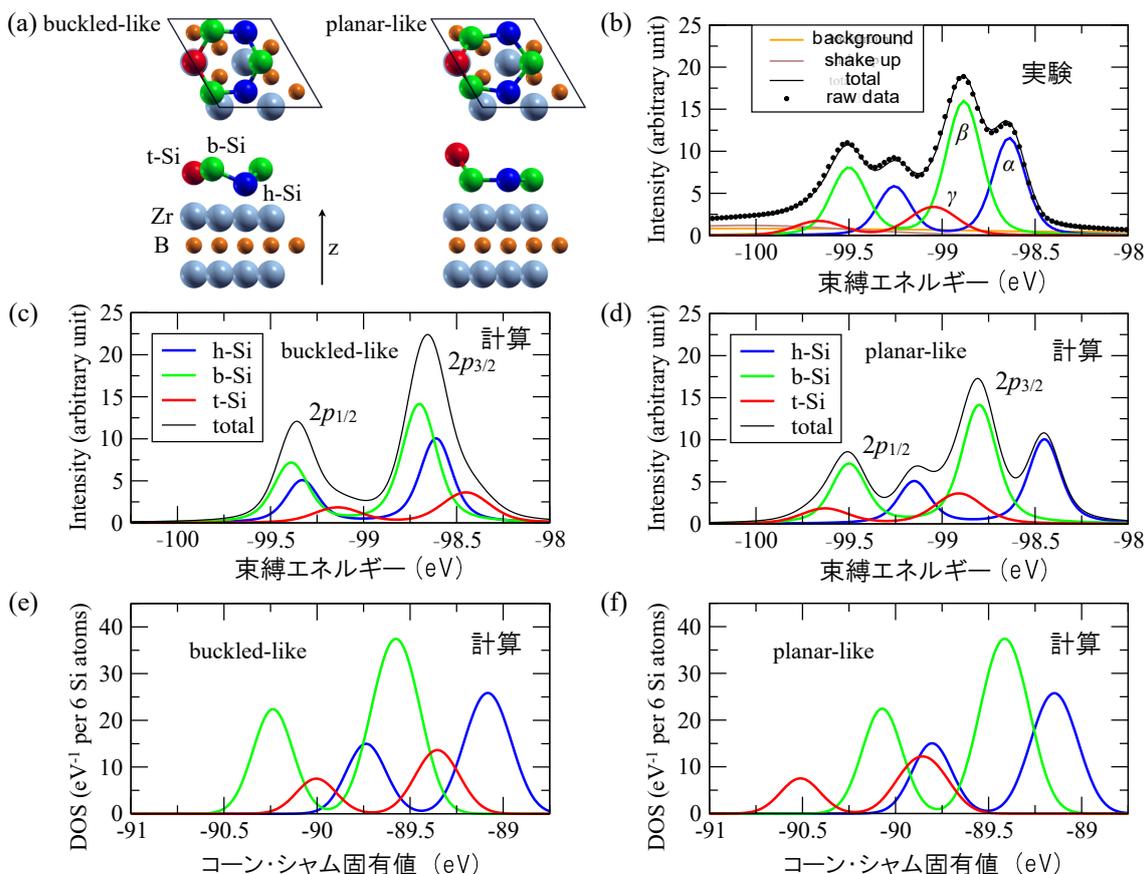


図 6: (a) $\text{ZrB}_2(0001)$ 上のシリセン構造のモデル。(b) 高エネルギー研究所・フォトンファクトリー (KEK-PF) にて測定された高分解能 XPS データ。(c) buckled-like 構造及び (d) planar-like 構造に対する Si-2p の絶対束縛エネルギー (計算)。(e) buckled-like 構造及び (f) planar-like 構造に対する Si-2p の状態密度 (コーン・シャム固有値から計算)

7 おわりに

第一原理計算による X 線光電子分光の理論解析は従来、相対的な化学シフトの議論に留まっていたが、本手法により絶対束縛エネルギーの高精度計算が可能となり、実験とのより直接的な比較ができるようになった。新二次元物質の構造解析や、触媒の原子レベルでの反応機構の解明等のために、X 線光電子分光における理論解析の標準手法として、今後広く活用されることが期待される。また、絶対束縛エネルギーを詳細に解析することで、遮蔽効果、スピン軌道相互作用、磁気的交換相互作用等の電子状態に関する情報が得られるため、密度汎関数理論における交換相関汎関数の近似を考える上でも重要なベンチマーク事例になるだろうと思われる。内殻電子の励起に関与するスペクトルは X 線光電子分光以外にも X 線吸収端近傍構造、電子線吸収端近傍構造、多電子励起に伴うサテライトピーク等が知られており、本研究で開発された手法はこれらのスペクトル計算にも応用展開が可

