

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540325

研究課題名（和文） 内殻励起X線分光に関する第一原理バンド計算からの理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical study on the core level X-ray spectroscopy based on first principles band structure calculation

研究代表者

高橋 学 (TAKAHASHI MANABU)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50250816

研究成果の概要（和文）： 強磁性遷移金属におけるスピン分解光電子分光スペクトルを、第一原理計算を用いて計算し、スペクトル形状の元素依存性、コアホールスピン依存性、励起コア依存性を統一的に理解する理論を構築し、スペクトル構造と電子状態との関係を明らかにした。またカイラル物質における共鳴散乱の理論式を構築し、散乱強度スペクトルの振舞を説明した。特に、アジマス角依存性が位相のずれも含めてE1E1過程だけでも説明できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： We calculated the spectra of the X-ray photoemission spectroscopy in ferromagnetic transition metals. The dependence of the spectra on the elements, the core-hole spin, and the excited core is explained in a unified frame. The relation between the satellite structure and the electronic states is elucidated. We also construct the theoretical formula for the resonant scattering intensity from chiral materials in order to explain the behaviors of the spectra. Particularly, it is clarified that the azimuthal angle dependence of the spectral intensity and the phase shift can be explained within the E1E1 process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光電子分光、共鳴散乱、第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

物性を理解する上で電子励起構造の解明は重要であり、スピン励起は中性子を用いて詳細に研究され、電荷励起も高輝度放射光実験技術の進歩にともないますます精力的に研究されている。特に、硬X線を利用した高分解光電子分光の実験の進歩により、局在モー

メントに由来するスペクトル構造の交換分裂も明瞭に観測されるようになっていた。また、「空間反転対称性の破れ」や「時間反転対称性の破れ」に起因する自然二色性や方向二色性も観測されていた。

一方で、我々は、第一原理バンド計算を用いて共鳴散乱、吸収、光電子分光スペクトルの

研究を行っており、中間状態や終状態をバンド計算を用いて求め、スペクトルを計算する方法を模索していた。

(1) 強磁性化合物における強磁性サイトの内殻励起分光

金属における内殻 XPS の解析に、Feldkamp and Davis が用いたスレータ行列波動関数の重なり積分の方法（以下では「FDの方法」と呼ぶ）をバンド計算と組み合わせることを提案し、Fe の 3s 内殻 XPS の実験スペクトルをよく再現できることをすでに示しているが、FDの方法で 2p 内殻励起を含めて、他の元素や化合物についても良い結果を与えることができるのかは不明であった。また、スペクトルの元素依存性、励起内殻依存性、コアホールスピン依存性を統一的には理解できていなかった。内殻ホールスピンの依存した遮蔽効果が交換分裂にどのような影響を与えるかについても分かっていなかった。

(2) 共鳴散乱の自然円二色性の研究

円偏光 X 線による共鳴散乱強度の入射偏光依存性から右螺旋結晶構造と左螺旋結晶構造の区別が可能であることが実験で示されていた。対称性の議論だけから散乱強度の構造（左右螺旋）依存性、偏光依存性が議論されていたが、電子論に基づき散乱プロセスを考慮した定量的な理論は存在していなかった。また、散乱強度のアジマス角依存性について、その極値を与える方向が結晶軸からずれる理由として、電気双極子 (E1) 遷移では説明できず、磁気双極子遷移や電気四重極遷移が重要だと考えられていた。しかし、遷移確率の定量的な観点からすると磁気双極子 (M1) 遷移や電気四重極 (E2) 遷移が双極子遷移に匹敵して効くとは考え難く、E1 遷移の範囲でアジマス角のずれが説明できないか検討する必要があった。

2. 研究の目的

(1) 強磁性化合物における強磁性サイトの内殻励起分光

内殻 XPS スペクトルには、しばしばサテライト構造や交換分裂が見られるが、局在スピンモーメントに起因する内殻の交換分裂とコアホール遮蔽による電荷移動が主な原因と考えられている。非磁性の化合物 WFe_2 でもサテライト構造が見られる一方で、ホイスラー合金の一部ではスピン分極があるにもかかわらずサテライト構造が現れないという報告もあり、その発現機構には未だ解明すべき点が多い。そのため、まず強磁性遷移金属についてサテライト構造、交換分裂構造と電子構造・励起構造との関わりを明らかにする。

