

X線光電子スペクトルのケミカルシフト計算

東京工業大学・工学部・無機材料工学科

矢野 哲司・瀬川 浩代

Calculation of chemical shift of X-ray core-photoelectron binding energy

Tetsuji Yano and Hiroyo Segawa

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering Tokyo Institute of Technology

はじめに

近年、X線光電子分光法は材料のキャラクタリゼーション技術の一つとして、さまざまな分野で広く用いられている。SOR光を利用した測定は別としても、通常の実験室系においても、線源の単色化や高輝度化といった技術の進歩によって、高精度のスペクトルを比較的容易に得ることができるようになっている。特に、絶縁体材料については、従来、分析表面の帯電によって正確な結合エネルギーを得るのが困難であったために、相対的なピークシフトしか論じることができなかった。しかし、電子銃を用いた帯電防止法によって、より正確な結合エネルギーを得ることが可能になり、さまざまな物質についてのデータが示されるようになっている。ガラスの分野についてもこの恩恵は大きく、構造解析の1手法としてだけでなく、価電子帯近傍の電子状態の評価や、ガラス最表面の状態分析の方法としても用いられている。装置自体まだ高価であるため、容易に利用できるという訳にはいかないが、比較的なじみのある

分光分析法として認知されるようになっているのではないかと思う。本稿では、計算機科学の応用例の紹介ということで、現在、筆者らが関心を持っているX線光電子分光の内殻軌道のケミカルシフトについて、第1原理にもとづいた分子軌道法によって計算した研究例を、筆者らのデータを交えて紹介する。なお、ここで示す計算対象は、簡単な無機・有機分子であり、ガラスのような固体材料の内殻の光電子スペクトルへの応用というレベルまでは残念ながらまだ至っていないことを最初に申し上げておく。また、ガラスに関する多くの実測例やその解釈に関しては、岡山大学の三浦先生らのグループが、本誌の研究最先端に稿を寄せられているので、そちらを参照していただければと思う¹⁾。

内殻軌道のケミカルシフト

X線光電子分光法が物質の結合状態の分析方法として優れている点は、価電子帯も含め放出される光電子が元素の結合状態に対して特有のケミカルシフトを示すことである。図1は、ソーダケイ酸塩ガラスを超高真空中で破断して清浄表面をつくり、単色化 $AlK\alpha$ 線を線源に用

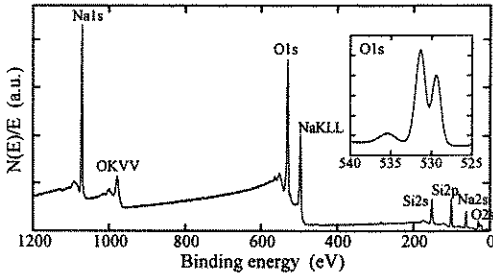


Fig. 1 XPS wide scan spectrum of sodium silicate glass. The inset is the high resolution spectrum of O1s.

いて測定したワイドスキャンスペクトルの例である。内挿図は、530 eV 付近に強く表れている酸素の 1s 内殻軌道から放出された光電子スペクトルである。内殻軌道は光イオン化断面積が大きいので、強度が強く、また、例えば内挿図にあるように、架橋酸素・非架橋酸素を明確に分離することができる。そのため、さまざまな物質について測定され、そのデータが蓄積されている。

ケミカルシフトが生じる原因は、系によってかなり複雑で不明な点が多いが、大まかにはその元素の有効電荷の大小に依存して変化する場合が多い。内殻の光電子の示すケミカルシフトの解釈には、量子化学計算によるアプローチが重要な役割を果たしてきた。これまでさまざまなレベルの量子化学計算が用いられ、より厳密な取り扱いへと改良が試みられている。

Siegbahn らの最初の試みは²⁾、結合エネルギー自体を計算するのではなく、半経験的分子軌道法 CNDO/2 により、注目している元素の有効電荷（たとえばマリケン電荷）を求め、実測のケミカルシフトと対応づけようとしたものである（静電ポテンシャルモデル）。計算機能力により、内殻軌道の取り扱いが難しかった背景から、等価原子核近似と呼ばれる方法も試みられている³⁾。計算機の進歩とともに内殻を露わに取り扱う第一原理計算が現実的に実行可能になり、その後、Koopmans 近似、 Δ SCF レ

