

## 第一原理計算の基礎と EELS 計算への応用 The Basics of First Principles Calculation of EELS

池野 豪一<sup>a</sup>, 溝口 照康<sup>b</sup>  
Hidekazu Ikeno and Teruyasu Mizoguchi

<sup>a</sup>大阪府立大学・21世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センター

<sup>b</sup>東京大学・生産技術研究所

**要旨** 原子構造や相安定性など第一原理計算が与えてくれる情報は非常に豊富である。第一原理計算を顕微鏡法や分光法と組み合わせることは現代の物質研究において不可欠になっている。その一方で、ブラックボックス化した計測と計算をやみくもに行うだけでは、せっかくの発見を見逃すだけでなく、間違った結論を導いてしまう危険性がある。計測や計算された結果を正確に理解し、それらを活用するためには、その原理と原則をある程度理解することが不可欠である。本稿では第一原理計算で用いられる種々な近似を説明したのちに、EELS 理論計算の基礎と応用を述べている。

**キーワード**：第一原理計算，電子線エネルギー損失分光，EELS，ELNES

### 1. はじめに

WIEN2k や CASTEP コードなど、EELS スペクトルを計算する機能を標準装備した計算コードが近年増えており、量子力学に関する専門的な知識がなくても、マウスを数回クリックするだけで EELS スペクトルを計算することが可能になっている。一方で、EELS 理論計算に広く用いられている WIEN2k や CASTEP コードは「第一原理計算：first principles」の中でも密度汎関数理論 (Density functional theory: DFT) に基づく第一原理計算コードであり、非常に多くの近似のもとで計算が行われている。そこで用いられている近似が EELS を計算する際に不適切な場合も多い。また、EELS 計算は第一原理計算のほんの一部の機能にすぎない。原子構造や相安定性など、第一原理計算が与えてくれる情報は非常に豊富である。第一原理計算を顕微鏡法や分光法と組み合わせることは現代の物質研究において不可欠になっている。第一原理計算が与えてくれる豊富な情報を効果的かつ正確に活用するためには、第一原理計算の中身を理解し、計算された結果を適切に用いる必要がある。

著者たちはこれまでに EELS の内殻電子励起に伴う吸収端近傍微細構造 (ELNES) の第一原理計算について多くの報告を行ってきたが、上記のような背景をふまえ、本稿ではこれまでと少し趣向を変え、第一原理計算で用いられる種々な近似と EELS 理論計算の基礎をメインの内容としている。式が多く、若干とっつきにくいように感じるかもしれないが、一般的な量子力学の教科書の内容をかなり平易な言葉で記述

しているのを、教科書<sup>1)</sup>と並行して読んでいただくと理解がより深まると考えている。

本稿の構成は以下のようになっている。

- Hartree 近似と Hartree-Fock 近似
- Post Hartree-Fock 近似 (CI 法など)
- 密度汎関数法 (DFT)
- EELS 理論計算

DFT は、Hartree-Fock や CI とは異なったアプローチで電子状態を計算する。本稿ではそれらの違いをまず述べ、その後 EELS 計算について述べる。

### 2. 電子状態理論の概略

まず、電子構造を計算するためには電子や原子核などの粒子の運動を定量的に求める必要がある。このような微視的な粒子の運動は量子論における波動方程式

$$H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_k\})\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_k\}) = E\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_k\}) \quad (1)$$

によって記述される。ここで  $\{\mathbf{r}_i\}$ ,  $\{\mathbf{R}_k\}$  はそれぞれ電子および原子核の座標であり、 $H$  はハミルトニアン、 $\Phi$  は波動関数係、 $E$  は系の全エネルギーを表す。物質が原子核と電子から構成されていると考えるとハミルトニアン  $H$  は次のように書ける。

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (2)$$

ここで  $T_e$ ,  $T_n$  はそれぞれ電子と原子核の運動エネルギー、 $V_{ee}$ ,  $V_{nn}$ ,  $V_{en}$  は電子-電子間、原子核-原子核間、電子-原子核間のポテンシャルエネルギーである。つまり、(1) の波動方程式は運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー = 全エ

<sup>b</sup> E-mail: teru@iis.u-tokyo.ac.jp

2014 年 12 月 26 日受付

エネルギーという、エネルギー保存則をあらわしていることがわかる。上記の方程式 (1), (2) は電子・原子核の運動を同時に取り扱っているが、これを直接解くことは困難である。そこで、通常は原子核の運動エネルギーが電子のそれと比べて非常に小さいことに基づいて原子核の運動エネルギーを無視する近似を行う。すなわち、原子核の座標  $\{\mathbf{R}_k\}$  は固定されているものとして、電子系のみ波動方程式

$$H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_k\})\Phi_e(\{\mathbf{r}_i\}) = E(\{\mathbf{R}_k\})\Phi_e(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (3)$$

を解けばよい。ここで、 $H_e = T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$  は電子系のハミルトニアンと呼ばれるが、原子核-原子核間、電子-原子核間のポテンシャルエネルギーを含む点に注意されたい。この様な近似を Born-Oppenheimer 近似または断熱近似と呼ぶ(注: 厳密にはこれら2つの近似は少し異なるものである。詳しくは文献2)を参照)。この Born-Oppenheimer 近似はほぼすべての第一原理電子状態計算で用いられている近似法である。この近似により、電子系の波動方程式 (3) を解けばよいということになる。(3) の解法には、波動関数の関数形を規定して解いていく方法と、電荷密度を変数として解いていくやり方の二種類がある。Hartree 近似, Hartree-Fock 近似および Post-Hartree-Fock 法は前者に、密度汎関数法は後者にあたる。

