

## 種々の電子状態評価技法の比較 — ELNES に基づく化学結合性の議論 —

### Comparison between Various Calculation Methods for Electronic Structure Investigations: Discussion of Chemical Bonding Based on Electron Energy-loss near Edge Structures

武藤 俊介, 巽 一 巖  
Shunsuke Muto and Kazuyoshi Tatsumi

<sup>a</sup>名古屋大学大学院・工学研究科

**要 旨** 電子エネルギー損失分光法 (EELS) における内殻励起スペクトル (ELNES) の解釈のためには、第一原理計算に基づく理論予測スペクトルとの比較が必要になる。近年、この目的のためにいくつかのプログラムコードが公開されており、比較的手軽にスペクトル予測が可能となってきた。本稿では、ELNES の理論計算のための基礎知識を簡単に説明した後、一般に公開されている代表的なプログラムの特徴と使用上の注意を比較してまとめ、ELNES から化学結合状態を議論するための手順について紹介する。最後にケーススタディとして、異なる酸素配位環境にある金属酸化物の理論 ELNES を本稿で紹介したいいくつかの方法で実際に計算して、それぞれの化学結合状態に関して具体的に比較検討する。

キーワード：化学結合状態，第一原理計算，電子エネルギー損失吸収端近傍微細構造 (ELNES)

#### 1. はじめに

「電子顕微鏡」が単なる拡大鏡ではなく、電子と固体の相互作用の結果生じる様々な情報を分析することによって、「ナノ領域物性測定装置」と位置づけることが可能になってから既に久しい。この間電子銃、光学系、検出器、分光器の進展もさることながら、筆者の一人（武藤）の学生時代には一部の専門家のみがなし得る領域であった第一原理に基づく電子状態計算がごく一般の実験研究者の手の届くところとなり、精度の高いソフトウェアが使いやすく整備されてきたことは誠に感慨深い。もちろん如何にハードウェア、ソフトウェアがいわゆるユーザーフレンドリーになろうとも、その抛って立つところの基本原則の理解なくして、これらを正しく使いこなすことはおろか、間違った解釈・結論を導きかねない。

一口に第一原理電子状態計算と言っても（実は様々な近似を使っているが）、種々様々な手法があり、それぞれ長所短所を持っているため用途・目的に応じて使い分けが必要である。GUI の進展と共にお金さえ出せば最新の理論計算のツールが手に入る一方、とすれば「牛刀をもって鶏を割く」ことにもなりかねず、また一方ではうまく使いこなせば、ごく小さな原子クラスターによる簡単な分子軌道計算でもかなりの情報を得ることができる場合が少なくない。肝要なことは、「どのような情報をどの程度必要としているか」、「実

験スペクトルからどのような性質（物性）を引き出したいのか」を明確にすることである。

本稿では、主として標準的な TEM に付随した電子エネルギー損失分光法 (EELS) の内殻励起スペクトル微細構造 (ELNES) を基に物質の化学結合を解釈することを念頭におき、現在一般に流布されている代表的な計算手法の使い分けについての留意点を、なるべく数式を使わずにまとめることにする。奇しくも昨年 7 月に名古屋で開催された TEX2008 (First International Workshop on Theoretical Calculation of ELNES and XANES) のプロシーディングスが刊行され<sup>1)</sup>、ここでは ELNES の各計算手法の専門家が詳細な解説を試み、かつ興味深い応用事例が網羅されている。また最近の日本物理学会誌でも「電子状態の第一原理計算の現状と課題」が特集された<sup>2)</sup>。この分野の歴史的経緯と現状および更に進んだ勉強をしてみたいと思われる場合は是非この中の各論文とそこに引用されている原著文献をご参照頂きたい。

以下では、これから ELNES を利用して化学結合状態の解釈を始めたいと思う方々、または始めたのだけれど、どのソフトウェアをどのように使い分けるか分からない方々を念頭において、まず ELNES を理論的に計算するための一般論から始め、そのために近年利用されている様々な手法（ソフトウェア）について、それぞれの特徴を概観した後、実際に一つの物質についてこれらの手法を適用するとそれぞれどうか比較するケーススタディを紹介する。

<sup>a</sup> 〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL: 052-789-5200; FAX: 052-789-5137  
2009年5月8日受付

## 2. ELNES 計算と化学結合性議論のための一般論

EELS スペクトルは固体による入射電子の非弾性散乱に対する微分散乱断面積によって表される<sup>2,3)</sup>。高エネルギー電子と固体内ポテンシャルとの相互作用は小さいため、非弾性散乱の各イベントは第一 Born 近似で記述される。こうして導かれた ELNES を計算するための基本式は、いわゆる電気双極子近似の Fermi 黄金律と呼ばれる。これは更に小角散乱近似によって次式の形の二次微分散乱断面積で与えられる<sup>3,4)</sup>：

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon \partial \Omega} \propto \sum_f \langle \Psi_i | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle \delta(E_f - E_i - \varepsilon) \quad (1)$$

ここで (1) 式の左辺は、 $\varepsilon \sim \varepsilon + \delta\varepsilon$  の範囲内のエネルギー (実験的には検出器の 1 チャンネルに相当する) を失った電子が、検出器の入射絞りで張られる立体角要素  $\delta\Omega$  の中に散乱される確率を表す。 $\mathbf{q}$  は非弾性散乱された電子の運動量移送ベクトル、 $E_i$ 、 $E_f$  はそれぞれ電子遷移の際の始状態と終状態のエネルギー準位を表す。また  $|\Psi_i\rangle$ 、 $|\Psi_f\rangle$  はそれぞれ入射電子と固体中電子を含んだ多電子系の始状態、終状態の波動関数で、次節で述べるように始状態の電子一個を終状態に励起させた電子配置に対することに留意する必要がある。すなわち (1) 式の右辺の行列要素部分は双極子選択則 (軌道角運動量子数  $l$  の変化が  $\pm 1$  であるような遷移が許される) を含んだ電子遷移確率を表し、また始状態 (内殻軌道準位) は局在化していると考えて良いので、デルタ関数部分は励起状態における (遷移先の軌道 (バンド) の) 状態密度を表す。通常前者はエネルギー軸において緩やかに変化する関数なので、ELNES の計算の初期においては、選択則を考慮した局所部分状態密度 (LPDOS) と実験スペクトルとの微細構造ピーク位置を比較することが議論の中心であった<sup>5)</sup>。現在ではスペクトル微細構造のピーク位置のみならず相対強度まで議論するために (1) 式を頭わに計算することが主流になりつつある。

