

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630295

研究課題名(和文)内殻電子エキシトンを利用した局所構造解析

研究課題名(英文)Development of local atomic environment analysis method through core exciton spectra

研究代表者

田中 功 (Tanaka, Isao)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70183861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：最新の透過型電子顕微鏡を利用し、高エネルギー分解能で電子エネルギー損失分光(EELS)を行うと、従来は観測できなかった内殻電子エキシトンに起因する鋭いピークを見ることができる。しかし、これまでエキシトン線と局所環境との関係に注目した研究は見られず、材料科学の観点からの応用研究もない。このエキシトン線を第一原理計算で再現するために、内殻空孔と励起電子の相互作用、さらに励起電子とフォノンの相互作用について精確に採り入れた、ベテ・サルペーター方程式(BSE)に基づいた新しい理論計算法を開発することを目的とした。

研究成果の概要(英文)：Recent progress of the transmission electron microscopy has been allowed us to obtain the high-resolution electron energy-loss spectra (EELS). These spectra include exciton transition from core electrons which was not available through conventional EELS measurements. The present study develops novel theoretical methods that apply both of core-electron vs. exciton and exciton vs. phonon interactions based on Bethe-Salpeter equation.

研究分野：高精度第一原理計算

キーワード：エキシトン フォノン 電子エネルギー分光損失 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

最新の走査型透過電子顕微鏡(STEM)に付設した電子エネルギー損失分光(EELS)装置では、入射電子線の単色化と検出技術の進展により、1 領域でエネルギー分解能 0.2 eV という測定を定常的に行うことが可能になりつつある。EELSの励起端近傍微細構造(ELNES)は、フェルミ・エネルギー直上 30 eV までの非占有電子帯の情報を通じて、元素選択的に化学結合や価数、配位環境などの重要な物質情報を与えるものであり、それが、この実験精度で可能になってきたのである。

申請者らは、過去 20 年に亘り ELNES あるいは同様のスペクトル形状を与える X 線吸収端近傍微細構造(XANES)を解釈するために不可欠となる第一原理計算法の構築に従事してきた。その成果は国内外で高く評価されており、解説記事や国際会議での招待講演を数多く行ってきた。その中で、新たな課題として世界的に強く認識されてきているのが、本申請のテーマであるエキシトン効果である。これは、図 1 に示すように、吸収端に強い強度かつ狭いエネルギー線幅で生じる。従来の EELS 測定でのエネルギー分解能は 1 eV 程度と低かったため、エキシトン線が観察されることは稀であった。

また、そして第一原理からの理論計算に於いても、エキシトン効果はあらわに組み込まれていなかった。固体における内殻エキシトン効果の理論計算については、僅かに Shirley らの初期の近似計算の報告[E. L. Shirley, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 794.]があるのみであったが、近年になって本研究代表者らがペーテ・サルペータ方程式(BSE)による計算に成功し、以下の論文を報告した。[W. Olovsson, I. Tanaka, et al Phys. Rev. B, 79 (2009) 041102,

Phys. Rev, B, 83 (2011) 195206.] その結果、新たな課題が見出された。それは励起電子とフォノンとの相互作用により、結晶の対称性が破れ、それに伴って、エキシトン線の形状が変化するという現象である。BSE 計算にフォノンとの相互作用を採り入れることで、ピークの分裂が見られる。この分裂は実験で観察されているものであり、内殻空孔と励起電子の相互作用に加えて、励起電子とフォノンとの相互作用を取り扱うことで初めて実験と比肩する計算結果が得られることが判った。本研究では、このような計算を系統的に実施可能な、汎用的な手法開発を進め、材料の局所構造解析に挑戦した。

2. 研究の目的

最新の透過型電子顕微鏡を利用し、高エネルギー分解能で電子エネルギー損失分光(EELS)を行うと、従来は観測できなかった内殻電子エキシトンに起因する鋭いピークを見ることが出来る。このエキシトン線は 3d 遷移金属 L 端や 4f 希土類の M 端と同様に線幅が狭く、材料中の局所環境に敏感と推定される。しかし、これまでエキシトン線と局所環境との関係に注目した研究は見られず、材料科学の観点からの応用研究もなかった。本研究では、このエキシトン線を第一原理計算で再現するために、平均場近似を超え、内殻空孔と励起電子の相互作用、さらに励起電子とフォノンの相互作用について精確に採り入れた、BSE に基づいた新しい理論計算法を開発することを目的とした。内殻電子エキシトンの局所環境への依存性を定量化することが可能になれば、最新の STEM を使って、局所的な原子配列、元素分布とともに、局所的な電子構造や振動状態の解析技術として、これまで未知であった局所情報を与えることに

