

千葉大学大学院融合理工学府

修士論文

多体効果及びフルポテンシャルを
取り入れた多重散乱理論を用いた
X線吸収スペクトルの理論研究

令和3年3月提出

先進理化学専攻 物質科学コース

藤方 悠

概要

本論文では X 線吸収スペクトルの計算のために使用する多重散乱理論に、多体効果及びフルポテンシャルを取り入れることについての研究結果を報告する。前半部分では V_2O_5 の X 線吸収スペクトルについて議論する。V- $L_{2,3}$ エッジには多体効果を取り入れたマルチチャンネル理論を、V-K エッジにはフルポテンシャルを適用することで、従来の多重散乱理論では再現することのできなかったスペクトルを再現することに成功した。計算されたスペクトルの解析から、 V_2O_5 特有の構造の歪みから生じる特徴的な電子状態を解明した。さらに吸収サイトバナジウム周りの酸素を欠陥させた場合のスペクトルについても計算し、欠陥のスペクトルへの影響を明らかにした。後半部分ではマルチチャンネル理論とフルポテンシャルを合わせたコードを開発するため、マルチチャンネル理論で使用している R -matrix 法を用いてフルポテンシャル t -matrix を計算する方法を開発した。初めのテストケースとして立方体セルのフラットポテンシャルを用いて、非球面ポテンシャルの積分の収束性や基底関数の収束性について議論した。立方体セルでの計算結果より、単一セルのフルポテンシャル t -matrix の計算に成功したと結論付けられたため、実際の物質への適用を行った。対称性の高い例として CrV を、対称性の低い例として V_2O_5 を採用し、フルポテンシャル多重散乱計算をすることでその効果を確かめることができた。結論として R -matrix 法を用いたフルポテンシャル多重散乱計算コードの開発に成功したと言える。

目次

第1章 序論	1
第2章 理論	3
2.1 X線吸収分光	3
2.2 一般的な散乱理論	3
2.3 独立電子近似及びマフィンティン近似	7
2.4 フルポテンシャル	11
2.5 マルチチャネル理論	14
第3章 五酸化バナジウム (V_2O_5) のX線吸収スペクトル	18
3.1 研究意義	18
3.2 結晶構造	19
3.3 電子状態	20
3.3.1 計算方法	20
3.3.2 結果と考察	21
3.4 $L_{2,3}$ エッジスペクトル	23
3.4.1 L_2 エッジ L_3 エッジピーク強度比	23
3.4.2 計算方法	24
3.4.3 結果と考察	26
3.5 K エッジスペクトル	29
3.5.1 計算方法	29
3.5.2 結果と考察	31
3.6 酸素欠陥	33
3.6.1 計算方法	33
3.6.2 結果と考察	33
第4章 マルチチャネル理論とフルポテンシャルを合わせたコードの開発	37
4.1 R-matrix のフルポテンシャルへの応用	37
4.2 計算手順	38
4.3 立方体セルを用いたテスト	41

4.3.1	球面ポテンシャルと基底関数の作成	41
4.3.2	U -matrix の収束性	43
4.3.3	エネルギー固有値	47
4.4	物質への応用	50
4.4.1	一般的なセル形状の作成	50
4.4.2	DFT 計算からのポテンシャルの利用	52
4.4.3	多重散乱への拡張	53
4.4.4	原子球半径の収束性	53
4.4.5	基底関数の収束性	54
4.4.6	クラスターサイズ	55
4.4.7	マフィンティンや WIEN2k の DOS との比較	56
第 5 章 結論		59
参考文献		61
謝辞		65

第1章 序論

X線吸収分光法 (XAS) は X 線を物質に照射し、その吸収強度を測定することで物質の構造や電子状態を観測する実験手法である。XAS は測定される物質の形状に制限がなく、固体から薄膜、液体、溶液、気体など様々な物質に対し測定を行なうことができる。XAS では照射する X 線のエネルギーを高くしていくと徐々に吸収強度が下がっていくが、あるエネルギーで急激に吸収強度が増加することがある。このエネルギーを吸収端といい、これは内殻の電子の励起に対応している。例えば銅の K 殻 ($1s$ 軌道) からの励起に対応する吸収端を Cu- K エッジ、 L 殻 ($2p$ 軌道) に対応する吸収端を Cu- L エッジのように呼ぶ。ここで、この吸収端に近いエネルギー領域 (およそ 50 eV) のスペクトル構造は X 線吸収端近傍構造 (XANES) と呼ばれ、一方それより高エネルギー側で吸収端から 1000 eV 程度までの領域で見られる構造を広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) と呼ぶ。EXAFS はそのスペクトルに現れる振動構造の解析から、再隣接原子間距離などを測定するのに用いられている。一方 XANES は吸収原子の非占有軌道の形を反映していると考えられるが、遷移行列要素や内殻電子と励起電子の相互作用などによりそのスペクトル形状が変化するため、その解析には理論計算によるスペクトルとの比較が必須である。

XAS のスペクトルの計算には様々な方法があるが、多重散乱理論は強力な計算手法の 1 つである。詳しくは第 2 章で述べるが、多重散乱理論では X 線によって励起された電子が周りの原子によって散乱を繰り返す、その干渉によって生まれる波動関数を計算する。多重散乱理論は他の方法に比べ、比較的低コストでありながら様々なエネルギーの吸収スペクトルを計算することができる。また、本研究で使用する実空間多重散乱理論 (以下断りが無い限り多重散乱理論とはこの実空間多重散乱理論のことを指す) は計算において周期境界条件を必要とせず、様々な形状の物質に対して適用できる特徴がある。

多重散乱理論では計算の簡単のため、様々な近似を用いている。その代表的な例として独立電子近似、マフィンティン近似がある。これらの近似について詳しくは 2.3 節で述べるが、独立電子近似とは励起した電子と内殻の電子とのクーロン相互作用を直接扱わない近似である。この近似は励起電子のエネルギーが高い場合はよく成り立つが、励起電子のエネルギーがしきい値付近の場合、この近似は成り立たなくなる。一方マフィンティン近似とは空間をセルに分割する際、球形のセルに分割し、その内部のポテンシャルを球対称ポテンシャルとし、外部のポテンシャルを一定の値とする近似である。この近似は最密充

填構造に対しては良い結果を与えるが、隙間の多い構造や異方性の強い構造などでは正確に計算することができない。

本研究では独立電子近似を超えるものとしてマルチチャネル理論を、マフィンティン近似を超えるものとしてフルポテンシャルを考える。これらの理論は先行研究により開発されたものであるが、まだこれらの理論を用いて計算された例は少なく、これらの理論の妥当性、また適用範囲などについて十分な結果が得られていない。そこでまず本研究では、未だ X 線吸収スペクトルが再現されていない系にこれらの理論を適用し、その妥当性、有用性を示すとともに計算する物質の新しい物性を探っていくことを目的とする。さらに本研究ではこれら 2 つの理論を組み合わせた新たな理論を開発することも目指していく。

第2章 理論

2.1 X線吸収分光

X線吸収スペクトルの計算において、吸収強度を表すX吸収断面積は、フェルミの黄金律より

$$\sigma(\omega) \propto \sum_F |\langle F | H_{int} | G \rangle|^2 \delta(E_F - E_G - \hbar\omega) \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで H_{int} はX線と物質との相互作用ハミルトニアン、 $|G\rangle$ は基底状態、 $|F\rangle$ は多電子の励起 (最終) 固有状態であり、 E_G 、 E_F はそれぞれのエネルギーである。また、 ω はX線の角振動数である。相互作用ハミルトニアンは光のベクトルポテンシャル A と電子の運動量演算子 p の内積 $A \cdot p$ で与えられる。この相互作用は光の波長が電子の広がりより十分長ければ、双極子近似を適用することができ、 $e \cdot r$ と近似できる。本研究ではこの双極子近似を用いて計算する。ここで、基底状態は原子に束縛された軌道のみで表わされるため、計算は容易である。一方、終状態の優勢な固有状態は吸収サイト原子内に1つのホールが存在し、連続体内に1つの電子 (以下光電子と呼ぶ) が存在する状態である。光電子の波動関数は吸収サイト原子から周りの原子に広がっているため計算が非常に複雑になる。本研究ではその光電子の波動関数の計算に多重散乱理論を使用する。

2.2 一般的な散乱理論

まず初めにこの節で、散乱の種類によらない一般的な散乱理論について議論する。つまり、ポテンシャルによる散乱、電子間の相互作用による散乱どちらにも適用でき、ポテンシャルの形状にも依存しない式を導出する。次の節で、1電子近似及び、マフィンティン近似を用いたときの散乱の振る舞いを示し、その後それらの近似を超える理論について議論を展開する。この節での議論の多くは多重散乱理論の教科書 [1, 2] を参考、及び引用しているため、詳しく知りたい方はそちらを参照されたい。

量子力学における散乱のイメージ

形式的な散乱理論の式の導出の前に、量子力学における散乱の直感的なイメージから話を始める。古典的な意味での散乱とは粒子がある物質に当たり、ある方向へと弾き飛ばさ

れることを表すが、量子力学における散乱は電子や光などの波が短い時間あるポテンシャルを感じ、影響を受けて遠ざかっていくことを表す。散乱理論におけるポテンシャルには短い区間でのみ0でない値を持つという条件が与えられている。

ここで、上の条件を満たすような原点を中心とした範囲 a の中でのみ0でない値を持つポテンシャルを考える。また、簡単のためポテンシャルが球対称な値を持つと仮定する。このポテンシャルによって散乱される1つの電子の波動関数は下のシュレディンガー方程式

$$[\Delta + k^2 - V(r)]\psi_k(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.2)$$

を解いて求められる。ただしここでは原子単位系を用いている。半径 a の外側ではポテンシャルが0であるため、この電子は自由電子と同じ振る舞いをする。よって、 r が十分大きいときは電子の波動関数は漸近的に

$$\psi_k(\mathbf{r})_{r \rightarrow +\infty} \rightarrow \alpha \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (2.3)$$

のように振る舞う。ここで θ は散乱角度であり図 2.1 に示してある。 $f(\theta)$ は散乱振幅と呼ばれ、ポテンシャルによって変化する。球対称でないポテンシャルの場合、散乱振幅は θ だけでなく ϕ にも依存することには注意が必要である。この式を見てわかるように、量子力学における散乱では入射する平面波と、ポテンシャルによって散乱された球面波の足し合わせで波動関数を表すことがわかる。そのときの波数や角度による散乱強度の違いが散乱振幅である。この表現は非常に一般的であり、散乱体やポテンシャルの形状などには依存しない。

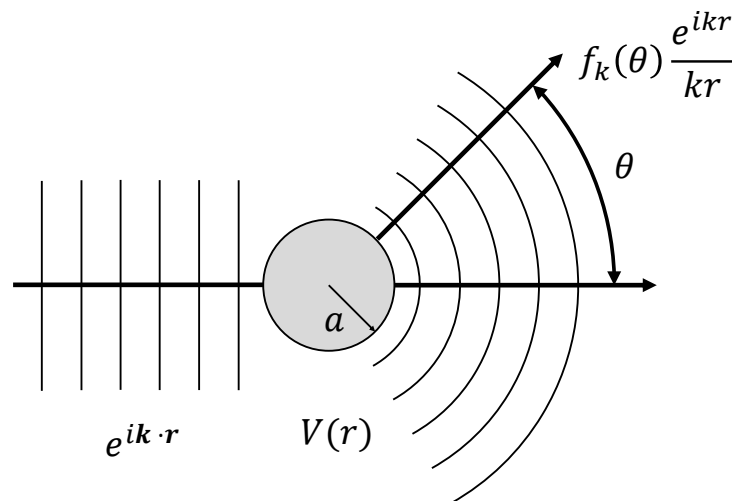


図 2.1: ポテンシャル $V(r)$ による 1 電子散乱の模式図。入射した平面波がポテンシャルにより散乱され球面波として出ていく様子を表す。

グリーン関数と T -matrix

ここからは散乱理論の一般的な形式の式を導出していく。まず下の式のように、自由電子のハミルトニアンが H_0 、その固有関数が $|\chi\rangle$ で与えられていたとする。

$$H_0 |\chi\rangle = E |\chi\rangle \quad (2.4)$$

それに対し、ポテンシャル V によって摂動が加えられることを考える。 V による散乱を受けた散乱波 $|\psi^\pm\rangle$ は $H = H_0 + V$ のハミルトニアンを用いて

$$H |\psi^\pm(V)\rangle = E |\psi^\pm(V)\rangle \quad (2.5)$$

と表され、同時にリップマンシュウィンガー方程式

$$|\psi^\pm(V)\rangle = |\chi\rangle + (E - H_0 \pm i\epsilon)^{-1} V |\psi^\pm(V)\rangle \quad (2.6)$$

を満たしている。ここで ϵ は正の無限小実数である。状態 $|\psi^+\rangle$ と $|\psi^-\rangle$ はそれぞれ過去への散乱、未来への散乱に対応する。ここで、自由電子状態 $|\chi\rangle$ と散乱波 $|\psi^\pm\rangle$ が同じエネルギー固有値を持っている点に注意してほしい。

一方、自由電子グリーン関数 G_0 とフルグリーン関数 G は

$$G_0^\pm(E) = (E - H_0 \pm i\epsilon)^{-1} \quad (2.7)$$

$$G^\pm(E) = (E - H \pm i\epsilon)^{-1} \quad (2.8)$$

で与えられ、これらを式 (2.6) に代入すると様々な形式の等式が表せる。

$$|\psi^\pm(V)\rangle = |\chi\rangle + G_0^\pm(E) V |\psi^\pm(V)\rangle \quad (2.9a)$$

$$= |\chi\rangle + G^\pm(E) V |\chi\rangle \quad (2.9b)$$

$$= |\chi\rangle + G_0^\pm(E) T^\pm(V) |\chi\rangle \quad (2.9c)$$

ここで T^\pm は散乱演算子と呼ばれ、

$$T_{\alpha\alpha'}^\pm = \langle \chi_\alpha | T^\pm | \chi_{\alpha'} \rangle = \langle \chi_\alpha | V | \psi_{\alpha'}^\pm(V) \rangle \quad (2.10)$$

で定義されている。式 (2.9a) を繰り返し用いたものと式 (2.9c) とを比べることで、 T を V と G_0 を用いて

$$T(V) = V + V G_0 V + V G_0 V G_0 V + \dots \quad (2.11)$$

と表すことができる。もしこの級数が収束するのであれば、 $T(V)$ は次のダイソン方程式を満たす。

$$T(V) = V + V G_0 T(V) \quad (2.12)$$

この解は

$$\begin{aligned} T(V) &= (1 - VG_0)^{-1}V \\ &= (V^{-1} - G_0)^{-1} \end{aligned} \quad (2.13)$$

で与えられる。これにより散乱演算子 T を既知である G_0 と V を用いて計算できることがわかる。そしてこれを式 (2.9c) に代入すると散乱波が得られる。この式を導出する際、ポテンシャル V には一切近似を用いていない。よってどんなポテンシャルに対してもこの式は成り立つ。次の節では具体的な計算を行なうためこのポテンシャルをセルに分け、複数のポテンシャルからの散乱として扱う。

多重散乱

多重散乱の計算のため空間をセルに分割する。セルの分割の仕方は任意だが、普通原子を中心とした球形のセルに分割することが多い。それぞれのセルのポテンシャルを V^i とすると全ポテンシャル V は $V = \sum_{i=1} V^i$ で表される。このポテンシャルを式 (2.11) に代入すると散乱演算子は

$$T \equiv T \left[\sum_i V^i \right] = \sum_i V^i + \left[\sum_i V^i \right] G_0 \left[\sum_j V^j \right] + \dots \quad (2.14)$$

と表される。この式の中で同じセルインデックス同士の積 ($V^i + V^i G_0 V^i + V^i G_0 V^i G_0 V^i + \dots$) を一つのグループにまとめ、それぞれのセルの散乱行列、 $t^i \equiv t(V^i)$ に置き換えると、式 (2.14) は

$$T = \sum_i t^i + \sum_i \sum_{j \neq i} t^i G_0^{ij} t^j + \dots \quad (2.15)$$

で表される。この式は多重散乱理論の基礎となる式である。この式によれば系全体の T -matrix は、それぞれのセルでの散乱行列 t^i とそれらの間の自由電子伝搬関数である G_0^{ij} を用いて表すことができることになる。 G_0^{ij} は “*KKR structure constant*” と呼ばれる量であり、セル同士の空間的な位置関係によって決まり、セルの位置関係がわかれば解析的に解を求められる。よって系全体の T -matrix を求めるにはそれぞれのセルの散乱行列 t^i を求めれば良いことになる。 t^i の具体的な求め方はセルの分割の仕方や内部のポテンシャルによって様々である。後の節で、様々な方法を用いてこの t^i を計算する方法を議論する。この多重散乱の式は非常に一般的なものであり、X 線吸収スペクトルの計算だけでなく、光電子分光法やバンド計算などにも用いられている。

τ -matrix と吸収スペクトルの計算

この節の最後に多重散乱理論を用いて X 線吸収スペクトルを計算する方法を述べる。そのために、あるセルからあるセルへの遷移を考える際に有用な、散乱経路演算子 τ^{ij} を次のように定義する。

$$T = \sum_{i,j} \tau^{ij} \quad (2.16)$$

式 (2.15) と比較することで τ^{ij} は次の式を満たすことがわかる。

$$\tau^{ij} = \delta_{ij} t^i + t^i \sum_{k \neq i} G_0^{ik} \tau^{kj} \quad (2.17)$$

この式の解として τ^{ij} は

$$\tau^{ij} = \left[\delta_{ij} (t^i)^{-1} - G_0^{ij} (1 - \delta_{ij}) \right]^{-1} \quad (2.18)$$

と求まる。 τ^{ij} はあるセル j から出た波があるセル i に散乱される遷移振幅を表している。X 線吸収の強度の計算では X 線を吸収するある一つの原子 (吸収サイトと呼ばれ、普通セル番号は 0 とする) から出た波が周りの原子から散乱され、また自分自身に戻ってくる振幅を必要とする。よって散乱経路演算子のうち吸収サイトから出てまた吸収サイトに戻ってくる遷移振幅である τ^{00} を用ると、式 (2.1) で表されていた吸収強度は

$$\sigma(\omega) \propto \Im \left[\sum_{ff'} M_f^* \tau_{0f,0f'}(E) M_{f'} \right] \quad \text{with} \quad M_f \equiv \langle \Psi_f^0 | H_{int} | \Psi_g^0 \rangle \quad (2.19)$$

のように表すことができる [3]。ここで $|\Psi_g^0\rangle$ 、 $|\Psi_f^0\rangle$ はそれぞれ吸収サイトの基底状態と励起状態の波動関数である。また、それぞれの励起状態は $E = E_g + \hbar\omega$ に対応するエネルギーを持っている。

2.3 独立電子近似及びマフィンティン近似

この節では従来の多重散乱計算において計算の簡単のため用いられてきた独立電子近似及び、マフィンティン近似を適用した際のセル t -matrix の計算方法について述べる。この節の多くは [1] を参考にした。

独立電子近似

序章でも述べたように、独立電子近似とは X 線によって励起された光電子と内殻電子とのクーロン相互作用を直接扱わない近似である。クーロン相互作用を直接計算する代わり

に、光電子以外が作るポテンシャルを平均場として置き換える。そのポテンシャルを用いた1電子のシュレディンガー方程式を解くことで光電子の状態を求める。この近似を行うと光電子が原子に散乱される際、原子とのエネルギーの交換を行わない、つまり原子の状態は変化しない。よって、吸収スペクトルの計算には光電子波動関数のみが影響することになり2.1節の式(2.1)は

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f |\langle f | H_{int} | c \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_c - \hbar\omega) \quad (2.20)$$

のように変形できる。ここで $|c\rangle$ と $|f\rangle$ はそれぞれ内殻と光電子に対応する1電子固有状態であり、それぞれエネルギー ϵ_c, ϵ_f を持っている。2.1節でも述べたように内殻の状態は簡単に求められるため、吸収スペクトルの計算には多重散乱理論を用いて光電子の状態を求めれば良いことになる。この近似は内殻準位が孤立していて他の準位と混ざることの無い、 K エッジでは常に正しく成り立っている。それに対し内殻の準位同士が近くに存在する場合、内殻の電子と光電子の相互作用によりこれらの準位間で構成混合が起こる可能性があり、この近似は成り立たなくなる。その場合の吸収スペクトルの求め方は2.5節で述べる。

マフィンティン近似

多重散乱理論では計算のために空間をセルに分割する。マフィンティン近似ではこのセル形状をすべて球形にする。またその球内のポテンシャルを球対称な形に近似し、球の外側のスペースのポテンシャルは一定の値としている。図2.2にマフィンティン近似の模式図を示す。マフィンティン近似を行うと、散乱波を角運動量で展開した部分波を用いたとき、散乱においてその部分波の角運動量を変化させない。よって多重散乱の式はすべて角運動量対角になり、非常に簡単な形でかけるようになる。この近似は、最密充填の構造ではよく成り立つが、対称性の低い構造や隙間の多い構造では成り立たなくなることが知られている。これらの構造でも正確に計算できる、一般的なセル形状を用いた計算方法については2.4節で述べる。

球対称ポテンシャルでの動径関数

ここから先は上で述べた独立電子近似とマフィンティン近似を用いたときの、散乱 t -matrix の計算方法について述べる。

ポテンシャルが球対称の場合、シュレディンガー方程式(2.2)を極座標表示すると、波動関数は球面調和関数と動径関数に分離され、その動径関数が満たす方程式は

$$\left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k^2 - V(r) \right) R_\ell(r) = 0 \quad (2.21)$$

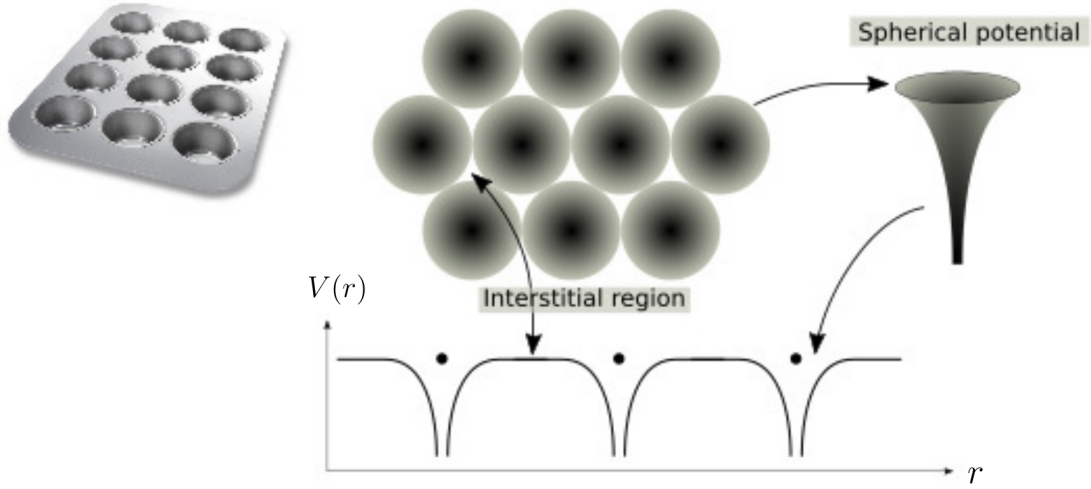


図 2.2: マフィンティン近似の模式図。原子球内では球対称ポテンシャル、隙間の領域では一定のポテンシャルと近似される。[1] から引用。

である。ここで $\ell(\ell+1)/r^2$ は遠心力ポテンシャルと呼ばれている。まず初めに自由電子の場合を考える。すると式 (2.21) は $V(r)$ の項が消え、球面ベッセル方程式に帰結する。球面ベッセル方程式の 2 つの独立な解は、球ベッセル関数 $j_\ell(kr)$ と球ノイマン関数 $n_\ell(kr)$ 、もしくは球ハンケル関数 $h_\ell^\pm(kr) = j_\ell(kr) \pm in_\ell(kr)$ である。 $n_\ell(kr)$ は $r = 0$ で無限大に発散するため、物理的な意味を持つ自由電子の動径関数は $A_\ell j_\ell(kr)$ である。