(1) 式右辺を計算するためには、すべての可能な電子配置に対して多電子系の波動関数を求める必要があるが、現時点での計算機資源ではあまり現実的ではない。通常は密度汎関数理論 (DFT) における局所密度近似 (LDA) の範囲内で、電子が感じる有効ポテンシャル (平均場) に対する一電子シュレーディンガー方程式 (Kohn-Sham 方程式) を解くことによって得られる一電子波動関数を用いる<sup>2)</sup>。本稿では紙数制限のため、スペクトル計算および化学結合解析をすべて一電子近似の範囲内に限る。したがって厳密な意味においては、多重項として多電子効果が顕著に現れる重元素の L 殻、M 殻の吸収端を取り扱うことはできない。多重項の計算については本学会誌でも過去に解説記事が掲載されており<sup>6)</sup>、これと併せて最近の進展<sup>7-9)</sup> をご参照いただきたい。

### 2.1 内殻空孔の導入と遷移エネルギーの計算

前節で触れたように、ELNES の理論予測をするためには始状態から電子を一個抜き、終状態に電子を一個加えた状態 (励起状態) における self-consistent な波動関数を求めなけ

ればならない。これについては既にこの和文誌でも取り上げられている<sup>6)</sup>。内殻空孔の効果は絶縁体では非常に大きい、金属では強い遮蔽効果のために必ずしも内殻空孔効果を考慮しなくても良い場合がある。これも一般論としてではなく、実際にスペクトル予測をして実験と比較してみることが不可欠である。後述する DV-X $\alpha$  法などの分子軌道 (MO) 法では始状態から電子を 0.5 個抜いてこれを終状態に置いた状態 (Slater の遷移状態と呼ぶ) におけるエネルギー準位差が (電子系の全エネルギーの変化を軌道占有率の微小変動の 2 次の精度まで)、正しい遷移エネルギーを与える<sup>10)</sup>。

一電子の軌道エネルギーのみならず、基底状態と励起状態の電子系全体のエネルギーがそれぞれ精度よく求められれば、遷移エネルギーはその差として直接計算される。この場合は内殻空孔を含まない計算と、励起原子の内殻軌道に空孔 1 個及び伝導帯に電子 1 個を導入した計算をそれぞれ別個に行い、それぞれの電子系の全エネルギーを求める。後述の 3.2.1-3 で取り扱う計算法では、そのように遷移エネルギーを求め、実験でのケミカルシフトを比較的高精度に再現している計算例が幾つか報告されている<sup>11,12) \*1</sup>。

励起状態を模擬するための便法として、励起原子を一つ原子番号の大きい元素で置き換えて計算する手法 ( $Z+1$  法) がよく知られている<sup>13)</sup>。経験的に  $Z+1$  法は実験スペクトル形状と良い一致を示すことが多いが、必然的に遷移エネルギーの絶対値の誤差が大きく、系統的にエネルギーシフトさせる必要がある。従来励起状態を頭わに取り入れることの難しかった擬ポテンシャル法 (後述) において、スペクトル形状だけでモデルの妥当性を議論する場合には簡便で効果的な手法であったが、後に述べるように、特別な場合を除いて徐々に使われなくなるであろう。

### 2.2 化学結合性の議論のための基底状態計算

理論・実験 ELNES の比較によってモデルとしての構造、組成が決定できたとしよう。次にこのモデルにおいて化学結合性を議論するために二つの場合が考えられる。一つは ELNES に特徴的な微細構造ピークの起源を議論する場合、もう一つは物質そのものの性質を議論する場合である。前者では ELNES を計算した際の励起状態波動関数のままで議論するが、後者の場合は、一旦理論・実験スペクトルの比較のための計算をした後、化学結合の議論のために (電子を始状態から終状態に移さない) 基底状態の電子配置に対する self-consistent な計算の結果出力されるバンド図、状態密度図を基に議論する必要がある。

\*1 注意：全エネルギーが望みの精度に収束するまで基底関数の数を増やして計算される。化学シフトのみならずスペクトルの形状もこれにより再現性が一般に向上する一方、化学結合を議論するには基底関数の数が膨大になるため煩雑となり、収束した電子構造のポテンシャルに固定した最小原子軌道セットで電子構造を計算し直す<sup>11)</sup>、マフィンティン球内の原子軌道基底部分を s, p, d 等の軌道対称性に分ける<sup>12)</sup> 等の処方がとられる。)