### 2.1 Hartree 近似と Hartree-Fock 近似

方程式 (3) は多電子系の波動関数であり、 $\Phi_e$  は系を構成するすべての電子、つまり全電子の波動関数 (多電子系波動関数) である。(3) を解く方法の一つは、多電子系波動関数  $\Phi_e$  の関数形を仮定し、変分原理に基づいて多電子系エネルギー  $E$  が最小値を取るようにその関数を最適化する方法である。その様な手法の一つとして、 $n$  電子系の波動関数  $\Phi_e$  を電子  $i$  の一電子波動関数  $\phi_i(r_i)$  の積

$$\Phi_e = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\cdots\phi_i(r_i)\cdots\phi_n(r_n) \quad (4)$$

で表す Hartree 近似がある。ここで電子  $i$  の位置  $r_i$  にはスピン変数も含まれるとする。しかしながらこの Hartree 近似では単純な積を用いているため電子の交換 (つまり積内の項の交換) について符号が反転しない。これでは波動関数が電子の交換に対して反対称であるというパウリの原理を満たさない。また Hartree 近似では電子間の位置の相関関係が全く無視されており、電子  $i$  の電子密度  $|\phi_i(r_i)|^2$  はその他の電子とは無関係に決まる。つまり Hartree 近似では  $n$  個の電子が同じ固有値を持つことが可能となり、ボーズ粒子のように振舞ってしまう (実際の電子はフェルミ粒子)。

Hartree 近似を改良し、これらの問題点を解消した方法が Hartree-Fock 近似である。Hartree-Fock 近似では以下のような行列式を波動関数  $\Phi_e$  として用いる。

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\phi_1(r_2)\cdots\phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1)\phi_2(r_2)\cdots\phi_2(r_n) \\ \vdots \\ \phi_n(r_1)\phi_n(r_2)\cdots\phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

行列式の性質から電子  $i$  と  $j$  を交換 (つまり  $i$  列目と  $j$  列目を交換) で符号が変わり、波動関数が反対称の性質を持つことになる。(5) の行列式を Slater 行列式とよぶ。(3) の波動方程式を解くためには、(5) の Slater 行列式を用いた波動関数  $\Phi_e$  に関するエネルギー汎関数の最小値を求めればよい。その際に、一電子軌道に関する極値 (つまり一電子波動関数  $\phi_i(r_i)$  に関する偏微分) を規格直交化条件 ( $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ ) のもとで解くことで、Hartree-Fock 近似における一電子方程式を得ることができる。ここで Hartree-Fock 近似におけるエネルギー汎関数には、電子の交換に対する反対称性を考慮することに伴って、Hartree 近似では現れなかったポテンシャル項が現れる。このポテンシャル項が交換ポテンシャル項である。Hartree-Fock 近似はこの電子の交換ポテンシャルを正確に計算できる手法である。

Hartree 法, Hartree-Fock 近似では、ある電子が他の電子から受ける相互作用を他の電子が形成する平均的な電子雲からのポテンシャル (平均場) で近似したものと解釈できる。これを一電子近似あるいは平均場近似と呼ぶ。一電子近似の元では、個々の電子の運動は独立した一電子波動関数 (一電子軌道)  $\{\phi_i\}$  で表現することができる。

### 2.2 Post-Hartree-Fock 法

Hartree-Fock 近似による計算では、系の全エネルギーが実験値と比較して過大評価される。この真の全エネルギーと、Hartree-Fock 近似により得られる全エネルギーとの差を相関エネルギーと呼ぶ。Hartree-Fock 近似では Slater 行列式一つのみで多電子系波動関数を記述しているため、電子間相互作用の一部、すなわち相関相互作用が取り入れられていない。そのため Hartree-Fock 近似では化学反応の予測や、バンドギャップなどの光学特性に誤差が現れる。

相関エネルギーを精確に取り入れるには、様々な励起電子配置を考慮した Slater 行列式の線形結合で多電子系波動関数を表現すればよい。多電子系波動関数を Slater 行列式の線形結合で表し、変分原理に従ってその係数を求める手法を配置間相互作用 (Configuration Interaction: CI) 法という。CI 計算は交換ポテンシャルも相関ポテンシャルも正確に計算することのできる最も正確な計算法の一つである。Post-Hartree-Fock 法は計算コストのかかる大変な計算であるが、後述のように遷移金属の  $L_{2,3}$  端やランタノイドの  $M_{4,5}$  端といった通称ホワイトラインとよばれる EELS の理論計算には不可欠である<sup>3,4)</sup>。

### 2.3 密度汎関数理論 (DFT)

上記では厳密な多電子系ハミルトニアン  $H_e$  に対して、波動関数  $\Phi_e$  の形を仮定して波動方程式を解いた。一方で、固体の第一原理計算で広く用いられている密度汎関数 (Density Functional Theory: DFT) 法では、波動関数を直接扱うことなく電子密度を基本変数として計算を行っている。DFT 法は Hohenberg と Kohn が証明した以下の二つの定理が基礎となっている<sup>5)</sup>。

