
遷移金属化合物における内殻X線分光 の多電子系第一原理計算とその応用

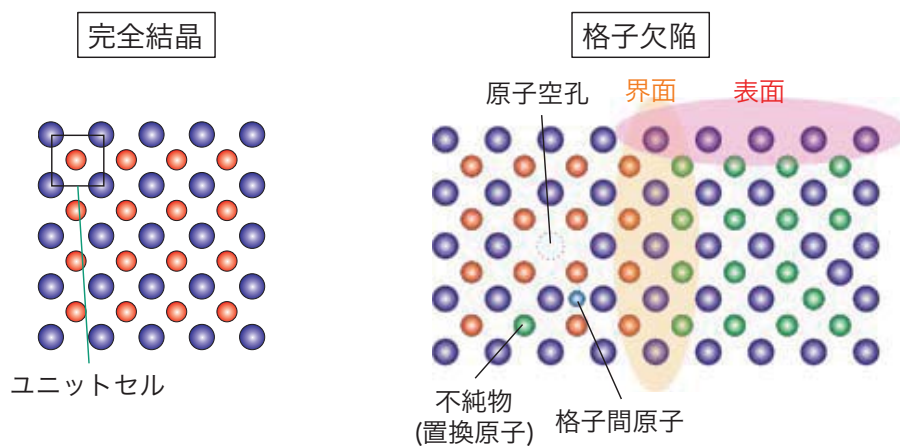
池野 豪一

大阪府立大学 21世紀科学研究構 ナノ科学・材料研究センター

SPring-8 講習会

～ 産業利用に役立つ XAFS による先端材料の局所状態解析 2016 ～

ナノ構造情報



格子欠陥が材料の機械特性、光学・電気・磁気特性、
および化学反応に大きな影響を与える

材料開発において、物性に影響を与える特異な局所構造
(= ナノ構造情報) の理解が必要

内殻X線分光を用いたナノ計測

内殻電子分光



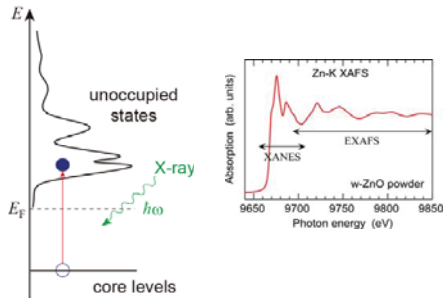
電子状態計算



XAFS / EELS

- ・ 元素選択性・軌道選択性
- ・ 微量元素の検出
- ・ 固体、液体、気体、アモルファス...

- ・ **電子状態**
酸化数、スピン状態、化学結合状態
- ・ **局所構造**
原子間距離、配位数、対称性



スペクトルからナノ構造情報を抽出するには適切な理論計算を用いた解析が必要

第一原理計算によるスペクトル解析

原子構造モデルの構築

- ・ 原子番号
- ・ 位置座標

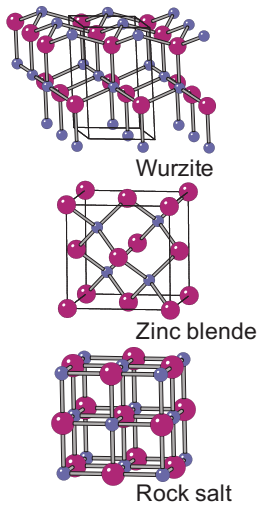
第一原理計算

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k$$

理論スペクトル計算

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | T | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

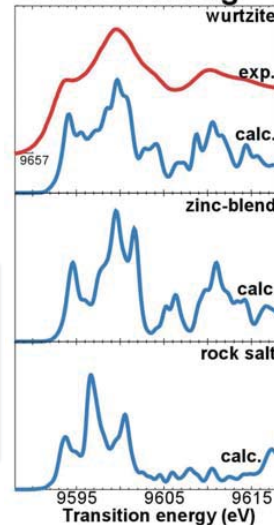
調節パラメータなし



理論指紋照合

- ・ 原子構造とスペクトル形状のマッピング
- ・ XANES/ELNESの解析法としては最も定量的

ZnO Zn K edge



XANES/ELNESの第一原理計算法

第一原理計算

調節パラメータは一切使用しないが、多数の近似を用いる

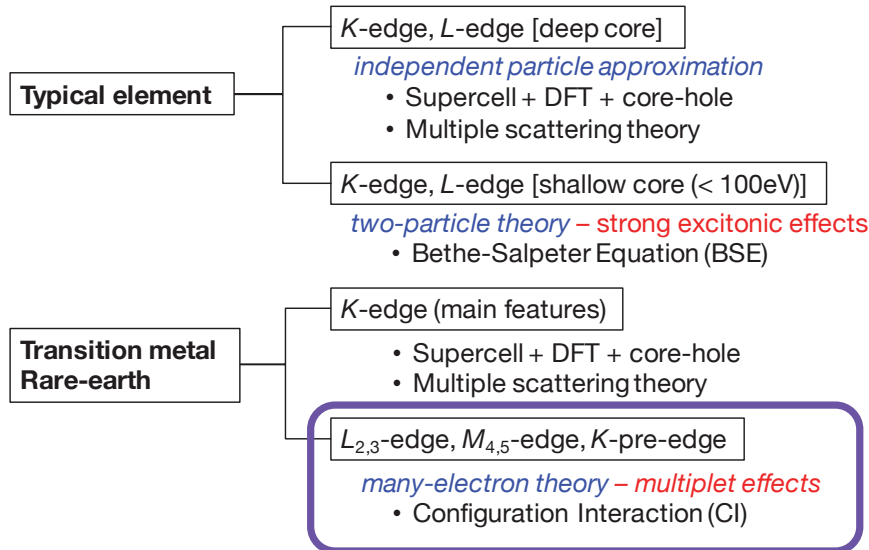
- 一粒子計算
 - DFT 計算 (スーパーセル + 内殻空孔)
(全電子計算) WIEN2k, Elk, OLCAO
(擬ポテンシャル) CASTEP, QUANTUM ESPRESSO
 - 多重散乱法
FEFF, GNXAS, etc.
- 二粒子計算
 - Bethe-Salpeter 方程式 (BSE)
exciting, Elk, OCEAN, WIEN2k-BSE etc.
- 多粒子計算
 - 配置間相互作用法 (Configuration Interaction; CI)
DFT-CI

