連載企画④

～第一原理計算（応用編）～

第一原理電子状態計算による
内殻準位シフトの解析

森 川 良 忠

大阪大学産業科学研究所
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

(2008 年 4 月 24 日受理)

First-principles Analysis of Core Level Shifts

Yoshitada MORIKAWA

The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR),
Osaka University
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

(Received April 24, 2008)

We review first-principles theoretical calculations of core level shifts including the final state core hole screening effect. By using pseudopotentials with core holes, it is possible to calculate accurately the shifts of core levels which vary depending on their chemical environments. We point out the validity and limitation of the scheme by showing some examples.

KEYWORDS : density functional theory, core level shift, initial state effect, final state effect, XPS

1. は じ め に

原子の内殻準位は元素によって固有であるので、エックス線光電子分光法（XPS）により内殻から放出されてくる電子のエネルギーを測定すれば、表面での元素組成の分析が可能である¹⁾。さらに、内殻準位は、その原子の周りの環境によってわずかながら違っている。この違いを化学シフトと呼んでおり、原子の置かれている環境を同定することも可能である。原子が正にイオン化すれば内殻準位は深くなり、逆に負にアニオン化すれば浅くなると定性的に解釈される。これは、価電子の移動によって内殻電子を感じる静電ポテンシャルが変化する効果を考慮したものである。しかし、中性の原子が配位して

内殻準位が深くなる効果や²⁾、表面での d バンド幅が狭くなって内殻準位が変化する効果³⁾もあり、化学シフトの解釈はそう単純ではない。さらに、放出される光電子のエネルギーは、後に残った内殻正孔が遮蔽される状態にも依存する。周りの電荷が内殻正孔を良く遮蔽して安定化するならば、放出される光電子の運動エネルギーは高くなり、よって内殻準位は浅い方にシフトしたように観測される。一方、内殻正孔が安定に遮蔽されない場合は、内殻準位は深い方にシフトしたように観測される。これは終状態効果と呼ばれ、一方、先に述べた電荷移動や周りの原子の配置による内殻準位のシフトは始状態効果と呼ばれる。このように、内殻準位の化学シフトには単純な電荷移動だけでは解釈できない寄与があり、実験的データから原子の化学的環境を推測することは、しばしば難しい場合がある。そこで、精度の良い電子状態計算により、内殻電子の化学シフトが計算可能であれば、実験データと詳細に比較することにより、観測している原子のおかれている化学的環境をよりの確に推測することが可能となる。本稿では第一原理電子状態計算による化学シフトの計算手法とその妥当性について解説する。

2. 第一原理電子状態計算による内殻準位の化学シフトの計算

内殻電子の結合エネルギーは、ひとつの内殻電子を物質中にいる状態から無限遠で静止している状態に取り出すために必要なエネルギーである。無限遠の電子のエネルギーをゼロとすると、物質の基底状態のエネルギーと内殻にひとつ正孔をあけた状態のエネルギーの差を計算すれば、内殻電子の結合エネルギーを求めることができる。ここで、内殻に正孔が空いた状態は基底状態とは異なる原子配置構造をとるはずであるが、光電子が飛び出して来る間には原子配置の構造緩和は起こらないと考えられるので、基底状態と同じ構造を用いるほうが正しい（垂直遷移）。密度汎関数法を用いたこのような計算は、 Δ SCF 法と呼ばれ、原子や分子のイオン化ポテンシャルなどは比較的精度良く計算できることが知られている。内殻電子の結合エネルギーに関しても 2eV 程度の誤差で実験値を再現することが示されている⁴⁾。さらに、内殻準位の化学シフトに関しては、式（1）のように、測定したい系での内殻電子の結合エネルギーと、ある参照状態の環境にある原子の内殻電子の結合エネルギーとの差をとる。

$$\Delta E_b = (E_+ - E_0) - (E_{\text{ref}}^+ - E_{\text{ref}}^0) \quad (1)$$

ここで、 E_{ref}^0 , E_{ref}^+ , E_0 , E_+ はそれぞれ、参照系の

基底状態、内殻励起状態、測定したい系の基底状態、および、内殻励起状態のエネルギーを表す。このようにエネルギーの差のさらに差をとることにより、内殻電子の結合エネルギーを計算する際に生じた誤差の相殺が起こり、0.5 eV 以内で実験値を再現できることが示されている⁴⁾。このように、密度汎関数法による内殻準位の化学シフトの計算はかなり有望であることがわかる。

第一原理電子状態計算法の中でも擬ポテンシャルを用いた方法は、物質の構造や電子状態について、全電子計算に匹敵する精度を持つにもかかわらず、計算量が少なくすむなどのメリットがあり、現在では数百原子を含む系の電子状態計算はそれほど困難ではない⁵⁾。この擬ポテンシャル法を用いて内殻準位の化学シフトを求める方法が Pehlke と Scheffler らにより提案された⁶⁾。この方法では、原子の内殻に正孔が空いた場合の擬ポテンシャルをつくり、式 (1) の内殻励起状態については、正孔を含む擬ポテンシャルを用いて計算するというものである。実験的には、内殻から取り出された電子は物質の外部へ出て行ってしまうので、物質自身は +1 価の電荷を持つことになる。周期境界条件を用いる電子状態計算では全系を中性にする必要があるため、計算は少し注意が必要である。金属の場合、巨視的な物質から電子をひとつ取り除いたくらいではフェルミ準位は変化しないので、フェルミ準位に余分にひとつ価電子を加えることにより、全系を中性にして計算する。しかし、絶縁体や孤立分子をスーパーセルで計算する場合、一価にイオン化した状態を計算する必要があるため、通常、一様な負の背景電荷があるとして計算を行う。この場合、周りのセルにあるイオンからの静電相互作用を取り除く必要がある⁷⁾。このような問題は多少あるものの、この手法は手続きが簡単な上、大規模な系にも適用できるので様々な系に応用された。Table 1 に Pehlke らによって計算され