次に、 V によって $r > a$ に散乱される電子を考える。 $r > a$ の領域では $n_\ell(kr)$ は発散しないため、動径関数の解は $j_\ell(kr)$ と $n_\ell(kr)$ の線型結合、もしくはその他の球ベッセル関数の組の線型結合で表される。この方程式の具体的な解を示す前に、動径関数の $r \rightarrow +\infty$ での振る舞いを考える。 $x \rightarrow +\infty$ での球面ベッセル関数が

$$j_\ell(x) \rightarrow \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad (2.22a)$$

$$n_\ell(x) \rightarrow -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad (2.22b)$$

と表されることを利用すると、ポテンシャルが存在する場合と存在しない場合に対して、それぞれ $r \rightarrow +\infty$ での漸近的な動径関数は

$$\begin{cases} \text{without } V : & \lim_{r \rightarrow +\infty} R_\ell(r) = A_\ell \frac{\sin(kr - \ell\frac{\pi}{2})}{kr} \\ \text{with } V : & \lim_{r \rightarrow +\infty} R_\ell(r) = \frac{A_\ell}{\cos\delta_\ell} \frac{\sin(kr - \ell\frac{\pi}{2} + \delta_\ell)}{kr} \end{cases} \quad (2.23)$$

となる。 δ_ℓ は位相シフトと呼ばれ、角運動量 ℓ を持った波がポテンシャルによる散乱を受けて位相がどれだけずれるかを表す。この 2 つの動径関数を図 2.3 に示す。

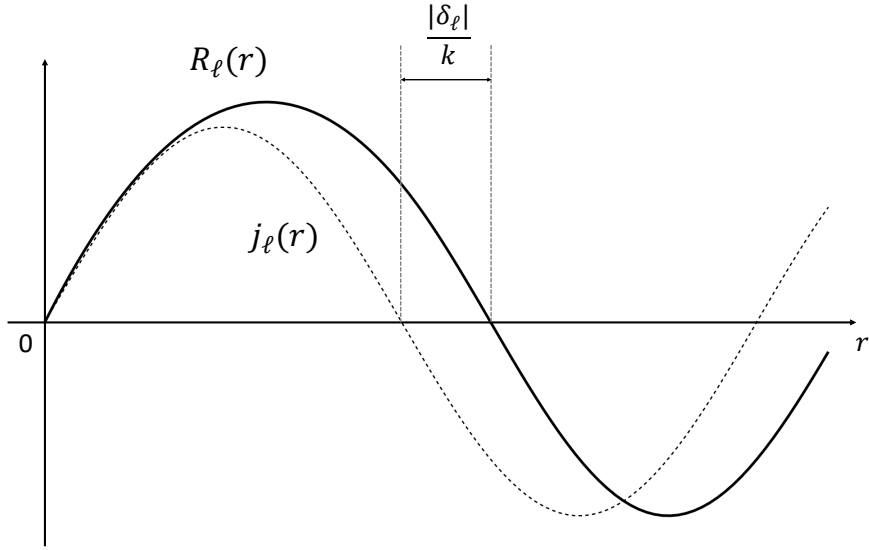


図 2.3: 式 (2.23) で表される、ポテンシャルが存在するときとしないときの漸近的な動径関数。ポテンシャルの影響で R_ℓ は位相がずれる。

さて、先程述べたようにポテンシャル V が存在するときの動径シュレディンガー方程式 (2.21) の実際の解は、球面ベッセル関数らの線型結合である。その際の係数に式 (2.23) で導入した位相シフト δ_ℓ を用いると

$$R_\ell(r) = A_\ell [j_\ell(kr) - \tan \delta_\ell n_\ell(kr)] \quad (2.24a)$$

$$= B_\ell [j_\ell(kr) + i \sin \delta_\ell e^{i\delta_\ell} h_\ell^+(kr)] \quad (2.24b)$$

のように動径関数を表すことができる。ここで A_ℓ, B_ℓ は規格化定数である。また、(2.24b) に現れる係数は散乱行列 t_ℓ と以下の関係がある。

$$t_\ell = -\frac{1}{k} \sin \delta_\ell e^{i\delta_\ell} \quad (2.25)$$

よって位相シフト、もしくは散乱 t -matrix を求められれば散乱波を表すことができることがわかる。

位相シフトおよび散乱行列の計算

位相シフト及び散乱行列の計算をするためには $r < a$ の領域での動径シュレディンガー方程式の解が必要である。位相シフトはポテンシャルの境界 ($r = a$) で外側の動径関数 $R_\ell(r)$ と内側の動径関数 $\mathcal{R}_\ell(r)$ をマッチングさせることから得られる。ここで言うマッチ

ングとは、ポテンシャルの境界で、内側と外側の動径関数の値と微分を一致させるということである。ここで2つの関数に対する *Wronskian* と呼ばれる次の演算 W を導入すると

$$W[f, g] = f \frac{dg}{dr} - g \frac{df}{dr} \quad (2.26)$$

式 (2.24) に現れる係数はそれぞれ

$$\tan \delta_\ell = \frac{W[j_\ell, \mathcal{R}_\ell]}{W[n_\ell, \mathcal{R}_\ell]} \Big|_{r=a} \quad (2.27a)$$

$$t_\ell = i \frac{W[j_\ell, \mathcal{R}_\ell]}{W[h_\ell^{(1)}, \mathcal{R}_\ell]} \Big|_{r=a} \quad (2.27b)$$

と表すことができる。このようにして単一セルの散乱行列 t_ℓ を求めることができれば、この t_ℓ を散乱経路演算子の式 (2.18) に代入し、求められた τ から式 (2.19) を用いて容易に X 線吸収強度が計算できる。

2.4 フルポテンシャル

この節では対称性の低い構造や隙間の多い構造に対しても正確に計算できるフルポテンシャルについて議論していく。フルポテンシャルになると散乱行列 t_ℓ が角運動量対角でなくなるため式は複雑になる。

セル分割とポテンシャル形状

マフィンティンポテンシャルではセルを球形に分割したが、フルポテンシャルでは空間を多面体に分割し、また空いたスペースに、中に原子核を持たない空のセルを挿入することで、空間を埋め尽くす。さらにセル内のポテンシャル形状について近似を行わない。フルポテンシャルの模式図を図 2.4 に示す。

フルポテンシャル t -matrix の導出

この節では球対称ではない一般的なポテンシャルに対しての t -matrix を導出する。この導出方法は [2] を参考にした。

2.2 節と同様にリップマンシュウィンガー方程式 (2.6) を満たす散乱波 $\psi(k, r)$ を考える。リップマンシュウィンガー方程式は境界条件によって様々な解が考えられるが、2.3 節と同じく自由電子波 χ が原点で特異的な解を持たないとする。すると同様に原点付近の自由

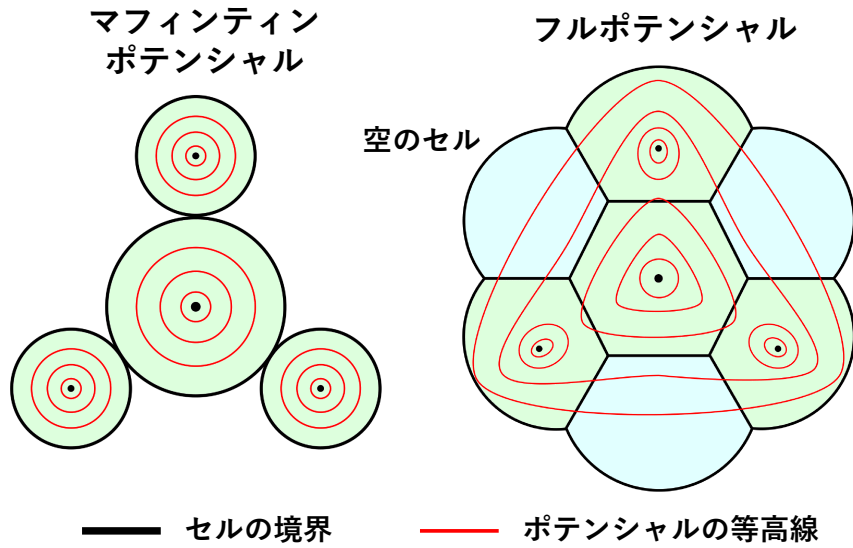


図 2.4: マフィンティンポテンシャル (左) とフルポテンシャル (右) の模式図。マフィンティン近似は球形セルに分割し、ポテンシャルを球対称に近似する。フルポテンシャルは中に原子核を持たない空のセルを挿入し空間を多面体に分割することで空間を埋め尽くす。またポテンシャル形状に対して近似を用いない。

波の解は $J_L = j_l(kr)Y_L(\hat{r})$ となることが期待される。これより散乱波は次のように角運動量で展開できると予想される。

$$\psi(k, \mathbf{r}) = \sum_L a_L \psi_L(k, \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

また、定在波境界条件を満たす、自由電子グリーン関数が次のように展開される事実を用いる。

$$G_0(E, \mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\cos(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = k \sum_L J_L(\mathbf{r}_{<}) N_L(\mathbf{r}_{>}) \quad (2.29)$$

ここで、 $k = \sqrt{E}$ であり、 $J(\mathbf{r}_{<})$ は \mathbf{r} と \mathbf{r}' のうち絶対値の小さい方に対応する $J(\mathbf{r})$ もしくは $J(\mathbf{r}')$ を選ぶことを意味する。したがって次の部分波リップマンシュウィング方程式

$$\psi_L(\mathbf{r}) = \chi_L(\mathbf{r}) + \int d^3r' G_0(E, \mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \quad (2.30)$$

は以下のように展開できる。

$$\begin{aligned} \psi_L(\mathbf{r}) = & \sum_{L'} \bar{C}_{LL'} J_{L'}(\mathbf{r}) + k \sum_{L'} J_{L'}(\mathbf{r}) \int_{r'>r} d^3r' N_{L'}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \\ & + k \sum_{L'} N_{L'}(\mathbf{r}) \int_{r'<r} d^3r' J_{L'}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.31)$$

これを J_L と N_L についてまとめると

$$\psi_L(\mathbf{r}) = \sum_{L'} [c_{LL'}(r)J_{L'}(\mathbf{r}) - s_{LL'}(r)N_{L'}(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

となる。ここで

$$c_{LL'}(r) = \bar{C}_{LL'} + k \int_{r'>r} d^3r' N_{L'}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \quad (2.33)$$

$$s_{LL'}(r) = -k \int_{r'<r} d^3r' J_{L'}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \quad (2.34)$$

である。よってマフィンティン近似のときと同様、ポテンシャル $V(r)$ に依存する係数を用いた球面ベッセル関数らの線型結合で解を表すことができた。 $r \rightarrow 0$ で $\psi_L(\mathbf{r}) \rightarrow J_L(\mathbf{r})$ となる境界条件を思い出すと、 $\bar{C}_{LL'}(r)$ は

$$\bar{C}_{LL'} = \delta_{LL'} - k \int d^3r' N_{L'}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \quad (2.35)$$

と表されるので、それを用いて $c_{LL'}(r)$ を

$$c_{LL'}(r) = \delta_{LL'} - k \int_{r'<r} d^3r' N_{L'}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_L(\mathbf{r}') \quad (2.36)$$

のように変形することができる。式 (2.32) の係数に (2.34)、(2.36) を代入したものが一般的なポテンシャルに対する散乱波の部分波の解である。

多重散乱への拡張のため、マフィンティン近似のときと同様、球面ベッセル方程式の他の解を用いて波動関数を表すことを考える。まず初めに、 $\underline{C} \equiv c_{LL'}(r)$ が逆行列を持つとすると $|\psi\rangle = \underline{C}|J\rangle - \underline{S}|N\rangle$ は次のように書き換えられる。

$$\underline{C}^{-1}|\psi\rangle = |J\rangle - \underline{C}^{-1}\underline{S}|N\rangle \quad (2.37)$$

この式は 2.3 節の式 (2.24a) に対応する。またハンケル関数

$$H_\ell^\pm = J_\ell \pm iN_\ell \quad (2.38)$$

を用いて書き換えると

$$|\psi\rangle = [\underline{C} - i\underline{S}]|J\rangle + i\underline{S}|H\rangle \quad (\text{with } h \equiv h^+) \quad (2.39)$$

となり $[\underline{C} - i\underline{S}]^{-1}$ を左から両辺にかけると

$$[\underline{C} - i\underline{S}]^{-1}|\psi\rangle = |J\rangle + i[\underline{C} - i\underline{S}]^{-1}\underline{S}|H\rangle \quad (2.40)$$

となる。この式と、マフィンティン近似での式 (2.24b)、(2.25) を比較することで、フルポテンシャル t -matrix は

$$\underline{t} = \frac{1}{k} [\underline{C} - i\underline{S}]^{-1} \underline{S} \quad (2.41)$$

と表すことができる。ここで導出された t -matrix は多重散乱におけるセル t -matrix に対応し、 τ -matrix の計算に利用される。

セル t -matrix の計算

実際のポテンシャルにおいて値の収束性を考えた場合、式 (2.41) に現れる C や S を計算することは容易ではない。よって現実的には数値計算を用いて直接フルポテンシャル t -matrix を計算している。フルポテンシャル t -matrix の数値的な計算方法は様々な方法が存在するが、本研究で使用する計算コード FPMS (Full Potential Multiple Scattering) では拡張されたヌメロフ法を用いている。ここではその詳細については記述しないため詳しく知りたい方は [4] を参照されたい。他の計算方法として本研究で新しく開発した R -matrix 法を用いた計算方法があるが、それについては第 4 章で詳しく説明する。フルポテンシャルの場合もマフィンティン近似のときと同様、セル t -matrix が求められれば簡単に多重散乱に拡張できる。

2.5 マルチチャネル理論

前節までの議論はある 1 つの電子がポテンシャルに散乱される様子を表したものであった。X 線吸収のための終状態の計算における光電子の原子による散乱においても、通常では平均場されたポテンシャルによる散乱として扱うため、前節の内容をそのまま適用できる。しかし、光電子と内殻の電子とのクーロン相互作用を直接扱うと、原子による非弾性散乱が起こる可能性がある。それにより原子の構成 (以下ではこれをチャネルと呼ぶ) が変化する場合が考えられる。よって前節までの 1 電子のみの波動関数ではなく、原子内の電子も含めた N 電子の波動関数を考える必要がある。この節ではこの効果を取り入れたマルチチャネル理論について議論していく。この節の理論は [5] を参考にした。

マルチチャネル t -matrix の導出

マルチチャネル散乱理論において、 N 電子終状態は $(N - 1)$ 電子の固有エネルギー状態 Φ_α^{N-1} と光電子である連続状態 ϕ_α の直積の組によって展開される。

$$|\Psi^N\rangle = \mathcal{A} \sum_{\alpha} |\Phi_\alpha^{N-1}\rangle |\phi_\alpha\rangle \quad (2.42)$$

ここで \mathcal{A} は反対称演算子、 α はそれぞれのチャネルを表し、 $|\phi_\alpha\rangle$ はそれぞれ別のエネルギー

$$\epsilon_\alpha = E - E_\alpha^{N-1} \quad (2.43)$$

を持つ。つまり光電子はチャネルにより違うエネルギーを持つことになる。

光電子に時間反転 LEED (low-energy-electron-diffraction) の境界条件を課すと、全波動関数 $|\Psi^N\rangle$ は自由波 Ψ^0 と散乱波 Ψ^{SC} を用いて

$$\Psi^N = \Psi^0 + \Psi^{SC} \quad (2.44)$$

と表される。波動関数を角運動量で展開し、それぞれの部分波を考えると、自由波は

$$J_{\beta Ls}(\mathbf{r}\sigma) \equiv j_\ell(k_\beta r)Y_L(\hat{\mathbf{x}})\chi_s(\sigma) \quad (2.45)$$

のように表される。ここで j_ℓ は球面ベッセル関数、 Y_L は球面調和関数、 χ_s はスピン関数である。また L 、 k はそれぞれ $L \equiv (\ell, m)$ 、 $k^2 \equiv \epsilon_\alpha$ で定義される。これらより N 電子波動関数は、

$$|\Psi_{\beta Ls}\rangle = |\Phi_\beta\rangle |J_{\beta Ls}\rangle + \sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle |\phi_{\alpha, \beta Ls}^-\rangle \quad (2.46)$$

と表される。ここで反対称演算子 A は簡単のため省略している。この式より、この後求めるべきは散乱波 $|\phi_{\alpha, \beta Ls}^-\rangle$ である。この“-”は LEED 境界条件における時間反転、つまり $|\phi^- \rangle$ が入射波動関数であることを表す。式 (2.24b) との類推から、散乱波動関数は球面ハングル関数と、 t -matrix を用いて

$$|\phi_{\alpha, \beta Ls}^-\rangle = \sum_{L's'} |H_{\alpha L's'}^-\rangle i k_\alpha t_{\alpha L's', \beta Ls} \quad (2.47)$$

であると推測できる。ここで $|H_{\alpha L's'}^-\rangle$ は自由波と同様に

$$H_{\alpha L's'}^-(\mathbf{r}\sigma) \equiv h_\ell^-(k_\alpha r)Y_L(\hat{\mathbf{x}})\chi_s(\sigma) \quad (2.48)$$

で定義されている。(2.47) を (2.46) に代入すると波動関数は最終的に

$$|\Psi_{\beta Ls}\rangle = |\Phi_\beta\rangle |J_{\beta Ls}\rangle + \sum_{\alpha L's'} |\Phi_\alpha\rangle |H_{\alpha L's'}^-\rangle i k_\alpha t_{\alpha L's', \beta Ls} \quad (2.49)$$

と表される。

次節での利用のため、光電子の波動関数から角度とスピンの関数を分離し下の式のように Φ_α に結合させると

$$\Phi_{\alpha Ls} \equiv \Phi_\alpha Y_L(\hat{\mathbf{x}})\chi_s(\sigma) \quad (2.50)$$

式 (2.49) は

$$|\Psi_{\beta Ls}\rangle = \sum_{\alpha L's'} |\Phi_{\alpha L's'}\rangle \frac{1}{r} P_{\alpha L's', \beta Ls}(r) \quad (2.51)$$

と変形できる。ここで

$$P_{\Gamma\Gamma} \equiv P_{\alpha L's', \beta Ls}(r) = r j_{\ell'}(k_\alpha r) \delta_{\alpha L's', \beta Ls} + i k_\alpha r h_{\ell'}^-(k_\alpha r) t_{\alpha L's', \beta Ls} \quad (2.52)$$

である。また、 Γ を $\Gamma \equiv \alpha Ls$ と定義している。

R-matrix 法

2.3 節の 1 電子散乱における t -matrix は角運動量 ℓ で対角化されていたため、式 (2.27b) より求めることができたが、マルチチャンネル t -matrix は α, L, s に依存するため、単純に計算できない。そこで動径関数の対数微分の一般化である R -matrix を用いる。 R -matrix は式 (2.52) で導入した $P_{\Gamma'\Gamma}$ を用いて次のように定義される。

$$\sum_{\Gamma''} R_{\Gamma\Gamma''} \left. \frac{d}{dr} P_{\Gamma''\Gamma} \right|_{r=r_0} = P_{\Gamma\Gamma'}(r_0) \quad (2.53)$$

式 (2.52) と (2.53) より、 R -matrix と t -matrix は関連づけられる。ここで覚えていてほしいのは t -matrix が境界条件と外側のエネルギーに依存するのに対し、 R -matrix は完全に原子球内の知識から求められる点である。 R -matrix は境界条件に依存しないながらも、散乱の状態を決めるのに完全な情報を含んでいる。もしチャンネル対角でスピンの依存せず、球対称なポテンシャルの場合、 R -matrix は Γ で対角化され通常対数微分に戻り、 t -matrix は (2.27b) と同じになる。

変分 R-matrix 法

R -matrix を求める方法はいくつかあるが、ここでは変分法、または固有チャンネル法と呼ばれる方法を用いる。この方法では、試行関数をいくつかの適当な基底関数の線型結合で表す。その基底関数で行列要素を計算し、線形代数を用いて固有値問題を解くことに帰着させる。変分 R -matrix 方程式は

$$(E - H^N - L) |\Psi_k\rangle = Q |\Psi_k\rangle b_k \quad (2.54)$$

で表される。この解は固有値 (の逆数) b_k と固有関数 Ψ_k である。ここで E は全エネルギー、 L は

$$L \equiv \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r_0) \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} r_i \quad (2.55)$$

で定義されるプロット演算子と呼ばれる演算子、 Q は

$$Q \equiv \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r_0) \quad (2.56)$$

で定義される原子球表面への射影演算子である。 H^N は N 電子ハミルトニアンであり、電子励起によりイオン化された原子のハミルトニアン H^{N-1} 、光電子のハミルトニアン h 、内殻と光電子の相互作用 V_{int} を用いて

$$H^N = H^{N-1} + h + V_{int} \quad (2.57)$$

で表される。 h には光電子の運動エネルギーと原子から受ける球対称平均場ポテンシャル $V_s(r)$ が含まれている。ここで V_{int} は r に位置する光電子と他の $N - 1$ 個の電子との相互作用

$$V_{int} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \quad (2.58)$$

である。

式 (2.54) の解を求めるため、 Ψ_k を基底関数で展開すると、

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{\Gamma\nu} |\Psi_{\Gamma\nu}\rangle c_{\Gamma\nu,k} \quad (2.59)$$

となる。ここで $|\Psi_{\Gamma\nu}\rangle$ は

$$|\Psi_{\Gamma\nu}\rangle \equiv \mathcal{A} \left\{ |\Phi_\Gamma\rangle \frac{1}{r} P_{\ell\nu}(r) \right\} \quad (2.60)$$