定理①: 基底状態の波動関数と電子-原子核間ポテンシャル (外場ポテンシャル) は電子密度で一意的に決まる。

定理②：基底状態の電子密度の際にエネルギー汎関数が最小値をとる。

この Hohenberg-Kohn の定理①は「全エネルギーが電子密度の汎関数として与えられる」ということを、定理②は「最小な全エネルギーを与える電子密度が基底状態の電子密度と一致する」ということを示しており、DFT 法では高々 3 次元の関数である電子密度について全エネルギーを最小化すれば良いことになる。これは、全エネルギーを最小とする  $3n$  次元の波動関数を求めるのと比較して圧倒的に少ない計算量で、基底状態を求めることができるという点で画期的な理論である。

しかしながら、Hohenberg-Kohn の定理に基づいて作成されるエネルギー汎関数は多体効果を含んでいる。そこで Kohn と Sham は (仮想的な) 相互作用のない参照系の運動エネルギー汎関数を用いることにより、複雑な多体効果を「交換相関ポテンシャル」と称される項に押し込み、さらにその交換相関ポテンシャルを局所的な電子密度で近似することにより一電子方程式を導いた<sup>6)</sup>。この一電子方程式が Kohn-Sham 方程式である。ここでいう交換相関ポテンシャルというのは、上述の Hartree-Fock 近似で正確に計算できる交換ポテンシャルと、Hartree-Fock 近似で無視されている相関ポテンシャルをひとまとめにした項である。

この交換相関ポテンシャルは、複雑な電子間の多体効果を押し込めた項であり、その厳密な表式は得られていない。実際の計算ではこの交換相関ポテンシャルにかなり大胆な近似を用いている。よく用いられる近似としては、交換相関ポテンシャルを局所的な電子密度の関数として表す局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)、さらに電子密度とその勾配の関数として近似する一般化勾配法 (Generalized Gradient Approximation: GGA) が挙げられる。LDA/GGA では相互作用の無い一様電子モデルを仮定して交換相関ポテンシャルを計算している。つまり、DFT における LDA/GGA では複雑な多体効果を交換相関ポテンシャルに押し込んだのち、一様電子モデルを仮定して交換相関ポテンシャルを近似的に計算している。LDA/GGA 計算が物質のバンドギャップを過小評価することがよく知られているが、それはこの一様電子モデルを仮定していることが主な原因である。

Kohn-Sham 方程式を解くためには基本変数となる電子密度を求める必要があるが、電子密度を決めるポテンシャル (Kohn-Sham ポテンシャルという) 自身も電子密度の汎関数で与えられる。そのため自己無撞着 (Self Consistent Field: SCF) 計算を行う。具体的には、

- ① 適当 (適切) な電子密度  $\rho_{(0)}$  を与える
- ② 電子密度  $\rho_{(0)}$  を用いて Kohn-Sham ポテンシャルを求める
- ③ Kohn-Sham 方程式から一電子波動関数  $\phi_i$  を求める
- ④  $\phi_i$  の二乗から電子密度  $\rho_{(i+1)}$  を求める
- ⑤ 電子密度  $\rho_{(0)}$  と  $\rho_{(i+1)}$  との一致具合を判断。一致なら終了で不一致なら改良した電子密度を用いて②からやり直す。というような反復計算を行っている。また、電子密度から原

子に働く力 (Hellmann-Feynman 力と Pulay 力) を計算することも可能である。

DFT-LDA/GGA 法は固体物理の分野で広く普及し、様々な計算コードが開発されているが、波動関数を記述するための関数 (基底関数) の種類によって、各計算コードの得手不得手が決まる。たとえば、平面波のみで波動関数をあらわす平面波基底法 (CASTEP や VASP など) は、上述の Pulay 力を計算しなくても良いため、構造緩和や動力学計算を高速かつ精確に行うことができる。一方で、平面波では原子核に局在した内殻軌道を記述することは困難であるため、CASTEP や VASP では内殻軌道をあらわには計算していない。内殻軌道まで計算する全電子計算法 (WIEN2k など) では、価電子帯は平面波であらわし、原子核近傍の波動関数は別途局所関数で記述している。第一原理計算を行う場合は、各計算コードの得手不得手を理解し、適切な計算コードを用いる必要がある。

### 3. EELS 理論計算の基礎

前節までに波動方程式の解法について説明した。Hartree-Fock 近似、CI 法、DFT 法はそれぞれ異なる原理、近似で波動方程式を解いているが、共に波動関数やエネルギーを計算することができるという点をご理解いただけたかと思う。これらの方法から計算される波動関数を用いて、EELS スペクトルを計算することができる。本節では、その方法について説明する。

EELS の実験では、電子銃から放出された高速の電子が試料中の電子のポテンシャルによって散乱される過程を観測している。その際、試料の電子状態は基底状態から特定の原子・軌道に属する電子がエネルギー、運動量を受け取りエネルギーの高い励起状態へと遷移する。この様な高い運動エネルギーを持つ粒子の散乱過程における散乱振幅や遷移確率は Born 近似を用いてよく表すことができる<sup>7)</sup>。今、試料に入射、散乱される電子が自由電子とみなせる、すなわちその波動関数が平面波で記述できるものとする。散乱前後における電子の波数ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_f$  とすると、EELS の信号として観測される二重微分散乱断面積 (double-differential scattering cross-section; DDSCS) は、

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{4\gamma^2 k_f}{a_0^2 k_i} \frac{S(\mathbf{q}, E)}{q^4}, \quad (6)$$

と書ける<sup>8~10)</sup>。ここで、 $a_0$  は Bohr 半径、 $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$  は相対論的な補正因子、 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  は散乱前後の電子の運動量変化を表す。また、 $S(\mathbf{q}, E)$  は動的構造因子 (dynamic form factor) と呼ばれ、

$$S(\mathbf{q}, E) = \sum_{I, F} \left\langle \Psi_I \left| \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| \Psi_F \right\rangle^2 \delta(E - E_F + E_I), \quad (7)$$

