

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887008

研究課題名(和文) Development of first-principles computational methods for angle-resolved photoemission from organic molecules

研究課題名(英文) Development of first-principles computational methods for angle-resolved photoemission from organic molecules

研究代表者

KRUEGER PETER (KRUEGER, PETER)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・教授

研究者番号：30706362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：表面や分子薄膜の電子状態に対し、角度分解紫外線光電子分光は重要な手法である。実験データを解析するため、本プロジェクトでは正確さがより高い計算方法を開発した。まず、量子化学ソフトで光電子の初期状態を求め、多重散乱理論で終状態を計算した。このハイブリッド計算方法でNi表面に吸着したCO分子の吸着位置を求めた。また、全ての状態を多重散乱理論で求める方法を開発した。バンド計算で得られた電子密度から、精度の高いポテンシャルを求めるプログラムを書いた。フルポテンシャル多重散乱理論で求めたグラフェンや酸化グラフェンのX線吸収スペクトルは実験データとよく一致し、通常の計算方法より良い結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Angle-resolved photoemission is a major experimental tool for studying molecular films used in new electronic devices. Precise theoretical modeling is needed for a quantitative interpretation of the data. We have developed new computational methods for photoemission from molecules on surfaces. First we have combined a quantum chemistry molecular orbital calculation with a multiple scattering calculation for the photoemission final state. With this hybrid method we have studied carbon monoxide on a Nickel surface and found the absorption site. Second, we have started the development of another, more accurate scheme, where full-potential multiple scattering theory is used for all states. A program has been written which generates highly accurate potentials for any system from output of plane-wave calculations. By applying this method to x-ray absorption spectra of graphene and graphene oxide we have shown that it yields much better results than standard multiple scattering theory.

研究分野：物性I

キーワード：光物性 理論物理 光電子スペクトル 計算物理 分子性固体

### 1. 研究開始当初の背景

有機分子を表面に周期的に並べると、新たなナノ物性が作られ、「有機エレクトロニクス」分野において様々なデバイスで応用される。その物質の電子工学の性質をコントロールするためには、電子状態を調べる必要がある。紫外線光電子分光は重要な実験であり、よく利用される。実験データに入っている情報を理解するためには理論計算で光電子分光スペクトルをシミュレーションする必要がある。一般的に光電子終状態の計算をするとき、平面波の近似が用いられる。紫外線光の場合は、終状態エネルギーが低いため、電子が強く散乱し、波動関数がひずむこともあるので、平面波で近似するのはよくない。以前にクリューガーらは多重散乱理論に基づく光電子分光計算方法を開発し、金属表面でいい結果が得られた[1,2]。しかし、有機分子の原子構造が金属とかなり違うので、金属で用いた近似が有機分子に使えない。特に初期状態の計算では誤差が大きく、新たな計算方法を開発する必要があった。

### 2. 研究の目的

紫外線光電子分光の計算方法を改良し、金属表面に吸着された分子に応用することを目的とした。そのため、2つの方法でアプローチした。(1) 量子化学の計算方法で光電子の初期状態を計算し、その結果をクリューガーらの多重散乱プログラムに入れ、ハイブリッド計算方法を開発する。その方法で、触媒で注目されるNi表面に吸着したCO分子において、光電子分光データを解析し、COの吸着位置を調べる。(2) 通常の実験データで用いられるポテンシャル近似は分子の場合にはよくないので、「フルポテンシャル」多重散乱方法を開発する。特に、バンド計算コードで求めた精度が高いポテンシャルを多重散乱コードで使えるようにする。

### 3. 研究の方法

光電子分光の理論方法については相補的なアプローチを2種類用いた。(1) 分子軌道(MO)と多重散乱(MS)を合わせた「MO-MS」というハイブリッド計算方法。(2) バンド計算で求めた精度が高い「フルポテンシャル」を用いる多重散乱方法「all-MS」。方法(1)では光電子の初期状態は分子軌道で、普通の量子化学方法で計算できる。本プロジェクトは「Gaussian」ソフトを用いた。終状態では光電子が物性から放射され、自由電子になる。その波動関数は量子化学ソフトで計算できず、散乱理論を使わなければならない。従って、2つの大変異なる計算法・コンピュータプログラムを一致させることが必要になった。方法(2)では初期状態も終状態も多重散乱法で求める。メリットは両方の状態が同じ形で表されているので、異なる理論を合わせる必要はない。しかし、一般的な多重散乱理論で用いられる「マフィンティン・ポテ