で定義されている。ここで $P_{\ell\nu}(r)$ は光電子の基底動径波動関数であり、 $|\Phi_\Gamma\rangle$ にはそれ以外の $N - 1$ 電子の基底波動関数が全て含まれている。基底動径関数 $P_{\ell\nu}$ は、次の動径シュレディンガー方程式

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + V_s(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) P_{\ell\nu}(r) = \varepsilon_{\ell\nu} P_{\ell\nu}(r) \quad (2.61)$$

をといて求められる。ここで ν は基底動径関数の数であり、境界条件の数 \times それぞれのエネルギー固有値の数で表される。このときの境界条件の選び方には任意性があるが、散乱球表面の $r = r_0$ で全ての動径関数が同じ対数微分を持っていてはならないという決まりがある。実際には表面で対数微分が 0 になる “open function” と対数微分が $\pm\infty$ になる “close function” を使用する。これらの、対数微分の大きく異なる動径関数の線型結合により表した試行関数を用いることで、球表面での正しい対数微分を得ることができる。これらの基底関数を用いて行列要素を計算し、固有値問題を解く。ただし、 L -matrix と Q -matrix の特異性により、通常の固有値問題ではなく一般化固有値問題として解く必要がある。固有値問題を解いた結果から、固有値 b_k と固有関数 Ψ_k を用いて次式のように R -matrix を計算できる。

$$R_{\Gamma\Gamma'} = - \sum_k W_{\Gamma k} \frac{1}{b_k} W_{k\Gamma'}^{-1} \quad \text{with} \quad W_{\Gamma k} = \langle \Phi_\Gamma | \Psi_k \rangle |_{r=r_0} \quad (2.62)$$

式 (2.53) の関係から、 R -matrix を求めることができれば容易にマルチチャネル t -matrix を計算できる。マルチチャネル t -matrix が求められれば前節までと同様にして多重散乱に拡張できる。

第3章 五酸化バナジウム (V_2O_5) のX線吸収スペクトル

この章では従来の多重散乱理論を拡張した、マルチチャンネル多重散乱理論とフルポテンシャル多重散乱理論を用いて、今までの理論では再現されていなかった五酸化バナジウム (V_2O_5) のX線吸収スペクトルを再現することで、マルチチャンネル多重散乱理論とフルポテンシャル多重散乱理論の有用性を示すことを目標とする。それに加え、偏光依存や酸素欠陥構造のスペクトルから今まで明らかにされていない V_2O_5 の電子状態を明らかにすることも目指す。この章の結果は本研究者を筆頭著者として論文として報告済みであるのでそちらも参照されたい [6]。

3.1 研究意義

V_2O_5 は不均一触媒として重要な物質であり、酸化窒素の還元などに用いられている [7]。 V_2O_5 は酸化数が +5 とバナジウム酸化物の中で最も価数の高い物質であり、最安定な物質でもある。五酸化バナジウムはその5つの配位子を持つ構造と、単結合と2重結合の酸素を両方持つことから遷移金属酸化物の中でも特殊な物質である。また、酸素欠陥による V^{4+} と V^{5+} の混在が触媒作用に重要な働きをすると考えられており [8]、その電子状態について古くから盛んに研究されている。X線吸収分光法は複雑な環境下での酸素配位数の特定や、結晶構造、電子状態を調べるのに非常に強力な手法であり、五酸化バナジウムについても様々な研究が行われてきた [9–15]。それに伴い重要な吸収端についての理論的な研究もいくつか報告されている [16–22]。しかし、バナジウムの K 、 L エッジに対する十分な、構造及び電子状態に対する解析ができるような理論研究は不足している。これらのスペクトルを再現することは、五酸化バナジウムのその対称性の低い構造や、強い起動混成をする酸素の存在、 L エッジに関してだけ言えば強い終状態マルチプレット相互作用により、非常に難しい。そこでこれらのスペクトルを新しい手法を用いて再現することは意義のあることだと言える。

3.2 結晶構造

V_2O_5 の結晶構造は単純斜方晶であり空間群は $Pm\bar{m}n$ に属している。格子定数はそれぞれ $a = 11.512 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.564 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.368 \text{ \AA}$ であり、単位セル内には2つ分の式単位を含んでいる。その結晶構造を図 3.1 に示す。 V_2O_5 内には1種類のバナジウム、それぞれ *vanadyl* (O_v)、*chain* (O_c)、*bridge* (O_b) と呼ばれる3種類の酸素が存在している。安定的なバナジウム酸化物は基本的にバナジウムに対して正八面体錯体の構造をしている。しかし V_2O_5 は非常に大きな歪みが生じており、とくに z 軸方向の酸素は一方が 1.58 \AA と非常に小さな距離で2重結合している ($V=O_v$) のに対し、反対側は大きく距離が離れ (2.79 \AA) ファンデルワールス力のみでしか結合していない ($V-O_{v'}$)。これにより、1つのバナジウムが6つの酸素と結合していた正八面体構造が崩れ、1つのバナジウムに対して5つの酸素が結合するピラミッド構造となっている。また、($V-O_{v'}$) の弱いファンデルワールス結合によって V_2O_5 は層状の物質となっている。

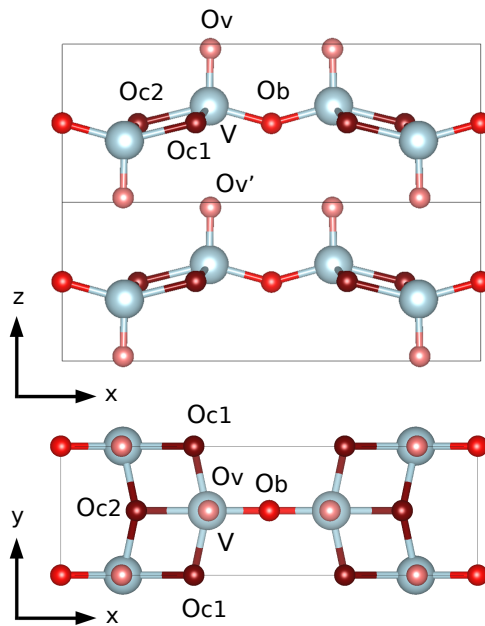


図 3.1: V_2O_5 の結晶構造。(上) 横から見た図。(下) 上から見た図。バナジウムは大きな水色球、酸素は小さな赤色球で示してある。*vanadyl* 酸素 (O_v)、*bridge* 酸素 (O_b)、*chain* 酸素 (O_c) はそれぞれ順に明るい赤、赤、暗い赤で塗り分けてある。“V” のラベルは吸収サイトを表している。酸素欠陥を考えた場合、吸収サイトバナジウムから見て O_{c1} と O_{c2} は等価でなくなる。

3.3 電子状態

3.3.1 計算方法

V_2O_5 の電子状態を調べるため、密度汎関数法 (DFT) による計算を行った。DFT 計算には様々なソフトがあるが、本研究では $L_{2,3}$ エッジの計算を行なうマルチチャンネル多重散乱 (MCMS) がマフィンティン近似のポテンシャルを必要とすることから、Linear Muffin-tin Orbital 法 (LMTO) [23] を用いた。また交換相関汎関数は局所密度近似 (LDA) を使用した。LMTO はその計算の性質上、空間をすべての球で埋め尽くす必要があるため、大きく隙間が空いている場合、その隙間に Empty sphere (ES) と呼ばれる中に原子核を持たない空の球を挿入する必要がある。ES の挿入の仕方は原理的には任意であるが、実際の計算においては球のオーバーラップができるだけ少なくなるように挿入することが望ましい。そこで本研究では LMTO に標準に装備されている ES を挿入するプログラム *lmes.run* を用いた。このプログラムでは系の対称性を崩さないように、できるだけ球のオーバーラップが少なくなるよう ES が挿入される。その結果 V_2O_5 の単位セルあたり 34 個の ES が挿入された。ES が挿入された状態の V_2O_5 の構造を図 3.2 に示す。ここで小さな緑の球が ES である。この図では ES の大きさはすべて同じであるが、実際は 7 種類の ES が存在しそれぞれ半径が違う。この構造を用いて、Self-Consistent Field (SCF) 計算を行いポテンシャルを決定し、バンド構造及び状態密度を算出した。

次に、X 線によりある 1 つのバナジウムの $2p$ 軌道の電子が励起され $2p$ 軌道にホールができたときの電子状態を計算した。X 線により内殻電子が励起される割合は非常に低いいため、 $1 \times 2 \times 2$ (56 原子) のスーパーセルを作成し、その中の 1 つのバナジウムを励起状態とした。ここで x 軸方向はもともとの単位セルの長さが長いいため増やさなかった。1 つのバナジウムの $2p$ 軌道に 1 つのホール、価電子帯に 1 つの電子を増やした状態で電子状態の最適化を行った。電子状態を最適化した後、励起状態のバナジウムについて状態密度を計算した。

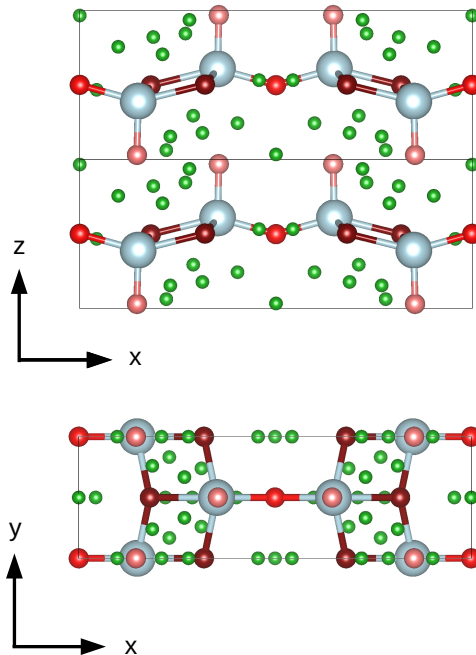


図 3.2: LMTO での計算に用いた、Empty sphere (ES) を挿入したときの V_2O_5 の構造。バナジウムと酸素は図 3.1 と同様。ES は緑色の小さい球で表されている。ES は 7 種類存在しておりそれぞれ半径が違う。

3.3.2 結果と考察

LMTO で計算されたバンド構造を図 3.3 に示す。このバンド図は同じ LDA を用いて計算された他の計算結果とよく一致していた [13]。また、LDA では常に現れるバンドギャップの狭まりを除けば、準粒子計算により計算されたバンド構造と非常に近い結果を示していた [15]。よって LMTO を用いて計算したポテンシャルは正しいポテンシャルであると考えられる。

図 3.4 に LMTO を用いて計算したフェルミレベルより上のバナジウム $3d$ 軌道の部分状態密度 (DOS) を示す。ここでエネルギーは伝導帯の下端を 0 eV にそろえてある。この図を見ると、5 つの $3d$ 軌道の DOS はすべて別の形状となっている。これはすべての軌道で縮退が解けていることを表している。他のバナジウム酸化物のように正八面体構造の対称性をもつ物質は、 $3d$ 軌道が t_{2g} 軌道と e_g 軌道の 2 つの軌道にのみ分裂しているが、 V_2O_5 はその対称性の低さからこれらの縮退が解けている。それぞれの軌道別に見ていくと、伝導帯の下端から 1 eV 付近のバンドはほとんど d_{xy} 軌道の状態が占めている。一方、1 から

3 eV 付近のバンドを見ると、 yz 軌道と zx 軌道が混成して存在している。これら 3 つの軌道は正八面体構造での t_{2g} 軌道に対応し、酸素の $2p$ 軌道との π 結合の反結合性軌道である。 V_2O_5 特有の z 軸方向の酸素の距離の変化により、 yz 軌道、 zx 軌道の結合が xy 軌道の結合より強くなっており、反結合性軌道のエネルギーが高くなっている。それにより xy 軌道との縮退が完全に解けた形になっている。 yz 軌道と zx 軌道はほとんど縮退が解けていないが、 xy 平面内でも完全に対称性が保たれていないので軌道は微妙に違う形をしている。そしてそれよりエネルギーの高い領域 (3-6 eV) は $x^2 - y^2$ と $3z^2 - r^2$ 軌道がほとんどを占めている。これらの 2 つの軌道は酸素の $2p$ 軌道との σ 結合の反結合性軌道である e_g 軌道に対応する。その中でも特に $3z^2 - r^2$ 軌道は、 z 方向の酸素との強い結合により高いエネルギーとなっている。図 3.4(a) に内殻にホールを作ったコアホールポテンシャルでの DOS を示す。それぞれの軌道との位置関係は基底状態の DOS と大きく変わってはいないが、ピーク中央に位置する yz, zx 軌道のエネルギーが低エネルギー側にシフトしている。また、 t_{2g} 軌道に対応する (xy, yz, zx) 軌道は基底状態に比べ鋭いピークとなっている。特に xy 軌道の DOS は基底状態で見られたダブルピーク構造から一つの非常に鋭いピークに変化し、他の $3d$ 軌道 DOS とは分離した位置に存在している。これはコアホールの影響で xy 軌道がコアホールバナジウムに局在化していることが原因だと考えられる。また、 $2p$ 軌道から xy 軌道に電子が励起した結果、強いピークとなったと考えることもできる。

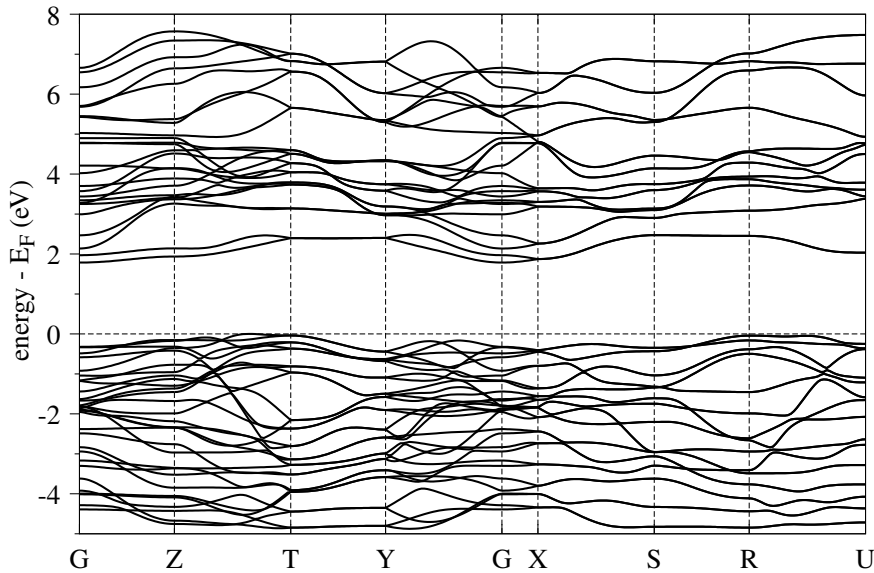


図 3.3: 局所密度近似を用いた LMTO 法によって計算された、ブリルアンゾーン内の高い対称性を持つ方向に沿った V_2O_5 の価電子バンド図。“G” は Γ 点を表す。

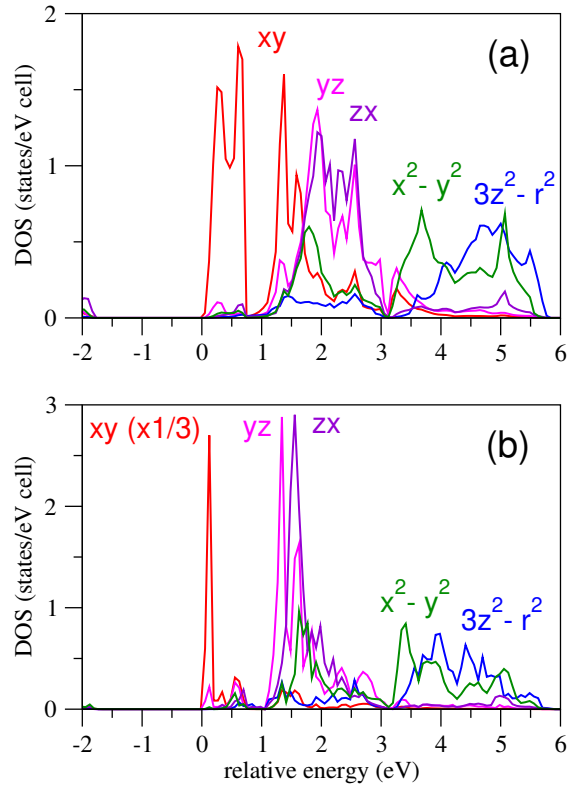


図 3.4: V_2O_5 のバナジウム $3d$ 軌道の部分状態密度。(a) 基底状態ポテンシャル。(b) コアホールポテンシャル。描画の都合上 d_{xy} 軌道を $1/3$ 倍してある。

3.4 $L_{2,3}$ エッジスペクトル

3.4.1 L_2 エッジ L_3 エッジピーク強度比

X線吸収分光法において、 L エッジの可能な終状態は $2p$ 軌道に1つのホールができ、伝導帯に1つの電子が追加された状態である。始状態のように電子が埋まっている場合 $2p$ 軌道はすべて縮退しているが、終状態のように1つのホールが存在する場合、スピン軌道相互作用により縮退が解ける。 $2p$ 軌道の軌道角運動量は $\ell = 1$ 、スピン角運動量は $s = 1/2$ であるので、これらの合成により可能な固有状態は全角運動量が $L = 1 \pm 1/2$ となる2つの状態である。 $L = 1/2$ の状態を $2p_{1/2}$ 、 $L = 3/2$ の状態を $2p_{3/2}$ と呼び、それらの状態からの電子の励起に対応する吸収端をそれぞれ L_2 エッジ、 L_3 エッジと呼ぶ。 $2p_{1/2}$ には $m_L = 1/2, -1/2$ の2つの状態があり、 $2p_{3/2}$ には $m_L = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ の4つの状態がある。よって L_2 エッジと L_3 エッジを独立に計算する場合、統計的に考えると L_2 エッジと L_3 エッジのピーク強度比はその状態数の比と同じ $1:2$ となると想像できる。しかし実験的に観測される値は $1:0.8$ から $1:3$ まで変化する。このピーク強度比の変化の理由は励起された光電子とコアホールとの相互作用により $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ の状態が構成混合を

引き起こすことにある。よって、この効果を考慮したマルチチャンネル理論を用いて吸収スペクトルを計算する必要がある。

3.4.2 計算方法

上で述べた $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ の構成混合を考慮に入れるため、 $L_{2,3}$ エッジスペクトルの計算には 2.5 節で導入したマルチチャンネル多重散乱理論 (MCMS) を用いた [3, 24, 25]。MCMS コードは指導教員のピータークリューガー教授が開発したコードで、主に C 言語で書かれているが、一部の計算のために Fortran77 ルーティーンも呼び出している。また、計算の高速化のため線形代数計算ライブラリ LAPACK/BLAS も呼び出して使用している。

MCMS での計算には計算の種々のパラメータを設定するファイル *mcms.in*、構造ファイル *instr.dat*、そしてそれぞれの原子のポテンシャルファイルが必要である。ポテンシャルファイルには LMTO から計算されたポテンシャルを使う必要がある。これは MCMS では球対称なポテンシャルに対してのみ計算ができるためである。また、吸収サイトのポテンシャルとしてコアホールポテンシャルが必要であるため、3.3 節で述べたようなスーパーセル計算によって求められた吸収サイトポテンシャルも必要である。吸収サイト以外のポテンシャルは基底状態での計算と吸収サイトにコアホールがある状態での計算で大きな違いはないため、どちらのポテンシャルを使用しても良いが本研究では基底状態で計算されたポテンシャルを用いた。

MCMS では多重散乱の計算を実空間で行なうため、構造は周期境界条件の無い有限個の原子を用いる必要がある。X 線吸収での計算では普通、吸収サイトを中心とした球体のクラスター構造を用いる。図 3.5 は本研究で用いたクラスターである。吸収サイトバナジウムを中心として半径 8 Å の球体であり、中に ES も含めて 579 個のセルを含んでいる。クラスターのサイズが小さい場合、X 線吸収スペクトルには微細なピーク構造が現れにくくなる。本研究では前準備として半径の違う球を用いて計算を行い、半径 8 Å 程度で十分にスペクトルの形状が収束していることを確認した。よって本研究での計算には以後このクラスターを用いる。

パラメータの入力ファイル *mcms.in* には使用するコアホールポテンシャルのファイル名、計算するエネルギーの範囲とその細かさ、フェルミエネルギー、マフィンティンゼロエネルギーなどを書く必要がある。その中でも注意が必要なのが α パラメータと呼ばれるアンスクリーニングパラメータである。 α パラメータは吸収サイトのポテンシャルを決めるのに使用される。多重散乱理論において普通、光電子が受けるポテンシャルは基底状態ポテンシャルで十分なことも多いが、コアホールポテンシャルを使用する場合もある。コアホールポテンシャルは内殻にホールが 1 つできた状態であるが、周りの電子がこの電荷を打ち消すような働きをする。この効果をスクリーニングという。LMTO で計算するコ

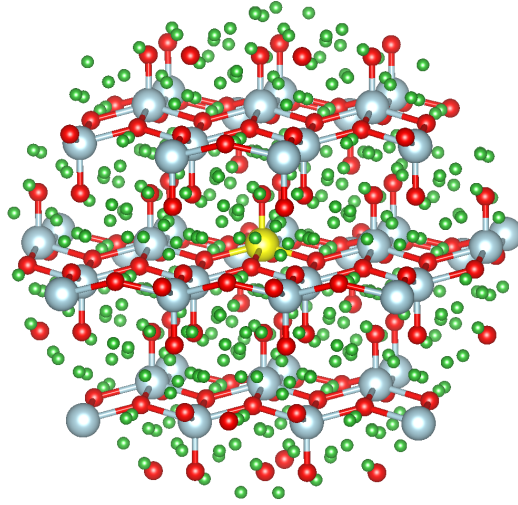


図 3.5: MCMS の計算に用いた V_2O_5 のクラスター。中心にある吸収サイトバナジウムは黄色で塗り分けてある。クラスターの球の半径は 8 \AA で、中には ES も含め 579 個のセルが存在している。

アホールポテンシャルにはこの効果を取り込まれており、基底状態のポテンシャルにホール電荷をそのままおいた状態よりホール電荷は小さくなっている。このポテンシャルを使用する方法は最終状態規則と呼ばれ、特に酸化物などの計算において基底状態ポテンシャルより良い結果をもたらすことが多い。MCMS ではコアホールポテンシャルと基底状態にホール電荷をそのまま入れたポテンシャルの線型結合を吸収サイトのポテンシャルとしている。その線型結合の割合を決めるのが α パラメータである。ここでホール電荷をそのまま入れたポテンシャルとは、ホール電荷の電荷密度 $n(\mathbf{r})$ から次のポアソン方程式

$$\nabla^2 V_H[n](\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

を解いて求められる、ハートリーポテンシャルである。このポテンシャル V_H とコアホールポテンシャル V_c 、基底状態ポテンシャル V_{gs} を用いて吸収サイトポテンシャル V は

$$V = \alpha(V_{gs} + V_H) + (1 - \alpha)V_c \quad (3.2)$$

で表される。すなわち $\alpha = 0$ だと最終状態規則で用いるスクリーニングされたポテンシャルであり、 α が大きくなるとスクリーニングされていないポテンシャルの割合が増えていく。この割合は経験的に決められるものであるが、これまでの金属酸化物についての先行研究 [24–26] ではいずれも $\alpha = 0.1$ で実験と一致する結果が得られている。