ベルの議論へと進んできた。

光電子の結合エネルギーは、光電子放出前（始状態：i）と放出後（終状態：f）の系全体のエネルギー差によって表される。

$$E_B = E_{\text{Total}}^f - E_{\text{Total}}^i \quad (1)$$

この場合、結合エネルギーを正確に計算できるか否かは、系全体のエネルギーをいかに正確に計算できるか、どのような励起状態が得られたかに依存する。系全体のエネルギーを作用別に表すと、

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Total}}^{\text{HF}} + E^{\text{corr}} + E^{\text{rel}} \quad (2)$$

で与えられる。右辺第 1 項はハートリーフォック全エネルギー、第 2 項電子間相関エネルギー、第 3 項は相対論効果によるエネルギーである。(1)式は(2)式を用いて、

$$E_B = E_{\text{Total}}^{\text{HF}f} - E_{\text{Total}}^{\text{HF}i} + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \\ = -\epsilon^{\text{HF}} + E^{\text{reorg}} + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (3)$$

と始状態の軌道エネルギー ϵ^{HF} を用いて書き直すことができる。実際の分子軌道計算では、分子・クラスターを得るために構造の最適化処理を行い、まず始状態に相当する構造を得る。光電子放出過程は、 10^{-15} 秒以下という極めて短い時間で生じるものであるため、放出後の終状態の構造（原子配置）は、始状態と変わらないと近似することが多い。そのため、(3)式の右辺第 2 項以降は、内殻にホールが生成したことによって生じた系内の分子軌道の変化によるものであり、価電子帯の結合状態の性質が大きく影響することになる。ここで特に E^{reorg} は、内殻にホールが生成したことによる軌道緩和エネルギーと呼ばれているもので、結合エネルギーに対してもっとも大きな寄与をする項である。もし、右辺第 2 項以降が系に依存せず同じであるとすれば（Koopmans 近似）、ケミカルシフトは、

$$\Delta E_B \propto -\Delta \epsilon^{\text{HF}} \quad (4)$$

と表され、始状態（軌道エネルギー ϵ^{HF} ）のみ計算すればよいことになる。しかし、この近似レベルでは、より多くの物質を対象とした場合や、ケミカルシフトを厳密に議論する場合には

不十分であり、軌道緩和 E_{reorg} 、電子間相関 ΔE_{corr} や、場合によっては相対論効果 ΔE_{rel} も含めた議論がやはり必要になる。

密度汎関数法による ΔSCF 計算

最後に、筆者らが、密度汎関数法を用いて酸素 1s 内殻軌道の結合エネルギー計算を行った結果を紹介する。残念ながら、ガラス構造をモデル化した仮想分子（クラスター）にまではまだ手が届いていないが、種々の酸素を含む無機・有機分子については、かなり実測値に近い結合エネルギーを計算できることを示すことができた⁴⁾。

密度汎関数法は、分子軌道計算の中で重要な影響を持つ電子間相関の効果を、電子密度の汎関数の中に入れて計算を行うことから、配置間相互作用法 (CI) や摂動法 (MP) に比べ、短時間で計算を行えることが知られている。そのため、大きなクラスター・多くの電子数を取り扱うことができる利点がある。ただ、後の結果にも示すが、密度汎関数のうちの、電子間相関に関連した「交換相関汎関数」と呼ばれる関数にいくつかの型が提案されており、どの関数を用いるかが、計算結果に影響を与える。なお、密度汎関数法に関する参考図書として、日本語で書かれたものが出版されているので、参考文献に示しておく^{5),6)}。

密度汎関数法を用いた結合エネルギー計算には、筆者らが取り上げたような、始状態・終状態をそれぞれ別個に計算し、それらの SCF エネルギーの差から求める「 ΔSCF 法」と、Slater⁷⁾、Williams ら⁸⁾により提示された「遷移状態法」の2つがある。 ΔSCF 法自体は、密度汎関数法以外にも、摂動法でも可能であり、また、Goscinski⁹⁾により、Green 関数を用いた「遷移演算子法」と呼ばれる別の算出方法も提案されている。遷移状態法、遷移演算子法はともに、始状態に対する1回の計算で結合エネルギーを計算しようとするもので、 ΔSCF 法

に対する近似の一種である。遷移状態法については、プリティッシュコロロンビア大学の Chong 教授¹⁰⁾が精力的に行っている。この方法では、実測値に 0.1~0.4 eV 程度の違いで計算することができる」と報告しており、詳細は文献を参照されたい。

