

# 第一原理電子状態計算の基礎と応用

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の基礎と応用に関して講義を行う。固体における物質の凝集機構と電子状態から議論を始め、現実物質の物理・化学的性質の包括的な理解の枠組みを与える密度汎関数理論と線形応答理論の基本概念及びその定式化を解説する。また、密度汎関数理論の応用として、構造の安定性、反応座標解析、磁気特性、光との相互作用、内殻励起現象等に関して応用事例と共に議論する。第一原理計算プログラムOpenMXのチュートリアルも実施する。

## 講義スケジュール:

2021年9月開講 8回×80分

9月 3日(金)	第1回	13:00-14:20,	第2回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月10日(金)	第3回	13:00-14:20,	第4回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月17日(金)	第5回	13:00-14:20,	第6回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月24日(金)	第7回	13:00-14:20,	<b>第8回</b>	<b>14:35-15:55,</b>	実習	16:10-17:00

# 講義8

---

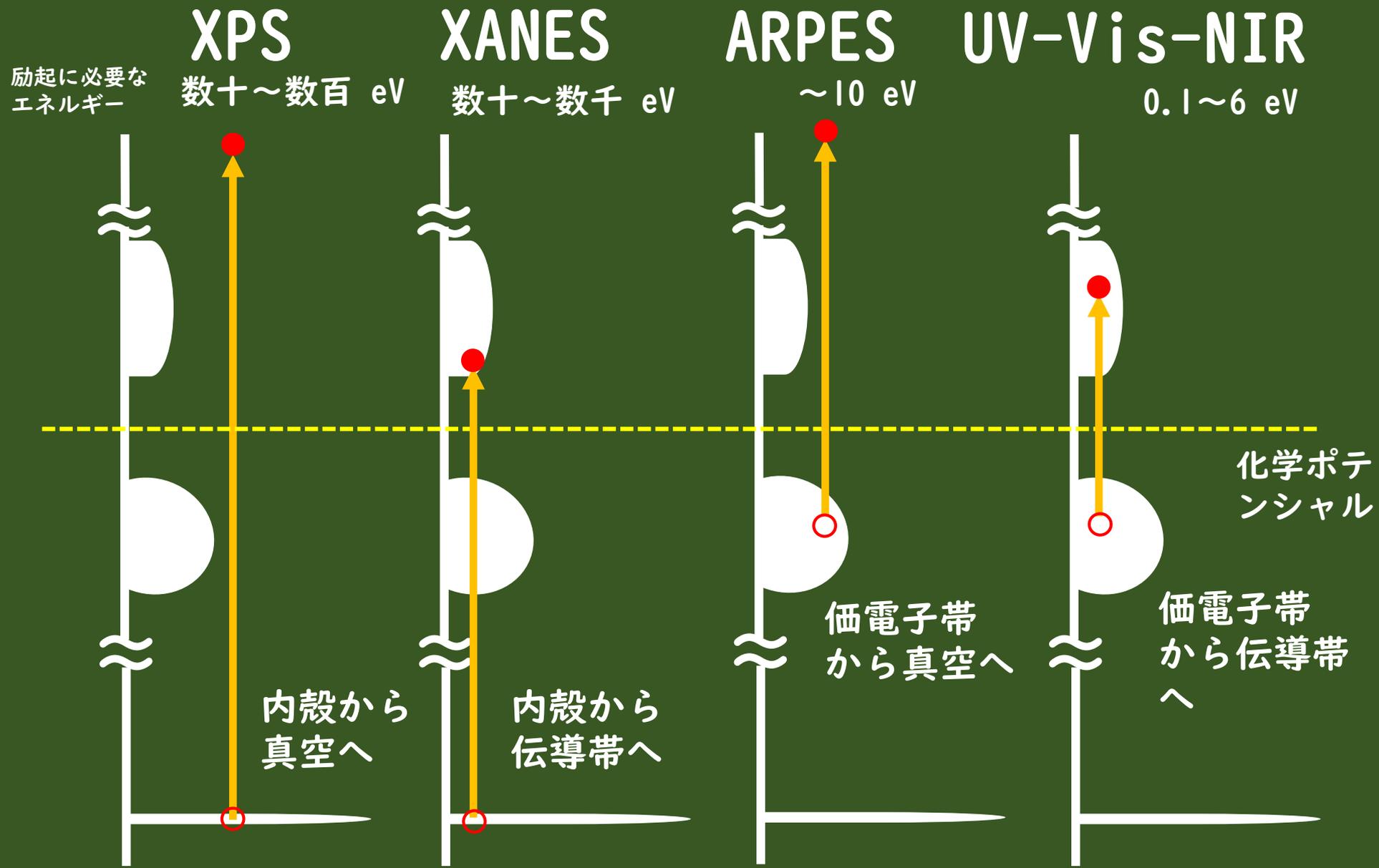
- X線光電子分光スペクトルの計算
- X線吸収端近傍構造スペクトルの計算
- 角度分解光電子スペクトルとUnfolding法
- 複素誘電関数と久保-Greenwoodの式
- 紫外可視近赤外スペクトルの計算
- 実験と理論の共同研究事例

# 講義8の目的

---

- 内殻励起及び価電子帯励起のスペクトル手法としてXPS、XANES、ARPES、UV-Vis-NIRを取り上げ、密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法とその計算事例を議論し、その手法と適用可能性を理解する。
- また実験と計算の共同研究事例としてシリセンを取り上げ、共同研究の実際を理解する。

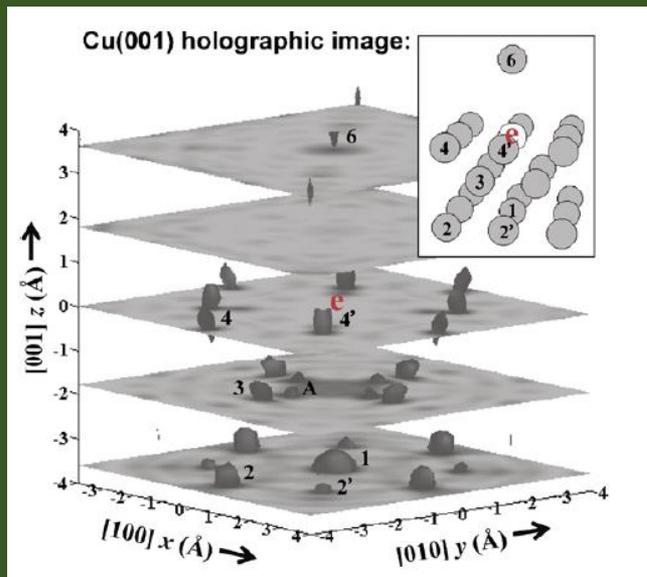
# 4種類の電子遷移



# X-ray photoemission spectroscopy (XPS)の特徴

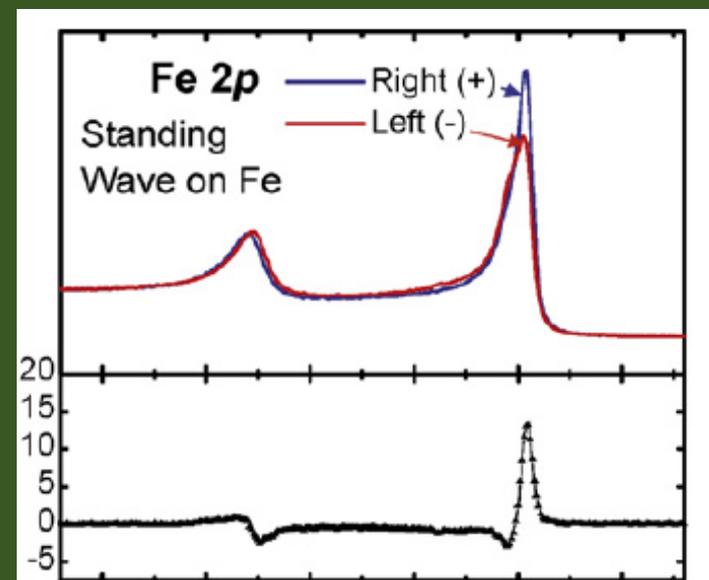
- X線光電子分光法(XPS)は物質の組成分析、表面構造、表面吸着状態等を調べる汎用的な手法。
- 放射光を利用することで、スピン分解XPS, XPS-磁気円偏光二色性解析, XPSホログラフィーなどの発展がある。

Cu(001)表面下の原子位置の  
ホログラフィー像



S. Omori et al., PRL 88, 5504 (2002).

Cr基板上的Fe層の磁気円二色性



S.-H. Yang et al., J. Phys. Condens. Matter 14, L407 (2002).

# X線光電子の測定



XPS装置の外観



**Photo-Emitted Electrons** (< 1.5 kV)  
escape only from the very top surface  
(70 - 110Å) of the sample

**Electron Energy Analyzer** (0-1.5kV)  
(measures kinetic energy of electrons)

**Electron Detector**  
(counts the electrons)

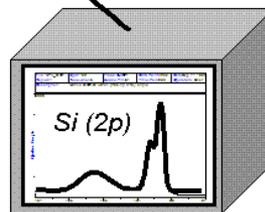
**Electron  
Collection  
Lens**

**Electron  
Take-Off-Angle**  
 $\theta$

**Focused Beam of  
X-rays (1.5 kV)**

**SiO<sub>2</sub> / Si°  
Sample**

Samples are usually solid because XPS  
requires ultra-high vacuum (<10<sup>-9</sup> torr)



**Si (2p) XPS signals  
from a Silicon Wafer**

一般的に、XPS測定は高真空 ( $P \sim 10^{-8}$  millibar),  
もしくは超高真空 (UHV;  $P < 10^{-9}$  millibar) が必要である。

# 表面敏感性：非弾性平均自由行程

C. S. Fadley, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 178-179, 2 (2010).

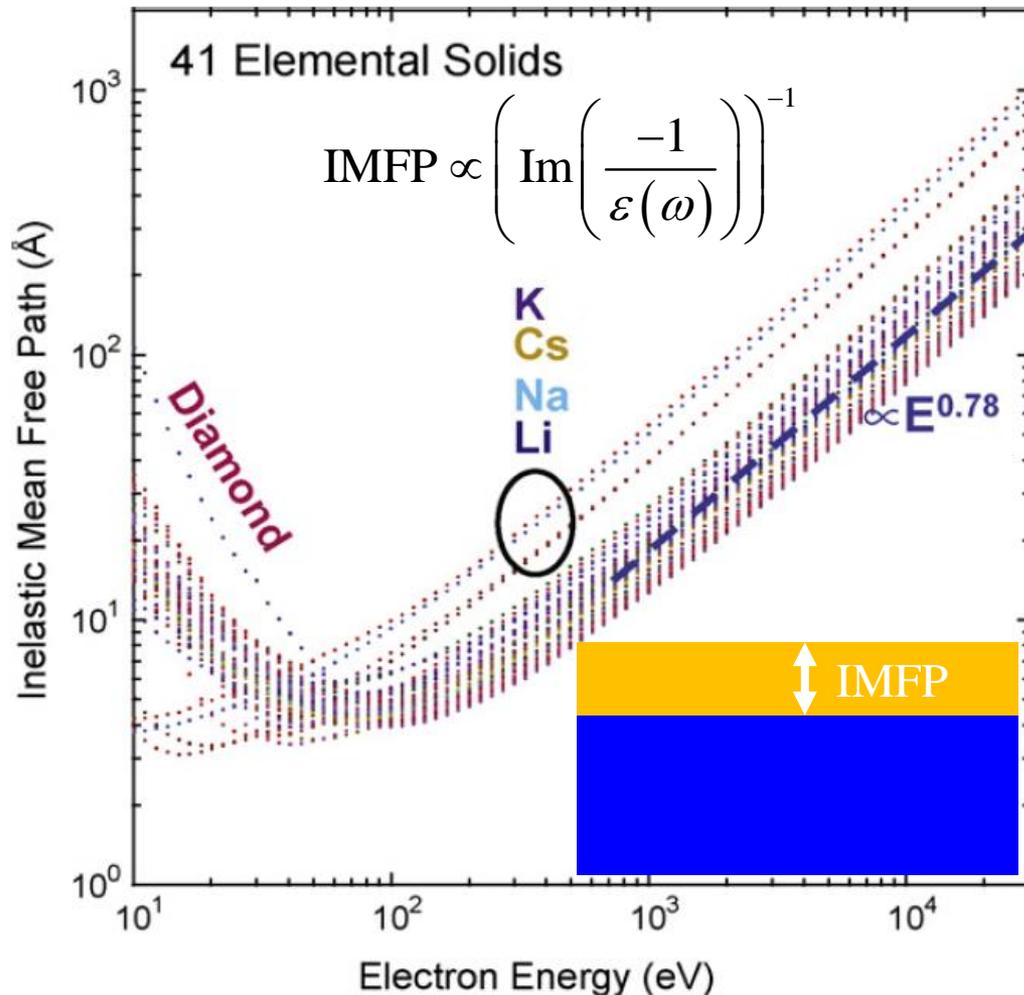
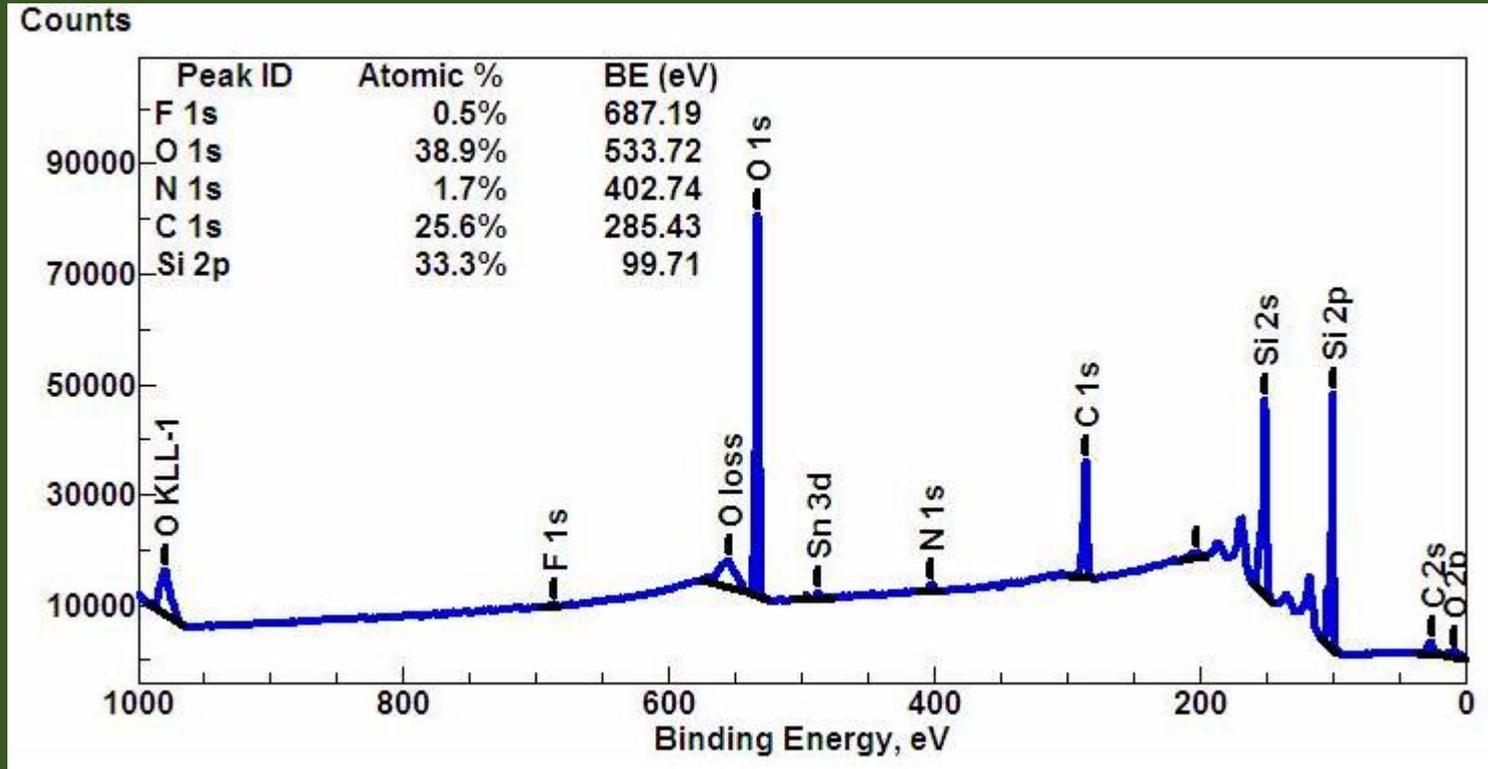


Fig. 2. Inelastic mean free paths (IMFPs) for 41 elements, calculated using the TPP-2M formula: Li, Be, three forms of carbon (graphite, diamond, glassy C), Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Gd, Tb, Dy, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Bi. Five "outlier" elements are indicated to provide some idea of what electronic structure characteristics can give rise to deviations from the majority behavior: diamond and the alkali metals. The dashed straight line for higher energies represents a variation as  $\Delta_e \propto E_{kin}^{0.78}$ , and is a reasonable first approximation to the variation for all of the elements shown (from Ref. [23]).

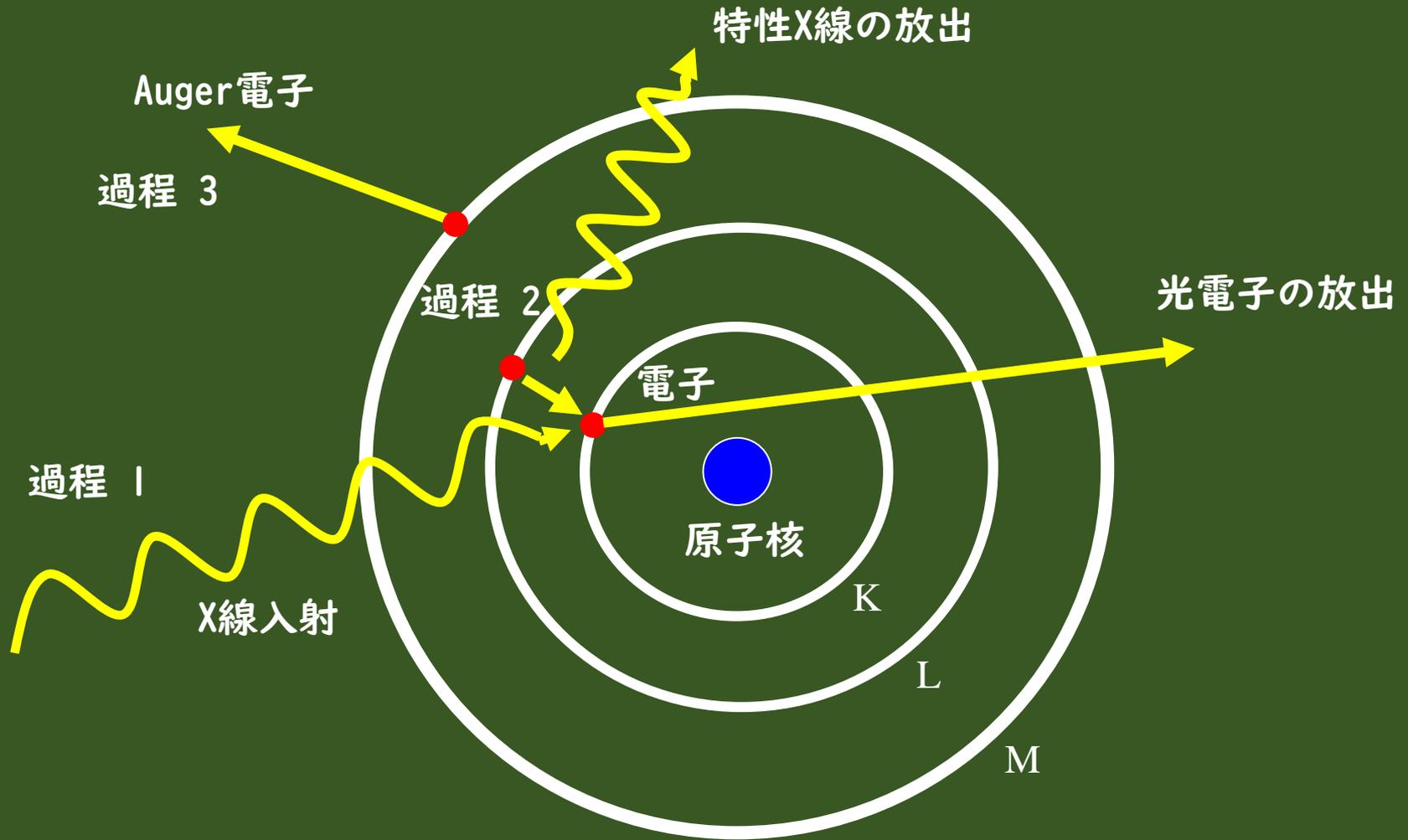
- 左図は41の単元素固体の非弾性平均自由行程 (IMFP) である。
- 広く用いられるAl-K $\alpha$  X線 (1486.7eV) の場合には、IMFPは15 ~ 100 Åである。
- 一方、放射光 (up to 15 keV) を使用した場合にはIMFPは100 Å 以上となる。

# 元素選択性



- 各元素の内殻軌道の束縛エネルギーは特性エネルギーを持っている。そのため、広域測定により物質中に含まれる元素とその組成比が特定できる。ただし水素とヘリウムは価電子帯のエネルギーと重なるため、区別できない。
- XPSによる束縛エネルギーの実験データベースがアメリカ国立標準技術研究所(NIST)から公開されている。<http://srddata.nist.gov/xps/Default.aspx>