た Si および Ge(001) 表面における内殻準位 (Si 2*p*, Ge 3*d*) の結合エネルギーのシフトを示す。Si(001), Ge(001) 表面ではバククルしたダイマーによる表面再構成を起こすことが知られている。Table 1 では、ダイマーの真空側に突き出た原子を “Up”, 基板側に引っ込んだ原子を “Down”, 二層目の原子を “Second” として示してある。バルクの原子の内殻準位をエネルギーの原点にとってある。“Up” 原子は 3*s* 的なダングリングボンドを持つのにに対し、“Down” 原子は 3*p* 的なダングリングボンドを持つので、“Down” 原子から “Up” 原子に電子移動が起こることが知られている。そのために、“Up” 原子の内殻はやや浅くなり、他方 “Down” 原子の内殻は深くなると予想できるが、Table 1 の Initial State Theory によるとその傾向が良く出ていることがわかる。Final State Theory は Initial State Theory に比較してかなり変化しており、終状態の遮蔽効果はかなり大きいことがわかる。Si の場合は Final State Theory による結果は実験値と良く一致している。一方、Ge の場合はあまり一致はよくないことがわかる。このように、かなり実験値を再現する場合も多いが、0.5 eV 程度の誤差は含んでいるものと思ったほうが良さそうである。

そのほか、Si-SiO₂ 界面⁸⁾、有機分子^{9,10)}、金属表面上の有機分子¹¹⁾、シリコン表面上の有機分子¹²⁾ など様々な系に適用され、概ね良い結果を与えている。その中でも、Carbone らによる X 線光電子分光のスペクトルを再現した結果は印象的であるので、紹介しておく。Fig. 1 はスチルベンと呼ばれる炭化水素分子が Si(001) 表面に吸着した系の、C1*s* の光電子スペクトルを実験結果 (白丸) と計算結果 (点線) を比較したものである。スチルベン は全部で炭素を 14 原子含む分子であるが、これが Si(001) 表面に吸着したときの構造を第一原理電子状態計算で求め、さらにそれぞれの炭素原子について内殻準

Table 1. Core level binding energy shifts (in eV) for Si and Ge surface atoms on (001) surfaces with respect to their bulk atoms calculated by initial state, and final state theories along with experimental results. “Up”, and “Down” denote up and down atoms of a dimer, while “Second” denotes the second layer surface atom.

	Initial State	Final State	Experiment
Si			
Up	-0.25	-0.48	-0.49
Down	+0.41	-0.09	+0.06
Second	+0.13	+0.13	+0.22
Ge			
Up	-0.50	-0.67	-0.54
Down	+0.27	-0.39	0.0
Second	-0.09	-0.16	-0.19

Fig. 1. Simulated (dotted line) and experimental (open circles) C1*s* spectrum of *trans* stilbene adsorbed on the Si(100) surface. Thin dashed lines indicate contribution from individual C atoms. This figure is taken from Ref. 12.

位シフトを計算し、それらのエネルギー位置に中心を持つガウシアンを重ねあわせを求めると Fig. 1 の点線のようになり、丸印で示される実験結果と良く一致する。

3. お わ り に

内殻準位シフト、および、内殻の光電子分光スペクトルが、密度汎関数法による比較的簡単な方法によってかなり精度良く再現できることを紹介した。内殻の光電子分光は表面の化学組成を調べるために良く用いられる手法であるが、その解釈は理論的計算がなければ難しい場合も多い。そのため、このような計算手法は表面研究において非常に有用であると考えられる。しかしながら、いつも良い精度が得られるとは限らず、今後さらに計算精度を上げる研究も必要である。

文 献

- 1) S. Huefner : "Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications, 3rd ed." (Springer Verlag, Berlin, 2003) Chap. 2.
- 2) G.A. Benesh and D.A. King : Chem. Phys. Lett. **191**, 315 (1992).
- 3) D.E. Eastman and F.J. Himpsel : J. Vac. Sci. Technol. **20**, 609 (1982).
- 4) L. Pedocchi, N. Russo and D.R. Salahub : Phys. Rev. **47**, 12992 (1993).
- 5) 森川良忠 : STATE-Senri (基礎編, 応用編), 笠井秀明, 赤井久純, 吉田博編 : "計算機マテリアルデザイン入門" (大阪大学出版会, 2005) p 50, および, p 260 参照.
- 6) E. Pehlke and M. Scheffler : Phys. Rev. Lett. **71**, 2338 (1993).
- 7) G. Makov and M.C. Payne : Phys. Rev. B **51**, 4014 (1995).
- 8) A. Pasquarello, M.S. Hybertsen and R. Car : Phys. Rev. Lett. **74**, 1024 (1995); A. Pasquarello, M.S. Hybertsen and R. Car : Phys. Rev. B **53**, 10942(1996).
- 9) Y. Travalay, D. Vanderbilt and X. Gonze : Phys. Rev. **61**, 7716 (2000).
- 10) S. Meloni, A. Palma, J. Schwartz, A. Kahn and R. Car : J. Am. Chem. Soc. **125**, 7808 (2003).
- 11) Y. Morikawa, T. Hayashi, C.C. Liew and H. Nozoye : Surf. Sci. **507-510**, 46 (2002).
- 12) M. Carbone, A. Palma and R. Caminiti : Phys. Rev. B **75**, 245332 (2007).