と定義される。ここで、 $\Psi_I$ ,  $\Psi_F$  はそれぞれ試料における始状態 (基底状態) と終状態における多電子系波動関数、 $E_I$ ,  $E_F$

はそれぞれの状態に対応する試料中の電子系の全エネルギー、 $E$ はプローブ電子の散乱前後におけるエネルギー損失を表す。(7)式は多電子理論に基づいて得られる式である。一方で一電子近似を用いた場合は(7)に対応する式として、

$$S(\mathbf{q}, E) = \sum_{I, F} \left| \langle \phi_I | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \phi_F \rangle \right|^2 \delta(E - \epsilon_F + \epsilon_I), \quad (8)$$

が得られる。ここで、 $\phi_I, \phi_F$ は一電子波動関数、 $\epsilon_F, \epsilon_I$ はそれぞれに対応する一電子軌道エネルギーである。

(8)式において $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ が成立する場合、式中の遷移の演算子は $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \approx 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ と近似することができる。また始状態、終状態の波動関数が直交していることから、第2項目の寄与のみが残る。従って、EELSの信号強度として電気双極子遷移の遷移強度

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{4\gamma^2 k_F}{a_0^2 q^4 k_I} \sum_{I, F} \left| \langle \phi_I | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \phi_F \rangle \right|^2 \delta(E - \epsilon_F + \epsilon_I). \quad (9)$$

が得られる。(9)式中に現れる電気双極子遷移の行列要素は、内殻軌道 $\phi_I$ と遷移励起先の軌道 $\phi_F$ の方位量子数の差が $\Delta l = \pm 1$ のときのみゼロ以外の値を取りうる。これを選択則と言う。上式の中で基底状態における内殻軌道の一電子波動関数 $\phi_I$ は空間的、エネルギー的に局在している。そのためにEELSの形状は主に終状態における伝導帯の一電子波動関数 $\phi_F$ に依存する。EELSが伝導帯の部分状態密度(PDOS)を反映するといわれるのはこのためである。つまり、Hartree-Fock計算やDFT計算などで一電子波動関数 $\phi_I, \phi_F$ を求め、(9)式に従って遷移確率を計算すれば計算スペクトルを得ることができる。

### 3.1 第一原理バンド計算(DFT-LDA/GGA)を用いた実際のEELSの理論計算

実際の計算スペクトルを図1に示す。同図にはMgOからのMg-K端スペクトルと計算スペクトルのスーパーセルサイズ依存性を示した。計算には第一原理OLCAO(Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbital)法を用いた<sup>11)</sup>。OLCAO法はDFTにもとづく第一原理バンド法の一つでLDAを用いている。まず基底状態の計算スペクトルでは実験スペクトルを全く再現できてないことが分かる(図1(a))。内殻空孔の効果を加味した場合においても、Primitive cellを $1 \times 1 \times 1$ 倍した2原子及び $2 \times 2 \times 2$ 倍した16原子のスーパーセルでは実験スペクトルの形状及び遷移エネルギーを再現できてない(図1(b))。この系の場合少なくとも54原子、よりよく再現するためには128原子のスーパーセルが必要であることがわかる。また432原子までスーパーセルを拡張してもあまり改善されないこともわかる。これまでの経験から内殻空孔を導入した原子を $10 \text{ \AA}$ 程度離せばよいことが分かっている。

図1(c)には異なるDFT計算コードを用いて計算したMgOのMg-K端の計算結果も示している。補強平面波+局所軌道(Augmented Plane Wave + Local Orbital: APW+lo)法、平面波基底擬ポテンシャル(Plane Wave Pseudo-Potential: PWPP)法

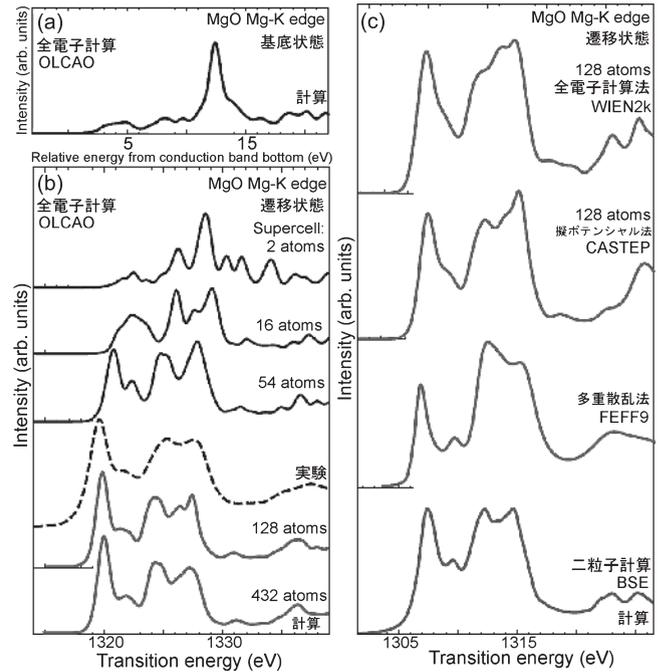


図1 酸化マグネシウム(MgO)のMg-K端。(a)基底状態、(b)終状態で得られた計算スペクトルと実験スペクトル。(c)各計算手法で得られた計算スペクトルの比較。