筆者らは、酸素を含む 32 種類の無機・有機分子を取り上げ、いくつかの交換相関汎関数を用いて ΔSCF 計算を行い、酸素 1s 軌道からの光電子の結合エネルギーを計算した。計算には、基底関数にトリプルゼータガウス型スピン軌道関数 TZ94P を使用した。終状態計算では、注目する酸素 1s スピン軌道に対し、

$$|\phi_{01s}^{\beta}|^2 = 0 \quad (5)$$

の束縛条件を与え、原子配置は始状態と同一のものとした。交換相関汎関数には、局所密度近似 VWN¹¹⁾ と非局所密度近似 B-LYP^{12),13)} の二つを取り上げた。

図 2 は、計算により得られた結合エネルギー値と実測値との関係をプロットしたものであ

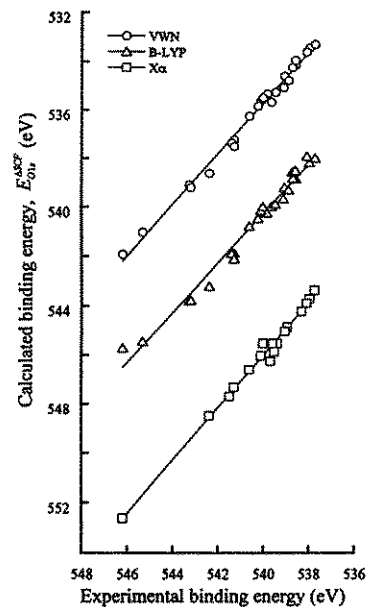


Fig. 2 Plots of the calculated binding energy values using various types of the exchange-correlation functionals. Date of X α method were taken from the reference 14.

Table 1 Lists of the observed and the calculated O1s binding energy values. Data of $X\alpha$ and GTS (Generalized Transition State method) were taken from the references 14 and 10, respectively. Data of Xa method were obtained using DZP basis sets. In GTS calculation, B88/P86 functionals and cc-pV5Z basis sets were used.

Molecule	Obs.	VWN	B-LYP	$X\alpha$ [14]	GTS[10]
HCHO	539.48	535.25	539.87	-	539.35
CH ₃ CHO	538.59	534.10	538.83	-	-
NH ₂ CHO	537.74	533.25	537.97	-	537.17
H ₂ O	539.86	535.31	540.23	-	540.46
CH ₃ OH	539.08	534.56	539.17	-	-
C ₆ H ₅ OH	538.90	534.75	539.28	-	-
HCOOH	540.63	536.22	540.77	546.60	-
CH ₃ COOH	540.12	535.60	540.14	546.03	-
CO	542.39	538.61	543.19	548.49	542.53
COO	541.30	537.22	541.87	547.32	541.19
SOO	539.60	535.33	539.89	-	-

る。ここに、交換相関汎関数に $X\alpha$ と呼ばれる形式を用いたプロットは、Stener¹⁴⁾らの計算結果からの抜粋したものである。また、表1には、得られた計算結果のいくつかを、他の計算方法の結果と合わせて示す。なお、参照データは、用いた基底関数、交換相関汎関数がそれぞれ異なるので、直接的な比較はできないことをご承知いただきたい。図の直線は、最小自乗法により得たもので、VWN, B-LYP の各交換相関汎関数を用いた計算では、直線の傾きは 1.05, 1.01 とほぼ 1 となり、データのバラツキも少なく、どちらのレベルでも実測のケミカルシフトとほぼ同じ値を与えることがわかった。また、B-LYP レベルでは、結合エネルギー値そのものが、実測値と最大で 0.9 eV、平均で約 0.3 eV の差で一致することが示された。本計算には、 $-C=O$ や $-OH$, $R-O-R'$ といったさまざまな形態を持つ酸素を対象としており、酸素の結合状態や他の共存元素に関係なく、結合エネルギーのケミカルシフトの計算が可能なのである。より詳細には、軌道緩和の効果を価電子帯の分子軌道の特徴と関連させて議論することが可能であり、ケミカルシフトを生じさせる要因についてより詳細な検討を行うことが