### 3. ELNES の計算あれこれ

ELNES を計算する手法には様々なレベルの近似に応じていくつかのソフトウェアが存在している。いくつかの整理の仕方があるが、ここでは原子位置の入力ファイルとして原子クラスターを用いるものとスーパーセルを用いるものに大別する。前者は固体の原子配列から、注目する励起原子を中心にして指定された距離までに存在する相対原子位置を用いる。従って最外殻の原子は表面に出ているため、不飽和結合に対して何らかの配慮（水素終端化など）が必要である一方、周期境界条件を仮定しないので、非晶質や非周期構造を含む構造に対しても比較的モデリングしやすく、また一般的に計算負荷が小さい（このことは近似法の問題であってクラスターであることとは関係ない）。後者では精度の高いソフトウェアが利用できるが、内殻空孔を含む原子が周期境界条件で隣り合うセルと干渉しないように単位胞を何倍かに拡張したスーパーセルを取る。このために一般的に計算負荷が高い。各計算法の入力ファイルの作成法やパラメータの設定及び計算の実行法の詳細については、本稿で扱うことができないので、それぞれのマニュアルを参照して頂きたい。以下ではあまりマニュアルには書かれていない、しかし実際の計算には重要と考えられる留意点に限って記述する。

#### 3.1 原子クラスターを用いる手法

##### 3.1.1 FEFF8

ELNES と等価な情報を与える X 線吸収分光法 (XAFS) の分野で最もよく使われているコードで、多重散乱理論<sup>14)</sup>に基づく。ワシントン大学の J. Rehr を中心とするグループによって開発され、継続的にバージョンアップを続けている<sup>15)</sup>。

多重散乱理論では、(1) 式の Fermi の黄金律に基づく終状態の状態密度が Green 関数で与えられる。このときの散乱ポテンシャルをいわゆるマフィンティン近似で取り扱う（後に出てくる APW 法のマフィンティン半径とは意味が異なることに注意）。このように球対称ポテンシャルを使用するために、原理的には、対称性が低かつ方向性のある局在結合（共有結合）に対して良い近似とはいえない。特に最密充填構造から遠く離れた構造（隙間の多い構造）に対してはスペクトルの一致が余り良くないといわれている。また遷移エネルギーの計算は 2.1 節で述べたような厳密なやり方ではなく、原子状態での遷移エネルギーにクーロンポテンシャルの補正を加えるという近似を用いているため、今のところ厳密な化学シフトの議論に耐えない。しかしもともとスペクトル計算用に開発されたコードであるので、入力ファイル作成やその後の計算は初学者にも使いやすいように整備されており、かつ内殻空孔は標準で考慮されている。また比較的大きなクラスター（励起原子を中心に 4-7 Å の範囲をとるのが標準的）であればクラスター表面の処理を考えなくてもよい。昨年 GUI で計算条件が設定できる java 版 jeff がリリースされた<sup>16)</sup>。入力ファイルを作成するためには atom というユー

ザーフレンドリーなフリーソフトウェアが用意されている<sup>17)</sup>。atom で入力ファイル (feff.inp ファイル) を生成した後、このファイルテキストエディタで編集してクラスターサイズを次の二つのオプションパラメータで変更する：経験的に self-consistent な散乱ポテンシャル計算 (SCF オプション) のために 30 原子、多重散乱 (FMS オプション) 計算には 200 原子程度のクラスターサイズが必要とされており、このためにデフォルト値よりも FMS オプションを 7 程度にまで大きくしておく。

文献 18) に豊富な例と共に示されているように、FEFF では内殻空孔が取り入れられているにもかかわらず、絶縁体では Z+1 法によるスペクトル予想が実験プロファイルと良く合う傾向をもつ。これは内殻空孔の効果が大きく現れていることを示唆している。他方金属では内殻空孔効果が遮蔽されるため、内殻空孔を入れない計算 (NOHOLE オプションを指定) がむしろスペクトルの特徴を良く再現する場合がある。

現在バージョン 8.4 であるが、次バージョン 8.5 で ELNES 用に検出器絞りの大きさや位置の指定に対応する予定である。さらにバージョン 9 ではこれまでの懸案であったマフィンティン近似を超えてフルポテンシャル対応となり、かつ上で述べた遷移エネルギー計算の問題も改良されたものとなるはずである。ホームページでバージョンアップがアナウンスされるので折に触れてチェックしておくのがよい。

##### 3.1.2 DV-X $\alpha$ , Gaussian03 などの分子軌道法

多電子問題をあつかうときの基本的な近似は Hartree-Fock (HF) 法である。HF 法の交換相互作用を自由電子の波動関数によって見積もり、空間的に変動する局所的な交換ポテンシャルで表すことが Slater によって提案された。このときの交換ポテンシャルの調節パラメータ  $\alpha$  にちなんで開発された分子軌道計算法は X $\alpha$  法と呼ばれる<sup>19)</sup>。このとき基底関数として原子軌道関数を用い、永年方程式の行列要素を計算する際に離散変分法によって数値積分する DV-X $\alpha$  法は、日本を中心に多くの会員を有するユーザーグループがあり、材料科学の様々な性質を切り取って議論する事例も豊富にある<sup>20)</sup>。

DV-X $\alpha$  法では各エネルギー準位 (self-consistent 解) に対応する分子軌道 (波動関数) が基底関数である原子軌道関数の一次結合として与えられる。そのため例えば状態密度に現れる極大点 (ELNES のピークに対応する) がどの原子対のどの軌道に由来するかを議論したり、対応する波動関数を実空間表示することが容易であるという利点を持つ。また化学結合の目安となるボンドオーダー (共有結合性の指標)、マリケンの電荷分布解析からネットチャージ (イオン結合性の指標) などを計算するツール、結晶構造から計算に必要なクラスターを作成するツールなどが豊富に用意されている<sup>21)</sup>。従って初学者が計算化学の立場から化学結合について学ぶためには有効である。ただし、通常バージョンでは相対論効果や多体効果を考慮することはできず、その適用範囲は自ら限られる。

Gaussian は量子化学計算の代表的なソフトウェアとして



世界中の化学者の標準としてよく知られており、X線吸収スペクトル (XANES : ELNES と等価な構造) の計算も試みられている<sup>22)</sup>。用いる基底関数のレベルによって励起状態を含む精度の良い計算が可能であるが、元来小さな分子の反応を計算することからスタートしているため、一般に固体に適用することは難しく、計算機負荷も大きい。またこのために EELS などの分野のユーザーは少なく (我々の研究グループによる計算事例は文献 23)), スペクトル計算のためのツールは一般には用意されていない。