# X線光電子分光法(XPS)の物理過程



光電子の放出時間はおおよそ $10^{-16}$  秒 (100アト秒)程度であると見積もられており、格子緩和の効果は第ゼロ近似として無視できる。

# 内殻電子束縛エネルギーの多重分裂の要因

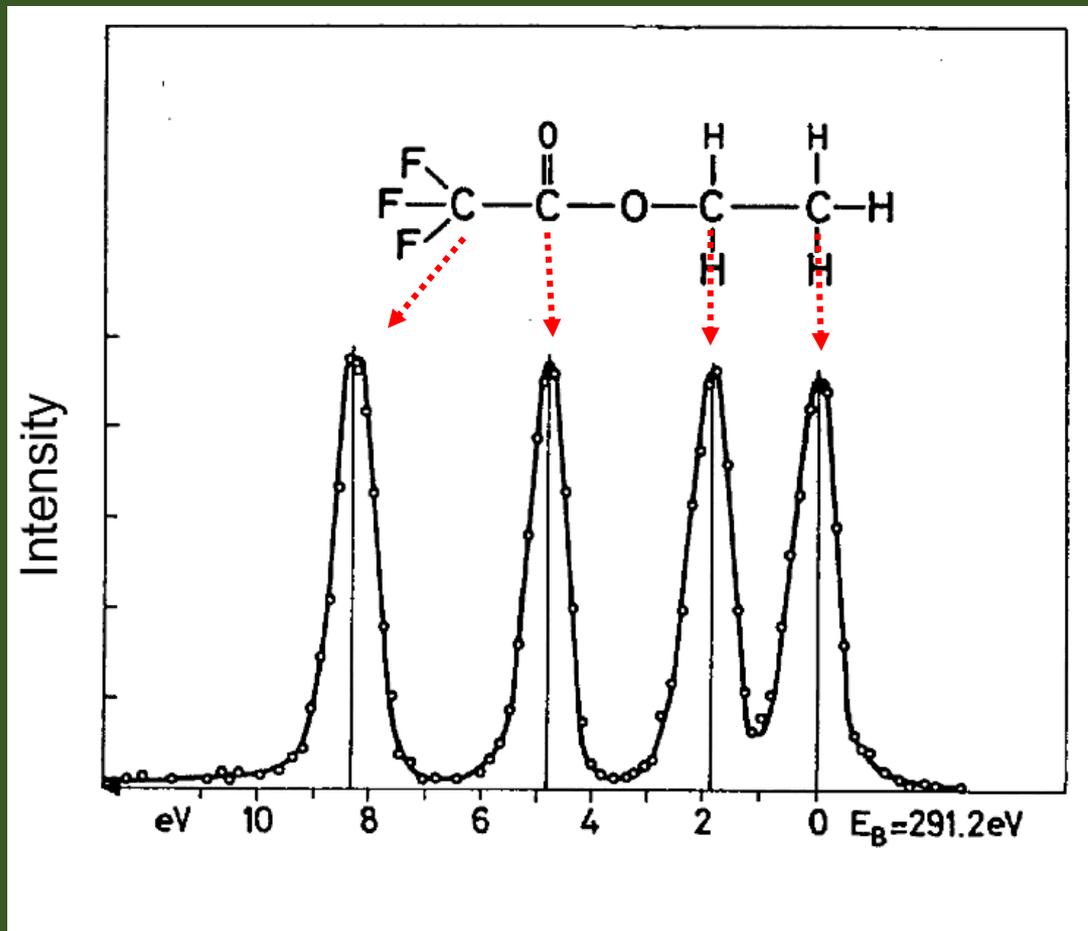
---

内殻電子の絶対束縛エネルギーは以下の四つの(内因的)要因による分裂する。

- 化学シフト(化学的な環境の違い)
- スピン軌道相互作用
- 磁氣的交換相互作用
- 化学ポテンシャルのシフト

# 化学シフト

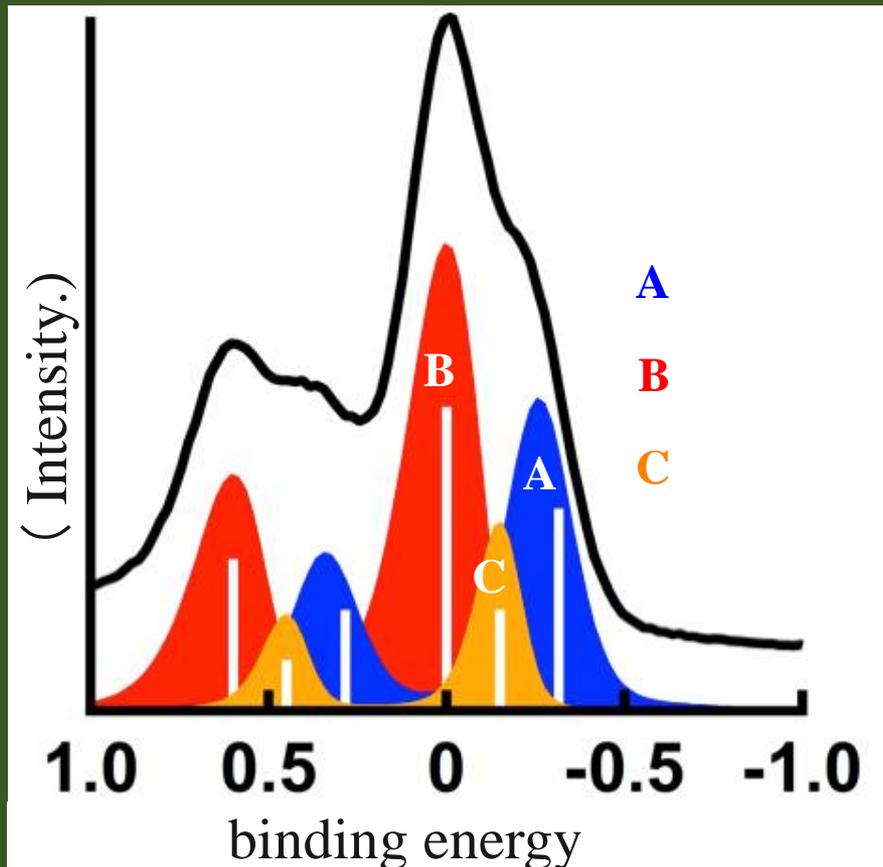
- 結合エネルギーは化学的環境の違いに敏感である。シフト量は主に基底状態における各原子の電荷量で決まる。 → 始状態効果
- コアホール生成後のコアホールのスクリーニング効果もシフト量を決める。 → 終状態効果



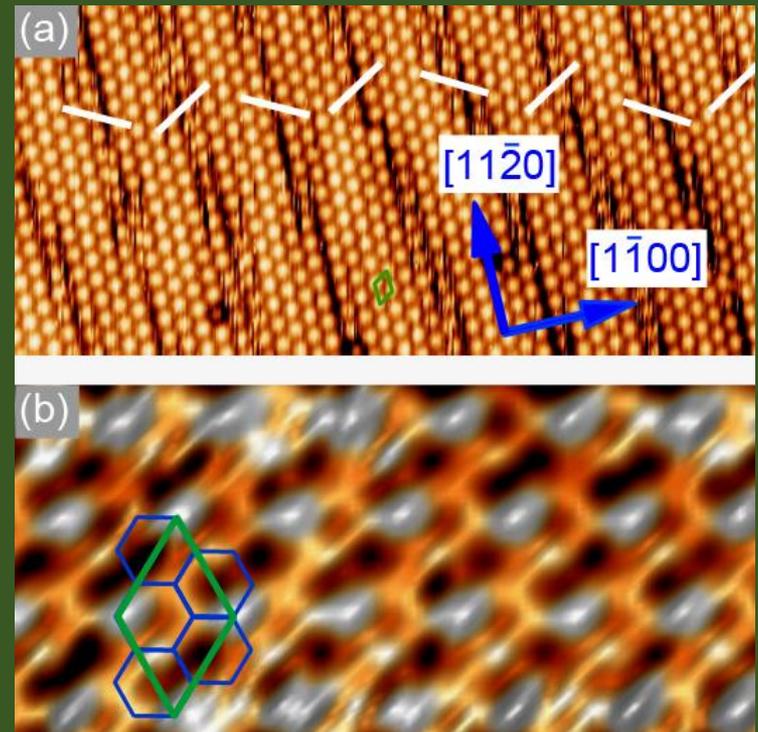
“PHOTOEMISSION  
SPECTROSCOPY  
Fundamental  
Aspects” by  
Giovanni Stefani

# スピン軌道相互作用による分裂

- 内殻電子の強いSOIのため、内殻結合エネルギーは二つに分裂する。
- 強度比：  $2l : 2(l+1)$  for  $l-1/2$  and  $l+1/2$



Silicene on  $\text{ZrB}_2$  surface

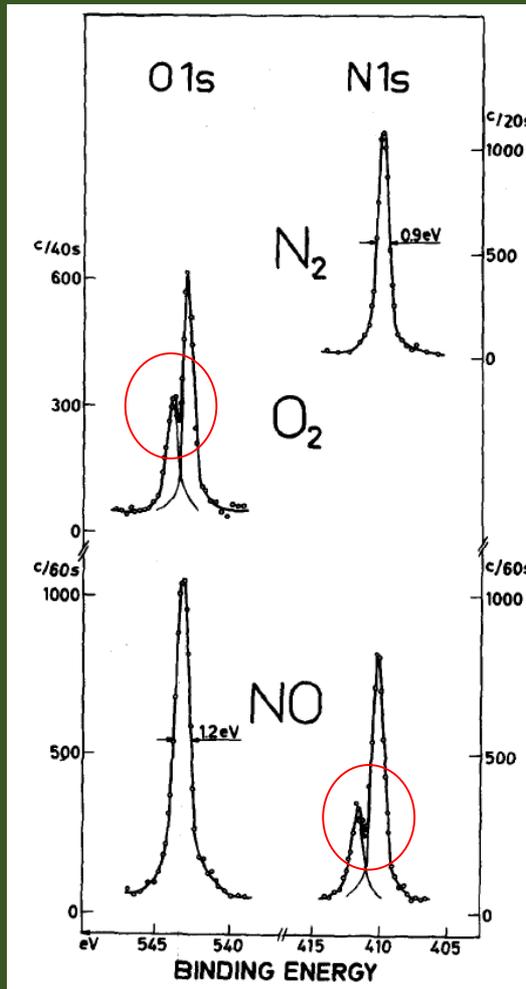


# 磁気的交換相互作用による分裂

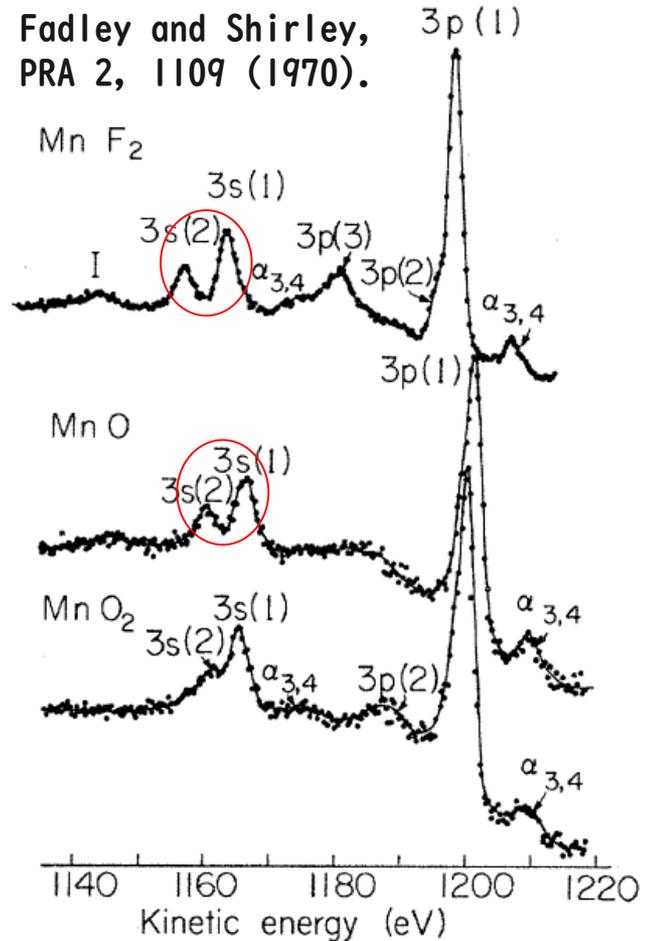
- 内殻ホール生成後、残された内殻電子はスピン分極する。
- 磁性体の場合には価電子と内殻電子が磁気的交換相互作用し、内殻結合エネルギーが分裂する。

分子

Hedman et al.,  
Phys. Lett.  
29A, 178  
(1969).

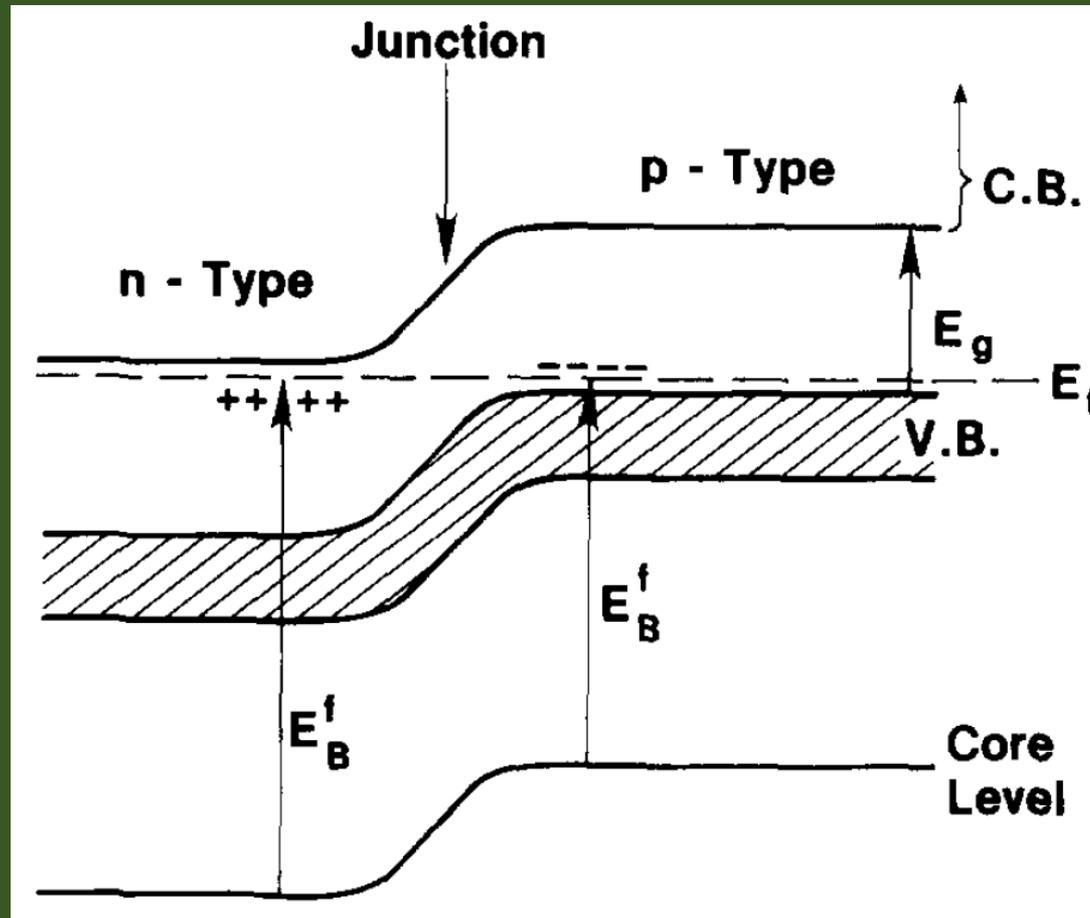


固体



# 半導体・絶縁体の化学ポテンシャルのシフト

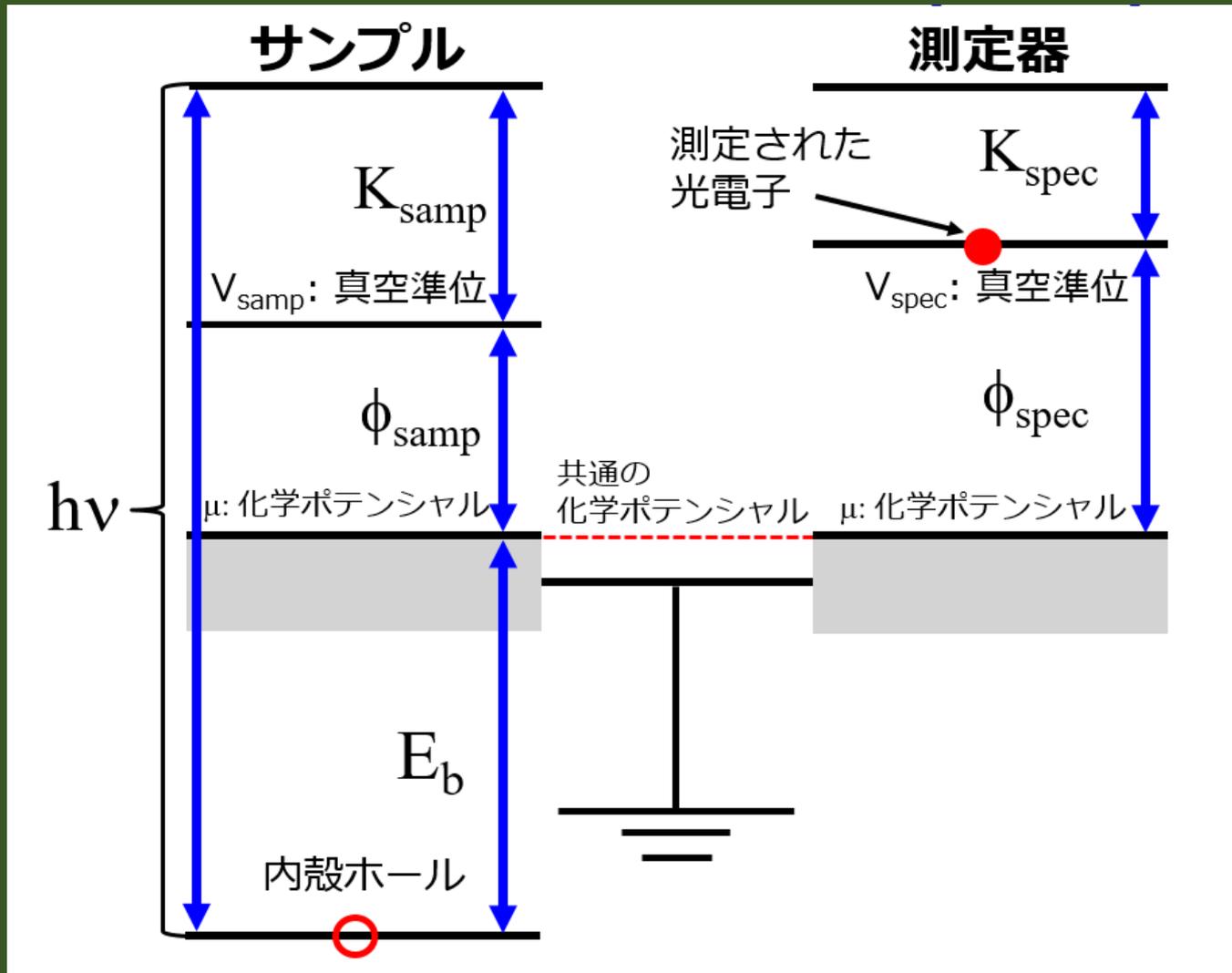
半導体・絶縁体において化学ポテンシャルは不純物、欠陥、表面構造、表面吸着物によって敏感に変化する。



厳密に言えば、実験との対応を行う際にはこれらの効果を取り込んだ大規模計算を実行する必要がある。

# 光電子測定時のエネルギー保存則

$$E_i(N) + h\nu = E_f(N-1) + V_{\text{spec}} + K_{\text{spec}}$$



# XPSで測定される内殻電子束縛エネルギー #1

$$E_i(N) + h\nu = E_f(N-1) + V_{\text{spec}} + K_{\text{spec}}$$

$V_{\text{spec}} = \mu + \phi_{\text{spec}}$  の関係を用いて次式が得られる。

$$E_b = h\nu - K_{\text{spec}} - \phi_{\text{spec}} = E_f(N-1) - E_i(N) + \mu$$

さらに実験の化学ポテンシャルから計算で得られる化学ポテンシャルの表式に変換。

$$E_b = E_f^{(0)}(N-1) + (N-1)\Delta\mu - \left( E_i^{(0)}(N) + N\Delta\mu \right) + \mu_0 + \Delta\mu$$

XPS測定時の内殻束縛エネルギーの一般式は次式で与えられる。

$$E_b = E_f^{(0)}(N-1) - E_i^{(0)}(N) + \mu_0$$

この表式は金属及び絶縁体にも共通である。

# XPSで測定される内殻電子束縛エネルギー #2

金属の場合にはJanakの定理を用いて次式が得られる。

$$E_f^{(0)}(N-1) - E_f^{(0)}(N) = \int dn \partial E_f^{(0)} / \partial n = -\mu_0$$

$$E_b = E_f^{(0)}(N) - E_i^{(0)}(N)$$

まとめると

固体一般  
(半導体、絶縁  
体、金属)

$$E_b = E_f^{(0)}(N-1) - E_i^{(0)}(N) + \mu_0$$

金属

$$E_b = E_f^{(0)}(N) - E_i^{(0)}(N)$$

# コアホールの電子状態計算

---

コアホールを導入するには？

→ ペナルティ汎関数法を用いる。

コアホール間の偽の相互作用を遮断するには？

→ 0次元系に対する厳密クーロンカットオフ法を用いる。

# ペナルティー汎関数法

$$E_f = E_{\text{DFT}} + E_p \quad \begin{array}{l} \text{相対論的擬ポテンシャル} \\ \text{2成分スピノール} \end{array}$$

$E_{\text{DFT}}$  は通常のDFT汎関数、ペナルティー汎関数  $E_p$  は次式で与えられる。

$$E_p = \frac{1}{V_B} \int dk^3 \sum_{\mu} f_{\mu}^{(\mathbf{k})} \langle \psi_{\mu}^{(\mathbf{k})} | \hat{P} | \psi_{\mu}^{(\mathbf{k})} \rangle$$

$$\hat{P} = \left| R\Phi_J^M \right\rangle \Delta \left\langle R\Phi_J^M \right|$$