電子の交換・相関相互作用の取扱い方の違い

XANES/ELNESの第一原理計算法

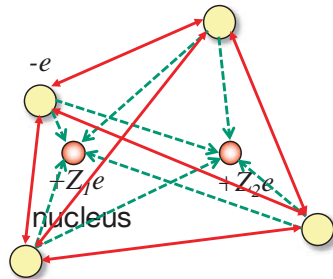
全元素・全吸収端を(現実的な時間で)計算できる万能な手法はない

目的の元素・吸収端に応じて適切な計算手法(近似)を選択する必要がある



一粒子計算と多粒子計算

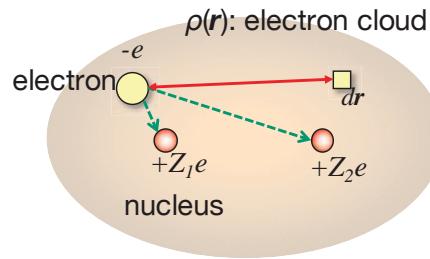
多粒子計算



$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

- 電子間の相互作用をあらわに考慮する

一粒子計算

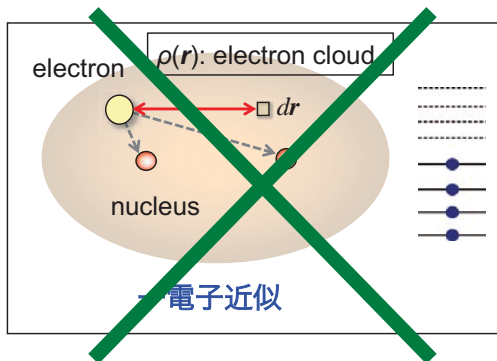


$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r})$$

- 相互作用のない仮想的な粒子
- 電子間の相互作用は電子雲からの有効ポテンシャルとして取扱う

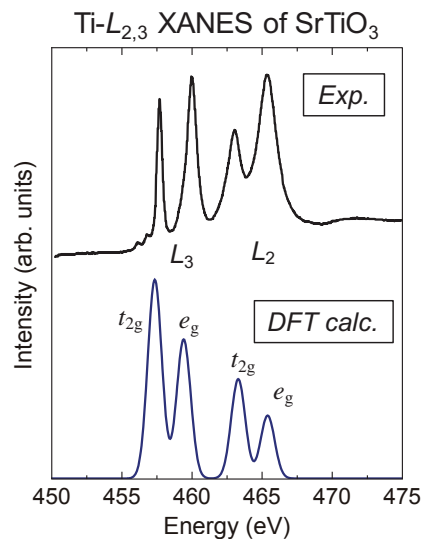
有効ポテンシャルの厳密な形は分からない
LDA, GGAなどの近似を用いるのが一般的

一粒子計算が破綻する場合



強い電子間相互作用が存在する場合、
一粒子計算では不十分

- 遷移金属 $L_{2,3}$ 端 ($2p \rightarrow 3d$)
- 希土類 $M_{4,5}$ 端 ($3d \rightarrow 4f$)



多重項効果 (Multiplet effects)

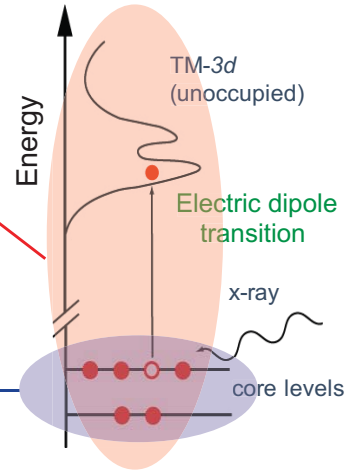
空間的に局在した内殻空孔と3d, 4f電子間の強い相関により
スペクトル形状が一粒子状態密度から大きく変化する

3d遷移金属 $L_{2,3}$ 端XANES/ELNES

$2p \rightarrow 3d (4s)$

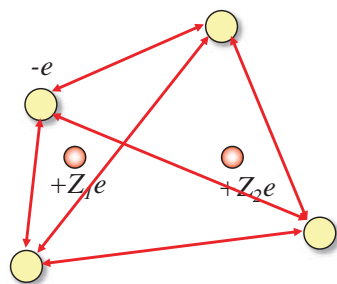
強相関 (内殻空孔 & 3d電子)

相対論効果
(スピン・軌道相互作用など)



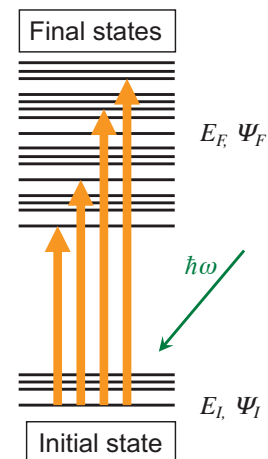
従来の非相対論・一粒子計算に基づく
計算ではスペクトルを再現できない

一粒子から多粒子へ



$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

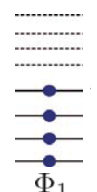
- 多体問題 — 高い計算コスト
- 相対論効果(内殻軌道)
- 電子間相互作用の厳密な取扱い



配置間相互作用(CI)法

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

一粒子計算 (Hartree-Fock, DFT)

$$\Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) =$$


Φ_1

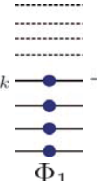
$$\Phi_p = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

$\phi_{p1}(\mathbf{r}_1)$	$\phi_{p2}(\mathbf{r}_1)$	\dots	$\phi_{pN}(\mathbf{r}_1)$
$\phi_{p1}(\mathbf{r}_2)$	$\phi_{p2}(\mathbf{r}_2)$	\dots	$\phi_{pN}(\mathbf{r}_2)$
\vdots	\vdots	\ddots	\vdots
$\phi_{p1}(\mathbf{r}_N)$	$\phi_{p2}(\mathbf{r}_N)$	\dots	$\phi_{pN}(\mathbf{r}_N)$

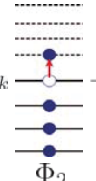
$\{\phi_i(\mathbf{r})\}$: one-electron states

多電子系波動関数- Slater 行列式の線形結合

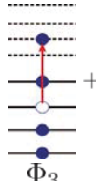
$$\Psi_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) =$$

C_{1k}


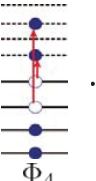
Φ_1

$+C_{2k}$


Φ_2

$+C_{3k}$


Φ_3

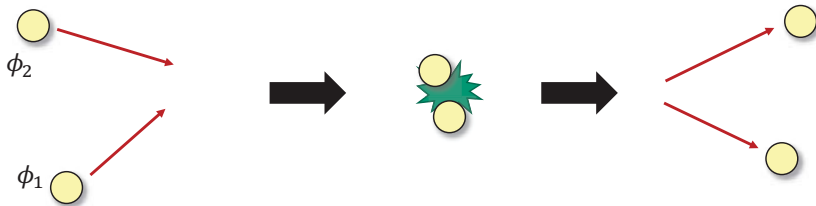
$+C_{4k}$


Φ_4

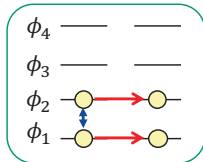
\dots

Configuration Interaction (CI)

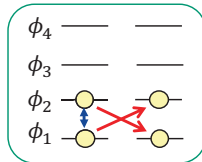
CI法における電子間相互作用



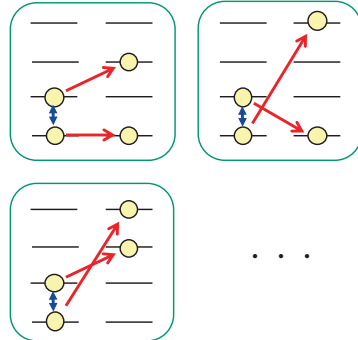
古典的Coulomb相互作用



交換相互作用



相関相互作用



多電子系ハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_j \rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_k \phi_l \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