また、金属の d 軌道動径関数の計算にはポテンシャルを 2 eV シフトさせたポテンシャルを用いた。これは LDA に由来するバンドギャップのズレを修正するためである。これ

は先行研究 [25] で導入された方法で、金属酸化物に対しては良い結果を示している。この効果は直接コードに書き込む必要がある。

MCMS でのスペクトルの計算の後、得られたスペクトルをブロードニングした。実験のスペクトルは測定誤差や、光電子のライフタイムの影響がある。MCMS での計算にはそれらの効果が含まれていない。これらの効果を取り入れるため、測定誤差に対応するガウス関数と光電子のライフタイムに対応するローレンツ関数の直積関数によってスペクトルをブロードニングした。ガウス関数には 0.1 eV の半値全幅を使用した。ローレンツ関数は半値全幅を L_3 エッジのピークの立ち上がりでの 0.05 eV から、 L_2 エッジの終わりでの 0.55 eV まで線形的に変化させた。このエネルギー依存は L_3 エッジと L_2 エッジに対応する光電子のライフタイムの違いを反映させている。 L_2 エッジはコスター・クロニッヒ遷移 [27] によって、 L_3 エッジの電子が L_2 エッジのホールに落ちてくることで光電子のライフタイムが短くなる。それによって L_3 エッジに比べ大きなエネルギーブロードニングが必要になる。最後に、全てのスペクトルは立ち上がりのエネルギーを実験と合わせてある。

3.4.3 結果と考察

図 3.6 にマルチチャンネル理論 (MC) を用いて計算した V_2O_5 の $V-L_{2,3}$ エッジスペクトルを示す。また、比較のため独立粒子近似 (IPA) で計算したスペクトルと実験結果も載せてある。この図を見ると、MC スペクトルにおける L_3 エッジと L_2 エッジのピーク強度比はおおよそ 1.3 : 1 となっており、これは IPA にみられるような統計的に考えたときのピーク強度比 (2 : 1) と比較して、実験結果 (おおよそ 1.1 : 1) に近い値となっている。これは光電子と内殻のホールとのクーロン相互作用により L_3 エッジと L_2 エッジの間で構成混合が起こり、状態の遷移が起こったことでピーク強度が変化したためだと考えられる。細かなピーク構造に注目しても、IPA はスクリーンモデルにかかわらず実験結果と大きく離れたピーク構造をしている。それに対して MC は実験結果に現れる細かなピーク構造をよく再現していることが確認できた。しかし、“e” のラベルで表されるピークの強度については、ピークの位置は再現できているものの、実験で現れるピーク強度よりも強く現れてしまっていた。また、“c-d” のピークの分裂についても再現することはできなかった。図 3.7 を見ると実験の c-d 分裂は面内方向の偏光の際に大きくなっている。これとそれぞれの軌道別スペクトルのエネルギー位置 (図 3.8 参照) から考えると、c-d 分裂は $x^2 - y^2$ 軌道への遷移に対応するピークではないかと考えられる。この分裂は IPA と MC どちらも再現できていないため、MC でのみ取り入れる多体効果の影響ではなく、1 電子ポテンシャルの影響ではないかと考えられる。この計算では LMTO を用いたマフィンティン近似をしている、つまり球対称なポテンシャルを用いているため、 V_2O_5 の対称性の低さから来るポテンシャルの異方性が完全に再現できていない可能性が示唆される。

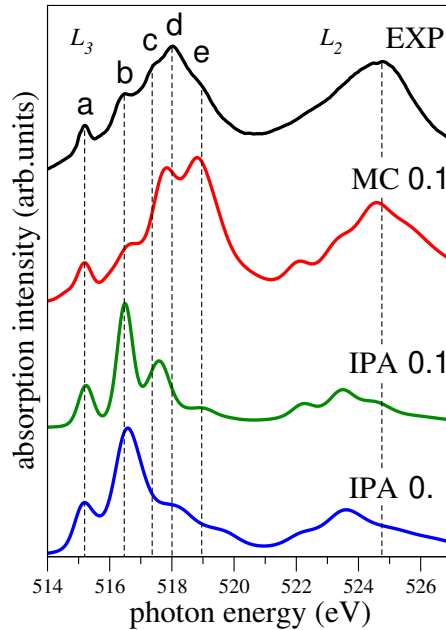


図 3.6: マルチチャネル理論 (MC) と独立粒子近似 (IPA) を用いてそれぞれ計算した V_2O_5 の $V-L_{2,3}$ エッジ X 線吸収スペクトル。0.1 や 0 はそれぞれアンスクリーニングパラメータ α を表している (3.4.2 項参照)。実験のスペクトル (EXP) は [19] から引用した。点線はピークの位置を比べやすいように引いてある。

図 3.7 に偏光ベクトルと c 軸の間の角度を θ としたときの θ 依存バナジウム L_3 エッジスペクトルを示す。実験データは方位角 ϕ を $\phi = 0^\circ$ (a 軸方向) で固定した状態で測定されている。計算された $\phi = 0^\circ$ と $\phi = 90^\circ$ のスペクトルを比べると、 ϕ 依存性は弱いことがわかる。これは図 3.1 を見るとわかるように、バナジウム周りの $x-y$ 平面上の 4 つの酸素がおおよそ 4 回回転対称性を保った位置に配位していることを反映している。実験スペクトルに現れる顕著な θ 依存性は計算によってよく再現できていた。 θ の変化による最も大きなスペクトル変化は “a” とラベリングされたピークの変化である、このピークは $\theta = 90^\circ$ で最大の強度をとり、 θ が小さくなるごとにピーク強度が下がっていき $\theta = 0^\circ$ でほとんど消えてしまう。図 3.4 を思い出すと、伝導帯の下端は $3d_{xy}$ 軌道の状態が占めており、これが “a” ピークに対応することが考えられる。また、電気双極子遷移を考えると、 $2p$ 軌道から $3d_{xy}$ 軌道への遷移は $\sin^2 \theta$ の θ 依存性を示すことが知られており、これにより “a” ピークの θ 依存性が説明できる。しかし、この議論に使用している理論は 1 電子での考え方に基づいている。よって遷移金属酸化物の L エッジで現れる多体効果による多重項効果は反映されておらず、この解釈が正しいかには未だ疑問が残っている [28]。これらの効果を考慮するため、図 3.8 に電子-ホール相互作用を取り入れた状態で計算したスペクトルを終状態 $V-d$ 軌道に投影したものを示す。この図からも “a” ピークに対応するスペクトルは $3d_{xy}$ への遷移スペクトルが殆どを占めていることがわかる。よって、電子-ホール相互作用を取

り入れたスペクトルにおいても1電子での描像と同様な、“a”ピークが $3d_{xy}$ 軌道に対応するという解釈を示すことができた。ここで1つ注意してほしいのは図3.8において5個の d 軌道投影部分スペクトルを足し合わせても、点線で示される全スペクトルにはならないということである。これは電子-ホール相互作用により引き起こされる別のチャンネルへの強い遷移が起こっているためである。

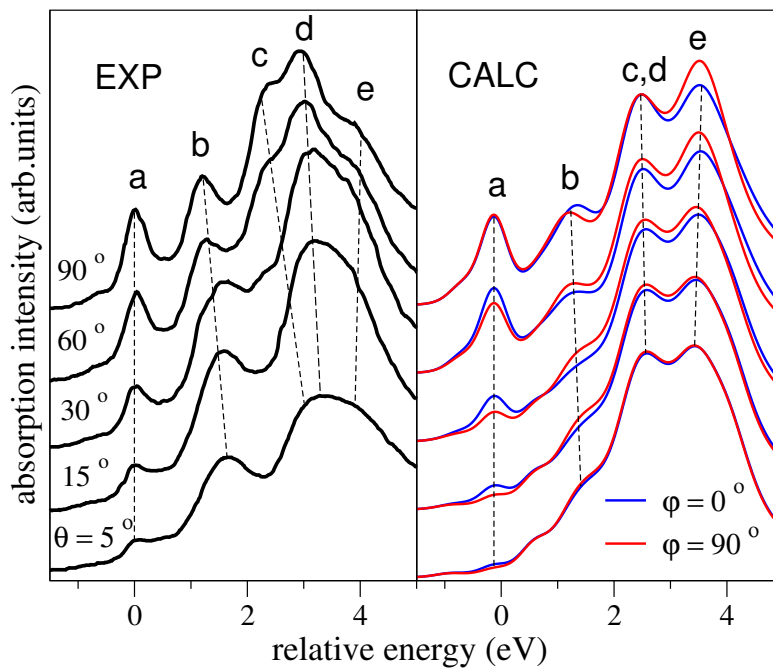


図 3.7: 偏光ベクトルと c 軸の角度を θ としたときの V_2O_5 の $V-L_3$ エッジ θ 依存直線偏光スペクトル。左図: 方位角 $\phi = 0^\circ$ (a 軸方向) のときの実験スペクトル [29]。右図: マルチチャンネル理論で計算したスペクトル (青線: 方位角 $\phi = 0^\circ$ 、赤線: 方位角 $\phi = 90^\circ$)。点線は目安として示している。

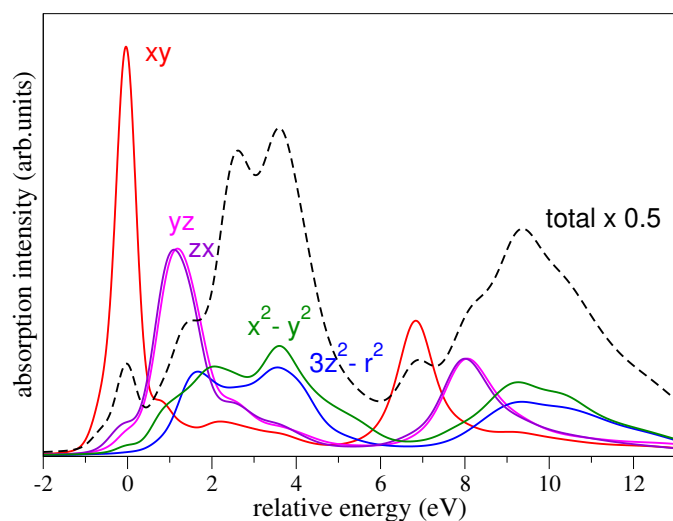


図 3.8: それぞれの終状態 $V-d$ 軌道に投影した V_2O_5 のバナジウム L エッジスペクトル。ここに示される 5 個のスペクトルを足し合わせても点線で示される全スペクトルにはならないことに注意してほしい。これはここには示していない電子とホールの相互作用による別チャンネルへの強い遷移が存在するためである [28]。

3.5 K エッジスペクトル

3.5.1 計算方法

K エッジは $L_{2,3}$ エッジと違い、1 つの軌道 ($1s$) しか存在しないため、多体効果を取り入れる必要はない。その代わりに L エッジと比べ結晶構造の影響を強く受ける。そこで本研究では 2.4 節で導入した、構造の異方性を正確に取り込んで計算できるフルポテンシャル多重散乱理論 (FPMS) を用いた [30, 31]。FPMS は富山大学畑田先生が開発したコードで全て Fortran90 を用いて書かれている。また、MCMS と同様、計算の高速化のため LAPACK/BLAS を用いている。FPMS ではその他にセル形状を描画するためのライブラリ OpenGL Utility Toolkit (GLUT) を使用している。

FPMS の計算に必要なファイルは `data.ms` のみである。このファイルに構造の情報から、ポテンシャルの種類、様々なパラメータまで全て含まれている。FPMS で使用するポテンシャルは FPMS 内で計算する場合と、外部の DFT 計算によって得られたポテンシャルを利用する場合がある。本研究では FPMS 内でポテンシャルを計算する方法を使用した。この方法では自由原子の電荷密度の重ね合わせからポテンシャルを作成する。また、光学ポテンシャルには Hedin-Lunqvist の実部を用いた。

FPMS でも MCMS と同じく多重散乱の計算を実空間で行うため、周期境界条件の無い、有限個の原子を用いたクラスターを作成する。本研究では吸収サイトバナジウムを中心と

して半径 6 \AA の球体を用いた。このクラスターには 20 個のバナジウム、48 個の酸素、そして 164 個の Empty Cell (EC) が含まれている。 L エッジのときと同様、クラスターの半径はスペクトルの収束性を調べて決定した。 L エッジのときより半径が小さいのは、 K エッジの計算は広範囲のエネルギーを測定することと、コアホールのライフタイムの短さから、細かなピーク構造を必要としないからである。FPMS ではマフィンティン近似での計算とフルポテンシャルでの計算ができるが、マフィンティン近似の際は中に原子核が存在しない EC は挿入されない。このときの原子の半径は、セルの可能な重なり具合を設定すると自動で計算される。一方フルポテンシャルでの計算では EC を挿入し、さらにそれぞれのセルを多面体に分割する。このときのセルの半径は自分で指定する必要がある。本研究では L エッジの計算で用いた LMTO より計算されるセルの半径を 1.3 倍した半径を用いた。ここで LMTO での半径より大きくするのは空間を埋め、多面体で分割されるようにするためである。しかし、半径が大きすぎてもセルの形がいびつになってしまい、計算の収束性が下がる。よって適切な半径を選ぶ必要がある。本研究で用いたマフィンティンでのクラスターとフルポテンシャルでのクラスターを図 3.9 に示す。

また、スペクトルは L エッジのときと同様、コアホールのライフタイムと非弾性散乱によるスペクトルのロスを考慮するローレンツ関数と、実験誤差に対応するガウス関数を用いてブロードニングしてある。これらの関数にはエネルギーが高くなるごとに線形で大きくなる半値全幅を用いている。最後に、立ち上がりのエネルギーは実験のものに合わせてある。

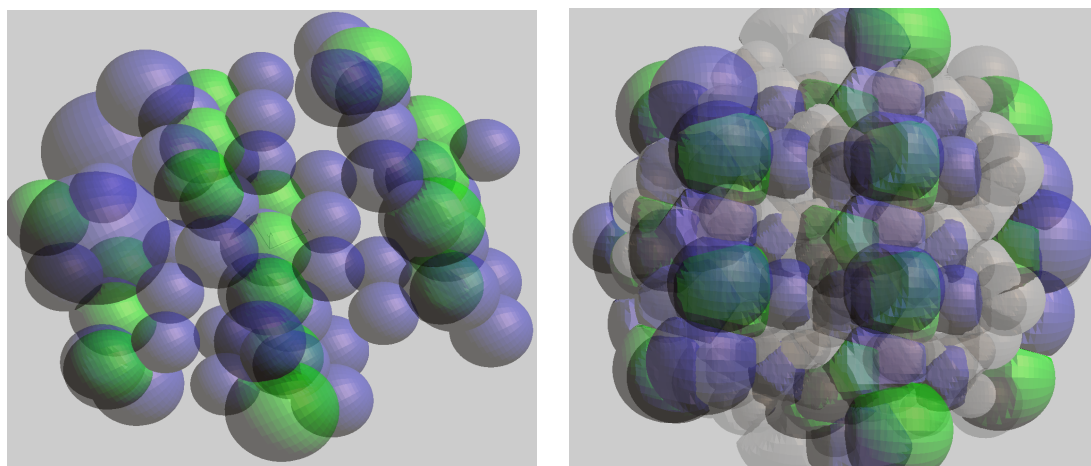


図 3.9: FPMS で使用するクラスター図。緑がバナジウム、青が酸素、灰色が empty cell (EC) を表している。左図：マフィンティン。右図：フルポテンシャル。

3.5.2 結果と考察

図 3.10(a) に V_2O_5 のバナジウム K エッジ無偏光スペクトルを示す。フルポテンシャル (FP) 多重散乱理論で計算されたスペクトルとの比較のため、実験データ [32] と標準のマフィンティン近似 (MT) で計算されたスペクトルも載せてある。実験のスペクトルを見ると、メインピークの前の 5468 eV あたりに鋭いプレピークが見られる (図 3.10(a) の中のラベル “a”)。また、メインエッジジャンプの後には “b-e” で示されるような様々なピーク構造が現れている。FP と MT どちらの計算においてもこれらのピークは全て見られているが、MT ではそれぞれのピーク強度や細かなピーク構造は全く再現できていない。それに対し FP は MT に比べ遥かによく実験結果を再現している。この結果は最密充填ではない構造に対しての XAS 計算においてマフィンティン近似での計算は不十分であり、フルポテンシャル多重散乱理論が必要であることを意味している [31]。Šipr らのマフィンティン近似での多重散乱理論を用いた V_2O_5 の K エッジスペクトルについての研究によると [16]、様々なマフィンティン半径での計算を比べ最も良い半径を選べば、実験結果と良い一致を示していたことが報告されている。これはマフィンティン近似においても、複雑な構造の計算に使用できることを示唆しているが、この方法では半径の調節などの様々なパラメータが必要であり、新たな物性への予測力としては非常に大きな制限がかかっていると言わざるを得ない。

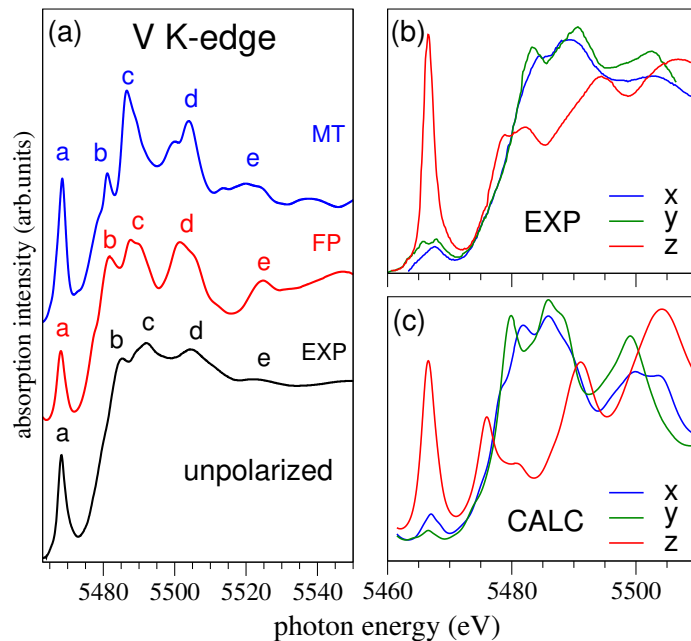


図 3.10: V_2O_5 の V - K エッジスペクトル。(a) 無偏光スペクトル。実験データ [32] とそれぞれフルポテンシャル (FP)、マフィンティン近似 (MT) で計算したスペクトルを示してある。(b) 実験での直線偏光スペクトル [33]。(c) FPMS で計算された直線偏光スペクトル。

図 3.10(b) はそれぞれの直交軸に沿った向きの直線偏光を持つスペクトルの実験結果である。それに対応する FPMS で計算されたスペクトルを図 3.10(c) に示す。これらのスペクトルを比べると、スペクトルの偏光依存性についても FP 計算と実験結果がよく一致していることがわかる。それぞれの方向の偏光スペクトルを比べると、理論、実験ともに x 方向と y 方向の偏光スペクトルには大きな違いが無いのに対して、 z 偏光のスペクトルは大きな違いが見られていた。最も大きな違いはプレピークであり z 偏光では大きなピークが出ているのに対し、 x, y 偏光ではこのピークはほとんど見られない。この違いを説明するため、バナジウム K エッジの遷移に対応する、非占有 $V-p$ 軌道の状態に注目した。図 3.11 に非占有のバナジウム p_x, p_y, p_z 、そして比較のため d_{z^2} 軌道の DOS を示す。これらの DOS は DFT 計算ソフト VASP を用いて計算した [34] (詳細は次の節を参照)。 $V-K$ エッジのプレピークに対応する、2-7 eV のエネルギー範囲に着目すると、 p_z 軌道の DOS が p_x 軌道や p_y 軌道の DOS に比べ非常に大きくなっている。そして、その形は d_{z^2} とほとんど同じ形状をしている。これはバナジウムの d_{z^2} 軌道が p_z 軌道と強い混成 (約 25%) をしていることを意味している。このプレピークは $V-3d_{z^2}$ と $O-2p_z$ から主に作られる σ^* タイプの結合に対応している [35]。よって、 $V-p_z$ 軌道と $V-3d_{z^2}$ 軌道は $O-2p_z$ との 2 重結合を介して強く混成していると考えられる。これはバナジウムサイトの周りの z 方向反転対称性が破れることにより (図 3.1 参照) 可能となった。もしバナジウム周りの対称性が保たれており、 z 方向の結合が $O-V-O$ のような結合であったとすると、 $V-p$ 軌道は奇のパリティ対称性を持つ波動関数への寄与のみとなり、一方 $V-d$ 軌道は偶のパリティへの寄与のみとなるため、これらの軌道が混ざり合うことはなくなる。

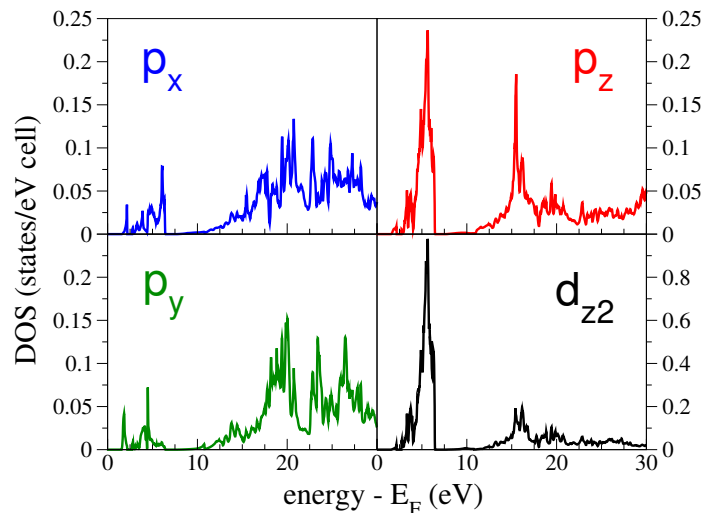


図 3.11: フェルミ準位より上のエネルギー範囲での $V-p$ 及び $V-d_{z^2}$ の部分状態密度 (DOS)。 d_{z^2} の縦軸は他のものとは異なっている。

3.6 酸素欠陥

酸素欠陥は V_2O_5 の支配的な欠陥タイプであり、その存在は化学反応や触媒性能に大きな影響を与える [8]。酸素欠陥の存在は近くの金属の周りの構造的、電子的な特徴を変化させる。これにより、バナジウムのコアレベルスペクトルは大きな変化を受ける。この変化は1つの原子のみを測定できる電子エネルギー損失分光法を用いて実験的に観測できる [36, 37]。この章では酸素欠陥した V_2O_5 の $V-L_{2,3}$ エッジ、 $V-K$ エッジスペクトルについて議論する。