に加え、多重散乱法(FEFFコード)と後述する二粒子効果(BSE)を加味した計算結果を示している。APW+lo法にはWIEN2kコードを用いた<sup>12,13)</sup>。APW+lo法は原子核近傍の原子軌道関数と外の平面波基底関数をうまく接続させた第一原理計算手法である。WIEN2kコードは全電子計算手法であり、ELNES計算にも広く用いられている。PWPP法の計算にはCASTEPコードを用いた<sup>14)</sup>。PWPP法では内殻軌道をあらわに計算する必要がないように改良したポテンシャル(擬ポテンシャル)を用いた計算法であり、全電子計算と比べて高速であるため、構造緩和計算や動力学計算などに広く用いられている。PWPP法では内殻軌道をあらわには計算していないが、内殻空孔を含む終状態の擬ポテンシャルを別途作成し、スペクトルを計算したい原子にその励起擬ポテンシャルを用いることで内殻空孔効果を考慮できる<sup>15)</sup>。また、孤立単原子で計算される内殻軌道のエネルギーを用いることで、遷移エネルギーや化学シフトの計算もできる<sup>16)</sup>。WIEN2kおよびCASTEPの計算では交換相関ポテンシャルはGGAを用いた。またFEFFはX線吸収分光(XAFS)で広く用いられている多重散乱理論に基づく計算法であり、広域XAFS(EXAFS)の計算も可能である。図1(c)からそれぞれ手法の原理や近似は異なっているものの、すべての計算コードで実験スペクトルをよく再現できることが分かる。

DFT-LDA/GGAを用いた計算は、近年では非常に高速に行うことができ、完全結晶だけではなく、格子欠陥や液体・気体のELNES計算も行われている。図2には金属/セラミックス異相界面におけるELNES計算と、液体のELNES計算について示す。Ni/ZrO<sub>2</sub>界面では矢印で示した付近のピーク

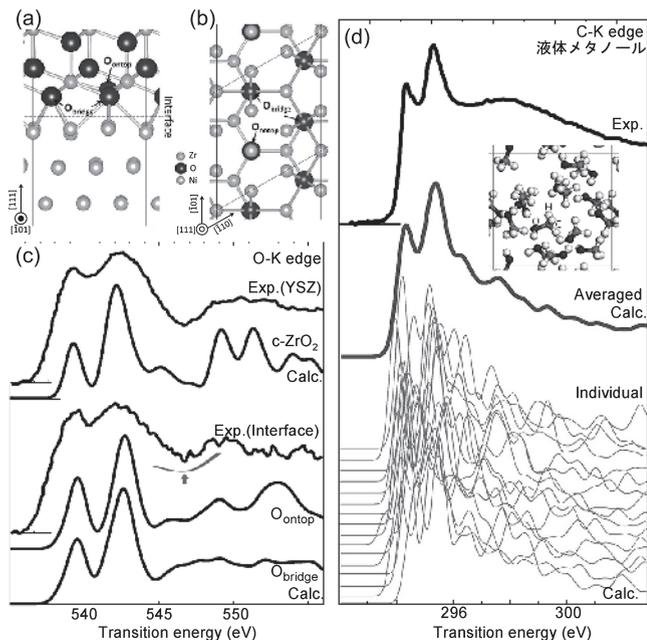


図2 DFT-LDA/GGA法によるELNES計算の例。(a-c) Ni/ZrO<sub>2</sub>異相界面のO-K端<sup>17)</sup>と(d)液体メタノールのC-K端<sup>18)</sup>。 (d)内のモデルは液体ELNES計算に用いたスーパーセル。

に変化が表れている。これは界面において形成されるNi-O結合を反映している<sup>17)</sup>。また、液体メタノールのC-K端の理論計算では、16個のメタノール分子を用いて液体状態を再現し、各分子からのスペクトルを計算した。各メタノール分子のスペクトル形状はばらばらだが、それらの平均をとることで実験スペクトルをよく再現できていることが分かる。また、液体から取得されたELNES/XANESには液体内部における分子の動的な挙動に関する情報が含まれていることが明らかになっている<sup>18)</sup>。両モデルは共に負荷の高い計算であるが、最近ではラボにあるPCで十分に計算可能である。

#### 4. DFT-LDA/GGAの限界

以上述べてきた計算では、一様電子ガスモデルをもとにしたDFT-LDAやDFT-GGA法によるELNES計算について述べてきた。このDFT-LDA/GGAは固体物理の分野で用いられている計算コード(WIEN2k, VASP, CASTEPなど)で用いられている近似法であるが、このような近似では原理的に計算が不可能な吸収端が存在する。それが軽元素のK端と軽金属元素のL<sub>2,3</sub>端、ホワイトライン(遷移金属のL<sub>2,3</sub>端, ランタノイドのM<sub>4,5</sub>端等)である。

まず、軽元素のK端では内殻空孔と遷移した電子とエネルギー差が小さく電子と内殻空孔(ホール)との間の相互作用が無視できない。この電子-ホールペアのことをエキシトンといい、軽元素のELNESを計算するためにはこのエキシトンの効果を正確に取り入れる必要がある。そのためには二粒子ハミルトニアンで構成されるBethe-Salpeter方程式(BSE)を解く必要がある<sup>19)</sup>。