一電子積分

$$\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_k \rangle = \int \phi_i^\dagger(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

運動エネルギー、相対論効果、外部ポテンシャル

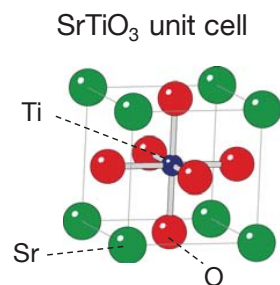
二電子積分

$$\langle \phi_i \phi_j | \hat{g} | \phi_k \phi_l \rangle = \int \phi_i^\dagger(\mathbf{r}_1) \phi_j^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

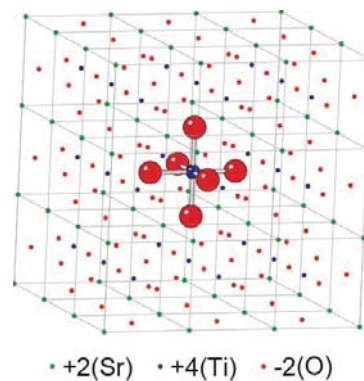
電子間相互作用エネルギー

計算方法

- クラスタモデルの構築
 - Madelung ポテンシャルにより固体効果を考慮
 - LDAの近似範囲内でDirac方程式を解く
- $$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc^2\beta + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

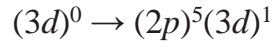


TiO₆⁸⁻ クラスタ + 点電荷

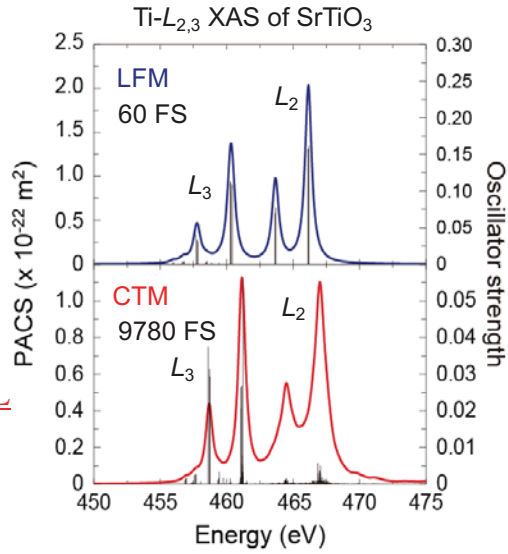
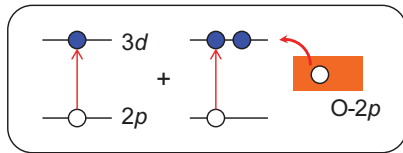
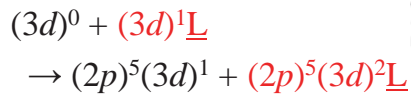


CI計算における電子配置

Ligand Field Multiplet (LFM)

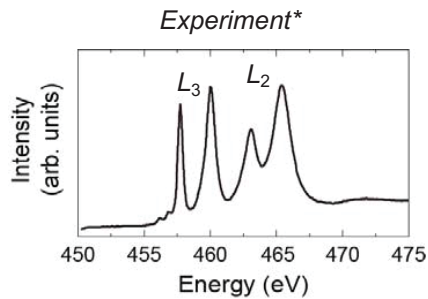


Charge Transfer Multiplet (CTM)



Ikeno et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 104208 (2009).

CI計算における電子配置

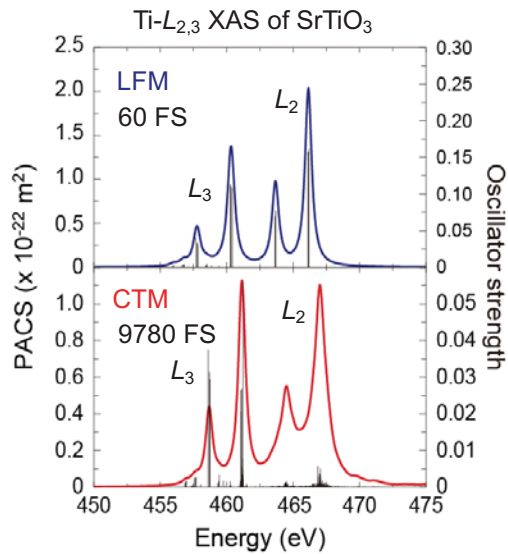


LFM:

L_3/L_2 比や微細構造を再現

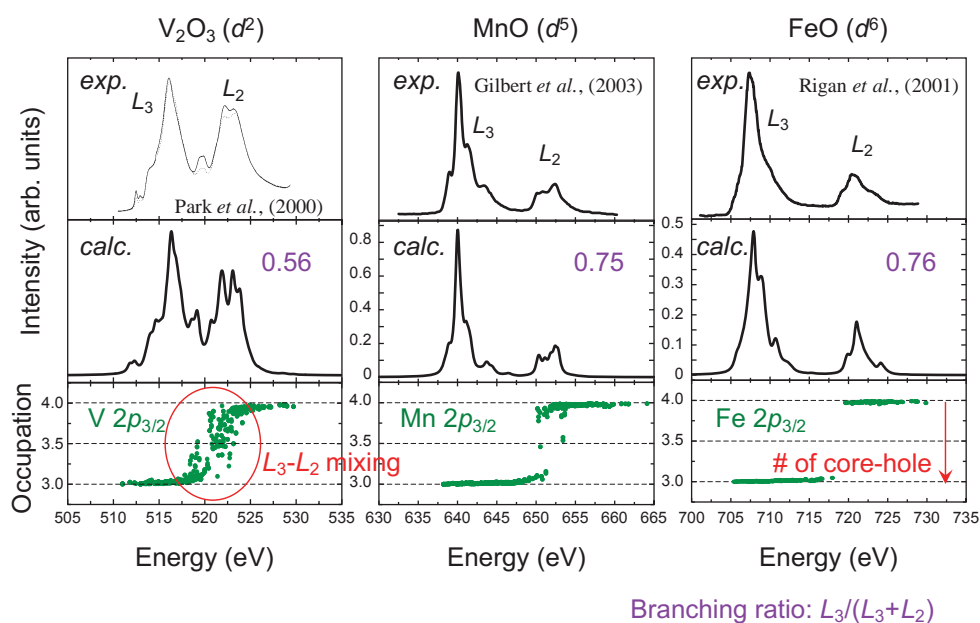
CTM:

ピーク幅や強度比を定量的に再現



Ikeno et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 104208 (2009).

