連載企画③

～第一原理計算（応用編）～

密度汎関数法による仕事
関数の決定に関して

草部浩一・幾野佑一・長柄一誠

大阪大学大学院基礎工学研究科
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

(2008 年 2 月 12 日受理)

Determination of the Work Function
by the Density Functional Theory

Koichi KUSAKABE, Yuichi IKUNO and Hitose NAGARA

Graduate School of Engineering Science, Osaka University
1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received February 12, 2008)

Theoretical methods to determine the work function of metal surfaces using the density functional theory are reviewed. Evaluation of the Fermi energy relative to the vacuum level is usually done by utilizing rapid convergence of a local scalar potential obtained by subtracting the exchange-correlation potential from the total effective potential. We checked dependence on thickness d_{eff} of the vacuum layer, which is $1/d_{\text{eff}}$, both for the Fermi energy and the vacuum level in finite slab models. Agreement between the theory and the experiments is shown for some typical metals.

KEYWORDS: work function, first principles calculation, density functional theory, noble metal, perovskite catalyst

1. 第一原理計算を用いた仕事関数の評価法

仕事関数は、金属中の電子状態を知る上で、光電効果を決定する物理量の一つであるという以上に、基本的な情報を与える物理量である。この量は、真空中に置かれた金属から、一つの電子をある一つの表面を通して取り出して、真空中の「無限遠」に移すために要する最低エネルギーである。ただし、この「無限遠」までの距離は、表面の特徴的長さを超えてはいけない¹⁾。つまり、

仕事関数は表面ごとに特定される物理量であって、バルク系の物理量ではない。この小論では、密度汎関数理論²⁾に基づいた電子状態計算により原理的には仕事関数の精密評価ができると言え、実際に計算結果と実験値の直接比較ができる精度の近似計算法が与えられていることを紹介する。表面構造依存性に関連した一つの効果を簡単に紹介した後、仕事関数を指標に用いて触媒反応などの特定の物理化学現象に最適な表面構造を探索することもできることを示す。

密度汎関数法を用いて仕事関数の理論を最初に提出した研究は、密度汎関数法の創始者である W. Kohn とその弟子である N.D. Lang による³⁾。彼らはこの中で仕事関数 Φ の決定が本質的に多体問題であることを指摘する。その定義は、

$$\Phi = [\phi(\infty) + E_{N-1}] - E_N$$

である。ここで、 E_N は N 電子系の基底状態エネルギーであり密度汎関数法が直接答えを与えることができる。無限遠での静電ポテンシャル $\phi(\infty)$ は密度汎関数法の計算の途中で行っている有効ポテンシャルの計算結果から検定できる。上式では、無限遠において電子波は最低のエネルギー $\phi(\infty)$ をもつ状態にあるとして、さらに金属との量子力学的コヒーレンスは持たないと考えている。 E_N や $\phi(\infty)$ 自体は原点の選び方によるが、二つの自己無撞着状態のエネルギー差である Φ はエネルギー原点の選び方に依らない。 $E_N - E_{N-1}$ は金属では化学ポテンシャル（以下では絶対零度を考えることにしてフェルミエネルギー E_F と呼ぶ）であり $\Phi = \phi(\infty) - E_F$ と書ける。ただし、 N 電子系が孤立系の場合には $I = -(E_N - E_{N-1})$ がイオン化エネルギー、また $A = -(E_{N+1} - E_N)$ が電子親和力に相当し、バルク半導体の場合には $-(A - I)/2$ が半導体ギャップの半分に相当し、局所密度近似した際には評価が難しい。

理論計算では有限系の計算結果をもとに必要な物理量を外挿して求める。その際、周期的境界条件下で精密計算を可能としている電子状態計算では、スラブ模型という便利な模型を用いることが多い。まず表面は無限に広がっている必要があるが、これは周期的境界条件により作り出せる。一方、物質と真空を周期的かつ交互に並べれば、周期的境界条件を課したまま表面を構成して計算ができる。こうして、周期的スラブ模型を得た（Fig. 1 挿入図）。原子核またはイオン核の作る電子に対する有効引力ポテンシャルを数値的に表現する手法の中から、ここでは擬ポテンシャルを用いた平面波基底展開法を用いることにしよう。密度汎関数法においては、電子密度