3.6.1 計算方法

本研究では、吸収サイトバナジウムの最隣接酸素の欠陥のみについて考える。これは吸収サイトから遠い酸素の欠陥については、そのスペクトルへの影響は無視できるほど小さいと考えられるからである。酸素の欠陥が起こった際、結晶構造はその欠陥に合わせ、構造を緩和させる。この効果を取り入れるため DFT 計算ソフト VASP を用いて構造最適化を行った [34]。その際の交換相関汎関数には構造最適化の際の正確性がよく知られている、Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) を使用した。実験での酸素欠陥の濃度に揃えるため、 $1 \times 2 \times 2$ のスーパーセルを作りその中の1個の酸素を欠陥させた状態で構造最適化を行う。その計算を行う前に、まずは DFT 計算における構造最適化がどの程度信用できるかを確かめるため、酸素欠陥の無い構造に対し構造最適化を行い、先に報告されている DFT 計算による構造 [38] 及び、実験で求められた構造との比較を行った。バナジウムと酸素の結合距離について比較したところ、実験結果と比べ、 $V-O_v$ 結合が 0.04 \AA 長くなっていたことを除けば、他全ての結合が実験との誤差 0.02 \AA 以内に収まっていた。また、これらの構造に対して、 $L_{2,3}$ エッジ、 K エッジともに前章までと同様に計算したスペクトルを比較したところ大きな変化は見られなかった。これらのことから DFT 計算を用いて構造最適化が正確にできていることが確かめられた。よって、いよいよ酸素を欠陥させた構造について構造最適化を行う。吸収サイトバナジウムから見て、等価でない再隣接酸素は4種類ある (図 3.1 参照)。これらの4つの酸素をそれぞれ欠陥させた構造に対して構造最適化を行い、その構造とエネルギー安定性を調べた。そして得られた構造から、前章までと同様、 $L_{2,3}$ はマルチチャネル多重散乱理論 (MCMS)、 K エッジはフルポテンシャル多重散乱理論 (FPMS) を用いてスペクトルを計算した。

3.6.2 結果と考察

酸素を欠陥し、構造最適化をした後の吸収サイトバナジウムとその再隣接酸素の構造を図 3.12 に示す。これらの構造に対してそのエネルギー安定性を比較したところ、 O_v を欠

陥したときが再安定になり、 O_b 、 O_c を欠陥したときのエネルギーはそれぞれ、 O_v を欠陥したときより 1.68 eV、1.89 eV 高くなった。この O_v サイトを欠陥させたときの安定性は構造緩和した後の構造 (図 3.12、パネル O_v) から説明できる。 O_v との 2 重結合がなくなったバナジウムはその位置を大幅に下へと移動させ、本来結合していなかった下の層の $O_{v'}$ と新たに結合を作成していた。この新しい結合により、酸素欠陥状況下でも全てのバナジウムが VO_5 の結合の形を保っていた。それに対し O_b や O_c を欠陥させた場合は 2 つから 3 つのバナジウムが酸素との結合を失い、 VO_4 の結合の形となっており、その結果安定性が失われていたと考えられる。

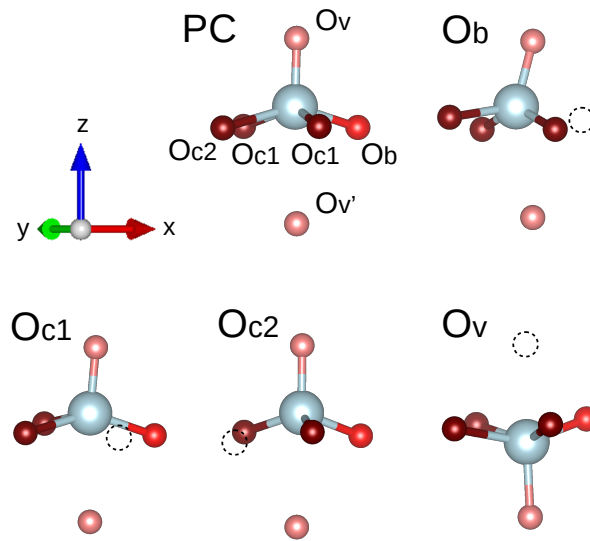


図 3.12: V_2O_5 の吸収サイトバナジウムの再隣接酸素のうち 1 つを欠陥させた状態で DFT を用いて構造最適化した構造。視認性を高くするため、吸収サイトバナジウムとその再隣接酸素のみを表示している。また、欠陥された酸素は点線の丸で示してある。それぞれのラベルは欠陥された酸素の名前 (図 3.1 参照) であり、PC とは欠陥のない、完全結晶 (Perfect Crystal) を意味している。

酸素欠陥と再隣接のバナジウムの L エッジスペクトルについて計算した結果を欠陥の無い完全結晶 (PC) から計算されたスペクトルとともに図 3.13(a) に示す。 O_b を欠陥させたときのスペクトルは若干のプレピークのエネルギーシフトを除き、PC のスペクトルから大きく変化していない。 O_{c1} を欠陥させたときのスペクトルはプレピークの構造や L_3 エッジのメインピークの形状などに変化が見られるが、おおよそのピーク構造は PC のスペクトルに似た形となっている。それに対し O_{c2} を欠陥させた際のスペクトルは大きく PC のスペクトルから変化しており、特にプレピークの形状は全く異なる形状をしている。 O_v 欠陥のスペクトルを見ると、更に大きくスペクトルが変化していることがわかる。 L_3 エッジ L_2 エッジとともにプレピークがなくなり、他のスペクトルのメインピークがおおよそ三角形であったのに対し、2 つのコブを持つような構造のメインピークへと変化している。

この O_V 欠陥スペクトルが最も顕著な変化を見せると言う知見は、欠陥生成時にバナジウムの位置が最も変化していたという事実と一致する。この変位はバナジウム周りの配位子場が大きく変化したことを意味しており、 L エッジのスペクトル形状に大きな影響を与える要因となったと考えられる [28]。これらのことから本研究により、最も安定な酸素欠陥サイト (O_V) はその欠陥の影響により、隣のバナジウムの L エッジスペクトル形状を大きく変化させるということが結論付けられる。今はまだこのスペクトルについての実験結果は存在していないが、電子エネルギー損失分光法を用いて測定できると考えられる。

図 3.13(b) に対応するバナジウム K エッジスペクトルを示す。 L エッジのときと違い、4 つすべての酸素欠陥において大きくスペクトルが変化している。中でも特に興味深いのが O_V を欠陥させたときのスペクトルであり、プレピークが 2 つに分裂している。この特徴的なピーク分裂は z 軸方向の $V-O_{V'}-V'$ 結合から説明できると考えられる。この結合は図 3.12 を見るとわかるように、 O_V 欠陥の状態では構造緩和をさせたときにバナジウムが O_V と反対方向に移動し、 $O_{V'}$ と結合したものである (ここで V' は下の層のバナジウムでありこの図には示されていない)。 $V-O_{V'}-V'$ 結合内では、 K エッジスペクトルを決定する吸収サイトバナジウムの $V-p_z$ は、 $O-2p_z$ 軌道との混合を経て、 V と V' 両方の $3d_{z^2}$ 軌道とカップリングしている。吸収サイトバナジウム V はコアホールの存在により $3d_{z^2}$ 軌道のエネルギー準位が下がっている。一方 V' にはコアホールは存在しないため、この準位の引き下がりは起こらない。よってこの 2 つの $3d_{z^2}$ 軌道準位は違うエネルギーを取り、これがプレピークを 2 つに分裂する原因になっていると考えられる。一方 O_V 以外の欠陥ではプレピークはほとんど影響を受けていない。これはプレピークが $V-O_V$ 結合からなるものであることを再び示す結果である。メインピークはプレピークとは対称的に、すべての欠陥についてスペクトルが変化しており、 O_V 欠陥よりも O_{c1} 、 O_{c2} 欠陥のスペクトルが大きく変化している。

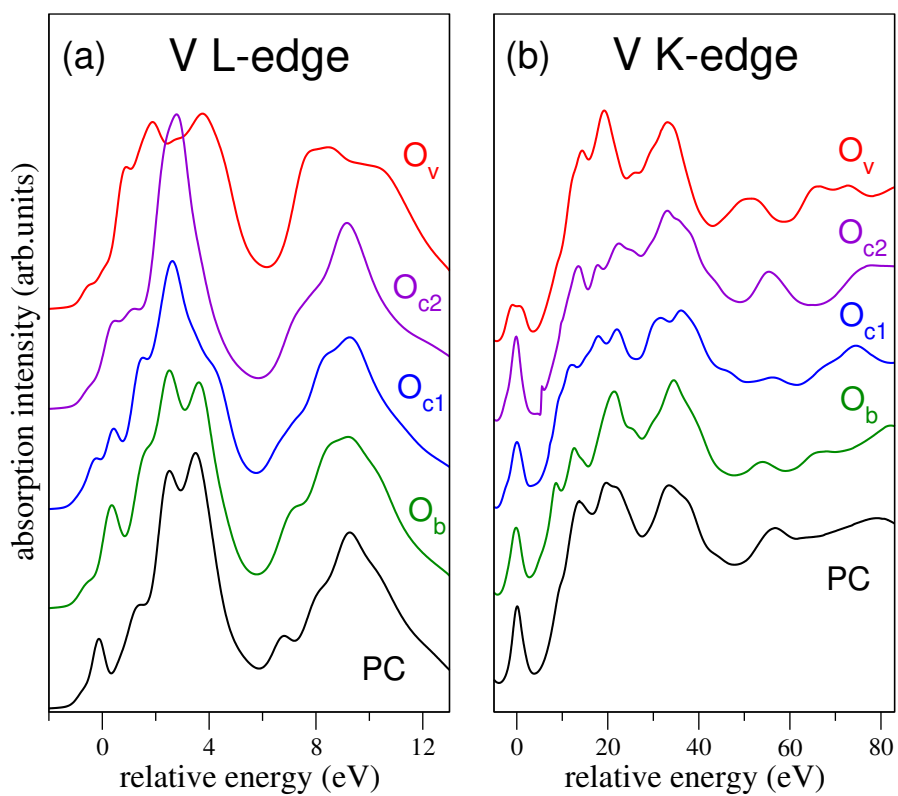


図 3.13: それぞれ吸収サイトバナジウム周りの O_b 、 O_{c1} 、 O_{c2} 、 O_v を欠陥させた構造に対する (a) L -edge (b) K エッジスペクトル。比較のため欠陥の無い完全結晶 (PC) で計算したスペクトルも載せてある。

第4章 マルチチャネル理論とフルポテンシャルを合わせたコードの開発

前章まででマルチチャネル多重散乱理論、フルポテンシャル多重散乱理論を用いて、 V_2O_5 の X 線吸収スペクトルを再現することに成功した。しかし、マルチチャネル理論ではそのポテンシャルにマフィンティンポテンシャルが用いられている。 $L_{2,3}$ エッジスペクトルでは光電子-コアホール相互作用による構成混合の影響が大きいため、マフィンティン近似を用いてもスペクトルをよく再現できていた。しかし、考察でも述べたように完全にスペクトルが再現できたわけではなく、いくつかの細かなピーク構造は再現できていなかった。この再現できていないピークは d_{z^2} 軌道によるピークであり、このピークが p_z 軌道と混合していることも前章で考察した。よって、2.3 節で述べたようなマフィンティン近似による単一角運動量散乱ではこの効果が取り入れられないことから、一般的なポテンシャル形状について計算できるフルポテンシャル法を取り入れることで、さらにスペクトルが改善できるのではないかと考えた。また、 V_2O_5 以外の、もっと対称性の低い物質や、分子などについても今までより高い精度で計算できることが期待できる。よってマルチチャネル理論とフルポテンシャルを合わせたコードの開発が求められている。しかし 2 章で述べたように、本研究で使用したマルチチャネル計算ソフト MCMS と、フルポテンシャル計算ソフト FPMS では散乱 t -matrix の計算方法が異なる。このことからこの 2 つのソフトをそのまま合わせたコードを作ることは現実的ではないと考えられる。よって別の方法でこれら 2 つの効果を合わせることを考える必要があった。そこで本研究では、マルチチャネル理論での t -matrix 計算に用いた R -matrix 法に注目した。 R -matrix 法は第 2.5 節で導入されているものであり、摂動法を用いて動径関数の対数微分を計算し、そこから散乱 t -matrix を計算する方法である。詳しくは次節で述べるが、本研究ではこの R -matrix 法を用いてフルポテンシャル散乱 t -matrix を計算する方法を開発し、マルチチャネル理論と合わせることを目指す。

4.1 R -matrix のフルポテンシャルへの応用

2.5 節と同様に変分 R -matrix 方程式

$$(E - H^N - L) |\Psi_k\rangle = Q |\Psi_k\rangle b_k \quad (4.1)$$

を考える。マルチチャネル理論ではハミルトニアン H^N は基底ハミルトニアン $H_0 \equiv H^{N-1} + h$ に摂動ポテンシャルとして内殻電子とのクーロン相互作用 V_{int} を加えていた。フルポテンシャルでは基底ハミルトニアン $H_s = -\nabla^2 + V_s(r)$ に、摂動ポテンシャルとして非球対称ポテンシャル $U(r)$ を加えることを考える。ここで $U(r)$ は

$$U(r) = V(r) - V_s(r) \quad (4.2)$$

で定義されている。ここで $V(r)$ は真のポテンシャル、 $V_s(r)$ は $V(r)$ を球平均したポテンシャルである。一般的なマフィンティン近似の計算では $V_s(r)$ をポテンシャルとして使用している。フルポテンシャル、つまり真のポテンシャルに対しての正確な計算をするため、本手法ではまず $V_s(r)$ を用いて次の動径シュレディンガー方程式

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + V_s(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) P_{\ell\nu}(r) = \varepsilon_{\ell\nu} P_{\ell\nu}(r) \quad (4.3)$$

を解いて基底動径関数 $P_{\ell\nu}$ を求め、それらの線型結合より試行関数 Ψ_k を

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{L\nu} |\Phi_{L\nu}\rangle C_{L\nu,k} \quad (4.4)$$

と表す。ここで $|\Phi_{L\nu}\rangle$ は

$$|\Phi_{L\nu}\rangle = \frac{1}{r} P_{\ell\nu}(r) Y_\ell^m(\hat{r}) \quad (4.5)$$

であり、 $C_{L\nu,k}$ はその展開係数である。ここでは簡単のため、 Ψ_k には光電子の1電子波動関数のみを考えているが、 N 電子系についても2.5節と同様に拡張できる。この試行関数と摂動ポテンシャル $U(r)$ を用いると、 R -matrix 方程式は

$$(E - H_s - U - L) |\Psi_k\rangle = Q |\Psi_k\rangle b_k \quad (4.6)$$

のように表され、この方程式の一般化固有値問題を解くことで固有関数 Ψ_k と固有値 (の逆数) b_k を求めることができる。これらより R -matrix は

$$R_{LL'} = - \sum_k W_{Lk} \frac{1}{b_k} W_{kL'}^{-1} \quad \text{with} \quad W_{Lk} = \langle Y_L | \Psi_k \rangle |_{r=r_0} \quad (4.7)$$

と表される。2.5節で示したように、この R -matrix が求められれば容易に t -matrix が計算できる。

4.2 計算手順

この節では R -matrix 法を用いたフルポテンシャル t -matrix の計算における具体的な計算手順について述べる。

(1) 球対称ポテンシャル $V_s(r)$ の作成

真のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ に対し、次の式のようにそれぞれの半径 r について球面積分を行い、最後に面積 $4\pi r^2$ で割ることで球平均ポテンシャル $V_s(r)$ を計算した。

$$V_s(r) = \frac{\int_S V(\mathbf{r}) dS}{4\pi r^2} = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{k=1}^N V(\mathbf{r}_k) w(\mathbf{r}_k) \quad (4.8)$$

ここでは球面を N 個の点に分割し、適切な重み関数 w をかけて足し合わせることで積分した。

(2) 非球面ポテンシャル $U(r)$ の作成

真のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ と球平均ポテンシャル $V_s(r)$ から非球面ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ を計算した。

$$U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - V_s(r) \quad (4.9)$$

(3) 基底関数の構築

(1) で求めた V_s を用いて次の動径シュレディンガー方程式を解くことにより、基底動径関数 $P_{\ell\nu}(r)$ を求めた。

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + V_s(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) P_{\ell\nu}(r) = \varepsilon_{\ell\nu} P_{\ell\nu}(r) \quad (4.10)$$

ここで境界条件には、

$$\left. \frac{dP}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (\text{open}) \quad (4.11)$$

もしくは

$$P(r_0) = 0 \quad (\text{close}) \quad (4.12)$$

を使用した。これらの境界条件は基底関数として $r = r_0$ の境界で対数微分の大きく異なる動径関数が必要であるという変分 R -matrix 法の要求を満たしている。この計算には既存の LMTO ルーティーンを使用した。

(4) 球面演算子の行列要素計算

(3) で求めた動径関数を用いて基底関数 ($|L\nu\rangle \equiv P_{\ell\nu}(r)Y_\ell^m(\mathbf{r})$) に対する球面演算子、つまり L の対角成分のみが 0 でない演算子の行列要素を計算した。ここで球面演算子は 2.5 節で導入されている L 、 Q 、 H_s であり、

$$Q = \delta(r - r_0) \quad (4.13)$$

$$L = \frac{1}{r} \delta(r - r_0) \frac{d}{dr} r \quad (4.14)$$

$$H_s = -\nabla^2 + V_s(r) \quad (4.15)$$

以下のように容易に計算できる。

$$\langle L\nu | Q | L'\nu' \rangle = \delta_{LL'} P_{\ell\nu}(r_0) P_{\ell\nu'}(r_0) \quad (4.16)$$

$$\langle L\nu | L | L'\nu' \rangle = \delta_{LL'} P_{\ell\nu}(r_0) \dot{P}_{\ell\nu'}(r_0) \quad (4.17)$$

$$\langle L\nu | H_s | L'\nu' \rangle = \delta_{LL'} \varepsilon_{\ell\nu'} \int_0^{r_0} P_{\ell\nu}(r) P_{\ell\nu'}(r) dr \quad (4.18)$$

(5) 非球面演算子の行列要素計算

(4) と同様に基底関数を用いて、(2) で求めた非球面演算子 $U(r)$ の行列要素を計算した。

$$\langle L\nu | U | L'\nu' \rangle = \int P_{\ell\nu}(r) Y_L^*(\hat{r}) P_{\ell'\nu'}(r) Y_{L'}(\hat{r}) U(r) \frac{1}{r^2} dr \quad (4.19)$$

この積分は3次元の積分であり、計算は非常に難しい。実際の計算では空間をグリッドに分け、中身の値に重み関数をかけて足し合わせる必要があるが、そのグリッドのとり方によって収束性が大きく変化してしまう。この積分についてはいくつかの方法を用いてその収束性を調べた。その結果については4.3.2項で詳しく述べる。

(6) 一般固有値問題の計算

(4)、(5) の計算により求められた行列を R -matrix 方程式 (4.6) に代入し一般化固有値問題を解き、固有値 b_k と固有関数の展開係数 $C_{L\nu,k}$ を求めた。以下に一般化固有値方程式を示す。

$$\sum_J (E - H_s - U - L)_{IJ} C_{Jk} \beta_k = \sum_J Q_{IJ} C_{Jk} \alpha_k \quad (4.20)$$

この計算には線形代数計算ライブラリ LAPACK のルーティーンを使用した。ここで $b_k = \alpha_k / \beta_k$ である。 L と Q の特異性により $\beta_k = 0$ となる場合があるが、出てきた固有値の組 α_k, β_k に対し、 $\beta_k \neq 0$ となるものだけが物理的な意味を持つため、 $\beta_k \neq 0$ のときの固有値、固有関数のみを採用した。

(7) t -matrix 計算

(6) で求めた固有値、固有関数から以下の手順で t -matrix を計算した。

$$W_{Lk} = \langle Y_L | \Psi_k \rangle |_{r=r_0} = \sum_{\nu} C_{L\nu,k} P_{\ell\nu}(r_0) \quad (4.21)$$

$$A_{kL}(\kappa) = \alpha_k \mathcal{J}_{\ell}(\kappa) W_{kL}^* + \beta_k \dot{\mathcal{J}}_{\ell}(\kappa) W_{kL}^* \quad (4.22)$$

$$B_{kL}(\kappa) = \alpha_k \mathcal{N}_{\ell}(\kappa) W_{kL}^* + \beta_k \dot{\mathcal{N}}_{\ell}(\kappa) W_{kL}^* \quad (4.23)$$

$$t_{LL'}^{-1}(\kappa) = -\kappa \{ A_{Lk}^{-1} B_{kL'} + iI \} \quad (4.24)$$

ここで $\kappa \equiv \sqrt{E}$ 、 $\mathcal{J}(\kappa) \equiv r_0 \kappa j_{\ell}(r_0 \kappa)$ と定義している。また、 I は単位行列である。

4.3 立方体セルを用いたテスト

フルポテンシャル t -matrix の計算の正しさ、有用性を確かめるため、フラットポテンシャルの立方体セルを用いてテストを行った。このポテンシャルは立方体の中は一定のポテンシャル $-V_0$ をとり、ムーンリージョンと呼ばれる、セルの外側から散乱半径 (r_0) までの領域ではポテンシャルを 0 とする。このポテンシャルを採用したのはまず 1 つ、わかりやすい形であり計算が正しいかどうかを確かめやすいことが挙げられる。一方立方体は中心から面までの距離と角までの距離が違うことから、その間の半径の球面ではセルの内側で $-V_0$ のポテンシャルを持つところと、セルの外側で 0 のポテンシャルを持つところに別れ、ポテンシャルに異方性が生まれる。よって、フルポテンシャルの効果が現れやすいと考えた。最後に、本手法で計算した結果と解析的な解とを比較できること、これらの理由からこのポテンシャルを採用した。

4.3.1 球面ポテンシャルと基底関数の作成

図 4.1 にこのポテンシャルに対する球面ポテンシャル V_s の模式図を示す。立方体の一辺の長さを a とし、中心から角までの長さ $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ を散乱半径 r_0 とした。また、中心から辺までの距離 $r_1 \equiv \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 、中心から面までの距離 $r_2 \equiv \frac{a}{2}$ を定義してある。この図を見るとわかるように半径 $r \leq r_2$ の時、球面はすべて立方体セル内にあるため $V_s = -V_0$ である。 $r_2 \leq r \leq r_1$ の時、球面は一部面からはみ出ておりその分ポテンシャルが上がり $V_0 \leq V_s \leq 0$ となる。 $r_1 \leq r \leq r_0$ の時、球面は辺からもはみ出し大部分が外に出ている。最終的に $r = r_0$ ではすべての球面が立方体セルの外に出るため、 $V_s = 0$ となる。図 4.2 にその V_s の値を示す。赤線は $r \leq r_1$ の範囲において解析的に求められた V_s であり、青点は手順 (1) で積分により求めた V_s である。ここで $r_0 = 2$ (a.u.)、 $V_0 = 1$ (a.u.) とした。この図を見ると 2 つの V_s はほとんど一致していることがわかる。よって手順 (1) での V_s の求め方は正しいことが確かめられた。