(2) 共鳴散乱の自然円二色性の研究

α 水晶や α ベルリナイト、テルリウムを例にとり、電子論に基づき遷移過程を陽に扱って

散乱強度を与える理論式を構築する。そして、モデル計算やバンド計算で得られる多体波動関数または 1 電子波動関数を利用して散乱強度を計算し実験と比較し、理論式の成否を確かめる。さらに、散乱メカニズム、電子状態と散乱強度の関りを理論的に明らかにする。特に、散乱強度のアジマス角依存性について、その極値を与える方向が結晶軸からずれる理由を再考察する。 α 水晶や α ベルリナイト、テルリウムにおいて M1 遷移や E2 遷移による遷移確率は E1 遷移に比べて桁が違うほど小さい。E1 遷移の範囲で、アジマス角のずれが説明できてしかるべきだと考えられるので、遷移プロセスと電子構造を適切に考慮した理論を用いて考察し、この点を明らかにする。また、結晶構造により螺旋構造が発現している場合の散乱理論を構築することにより、磁気構造により螺旋構造が発現している場合の散乱理論を構築する際の足がかりとする。

3. 研究の方法

(1) 強磁性化合物における強磁性サイトの内殻励起分光

FLAPW 法に基づくバンド計算から得られる波動関数を用い始状態と終状態の重なり積分を計算する。内殻ホールと電子との相互作用を内殻ホールポテンシャルとして扱う。内殻ホールポテンシャルの影響は、内殻ホールサイトを含まない大きな単位胞を仮定してバンド計算を行うことで取り入れる。その際、単位胞の大きさは少なくとも内殻ホールポテンシャルの到達距離に比べて十分に大きくなければならないが、金属系を扱う場合は内殻ホールサイト内で遮蔽が完了すると考えられるので Fe, Co, Ni については通常の単位法の $3 \times 3 \times 3$ 倍のスーパーセルを仮定する。

$\psi_i(\mathbf{r})$ を内殻ホールが存在する場合の 1 電子ブロッホ波動関数、 $\phi_i(\mathbf{r})$ を内殻ホールが存在しないときの 1 電子ブロッホ波動関数とする。これらの重なり積分を

$$S_{i,i} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) dV$$

とし、内殻レベル c からの励起の遷移行列を

$$W_{i,c} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}) \phi_c^{(0)}(\mathbf{r}) d^3r$$

とすれば、行列式

$$\langle f|g \rangle = \begin{vmatrix} S_{1,1} & \cdots & S_{1,N-1} & W_{1,c} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ S_{N-1,1} & \cdots & S_{N-1,N-1} & W_{N-1,c} \\ S_{\gamma,1} & \cdots & S_{\gamma,N} & W_{\gamma,c} \end{vmatrix}$$

の絶対値の 2 乗にエネルギー保存則のデルタ

関数を乗じたものとしてスペクトル強度が与えられる。ここで、 $|g\rangle$ は始状態、 $|f\rangle$ は終状態を表す。終状態においては、価電子・伝導電子状態内での電子-ホール対励起を考慮する。終状態は、コアホールが有るという条件で自己無撞着に波動関数を求める。このことにより、コアホールポテンシャルによる価電子・伝導電子状態の影響は自動的に取り込まれる。内殻ホールサイトを含む大きな単位胞を仮定してFLAPW法でバンド計算を行うが、単位胞の大きさの妥当性を確かめるために、KKR法でCoherent-Potential-Approximation (CPA)を用いて不純物極限の計算を行い、FLAPW+スーパーセル法の結果と比較し妥当性を検討する。

(2) 共鳴散乱の自然円二色性の研究

コアから伝導電子帯への1電子励起の範囲で励起プロセスと対称性を考慮する。まず、E1E1過程のみを取り入れた理論式を構成し、観測結果をどの程度説明できるか考察し、必要に応じてE1M1、E1E2過程を取り込んでいく。