R: radial function of  
the core level

プロジェクターには原子のDirac方程式の解を用いる。

$$J = l + \frac{1}{2}, M = m + \frac{1}{2}$$

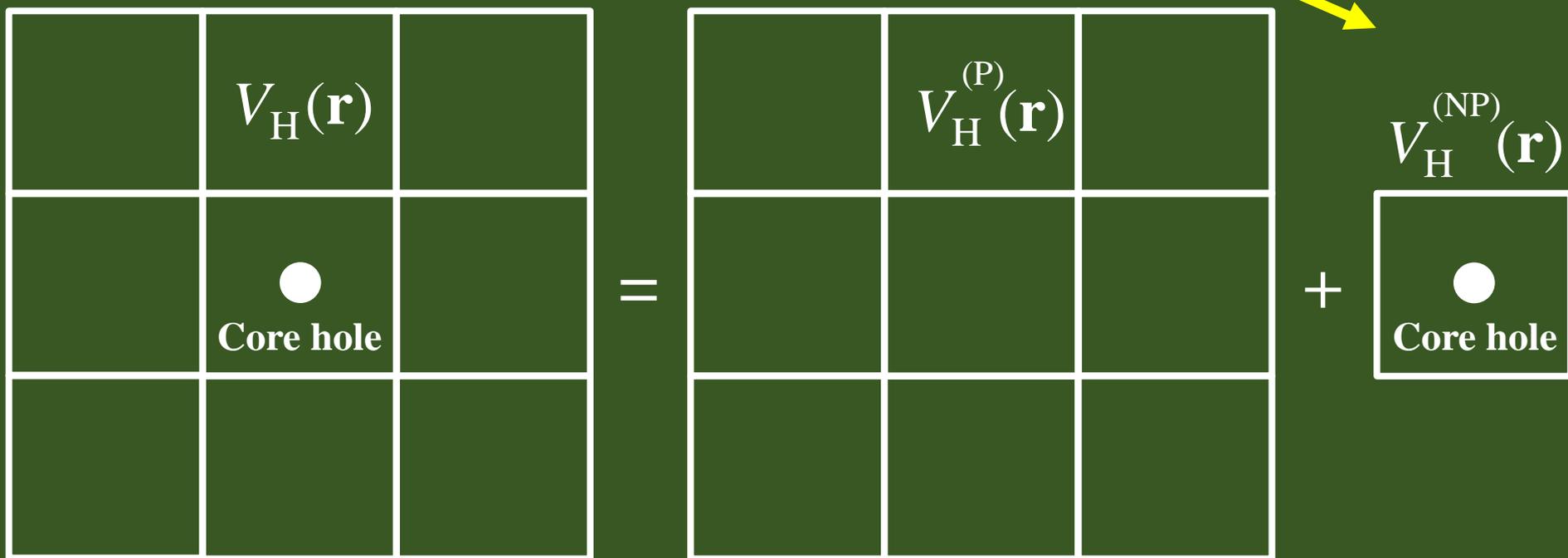
$$J = l - \frac{1}{2}, M = m - \frac{1}{2}$$

$$|\Phi_J^M\rangle = \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^m\rangle + \left(\frac{l-m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^{m+1}\rangle$$

$$|\Phi_J^M\rangle = \left(\frac{l-m+1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^{m-1}\rangle + \left(\frac{l+m}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} |Y_l^m\rangle$$

# コアホール間の偽の相互作用を遮断

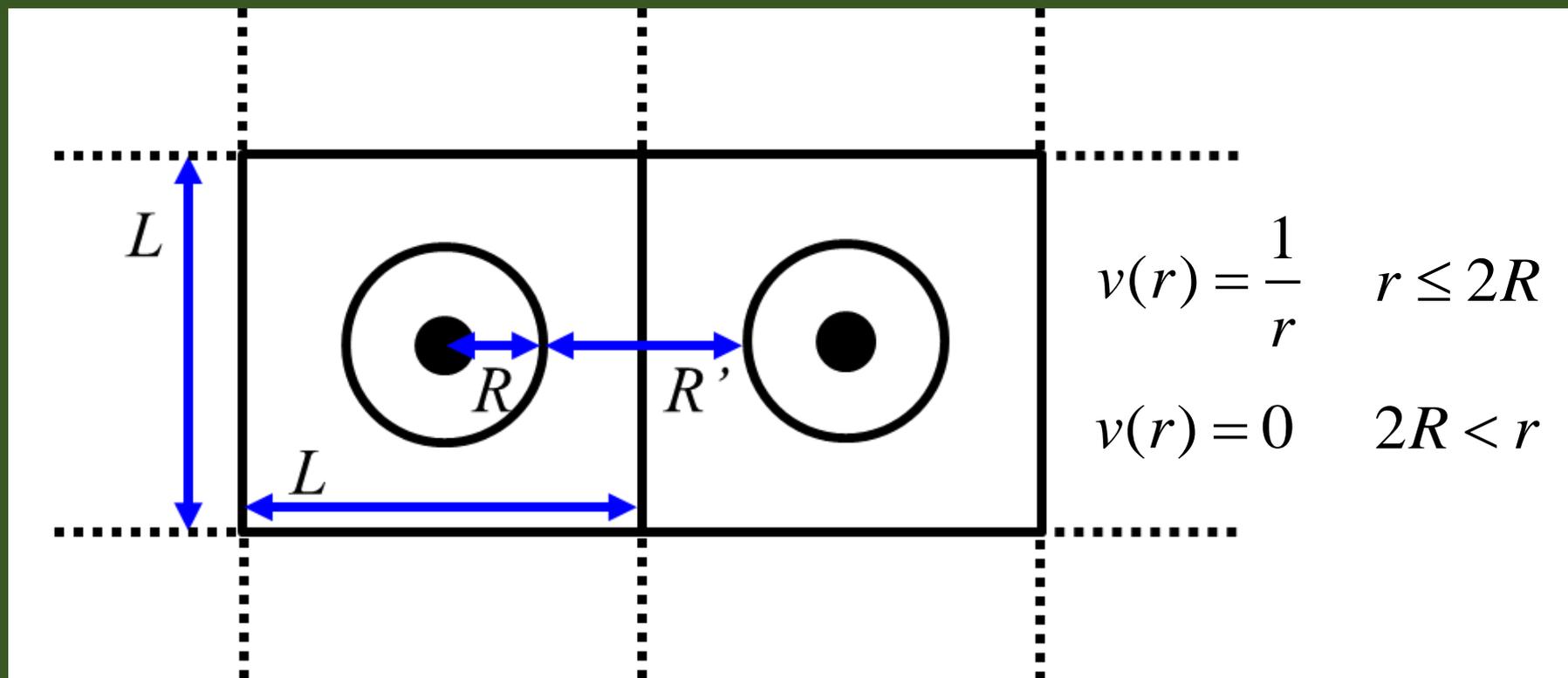
$$\rho_f(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad \Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) - \rho_i(\mathbf{r})$$



- 始状態の電子密度から周期ポテンシャルを計算。
- 差電子部分からの寄与は厳密クーロンカットオフ法を用いて計算

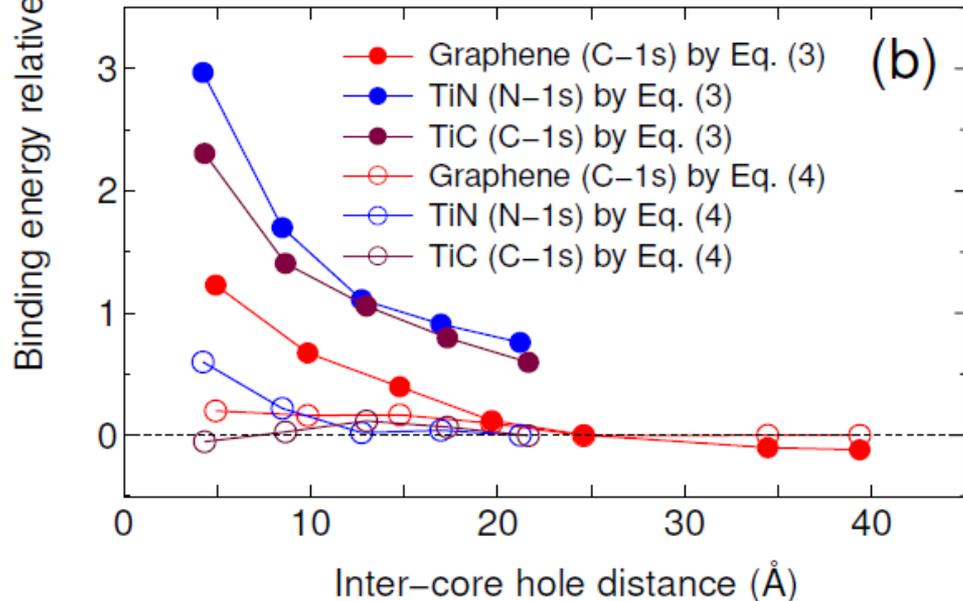
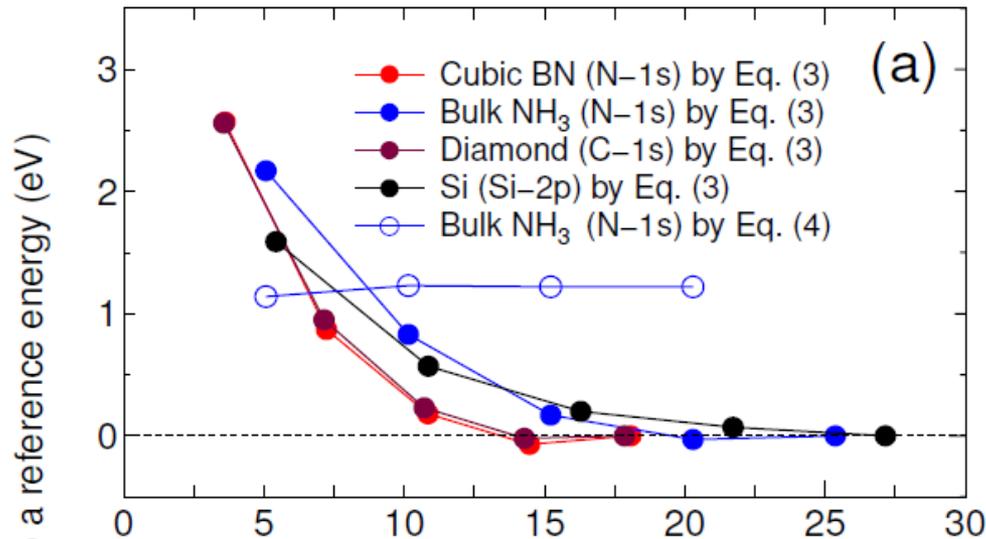
# Exact Coulomb cutoffの方法

コアホールによって誘因された差電子密度が半径 $R$ 内に局在していると仮定すると、 $R_c=2R$ であり、さらにコアホール相互作用をカットするためには $2R_c < L$ が条件になる。実際には $R_c=L/2$ として、 $L$ に対する収束性を調べる。



$$v_H(r) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G}) \tilde{v}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad \tilde{v}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} (1 - \cos GR_c)$$

# セルサイズに対する収束性



固体一般

$$E_b = E_f^{(0)}(N-1) - E_i^{(0)}(N) + \mu_0 \dots (3)$$

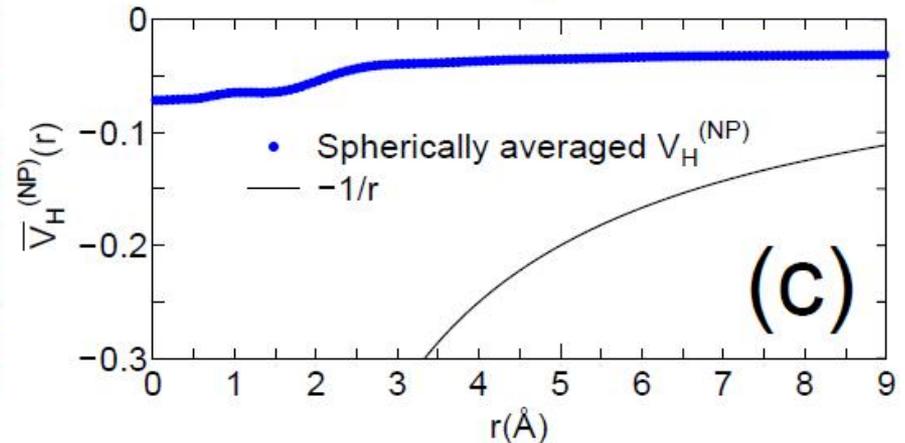
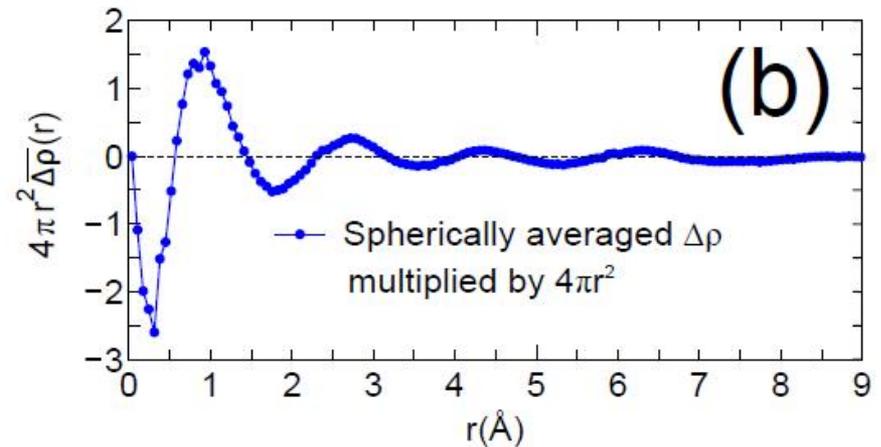
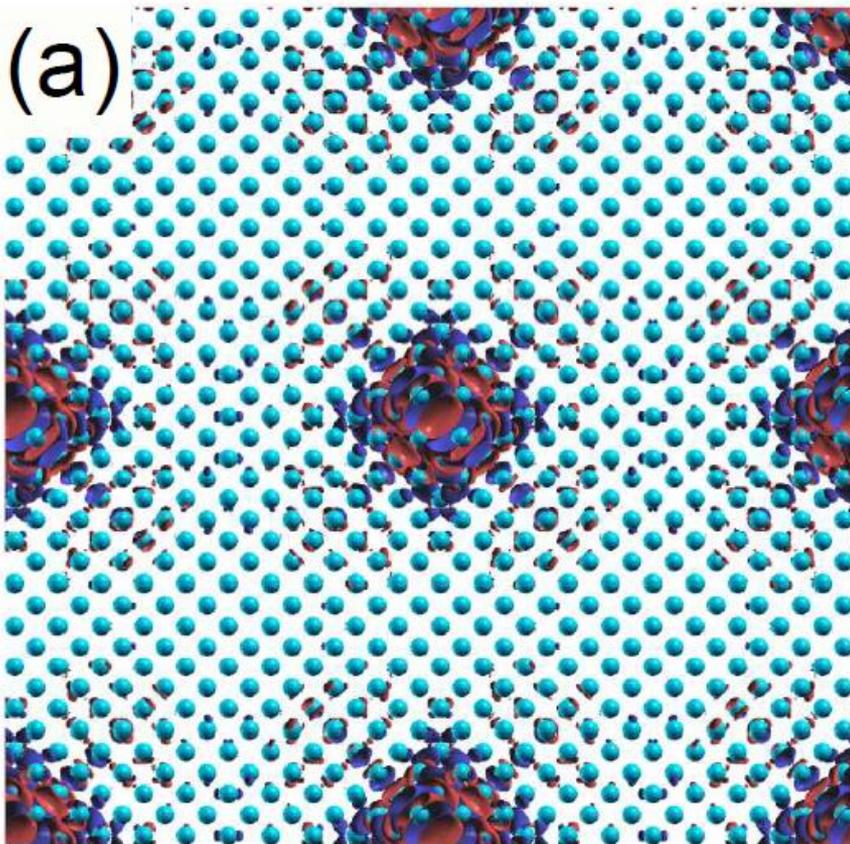
金属

$$E_b = E_f^{(0)}(N) - E_i^{(0)}(N) \dots (4)$$

- 有限ギャップ系では15~20 Åで収束
- 金属系に対する表式は有限ギャップ系には使用できない。
- 金属の場合には式(4)の収束性が良好。

# コアホールによって誘起された差電子密度(Si中)

- 誘起された差電子密度の有効半径は7 Å程度
- 2pのコアホールは同一原子上の3p電子でほとんど遮蔽されている



# 実験と計算の比較（固体）

Material	State	Calc. (eV)	Expt. (eV)
<i>Gapped system</i>			
c-BN	N-1s	398.87	398.1*
bulk NH <sub>3</sub>	N-1s	398.92	399.0 <sup>+</sup>
Diamond	C-1s	286.50	285.6 <sup>†</sup>
Si	Si-2p <sub>1/2</sub>	100.13	99.8*
Si	Si-2p <sub>3/2</sub>	99.40	99.2*
<i>Semimetal or Metal</i>			
Graphene	C-1s	284.23	284.4 <sup>†</sup>
TiN	N-1s	396.43	397.1 <sup>§</sup>
TiC	C-1s	281.43	281.5*

平均絶対誤差：0.4 eV，平均相対誤差：0.16 %

# 実験と計算の比較（気体）

Molecule	Calc. (eV)	Expt.* (eV)
<i>C-1s state</i>		
CO	295.87	296.19
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	291.24	291.17
CO <sub>2</sub>	296.89	297.66
HCN	293.35	293.50
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	290.50	290.79
H <sub>2</sub> CO	294.00	294.47
<i>N-1s state</i>		
N <sub>2</sub>	409.89	409.83
NH <sub>3</sub>	404.70	405.60
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	404.82	406.1
HCN	406.16	406.36
<u>N</u> NO	408.24	408.66
<u>N</u> NO	411.98	412.57
NO(S=0)	410.62	411.6
NO(S=1)	410.10	410.2

Molecule	Calc. (eV)	Expt.* (eV)
<i>O-1s state</i>		
CO	542.50	542.4
CO <sub>2</sub>	541.08	541.2
O <sub>2</sub> (S= $\frac{1}{2}$ )	543.15	544.2
O <sub>2</sub> (S= $\frac{3}{2}$ )	542.64	543.1
H <sub>2</sub> O	539.18	539.9
<i>Si-2p state</i>		
SiH <sub>4</sub>	106.56	107.3
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	106.21	106.86
SiF <sub>4</sub>	111.02	111.7
SiCl <sub>4</sub>	109.32	110.2

平均絶対誤差： 0.5 eV

平均相対誤差： 0.22 %

# 質問時間

---

# シリセン研究における 実験と計算の協奏

## 実験



高村由起子先生



Dr. Antoine Fleurence



Dr. Rainer Friedlein



吉信淳先生

## 計算



尾崎泰助



Dr. Chi-Cheng Lee

# 実験によるZrB<sub>2</sub>上でのシリセン構造の生成

北陸先端大 高村(山田)グループ

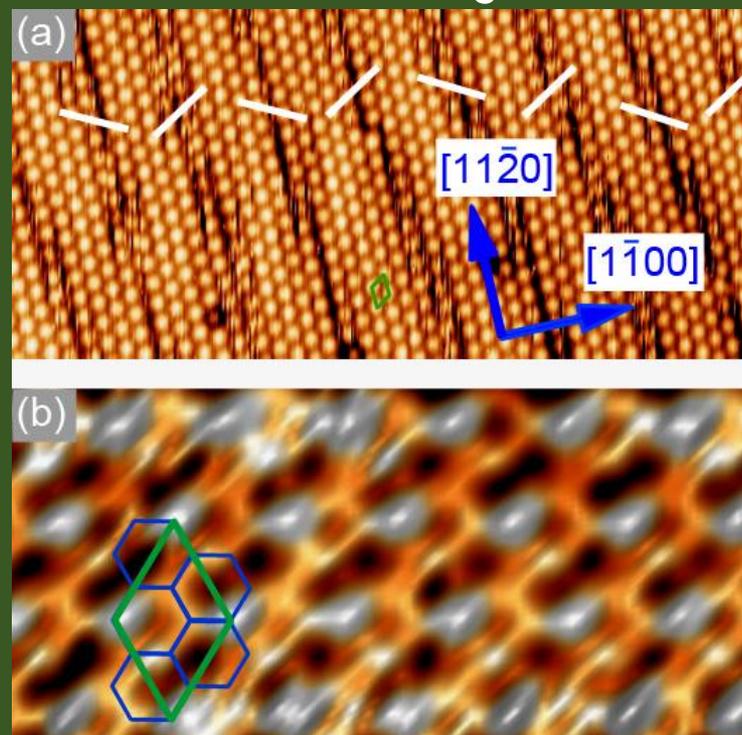
GaN系発光ダイオードの成長基板としてZrB<sub>2</sub> on Si(111)が有望である(格子整合性、伝導性、平滑性→垂直発光デバイス)。その研究途上でZrB<sub>2</sub>上にSi原子が周期構造を作っていることが分かった。Si原子は恐らくSi基板からZrB<sub>2</sub>の成長過程で拡散してきたと考えられる。

STM image



GaN(0001)面:  $a = 3.189 \text{ \AA}$

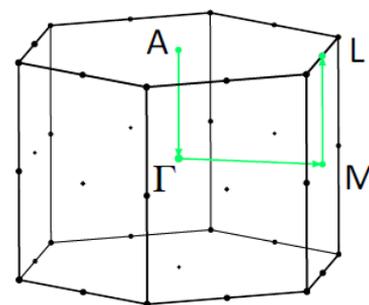
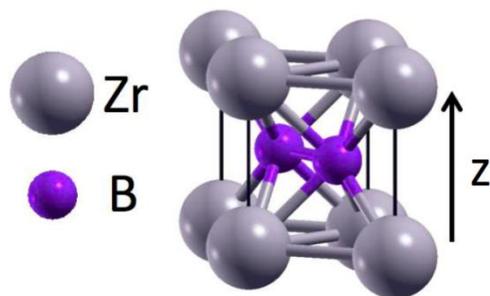
ZrB<sub>2</sub>(0001)面:  $a = 3.187 \text{ \AA}$



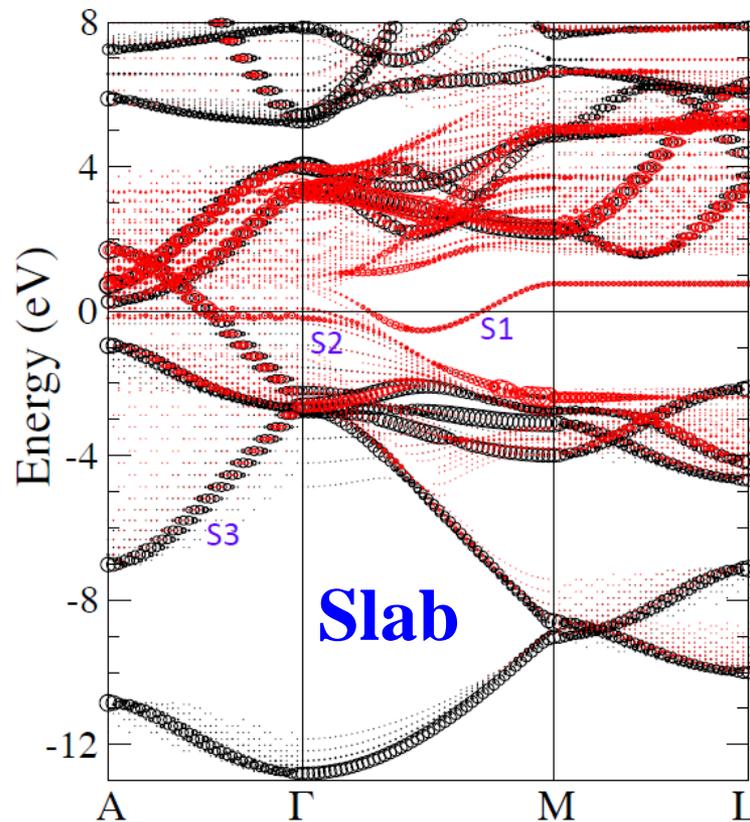
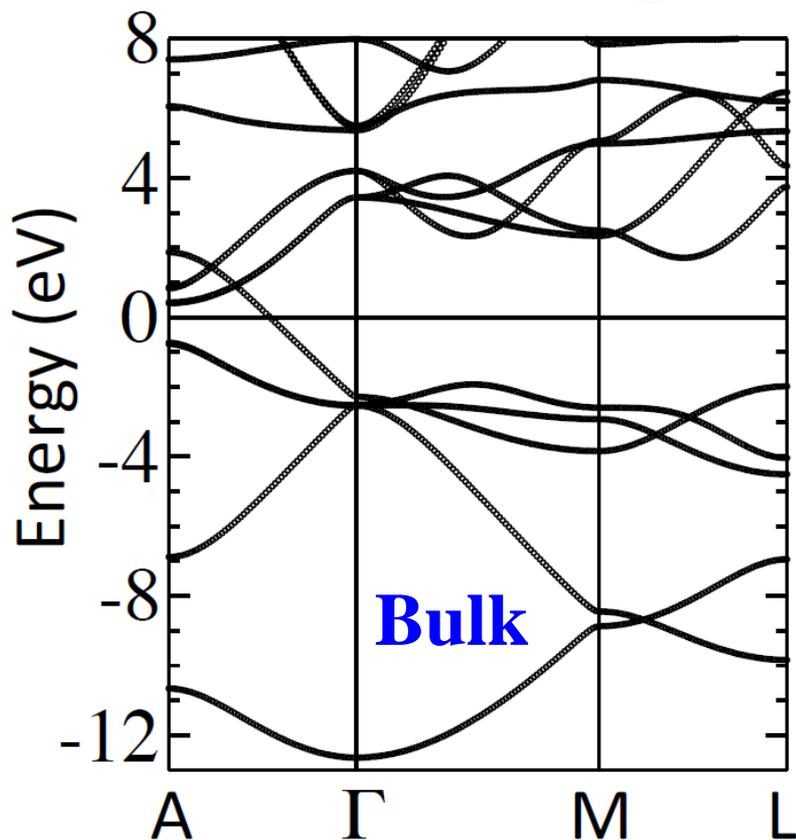
A. Fleurence et al., Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).