図 4.3 に上で求めた V_s を用いて計算した基底動径関数の一部を示す。左図には $\ell = 0$ の open ($r = r_0$ で微分が 0)、close ($r = r_0$ で値が 0) それぞれ、ノードが 0 と 1 の動径関数を示す。また右図には $\ell = 1$ のときの動径関数を示す。これらは使用した基底関数の一部であり、後で議論するが基底関数の数 (l_{\max} , $node_{\max}$) を増やすと結果が収束していく。

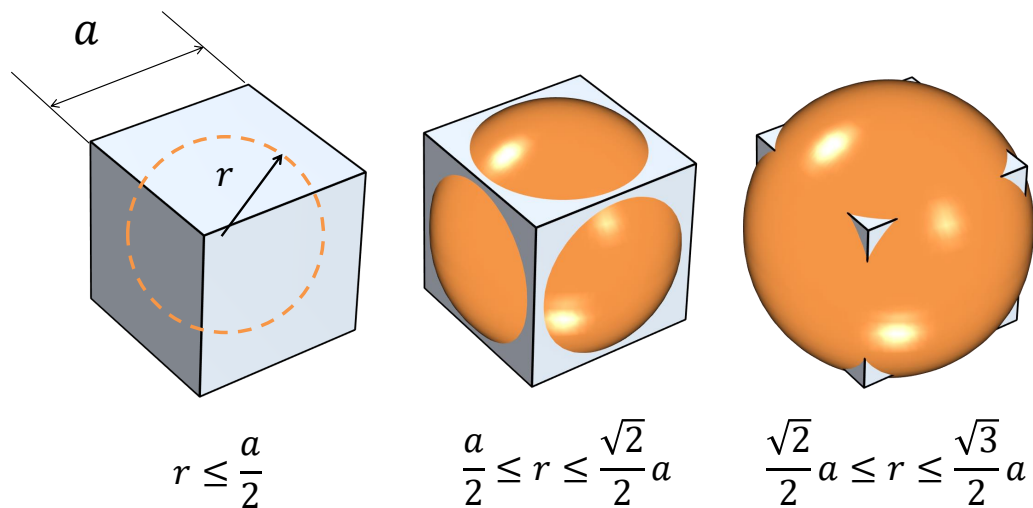


図 4.1: 立方体セルと球面ポテンシャル V_s の模式図。半径 $r \leq \frac{a}{2}$ では球面はすべて立方体セルの中にある。 $\frac{a}{2} \leq r \leq \frac{\sqrt{2}}{2}a$ では立方体の面から球面がはみ出す。 $\frac{\sqrt{2}}{2}a \leq r \leq \frac{\sqrt{3}}{2}a$ では立方体の辺からも球面がはみ出す。

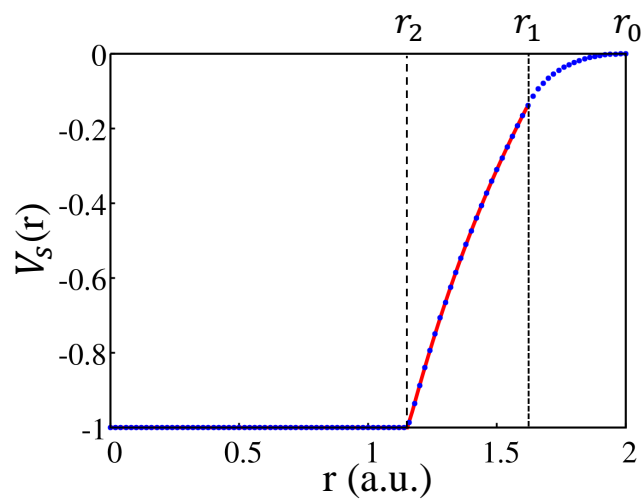


図 4.2: 図 4.1 で表される立方体に対する球面ポテンシャル $V_s(r)$ の値。青点: 手順 (1) での積分により求めた $V_s(r)$ 。赤線: $r \leq \frac{\sqrt{2}}{2}a$ (r_1) の範囲で解析的に求められた $V_s(r)$ 。

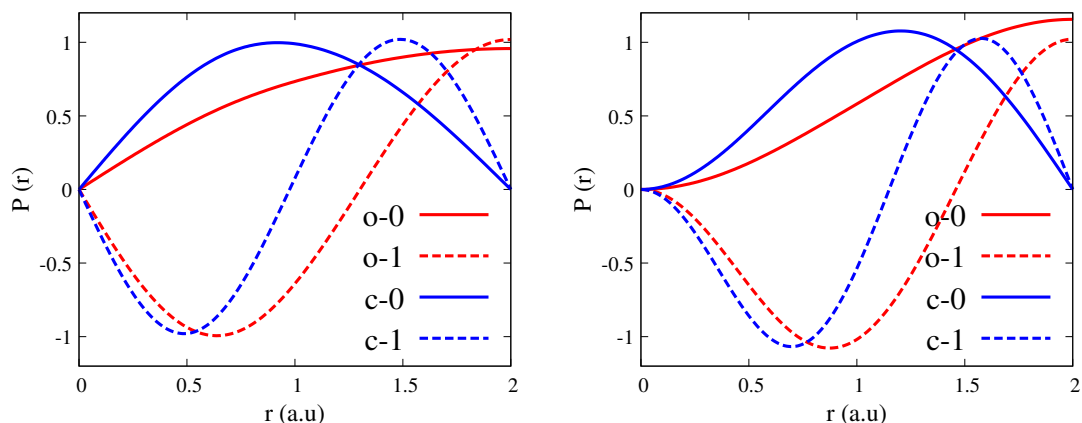


図 4.3: 図 4.2 に示される $V_s(r)$ を用いて求めた基底動径関数の一部。赤線は open 関数、青線は close 関数を表す。実線はノードなし (最低エネルギー)、破線はノードが 1 つ。左図: $\ell = 0$ 。右図: $\ell = 1$ 。

4.3.2 U -matrix の収束性

図 4.4 に立方体の非球面ポテンシャル $U(r)$ を示す。この図を見ると立方体の面の中心付近、そして角付近で大きなポテンシャルのジャンプが起こっていることがわかる。これは立方体の面の中心から少しはみ出た部分では、同じ半径を持つ他の部分はほとんど立方体の中にあるため、 $V_s(r)$ は -1 に近い値を取り、立方体の中では $U(r) = -1 - V_s(r) = 0$ であったところから外に出た瞬間、急に $U(r) = 0 - V_s(r) \simeq 1$ となったからである。それとは反対に角付近では、同じ半径の他の部分はほとんど立方体の外にあるため $V_s \simeq 0$ となっており、立方体の外に出た瞬間 $U(r) \simeq -1 \rightarrow 0$ となる。

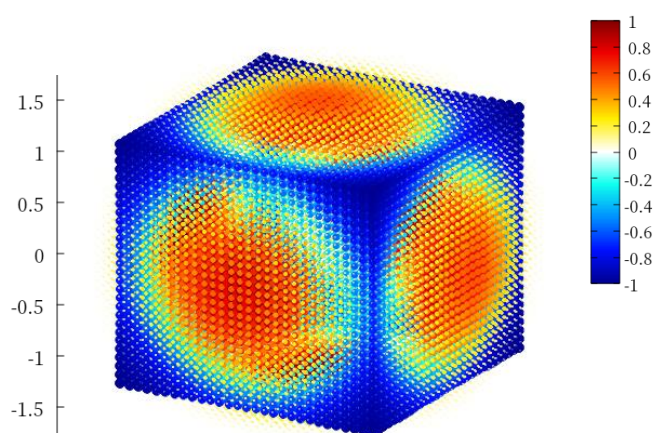


図 4.4: 立方体セルの非球面ポテンシャル $U(r)$ 。

このポテンシャル $U(r)$ に対し、行列要素を計算するため手順 (5) の積分を行った。ま

ず初めに3次元積分には台形積分を採用した。この時、図4.5に示すように、散乱球に外接するような大きな立方体を考え、それを $N \times N \times N$ の等間隔のグリッドに分割して足し合わせた。この積分により求められた U -matrixの行列要素のうちいくつかの成分を N の関数として図4.6に示す。この図を見るとわかるように N の値を増やしても U -matrixの値は収束していない。これは先程も述べたようにポテンシャルに大きなジャンプがあるためだと考えられる。

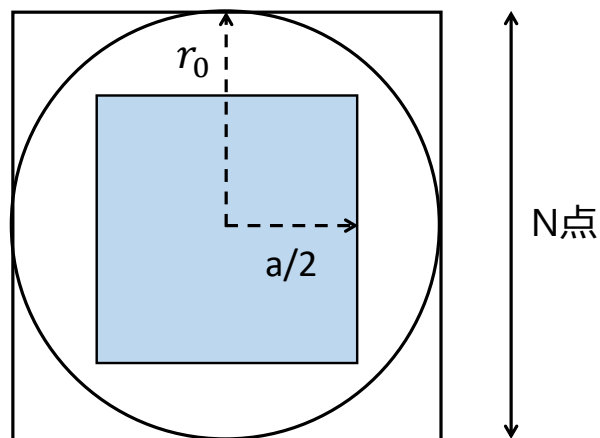


図4.5: 立方体セルでの積分範囲の模式図。散乱半径 r_0 の球を囲むような大きな立方体を考え、それを $N \times N \times N$ のグリッドに分割する。

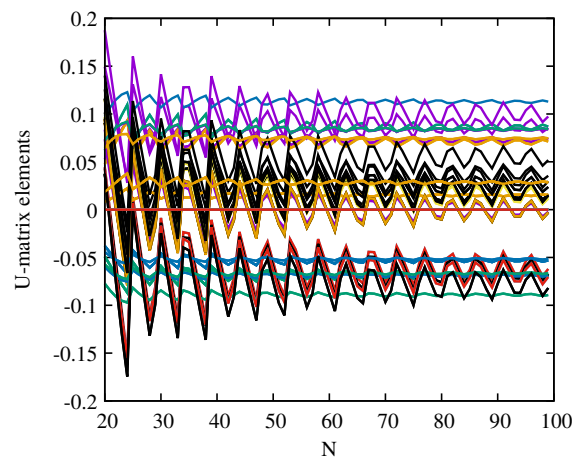


図4.6: 立方体セルの積分に台形積分を採用したときの U -matrixの行列要素の一部。グリッドの数 N の関数として示してある。

この結果より空間をデカルト座標のグリッドに分割し積分する方法では値が収束しないため、球面座標を用いて積分することを考えた。3次元積分 (4.19) の式を球面座標での積分に書き換えると、

$$\langle L\nu | U | L'\nu' \rangle = \sum_k \int dr P_{\ell\nu}(r) U_k(r) P_{\ell'\nu'}(r) \int d\theta \int d\phi Y_L^*(\theta, \phi) Y_k(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi) \sin \theta \quad (4.25)$$

となる。ここで $U_k(r)$ は

$$U_k(r) = \int d\theta \int d\phi Y_k^*(\theta, \phi) U(\mathbf{r}) \quad (4.26)$$

から求められる。式 (4.25) は動径積分と角度積分に分けられており、また角度積分は解析的に解を求めることができるため、非常に便利であり高速に計算できる。しかし式 (4.26) で表される $U_k(r)$ の積分が、台形積分のときと同様、ポテンシャルのジャンプにより収束しなかった。これよりポテンシャルのジャンプを避けて積分する必要があることがわかった。そこで球面座標での積分の順序を変更し $U_k(r)$ を先に求めるのではなく、動径積分を先に行うことで $U_{\ell\nu, \ell'\nu'}(\theta, \phi)$ を求め、最後に角度積分する方法を採用した。ただし、このときの動径積分を $0 \leq r \leq r_0$ の範囲で積分するとこれまでと同様ポテンシャルのジャンプがあるため積分が収束しない。そこで図 4.7 に示すように、中心からセルの境界までの長さを r_b とし、 $0 \leq r \leq r_b$ の範囲と、 $r_b \leq r \leq r_0$ の範囲に分けて積分を行った。これより U -matrix の行列要素は

$$\begin{aligned} \langle L\nu | U | L'\nu' \rangle &= \int d\theta \int d\phi Y_L^*(\theta, \phi) U_{\ell\nu, \ell'\nu'}(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi) \\ &= \sum_{k=1}^{N_l} Y_L(\hat{\mathbf{r}}_k) U_{\ell\nu, \ell'\nu'}(\hat{\mathbf{r}}_k) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_k) w(\hat{\mathbf{r}}_k) \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} U_{\ell\nu, \ell'\nu'}(\theta, \phi) &= \int_0^{r_b} dr P_{\ell\nu}(r) U(\mathbf{r}) P_{\ell'\nu'}(r) + \int_{r_b}^{r_0} dr P_{\ell\nu}(r) U(\mathbf{r}) P_{\ell'\nu'}(r) \\ &= \sum_{k=1}^{N_{in}} P_{\ell\nu}(r_k) U(\mathbf{r}_k) P_{\ell'\nu'}(r_k) w(r_k) + \sum_{k=1}^{N_{out}} P_{\ell\nu}(r_k) U(\mathbf{r}_k) P_{\ell'\nu'}(r_k) w(r_k) \end{aligned} \quad (4.28)$$

から求められる。ここで、球面積分にはレベデフ求積法を使用し、動径積分にはガウス求積法を用いた。これらの求積法は連続関数に対して、他の方法よりも速く値が収束することが知られている。これらより求められた U -matrix の要素の一部をレベデフ求積法の点数 N_l に対する関数としたもの (横軸の値はレベデフ求積法のオーダーと呼ばれ、その値以下の角運動量で展開できる関数は完全に正確に積分できる。オーダー 1 では $N_l = 6$ 、オーダー 22 では $N_l = 1730$ である。) を図 4.8 左図に、ガウス求積法の点数 $N_g = N_{in} = N_{out}$

の関数としたものを図 4.8 右図に示す。これらのグラフを見ると、点数が増加するにつれ、確かに値が収束していていることがわかる。よって、値が十分に収束していると考えられる $N_l = 1730$ (オーダー 22)、 $N_g = 10$ を用いて今後の計算を行った。

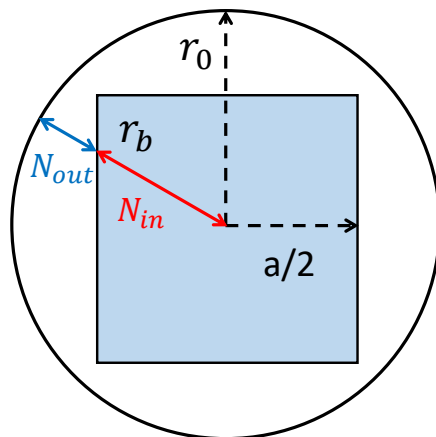


図 4.7: 立方体セルに対する球面座標での積分範囲の模式図。中心からセルの境界までの長さを r_b とし、 $0 \leq r \leq r_b$ の範囲を N_{in} 個の点に、 $r_b \leq r \leq r_0$ の範囲を N_{out} 個の点に分割して動径積分を行い、それらを足し合わせる。最後に角度積分を行い U -matrix を計算する。

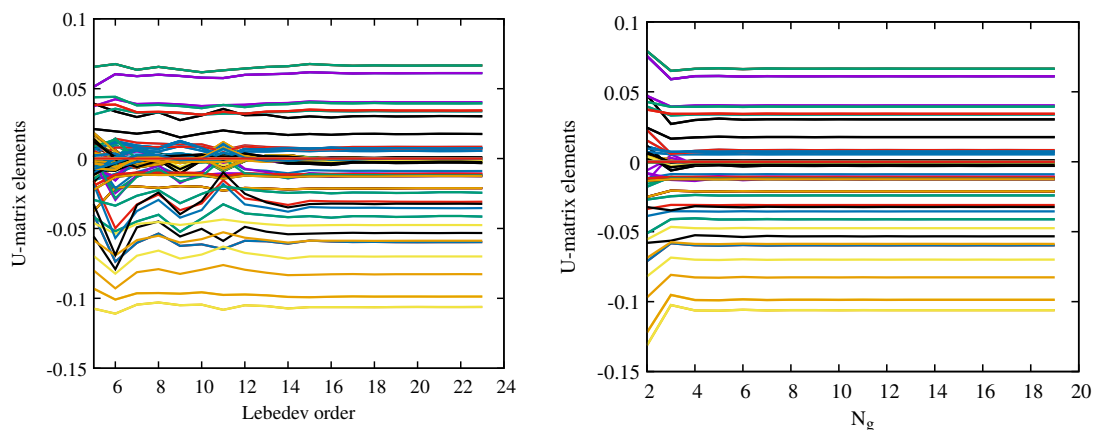


図 4.8: 式 (4.27)、(4.28) を用いて計算された U -matrix の行列要素の一部。左図: 動径積分の点数を一定 ($N_g = 10$) にしたときの角度積分のレベデフ求積法での点数の関数 (横軸はレベデフオーダーと呼ばれ、オーダー 1 で $N_l = 6$ 、オーダー 22 で $N_l = 1730$)。右図: 角度積分を一定 ($N_l = 1730$) としたときの動径積分のガウス求積法での点数の関数 ($N_g = N_{in} = N_{out}$)。

4.3.3 エネルギー固有値

前節で求められた U -matrix と球面演算子の行列要素から、手順 (6) より R -matrix 方程式の固有値問題を解き、手順 (7) から t -matrix を計算した。ここで求められた t -matrix が正しいものなのか、またフルポテンシャルの影響がどのように取り入れられているかを確かめるため、立方体セルに対しての束縛状態の固有エネルギーを計算した。この時、束縛状態のエネルギーを得るため、立方体セル内のポテンシャルを $V_0 = 10 \text{ Ry}$ とした。

t -matrix を用いたエネルギー固有値の計算方法

まず初めに t -matrix を用いたエネルギー固有値の算出の仕方を導出する。第 2 章と同様にリップマンシュウィンガー方程式を考えると、波動関数は式 (2.9c) を用いて

$$|\psi\rangle = |\chi\rangle + G_0 T |\chi\rangle \quad (4.29)$$

と表される。ここでセルに入射する波動関数を $|\psi^{in,i}\rangle$ のように表すと上の式は

$$|\psi\rangle = |\chi\rangle + G_0 \sum_i t^i |\psi^{in,i}\rangle \quad (4.30)$$

のように変形できる。また全波動関数 $|\psi\rangle$ があるセルへの入射波と散乱波の和で書けることを用いると、上の式をさらに変形でき、

$$|\psi^{in,i}\rangle + G_0 t^i |\psi^{in,i}\rangle = |\chi\rangle + G_0 \sum_j t^j |\psi^{in,j}\rangle \quad (4.31)$$

$$\sum_j [\delta_{ij} - G_0 t^j (1 - \delta_{ij})] |\psi^{in,j}\rangle = |\chi\rangle \quad (4.32)$$

と表せる。ここで右辺の自由波が存在しないとすると、この式は定常状態 (束縛状態) に対する $|\psi^{in,j}\rangle$ の振幅の同次方程式となり、この波動関数が存在するための条件は

$$\det [\delta_{ij} - G_0 t^j (1 - \delta_{ij})] = 0 \quad (4.33)$$

となる。これは多重散乱を用いた永年方程式と考えられ、この解を求めることで束縛状態のエネルギー固有値を計算することができる。また通常、 $\det [t^i] \neq 0$ であるのでこの式の代わりに

$$\det [(t^i)^{-1} - G_0 (1 - \delta_{ij})] = 0 \quad (4.34)$$

を解いて求めることもできる。この節の計算では単一のセルのみを考えているため G_0 は必要なく、 $\det [(t^i)^{-1}] = 0$ を解くことよりエネルギー固有値を算出した。

変分法によるエネルギー固有値の計算方法

次に、上の方法で算出したエネルギー固有値と比較するため、変分法を用いてエネルギー固有値を算出した方法について述べる。本研究で用いた一辺 a の立方体セルのポテンシャル、 $V(x, y, z) = -V_0$ ($|x, y, z| < a/2$), $V(x, y, z) = 0$ (それ以外) に対して変分波動関数を考える。一次元の井戸型ポテンシャルでの厳密解との類推から、試行関数として

$$\Phi(x, y, z; k) = f(x)f(y)f(z), \quad f(x) = \begin{cases} \cos(kx) & |x| < a/2 \\ A \exp(-\beta|x|) & |x| > a/2 \end{cases} \quad (4.35)$$

を考える。ここで A と β は境界での連続性と微分可能性を満たすように決められる係数であり、 k の関数である。 $x = a/2$ での連続性から $A = e^{\beta a/2} \cos(ka/2)$ が、対数微分の連続性から $\beta = k \tan(ka/2)$ が得られる。また、物理的に意味がある解は $0 < \beta < \infty$ のみであるのでその条件から k の範囲が $0 < ka < \pi \pmod{2\pi}$ に絞られる。この試行関数を用いてエネルギー汎関数

$$E[\Phi] = E(k) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (4.36)$$

を最小にする k を探す。ここでそれぞれ一次元での重なり積分、ポテンシャルエネルギー、運動エネルギーに対応する

$$I_0 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \frac{a}{2} + \frac{1}{k} \cot(ka/2) \quad (4.37)$$

$$I_V \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)V(x)f(x)dx = -V_0 \left(\frac{a}{2} + \frac{\sin(ka)}{2k} \right) \quad (4.38)$$

$$I_K \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left(-\frac{d^2}{dx^2} \right) f(x)dx = \frac{a}{2} k^2 \quad (4.39)$$

を用いると、エネルギー $E(k)$ は $x \equiv ka$ の関数として

$$\begin{aligned} E(x) &= \frac{3I_K}{I_0} + \left(\frac{I_V}{I_0} \right)^3 \\ &= -\frac{3x^3/a^2}{x + 2 \cot(x/2)} - V_0 \left(\frac{x + \sin x}{x + 2 \cot(x/2)} \right)^3 \end{aligned} \quad (4.40)$$

で与えられる。この関数を最小にする x を探すと、その時のエネルギーは $E = -6.628 \text{ Ry}$ と求められた。

計算結果の比較

上の2つの方法で計算された基底エネルギーの結果を図 4.9 に示す。点で示されるのが R -matrix 法を用いて計算した基底エネルギー、赤線で示されるのが変分法を用いて計算さ