このような原子クラスターを用いる方法は、固体物理学の根幹をなす周期境界条件を設定するのではなく、物質の性質を決めている本質的な領域を切り取ること (モデリング) がその成否を決める。近年注目されているナノ構造<sup>23)</sup> や超微粒子、界面などの格子欠陥の定性的で単純なモデリングには適用しやすいことがもっと考慮されていいと思う。

## 3.2 スーパーセルに基づく逆空間バンド計算

### 3.2.1 偽ポテンシャル法 (VASP, CASTEP など)

電子状態計算において電子間相互作用とその揺らぎの効果が顕著に現れるのは、フェルミレベルを横切る狭いバンドである。そこでフェルミレベルから離れた自由度を繰り込んでフェルミレベル近傍に自由度を凝縮することによって、正確さと低い計算負荷の両方を実現したのが擬ポテンシャル法である。このために複雑な系の構造最適化を含めて、価電子帯が主役を演じる物性予測、化学結合解析においてかなり信頼できる結果を与えるため、非常に幅広く使われている<sup>1)</sup>。ここで挙げた VASP<sup>24)</sup> や CASTEP<sup>25)</sup> などは商用の GUI が用意されており、これらを使えば初心者でも比較的容易にパラメータの設定ができ、様々な計算ができるようになっている。しかしもともと内殻準位を繰り込んでいるために、内殻空孔を含む励起状態を正確に取り扱っておらず、ELNES を計算するためには前節で述べた  $Z+1$  法によって代替していた。近年内殻空孔を含んだ状態の擬ポテンシャルを構築する手法が提案され、一定の成果を見ている<sup>26)</sup>。CASTEP ではこのような擬ポテンシャルパラメータを系統的に用意し、構造最適化からスペクトル計算まですべて擬ポテンシャル法で統一して計算しようというプロジェクトが進行中である<sup>27)</sup>。

### 3.2.2 スーパーセル OLCAO 法

Orthogonalized linear combination of atomic orbitals (OLCAO) 法は Missouri-Kansas City 大学の Ching 教授のグループで開発、発展中の方法である [注: プライベートコードである]<sup>28)</sup>。ガウス関数で構成される原子軌道を基底として波動関数を記述するため積分計算が高速であり、1970 年代半ばより金属、セラミックス、ガラスを問わず他の計算手法で計算負荷が高すぎる複雑な系で数多くの計算が成されてきた。この利点はスーパーセルを用いる ELNES の計算においてもそのまま存続し、①内殻空孔を厳密に取り入れ、②十分な数の基底関数を用いる、③内殻空孔同士が十分離れた大きなサイズのスーパーセルを用いるという三点により、一電子近似の枠組みで厳密な ELNES 計算法を確立した。基底状

態の内殻波動関数  $\phi_i$  と励起状態の非占有帯波動関数  $\phi_j$  を用いて (1) 式の行列要素を直接計算する点でも厳密である。その一方で、最小原子軌道基底セットを用い、DV-X $\alpha$  法と類似の化学結合解析を実現する柔軟性をも併せ持っている<sup>29)</sup>。

### 3.2.3 フルポテンシャル APW 法 (WIEN2k など)

一電子 Kohn-Sham 方程式を最も曖昧さなく解く全電子法は、ELNES の計算においても最も精度の高い結果を与える。中でもウィーン工科大学のグループによって開発が続けられている WIEN2k では GUI が整備され、世界中に広がるユーザーグループによって様々なツールが開発されており、結晶固体を扱うものとしては恐らく現在最も広く流布されている第一原理計算ソフトであろう<sup>30)</sup>。ここで採用されている一般化密度勾配近似 (GGA) によって LDA の持つ重大な欠陥のいくつかにおいて著しい改善をもたらした (例えば磁性を扱う場合など) が、依然としてバンドギャップの過小評価は殆ど改善されず、ファンデルワールス力を扱うこともできない<sup>1)</sup>。WIEN2k を利用した ELNES 計算は、最近になって更に専用の GUI が整備され、内殻空孔の導入も含め、取り扱いが易くなった<sup>31)</sup>。

さて WIEN2k では原子位置を中心として基本的にはその内殻軌道がおさまる範囲は原子軌道関数で、それ以外の領域は平面波で波動関数を展開する。原子軌道を用いる領域はマフィンティン球と呼ばれ、その半径は一意的に決定されるものではないが、比較的浅いエネルギーに位置する内殻軌道 (セミアコアと呼ばれる) を含む元素などではその状態をうまく扱えるよう注意を要する場合がある。プログラムは頻りにアップデートされ、日々問題点は改善されているため、詳細はプログラムのホームページの FAQ を参照されたい<sup>30)</sup>。ELNES の計算では、通常、(1) 式の遷移確率要素をマフィンティン球内で計算するため、マフィンティン球が重複しない範囲でできるだけ大きくとる例が多い<sup>32)</sup>。スピンや軌道対称性ごとの部分状態密度もマフィンティン球内に限って通常計算されるため、強度の絶対値は球の大きさに依存する。

## 4. 化学結合性の議論

化学結合が「わかる」とはどういうことであろうか。ELNES を物質からの情報として見る場合、①微細構造のピークの由来②近接原子対間の化学結合の性質③状態密度図による物性予測が主なものであろう。①、②の議論のためには各エネルギー準位に対応する波動関数が原子軌道関数の一次結合で表されている分子軌道法もしくは OLCAO 法が便利である。③については問題となっている物性によって個別論となり、より深い固体物理学の基礎知識と経験を必要とするので本稿で取り扱う範囲を超える。

