

原 著 論 文 (5)

モデルクラスターの局所状態密度 (LDOS) と 表面電子状態: Ag (111)

伊 藤 徳 政・枝 元 一 之・宮 崎 栄 三

東京工業大学理学部 〒152 目黒区大岡山 2-12-1

(1989年3月7日 受理)

Local Density of States (LDOS) of Model Clusters for Surface Electronic States: Ag (111)

Norimasa ITO, Kazuyuki EDAMOTO and Eizo MIYAZAKI

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received March 7, 1989)

Theoretical calculations using the DV-X α -MO method have been performed for various clusters (3-10 atoms) to investigate the electronic structure of Ag(111) surface. The total density of states (TDOS) curves for the clusters are not in agreement with the experimental ARPE spectra because of the large contribution of edge atoms. To minimize the edge effects we have calculated the local DOS (LDOS) for a surface central atom surrounded by all of their nearest-neighbour atoms and have found that the LDOS curves are in good agreement with experimental spectra. Moreover it was found that the LDOS curve composed of the orbitals with total symmetry is in very good agreement with normal emission APRE spectra, indicating that the LOOS method is compatible with the symmetry selection rules.

1. はじめに

固体やその表面の電子状態についてモデルクラスターを用いて数多くの計算が行われている。我々もこれまで DV (Discrete Variational)-X α 法によって Zn-O¹⁾, MeO₂ (Me=Nb, Mo, Ru)²⁾, Ni-CO³⁾ 系などについて表面や化学吸着の研究を行ってきた。しかし、場合によっては表面を少数の原子で近似するためにクラスターのエッジやコーナーにある配位数の小さい原子が計算結果にかなりの影響を及ぼし、光電子分光の実験結果と必ずしもよく一致しないケースがあることがわかってきた。NbC (100) の場合がそうで、その欠点を補う方法として我々は第 1 近接原子を配位している中心原子における局所状態密度 (Local Density of States: LDOS) に着目し、LDOS が清浄表面及び化学吸着面の光電子スペク

トルと良く対応することを見いだした⁴⁾。

今回の研究では、金属表面についてもこの LDOS 法が効果的かどうかを考察するために Ag(111) 面の代表的なクラスターを取り上げて検討した。Ag(111) 面の電子状態の計算としては、密度汎関数法を用いて表面から数層の層別の状態密度を求めているものもある⁵⁾ が、ここでは表面層の 1 個の原子に注目し、その状態密度を調べるのが特徴である。

2. 計算方法

LDOS の導出は DV-X α 分子軌道法を用いて行った。DV-X α 法では交換ポテンシャルを電子密度の 1/3 乗に比例する形で近似する。

$$V_{xc}(r) = -3\alpha \{ (3/8\pi) \cdot \rho(r) \}^{1/3} \quad (1)$$

さらに永年方程式のハミルトニアン及び重なり積分の行列要素を、積分としてではなく、空間にランダムにとら

第 8 回表面科学講演大会 (1988 年 12 月 2, 3 日) にて発表。

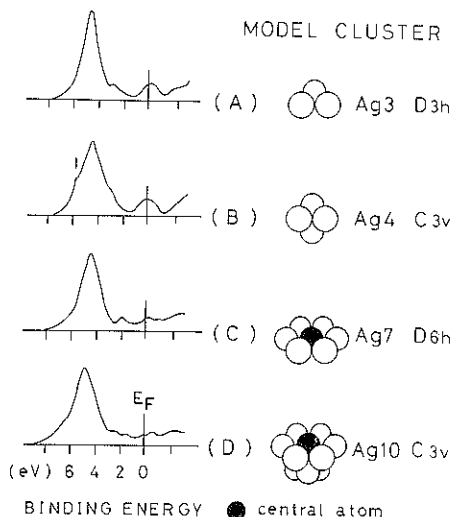


Fig. 1 Model clusters representing Ag(111) and calculated TDOS curves for clusters [(A)-(D)].