A. Fleurence et al., Physica Status Solidi (c) 8, 779-783 (2011).

# ZrB<sub>2</sub>のバンド構造

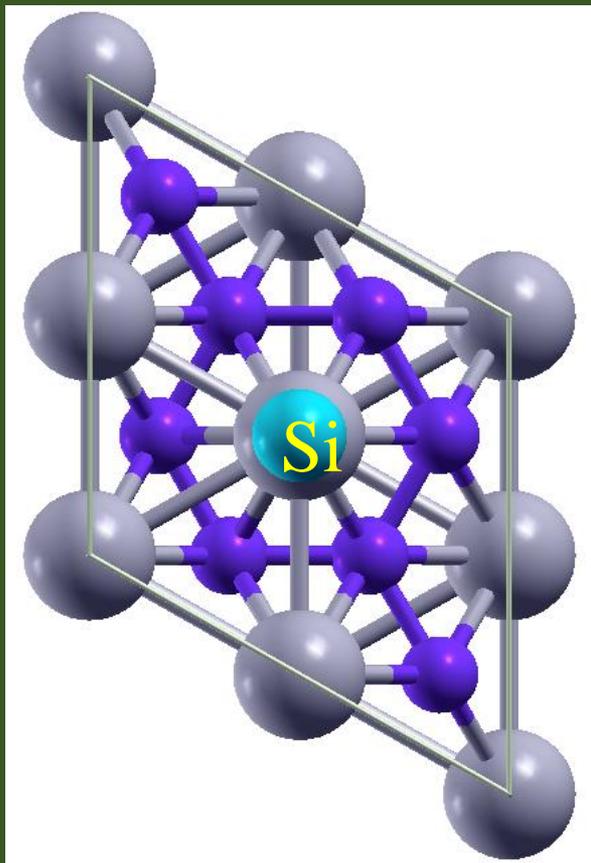


Black: Total  
Red: Outermost  
Zr-d軌道



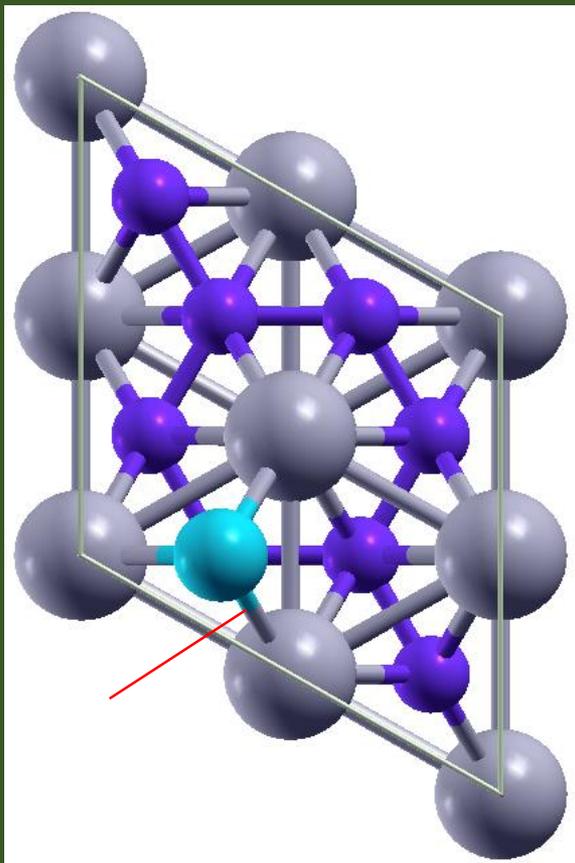
# ZrB<sub>2</sub> (0001)表面とSi原子の相互作用

## On-top



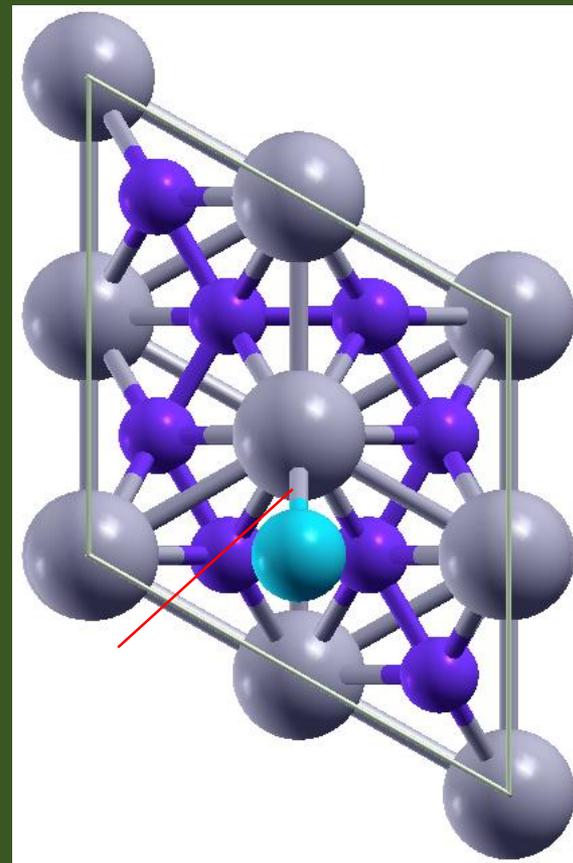
$E_{\text{binding}} = 5.05 \text{ eV}$   
 $2.57 \text{ \AA}$  (Si height)

## Hollow



$E_{\text{binding}} = 6.08 \text{ eV}$   
 $1.97 \text{ \AA}$  (Si height)

## Bridge

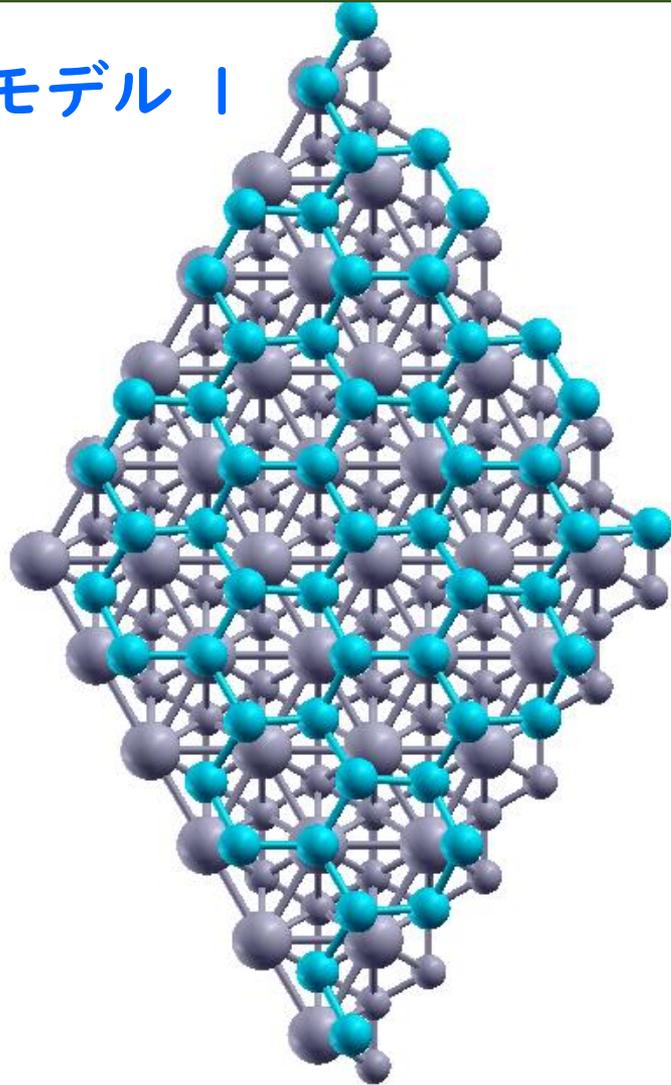


$E_{\text{binding}} = 5.79 \text{ eV}$   
 $2.07 \text{ \AA}$  (Si height)

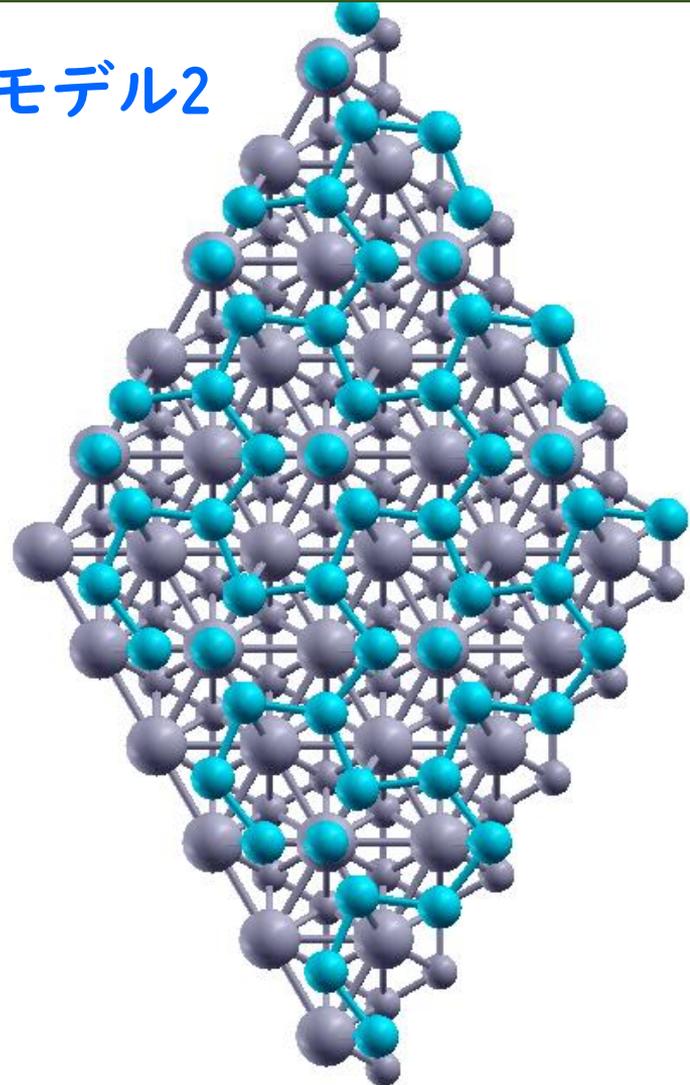
# 最適化構造：Top view

どちらの構造も蜂の巣格子構造を保持している。

モデル 1



モデル2

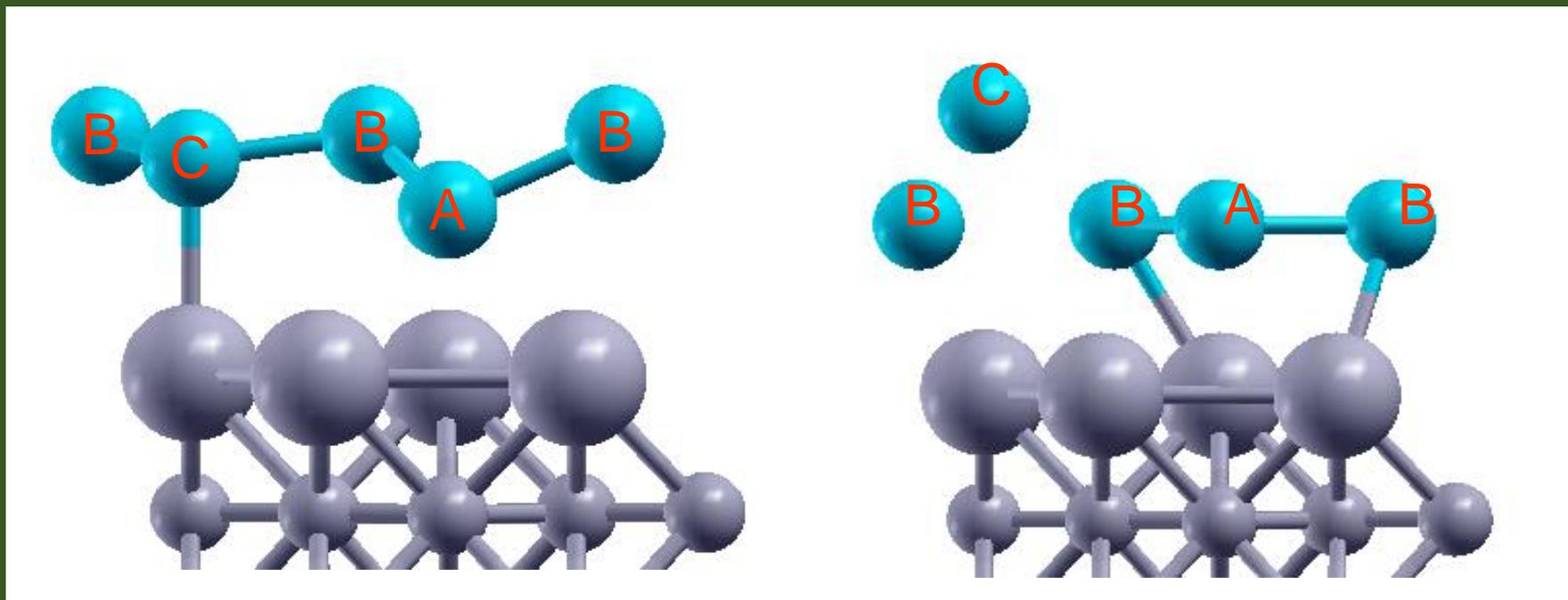


# 最適化構造と相対エネルギー

波打ち構造の異なる二種類の安定構造が得られた。

モデル 1 0 eV/cell

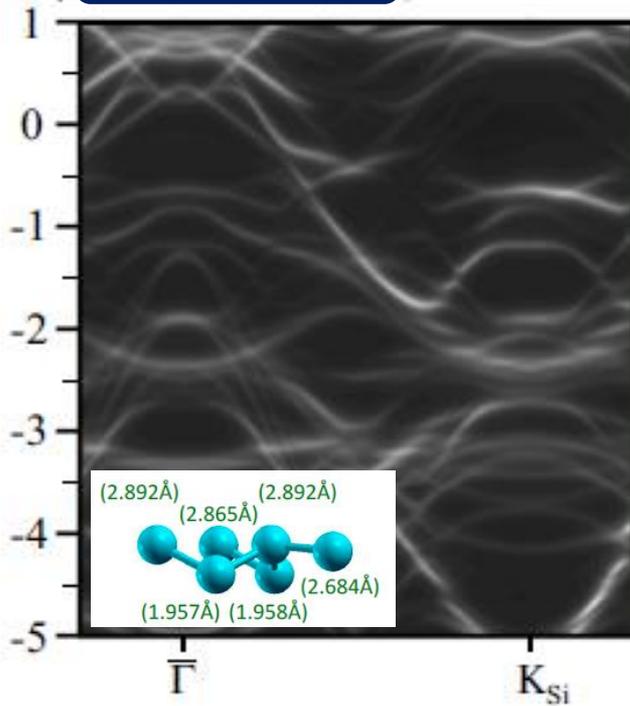
モデル 2 -1.589 eV/cell



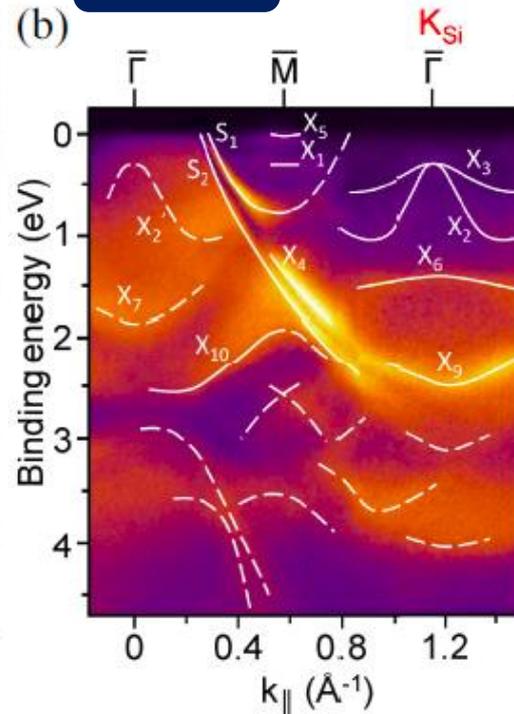
$$a = 3.187 \text{ \AA}$$

# APPEESとバンド構造の比較

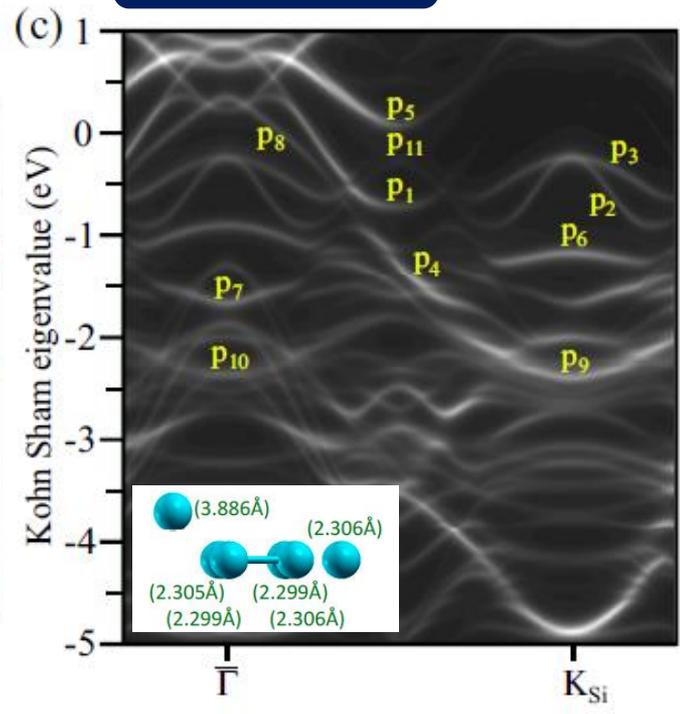
Calculated



Expt.