電子状態の計算方法に依存しない形式で理論式を構成し、電子状態は、モデルや第一原理計算から得られる波動関数を使用し具体的な物質からの散乱強度を計算する。

α 水晶、 α ベルリナイト、テルリウムについて、共鳴散乱の自然円二色性と電子構造の関係を明らかにする。 α 水晶、 α ベルリナイトの場合、スペクトルの発現に関わっている状態はSiやAlの3p状態で、大きなバンドギャップをはさんで結合軌道・反結合軌道を形成している。局所密度汎関数近似に基づくバンド計算では、そのような大きなギャップを再現できない。また、コアホールポテンシャルも長距離になると考えられるため、FDの方法も破綻することが予想される。そのため、共有結合性をよく再現することができるボンド・オービタルモデルを構成し、コアホールポテンシャルもパラメータとして考慮することにした。その際、波動関数はシングルスレータ行列式として取り扱う。一方、テルリウムは小さなバンドギャップをはさんで、5p状態が結合状態、非結合状態がギャップの下に、反結合状態がギャップの上に存在する半導体である。この系はボンド・オービタルモデルで記述するには無理がある結晶構造なので、電子状態はバンド計算を用いて局所密度汎関数近似の範囲で求め、結果の正否は実験との比較で検討する。FLAPW法のバンド計算から得られる一電子波動関数とそのエネルギー固有値から1サイトグリーン関数を求め、共鳴散乱スペクトルの理論式と組み合わせることで散乱強度を計算する。

4. 研究成果

(1) 強磁性化合物における強磁性サイトの内殻励起分光

計算結果の例として、Feの3sおよび2p内殻光電子分光スペクトルを図1、2に示す。理論計算が実験スペクトルの形状を良く再現している。3s内殻励起のup spin channelに顕著なサテライト構造が見られる一方、2p内殻励起の場合にはそのような構造は見られない。一方、図3、4はNi3sおよび2p内殻光電子分光スペクトルである。Feと異なり、3s、2p励起ともにサテライト構造が見られるが、理論計算が実験スペクトルの形状を良く再現していることがわかる。ここでは示していないがCoについても実験スペクトルの形状をよく再現する。これらの結果の重要な点は、スペクトル形状の元素依存性、コアホールスピン依存性、励起内殻依存性を統一的に再現できていることである。また、少なくとも金属系に関しては、コアホールの存在と電荷中性を仮定し自己無撞着に求まるポテンシャル(終状態ポテンシャル)のもとでの電子状態が終状態を記述するのに適していることを示している。さらに、Fe 3s XPSのup spin channelに見られる3eV程度に分離したサテライト構造は、3s内殻の交換分裂とは直接の関係はなく、シェイクアップ励起によるものであることを明らかにした。計算ではコアホールサイトをシミュレートするために通常のbccまたはfcc単位胞の3x3x3倍のスーパーセルを使った周期系を仮定しFLAPW法で電子状態を計算した。伝導電子によるコアホールの遮蔽がコアホールサイト内ではほぼ完了し他のサイトの電子状態はコアホールが存在しない場合とほとんど変化がないこと、コアサイト密度が零の極限でのKKR-CPA計算からも同じ局所電子状態が得られることを確認している。

以上の計算結果をもとに、XPSスペクトル形状の元素依存性、励起コア依存性、励起スピン依存性が、3dバンドの占有数、コアホールポテンシャルによる3dバンド状態のユニタリ的な変形、励起コアホールと3d電子との交換相互作用の強さ、局在モーメントの大きさから、定性的に理解できることを示した。一方、励起内殻からup spin電子が叩きだされた場合とdown spin電子が叩き出された場合のthreshold位置の差は内殻準位の交換分裂を反映していると考えられるが、遮蔽効果が無視できない場合に、どの程度反映されるか、局在モーメントの大きさとの程度関連するかについてKKR-CPAを利用して調べた。threshold位置の差、局在モーメントをここには示していないが内殻準位の交換分裂は局在モーメントにほぼ比例している。一方、threshold差は、Niの場合、局在モーメントが比較的大きいにもかかわらず、2s、2p、3s内