れたサンプル点での値にその点の分布密度の逆数をかけたものの和として計算する。この結果行列要素は次式のように簡略化される。

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \cdot \phi_i^*(r_k) \cdot H(r_k) \cdot \phi_j(r_k) \quad (2)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \cdot \phi_i^*(r_k) \cdot \phi_j(r_k) \quad (3)$$

分子軌道関数は対称軌道の1次結合で与えられる。

$$\phi_\lambda = \sum_i c_{\lambda i} x_i \quad (4)$$

$$x_i = \sum_{lm\nu} W_{m\nu}^{il} \cdot \phi_{nlm}^\nu(r_\nu) \quad (5)$$

ここで r_ν は原子 ν に関する相対座標, $W_{m\nu}^{il}$ は群論によって得られる対称化定数, そして ϕ_{nlm}^ν は量子数 nlm の原子軌道関数である。

状態密度曲線は各分子軌道にローレンツ関数を適用することにより得られる。原子 ν の局所状態密度 LDOS は

$$D_\nu(E) = \sum_{nl} f_{nl\nu} \cdot \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_p)^2 + \sigma^2} \quad (6)$$

で定義される。ここで σ はローレンツ幅, ϵ_p は p 番目の分子軌道のエネルギー, そして $f_{nl\nu}$ は原子 ν の量子数 nl をもつ原子軌道の p 番目の MO への寄与 (gross atomic population) である。

Fig. 1 に今回計算を行ったモデルクラスター (A)-(D) を示す。(1)式でのパラメーター α の値は全てのクラスターで 0.7, (2)及び(3)式のサンプル点の数は (A), (B)で 3000, (C)で 3500, そして (D)で 5000 とした。(4)及び(5)式の対称軌道を作るための各クラスターの点群は Fig. 1 中に示してある。原子軌道関数

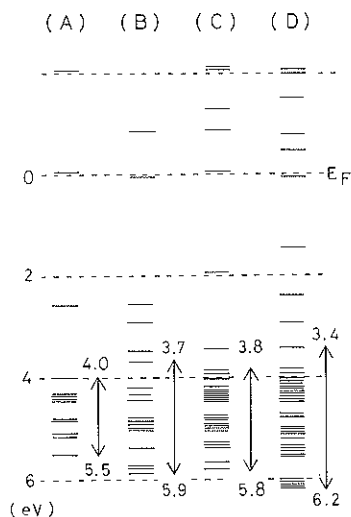


Fig. 2 The MO level schemes for clusters [(A)-(D)].

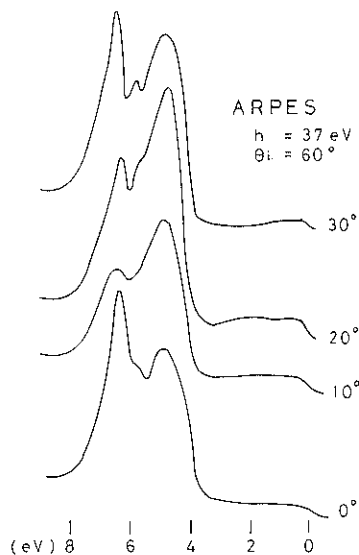


Fig. 3 The experimental ARPES spectra ($\theta_e = 0 \sim 30^\circ$).

は Ag 1s-5p までを数値基底関数とした。また, 計算結果との比較対照のためには本研究室が高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリー (PF) で得た Ag(111) 面の角度分解光電子分光 (ARPES) の実験結果⁶⁾ を用いた (Fig. 3)。

3. 結果と考察

3.1 全原子による状態密度

はじめに従来の方法である全原子による状態密度の結

果について述べる。Fig. 2 に各クラスターの分子軌道のエネルギーレベルを、Fig. 1 にはローレンツ幅 $\sigma = 0.7 \text{ eV}$ として描いた状態密度曲線を示す。なお、ここでは HOMO (最高被占軌道) をフェルミレベルとした。また、計算した状態密度との比較のために Fig. 3 に種々の検出角で測定した ARPES の結果を示す。他の XPS⁷⁾ やバンド計算⁸⁾ などから Ag の場合、sp バンド中にフェルミレベル (E_F) があり、4d バンドは E_F から下約 4~8 eV に位置していることがわかっている。計算では始状態の状態密度のみ示されるので、終状態や入射角、検出角等がパラメーターとして入ってくる Fig. 3 のスペクトルの微細構造について直接比較はできないが、ここではモデルクラスターの E_F からの d バンドの位置、バンド幅を中心に議論を進める。