### 4.1 Overlap Population 解析

分子軌道  $\Phi$  が原子軌道  $\phi_i$  の線形結合 ( $\Phi = \sum_i C_i^* \phi_i$ ) で表される場合、次式の積分値

$$S_{ij} = C_i^* C_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

は、重なり電荷 (Overlap population) と呼ばれ、当該原子軌道間でそれぞれ結合・反結合の相互作用があることをその正・負の値で示す<sup>10,29)</sup>。分子軌道のエネルギーに対して重なり電荷をプロットした状態密度図に類似のエネルギーダイアグラム (Overlap Population Diagram; OPD) と ELNES や状態密度図を対比すれば、ELNES のピークがどのような軌道間でどれくらいの強さの結合・反結合の相互作用をもつ状態か調べることができる。バンド計算では原子軌道の代わりにその原子軌道のブロッホ関数を用いればよく、COOP (Crystal Orbital Overlap Population) と呼ばれている<sup>29)</sup>。ELNES のピーク構造の解釈に OPD は、1990 年代末に分子軌道法で用いられてきた。近年、バンド計算 OLCAO 法でも OPD を求めるプログラムが開発され有効に用いられている<sup>21)</sup>。モノクロメータなどの実装で達成された最近の高エネルギー分解能の ELNES のピーク構造を解釈する際に OPD は有効であり、もっと開発・利用が進められるべきである。

#### 4.2 ケーススタディ

これまで述べてきた様々な手法を用いて実際に具体的な事例について計算結果を比較してみよう。適度に複雑な系として  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 結晶の二つの Al サイト (酸素 4 配位の四面体サイトと 6 配位の八面体サイト) について ELNES から化学結合の違いを議論することを試みよう。実験スペクトルはここでは示さない。

図 1 に二つのサイトに対して FEFF8.4 (SCF=4, FMS=7), OLCAO 及び WIEN2k による理論予測スペクトルを示す。その形状と相対位置を良く比較していただきたい。OLCAO 及び WIEN2k (APW+lo) による結果ではスペクトル形状はほぼ同じ (実験スペクトルを良く再現する<sup>34)</sup>) であるが、FEFF では全体としての傾向は再現する一方、細部にわたってスペクトルの一致が良くない。また 3.3.1 節で注意したように、同じく FEFF では四面体サイトと八面体サイトのスペクトル間の化学シフトが正しく再現されていない。YAG が稠密構造でないために FEFF の欠点が顕在化した例となっている<sup>33)</sup>。

次に特徴的なピークに A, B とラベルをつけて、OLCAO (図 2) 及び WIEN2k (図 3) でそれぞれ出力される LPDOS を見る。ここでは Fermi 準位をエネルギーの原点に取っている。各サイトの ELNES の主な形状は励起された Al 原子の 3p 非占有状態の LPDOS でほぼ近似されていることがわかる。またスペクトルの主ピーク位置には最近接の酸素原子の 2p 状態密度が大きく重なっており、強い Al-O 結合が示唆される。OLCAO 法による OPD (図 2 (d), (e), (i), (j)) を参照するとこのことは明確になる: 四面体サイトのピーク A 及び八面体サイトのピーク B は Al 原子の 3p 軌道と最近接酸素原子の 2p 軌道との強い反結合性相互作用に由来すること、ピーク B はむしろ第二最近接 Al 原子の 3p 軌道との反結合成分の寄与が大きいことが理解される。更に八面体サイトの小さいピーク A は Al 原子と最近接酸素との反結合相互作用だけでなく、Y 原子との結合性相互作用の寄与が強い。

以上のことは、複雑であるが、各原子の幾何学的位置を考慮すると次のように解釈できる<sup>34)</sup>。八面体サイトには 1.9 Å の距離で 6 個の O が、四面体サイトには 1.8 Å で 4 個の O が配位し、四面体サイトに比べ八面体サイトの 3p 軌道が、より強い結晶場のためより高いエネルギーに昇位する。これは、四面体サイトの主たるピーク A に比べ、八面体サイトの主たるピーク B での Al 3p-O 2p 間の OPD 強度が大きいことに対応している。四面体サイト同士 (サイト間の距離 = 3.7 Å) は八面体サイト同士 (5.2 Å) より近接していること、四面体サイトでは同一原子内で 3p と 3d 軌道が混成すること、この二点により、四面体サイトでの 3p 軌道で作るバンドはエネルギー的にも空間的にも広がっている。e) と j) の OPD で共に高エネルギー側のピーク B で四面体サイト ( $Al_{tet}$ ) との相互作用が顕著なのはこのためである。

実は以上のような精度の高い計算によって得られる結果の大きな部分が最小クラスターを使った DV-Xα 法でも理解可能であることを示そう。図 4 にそれぞれ T サイト, O サイトに対して  $AlO_4$  及び  $AlO_6$  クラスターを用いて計算した