なる。粒界や表面などに局在した電子状態や振動状態が巨視的な特性に大きく影響する材料の例は枚挙に暇がないが、その分野での的確な材料設計に大きく貢献すると期待される。そのために、エキシトン線を、新しく局所構造解析技術として材料科学の課題に応用するための手法を検討した。

3. 研究の方法

高分解能 ELNES や XANES に出現する内殻エキシトン線を第一原理計算で定量的に再現するために、内殻空孔と励起電子の相互作用のみならず、励起電子とフォノンとの相互作用を採り入れたベテ・サルペータ方程式(BSE)の新しい第一原理計算法を国際的な共同研究ネットワークのもとで開発した。BSE は計算負荷が大きいので、精度を損なわないように留意しながら、汎用性と計算効率の向上させた。

確立した内殻エキシトンの計算手法を活用して、局所構造解析に応用するためのケーススタディを行った。具体的には、六方晶BNやグラファイトの結合欠陥や、実在系の表面や粒界における局所構造解析に内殻電子エキシトン分光を適用した。第一原理計算には、これまでに申請者らが多くの経験を有している FLAPW(full potential augmented plane wave)法に基づいたバンド計算プログラム Wien2k コードと、それを基に汎用化を目指して開発が進められている Exciting!コードを利用した。BSE 計算には、すでに申請者らが次の論文において開発したコード[W. Olovsson, I. Tanaka, et al Phys. Rev. B, 79 (2009) 041102, Phys. Rev. B, 83 (2011) 195206.]が利用でき、汎用的な計算のため、以下の3点を検討した。

FLAPW 法における内殻軌道の一般的

な取り扱い。

理論スペクトル形状とケミカルシフトの計算条件に対する収束性の系統的な検討。

BSE の計算精度向上と計算時間、計算時の記憶容量を低減させるアルゴリズムの組み込み。

フォノンの寄与を組み込むために、第一原理計算に基づいたフォノン計算を実施し、振動ベクトルと振幅を求めた。これには、申請者らのグループで開発し、多くの経験を有している phonopy コードを活用した。

上記の FLAPW+BSE 計算プログラムへのインタフェースを作製し、そしてフォノン計算とBSE 計算を連動させたシステムを構築した。

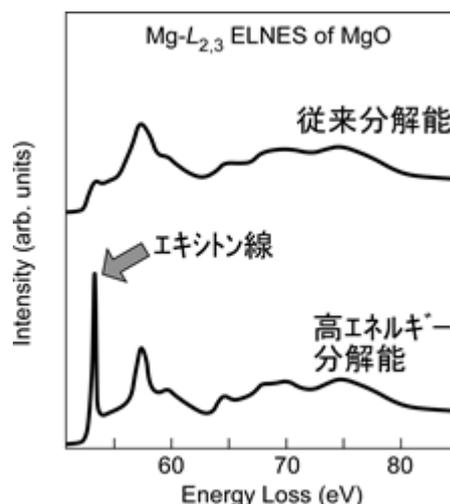


図1 MgO の Mg- $L_{2,3}$ ELNES の実験スペクトルに現れる内殻エキシトン線

4. 研究成果

(1) FLAPW+BSE 法による汎用的な内殻エキシトン計算手法の確立

FLAPW 法で、広範に利用されている Wien2k コードでは、内殻電子と準内殻電子、価電子を分けることで計算を高速化

しているが、同時に準内殻電子の取り扱い方による任意性が生じてしまう。とくに内殻エキシトンが顕著となる 100 eV 以下の励起端で顕著である。本研究では、任意の数の局在基底関数を取り入れることを可能とし、同時に計算精度を損なうことなく計算効率を向上させた汎用的なコード開発を共同研究者とともに進めた。

(2) 第一原理フォノン計算と、その FLAPW+BSE 計算への組み込み

フォノンの寄与を組み込むために、フォノンの振動ベクトルと振幅を第一原理計算によって求めた。これには、申請者らのグループで開発した phonopy コード [A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, Phys. Rev. B, 78, 134106 (2008).] を活用した。上記の FLAPW+BSE 計算プログラムへのインタフェースを作製した。phonopy コードは既にオープンソースとして公開しているため、第三者が計算プログラムの検証や改良が可能である。

5. 主な発表論文等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70183861

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

Weine Olovsson

リンショーピン大学

Claudia Ambrosch-Draxl

フンボルト大学ベルリン