図3(a)にはLiClからのLi-K端スペクトルの実験と計算

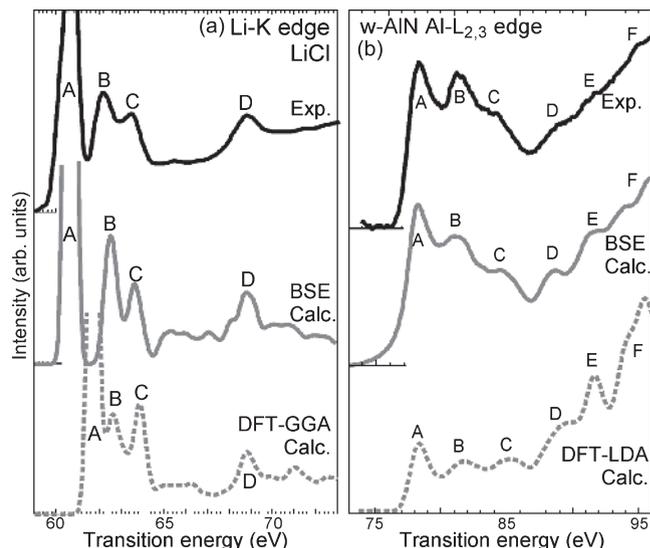


図3 (a) 塩化リチウム(LiCl)のLi-K端と(b)窒化アルミニウム(AlN)のAl-L<sub>2,3</sub>端の実験スペクトルと計算スペクトルの比較。一電子近似に基づく計算(DFT-LDA/GGA)とエキシトン効果を加味した計算(BSE)との比較<sup>20,21)</sup>。

を示す。実験スペクトルでは大きなピークAに続いてピークB, C, Dが続いている。DFT-GGA計算(WIEN2Kコード)による同スペクトルの計算では全体的なスペクトル形状はおおむね再現できているものの、ピークAが高エネルギー側に現れ、ピークBとの間隔が小さくなっている。BSE計算によって得られたスペクトルではピーク形状がよりよく再現できていることが分かる<sup>20)</sup>。同様なことはBe-K端やB-K端でも過去に報告されてきた。また近年ではMg-L<sub>2,3</sub>やAl-L<sub>2,3</sub>端でもエキシトン効果が顕著であることが明らかになってきた。図3(b)にはw-AlNから得られたAl-L<sub>2,3</sub>端スペクトルの実験と計算を示している。DFT-LDA計算(OLCAOコード)ではピークの本数や相対位置をよく再現できているが、低エネルギー側のピーク強度が高エネルギー側のピークに比べて低い。一方で実験では低エネルギー側と高エネルギー側のピーク強度がほぼ同等である。エキシトン効果を取り入れることにより、ピークの本数や位置だけではなく、ピークの相対強度も再現できていることが分かる<sup>3,21)</sup>。同様なことはMg-L<sub>2,3</sub>端でも報告されている。つまり軽元素(H~Bぐらいまで)のK端と、原子番号の比較的小さな軽金属元素(Na~Alぐらいまで)のL<sub>2,3</sub>端にはこのエキシトン効果を加味したBSE計算が重要になる<sup>3,21)</sup>。また、図1(d)にはBSE計算により得られたMgO-Mg K端を示しているが、Mg-K端のような高エネルギーの吸収端では二粒子効果は先ほどの軽元素のK端や軽金属元素のL端よりも小さいことが分かる。

さらに、ホワイトラインと称される遷移金属のL<sub>2,3</sub>端やランタノイドのM<sub>4,5</sub>端、アクチノイドのN<sub>4,5</sub>端の計算においては、終状態の波動関数が空間的に局在している3d軌道や4f, 5f軌道であるため、電子-ホール相互作用に加えて部分的に占有された3d軌道や4f, 5f軌道に存在する電子との相

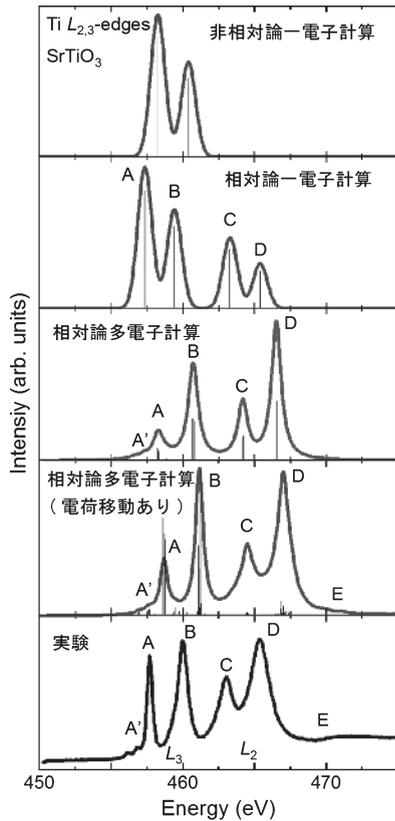


図4 (a) チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) の  $\text{Ti-L}_{2,3}$  端の各条件での計算<sup>22)</sup>

相互作用も正確に考える必要がある。また、 $L_2$ - $L_3$  端、 $M_4$ - $M_5$  端の分裂はそれぞれ内殻 2p 軌道および 3d 軌道におけるスピン軌道相互作用によって生じている。よって、ホワイトラインを計算するためには、スピン軌道相互作用を考慮した一電子波動関数をもとに Slater 行列式の線形結合を作成し、上述の CI 計算を行う必要がある<sup>3,4)</sup>。