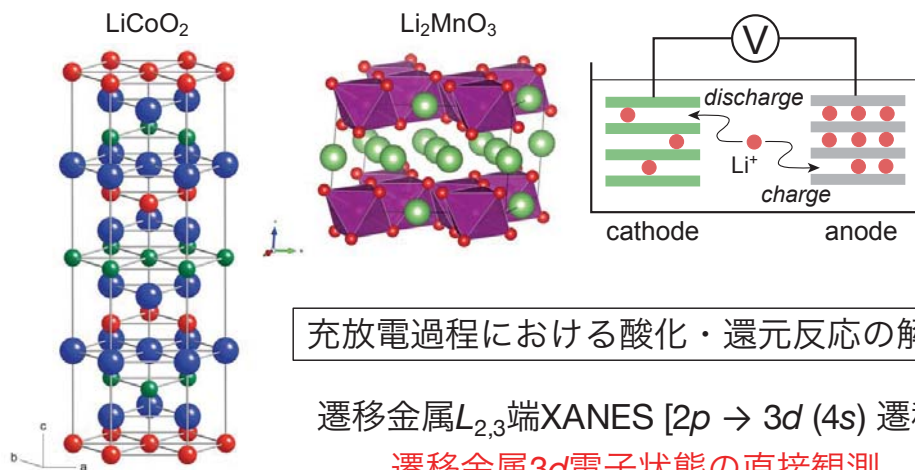
遷移金属酸化物における $L_{2,3}$ 端XANES



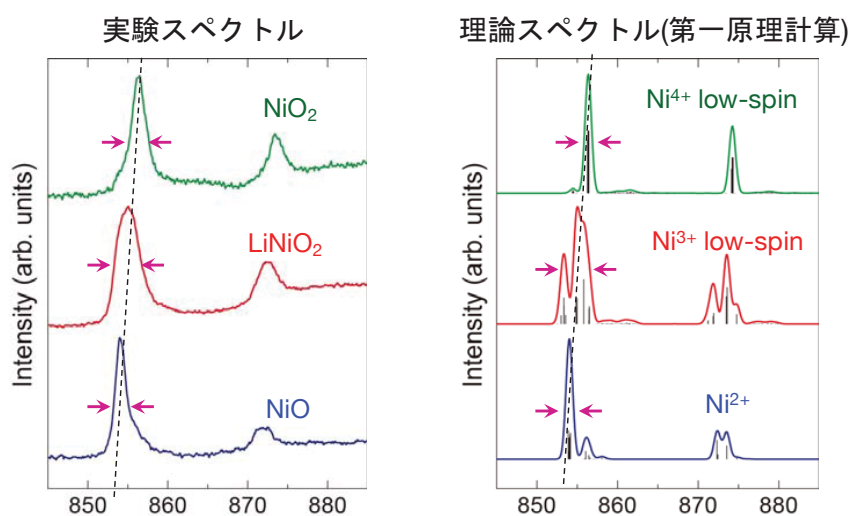
遷移金属化合物におけるXANES/ELNES の多電子系第一原理計算 ～材料科学における応用例～

- リチウムイオン電池正極材料における酸化・還元反応の解析
- 希薄磁性半導体におけるドーパントの局所環境解析
- X線磁気円二色性を利用した酸化物磁性体の磁気構造解析

リチウムイオン二次電池正極材料における遷移金属の化学状態解析

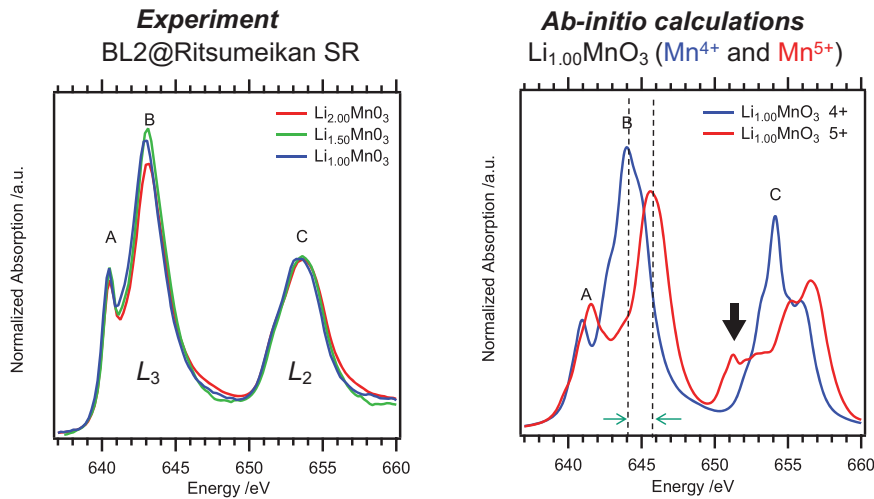


LiNiO₂関連化合物における Ni-L_{2,3} ELNES



Liイオンの脱離により、Niイオンが酸化される
Ni³⁺(低スピン状態) → Ni⁴⁺(低スピン状態)

Li_xMnO₃における Mn-L_{2,3} XAS



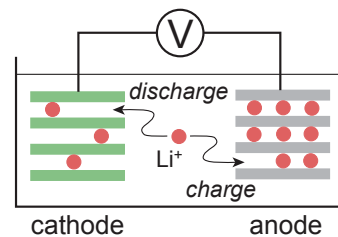
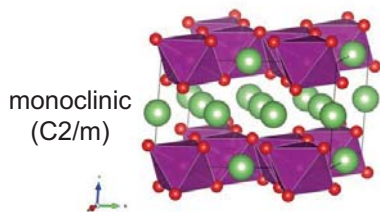
Li_{1.00}MnO₃ 中のMnは+4価で存在

Mn⁴⁺/Mn⁵⁺-redox mechanism では説明できない

Kubobuchi, Ikeno, Mizoguchi, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 053906 (2014).

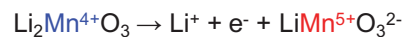
Li₂MnO₃における酸化・還元反応

Li₂MnO₃: 正極材料の参照物質



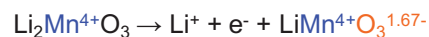
2つの異なるメカニズムが提案されている

Mn-redox mechanism



Mn-K (1s→4p) XAS [Yu *et al.*, J. Electrochem. Soc. **156**, A417 (2009).]

O-redox mechanism

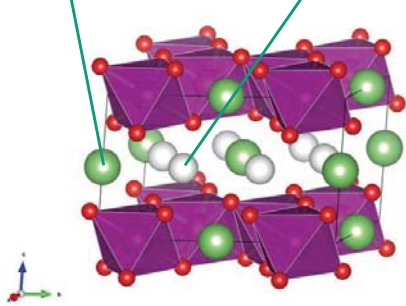


DFT calc. [Koyama *et al.*, J. Power Sources **189**, 798 (2009).]