クラスター(A)では $E_B = 4.0\text{--}5.5 \text{ eV}$ に 10 個の分子軌道があり、30 個の電子が占有している。これは 3 個の Ag 原子の全 4d 電子数に相当する。上述のように各分子軌道にローレンツ幅 0.7 eV をもたせて DOS 曲線を描くと、d バンドの E_F からの位置は実験とよく一致しているのに対し、バンドの広さ (半値幅) は約 1.7 eV でかなり小さい。

クラスター(B)は(A)に第2層原子1個を加えたものである。そのために Fig. 1 中にバーで示した肩が低エネルギー側にできる。これは dz^2 軌道からなる $22a_1$ 軌道と 4d の残りの軌道からなる $24e$, $25e$ 軌道の3つの分子軌道 ($\sim 5.9 \text{ eV}$) によるもので、第1層原子と第2層原子の間の結合性軌道である。

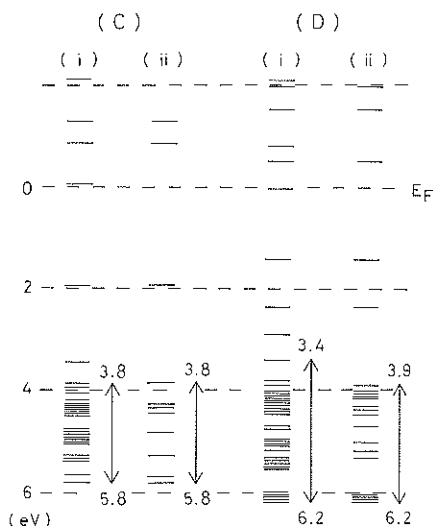


Fig. 4 (i) The MO level schemes for clusters [(C)-(D)]. (ii) The MO level schemes which have only contributions of the central atom.

クラスター(C)は(A)を一回り大きくした表面層だけのクラスターで、状態密度曲線は(A)と似ている。しかし d バンドを形成する分子軌道は $E_B = 3.8\text{--}5.8 \text{ eV}$ になり、(A)に比べ 0.5 eV 広がり、その分 d バンド幅も広がっている。このように、(A)から(C)へサイズを2次元的に大きくすることでバンド幅が広がる。

クラスター(D)は(C)に第2層原子3個を加えたものである。(A)と(B)の関係と同様に、第2層原子を加えることにより第1層中心原子の 4d, 5s 軌道が結合性軌道を作り安定化する ($40a_1$, $60e$, $60e$ 軌道 $\sim 6.2 \text{ eV}$)。d バンドの分子軌道は $3.4\text{--}6.2 \text{ eV}$ となり(C)よりさらに 0.8 eV 広がる。しかし、それでも半値幅は約 2 eV である。

以上、従来の方でクラスターの全ての原子についての DOS 曲線を示した。(A)~(D)いずれも E_F からの d バンドの位置は約 4 eV 以下となっており、実験との対応は良い。また、この点に関しては、フェルミレベル付近の sp 成分の大きい分子軌道に比べ d 性の分子軌道の方が交換パラメーター α の変化に敏感⁹⁾ なので、ある程度 ($\sim 1 \text{ eV}$) は α の値を変えて実験に合わせることも可能である。しかし、d バンド幅については、全原子の DOS 曲線ではせいぜい半値幅 2 eV で、実験 (例えば Fig. 3 では約 3 eV) よりも狭い。これは、あとで述べるように、主ピークはクラスターのエッジにある配位数の小さな原子に局在した軌道による成分が大きく影響しているためである。従って、得られる状態密度曲線は実際の表面電子状態を反映しているとは言えない。

3.2 中心原子による局所状態密度

Fig. 1 に示すように、クラスター(C)-(D)にはそれ

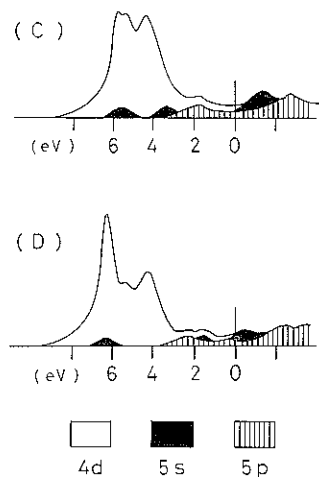


Fig. 5 The LDOS for the central atom surrounded by all of their nearest-neighbour atoms.