Fig. 1. (color online). Potential profile in a slab model of Al (110) surfaces. The mean values of the effective potential $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ and $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \nu_{\text{sc}}(\mathbf{r})$ on a surface are shown as a function of z/c . The Fermi energy is also shown. The slab model used is depicted in the inset.

を再現する補助フェルミオン系（仮想電子系と呼ぶ）を導入して計算規模の縮小を図るが⁴⁾，Kohn-Sham 方程式で表現されるこの仮想電子系はもとの電子系と比べて僅かに異なる運動エネルギー期待値をもつ。電子間相互作用の効果とこの運動エネルギー評価のずれを，古典的クーロン積分（ハートレー項とも呼ばれる）および交換・相関エネルギーの和として表わそう。すると，一電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ として，仮想電子系が受ける有効引力ポテンシャル（仮想系が感じるものなので「有効」と断る）は次の形式をとる。

$$\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \nu_{\text{local}}(\mathbf{r}) + \nu_{\text{non-local}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{\text{sc}}(\mathbf{r})$$

ここで，イオン核からのポテンシャルは非経験的擬ポテンシャル法の最近の流儀に従って，局所ポテンシャル $\nu_{\text{local}}(\mathbf{r})$ と非局所ポテンシャル $\nu_{\text{non-local}}(\mathbf{r})$ に分けた。イオン殻からの到達距離は非局所ポテンシャルの方が短く，一つの原子核からの寄与だけを見ると $\nu_{\text{non-local}}(\mathbf{r})$ は切断半径と呼ばれるイオン核半径程度の距離の外ではゼロになる。3番目の項がハートレー項の寄与，最後が交換・相関エネルギーの寄与である交換・相関ポテンシャル $\nu_{\text{sc}}(\mathbf{r})$ である。

2. 計算の整合性と精度の評価

それでは，実際の仕事関数の評価例を見てみよう。仕事関数の評価では，金属表面上に発生する表面電気二重層を，フェルミ面効果により決まる金属内部での荷電分布とともに，自己無撞着に決定する必要がある。しかし，そのためには表面から金属深部まで続くフリーデル振動を評価しなければならない。ところが，有限の厚さをもつスラブを用いる計算では量子固有状態が厚さ方向の運動に関して離散化し，フェルミエネルギーばかりで

なく有効ポテンシャルにも厚さ依存性が残ってしまう。この量子サイズ効果の問題を取り扱った Fall らの Al に対する結果を見ると，原子層数を 14 層程度まで取っても仕事関数の評価値に 0.1 eV 程度の振動が残り，それは減衰する傾向すら見えない⁵⁾。そこで彼らは，荷電密度の収束が速いことに着目し，マクロに平均化されたスカラーポテンシャルを定義して，仕事関数の評価値に現われる変動を押さえる試みを行っている。彼らの方法によれば，14 層まで 0.03 eV 程度の振動が残るものの，実用上十分な精度を持った評価値が与えられていると考えられる。ここではむしろ，平均操作をする前に得られる結果は，用いているスラブ層が作る薄膜に対する計算結果であると理解して話しを進めよう。