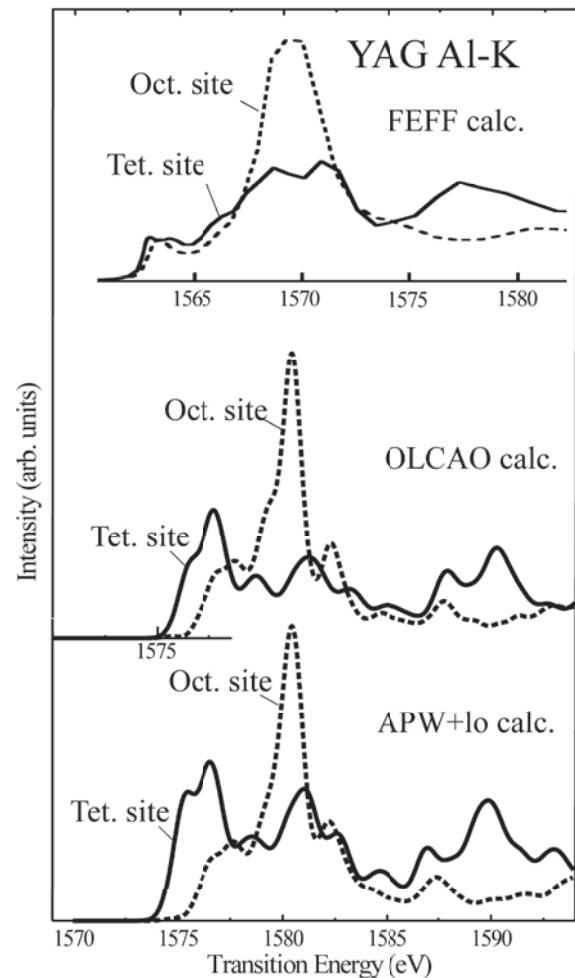


図 1 YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) 結晶中の二つの Al サイト (四面体サイト: Tet. site, 八面体サイト: Oct. site) における各計算手法による理論 Al K ELNES (Al 1s  $\rightarrow$  3p\*) スペクトル。上から FEFF8.4 (多重散乱法), スーパーセル OLCAO 法, WIEN2k による。

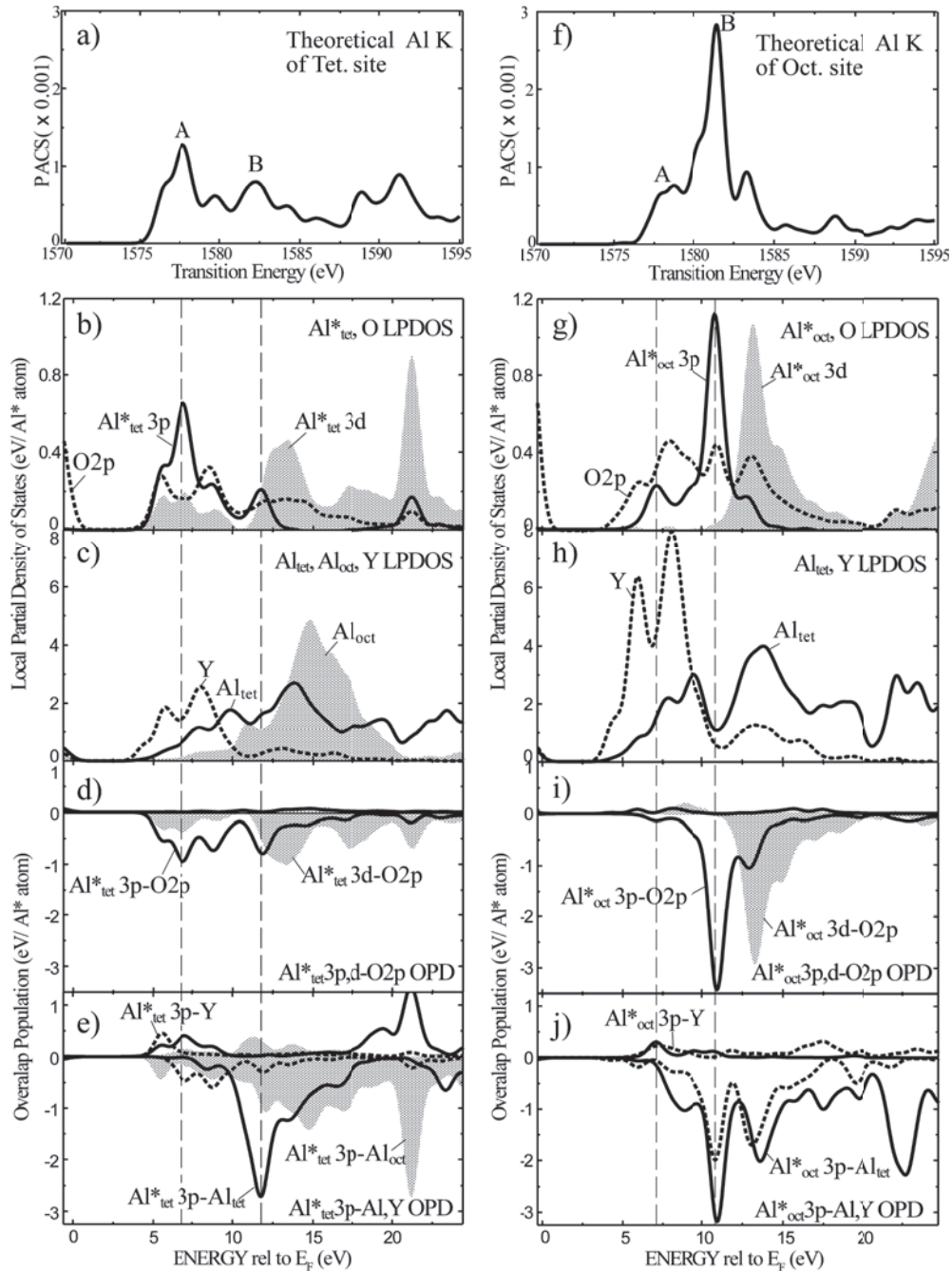


図2 YAG 結晶に対する OLCAO 法による各種計算結果 (左列: Al 四面体サイト, 右列: Al 八面体サイトに関連する結果). (a), (f) の縦軸ラベル PACS : photo-absorption cross section.

LPDOS と OPD を示す. 精度はともかくとしてそれぞれのスペクトルの主ピーク A, B の相対関係は良く表されており, 最近接原子間相互作用までの範囲でピーク帰属も OLCAO 法と同じ答えを与えている. このためむしろ議論の見通しがすっきりし, 相対的な電荷移動などの情報も定性的に比較議論できる. ちなみに DV-X $\alpha$  法で用意されているツールを使って各原子の正味の電荷 (Net charge) を計算すると表 1 のようになり, サイト間の化学シフトは酸素の配位数に基づく電荷移動の大きさと連動しており, 価電子帯のイオン結合力の違いとして捉えることができる.