図4には  $\text{SrTiO}_3$  から得られた  $\text{Ti-L}_{2,3}$  端の実験スペクトルと各種条件での計算結果を示す。実験ではメインピークとして A-D の4本のピークがあらわれる。低エネルギー側の二本 (A, B) が  $L_3$  端、高エネルギー側の二本 (C, D) が  $L_2$  端に対応している。ピーク強度はピーク B, D の強度がピーク A, C よりも大きい。また、ピーク A の低エネルギー側にスペクトル微細構造 A' が観測されるが、一電子近似の範疇では、スピン軌道相互作用を考慮してもこの様な実験結果を再現することができない。スピン-軌道相互作用を加味するだけでなく CI 計算により内殻空孔と 3d 電子の多体相関を正確に考慮することでスペクトルを再現できることが分かる。また、内殻からの電子励起と同時に配位子の価電子準位から中心金属への電子へと電子が励起する電荷移動 (charge transfer; CT) がホワイトラインのスペクトル形状に影響を与えることが知られている。図4に示した  $\text{SrTiO}_3$  の場合、この電荷移動を考慮することにより、メインピークの強度比やピーク幅をよりよく再現できる他、 $L_2$  端高エネルギー側にあるサテライト

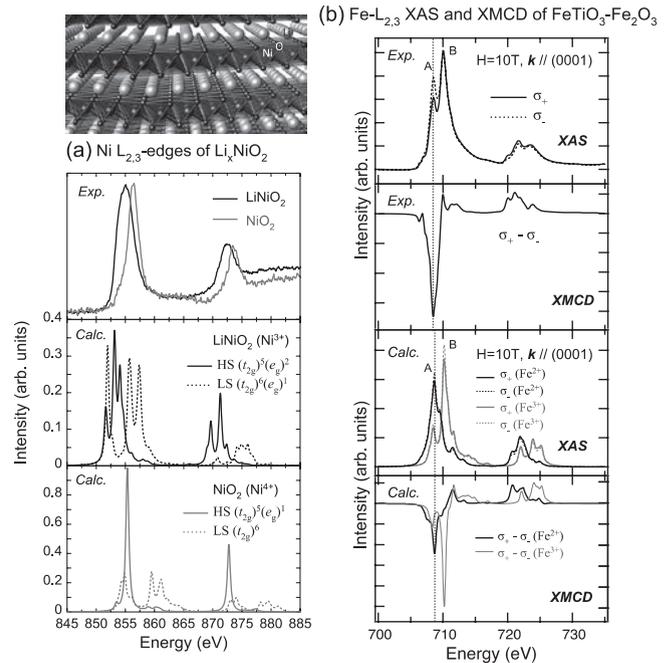


図5 CI 計算を用いた ELNES 理論計算の例。(a)  $\text{LiNiO}_2$  の結晶構造と  $\text{Ni-L}_{2,3}$  端の実験と計算の比較<sup>22)</sup> と (b)  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶体 EMCD/XMCD スペクトルの理論計算<sup>25)</sup>。

ピーク (E) が現われることが分かる<sup>22)</sup>。同様なことはランタノイドの  $M_{4,5}$  端などの他のホワイトラインにもいえる<sup>3)</sup>。

上述の様な相対論を考慮した CI 計算と EELS 遷移金属、ランタノイド、アクチノイドの電子状態の詳細に解析することが可能となる。一例として図5(a)にリチウムイオン二次電池の典型的な正極材料の一つである  $\text{LiNiO}_2$  と Li を脱離させた  $\text{NiO}_2$  における  $\text{Ni-L}_{2,3}$  端 EELS を示す<sup>23)</sup>。真ん中と下にはそれぞれ Ni の価数を 3+, 4+ とし、更に始状態としてスピン状態の異なる 2 つの状態を仮定して計算した理論スペクトルを示している。実験スペクトルでは Li の脱離に伴い、メインピークの幅の減少と化学シフトが見られる。理論スペクトルとの比較から、Li の脱離により Ni が酸化され、3 価の低スピン状態から 4 価の低スピン状態へ変化していると説明できる。

さらに、最近では X 線吸収スペクトル (XAS) の磁気円二色性 (XMCD) と同様に、TEM でも XMCD と等価な EELS-MCD (EMCD) が測定できるようになっている<sup>24)</sup>。第一原理計算により、XMCD/EMCD を計算することも可能である。例として図5(b)にイルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) とヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 固溶体の単結晶薄膜における  $\text{Fe-L}_{2,3}$  端 XAS および XMCD スペクトルを示す<sup>25)</sup>。理論計算の結果より  $\text{Fe-L}_{2,3}$  端 XAS において、A, B で示す 2 つの  $L_3$  端の特徴的なピークはそれぞれ主に  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の寄与によるものであり、実験スペクトルとの比較から  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  が混在していることが分かる。また、XMCD の実験スペクトルはピーク A の位置に大きな強度を持つが、理論計算からこれは主に  $\text{Fe}^{2+}$  由来のものであることが分かる。これにより、 $\text{FeTiO}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶体における強磁性的相互作用は  $\text{Fe}^{2+}$  のみが寄与していることが示唆される。

## 5. まとめ

本稿で第一原理計算と EELS 理論計算の基礎と応用について述べた。球面収差装置が国内外の様々な大学・研究所・企業に導入され、原子分解能で像やスペクトルを取得することはもう特別なことでは無い。また、比較的安価なデスクトップ PC があれば百原子程度のスーパーセルをわずか数時間で計算することも可能である。その一方で、ブラックボックス化した計測と計算をやみくもに行うだけでは、せっかくの発見を見逃すだけではなく、間違った結論を導いてしまう危険性がある。計測や計算された結果を正確に理解し、それらを活用するためには、その原理と原則をある程度理解することが不可欠である。本稿が第一原理計算や EELS 理論計算を始めようとする研究者の一助になれば幸いである。