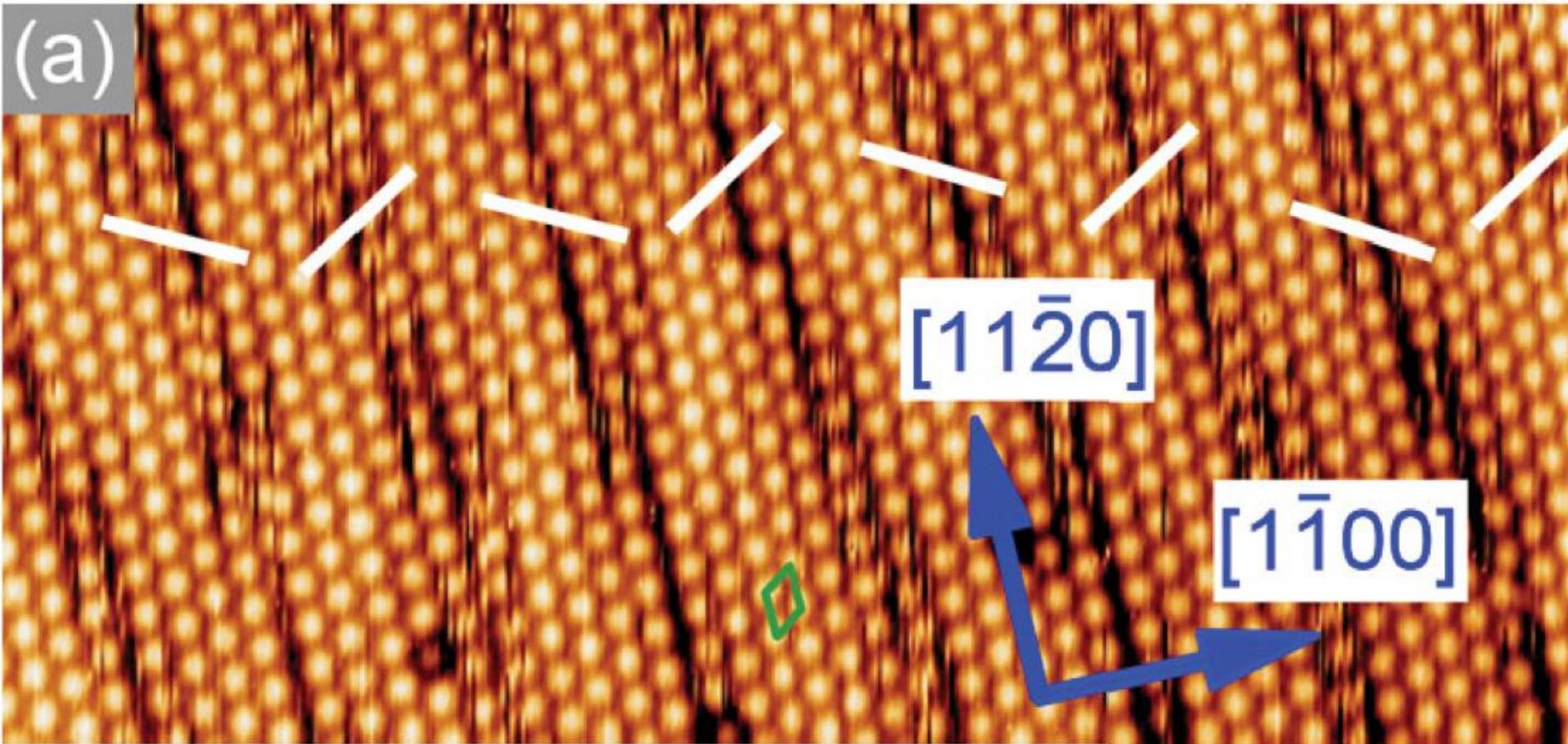
Calculated



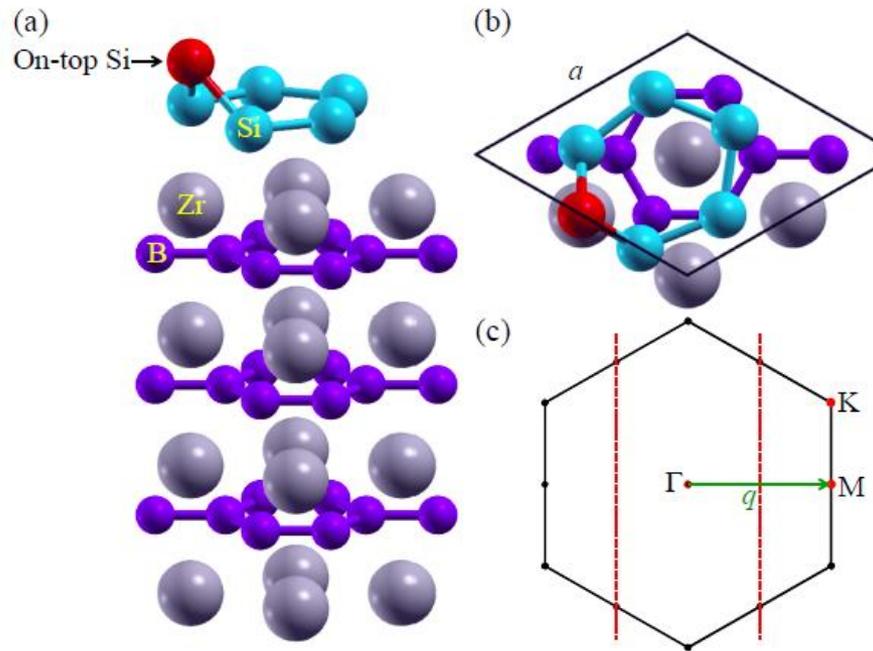
ARPESスペクトルはplanar-like構造のバンド構造と良く整合している。 $S_1$ ,  $S_2$ ,  $X_2$  及び  $X_3$  バンドの一致が見られる。

# ZrB<sub>2</sub>上のシリセンのドメイン構造生成

自発的にストライプ状のドメイン構造が形成

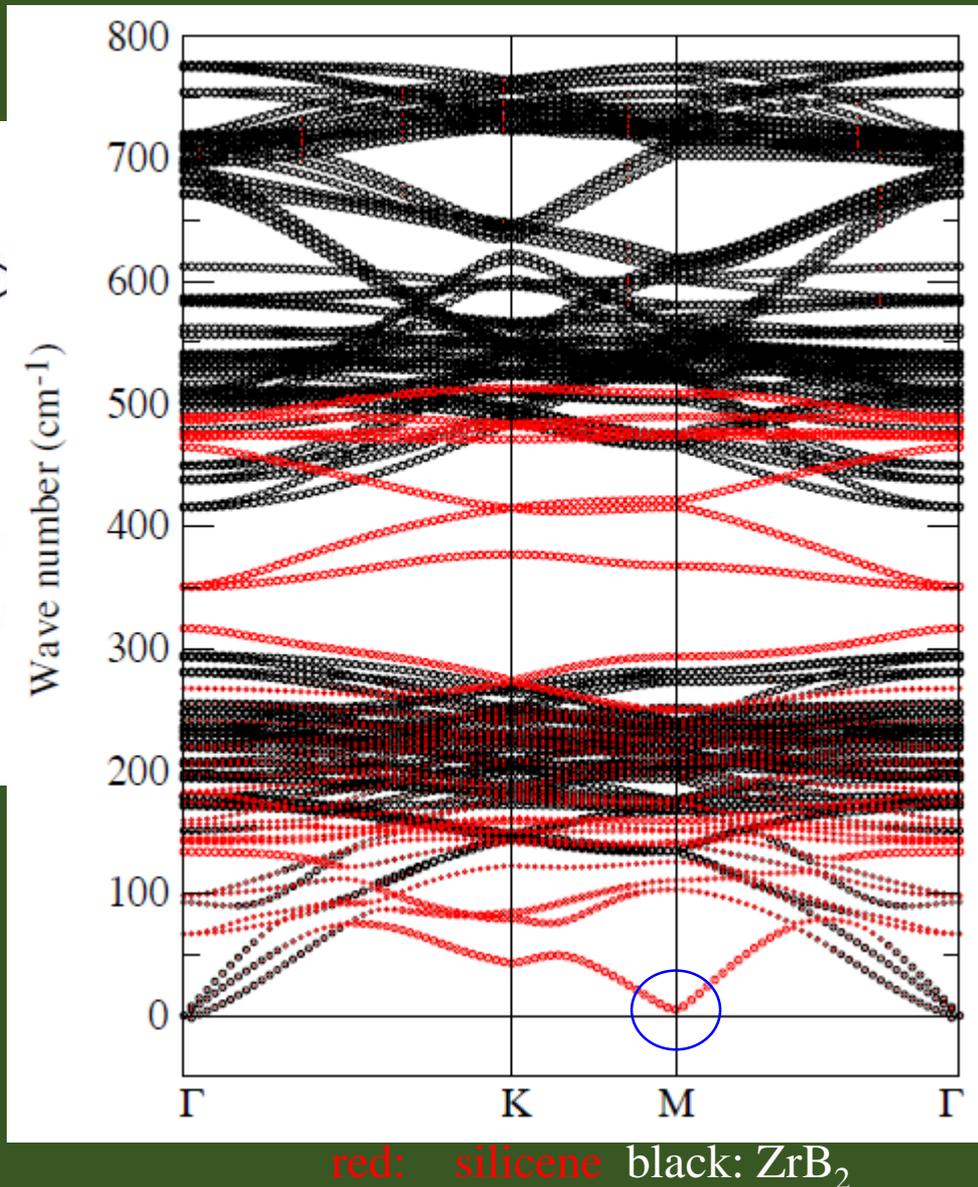


# ZrB<sub>2</sub>上のシリセンのフォノン分散



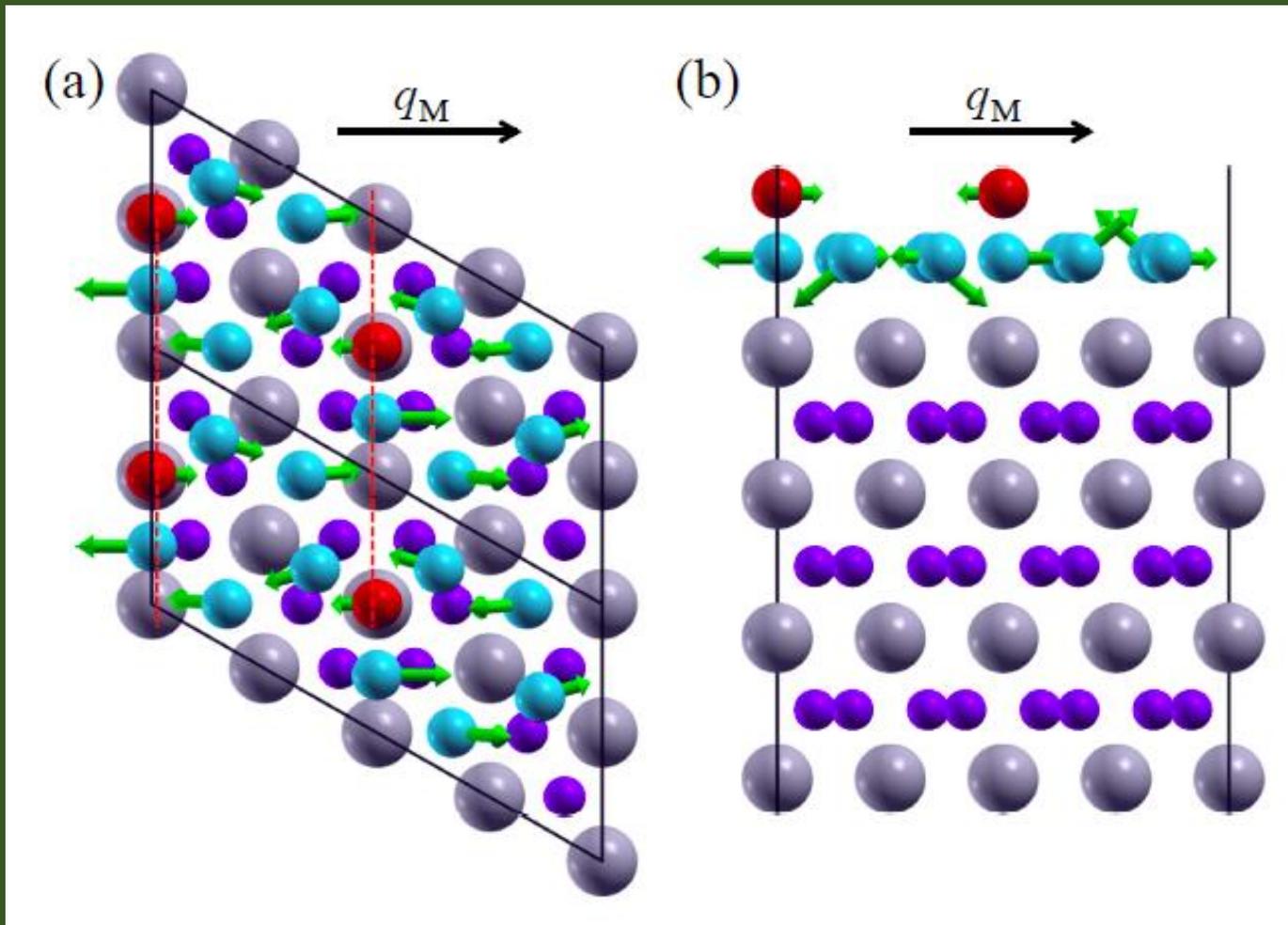
M点でソフトモードが出現する。

Phys. Rev. B 90, 241402(R) (2014).



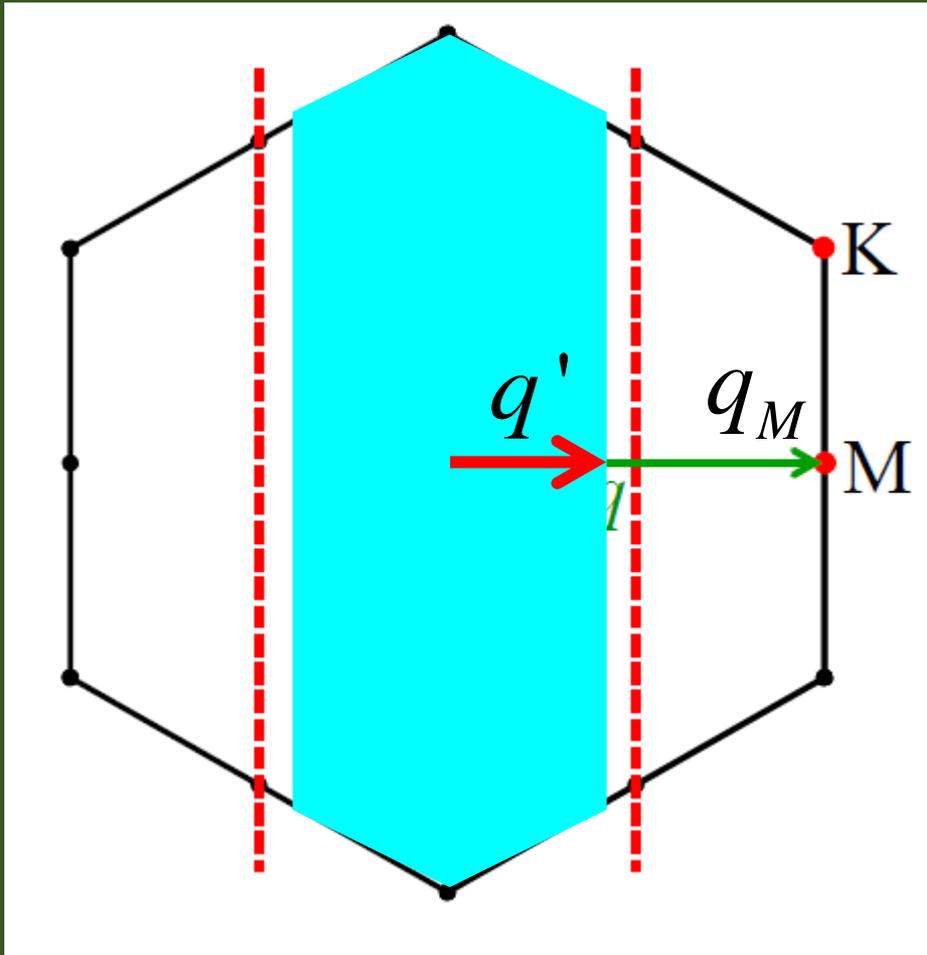
# M点でのソフトモードの固有振動

全てのSi原子が赤い点線(トップ°Si原子を繋ぐ)にほぼ垂直に動いている。



# “ゼロ”振動数モードの消失

ブリルアンゾーンを変形することで6つのゼロ振動数モードを避けることができる。



条件

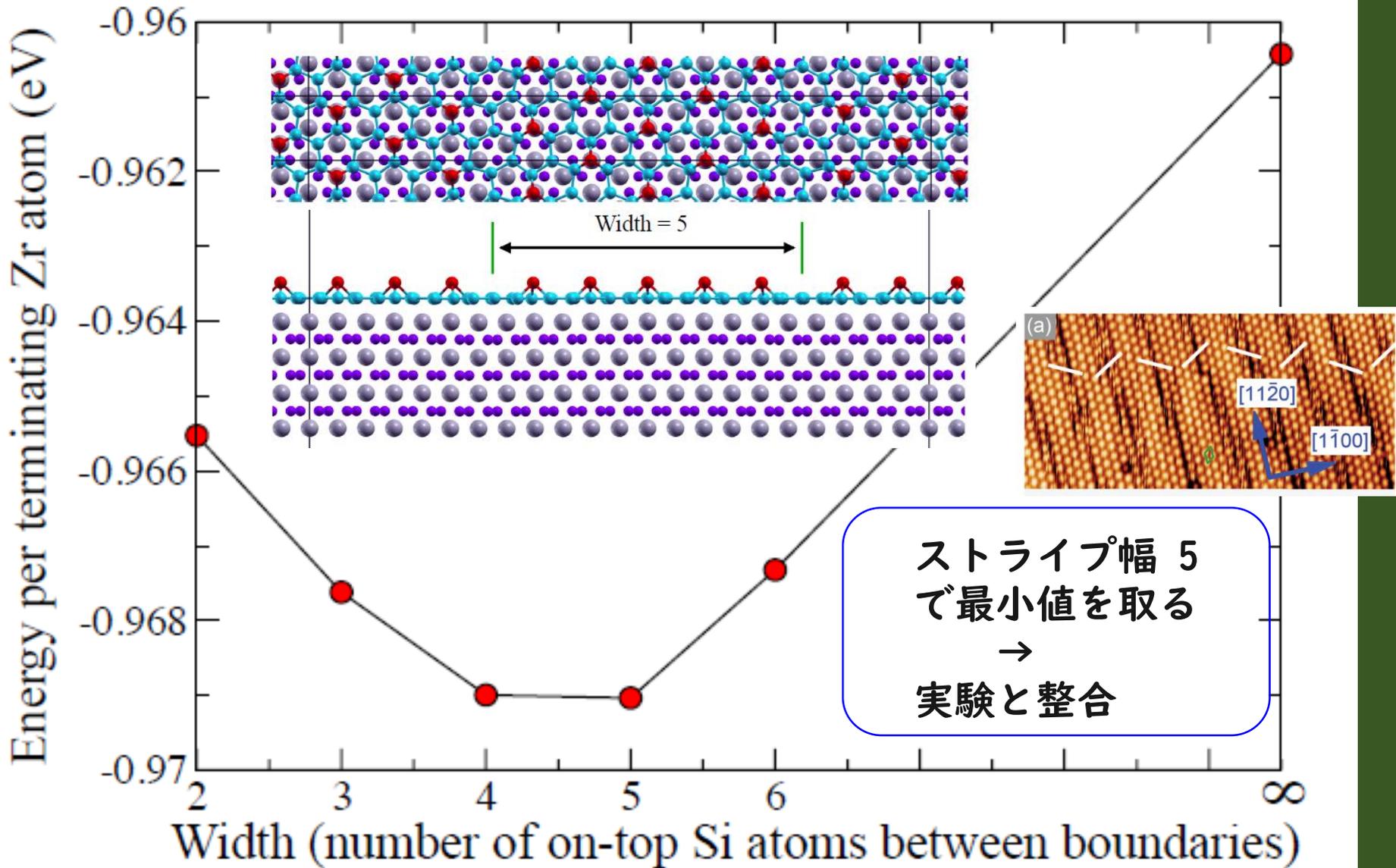
$$q' < \frac{q_M}{2}$$

$$q' \times \frac{\sqrt{3}}{2} a \times N = 2\pi \quad \downarrow \quad q_M = \frac{2\pi}{\sqrt{3}}$$

$$4 < N$$

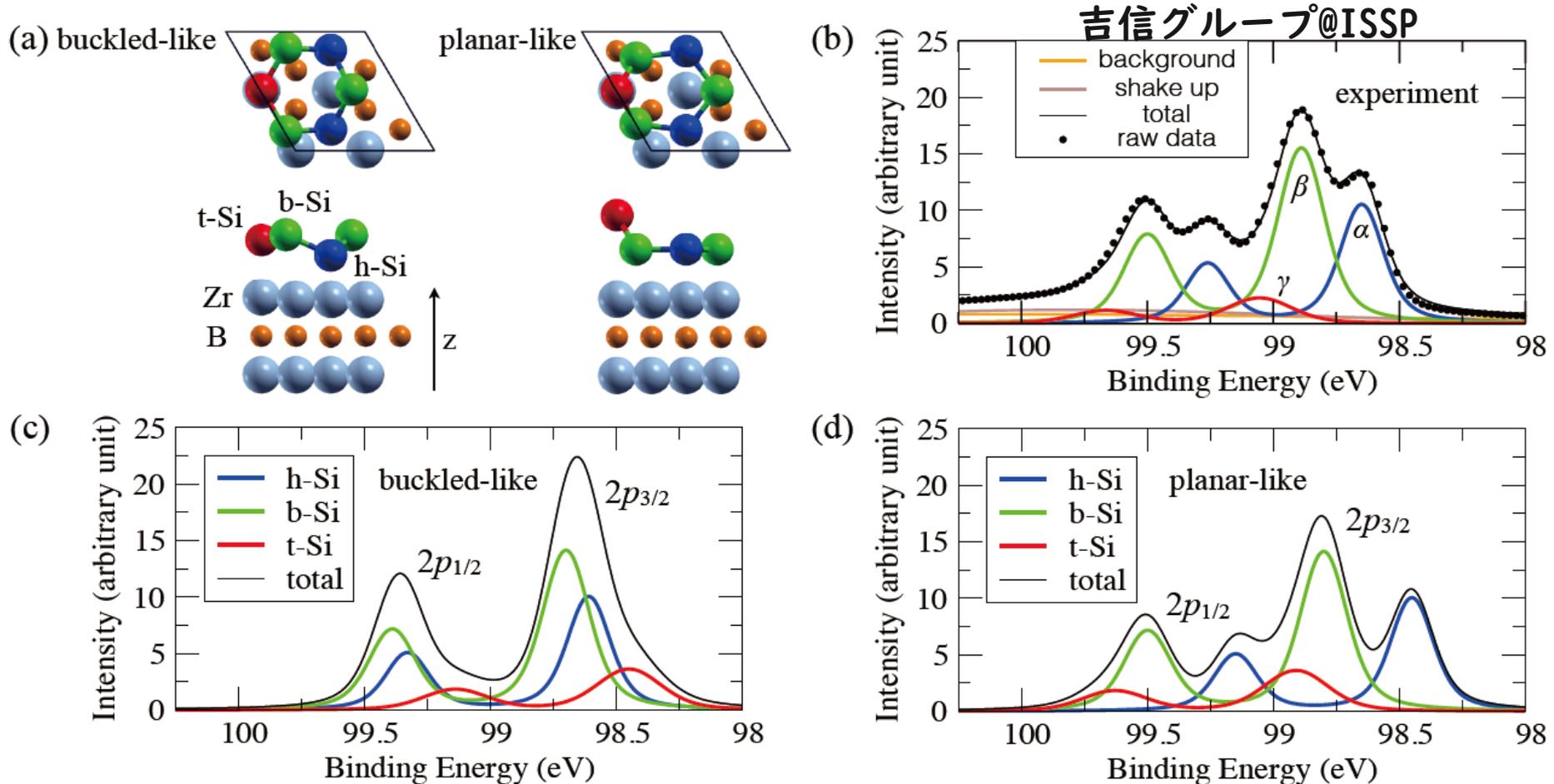
ストライプ幅  $N$  は4以上でなければならない

# ストライプ構造の大規模第一原理計算



# XPS of Si-2p: 実験と計算の比較

XPSの実験結果はPlanar様構造の計算スペクトルと定量的に良く一致

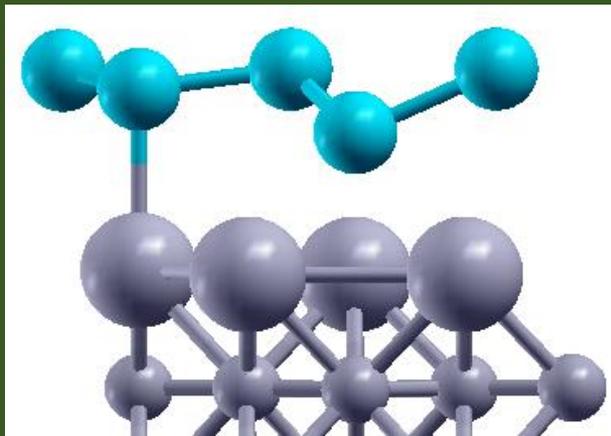


# 実験と計算の比較

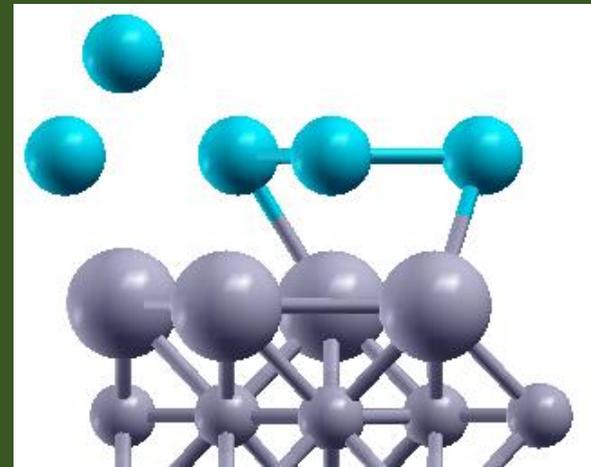
- ・ 内殻光電子分光(XPS)の比較 → planar-like 構造を支持  
C.-C. Lee et al., Phys. Rev. B 95, 115437 (2017).
- ・ 角度分解光電子分光(ARPES)の比較 → planar-like 構造を支持  
C.-C. Lee et al., Phys. Rev. B 90, 075422 (2014).
- ・ フォノン分散の比較 → planar like 構造を支持  
C.-C. Lee et al., Phys. Rev. B 90, 241402(R) (2014).
- ・ 全反射高速陽電子回折による比較 → planar-like 構造を支持