## 5. むすび

限られた紙面でこのような広範な分野を網羅することは著者の力量を超えると開き直った上で, 本稿が電子状態計算を始めたいと思われる方の一助となれば幸いである. 各項目についての説明不足に対して代表的な参考文献を挙げて補わざるを得なかった部分は忸怩たる思いが残る. 理論計算によるスペクトル予測について, たとえ最も精度の高いプログラムを使用したとしても, ただ一つの計算結果だけで結論を出すことはしばしば誤りに陥る危険を孕む. 面倒であるがクラス



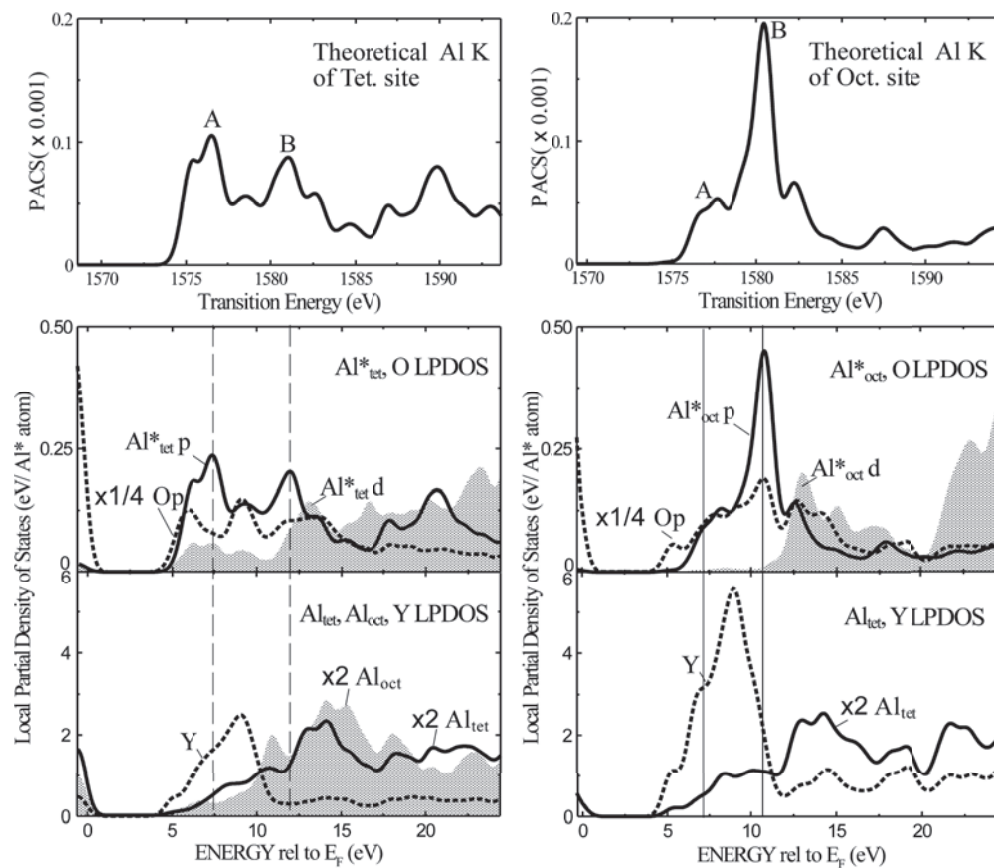


図3 WIEN2kによる各種計算結果.

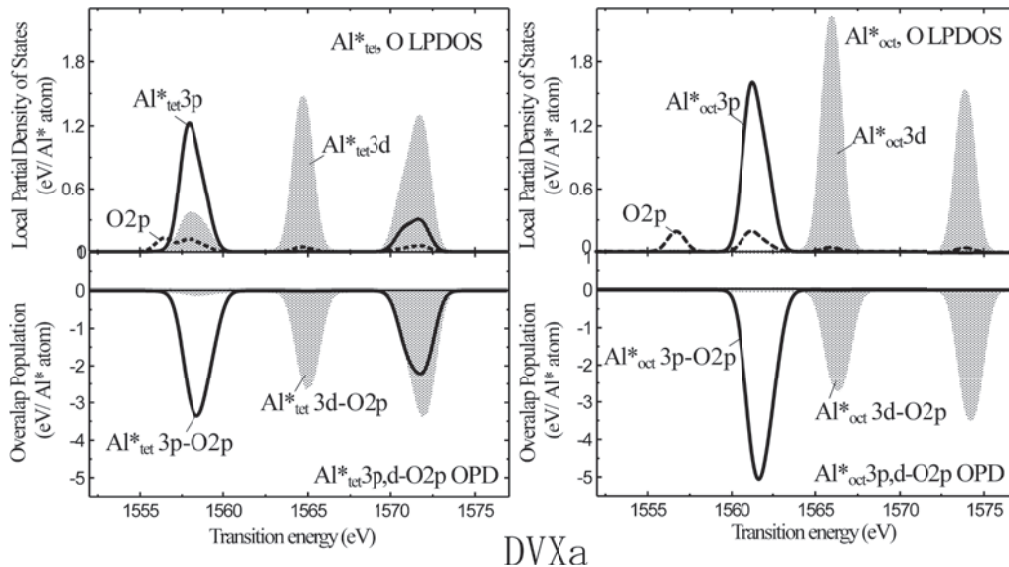


図4  $\text{AlO}_4$  (左列) 及び  $\text{AlO}_6$  (右列) クラスタに対する DV-X $\alpha$  法による部分状態密度と OPD.