殻励起全てについて、遮蔽効果により、ほとんど零になることが分かった。
 以上のことから、XPS スペクトルに見られる「交換分裂」と呼ばれている分裂構造はシェイクアップ励起によって生じている分裂構造とコアレベルの交換分裂によって生じている threshold の分裂構造に区別されること、シェイクアップ励起によって生じている分裂構造は第一義的には局在モーメントの存在とは関係がないこと、threshold の分裂は局在モーメントに比例するが遮蔽効果によって著しく減少することがあることが分かった。これらの結果は磁性合金系の磁性元素局在モーメントと XPS 分光スペクトル形状の関係を理解する上で重要な知見を与えると考えられる。

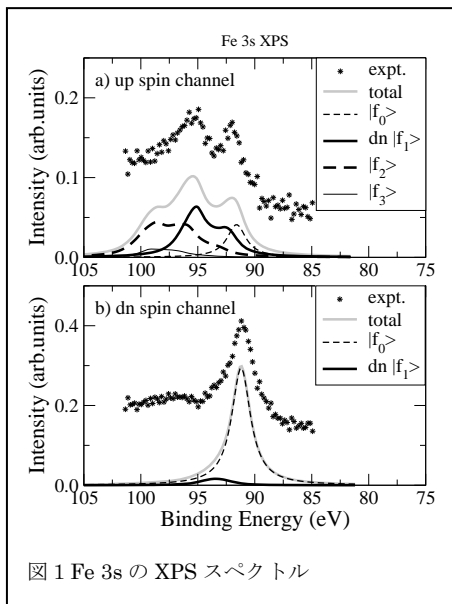


図1 Fe 3s の XPS スペクトル

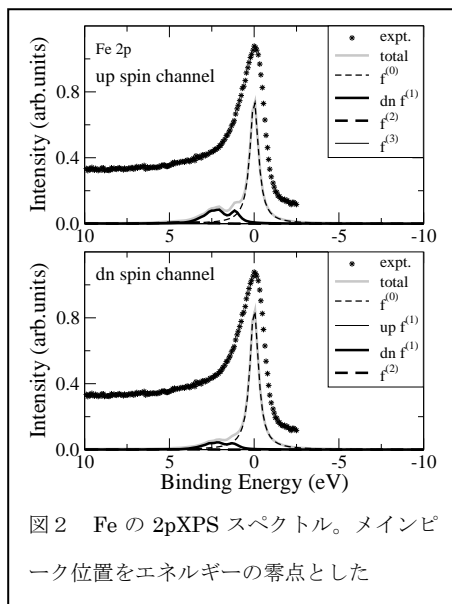


図2 Fe の 2pXPS スペクトル。メインピーク位置をエネルギーの零点とした

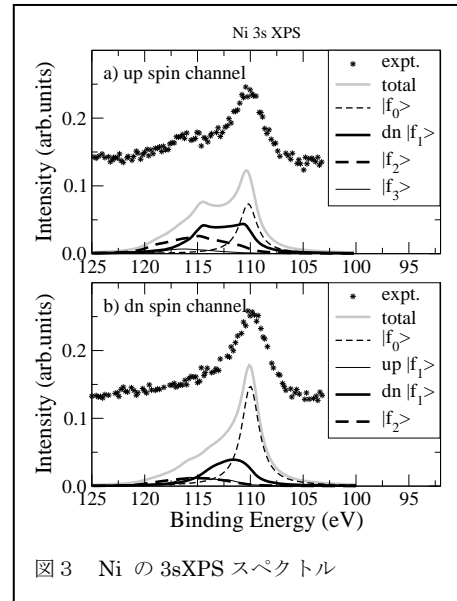


図3 Ni の 3sXPS スペクトル

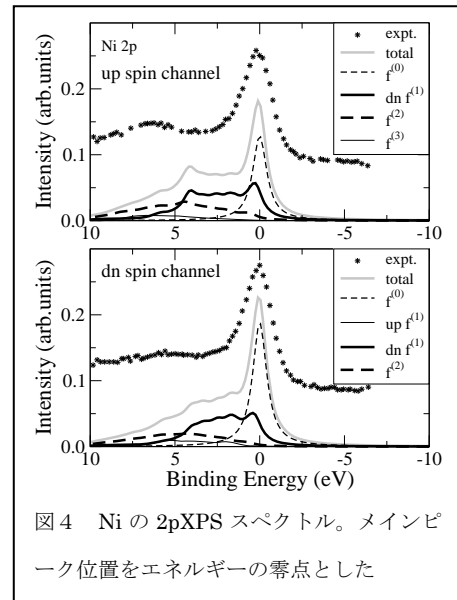


図4 Ni の 2pXPS スペクトル。メインピーク位置をエネルギーの零点とした

(2) 共鳴散乱の自然円二色性の研究

α 水晶、 α ベルリナイト、テルリウム等の結晶構造は空間群が no. 152 ($P3_121$) の右結晶と no. 154 ($P3_221$) の左結晶がある。空間群の要請を満たす。共鳴散乱プロセスで Si、Al サイトの 1s 電子、Te サイトの 2s 電子が励起される。E1 遷移で励起され E1 遷移でもともどる E1E1 過程についての散乱強度の式として (00n) 反射について次の式を得た。

$$I[(00n); \omega] = I_0[(00n); \omega] + \text{sgn}(n) I_1[(00n); \omega] \sin(3\Psi \pm (-)^n \delta)$$

I_0 はアジマス角 Ψ によらない強度を、 I_1 はアジマス角による散乱強度変化の振幅を表しており、それぞれは、ブラッグ角 θ_B 、ス

トークスパラメータなどを使って次の式で与えられる。

$$I_0[(00n); \omega] = |B|^2 \cos^2 \theta_B + |A|^2 \frac{1 + \sin^2 \theta_B}{2} \times (1 + \sin^2 \theta_B \pm (-)^n 2P_2 \sin \theta_B + P_3 \cos^2 \theta_B),$$