ンシャル」という近似は分子の初期状態に対して悪いので、「マフィンティン」近似を止め、「フルポテンシャル」の多重散乱プログラムを開発することが必要であった。

### 4. 研究成果

#### (1) MO-MS 方法。

計算方法開発。「Gaussian」ソフトをクリューガーらの多重散乱コード[1,2]に接続するためのプログラムを書いた。Gaussianソフトで求めた分子軌道データの中で、基礎関数及び分子軌道の係数を出し、多重散乱コードに入れ、光電子初期状態を計算する。終状態に関しては、そのままの多重散乱法で求める。スペクトルの強度を定める遷移行列要素を計算するとき、「長さ」と「加速」という2つの近似を比較した。強度の絶対値はかなり違うが、実験データと比べると使う異方性関数(電子回折パターン)はそれほど変わらない。

MO-MS法を用いて、ニッケル表面に吸着したCO分子の4軌道からの光電子スペクトルをシミュレーションした。図1に示した4つの吸着位置「fcc(f), hcp(h), bridge(b), top(t)」を比較した。Gaussian分子軌道計算の結果より、COの4順位エネルギーは吸着位置にほとんど関係ない。しかし、図1に示したように光電子回折パターンは吸着サイトに大きく依存する。これは終状態の光電子が表面原子によって散乱するためである。その結果、紫外線光電子回折は分子の吸着位置に対して感度の高い手法であることがわかった。図1に見えるように、4つの吸着サイト中のhollow(h)の計算結果は実験データ(e)[3]に最も近いものなので、ほとんどのCO分子はニッケル表面のhollowサイトに吸着すると結論付けた。しかし、top(t)サイトも実験データに近く、一部のCO分子はtopサイトに吸着する可能性がある。他研究者の結果によると、hollowとtopサイトの吸着エネルギーはほとんど等しく安定しており、我々の結果と一致する。

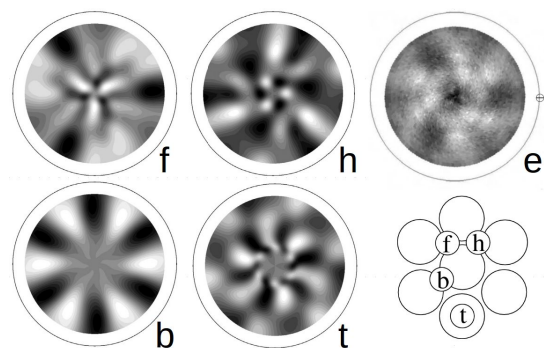


図1. Ni表面の吸着サイト(f, h, b, t)によるCO分子の4光電子の回折パターンと実験データ(e)

## (2) 「all-MS」計算法の開発。

この方法では初期状態も終状態も多重散乱法で計算される[1,2]。分子の場合はその計算方法ではマフィンティン近似の代わりにフルポテンシャルを用いる必要がある。そのため、最近フルポテンシャル多重散乱コード (FPMS) を書いた畑田圭介氏[4]と共同研究を始めた。本プロジェクトが始まる前にFPMSコードでは重なった自由原子ポテンシャルのみ使用できた。しかし、このような近似で分子軌道を計算すると、結果の正確さが足りず、別の計算方法で求めた精度が高いポテンシャルをFPMSコードで使えるようにした。そのポテンシャルとして、色々な物性でいい結果が得られる「Projector Augmented Wave」(PAW)という方法を用いる「VASP」コードを選んだ。最初にVASPでシステムの基底状態を求め、全空間での正確な電子密度を得る。PAW方法でポソイドポテンシャルが使われるため、実際の「all-electron」ポテンシャルを求める必要がある。そのため、次の手順(a-c)を行う。(a)VASPで求めた電子密度をFPMSの空間グリッドに内挿する。(b)全ての原子球でポアソン方程式を解き、正確なクーロンポテンシャルを求める。(c)交換相関部分をポテンシャルに加える。部分(b)を解決するため、独創的な計算法を見つけた。まず球形の中心から直接に積分し、ポアソン方程式の特別な解を求める。そして、ラプラス方程式の解を加える。その解の係数を境界条件を満たすように選ぶ。クリューガーはこの理論を求め、共同研究者C.R.Natoli氏と畑田氏と一緒に「VASP2MS」というコンピュータプログラムを書いた。我々はフルポテンシャル多重散乱理論に関し、光電子分光よりエックス線吸収の方が経験があるので、畑田氏のエックス線吸収コードFPMS[4]にVASP2MSプログラムを加えることにした。この新たな計算方法をグラフェンと酸化グラフェンのエックス線吸収スペクトルに応用した[5]。グラフェンの結果を図2で示す。

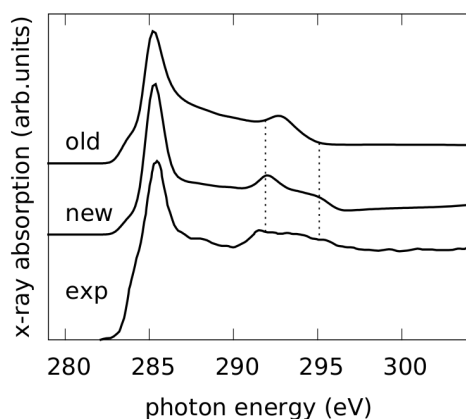


図2: グラフェンのエックス線吸収スペクトル。通常の多重理論 (old)、新たなフルポテンシャル理論 (new) と実験データ (exp)