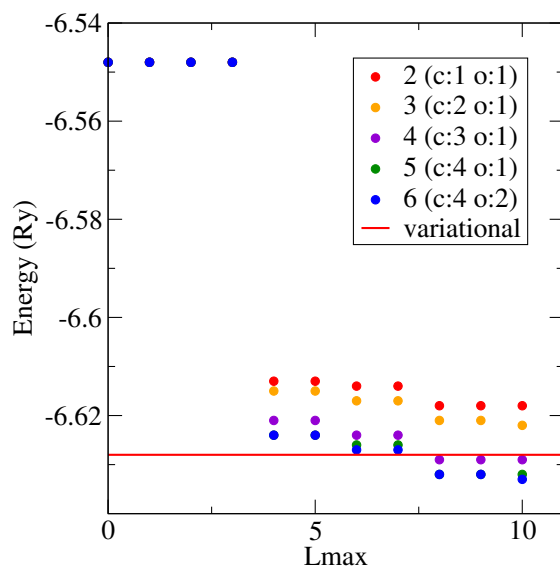


図 4.9: R -matrix 法で求められた立方体セル ($V_0 = 10$) の基底エネルギー (点) と変分法により求められた基底エネルギー (赤線)。横軸は R -matrix の基底関数に用いた L_{\max} の数、それぞれの点は 2 つの境界条件 (c: close function, o: open function) で求めた基底関数の node max の数を表す。

れた基底エネルギーである。この図を見ると、 R -matrix 法では基底関数の L_{\max} を増やすと基底エネルギーが下がっていることがわかる。この方法の場合 L_{\max} が 0 はマフィンティンポテンシャルの計算に対応するため、フルポテンシャルの効果を取り入れるとエネルギーが下がり真の値に近づくことが確認できた。また、基底関数の node max の数を増やしていくことでもエネルギーが下がっていき、node max が 5、 L_{\max} が 10 ではほとんど値が収束していることがわかる。変分法のエネルギーと比べると収束したエネルギーの値は変分法で求めた基底エネルギーよりも少し低くなっていた。変分法は真に正しい試行関数を取らない限り、得られる基底エネルギーは真の基底エネルギーよりも少し高くなるため、 R -matrix 法によるフルポテンシャルの計算により、真のエネルギーに非常に近い値を求めることができたのではないかと考えられる。つまり、立方体セルに対する R -matrix 法によるフルポテンシャルの計算が正しい結果を得られていることを示すことができた。また、 L_{\max} が 3 までは基底エネルギーの値は変化せず、 L_{\max} が 4 になるとエネルギーが一気に落ちていることは立方体が持つ対称性が反映された結果である。それ以降の L_{\max} でも L_{\max} が奇数のところではエネルギーが変化していないのは立方体が偶のパリティ対称性を持つからである。一般的なセル形状にこの理論を用いた場合はこれとは別の収束性を示すことが考えられる。一方基底関数の数を増やすと計算時間は指数関数的に増加していくため、適切な基底関数を用いて計算する必要があると考える。

4.4 物質への応用

前節までの結果から R -matrix 法を用いたフルポテンシャルの計算には成功したと言える。そこでいよいよ実際の物質に適用することを考える。そのためには前節で作成したコードに加え、一般的なセル形状の作成、DFT 計算からのポテンシャルの取り込み、そして多重散乱計算を行なうコードを実装する必要がある。これらのコードを実装した後、対称性の高い物質へのテストとして CrV を、対称性の低い物質への利用として V_2O_5 を採用し、計算を行った。

4.4.1 一般的なセル形状の作成

立方体のようにセルの形が決まっていた前節と違い、物質に適用する際はそれぞれの物質の構造に対して適切なセルを作成する必要がある。多重散乱理論においてはこのセルの形状は任意に選んで良いことになっているが、実際の計算では角運動量展開の収束性の関係から、以下の条件を満たすようなセルを作成することが望ましい。1つ目の条件は原子核を中心としたセルを作成することである。これはマフィンティン近似の時と同様であり、原子軌道を基底関数として用いるため当然の条件である。2つ目の条件はそれぞれのセルが重ならないことである。セルが重なるとその部分のポテンシャルを2回考えることになるため望ましくない。3つ目の条件はできるだけ空間を埋め尽くすことである。どのセルにも含まれない空間はマフィンティン近似のときと同様、一定のポテンシャルとなるためその領域が大きくなると実際のポテンシャルを正確に反映できない。4つ目の条件は、できるだけセルの形状を球に近づけることである。セルの形状が歪になると角運動量展開が収束しなくなることが考えられるからである。最後に、系の対称性を崩さないようにする必要がある。

セル形状を決定するために入力する情報は原子の座標とその球の半径である。さらに上の条件を満たすために中に原子核を持たない空のセル (Empty Cell : EC) を挿入するため、その EC の座標と球の半径も必要である。EC は任意で挿入することができるが系の対称性を保つようにすることが望ましい。これらの複数の球から接しているところを切断し、多面体のセルとするコードを作成した。図 4.10 に示したように、ある1つのセルの球の半径を r_1 、その隣のセルの球の半径を r_2 、それらセルの中心の距離を d とすると、セル 1 の中心から切断面までの距離 d_c は以下の式で与えられる。

$$d_c = \frac{r_1^2 - r_2^2 + d^2}{2d} \quad (4.41)$$

このような式で表される切断面を、球が接するセルに対してすべて作成することで多面体のセルを作成した。bcc 構造でのセルの例を図 4.11 に示す。

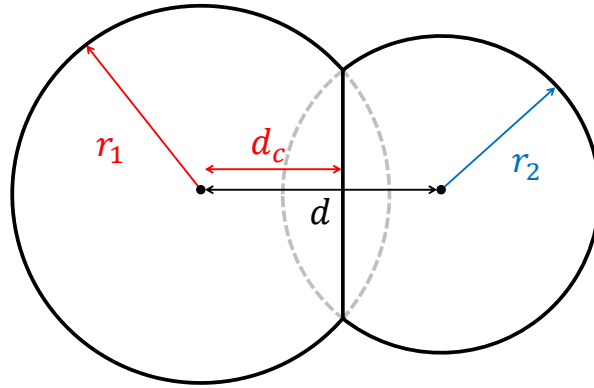


図 4.10: 原子球を多面体にカットするときの模式図。原子球の半径を r_1 、 r_2 、隣のセルの中心までの距離を d とし、セルの中心からカットされる面までの距離を d_c とした。

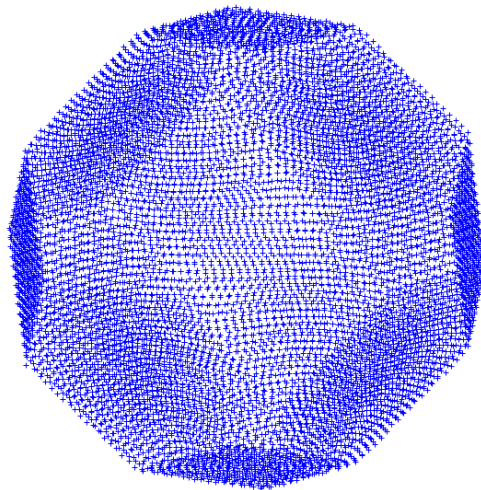


図 4.11: bcc 構造に対してカットされたセルの様子。

4.4.2 DFT 計算からのポテンシャルの利用

4.3 節ではポテンシャルにフラットポテンシャルを用いたが、実際の物質について計算する際はそのポテンシャルが必要である。本研究では DFT に基づいた full-potential (linearized) augmented plane-wave ((L)APW) + local orbitals (lo) 法による計算ソフト WIEN2k で計算したポテンシャルを利用した [39]。DFT 計算ソフトは様々な種類が存在するが、ここで WIEN2k を用いた理由はまず初めにフルポテンシャルであることがあげられる。3.3 節などで使用した LMTO はマフィンティン近似を用いて計算されているため、本章で必要なフルポテンシャルを提供できない。もう 1 つの理由は全電子計算であることである。全電子計算ではエネルギーの低い束縛状態の電子も考慮したポテンシャルが作成される。3.6 節などで使用した VASP は擬ポテンシャルとよばれるポテンシャルを用いており、これは原子核に近い領域のポテンシャルを本当のポテンシャルから新しく緩やかなポテンシャルに作り変えたものである。本研究における散乱計算では実際のポテンシャルを使用するため、全電子計算から求められたポテンシャルが必要である。

WIEN2k ではポテンシャルは 2 つの形式に分けて出力される。1 つは原子球内の領域のポテンシャルであり、原子核を中心として角運動量によって展開された形 ($V_{\ell m}^{in}(r)$) をしている。WIEN2k の原子球は他の原子の球と一切交わっていない。もう 1 つはポテンシャルをフーリエ変換し、 k スペースで表現されたポテンシャル ($V^{out}(\mathbf{k})$) である。このポテンシャルは隙間領域では厳密に正しいが、原子球内では本当のポテンシャルが非常に深くなってしまうため、エネルギーカットオフの関係から、値が収束しておらず正しくない。WIEN2k では境界でこれら 2 つのポテンシャルが滑らかに接続するよう計算される。つまり原子球内では 1 つ目の形式が隙間領域では 2 つ目の形式が厳密に正しいポテンシャルである。

本研究での利用のため、原子球内のポテンシャルについては角運動量展開を足し合わせて実空間のポテンシャルを

$$V^{in}(\mathbf{r}) = V^{in}(r, \theta, \phi) = \sum_{\ell, m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) V_{\ell, m}^{in}(r) \quad (4.42)$$

のように作成した。一方外側のポテンシャルは逆フーリエ変換を行い、

$$V^{out}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V^{out}(\mathbf{k}) \quad (4.43)$$

から作成した。

本研究では空間を埋めるため少し大きな球を考え、それをカットして多面体のセルを作成しているため、場所によっては WIEN2k の原子球からはみ出る場合がある。そこで、本研究で使用するセル内でのポテンシャルには、WIEN2k の原子球の半径よりも内側では

$V^{in}(\mathbf{r})$ を、それより外側では $V^{out}(\mathbf{r})$ を使用した。また、EC は中心に原子核を持たないため、セル内のすべての位置でのポテンシャルに $V^{out}(\mathbf{r})$ を使用した。

4.4.3 多重散乱への拡張

上の 2 項より、一般的な物質に対してセル形状とポテンシャルを決定することができた。よって、4.3 節と同様にして U -matrix を計算し、そこから R -matrix 法により t -matrix を計算することができる。

t -matrix が求められれば式 (2.18) と (2.19) から X 線吸収スペクトルを計算できる。式 (2.18) は多重散乱計算であるが、この多重散乱を計算するプログラムには C.R. Natoli が作成した CONTINUUM と呼ばれるコードを使用した [40]。このコードは標準的な実空間多重散乱プログラムであり、MCMS でも使用されている。しかし MCMS ではマフィンティン近似での計算であるため、 t -matrix は角運動量 L に対して、対角な成分しか入力していない。本コードはフルポテンシャルであるため、非対角な要素も存在している。よって対角成分以外のものも入力できるようにコードを書き換える必要があった。

この後の項では、DOS と同等の意味を持つ τ -matrix の虚数部 ($\text{Im}\tau$) を計算し、様々なパラメータに対しての収束性、または DFT で計算された DOS との比較から本計算の妥当性を検討する。

4.4.4 原子球半径の収束性

フルポテンシャル計算においては、原子球をカットし多面体のセルを作成するが、その時の球の半径を変化させたときの収束性を調べる。ここでは `lmt0` などでのマフィンティン近似で使用されている、原子球近似の半径を基準とし、それを 1.1 倍から 1.3 倍まで変化させたときの $\text{Im}\tau$ を計算した。今回計算した系では 1.4 倍以上に大きくすると、隣のセルの中心にかぶってしまうため、多重散乱計算が一切収束しなくなってしまうことからその場合の計算は物理的に意味がない。図 4.12 に CrV と V_2O_5 に対して原子球の半径を変化させて計算した $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分をそれぞれ示す (この計算では吸収サイトのバナジウムを中心として半径 5 Å の球体で多重散乱計算をしており、CrV では中に 59 個のセルが、 V_2O_5 では EC を含め 159 個のセルが存在している。このクラスターサイズによる影響は後で議論する)。CrV は bcc 構造でありすべての球は同じ半径である。よって空間を埋め尽くすのに十分な大きさの半径であれば、式 4.41 から求められるように、セルの形はウィグナーザイツセルと同じになり、物理的に全く同等な状況になる。図 4.12(左) を見ると確かに、半径を変化させても 1.1 倍以降は $\text{Im}\tau$ がほとんど変化していなかった。一方 V_2O_5 は様々な大きさの原子球が存在するため、それぞれの半径を定数倍すると、セルの形は少

し変化する。図 4.12(右) を見ると、半径によって $\text{Im}\tau$ のピークの強度が少し変化していることがわかる。しかし $\text{Im}\tau$ の形は大きく変化していないため、セルの影響は小さいと考えられる。よって、セルの分割の仕方による計算結果への影響は小さく、原子球の半径は空間を埋め尽くすのに十分な大きさから、隣のセルの中心に接しない大きさの範囲であれば任意性があることがわかった。

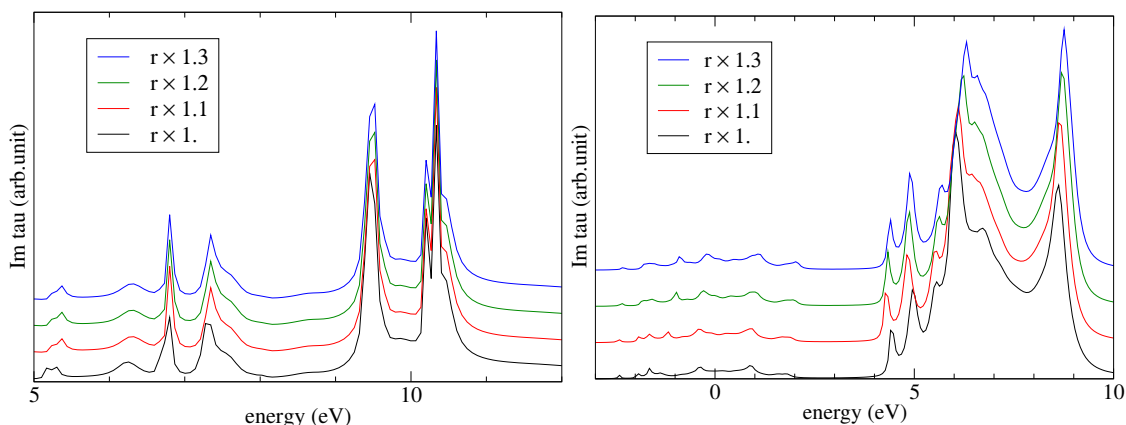


図 4.12: 原子球の半径を変化させたときの $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分の値。隣の球とぎりぎり接するときの半径を基準とし、それを 1.1 倍から 1.3 倍まで変化させた。その他の条件は $L_{\text{max}}=4$ 、基底関数 7 つ、クラスターサイズ半径 5 Å で固定。左図: CrV。右図: V_2O_5 。

4.4.5 基底関数の収束性

前項でセルの形状によるスペクトルの影響は小さいことがわかったため、次に R -matrix の基底関数の数を変化させたときのスペクトルの収束性を調べた。前節の立方体セルに対しては L_{max} が 4、open function が 1 つ、close function が 4 つ程度で値が収束していたが、一般的なポテンシャル、セル形状に対してどの程度で収束するかは分かっていない。一般的にはポテンシャルの異方性が強くなったり、セルの形状が歪になるほど収束に必要な基底関数の数は多くなると考えられる。

図 4.13 に CrV と V_2O_5 に対して close function の数を 3 から 6 まで変化させて計算した $\text{Im}\tau$ を示す。この図を見ると CrV と V_2O_5 どちらも close function が 6 個で十分に収束していることがわかる。また、基底関数の数を増やすとピークの位置が低エネルギー側にシフトしている。これは基底関数の数が増えたことで、変分原理により、図 4.9 のときと同様にしてそれぞれの状態のエネルギーが低くなったことに起因すると考えられる。

図 4.14 に CrV と V_2O_5 に対して L_{max} を変化させて計算した $\text{Im}\tau$ を示す。 L_{max} が増えると R -matrix の基底関数を増やしたときと同様、いくつかのピークが低エネルギー側

にシフトしていることがわかった。この理由として考えられることも上と同様である。値の収束性に注目すると $L_{\max} = 6$ 程度で十分に値が収束していることが観察できた。

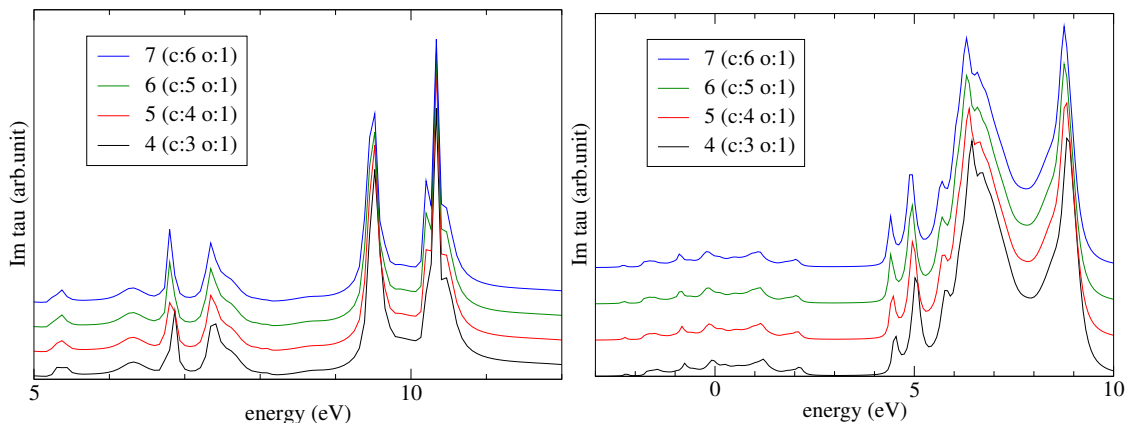


図 4.13: R -matrix の基底関数の数を変化させたときの $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分の値。c は close function の数、o は open function の数。その他の条件は原子球半径 1.3 倍、 $L_{\max}=4$ 、クラスターサイズ半径 5 \AA で固定。左図: CrV。右図: V_2O_5 。

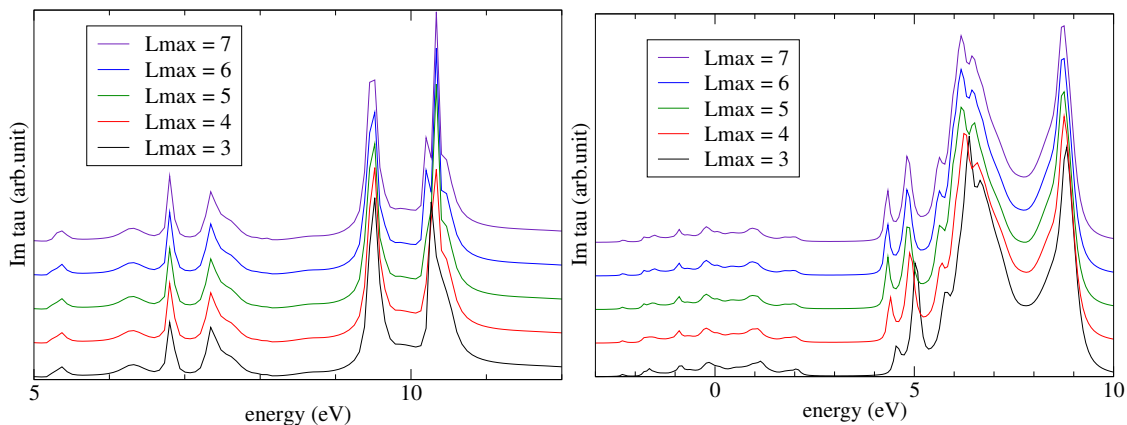


図 4.14: L_{\max} を変化させたときの $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分の値。その他の条件は原子球半径 1.3 倍、基底関数 7 つ、クラスターサイズ半径 5 \AA で固定。左図: CrV。右図: V_2O_5 。

4.4.6 クラスターサイズ

多重散乱の計算に使用するセルの数による収束性を調べるため、クラスターの半径を変化させて $\text{Im}\tau$ を計算した。図 4.15 に CrV と V_2O_5 に対して、クラスター半径を 5 \AA から

8 Åまで変化させて計算した $\text{Im}\tau$ を示す。CrV は半径 5 Å で 56 個の原子、8 Å で 169 個の原子を含む。また、bcc 構造であるため空間に隙間がないことから EC は含まれていない。V₂O₅ は半径 5 Å で 46 個の原子と 110 個の EC、8 Å で 199 個の原子と 486 個の EC を含んでいる。これらの図を見ると、クラスターサイズを大きくするほど、ピークが複数に別れている様子がわかる。図 4.15(左) を見ると CrV に対しては半径が 8 Å のクラスターでまだ値が収束していなかった。これは CrV が金属であり電子が局在しておらず、波動関数が遠くまで広がっていることが原因であると考えられる。計算時間の都合上、本研究では半径 8 Å までしか計算しなかったが、正確な DOS を計算するためにはもっと大きな球を用意する必要があることがわかった。一方図 4.15(右) を見ると、V₂O₅ にたいしては半径 8 Å でほとんど値が収束していることがわかる。これは V₂O₅ が CrV と違い酸化物であり、波動関数が局在化していることが影響していると考えられる。

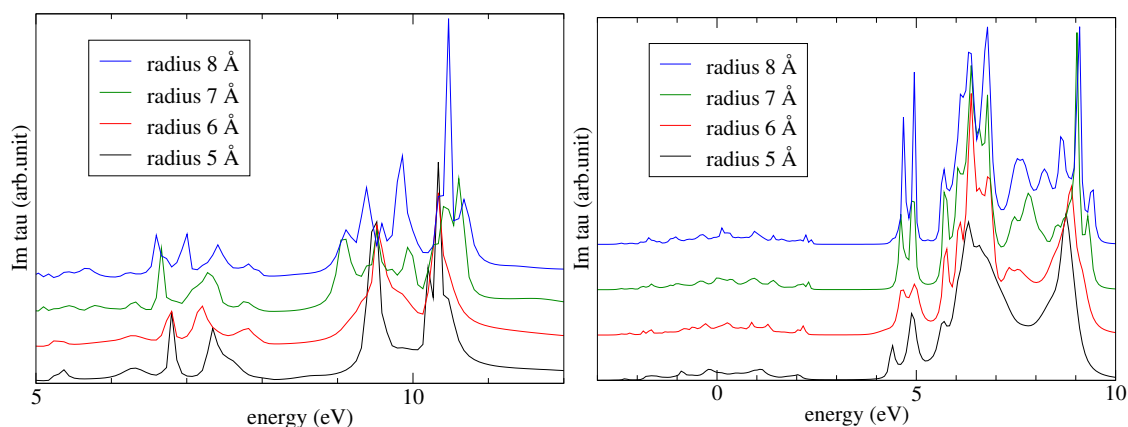


図 4.15: クラスターサイズを変化させたときの $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分の値。吸収サイトのバナジウムを中心として、半径 5 Å から 8 Å までの球体を作成した。その他の条件は原子球半径 1.3 倍、 $L_{\text{max}}=4$ 、基底関数 7 つで固定。左図: CrV。右図: V₂O₅。