表1 DV-X $\alpha$  法で見積もった各 Al サイトの有効電荷 (Net Charge)

	4 配位サイト	6 配位サイト
有効電荷 ( $Q_{\text{ion}} - Q_{\text{atom}}$ )	+2.1	+2.4

ター (スーパーセル) のサイズや内殻空孔の導入の仕方, その他のパラメータを系統的に変化させた上で, 更によく素性のわかった標準物質に対する理論・実験双方の結果の比較をすることがこの分野を理解する最も早道である. この他にも遷移金属酸化物に対する酸素 K 殻 ELNES による結晶場分裂の議論<sup>35)</sup> や一電子方程式の範囲内で多体効果をパラメータ

として考慮した (GGA にいわゆるハバード  $U$  の導入) 計算など<sup>36,37)</sup> の興味深い事例もここでは取り扱うことができなかった。

また原著論文を書くためではなく、例えば教育現場や研究開発の場で日常的に定性的な理解をするなどの目的であれば、計算負荷の小さい小クラスターによる分子軌道法でもかなり有用であるということをここで強調したい。しかし系統的な比較によってその妥当性を常にチェックすることがやはり必要であり、これによって理論計算から化学結合性を議論することへの理解がより深まるであろう。また異論もあろうが、WIEN2k のような逆空間における計算をした後、DV-X $\alpha$  法などの MO 法で同じ計算をして分子軌道を実空間で表示してみることも時には有効である<sup>38)</sup>。

最後に、本稿で紹介した FEFF についてワシントン大学の John Rehr 教授には適切な助言を頂いた。ここに謝意を表したい。

## 文 献

- 1) Tanaka, I., Mizoguchi, T. and Yamamoto, T. (Ed.): Proc. First Int. Workshop on the Theoretical Calculation of ELNES and XANES (TEX2008), *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104201–104215 (2009)
- 2) 日本物理学会誌, **64**, 241–296 (2009)
- 3) R.F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2<sup>nd</sup> Ed., Plenum, New York, (1996) Chapter 3
- 4) 倉田博基, 小林隆史: 電子顕微鏡, **30**, 53–59 (1995)
- 5) 田中 功, 溝口照康, 吉矢真人, 岩田貴普, 小笠原一禎, 足立裕彦: 電子顕微鏡, **35**, 221–229 (2000)
- 6) 田中 功, 溝口照康: 顕微鏡, **40**, 116–119, 172–175 (2005)
- 7) de Groot, F., Vankó, G. and Glatzel, P.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104207 (2009)
- 8) Ikeno, H., de Groot, F., G., Stavisiki, E. and Tanaka, I.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104208 (2009)
- 9) Kumagai, Y., Ikeno, H. and Tanaka, I.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104209 (2009)
- 10) 足立裕彦: 量子材料化学入門, 三共出版, 東京 (1991)
- 11) Mizoguchi, T., Tatsumi, K. and Tanaka, I.: *Ultramicrosc.*, **106**, 1120–1128 (2006)
- 12) Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D. and Luitz, J.: WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide 2009
- 13) Fujikawa, T.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 4001–4007 (1983)
- 14) Rehr, J.J. and Albers, R.C.: *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621–654 (2000)
- 15) <http://feff.phys.washington.edu/>
- 16) <http://feff.phys.washington.edu/jfeff/>
- 17) <http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/aboutatoms.html>
- 18) Nakanishi, K. and Ota, T.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104214 (2009)
- 19) Slater, J.C., 菅野 暁 監訳, 足立裕彦, 塚田捷訳: スレーター分子軌道計算, 東京大学出版, 東京 (1982)
- 20) <http://www.dvxa.org/>
- 21) 小和田善之, 田中 功, 中松博英, 水野正隆: 初めての電子状態計算, 三共出版, 東京, 90–124 (1998)
- 22) Frisch, M.J. et al.: Gaussian 03, revision C.02; Gaussian, Inc.: Greenwich, CT (2004)
- 23) Miyabe, Y., Yoshida, T., Muto, S., Kiyobayashi, T. and Wasada, H.: *J. Appl. Phys.*, **104**, 0044311 (2008)
- 24) <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- 25) Martin R.M.: Electronic Structure, Cambridge Univ. Press, U. K., 2004; <http://www.castep.org/>
- 26) Mizoguchi, T., Tanaka, I., Gao, S.-P. and Pickard, C.J.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104204 (2009)
- 27) Gao, S.-P., Pickard, C.J., Perlov, A. and Milman, V.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104203 (2009)
- 28) Ching, W.-Y. and Rulis, P.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104202 (2009)
- 29) Mizoguchi, T.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104215 (2009)
- 30) <http://www.wien2k.at/>
- 31) <http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/home/teru/ELNES-XANEScalc.html>
- 32) Yamamoto, T., Kawashima, Y., Kusakabe, Y., Matsuda, S., Mizuoka, Y., Nakade, Y. and Okajima, T.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104211 (2009)
- 33) 大田俊明 (Ed.), X 線吸収分光, アイピーシー, 東京, 23 (2002)
- 34) Tatsumi, K. and Muto, S.: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 104213 (2009)
- 35) Kurata, H. and Colliex, C.: *Phys. Rev. B*, **48**, 2102–2108 (1993)
- 36) Novák, P., Boucher, F., Gressier, P., Blaha, P. and Schwarz, K.: *Phys. Rev. B*, **63**, 235114 (2001)
- 37) Tatsumi, K., Sasano, Y., Muto, S., Yoshida, T., Sasaki, T., Horibuchi, K., Takeuchi, Y. and Ukyo, Y.: *Phys. Rev. B*, **78**, 045108 (2008)
- 38) Nishida, I., Tatsumi, K. and Muto, S.: *Mater. Trans.*, **50**, 952–958 (2009)