Li_xMnO₃における Mn-L_{2,3} XAS

Li_{1.00}MnO₃

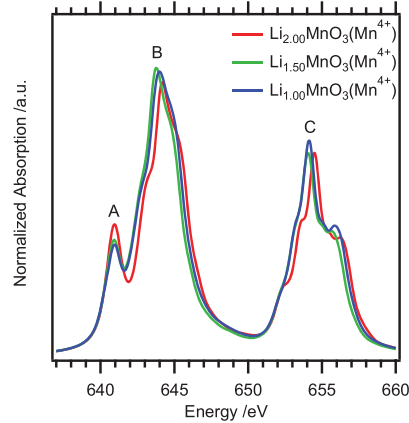
Li ion (+1) Li vacancy (+0)



スペクトル形状の変化は、Li脱離に起因する静電ポテンシャルの変化、Mnイオン周辺の局所歪みによるもの

第一原理計算

Li_xMnO₃, x = 1.0, 1.5, 2.0 (Mn⁴⁺)



Kubobuchi, Ikeno, Mizuguchi, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 053906 (2014).

希薄磁性半導体における磁性元素の局所環境

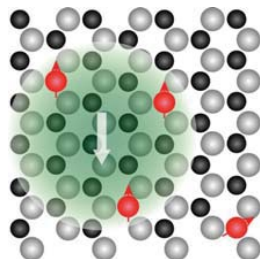
希薄磁性半導体(diluted magnetic semiconductor; DMS)

スピントロニクスデバイス—電場・光により、磁性をコントロール

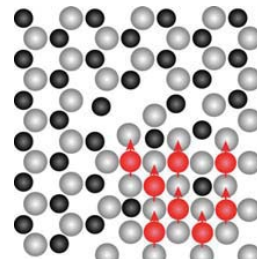
遷移金属添加ワイドギャップ半導体で室温強磁性の報告 ($T_c > R.T.$)

TiO₂:Co, SnO₂:Fe,Co, ZnO:Mn,Co, GaN:Mn,Cr, Ga₂O₃:Mn etc.

磁性発現機構



キャリア誘起強磁性



第二相の析出

遷移金属原子周辺の局所環境を解明することが必要不可欠
遷移金属L_{2,3}端XANES + 多電子系第一原理計算

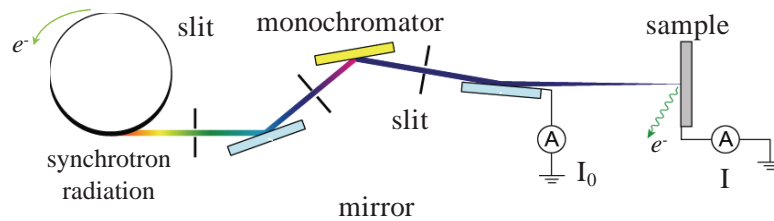
実験方法

試料

- ZnO:TM (TM=Mn,Ni)
焼結体: ZnO-5mol%MnO₂, ZnO-1mol%NiO
薄膜 : Pulsed Laser Deposition (PLD) 法 (Al₂O₃(0001)基板)
- GaN:Mn (Mn濃度 8%)
薄膜: NH₃ソース分子線エピタキシー(MBE)法により成膜
(S. Sonoda *et al.*, J. Cryst. Growth **237-239**, 1358 (2002).)

XANES測定 (SPring-8 BL25SU, ALS BL8.0.1, KEK-PF BL11A)

- Mn- $L_{2,3}$ 吸収端 : 620-680eV
- Ni- $L_{2,3}$ 吸収端 : 835-890eV
- エネルギー分解能 0.1 eV
- 全電子収量