それぞれ配位原子 6 個及び 9 個をもつ中心原子が存在する。その中心原子が関与する分子軌道だけのエネルギーレベルを Fig. 4 に示す。図中で (C), (D) とともに (i) は Fig. 2 に示したクラスター全体の MO であり, (ii) はそのうち中心原子の成分を含む MO を抜き出したものである。その MO について 2 章の (6) 式でローレンツ幅 0.7 eV をもたせて描いた状態密度曲線を Fig. 5 に示す。ここでは Mulliken の population analysis で電子を振り分け, 特定の原子軌道の DOS もわかるようにしてある (Fig. 5 中で白い部分は 4d, 黒い部分は 5s, そして斜線部は 5p 軌道による成分を示す)。

クラスター (C) の中心原子は表面第 1 層の近接原子のみを配位している。その 4d 軌道は $E_F = 3.8\text{--}5.8\text{ eV}$ に位置しており, この広がりには Fig. 2 の全原子による分子軌道の 4d 成分の広がり一致する。すなわち, 周辺にある 6 個の原子に局在した分子軌道が 4–5 eV に集中していることが Fig. 4 の (i) (ii) のレベルスキームを比較してわかる。Fig. 1 の主ピークはこの局在した分子軌道による成分が大きい。

さらに 3 個の第 2 層原子を加え, 表面において第 1 近接原子を全て配位しているクラスター (D) の中心原子は表面を代表する原子と考えられる。4d 軌道は 3.9–6.2 eV で (C) に比べ低エネルギー側に 0.4 eV 広がる。これは 3.1 節で述べたように第 2 層原子との結合性軌道によるもので, Fig. 5 の LDOS でも 6.2 eV に大きなピークが現れる。

全原子による状態密度曲線 (Fig. 1) と中心原子による局所状態密度曲線 (Fig. 5) を比較すると, 従来の方法の欠点であった d バンド幅は, エッジにある原子の状態密度に与える成分を取り除くことで, LDOS では半値幅が (C) 約 3.0 eV, (D) 約 3.5 eV となり大きく改善されている。実験やバンド計算との対応もよく, LDOS は表面の電子状態をよく表していることがわかる。

3.3 全対称軌道による状態密度

これまでは d バンドの位置と幅について検討してきたのだが, 上述したように一般に分子軌道計算では実験の (単体金属清浄面の) スペクトルの各ピークの同定は困難であり, 現在まであまり行われていない。そこで, ここでは試みとして, 全対称性軌道だけによる状態密度曲線を実験と比較してみる。

Fig. 6(b) の角度分解光電子スペクトルは入射角 60° , 検出角 0° (垂直放出) で測定したものである。この場合対称性選択則から始状態として全対称性軌道が強く観測される¹⁰⁾。そこでクラスター (D) の中心原子が関与する d バンドの全対称性 a_1 軌道とそれによる状態密度曲線 (ローレンツ幅 0.4 eV) を示したのが Fig. 6(a)

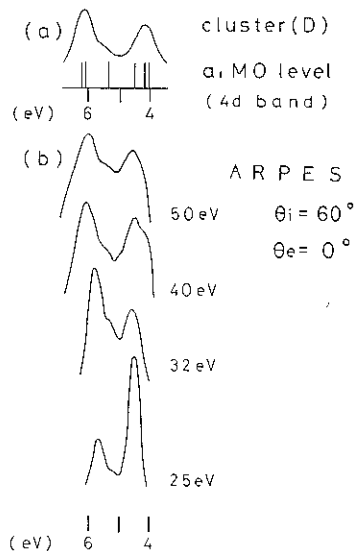


Fig. 6 The comparison of the LDOS composed of total symmetric orbitals for the central atom of cluster (D) with the experimental ARPES ($h\nu = 25\text{--}50\text{ eV}$).

