

平成28年12月22日

## 固体における内殻電子の絶対束縛エネルギーを高精度に計算する新手法を開発

### 1. 発表者：

尾崎 泰助 (東京大学物性研究所 特任教授)  
Chi-Cheng Lee (東京大学物性研究所 特任研究員)

### 2. 発表のポイント：

- ◆ X線光電子分光法で測定される内殻電子の絶対束縛エネルギーを高精度に計算する第一原理計算手法を開発した。
- ◆ 金属、半導体、絶縁体における内殻電子の絶対束縛エネルギーの計算が可能になる。
- ◆ 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に大きく寄与する成果である。

### 3. 発表概要：

東京大学物性研究所の尾崎泰助特任教授と Chi-Cheng Lee 特任研究員は、固体における内殻電子の絶対束縛エネルギーを密度汎関数理論（注1）に基づき高精度に計算する新手法を開発しました。本手法の開発により、X線光電子分光法（注2）で測定される絶対束縛エネルギーと第一原理計算の直接的な比較が可能となり、新二次元物質や触媒表面等の原子レベルでの構造同定や電子状態の解明に大きく寄与することが期待されます。光電効果は19世紀の後半にヘルツとハルバックスによって発見され、1905年にアインシュタインにより光の粒子性を仮定することでその物理過程が解明された古くから知られる現象です。この光電効果を利用したX線光電子分光法は物質表面近傍の元素組成分析や構造同定、また電子状態の解析に広く用いられており、シリセンに代表される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などに不可欠な実験手段となっています。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高精度に算出する実用的計算手法は知られていませんでした。本研究では固体（金属、半導体、絶縁体）中での内殻電子の絶対束縛エネルギーを決定する化学的環境、スピン軌道相互作用、磁気的交換相互作用（注3）を統一して取り扱うことにより、高精度でかつ実用的な第一原理計算手法の開発に初めて成功しました。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ます。

本研究成果は米国科学誌「Physical Review Letters」に近日中に掲載されます（12月28日（水）にオンライン版掲載予定。前後する可能性あり）。

### 4. 発表内容：

#### ○ 研究背景

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ます。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ました。光電効果を利用したX線光電子分光法では照射光としてX線を用いることで、内殻電子が光電子として放出されます。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ます。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ります。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ます。そのため、シリコン (Si) がシート状になったシリセンに代表される新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ます。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高精度に算出する実用的な第一原理計算手法は明らかにされていませんでした。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ります。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ありません。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用いられており、この手法で可能なのは相対的な化学シフトの計算のみです。また、擬ポテンシャルを用い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ません。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ました。

## ○ 研究の成果

本研究では固体（金属、半導体、絶縁体）中での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手法を開発しました。本手法により化学的環境、スピン軌道相互作用、磁氣的交換相互作用を統一して取り扱うことが可能となりました。相対論的擬ポテンシャル法と 2 成分スピノール形式の密度汎関数理論の枠組みにおいてペナルティ汎関数法を導入することで、任意の原子の角運動量子数  $J$  と磁気量子数  $M$  の内殻状態にホールを導入することが可能となり、自己無動着計算を通して内殻ホールに対する内殻電子・価電子による遮蔽効果、スピン軌道相互作用、磁氣的交換相互作用が同一の理論的枠組みで取り込まれるようになりました。さらに半導体や絶縁体における系の帯電の問題は厳密クーロンカットオフ法を用いることで回避できることを見出しました。内殻ホールの生成により系は帯電しますが、固体の第一原理計算で広く用いられる周期境界条件の下で帯電した系を取り扱うとクーロン発散と呼ばれる問題が発生することが知られています。本来、内殻ホールは無限に大きい系の中に一つだけ存在しており、いわば孤立状態にあると言えます。そこで内殻ホールによって誘起された電子密度分布を周期成分と非周期成分に分割し、周期成分には高速フーリエ変換を用いて通常のポアソン方程式を解くことで周期ハートリーポテンシャルとして計算します。一方、非周期成分は内殻ホールの周辺に局在しているため、クーロン相互作用をこの局在領域のみに適用することで非周期ハートリーポテンシャルが計算されます (図 1)。本手法によりクーロン発散の問題は解消され、無限に大きい系の中に一つだけの内殻ホールを模擬的に導入した計算が初めて可能となりました。