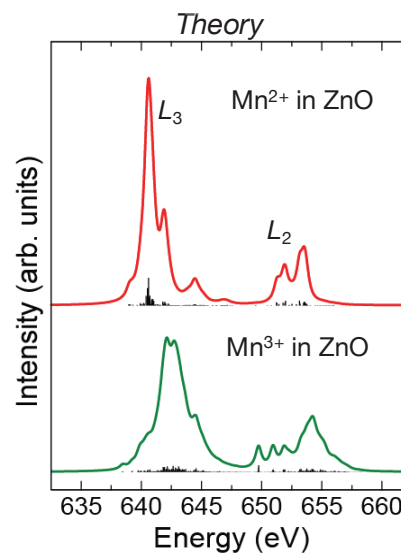
ZnO:MnにおけるMn- $L_{2,3}$ 端XANES

価数によるスペクトル形状の違い

Mnの価数によりスペクトル形状に明確な差異

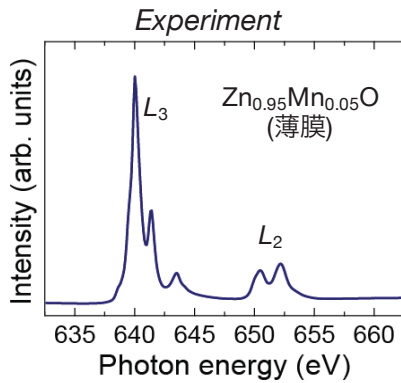


Theoretical fingerprinting



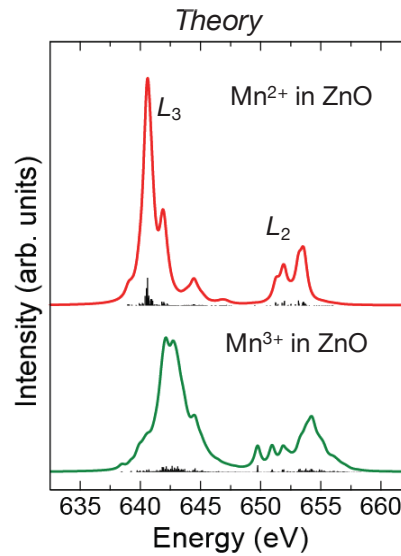
ZnO:MnにおけるMn-L_{2,3}端XANES

価数によるスペクトル形状の違い



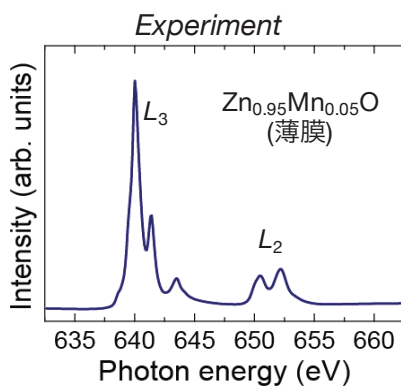
Mnは+2価でZnサイトを置換

Mnイオンの価数を明確に識別可能



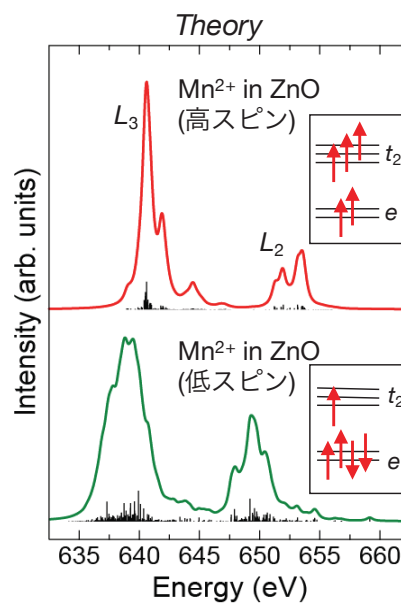
ZnO:MnにおけるMn-L_{2,3}端XANES

スピン状態によるスペクトル形状の違い



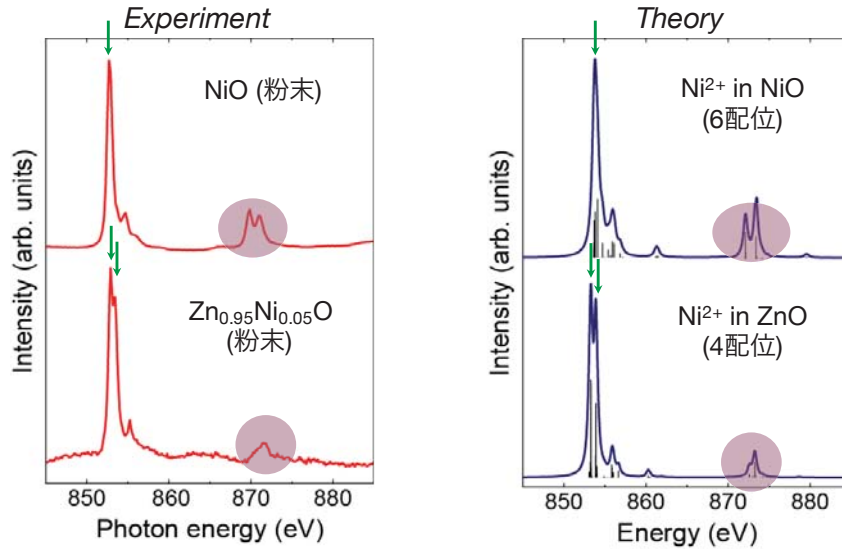
Mnは+2価, 高スピン状態でZnサイトを置換

Mnイオンのスピン状態も同定可能



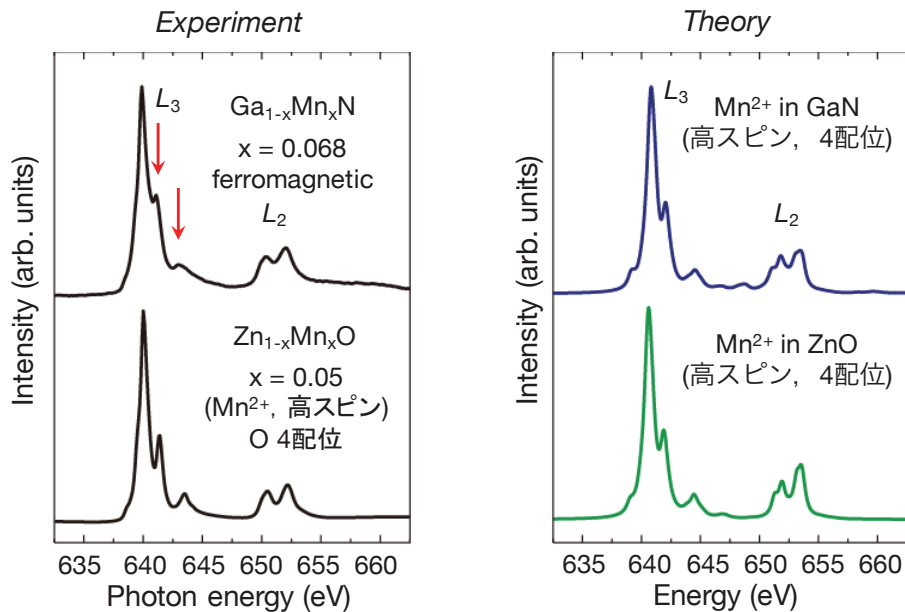
NiO, ZnO:NiにおけるNi-L_{2,3}端XANES

配位数によるスペクトル形状の違い

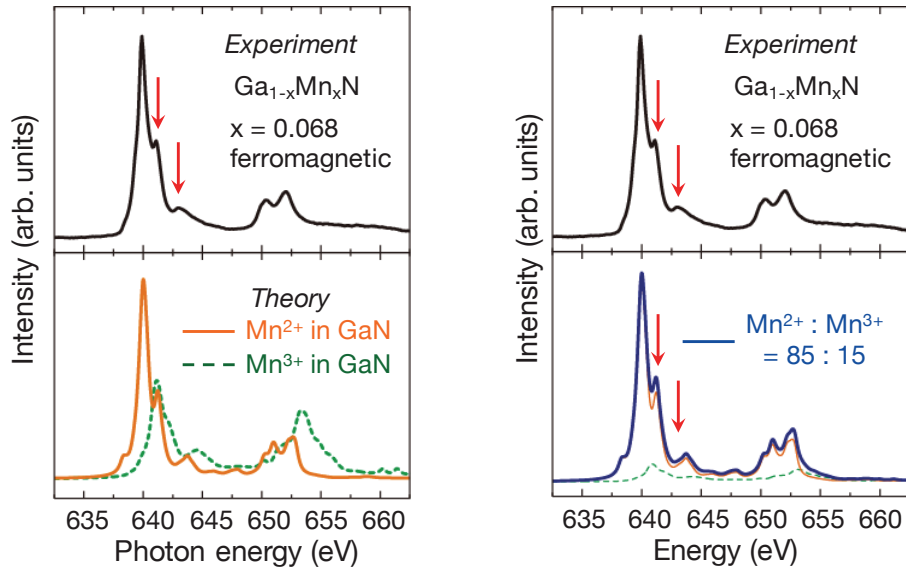


Niイオン周辺の局所構造の違いを識別することが可能

強磁性Ga_{1-x}Mn_xN中のMn-L_{2,3}端XANES



強磁性Ga_{1-x}Mn_xN 中のMn-L_{2,3}端XANES

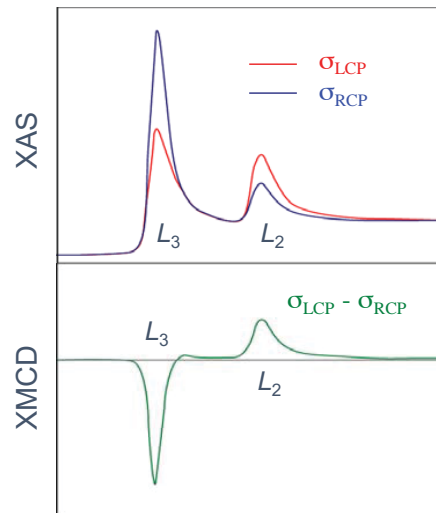
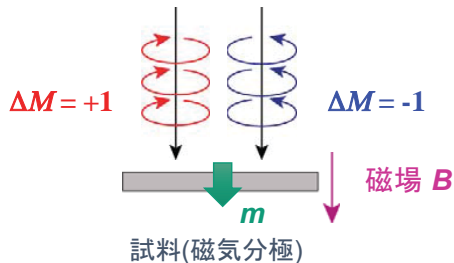


Mn²⁺/Mn³⁺が共存 (光吸収スペクトルでもMn³⁺の存在を確認)