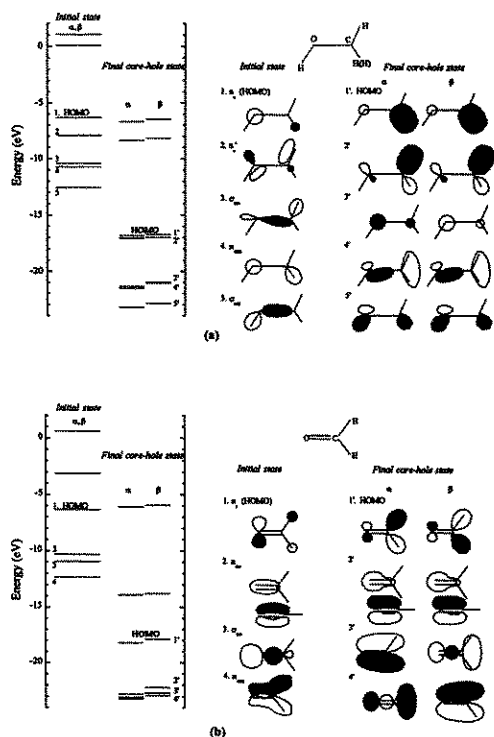


Fig. 3 Energy level diagrams and schematic illustrations of the valence MOs of the initial state and the final state of (a) CH₃OH and (b) HCHO.

できる。特に、結合エネルギーに対する緩和エネルギーの寄与について調べた場合、分子中の π 結合性軌道の存在が緩和エネルギーを決定する上で重要な役割を有することが分かった。図3は、 CH_3OH , HCHO 分子の始状態、終状態での価電子帯近傍の軌道エネルギー、分子軌道の模式図を示したもので、内殻のイオン化によって分子軌道がどのように緩和、分極するかを見ることができる。分子内に二重結合を含まない分子では、HOMO からより深い分子軌道において、ほとんどの軌道で分極が誘起されているのに対し、酸素が二重結合をしていたり、近傍に非局在化した π 結合性軌道が存在する場合、ホールの正電荷を補償するために重要な役割を持つことが分かった。このように、分子軌道に対して詳細に検討していくことは、将来、ガラス中の酸素の光電子スペクトルの示すケミカルシフトを考察する上で、有意義な知見を提供してくれるものと思われる。

おわりに

本稿では、内殻軌道からの光電子スペクトルの結合エネルギー計算に関して、現在、どのようなアプローチが行われているかを示すとともに、わずかながら筆者らの計算結果も示した。現在、このような光電子の結合エネルギー計算は、ここにあげた比較的単純な分子に対する計算から、より複雑な系へと対象が推移しているところで、ガラスをはじめとして固体材料への応用はこれからというのが現状であろう。また、計算プログラム自身は、広く公開されて容易に入手できるほど普及しているわけではない。ただ、計算レベル自身は、かなり高いレベルまで進んでいるようで、今後、さまざまな系

に応用され、精度の確認が進めば、光電子スペクトルの理解に大きな武器となるとともに、近い将来、ケミカルシフトと結合状態（構造）とのより具体的な対応について知見を深めることが可能となると思われる。

参考文献

- 1) 三浦嘉也, 難波徳郎, 松本修治, 尾坂明義, *New Glass*, 12 50 (1997).
- 2) 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, 1969.
- 3) D. W. Davis and D. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.*, 15 185 (1972).
- 4) H. Segawa, T. Yano, S. Shibata and M. Yamane, submitted to *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*
- 5) 密度汎関数法とその応用 菅野暁監修, 里子允敏・大西権平著, 講談社.
- 6) 原子・分子の密度汎関数法 R. G. パール・W. ヤング著, 吉田元二監修, 狩野覚・関元訳 シュプリンガー・フェアラーク東京社.
- 7) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81 385 (1951).
- 8) A. R. Williams and R. A. deGroot, *J. Chem. Phys.*, 63 628 (1975).
- 9) O. Goscinski, B. T. Pickup and G. Purvis, *Chem. Phys. Lett.*, 22 167 (1973).
- 10) D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.*, 232 486-490 (1995).
- 11) S. H. Vosko, L. Wilk and W. Yang, *Can. J. Phys.*, 58 1200 (1980).
- 12) A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 3098 (1988).
- 13) C. Lee, R. G. Parr and W. Yang, *Phys. Rev.*, B37 1398 (1988).
- 14) M. Stener, A. Lisini and P. Decleva, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 69 197 (1994).