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% であることがわかりました。特に半導体や絶縁体において内殻電子の絶対束縛エネルギーの高精度計算に成功した初めての報告例となります。また理論的に厳密な解析から、金属の場合、帯電した系の代わりに電荷中性された系の計算を行うことでも同じ結果が得られることがわかりました。この結果は金属に対するこれまでの取り扱いを正当化するものであり、また計算量も大幅に軽減されます。

## ○ 今後の展開

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ましたが、本研究により絶対束縛エネルギーの高精度計算が可能となり、実験値とのより直接的な比較ができるようになりました。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ます。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、磁氣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と考えています。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ため、さらに開発を推し進め、第一原理電子状態の有用性を拡張していきたいと考えています。また本研究により開発された新手法は東京大学物性研究所のグループが中心となり開発・公開を進めている第一原理電子状態計算ソフトウェア OpenMX 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を期待しています。

本研究は、文科省「ポスト『京』重点課題『次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成』」（注4）のプロジェクトにおける研究により得られた成果です。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「Physical Review Letters」（12月28日（水）にオンライン版掲載予定）  
論文タイトル：Absolute binding energies of core levels in solids from first-principles  
著者：Taisuke Ozaki\* and Chi-Cheng Lee

## 6. 用語解説：

### （注1）密度汎関数理論

量子力学の第一原理に基づき分子や固体の電子状態を計算するための理論体系。物質の基底状態のエネルギーが電子密度の汎関数で記述可能であることを保証する数学的定理（ホーヘンバーグ、コーン及びレヴィーにより証明）を基礎とする。密度汎関数理論の基盤の下で計算を具体的に実行する方法がコーンとシャムにより提案されており、現在、コーン・シャム方程式として広く用いられている。密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算は分子、固体、液体、表面、アモルファス等の広範囲の物質群への応用研究が進められており、物質の化学的・物理的性質の理解に役立てられるだけでなく、その予測能の高さから最近では実験に先立って積極的にマテリアルデザインを行う研究も進められている。密度汎関数理論により比較的、低い計算コストで定量的な計算が可能となったが、多電子系における全ての多体効果は交換相関汎関数に押し込められており、高精度な交換相関汎関数の開発は未だ重要な研究課題である。

### （注2）X 線光電子分光法

物質に X 線を照射すると表面近傍に存在する原子の内殻電子が励起され、その励起電子が物質表面から光電子として飛び出してくる。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、元素組成分析に広く用いられる。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が可能となる。

### (注3) 磁氣的交換相互作用

X線光電子分光において内殻電子が励起されると内殻ホールが生成される。内殻ホールは光電子の生成後に残された電子により形成された準粒子であり、局在スピンを持っている。そのため磁性体のX線光電子分光では価電子帯の磁化電子と内殻ホール間の量子力学的な磁氣的交換相互作用が生じ、内殻ホール間のスピン状態に応じて内殻電子の束縛エネルギーが分裂する。価電子帯の磁化電子と内殻ホール間の磁氣的交換相互作用を適切に扱うためには内殻電子と価電子を同一の理論的枠組みで取り扱うことが必要である。

(注4) 文科省「ポスト『京』重点課題『次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成』」

略称 CDMSI。H27～31 年度実施。東京大学物性研究所が代表機関として実施している。各種の材料デバイスのシミュレーションを「京」やポスト「京」を用いて実施し、新規材料を提案することを目的としている。

## 7. 添付資料：

(図1) シリコン結晶中での Si 原子- $2p$  内殻ホールにより誘起された電子密度の非周期成分 (赤色は正の電子密度、青色は負の電子密度)。周期成分は高速フーリエ変換を用いて通常のポアソン方程式を解くことで周期ハートリーポテンシャルとして計算。一方、非周期成分は内殻ホールの周辺に局在しているため、クーロン相互作用をこの局在領域のみに適用することで非周期ハートリーポテンシャルが計算される。無限に大きい系の中に一つだけの内殻ホールを模擬的に導入した計算となり、半導体や絶縁体の内殻電子の絶対束縛エネルギーの計算が可能となる。