X線磁気円二色性 (XMCD)

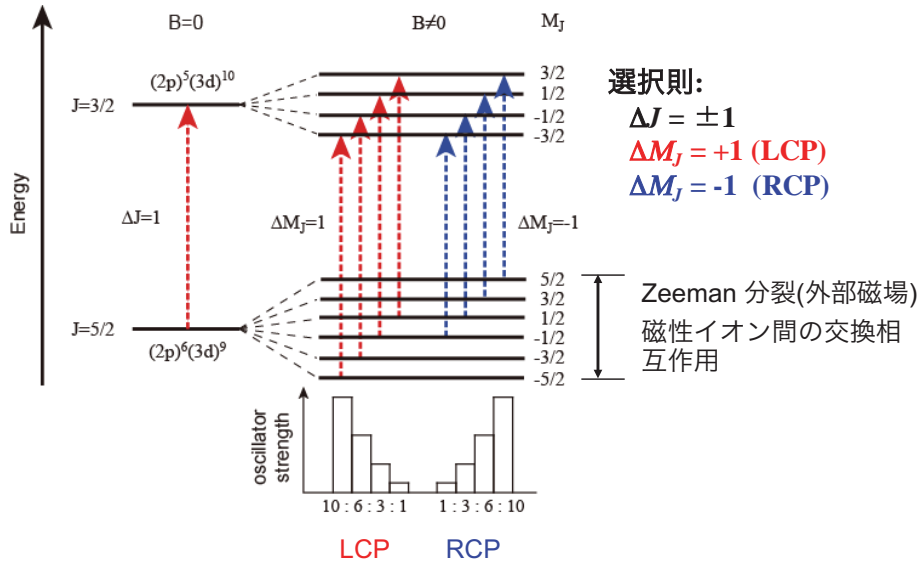
XMCD

左右円偏光を用いて得られるXANESスペクトルの差



元素選択的な磁気構造を反映したスペクトル

XMCDの起源



XMCDの理論計算

- Zeeman ハミルトニアン (外部磁場)

$$H_{\text{Zeeman}} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

$$\langle \Phi_p | H_{\text{Zeeman}} | \Phi_q \rangle = \mu_B \sum_{i,j=1}^{N_{\text{orb}}} \gamma_{ij}^{pq} \langle \phi_i | (l + 2s) | \phi_j \rangle \cdot \mathbf{B}$$

\mathbf{B} : magnetic flux density
 μ_B : Bohr magneton
 Φ_p : Slater determinant
 ϕ_i : relativistic MO

- Heisenberg ハミルトニアン(磁気モーメント間の交換相互作用)

$$H_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

J_{ij} 交換相互作用パラメータの第一原理計算は困難

- DFT 計算 交換相関エネルギーの誤差
- CASCI計算 大規模モデルでの計算は膨大な時間が掛かる

$$H_{\text{ex}} \approx \mu_B \mathbf{B}_m$$

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_m$$

平均場近似を用いて、有効磁場 \mathbf{B}_{eff} を導入
 XMCDの強度を再現する様に調節する

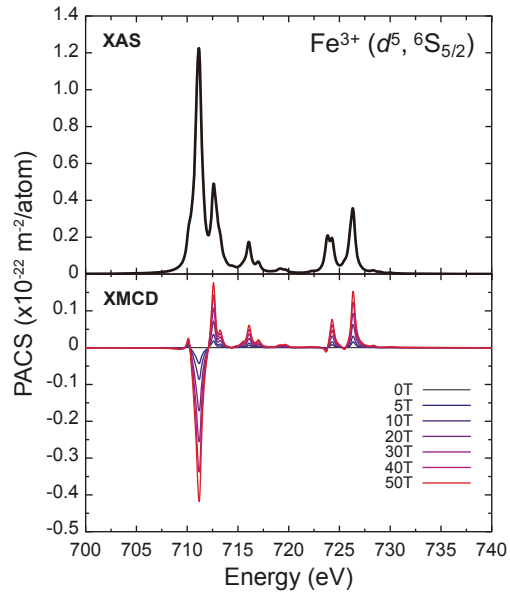
Theoretical Calculation of XMCD

CI計算において Zeeman
ハミルトニアンを加える

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{Zeeman}}$$

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = \mu_B \sum_i (l_i + 2s_i) \cdot B$$

B : magnetic flux density
 μ_B : Bohr magneton
 l_i : angular momentum
 s_i : spin momentum



NiFe₂O₄ (ニッケルフェライト)

結晶構造

スピネル構造

空間群: $Fd-3m$ (#227)

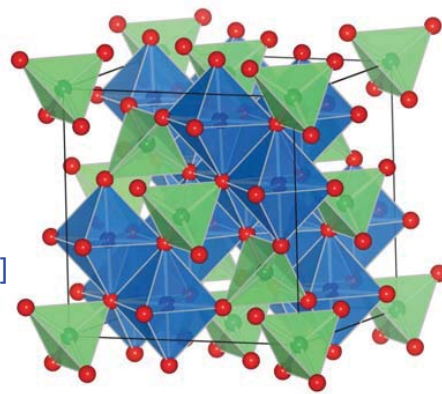
56原子からなる unitcell

Aサイト: 4配位(T_d) [8サイト]

[Fe³⁺]

Bサイト: 6配位(O_h) [16サイト]

[Ni²⁺, Fe³⁺]