深谷有喜氏 (日本原子力研究開発機構)とのprivate communication

Buckled-like



planar-like



# 新しいフラットバンド格子の発見



2018/11/26 (月) 10:40

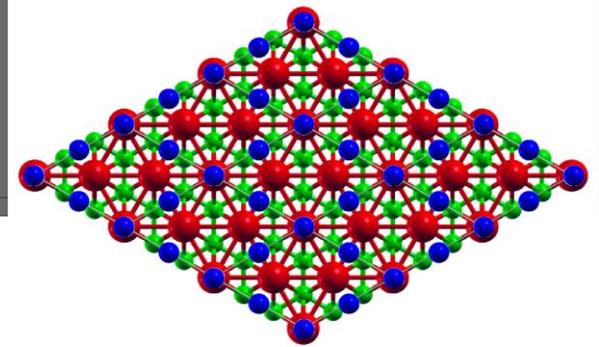
FLEURENCE Antoine <antoine@jaist.ac.jp>

Ge/ZrB2 Core-level calculation

宛先 Taisuke Ozaki

2018/11/27 16:18 にこのメッセージに返信しました。

## Geによるカゴメ格子



Dear Ozaki-sensei,

I hope you have been well since our last meeting.

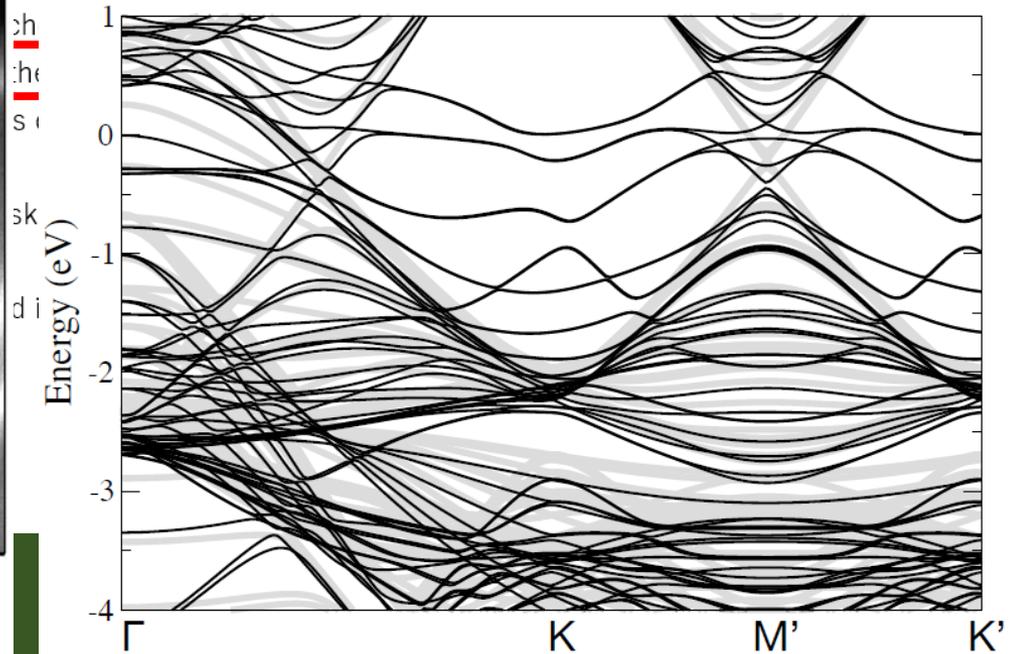
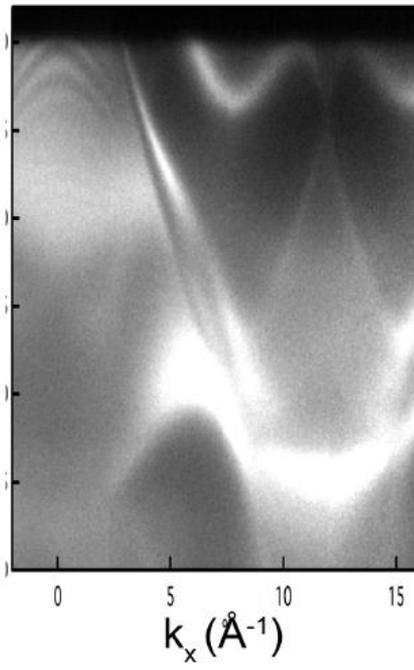
As you may remember, we can see Ge atoms segregating on top of ZrB2 thin film grown on Ge(111). The atomic structure of this layer was mysterious from TEM images, by performing DFT calculation, we observed a flat band structure in the ARPES spectrum. To verify further, we calculated the band structure values.

I briefly discussed with Lee-sensei.

Therefore I would like to know your opinion.

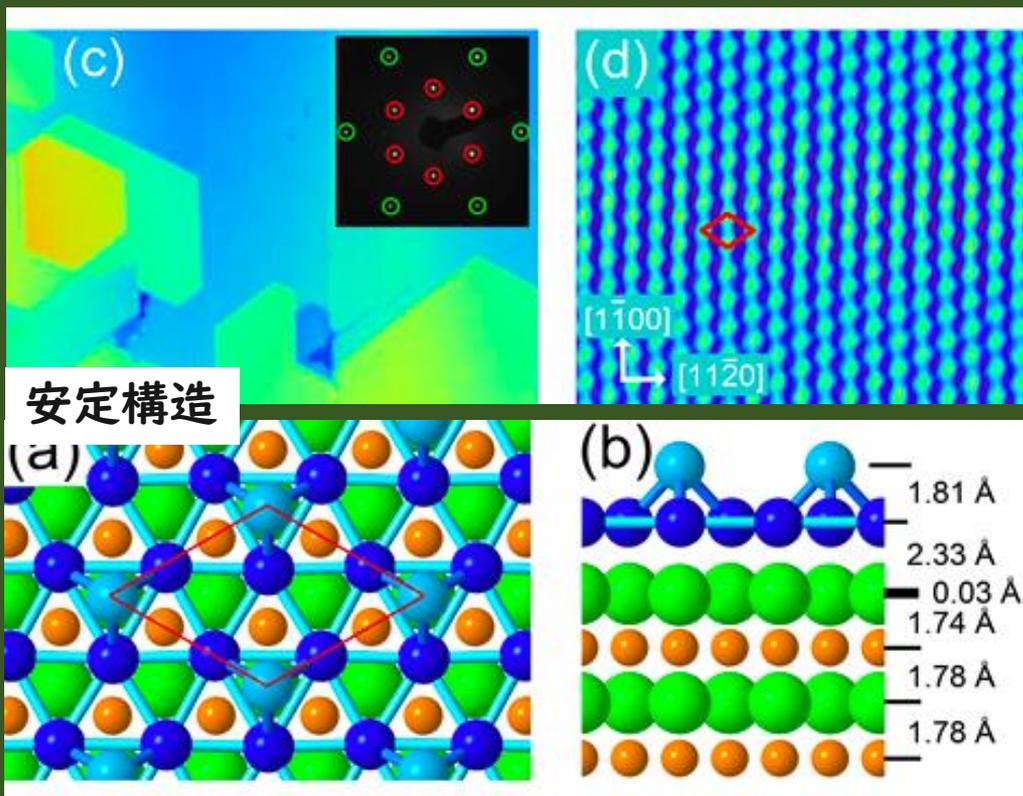
With my best regards

AF

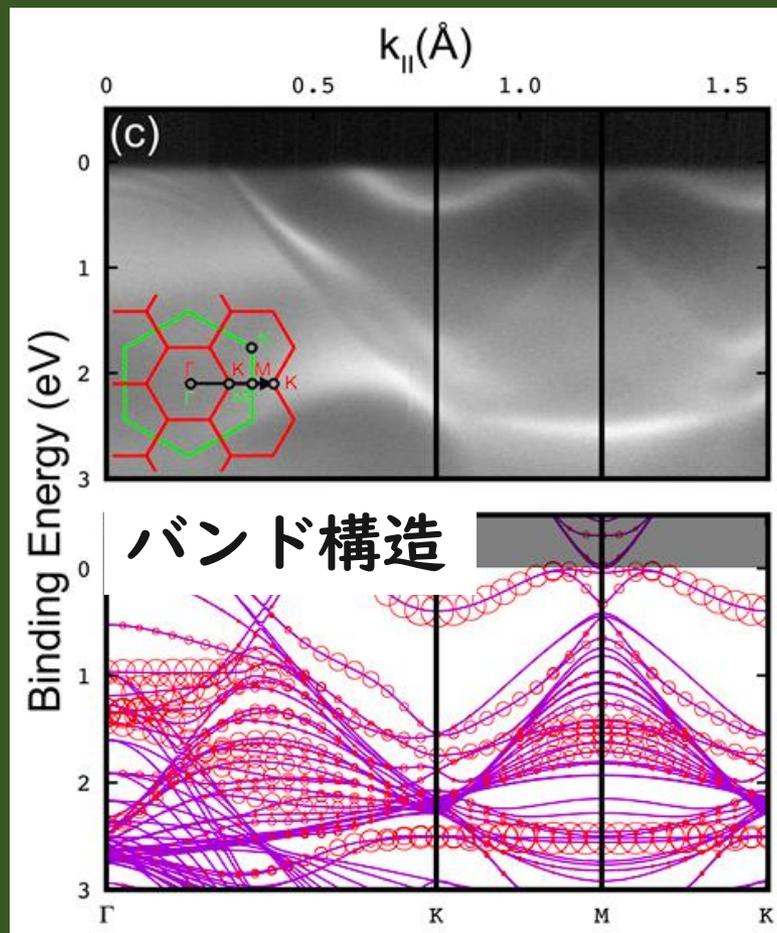


# 二重三角格子によるフラットバンド

ZrB<sub>2</sub>基板上に自発的に生成される二次元構造が二重三角格子を形成していることを実験(JAIST・高村由起子研、物性研・吉信研)と理論の共同研究により同定。



Geの二重三角格子

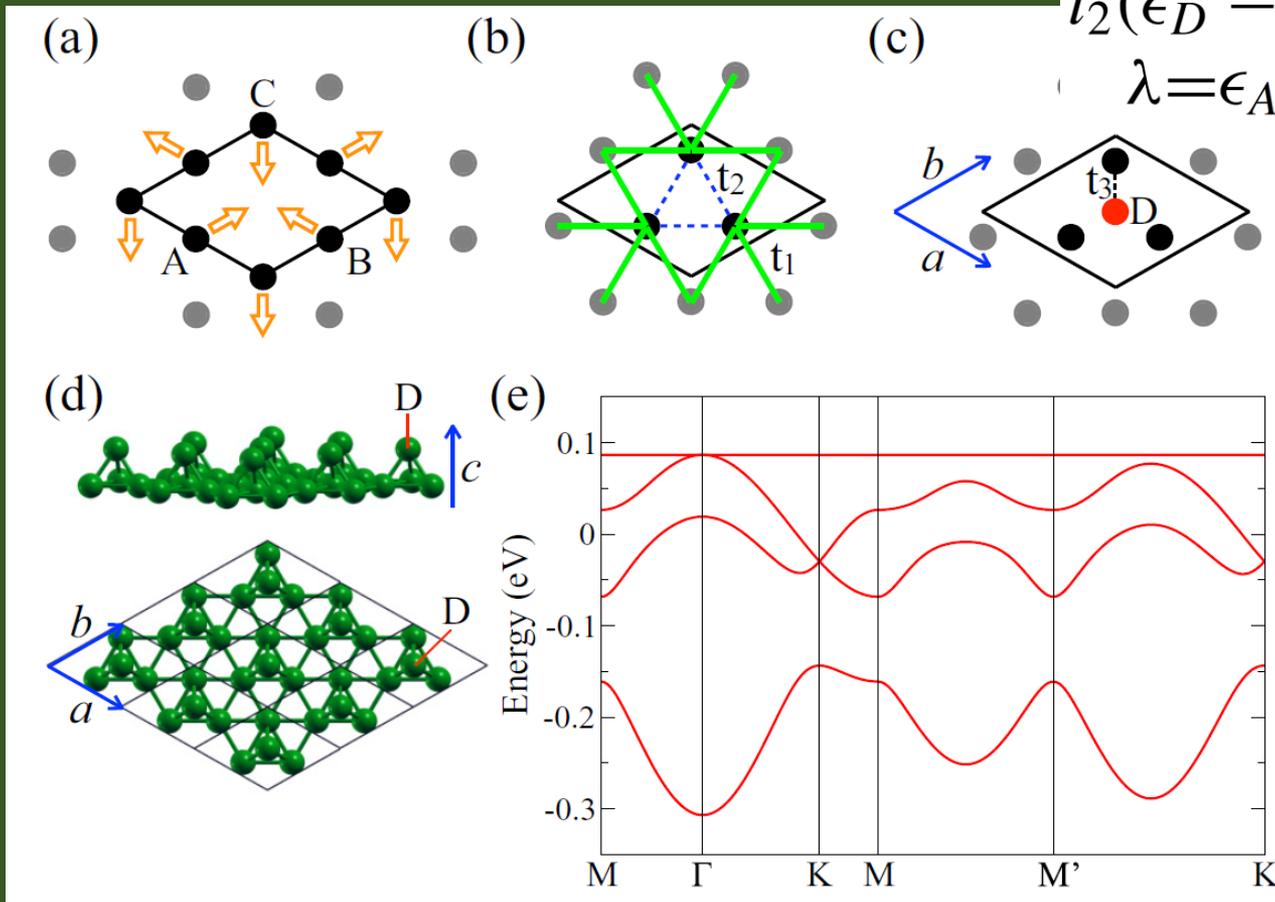


# なぜ二重三角格子とカゴメ格子のバンド構造は類似しているのか？

カゴメ格子から出発して格子にサイトを付加する。その際、ホッピング積分に次の条件が成り立っていると二重三角格子にカゴメ格子由来のフラットバンドを持たせることができる。

$$t_2(\epsilon_D - \lambda)/t_3 = t_3$$

$$\lambda = \epsilon_A - t_2 - 2t_1$$



C.C.-Lee et al, Phys. Rev. B 100, 045150 (2019)  
 Ogata et al., Phys. Rev. B 103, 205119 (2021).

# まとめ

---

内殻励起及び価電子帯励起のスペクトル手法としてXPS、XANES、ARPES、UV-Vis-NIRを取り上げ、その第一原理計算手法と計算事例を議論した。また実験と計算の共同研究事例としてシリセンを取り上げ、共同研究の実際を見た。

- X線光電子分光スペクトルの計算
- X線吸収端近傍構造スペクトルの計算
- 角度分解光電子スペクトルとUnfolding法
- 複素誘電関数と久保-Greenwoodの式
- 紫外可視近赤外スペクトルの計算
- 実験と理論の共同研究事例

# 質問時間

---

# アンケートのお願い

講義終了後に講義webより、アンケートにお答え下さい。

## 第一原理電子状態計算の基礎と応用 2021年9月開講 (MP-CoMS 2021)

- 講義はZoomによりオンライン配信します。講義用のZoomにアクセスして下さい。
- 講義時間外の質問や議論は講義用のSlack上でお願いします。
- 講義終了後にアンケートにお答え頂けると幸いです。

ここです!

[https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/mpcoms2021\\_lectures.html](https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/mpcoms2021_lectures.html)

ご協力をお願い致します。

# MP-CoMSに関して

東大では、H27-R2年度の6年間で累計39件の計算科学関連のインターンシップを実施しました。来年度も実施予定ですので、奮ってご参加下さい。

## 内訳

### 【H27年度】

- ・ Eötvös University : 1
- ・ Vanderbilt University : 1

### 【H28年度】

- ・ 日本電気(株) : 2
- ・ トヨタ自動車(株) : 1

### 【H29年度】

- ・ (株)日産アーク : 1
- ・ 新日鐵住金(株) : 1
- ・ トヨタ自動車(株) : 2
- ・ 日本電気(株) : 1

### 【H30年度】

- ・ 日本電気(株) : 3
- ・ (株)村田製作所 : 1
- ・ (株)日産アーク : 2
- ・ 新日鐵住金(株) : 1
- ・ 日本アイ・ビー・エム : 1
- ・ Apple, Inc. : 1
- ・ University of California : 1

### 【R1年度】

- ・ トヨタ自動車(株) : 1
- ・ (株)日産アーク : 3
- ・ (株)日立製作所 : 1
- ・ 京セラ(株) : 2
- ・ 三菱ケミカル(株) : 1
- ・ Univ. Grenoble Alpes : 1

# 対象者の卒業後の進路

国内民間企業におけるインターンシップに参加した、フェロー修了者16名（※在学者を除く）のうち、5名がインターンシップ先企業に就職。修了者の約半数は、アカデミアに就職している。

※修了認定者22名中(R2.6月現在)

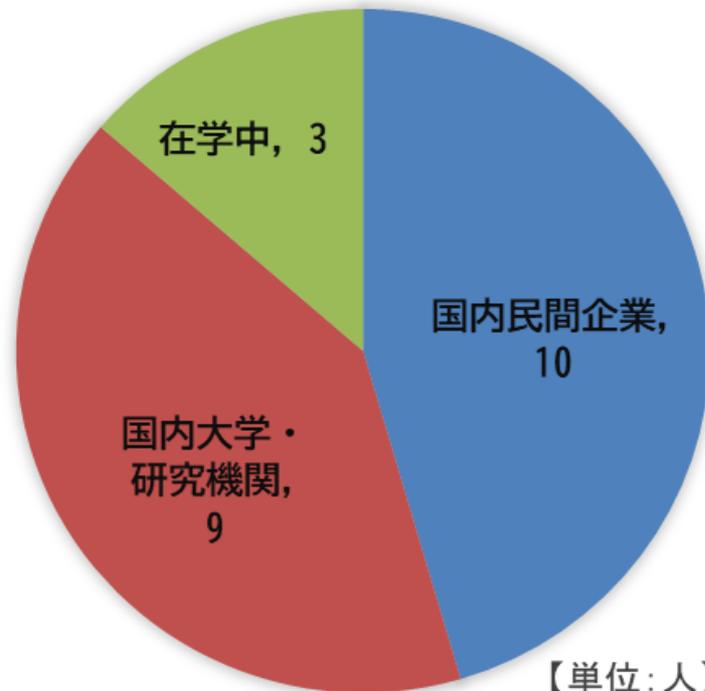
## IPDプログラム修了者の進路

【内訳】

・フェロー:18名  
(2名)

・一般:4名  
(1名)