フェルミエネルギーの決定に比べると，真空中のポテンシャル決定にはそれほど大きな問題はないが，次のような収束の確認を行っておこう。以下では，フェルミエネルギー評価は一般化密度勾配補正近似（GGA）の範囲での一電子近似により行う。対向するスラブの最外層原子間距離を d とする。原子配置を反映した変動が残っている $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ から，真空層中央における面平行方向の変動を平均化した $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d)$ を定めて， $\phi(\infty)$ を推定しよう。また， E_F にも d 依存性があるので，それを $E_F(d)$ と呼ぼう。 $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ や $E_F(d)$ の値の原点は，擬ポテンシャルの定義から定められている。 $E_F(d)$ や $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d)$ の d 依存性を定めることで，無限遠での値を知ることができる。しかし収束の遅いこれらの値から外挿を行うには，真空層を 100 Å 程度まで取る必要がある。 d 依存性は $E_F(d)$ ， $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d)$ ともに $a/|d+b|+c$ の関数形で良くフィットされる⁶⁾。ここで， a ， b ， c はパラメータであるが，真空と物質の境界を定める b を用いて，有効真空層厚である $d_{\text{eff}} = d + b$ が現われているのである。結果として $\phi(\infty)$ や E_F の無限遠での値を数値的に定めることができる（Fig. 2）。

ここで，従来一つの知見が比較的小さなスラブを用いて仕事関数を評価するために使われてきた⁵⁾。それは，交換・相関ポテンシャルを除いた $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \nu_{\text{sc}}(\mathbf{r})$ というポテンシャル部分は真空層変化に対して急速に変動を失い，かつ真空領域内ではほぼ一定値を取ることである。Fig. 1 を再びご覧頂きたい。まず，真空中に入って $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ が軌道エネルギー（その最大値が E_F であるが）より高くなれば波動関数が指数関数的に減衰することから，結果として電子の荷電密度は速やかに減衰する。すると，静電遮蔽は直ちに終了し，電子相関効果である交換・相関ポテンシャル以外の部分である $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \nu_{\text{sc}}(\mathbf{r})$ は直ちに一定値となるのである。計算上は， E_F と $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \nu_{\text{sc}}(\mathbf{r})$ は同じ原点をもつ数値として与えられるの

Fig. 2. Vacuum-layer-thickness(d) dependence of the Fermi energy for a lab model given in Fig. 1. Fitted data and fitting function are shown. A constant b is a parameter of the fitting function.

で、 $\bar{\Phi}(d) = \bar{\phi}_{\text{eff}}(d) - \bar{\phi}_{\text{sc}}(d) - E_F(d)$ は問題なく定まる。この議論には、無限大の真空層を取った際に $\nu_{\text{sc}}(r)$ の効果が間違いなく消えることを仮定しているが、これは次のように問題ないことが確認できる。 $E_F(d)$ だけでなく、 $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d) - \bar{\phi}_{\text{sc}}(d)$ も $a'/(d+b) + c'$ により良くフィットされる。一方数値的な振動が残るものの、 $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d)$ は $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d) - \bar{\phi}_{\text{sc}}(d)$ に下から近づく。そこで、 $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d)$ の極限値を得ることができていることから、 $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d) - \bar{\phi}_{\text{sc}}(d)$ は $\bar{\phi}_{\text{eff}}(d)$ に無限遠で収束するということになる。数値的には、 $E_F(d)$ に対する a と a' が極めて近い値となっている。結果として、 $\Phi = \phi(\infty) - E_F$ は収束の速い $\bar{\Phi}(d) = \bar{\phi}_{\text{eff}}(d) - \bar{\phi}_{\text{sc}}(d) - E_F(d)$ の値に極めて近い値として有限のスラブ計算から直ちに求まる。

3. 仕事関数の面方位依存性

我々はこのような方法を用いて、貴金属元素表面の面方位依存性を決定し直した⁶⁾。得られた結果は、以前の計算例⁷⁾と比較した場合に実験値に近い場合もあるが、逆に評価が悪く見える場合もあることがわかった (**Table 1**)。ここでは、金属層として5層の場合に限って真空層に関する収束のみを確認しているが、金属層の厚さに関する変動を評価することで、仕事関数の収束値を得ることができると考えられる。金属表面における仕事関数の面方位依存性には Smoluchowski による電子密度のスミージング効果⁸⁾が知られている。これは、表面の原子密度が高いほど仕事関数が大きくなり、FCC 構造では (110), (100), (111) の順番に仕事関数が並ぶことを予想させる。再構成表面を作らない元素である Pd, Rh では、確かに仕事関数の評価値がこの順序に並んでいる。

