

## 擬ポテンシャル法による有機分子の 内殻ケミカルシフトの計算と Au-Layer 付加の効果

○里園浩

浜松ホトニクス株式会社 中央研究所 (〒434-8601 静岡県浜松市浜北区平口 5000)

### 【緒言】

昨年、我々はポリプロピレン表面の XPS スペクトルの分析に、EOM-CCSD 法による内殻イオン化エネルギー計算の結果を援用し良好な結果を得たが、高分子への適用を考えた場合、分子サイズにより計算量が飛躍的に増大する同方法の適用には限界がある。一方、密度汎関数法、特に擬ポテンシャル法においては、分子サイズによる計算量の増大ははるかに少なく、また同方法がもともと周期構造を持つ物質を対象にしてきた経緯からも、高分子への適用にはより適していると考えられる。擬ポテンシャル法において内殻電子は直接には取り扱われないため、内殻イオン化エネルギーの絶対値は計算できないが、内殻空孔状態を表現する擬ポテンシャルを用いることで内殻イオン化エネルギーの相対値、すなわち内殻ケミカルシフトを計算する方法が、Pehlke と Scheffler によって示された<sup>1)</sup>。我々はこの手法に着目し、高分子モノマー分子の内殻ケミカルシフトを、どの程度正確に計算できるかについて検討した。

### 【方法】

炭素の内殻空孔擬ポテンシャルは、1s 電子を 2p 空軌道に励起した炭素原子における、GGA-PBE 密度汎関数法による全電子計算から求められた。高分子モノマーの内殻ケミカルシフトは、まず基準とする炭素原子に対して内殻空孔擬ポテンシャル適用した GGA-PBE 密度汎関数法により全エネルギーを求め、次に対象とする炭素原子について同様の計算を行い、両者の全エネルギーの差を取ることで求められる。

内殻空孔擬ポテンシャルの作成には戦略的基盤ソフトウェアの開発プロジェクトで開発された CIAO を、分子の全エネルギー計算にはアドバンスソフト社の Advance/Phase を用いた。

分子モデルとしては、高分子モノマーの孤立分子と、分子平面から 2.0 Å の位置に金原子からなる 1 層の Layer を付加したモデルの 2 種類について検討した。

### 【結果】

擬ポテンシャル法で計算された、酢酸ビニル分子  $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$  の炭素 1s ケミカルシフトの相対値を表 1 に示す。孤立分子の計算結果は実験値とかなり異なっているが、Au-Layer を付加することで結果は大きく改善され、EOM-CCSD 法と比較しても遜色が無い結果が得られた。当日は、他の有機分子における結果や、各種計算条件による結果への影響についても発表する。

表 1 酢酸ビニル分子の C1s ケミカルシフト ( $\text{CH}_3$  炭素を基準とした相対値、単位 eV)

炭素の種類	計算方法				実験値 <sup>2)</sup>
	HF (Koopmans)	EOM-CCSD	Phase	Phase (with Au Layer)	
COO	2.02	4.00	0.83	3.00	3.51
CH	1.38	1.12	-0.45	1.08	0.89
CH <sub>2</sub>	-2.61	-0.77	-1.93	-0.74	-0.89

### 【参考文献】

- 1) E. Pehlke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 71, 2338 (1993)
- 2) A. A. Bakke, A. W. Chen, W. L. Jolly, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 20, 333 (1980)