※カッコ内は在学中  
の人数を表す。



【単位:人】

# MP-CoMSのWEB

---

情報は順次、下記WEBで開示致します。

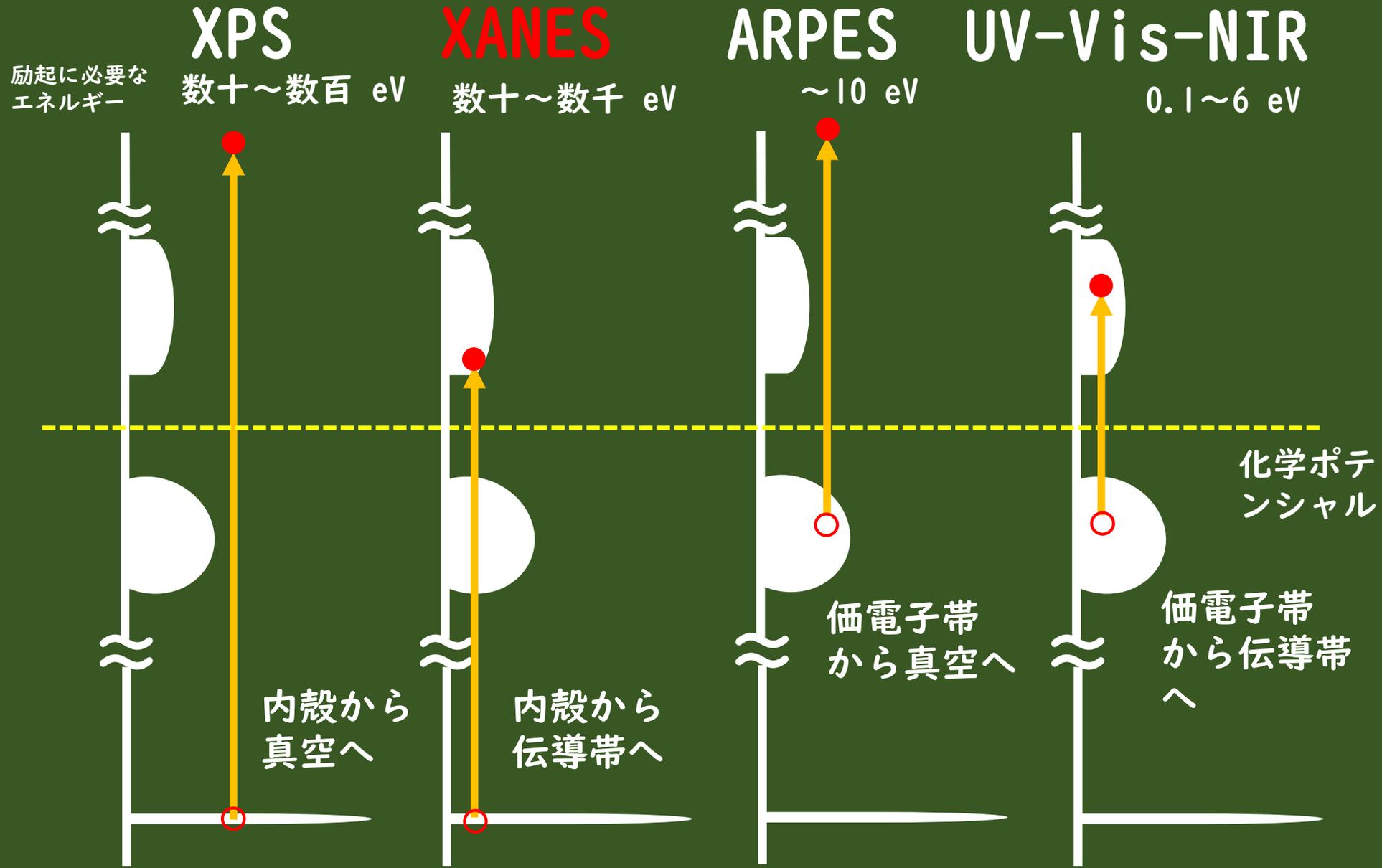
<https://mp-coms.issp.u-tokyo.ac.jp/>

またメール等でもお知らせする予定です。

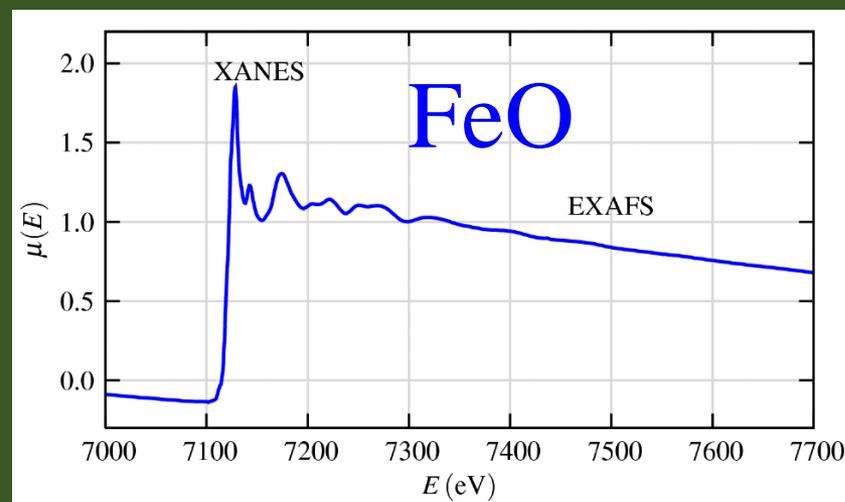
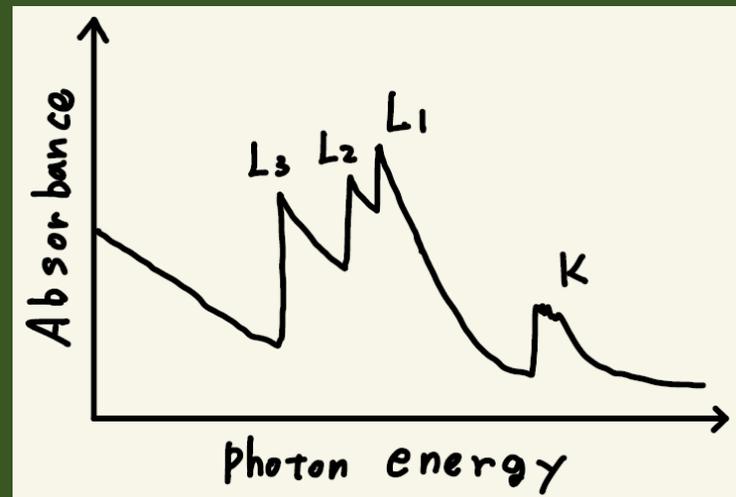
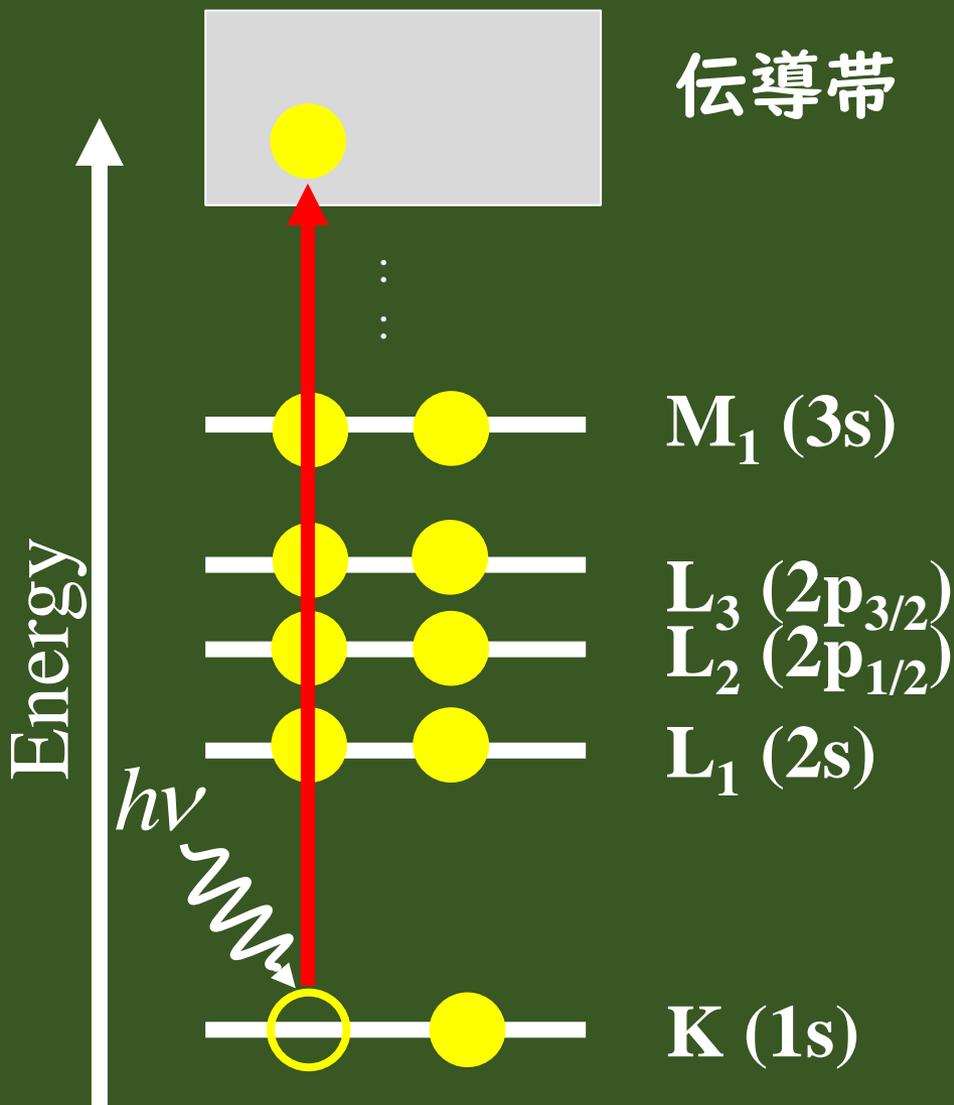
企業の方々も来年度のインターンシップ事業へのご参加、ぜひご検討ください。

以下は補足資料です。

# 4種類の電子遷移



# XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure



Fundamentals of XAFS  
Matthew Newville

# 励起状態計算の基礎付け

---

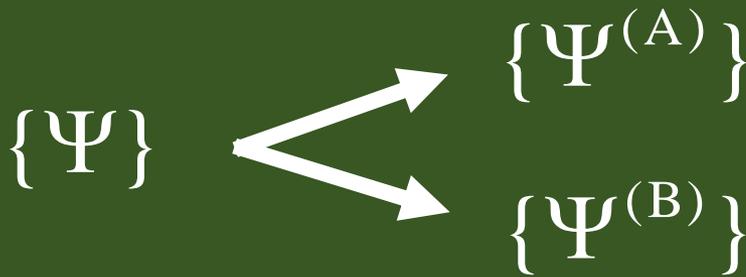
- XPSやXANESでは励起状態の計算が必要である。
- XPSではコアホールが生成し、系の電子数は $(N-1)$ 個となる。
- XANESにおいてもコアホールが生成するが、系の電子数は不変である。
- これまで議論した密度汎関数理論は基底状態に対して定式化されており、励起状態計算の妥当性は不明である。
- 励起状態計算の基礎づけは可能だろうか？

# Gunnarsson-Lundqvistの定理

- (1) 多体のシュレディンガー方程式を考える。

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

- (2) 波動関数を二つのクラスに分割する。



$$\hat{O}\Psi_i^{(A)} = \lambda^{(A)}\Psi_i^{(A)}$$

クラスAに対する観測量  $\hat{O}$  の固有値は  $\lambda^{(A)}$ 、一方、クラスBの固有値は  $\lambda^{(A)}$  でないとする。

$$\hat{O}\Psi_i^{(B)} = \lambda_i^{(B)}\Psi_i^{(B)}$$

- (3) 射影演算子を定義する。

$$\hat{A} = \sum_i |\Psi_i^{(A)}\rangle\langle\Psi_i^{(A)}|$$

- (4)  $\hat{H}$  を変換する。

$$\hat{H}_A = \hat{A}^\dagger\hat{H}\hat{A}$$

- (5)  $\hat{H}_A$  を最適化することで、クラスAにおける最小値が見つかる。

$$\min_{\Psi} \frac{\langle\Psi|\hat{H}_A|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \Rightarrow E_{\min}^{(A)}$$

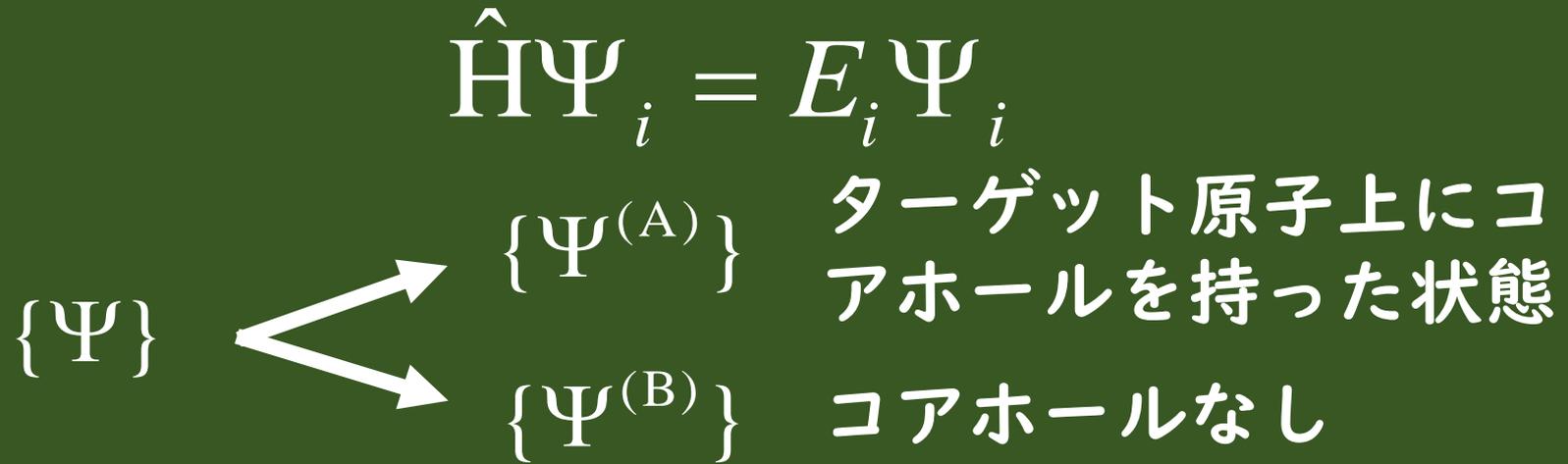
# $\hat{H}_A$ に対するLevyの二段階最適化

Levyの二段階最適化を変換ハミルトニアン $\hat{H}_A$ に適用する。

$$\begin{aligned} E &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H}_A | \Psi \rangle \\ &= \min_{\rho} \left( \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H}_A | \Psi \rangle \right) \\ &= \min_{\rho} \left( \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{A}^\dagger (\hat{T} + \hat{v}_{ee}) \hat{A} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\ &= \min_{\rho} \left( F_A [\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \end{aligned}$$

- 変換ハミルトニアン  $\hat{H}_A$  に対して密度汎関数理論が適用できる。
- 汎関数  $F$  は汎用的ではなく、 $A$  (我々が選択した波動関数の対称性) に依存している。

# コアホールを持った第一励起状態



プロジェクターとして次式  
を選択すれば良い。

$$\hat{A} = 1 - \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_c = 1 - \hat{n}_c$$

この場合、次式が得られる。

$$(1 - \hat{n}_c) |\Psi^{(A)}\rangle = |\Psi^{(A)}\rangle$$

$$(1 - \hat{n}_c) |\Psi^{(B)}\rangle = 0$$

ゆえに、Gunnarsson-Lundqvistの定理により、コアホール第一励起状態を計算することができる。

## 第 $n$ ( $n \geq 2$ )励起状態 with 内殻ホール

---

第一励起状態の全エネルギー  $E_1$  は次式で与えられる。

$$E_1 = T_s + E_{ec} + E_{\text{Hart}} + E_{xc}^{(\text{CH})} + E_{cc}$$

第 $n$ ( $n \geq 2$ )励起状態は固有値の差分を利用して次式で近似的に計算される。

$$\Delta E_k = E_1 + (\varepsilon_{\text{HOMO}+k}^\sigma - \varepsilon_{\text{LUMO}}^\sigma) - E_G$$

遷移の選択則  $\Delta S=0$  を考慮して、 $\sigma$  は内殻ホールを導入した内殻状態と同じスピン状態が選択される。

# 遷移確率（振動子強度）の計算

自己無撞着に決定された第一励起状態のSlater行列式 $\Phi_E$ は基底状態のSlater行列 $\Phi_G$ に対する多電子励起配置の和として書き下せる。

$$|\Phi_E\rangle = c_G |\Phi_G\rangle + \sum_{\mu_1=1}^N \sum_{\nu_1=N+1}^N c_{\mu_1\nu_1} a_{\nu_1}^\dagger a_{\mu_1} |\Phi_G\rangle + \sum_{\mu_1=1, \mu_2=1}^N \sum_{\nu_1=N+1, \nu_2=N+1}^N c_{\mu_1\nu_1\mu_2\nu_2} a_{\nu_1}^\dagger a_{\mu_1} a_{\nu_2}^\dagger a_{\mu_2} |\Phi_G\rangle$$

+ 三電子以上の励起配置の寄与

したがって、 $\Phi_E$ は多電子による高次の遮蔽過程を含んでいると考えられる。この励起状態のSlater行列式を用いて振動子強度の計算を行う。

$$f_{G,E} \propto \frac{1}{\omega_{G,E}} \left| \left\langle \Phi_G \left| \hat{P} \right| \Phi_E \right\rangle \right|^2$$

類似するアイデアは他の研究でも用いられている。

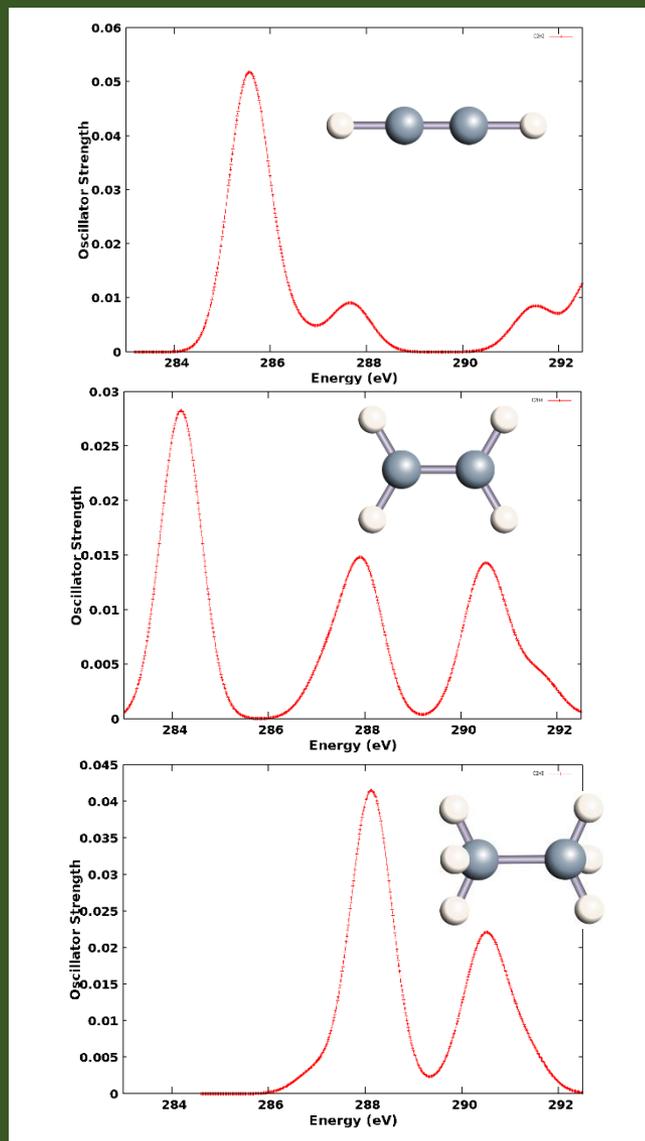
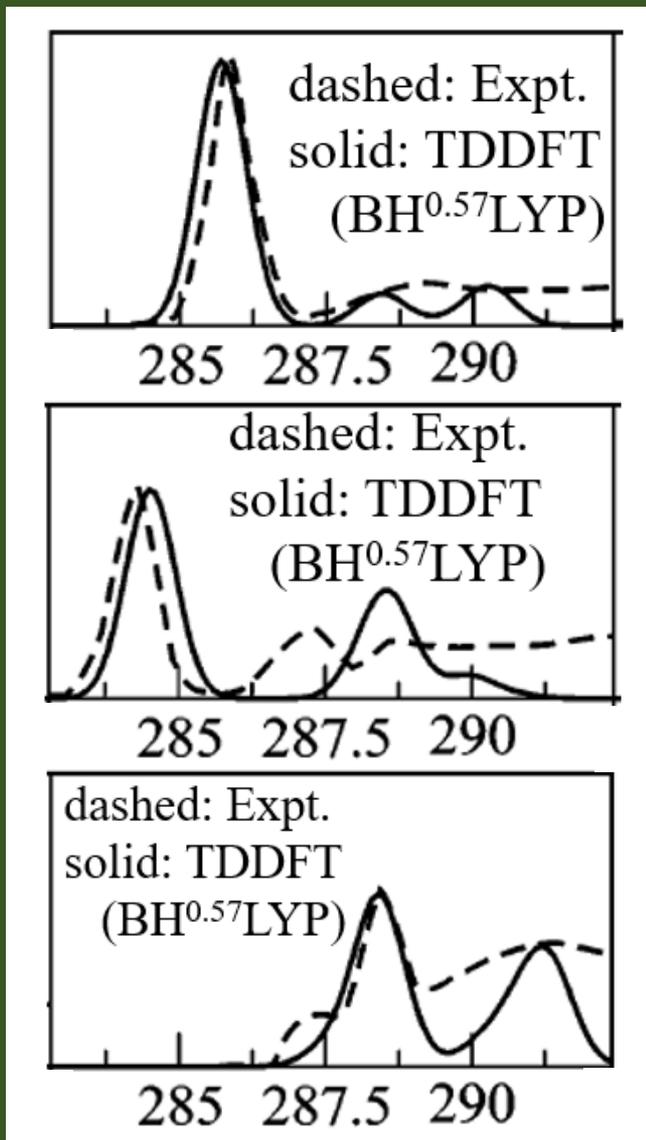
M. Takahashi, Phys. Rev. B 78, 155108 (2008).

Y. Liang et al., Phys. Rev. Lett. 118, 096402 (2017).

# 炭素K端のスペクトル: アセチレン、エチレン、エタン

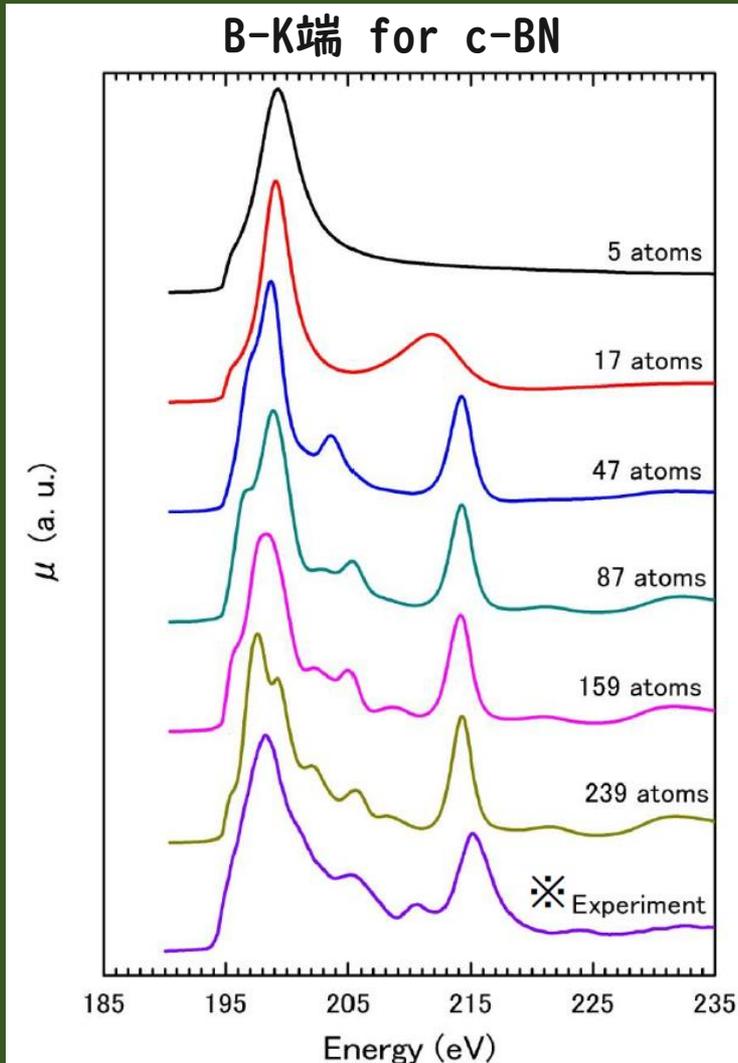
N. A. Besley et al., J. Phys. Chem. C 111, 3333 (2007).