$$I_1[(00n); \omega] = |AB| \times (\cos \theta_B - (-)^n P_2 \cos^2 \theta_B \mp 2P_3 \sin \theta_B).$$

No. 152, No. 154 の場合にそれぞれ復号の上、下が対応する。我々の得た式で特徴的なのはアジマス角 Ψ 依存を表す \sin 因子の中に位相のずれ δ が存在する点にある。この位相のずれ δ は対称性だけの議論からは得ることができず、以下に示すように散乱サイトの双極子-双極子相関関数行列と中間状態の寿命に関係する量である。結晶の対象性から、ある特定のサイトの双極子-双極子相関関数行列は次のような形が許される。

$$\hat{\rho}_I^{(\pm)}(\epsilon) = \begin{pmatrix} a(\epsilon) & 0 & 0 \\ 0 & b(\epsilon) & \pm d(\epsilon) \\ 0 & \pm d(\epsilon) & c(\epsilon) \end{pmatrix},$$

他のサイトの行列は結晶の対称性に従って c 軸まわりに 120 度ずつ回転させることで得られる。個々の要素の値は具体的な電子状態によってきまる量で物質毎に異なる。 I_0, I_1 を与えている式の A, B 、そして位相のずれ δ は次式のように表される。

$$A(\omega) = \frac{3}{4} \int \frac{a(\epsilon) - b(\epsilon)}{\omega - \epsilon + i\Gamma} d\epsilon,$$

$$B(\omega) = \frac{3}{2} \int \frac{d(\epsilon)}{\omega - \epsilon + i\Gamma} d\epsilon.$$

$$B^* A = |AB| e^{i\delta}$$

重要な点は、E1E1 過程の範囲でも位相のずれ δ が生ることを示している点である。双極子-双極子相関関数行列は、別途適当なモデル計算や第一原理計算で得られるものを用いて計算すればよいが、電子状態の詳細が散乱強度に反映される点も重要である。

α 水晶、 α ベルリナイトはボンド・オービタルモデルを用いコアホールポテンシャルも考慮し双極子-双極子相関関数を求めた。テルリウムについては FLAPW バンド計算を利用し、コアホールポテンシャルの影響を無視する近似で計算した。図 5 に α 水晶、図 6 にベルリナイトからの共鳴スペクトル強度の依存性を示す。位相のずれ δ は水晶、ベルリナイトとも 180 度になる。ベルリナイトでは実験との一致はよいが水晶では食い違っており、その原因はまだよく分かっておらず、今後解決すべき課題となった。図 7 はテルリウムからの共鳴散乱スペクトルのアジマス角依存性である。位相のずれ δ は 196 度となり実験とほぼ一致する。