マフィンティン近似が使われる通常の多重散乱計算および新たなVASP2MS+FPMS方法で得られた結果を実験データ(exp)と比較した。通常の理論(old)より、新しい方法(new)のほうが実験データ(exp)とよく一致している。スペクトルの改良点は点線の間のエネルギー範囲でよく見える。その結果、グラフェンと有機分子にある炭素の  $\pi$  価電子結合を新しい計算法で正確に得られることがわかった。今回の研究では、フルポテンシャル「all-MS」の方法をエックス線吸収スペクトルでのみ応用したが、(マフィンティンからフルポテンシャルまでの)多重散乱理論の開発を完了させたので、今後光電子分光にも同じように使用することができる。残っている課題はコンピュータプログラミングのみである。

[1] Peter Krüger, Fabiana Da Pieve and J.Osterwalder, Real-space multiple scattering method for angle-resolved photoemission and valence-band photoelectron diffraction and its application to Cu(111), Phys. Rev. B 83, 115437 (2011)

[2] Fabiana Da Pieve and Peter Krüger, First-Principles Calculations of Angle-Resolved and Spin-Resolved Photoemission Spectra of Cr(110) Surfaces at the 2p-3d Cr Resonance, Phys. Rev. Lett. 110, 127401 (2013)

[3] Moritz Hoesch, Diploma thesis, University of Zurich, 1998 [unpublished].

[4] Keisuke Hatada, Kuniko Hayakawa, Maurizio Benfatto, and Calogero R. Natoli, Full-potential multiple scattering for x-ray spectroscopies, Phys. Rev. B 76, 060102 (R) (2007)

[5] Xu Junqing, Peter Krüger, Calogero R. Natoli, Kuniko Hayakawa, Wu Ziyu and Keisuke Hatada, X-ray absorption spectra of graphene and graphene oxide by Full Potential Multiple Scattering calculations with self-consistent charge density, 準備中、2015年6月に Phys. Rev. B 雑誌に提出予定

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

C. Dupont, X. Wan, M. Petukhov, P. Krüger, Interaction of Mo(CO)<sub>6</sub> and its derivative fragments with the Cu(001) surface: Influence on the decomposition process, International Journal of Quantum Chemistry, 査読有, Vol. 114, 2014, pp.1630-1635 (Cover), DOI: 10.1002/qua.24744

S. K. Schnell, P. Englebienne, J.M. Simon, P. Krüger, S. P. Balaji, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, A. Bardow and T.J.H. Vlugt, How to apply the Kirkwood-Buff theory to individual species in salt solutions, Chemical Physics Letters, 査読有, Vol. 582, 2013, pp. 154-157, DOI: 10.1016/j.cplett.2013.07.043

M. Petukhov, P. Krüger, B. Domenichini and S. Bourgeois, Mo(CO)<sub>6</sub> Dissociation on Cu(111) Stimulated by Scanning Tunneling Microscope, Surface Science, 査読有, Vol. 617, 2013, 10-14, DOI: 10.1016/j.susc.2013.07.028

Fabiana Da Pieve and Peter Krüger, Real-space Green's function approach to angle-resolved resonant photoemission: Spin polarization and circular dichroism in itinerant magnets, Phys. Rev. B, 査読有, Vol.88, 2013, pp. 115121-1-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.115121

〔学会発表〕(計 5 件)

K. Hatada, Xu Junqing, K. Hayakawa, P. Krüger and C.R. Natoli, Full Potential Multiple Scattering Theory with self-consistent charge and potential, X-ray Absorption Fine Structure, XAFS16, Karlsruhe 市, ドイツ, 2015/08/23-28 (ポスター) 発表確定

Peter Krüger, XMCD and photoelectron diffraction of oriented molecules, COST-EUSpec meeting: Modern Tools for Spectroscopy of Advanced Materials, Louvain-la-Neuve 市, ベルギー, 2014/9/15-17 (講演)

黒田広祐, Moritz Hoesch, Peter Krüger 外光分光解析による CO/Ni(111)吸着際と計算。日本物理学会 2014 年秋大会、中部大学春日井キャンパス、2014/9/7-9 (ポスター)

Peter Krüger, Circular dichroism in spin-resolved photoemission, 2013 Taiwan-Japan International Workshop on Spectroscopy and Surface Science, Tsing Hua 大学, Hsinchu 市, 台湾, 2013/12/3-4 (招待講演)

Peter Krüger, Theory of x-ray absorption and dichroism in titanite nanostructures, Recent Advances in Spectromicroscopy, Mons 市, ベルギー, 2013/9/4-6 (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

KRUEGER Peter (クリューガー ピーター)  
千葉大学・大学院融合科学研究科・教授  
研究者番号： 30706362

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：