## 謝 辞

本稿で紹介した研究は科学研究費補助金 (Nos. 26249092, 26630302, 25106003, 24760537, 26106518) のサポートを受けて行われた。OLCAO コードを用いた計算は University of Missouri-Kansas City の P Rulis 先生と W.Y. Ching 先生との共同で行われた。CASTEP コードについては University Colledge London の C.J. Pickard 先生と BIOVIA (Accelrys) 社の A. Chatterjee 博士から貴重なご助言をいただいた。また、液体および BSE の計算については東大院生の松井良樹君、宮田智衆君、富田浩太君、Linköping University の Weine Olovsson 先生との共同で行われた。CI 法の開発、計算にあたっては、京都大学の田中功先生、ユトレヒト大学の Frank de Groot 先生から有益な議論、助言を頂いた。ここに謝意を表す。

## 文 献

- 1) 例えば、小口多美夫：“バンド理論”，内田老鶴園，東京（1999）；R.M. Martin：“物質の電子状態 上,下”寺倉清之ほか（訳），シュプリンガー・ジャパン，東京（2012）；足立裕彦：“量子材料化学入門”，三共出版，東京（1993）；小無健司，湊 和生（編）：“アクトノイド物性研究のための計算科学入門”，日本原子力学会，東京（2013）
- 2) 山崎勝義，“Born-Oppenheimer 近似と断熱近似”，第 3 版，漁火書店（2014）
- 3) Mizoguchi, T., Olovsson, W., Ikeno, H. and Tanaka, I.: *Micron*, **41**, 695–709 (2010)
- 4) Ikeno, H., de Groot, F.M.F., Stavitski, E. and Tanaka, I.: *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 104208-1-17 (2009)

- 5) Hohenberg, P. and Kohn, W.: *Phys. Rev.*, **136**, 864B (1964)
- 6) Kohn, W. and Sham, L.J.: *Phys. Rev.*, **140**, 1133A (1965)
- 7) J.J. サクライ：“現代の量子力学 下”第 7 章，桜井明夫（訳），吉岡書店，京都（1989）
- 8) Schattschneider, P.: “Fundamentals of Inelastic Electron Scattering”, Springer Verlag (1986)
- 9) Fuggle, J.C. and Inglesfield, J.E., “Unoccupied electronic states: fundamentals for XANES, EELS, IPS and BIS”, Springer Verlag, Berlin (1992)
- 10) Nelhiebel, M.: “Effects of crystal orientation and interferometry in electron energy loss spectroscopy”, Ph.D. thesis (1999)
- 11) Ching, W.Y. and Rulis, P.: *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, 104202 (2009)
- 12) Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, K.G., Kvasnicka, D. and Luitz, J.: Wien2K, An Augmented Plane
- 13) Wave + Local Orbital Program for calculating Crystal properties. UT Wien, Vienna (2001)
- 14) Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K. and Payne, M.C.: *Z. Kristallogr.*, **220**, 567–570 (2005)
- 15) Gao, S.P., Pickard, C.J., Perlov, A. and Milman, V.: *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, 104203 (2009)
- 16) Mizoguchi, T., Tanaka, I., Gao, S.P. and Pickard, C.J.: *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, 104204 (2009)
- 17) Mizoguchi, T., Matsunaga, K., Tochigi, E. and Ikuhara, Y.: *Micron*, **43**, 37–42 (2012)
- 18) Matsui, Y., Seki, K., Hibara, A. and Mizoguchi, T.: *Sci. Rep.*, **3**, 3503-1-7 (2013)
- 19) Onida, G., Reining, L. and Rubio, A.: *Rev. Mod. Phys.*, **74**, 601–659 (2002)
- 20) Olovsson, W., Tanaka, I., Mizoguchi, T., Puschnig, P. and Ambrosch-Draxl, C.: *Phys. Rev. B*, **79**, 041102(R)-1-4 (2009)
- 21) Olovsson, W., Tanaka, I., Mizoguchi, T., Radtke, G., Puschnig, P. and Ambrosch-Draxl, C.: *Phys. Rev. B*, **83**, 195206-1-8 (2011)
- 22) Ikeno, H., Mizoguchi, T. and Tanaka, I.: *Phys. Rev. B*, **83**, 155107-1-13 (2011)
- 23) Ikeno, H., Mizoguchi, T., Koyama, Y. and Tanaka, I.: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11871–11879 (2011); Ikeno, H., Mizoguchi, T., Koyama, Y., Kumagai, Y. and Tanaka, I.: *Ultramicroscopy*, **106**, 970–975 (2006); Ikeno, H., Tanaka, I., Koyama, Y., Mizoguchi, T. and Ogasawara, K.: *Phys. Rev. B*, **72**, 075123-1-8 (2005); Ogasawara, K., Iwata, T., Koyama, Y., Ishii, T., Tanaka, I. and Adachi, H.: *Phys. Rev. B*, **64**, 115413 (2001)
- 24) Schattschneider, P., Rubino, S., Stoeger-Pollach, M., Hébert, C., Ruzs, J., Calmels, L. and Snoeck, E.: *J. Appl. Phys.*, **103**, 07D931-1-6 (2008)
- 25) Hojo, H., Fujita, K., Ikeno, H., Matoba, T., Mizoguchi, T., Tanaka, I., Nakamura, T., Takeda, Y., Okane, T. and Tanaka, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 112408-1-5 (2014)