4.4.7 マフィンティンや WIEN2k の DOS との比較

これまでの結果から、CrV のクラスターサイズを除き、それぞれのパラメータを変化させたときの収束性を確かめることができた。最後にフルポテンシャル多重散乱で計算した吸収サイトバナジウムの $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分とマフィンティン近似で計算した $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分、WIEN2k で計算したバナジウムの d 軌道、局所部分状態密度を比較する。本研究では WIEN2k のポテンシャルを使用して、多重散乱理論でシュレディンガー方程式を解いているものであるため、理論的にはフルポテンシャルで計算した $\text{Im}\tau$ と WIEN2k の局

所状態密度は同じものになるはずである。しかし現実的には、前項でも示した有限のクラスターによる影響や、 t -matrix の規格化条件、局所状態密度を計算するときの原子セルの範囲のとり方の違いによって厳密には一致しない。

図 4.16 に CrV と V_2O_5 に対してフルポテンシャル及びマフィンティン近似で計算した $Im\tau$ の d 軌道成分、WIEN2k で計算した局所部分 DOS を示す。図 4.16(上) を見ると、CrV に対してはマフィンティン近似とフルポテンシャルで計算した $Im\tau$ はほとんど変化がなかった。これは CrV が対称性の高い構造をしていることから妥当な結果であると言える。その中でも観察できる違いは、フルポテンシャルの $Im\tau$ のいくつかのピークにサテライトピークが見えることである。これはフルポテンシャルにしたことで縮退の解けた軌道が生まれたことが原因であると考えられる。一方 WIEN2k の DOS と比較すると、おおよそのピークは再現できているものの、それぞれのピーク強度は一致していないことがわかる。この原因として考えられる一番大きな原因は、前項でも示したクラスターサイズによる影響である。ここで最も低エネルギーに現れるピークの強度が著しく低くなっていることは、この波動関数が Γ 点近くの波数を持っており最も長距離な軌道であることを考えると、クラスターサイズの影響が大きいことを示す証拠となると考えられる。また、全体的に低エネルギー側のピークが弱く、高エネルギー側に行くほどピーク強度が強くなっているのは t -matrix の規格化条件によるものであると考えられる。

図 4.16(下) を見ると、マフィンティン近似で計算した $Im\tau$ とフルポテンシャルで計算した V_2O_5 の $Im\tau$ はおおよそのピーク構造は似ているものの、ピークの位置がずれている様子が観察できる。WIEN2k の DOS とも比較するとフルポテンシャルで計算した $Im\tau$ は低エネルギー領域のピークが強度が非常に小さいことを除き、ほとんどのピーク位置、強度とも一致していることがわかる。4 ~ 5 eV に存在するダブルピークと、5.5 ~ 7 eV に存在するメインピークのエネルギー差を比べると、WIEN2k の DOS とフルポテンシャルの $Im\tau$ はエネルギー差がほとんど同じなのに対し、マフィンティン近似の $Im\tau$ はそれらに比べエネルギー差が小さくなっていた。これは第 3 章でも議論したようにダブルピークは d_{xy} 軌道であり、メインピークは d_{yz} 、 d_{zx} 軌道であることから、フルポテンシャルを取り入れた場合、 z 方向に対するポテンシャルの異方性によりこれらのピークの縮退が強く解けた結果だと考えられる。

これらの結果から、 R -matrix 法を用いたフルポテンシャル多重散乱計算は十分に成功したと考えられる。本研究ではフルポテンシャル多重散乱の結果を、DFT 計算で求められる DOS と比較することにとどまったが、多重散乱で求めた DOS が十分 DFT 計算と一致する精度が得られれば、様々なことに応用することができる。例えば、本研究での最終目標である、多体効果を取り入れたマルチチャンネル理論と合わせることで、他には光電子分光や ARPES の計算などが考えられる。

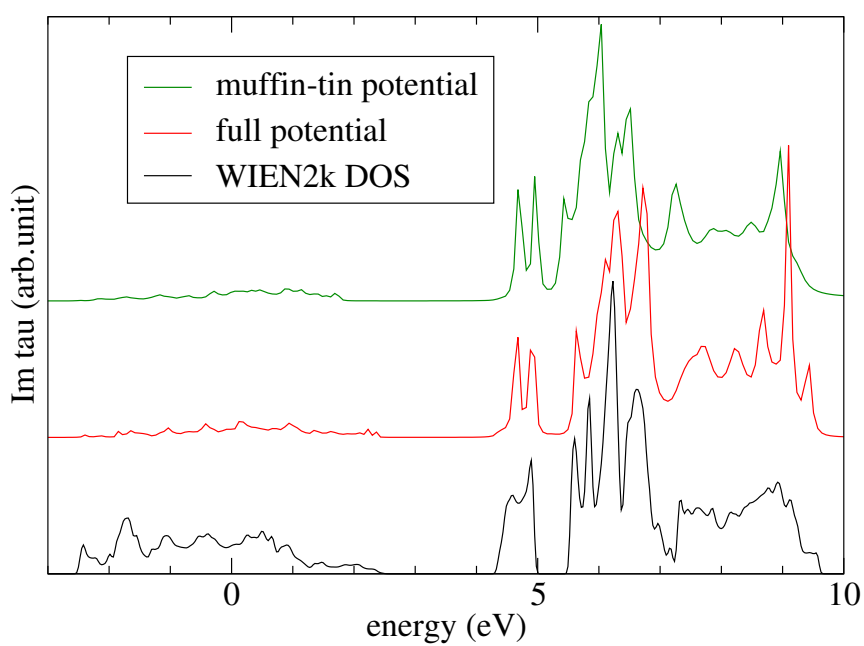
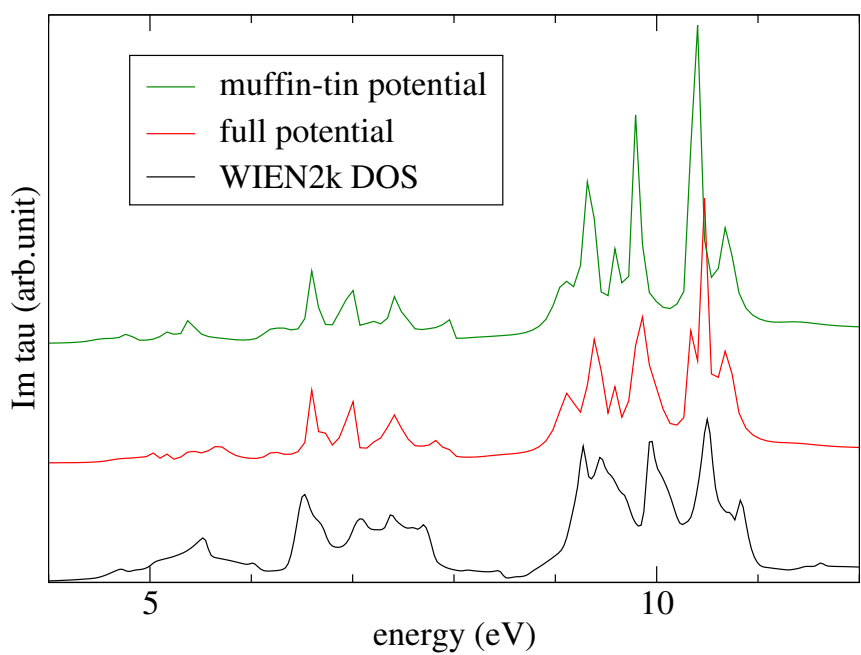


図 4.16: フルポテンシャル及びマフィンティン近似で計算した $\text{Im}\tau$ の d 軌道成分の値。どちらもクラスターサイズは半径 8 \AA の球で計算している。比較のため WIEN2k によって計算されたバナジウムの d 軌道の部分 DOS も示してある。上図: CrV 。下図: V_2O_5 。

第5章 結論

本研究では多重散乱理論を改良した、フルポテンシャル多重散乱理論とマルチチャネル多重散乱理論を用いて、それぞれ V_2O_5 の V - K エッジ、 V - $L_{2,3}$ エッジの X 線吸収スペクトルを再現することに成功した。この際、無偏光スペクトルだけでなく、偏光依存のスペクトルについても十分再現することができた。これらのスペクトルは従来の理論では再現できていないものであったため、本研究により V_2O_5 のような対称性の低い構造を持つ物質に対し、フルポテンシャルやマルチチャネル理論が有用であることを示すことができた。

また、 L_3 エッジの偏光依存スペクトルの結果から、 L_3 エッジに現れる初めのピークは d_{xy} 軌道への遷移に対応することがわかった。さらに、 K エッジの偏光依存の結果と部分状態密度との比較から、 K エッジのプレピークは d_{z^2} 軌道と p_z 軌道の混成により生じたものだと結論付けられた。これら 2 つの結果はどちらも、 V_2O_5 特有の z 方向の対称性の崩れに起因するものであると考察できる。

V_2O_5 の通常の構造に加え、吸収サイトバナジウム周りの酸素を欠陥させた状態についても X 線吸収スペクトルを計算した。吸収サイトからみて 4 種類の酸素をそれぞれ欠陥させた状態でのスペクトルは、どれも完全結晶のスペクトルから変化していたが、その変化の仕方は欠陥する酸素によって大きく異なっていた。このスペクトルについての実験結果はまだ無いが、電子エネルギー損失分光法を用いて測定でき、本研究の結果と比較することで酸素欠陥サイトの特定につながると考えられる。また、 O_v 酸素を欠陥させた K エッジスペクトルのプレピークが 2 つに分裂した結果は、偏光依存スペクトルでの d_{z^2} 軌道と p_z 軌道が混成しているという考察を後押しする結果となった。

フルポテンシャルとマルチチャネル理論をどちらも取り入れたコードを開発するため、マルチチャネル理論で使用している R -matrix 法を用いたフルポテンシャル t -matrix の計算コードを開発した。このコードの妥当性のテストのため、立方体セルのフラットポテンシャルについての計算を行った。その際の非球面ポテンシャルの積分は、デカルト座標のグリッドを用いた台形積分では収束しないことがわかり、新たな方法として、動径積分を先に行う極座標ガウス積分計算コードを開発した。本研究の方法で求められた t -matrix を用いて計算したエネルギー固有値と、変分法から求められたエネルギー固有値を比較することで、計算結果の妥当性、フルポテンシャルの影響を示すことができた。また、基底関数の数による収束性についても調べられた。これらの結果から、 R -matrix 法を用いたフ

ルポテンシャル t -matrix の計算方法の開発に成功したと結論付けることができる。

実際の物質への応用のため、一般的なセル形状の作成、DFT 計算ソフト WIEN2k からのポテンシャルの取り込み、多重散乱計算の実装を行った。上で述べた R -matrix 法によるフルポテンシャル t -matrix 計算コードと合わせ、フルポテンシャル多重散乱計算のコードを完成させた。このコードを用いて、対称性の高い CrV と対称性の低い V_2O_5 に対して計算を行い、部分状態密度と物理的に同じ意味を持つ τ の虚数部分 ($\text{Im}\tau$) の d 軌道成分を算出した。計算におけるパラメータである、原子球半径の大きさ、 R -matrix 法の基底関数、 L_{max} 、クラスターサイズを変化させ、 $\text{Im}\tau$ の収束性を調べた。長距離な軌道が存在することによる影響が考えられた CrV のクラスターサイズによる収束性を除き、それぞれのパラメータを変化させたときに $\text{Im}\tau$ が十分収束していることを確かめられた。マフィンティン近似で計算した $\text{Im}\tau$ と WIEN2k で計算した DOS との比較を行なったところ、対称性の高い CrV はフルポテンシャルとマフィンティン近似にほとんど変化がなかったのに対し、対称性の低い V_2O_5 はいくつかの変化がみられており、フルポテンシャルによる効果を確認することができた。これらの計算結果が WIEN2k の DOS と完全に一致しないのは、計算したクラスターサイズが有限であることによる影響が大きいと考えられる。

今後はこのコードをマルチチャネル理論と合わせることを目指していく。本研究で作成したフルポテンシャル t -matrix の計算方法はマルチチャネル t -matrix の計算方法と同じであるため、これらのコードを合わせることは十分可能であると考えられる。これらのコードを合わせるために今後やるべきことは非対角要素も取り入れた双極子モーメントの行列要素の計算、今は d 軌道に対してのみ計算されている、マルチチャネルの計算を一般化し、 s 、 p 、 f 軌道に対して計算すること、及びこれらを混ぜた計算を実装することである。マルチチャネル理論とフルポテンシャルを合わせた計算が実装できれば、 $L_{2,3}$ エッジのスペクトルを更に改善できるだけでなく、もっと対称性の低い物質や分子などの X 線吸収スペクトルが正確に計算できるようになるのではないかと考えられる。さらに本研究で用いたフルポテンシャル t -matrix の計算方法は、X 線吸収分光法以外の、角度分解光電子分光法 (ARPES) の計算等にも応用できるのではないかと期待されている。

参考文献

- [1] D. Sébilleau, “Introduction to (multiple) scattering theory”, in *Multiple scattering theory for spectroscopies*, edited by D. Sébilleau, K. Hatada, and H. Ebert (2018), pp. 3–34.
- [2] W. H. B. Antonios Gonis, *Multiple scattering in solids* (Springer-Verlag New York).
- [3] C. R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M. F. R. López, and D. L. Foulis, “Multi-channel multiple-scattering theory with general potentials”, *Phys. Rev. B* **42**, 1944 (1990).
- [4] K. Hatada and C. R. Natoli, “Real space full potential multiple scattering theory”, in *Multiple scattering theory for spectroscopies*, edited by D. Sébilleau, K. Hatada, and H. Ebert (2018), pp. 67–91.
- [5] P. Krüger, “Multichannel multiple scattering theory in r-matrix formalism”, in *Multiple scattering theory for spectroscopies*, edited by D. Sébilleau, K. Hatada, and H. Ebert (2018), pp. 143–169.
- [6] Y. Fujikata, F. Ota, K. Hatada, and P. Krüger, “Many-body and anisotropy effects in x-ray absorption spectra of pristine and defective vanadium pentoxide”, *Phys. Rev. B* **101**, 125124 (2020).
- [7] A. Marberger, D. Ferri, M. Elsener, and O. Kröcher, “The significance of lewis acid sites for the selective catalytic reduction of nitric oxide on vanadium-based catalysts”, *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 11989 (2016).
- [8] J. Haber, M. Witko, and R. Tokarz, “Vanadium pentoxide I. structures and properties”, *Applied Catalysis A: General* **157**, 3 (1997).
- [9] J. Chen, “NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds”, *Surface Science Reports* **30**, 1 (1997).
- [10] W Lambrecht, B Djafari-Rouhani, M Lannoo, and J Vennik, “The energy band structure of V_2O_5 . I. theoretical approach and band calculations”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, 2485 (1980).

- [11] D. W. Bullett, “The energy band structure of V_2O_5 : a simpler theoretical approach”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L595 (1980).
- [12] J. C. Parker, D. J. Lam, Y.-N. Xu, and W. Y. Ching, “Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations”, *Phys. Rev. B* **42**, 5289 (1990).
- [13] V. Eyert and K.-H. Höck, “Electronic structure of V_2O_5 : role of octahedral deformations”, *Phys. Rev. B* **57**, 12727 (1998).
- [14] S. Laubach, P. C. Schmidt, A. Thißen, F. J. Fernandez-Madrigal, Q.-H. Wu, W. Jaegermann, M. Klemm, and S. Horn, “Theoretical and experimental determination of the electronic structure of V_2O_5 , reduced V_2O_{5-x} and sodium intercalated NaV_2O_5 ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2564 (2007).
- [15] C. Bhandari, W. R. L. Lambrecht, and M. van Schilfgaarde, “Quasiparticle self-consistent *GW* calculations of the electronic band structure of bulk and monolayer V_2O_5 ”, *Phys. Rev. B* **91**, 125116 (2015).
- [16] O. Šipr, A. Šimůnek, S. Bocharov, T. Kirchner, and G. Dräger, “Geometric and electronic structure effects in polarized V K-edge absorption near-edge structure spectra of V_2O_5 ”, *Phys. Rev. B* **60**, 14115 (1999).
- [17] C. Kolczewski and K. Hermann, “Ab initio DFT cluster studies of angle-resolved NEXAFS spectra for differently coordinated oxygen at the $V_2O_5(010)$ surface”, *Surface Science* **552**, 98 (2004).
- [18] M. G. Brik, K. Ogasawara, and I. Ikeno H. band Tanaka, “Fully relativistic calculations of the $L_{2,3}$ -edge XANES spectra for vanadium oxides”, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **51**, 345 (2006).
- [19] D. Maganas, M. Roemelt, M. Hävecker, A. Trunschke, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, and F. Neese, “First principles calculations of the structure and V L-edge X-ray absorption spectra of V_2O_5 using local pair natural orbital coupled cluster theory and spin-orbit coupled configuration interaction approaches”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7260 (2013).
- [20] G. Fronzoni, R. De Francesco, and M. Stener, “ $L_{2,3}$ edge photoabsorption spectra of bulk V_2O_5 : a two components relativistic time dependent density functional theory description with finite cluster model”, *The Journal of Chemical Physics* **137**, 224308 (2012).

- [21] R. De Francesco, M. Stener, M. Causà, D. Toffoli, and G. Fronzoni, “Time dependent density functional investigation of the near-edge absorption spectra of V_2O_5 ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4300 (2006).
- [22] G. A. Horrocks, E. J. Braham, Y. Liang, L. R. De Jesus, J. Jude, J. M. Velázquez, D. Prendergast, and S. Banerjee, “Vanadium K-edge X-ray absorption spectroscopy as a probe of the heterogeneous lithiation of V_2O_5 : first-principles modeling and principal component analysis”, *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 23922 (2016).
- [23] O. K. Andersen and O. Jepsen, “Explicit, first-principles tight-binding theory”, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [24] P. Krüger and C. R. Natoli, “X-ray absorption spectra at the Ca $L_{2,3}$ edge calculated within multichannel multiple scattering theory”, *Phys. Rev. B* **70**, 245120 (2004).
- [25] P. Krüger, “Multichannel multiple scattering calculation of $L_{2,3}$ -edge spectra of TiO_2 and $SrTiO_3$: importance of multiplet coupling and band structure”, *Phys. Rev. B* **81**, 125121 (2010).
- [26] P. Krüger and C. R. Natoli, “Theory of x-ray absorption and linear dichroism at the Ca $L_{2,3}$ -edge of $CaCO_3$ ”, *Journal of Physics: Conference Series* **712**, 012007 (2016).
- [27] D. Coster and R. D. L. Kronig, “New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum”, *Physica* **2**, 13 (1935).
- [28] F. de Groot, “Multiplet effects in X-ray spectroscopy”, *Coordination Chemistry Reviews* **249**, 31 (2005).
- [29] E. Goering, O. Müller, M. Klemm, M. L. denBoer, and S. Horn, “Angle dependent soft-X-ray absorption spectroscopy of V_2O_5 ”, *Philosophical Magazine B* **75**, 229 (1997).
- [30] K. Hatada, K. Hayakawa, M. Benfatto, and C. R. Natoli, “Full-potential multiple scattering for x-ray spectroscopies”, *Phys. Rev. B* **76**, 060102 (2007).
- [31] K. Hatada, K. Hayakawa, M. Benfatto, and C. R. Natoli, “Full-potential multiple scattering theory with space-filling cells for bound and continuum states”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 185501 (2010).
- [32] S. Yamazoe, (private communication).

- [33] B. Poumellec, R. Cortes, C. Sanchez, J. Berthon, and C. Fretigny, “Polarized xanes and exafs at the V K-edge of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gel, comparison with the V K-edge in V_2O_5 xerogel”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54**, 751 (1993).
- [34] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [35] H.-J. Zhai, J. Döbler, J. Sauer, and L.-S. Wang, “Probing the electronic structure of early transition-metal oxide clusters: polyhedral cages of $(\text{V}_2\text{O}_5)_n^-$ ($n = 2-4$) and $(\text{M}_2\text{O}_5)_2^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)”, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 13270 (2007).
- [36] P. Rez, J. Bruley, P. Brohan, M. Payne, and L. Garvie, “Review of methods for calculating near edge structure”, *Ultramicroscopy* **59**, 159 (1995).
- [37] M. Cheynet, S. Pokrant, S. Irsen, and P. Krüger, “New fine structures resolved at the ELNES Ti- $L_{2,3}$ edge spectra of anatase and rutile: comparison between experiment and calculation”, *Ultramicroscopy* **110**, 1046 (2010).
- [38] X. Yin, A. Fahmi, A. Endou, R. Miura, I. Gunji, R. Yamauchi, M. Kubo, A. Chatterjee, and A. Miyamoto, “Periodic density functional study on V_2O_5 bulk and (001) surface”, *Applied Surface Science* **130-132**, 539 (1998).
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Wien2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, edited by K. Schwarz, Austria, 2001.
- [40] C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach, and F. W. Kutzler, “First-principles calculation of x-ray absorption-edge structure in molecular clusters”, *Phys. Rev. A* **22**, 1104 (1980).

謝辞

本論文を作成するにあたり、指導教員である Peter Krüger 教授には、計算コードの提供をはじめ、理論の作成や物理的な助言など多大な力添えをいただきました。また、多忙な身でありながらこちらが声をかけるといつでも、質問に答えてくださったり議論をしてくださったりしたことは、物理的理解を深めるだけでなく、人格の成長にも繋がったと考えており、いくら感謝しても感謝しきれません。この場を借りてできる限りのお礼を申し上げます。Krüger 研究室秘書の篠塚さんには普段の学生生活の補助に加え、留学の際の手続きや大学院進学書類提出の代行までしていただき、とても感謝しています。富山大学畑田先生はフルポテンシャル多重散乱のコードを提供してくださいました。また、私が富山大学を訪れた際には大変歓迎をしてくださりました。一部のフルポテンシャル計算をしてくださり、使い方を丁寧に教えてくれた太田さん、 R -matrix について議論をしてくだされた高津さん、そして快く受け入れてくださった畑田研究室の学生の皆さんには畑田先生と合わせ、多大な感謝を申し上げます。また、フランスへ留学した際、 R -matrix 法の基礎について詳しく教えてくださった Mariko さん、量子力学や多重散乱理論などについて議論してくださった小出さんに感謝申し上げます。東京都立大学の山添先生は X 線吸収スペクトルの実験結果を提供してくださいました。感謝いたします。Krüger 研究室の後輩である佐々木くんとは、 R -matrix 法によるフルポテンシャル t -matrix の計算において共同研究を行いました。彼の存在なくしてはこの研究は成功していなかったと言わざるを得ません。同輩である、中澤くん、湯山くん、ハンくんをはじめ、Krüger 研究室の皆さんとは研究の議論だけでなく、様々な話をすることができました。楽しい研究生活を遅れたのはそのおかげだと思っています。最後に、ここまで育ててくださり、大学、大学院生活の金銭的及び精神的サポートをしてくださった両親に感謝を申し上げます。