能であるので、今後の進展が楽しみである。また本手法は第一原理電子状態計算ソフトウェア OpenMX[21] にて無償での一般公開を予定しており、様々な応用研究において広く活用されることが期待される。

謝辞

本稿の内容は Chi-Cheng Lee 氏、高村 (山田) 由起子氏、吉信淳氏との議論または協同研究に基づいている。関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, **132** (1905).
- [2] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *Atomic, molecular and solid-state structure studied by means of electron spectroscopy*, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.* **20.1-282**, Almqvist and Wiksells (1967).
- [3] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.-F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam, The Netherlands (1969).
- [4] U. Hergenhahn, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **37**, R89 (2004).
- [5] S.-H. Yang, B.S. Mun, N. Mannella, S.-K. Kim, J.B. Kortright, J. Underwood, F. Salmassi, E. Arenholz, A. Young, Z. Hussain, M.A. Van Hove, and C.S. Fadley, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, L406 (2002).
- [6] H.-J. Kim, E. Vescovo, S. Heinze, and S. Blügel, *Surf. Sci.* **478**, 193 (2001).
- [7] S. Omori, Y. Nihei, E. Rotenberg, J.D. Denlinger, S. Marchesini, S.D. Kevan, B.P. Tonner, M.A. Van Hove, and C.S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055504 (2002).
- [8] E. Pehlke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2338 (1993).
- [9] T. Susi, D.J. Mowbray, M.P. Ljungberg, and P. Ayala, *Phys. Rev. B* **91** 081401(R) (2015).
- [10] W. Olovsson, T. Marten, E. Holmström, B. Johansson, and I.A. Abrikosov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **178-179**, 88 (2010).
- [11] M.P. Ljungberg, J.J. Mortensen, L.G.M. Pettersson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 427 (2011).
- [12] S. García-Gil, A. García, and P. Ordejón, *Eur. Phys. J. B* **85**, 239 (2012).
- [13] T. Ozaki and C.-C. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 026401 (2017).
- [14] J.F. Watts, *Vacuum* **45**, 653 (1994).
- [15] X線光電子分光法 (日本表面科学会編)、丸善出版。
- [16] J.F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [17] G. Theurich and N.A. Hill, *Phys. Rev. B* **64**, 073106 (2001).
- [18] I. Morrison, D.M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **47**, 6728 (1993).
- [19] M.R. Jarvis, I.D. White, R.W. Godby, and M.C. Payne, *Phys. Rev. B* **56**, 14972 (1997).
- [20] A.L. Cavalieri, N. Mülle, Th. Uphue, V S. Yakovle, A. Baltük, B. Horvat, B. Schmid, L. Bümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P.M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Heinzmann, *Nature* **449**, 1029 (2007).
- [21] <http://www.openmx-square.org/>
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [23] T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108, (2003).
- [24] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).

- [25] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [26] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Monider, G.E. Mullenberg, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer (1979).
- [27] F.P. Larkins and A. Lubenfeld, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **15**, 137 (1979).
- [28] X.B. Yan, T. Xu, S.R. Yang, H.W. Liu, and Q.J. Xue, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 2416 (2004).
- [29] D. Jaeger and J. Patscheider, *Surf. Sci. Spectra* **20**, 1 (2013).
- [30] C.-C. Lee, J. Yoshinobu, K. Mukai, S. Yoshimoto, H. Ueda, R. Friedlein, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **95**, 115437 (2017).
- [31] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [32] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
- [33] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. ahin, and S. Ciraci *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [34] C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **88**, 165404 (2013).
- [35] C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, R. Friedlein, *Phys. Rev. B* **90**, 075422 (2014).
- [36] C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **90**, 241402 (2014).
- [37] T. Aizawa, S. Suehara, and S. Otani, *J. Phys.-Cond. Mat.* **27**, 305002 (2015).