である。クラスター (C) の中心原子では d バンドの全対称性軌道は $15 a_{1g}$ (5.7 eV) と $17 a_{1g}$ (4.3 eV) の 2 つしかないが, (D) では第 2 層原子が加わったことで 6 個に分裂する。クラスター (D) の C_{3v} 主軸が中心原子を貫通しているため, この 6 個の全対称軌道は d_{z^2} が分裂したものである。DOS 曲線を描くと, 4.1 eV と 6.2 eV に 2 つの大きなピークが見られる。Fig. 6(b) の 4 つのスペクトルは入射光エネルギー 25–50 eV での ARPES の結果で, d バンドは 2 つのピークに大別できる。これらは計算では 6.2 eV の $4 dz^2 + 5s$ による結合性軌道 (40, 41 a_1) と, 4.1 eV 付近の $4 dz^2$ の反結合性軌道 (47–49 a_1) に対応しているのがわかる。

今回の結果では Fig. 5 の LDOS と Fig. 6 の全対称軌道による LDOS は似ている。これは, A_g の場合バンド計算でも d バンドはほぼ平坦であり, Fig. 6 に挙げた実験に対応する ΓL 方向の全対称 A_1 バンドによる DOS は全 DOS とあまり変わらない⁸⁾ のと同様な結果を示している。従って, この対称性選択則を利用したスペクトルの同定法の有効性は, 今後バンドの分散が大きい金属についても検討が必要と思われる。

4. おわりに

以上, $Ag(111)$ 面を例として単体金属表面の電子状態について局所状態密度 (LDOS) の有効性を調べてきた。第 1 近接原子を配位した中心原子だけの LDOS では, 従来の手法に比べ, より実際に近い表面電子状態が

得られることが確かめられた。これは第2近接以上の原子の影響が小さいことを意味している。

LDOSの利点は、今回用いた程度の小さなクラスターでもバンド計算で得られる状態密度と同様な結果を示し、さらに、バンド計算では困難な原子・分子の吸着への応用が可能なことである。今後、各種の気体吸着面(例えば、Ag(111)面⁹⁾やPd(111)面¹⁰⁾上のNO)に対して同様の手法を用いていく予定である。その場合、bridge位やthree-fold位に吸着すると複数の中心原子が必要になる可能性がある。そのために我々はさらに大きなモデルクラスターについて現在計算を行っている。

最後に、計算用プログラムをお貸し頂いた足立裕彦教授(兵庫教育大)に謝意を表します。

文 献

- 1) E. Miyazaki, M. Tsukada and H. Adachi: Surface Sci. **131**, L390 (1983).
- 2) H. Yoshino, K. Shimokoshi and E. Miyazaki: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **36**, 269 (1985).
- 3) I. Kojima, A. K. Srivastava, E. Miyazaki and

- H. Adachi: J. Chem. Phys. **84**, 4455 (1986).
- 4) M. Orita, I. Kojima and E. Miyazaki: J. Chem. Phys. **87**, 4126 (1987).
- 5) M. Said, F. Maca, K. Kambe, M. Scheffler and N. E. Christensen: Phys. Rev. **B 38**, 8505 (1988).
- 6) 枝元一之, 霜越一夫, 宮崎栄三, 加藤博雄: 日本化学会第56春季年会予稿集 (1989).
- 7) P. S. Wehner, J. Stöhr, G. Apai, F. R. McFely, R. S. Williams and D. A. Shirley: Phys. Rev. **B 14**, 2411 (1976).
- 8) N. E. Christensen: Phys. Stat. Sol. (b) **54**, 551 (1972).
- 9) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Japan **45**, 875 (1978).
- 10) W. Eberhardt and F. J. Himpsel: Phys. Rev. **B 21**, 5572 (1980).
- 11) K. Edamoto, S. Maehama, E. Miyazaki, T. Miyahara and H. Kato: Surface Sci. **204**, L739 (1988).
- 12) E. Miyazaki, I. Kojima, M. Orita, K. Sawa, N. Sanada, K. Edamoto, T. Miyahara and H. Kato: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **43**, 139 (1987).

新 入 正 会 員

(平成元年5月1日～6月8日)

会員 番号	氏 名	所 属	会員 番号	氏 名	所 属
2161	堀 川 和 仁	資生堂ホネケーキ工業(株)	2168	天 野 忠 昭	相模工業大学
2162	池 淵 博	(株)山本製作所	2169	吉 信 淳	ピッツバーグ大学 USA
2163	市 原 修 身	住友電装(株)	2170	菅 原 丈 弘	(株)リケン
2164	犬 飼 潤 治	東京大学理学部岩澤研究室	2171	岸 田 悟	鳥取大学工学部
2165	池 田 進	工業技術院計量研究所	2172	金 永 表	韓国電子(株)東京事務所
2166	和 田 正 大	日本触媒研究所	2173	新 荻 正 隆	華技術開発事業団
2167	宮 本 雅 彦	キャノン(株)中央研究所			