さらに、化合物での計算例として同様の方法により LaFeO₃ という自動車インテリジェント触媒に使われる

Table 1. Theoretical estimation of work functions of Rh and Pd surfaces. The present calculation used 5 atomic layers as a slab. Values given in another calculation by Methfessel et al.⁷⁾ are shown for comparison, as well as the experimentally observed values.

Surface structure	Present calculation[eV]	Another calculation[eV]	Experiment [eV]
Rh (100)	5.09	5.25	4.65
Rh (110)	4.62	4.94	4.98
Rh (111)	5.11	5.44	4.98
Pd (100)	5.11	5.30	5.12
Pd (110)	4.78	5.13	5.12
Pd (111)	5.20	5.53	5.60

Table 2. Theoretical estimation of work functions of surfaces of LaFeO₃. The values are obtained by the GGA calculations using the plane-wave expansion method.

Surface structure	Work function[eV]
(100): La-O surface	2.4
(100): Fe-O surface	4.8
(110): LaFe-O surface	3.3
(110): O surface	7.0
(111): La-O surface	4.1
(111): Fe surface	3.5

ため注目されている、ペロブスカイト触媒の母物質に対して、 Φ の面方位・表面構造依存性を調べた⁹⁾ (**Table 2**)。ただし、非対称スラブを用いざるを得なかったことから来る誤差が 0.3 eV 程度はあると推定されることに注意されたい。また、実験的にはこの物質は絶縁性であるが、GGA 計算が一種の一電子近似であることを反映して金属性の表面バンド構造となってしまうことも、定量性を議論する際には留意しなければならないだろう。しかし、面方位だけでなく、どの面が出ているのかに関する表面構造依存性が極めて顕著であると考えられることは注目すべき点である。触媒として機能させる際には、ペロブスカイト構造の B サイトにおいて Fe を貴金属により置換して使う。しかし、母物質自体にも触媒作用があることが知られている。計算結果は、表面外部の真空領域のポテンシャルに相対的な物質中の電子最高占有軌道のエネルギーが表面構造に対して敏感に変わること、ステップエッジが生じている場合にはそのエッジに局所電場勾配が強く発生することを予想させることなど、仕事関数という量のみの評価からもこの系の面白い表面反応を推測させるものである。このように、仕事関数の理論評価は、物質系の表面科学に対してまだまだ重要な位置を占めるものと考えられることができる。なお、我々の数値計算には、Quantum-espresso ver 3.0 package

を用いている¹⁰⁾。本研究の一部は、元素戦略プロジェクト「脱貴金属を目指すナノ粒子自己形成触媒の新規発掘」からの支援を得て実施された。

文 献

- 1) 塚田 捷編：“表面科学シリーズ2 表面における理論I 構造と電子状態”(丸善, 1995).
- 2) P. Hohenberg and W. Kohn : Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 3) N.D. Lang and W. Kohn : Phys. Rev. B **3**, 1215 (1971).
- 4) W. Kohn and L.J. Sham : Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 5) C.J. Fall, N. Bingeli and A. Baldereschi : J. Phys : Condens. Matter **11**, 2689 (1999).
- 6) Y. Ikuno and K. Kusakabe : e-J. Surf. Sci. Nanotech. **6**, 103 (2008).
- 7) M. Methfessel, D. Hennig and M. Scheffler : Phys. Rev. B **46**, 4816 (1992).
- 8) R. Smoluchowski : Phys. Rev. **60**, 661 (1941).
- 9) 幾野佑一：修士論文 (大阪大学, 2008).
- 10) S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari and A. Kokalj : the Quantum-espresso 3.0 (<http://www.pwscf.org/>).