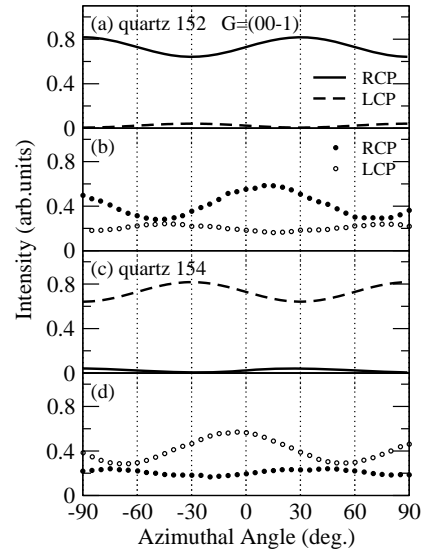


図 5 α 水晶の共鳴散乱スペクトル強度アジマス角依存性。理論 (a),(c)、実験 (b),(d)

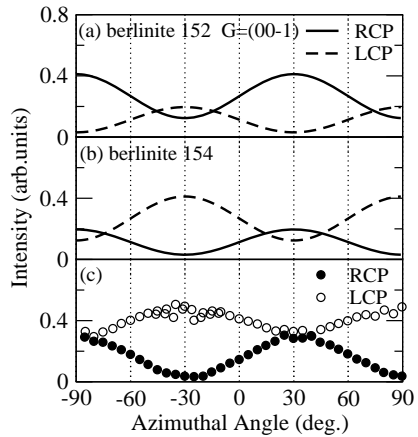


図 6 α ベルリナイトの場合。理論 (a),(b)、実験 (c)

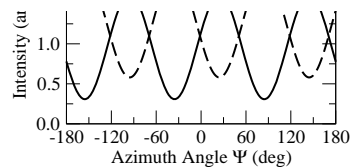


図 7 テルリウムの共鳴散乱スペクトル強度のアジマス角依存性の計算結果

アジマス角依存性の位相のずれ δ は内殻ホールが存在する中間状態の寿命効果が引き金となっている。寿命の効果が、スペクトル形状に広がりを与えるだけでなく、アジマス角依存性の位相のずれ δ として現れる点が面白い。時間反転対称の破れと関係していると思われるが、今後、螺旋磁気構造からの共鳴散乱の自然円二色性とも合わせて考察する必要があると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① J. Igarashi and M. Takahashi, Resonant X-ray scattering from chiral materials : α -quartz and α -berlinite, Review B 86, 104116 (2012) 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.86.104116

② M. Takahashi and J. Igarashi, Ab initio study of 2p core-level x-ray photoemission spectra in ferromagnetic transition metals, Physical Review B 85, 085128 (2012) 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.85.085128

[学会発表] (計7件)

① 高橋学、五十嵐潤一、カイラル結晶 Te における共鳴 X 線散乱スペクトルと電子状態、日本物理学会第 68 回年次大会、2013. 3. 28(広島大学東広島キャンパス)

② 五十嵐潤一、高橋学、カイラルな結晶からの共鳴 X 線散乱スペクトルの理論的研究- α -quartz と α -berlinite を例に-、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012. 9. 18 (横浜国立大学常盤台キャンパス)

③ 高橋学、遷移金属内殻 XPS スペクトルの磁気分裂と内殻ホール遮蔽の効果、日本物理学会第 67 回年次大会、2012. 3. 25 (関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス)

④ M. Takahashi, Spin dependent core hole screening of 2p and 3s photoemission in ferromagnetic transition metals, 4th international workshop on hard x-ray photoelectron spectroscopy, 2011. 9. 14(DESYS, ハンブルク、ドイツ)

⑤ 高橋学、強磁性金属における内殻励起光電子分光スペクトルの第一原理計算、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011. 9. 21 (富山大学五福キャンパス)

⑥ 高橋学、Fe 化合物の Fe 内殻光電子分光スペクトルの第一原理計算、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010. 9. 25 (大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)

⑦ M. Takahashi, Ab initio study of core-level x-ray photoemission spectra from transition metal compounds, 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray physics, 2010. 7. 15(UBC, バンクーバー、カナダ)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 学 (TAKAHASHI MANABU)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50250816

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

()

研究者番号：