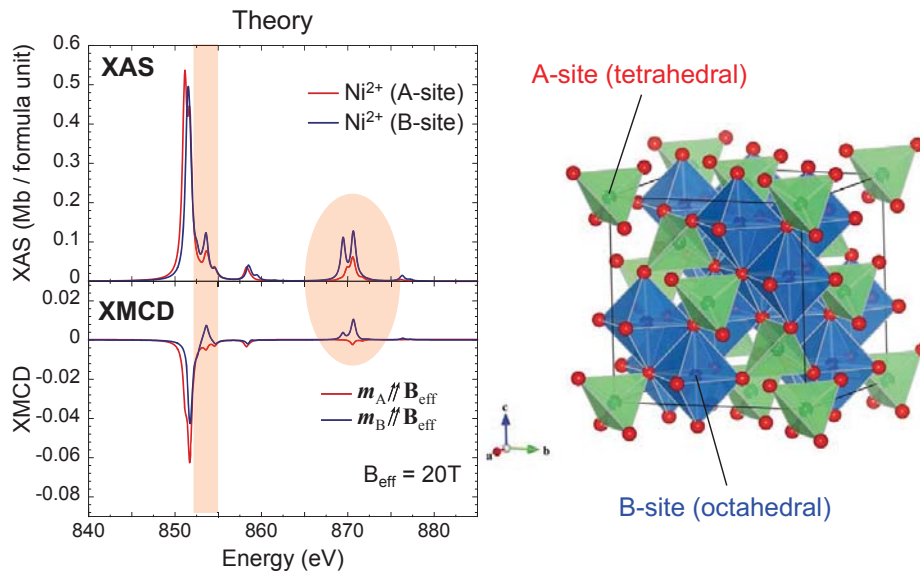


磁気構造

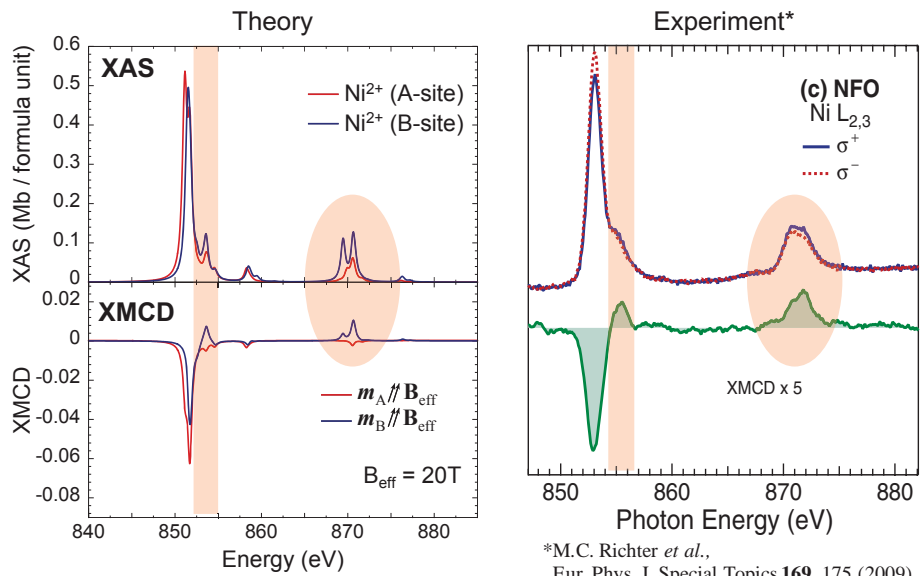


フェリ磁性 $(\text{Fe}^{3+}\downarrow)[\text{Ni}^{2+}\uparrow, \text{Fe}^{3+}\uparrow]_2\text{O}^{2-}_4$

NiFe₂O₄におけるNi-L_{2,3}端XMCD



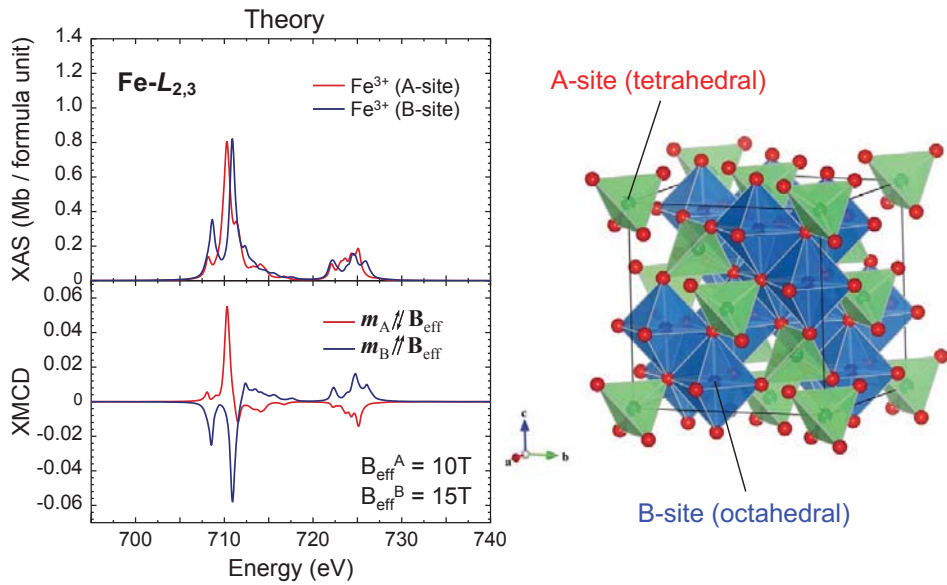
NiFe₂O₄におけるNi-L_{2,3}端XMCD



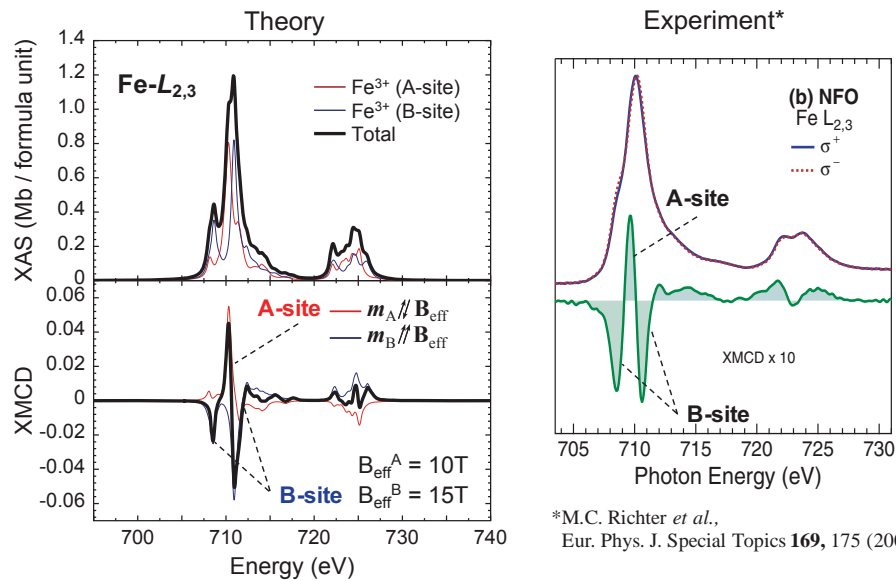
*M.C. Richter *et al.*,
Eur. Phys. J. Special Topics **169**, 175 (2009).

Niは+2価でBサイト(6配位)を占有

NiFe₂O₄におけるFe-L_{2,3}端XMCD



NiFe₂O₄におけるFe-L_{2,3}端XMCD



*M.C. Richter *et al.*,
Eur. Phys. J. Special Topics **169**, 175 (2009).

Feは+3価でA,Bサイトを占有、A, BサイトのFe³⁺間に反強磁性的な相互作用

まとめ

遷移金属 $L_{2,3}$ 端XANES/ELNESの多電子系第一原理計算

- Dirac方程式を解くことで全ての相対論効果を考慮
- 配置間相互作用(CI)法により内殻空孔、 $3d$ 電子間の相関を厳密に計算
- クラスタモデル・・・配位子との化学結合、対称性などを反映

任意の価数状態・配位環境にある $3d$ 遷移金属原子の
 $L_{2,3}$ 端XANES/ELNESを定量的に再現・予測できる

遷移金属化合物におけるナノ構造情報解析への応用

- 遷移金属イオンの化学状態解析
リチウムイオン二次電池正極材料など
- 遷移金属不純物/ドーパントの局所環境解析
(希薄)磁性半導体、蛍光体など
- XMCDを用いた元素毎の磁気構造解析
永久磁石、磁性半導体など