## 本手法



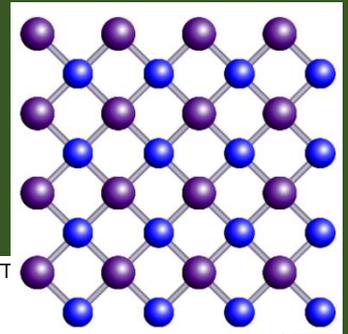
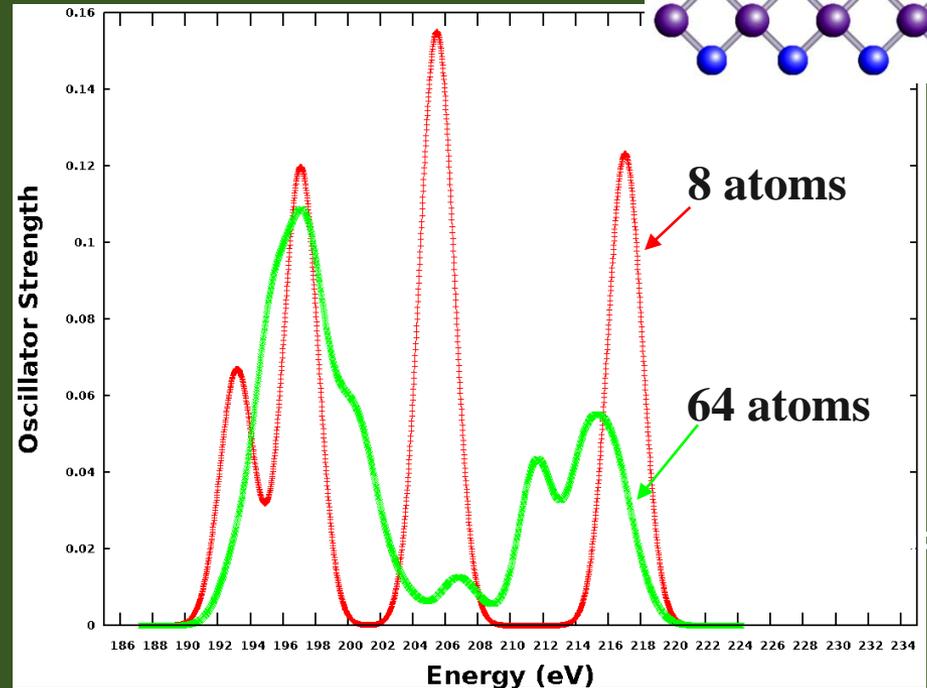
# Cubic BNにおけるボロンK端のスペクトル

Calcs. by FEFF and experiments



✱D. N. Javawardane *et al.*, Phys. Rev. B **64** (2001) 115107

本手法



64原子を含むユニットセルの結果は実験との良い一致が見られる。

# 吸収端付近の主要ピークの比較

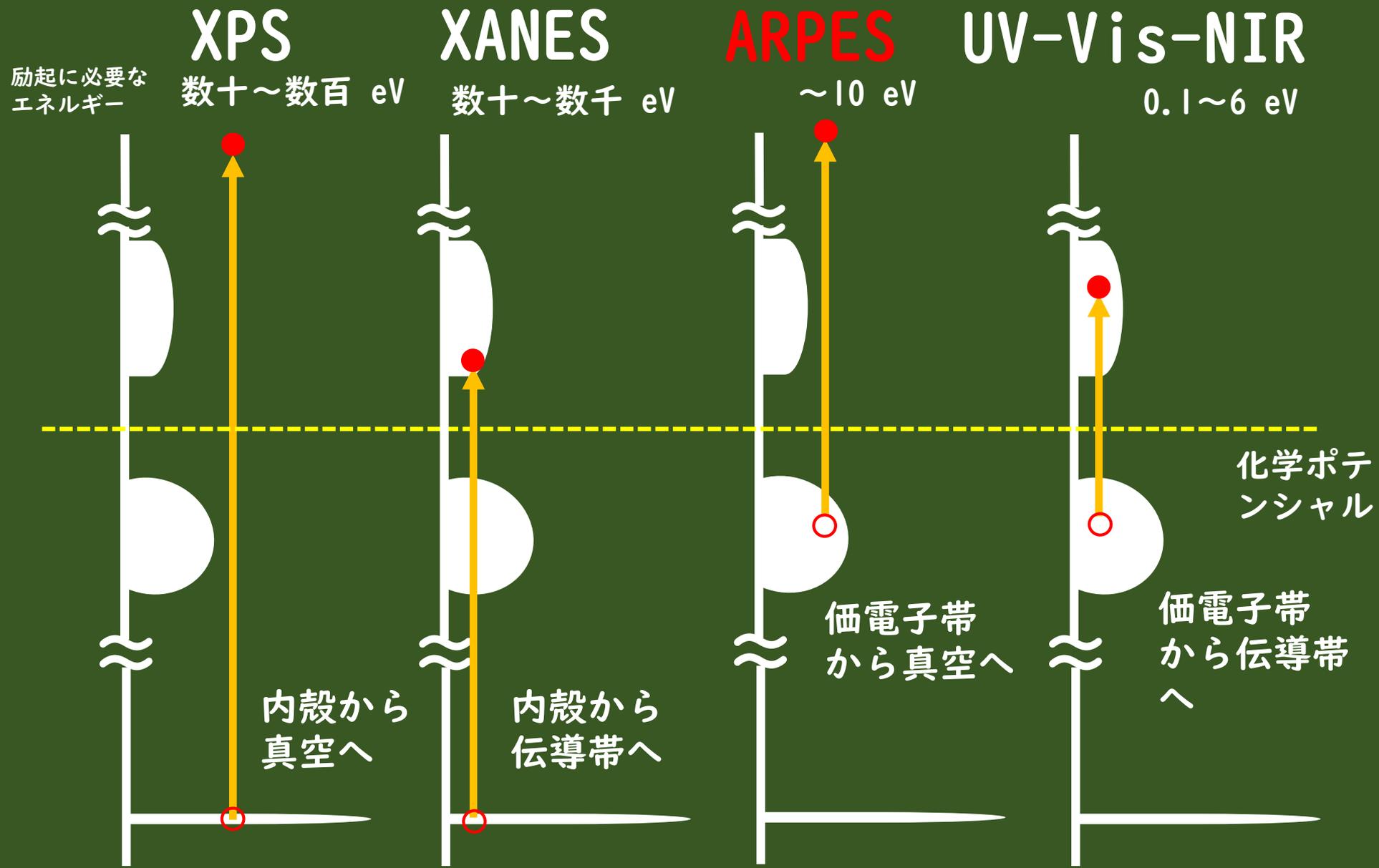
	計算	実験
Acetylene (C-K)	285.56	285.8 <sup>(a)</sup>
Ethylene (C-K)	284.17	284.3 <sup>(a)</sup>
Ethane (C-K)	287.00	287.2 <sup>(a)</sup>
c-BN (B-K)	195.28	195.5 <sup>(b)</sup>

(a) Hitchcock, A. P.; Brion, C. E. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 10, 317 (1977). in eV

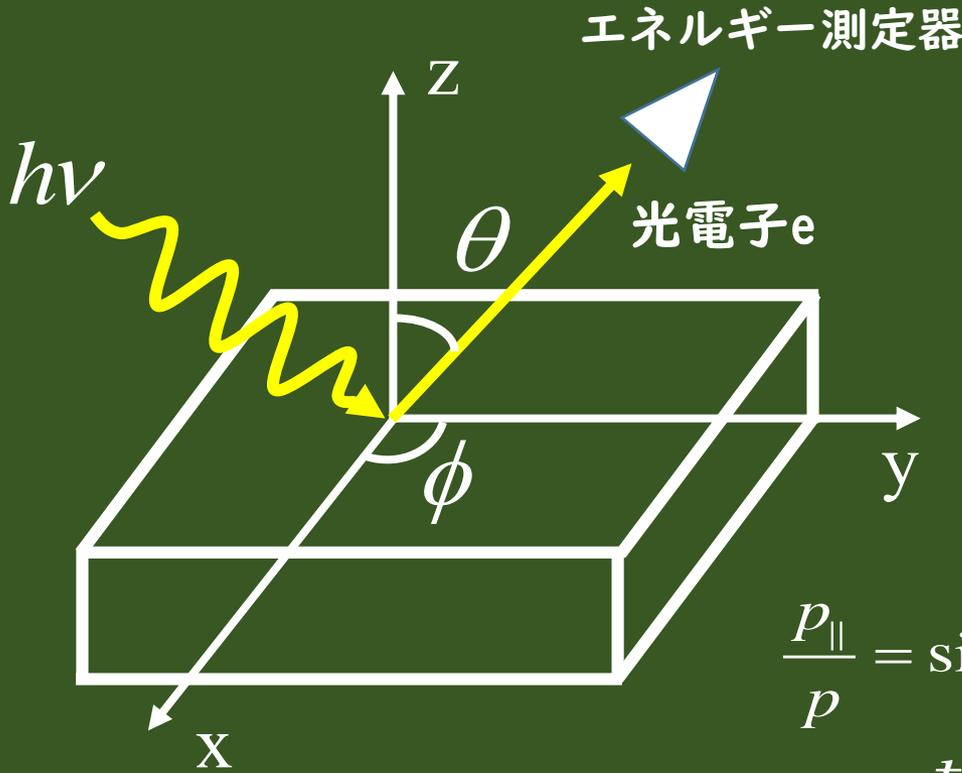
(b) D. N. Jayawardane et al, Phys. Rev. B 64, 115107 (2001).

ベンチマーク計算の結果はまだ限られたものであるが、XPSの場合と同程度の計算精度を有していることが分かる。

# 4種類の電子遷移



# 角度分解光電子スペクトル (ARPES)



- 結晶方位は低速電子回折装置 (LEED) とゴニオメーターで調整
- エネルギー保存則と結晶面の平行方向への運動量保存則を利用し、結晶運動量  $\hbar k_{\parallel}$  を決める。

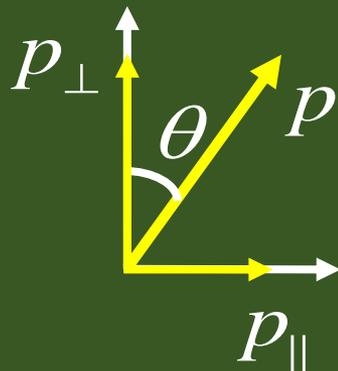
$$\frac{p_{\parallel}}{p} = \sin \theta$$

まずEを決める。

$$p_{\parallel} = \hbar k_{\parallel} = p \sin \theta = \sqrt{2mE} \sin \theta$$

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^{(0)} + \mathbf{G}_{\parallel} \quad \mathbf{k}_{\parallel}^{(0)} \quad \text{第一ブリルアン域の } k_{\parallel}$$

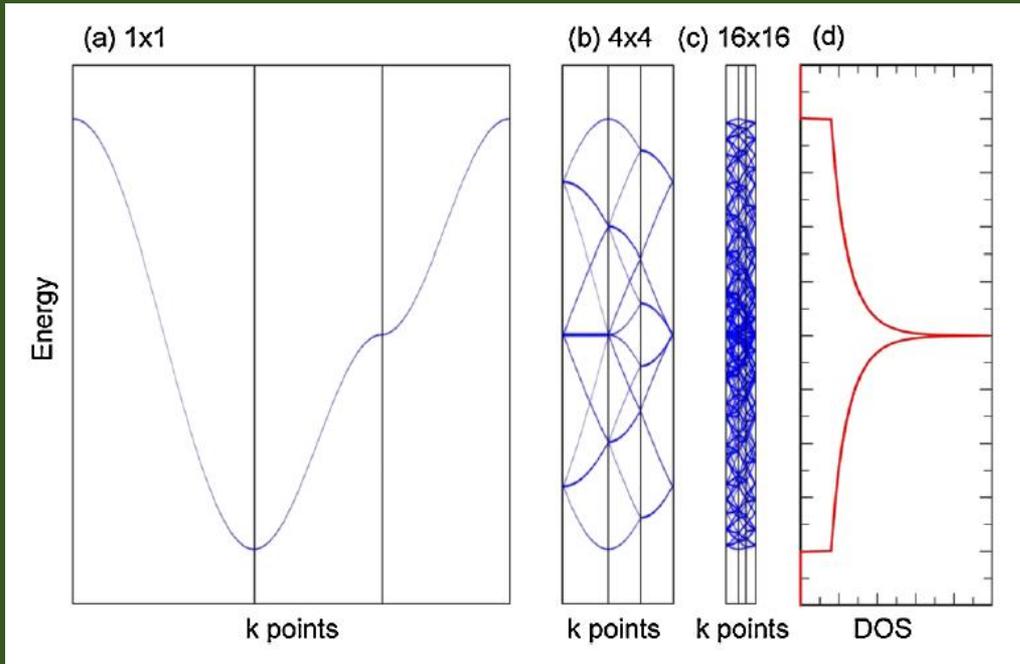
$\mathbf{G}_{\parallel}$  の選択は実験者に委ねられており、結晶表面の周期性から推定する。



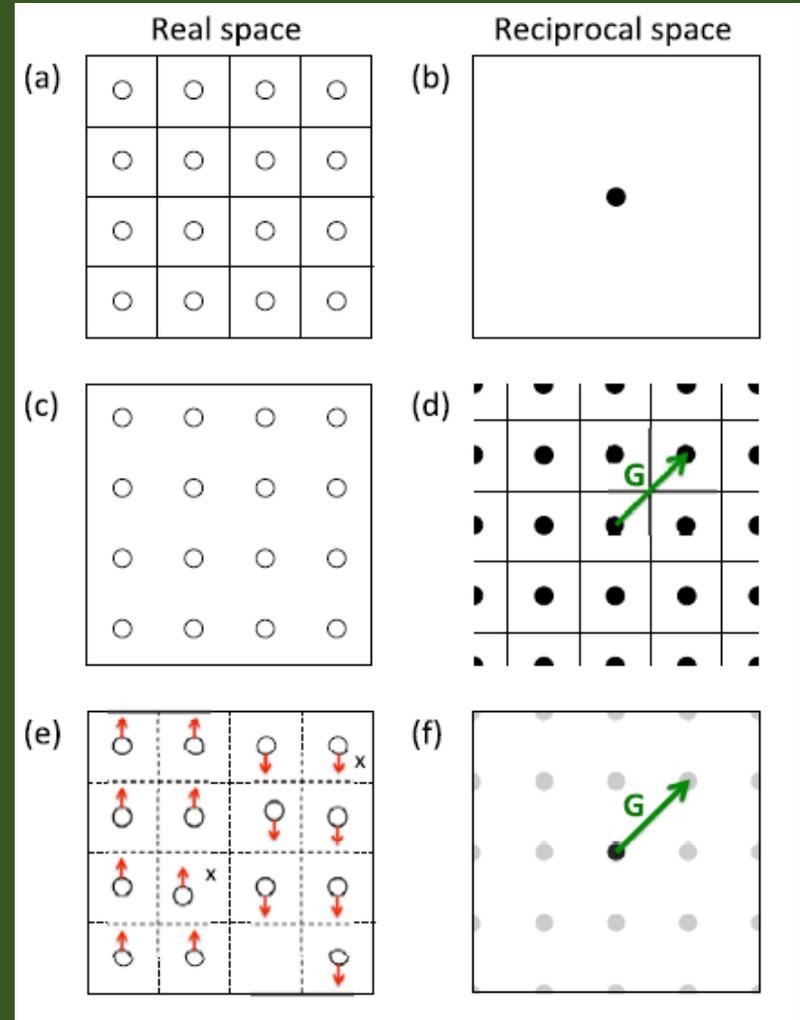
# Unfolding法: Gを変更する方法

Unfolding法を用いて、Gを変更することができる。  
ARPESとの比較や、また不純物や長周期表面構造  
によって元のバンド構造にどのような擾動が掛かっ  
ているのか、調べることが可能となる。

## 2次元正方格子のバンド構造



Unfolding法によって、スーパーセルのバンド  
構造を小さなセルのブリルアンゾーンで取り  
直して表示することが出来る。



# Unfolding法の定式化

スーパーセルのバンド計算からスペクトル関数は次式で計算される。

$$\hat{A}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \hat{G}(\omega + i0^+) \quad \hat{G}(z) = \sum_{KJ} \frac{|KJ\rangle\langle KJ|}{z - \varepsilon_{KJ}}$$

任意のセルのBloch関数を仮定して、スペクトル関数の表示を変更する。

$$A_{kj,kj}(\omega) = \frac{L}{l} \sum_{KJ} \delta_{k-G,K} W_{KJ} A_{KJ,KJ}(\omega) \quad W_{KJ} = \sum_{MNr} e^{ik(r-r'(M))} C_M^{KJ} C_N^{KJ*} S_{0N,rm(M)}$$

任意セルのBloch関数を知る必要はないことがポイント。また位相因子がスペクトル重みを決定する上で重要。

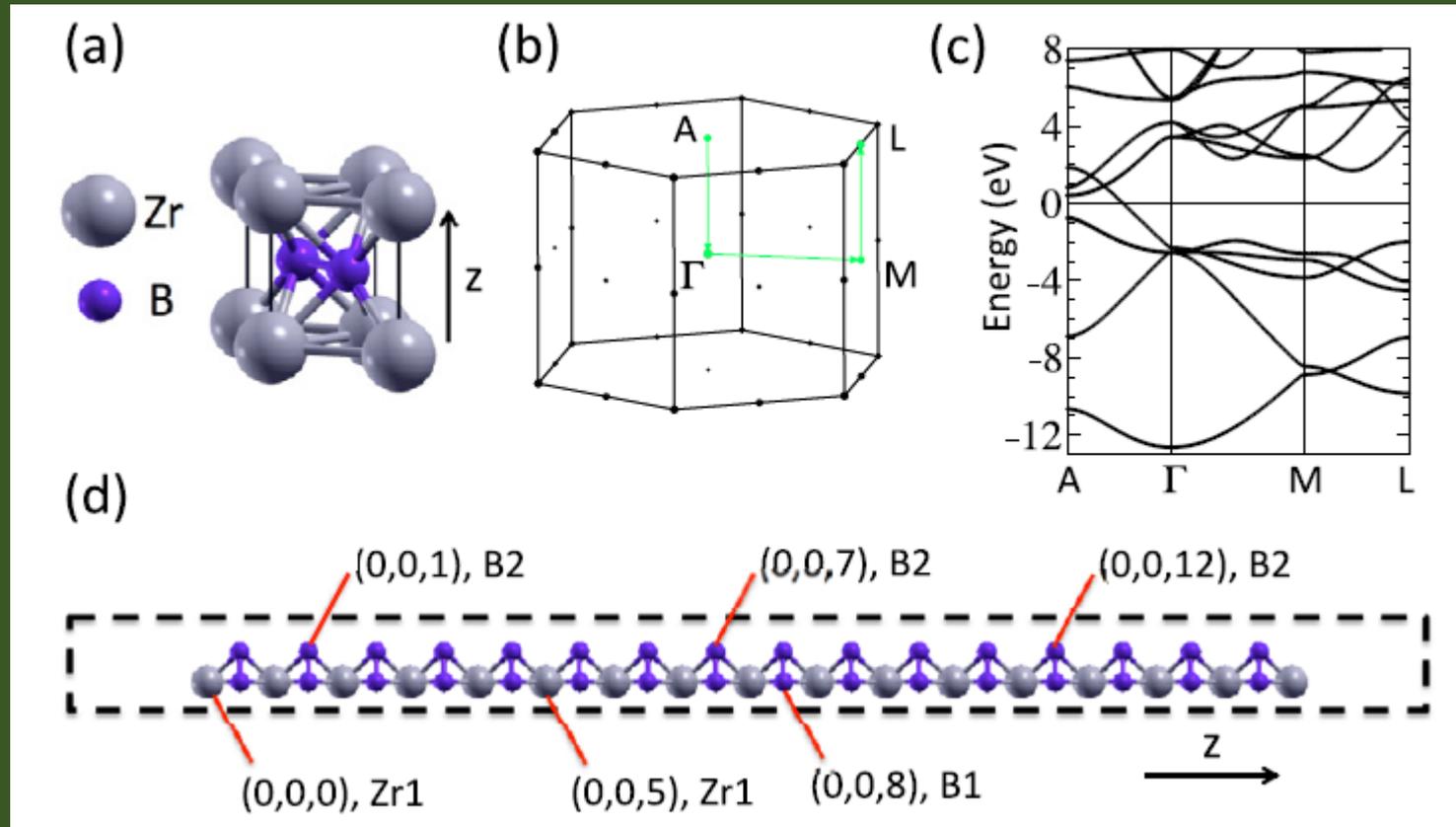
原子軌道Mで分解された表示。

$$A_{kj,kj}(\omega) = \sum_K A_{KJ,KJ}(\omega) \sum_M W_{KJM}^k \quad W_{KJM}^k = \frac{L}{l} \sum_G \delta_{k-G,K} C_M^{KJ} \sum_{rN} e^{ik(r-r'(M))} \times C_N^{KJ*} S_{0N,rm(M)}$$

バンド構造を原子基底毎の寄与に分解できるようになる。

# Unfolding法による表面状態の解析

六方晶 $ZrB_2$ はZr層とB層が積層構造を作り、 $MgB_2$ と同構造である。近年、この基板上的でのシリセン構造の生成が報告されている。

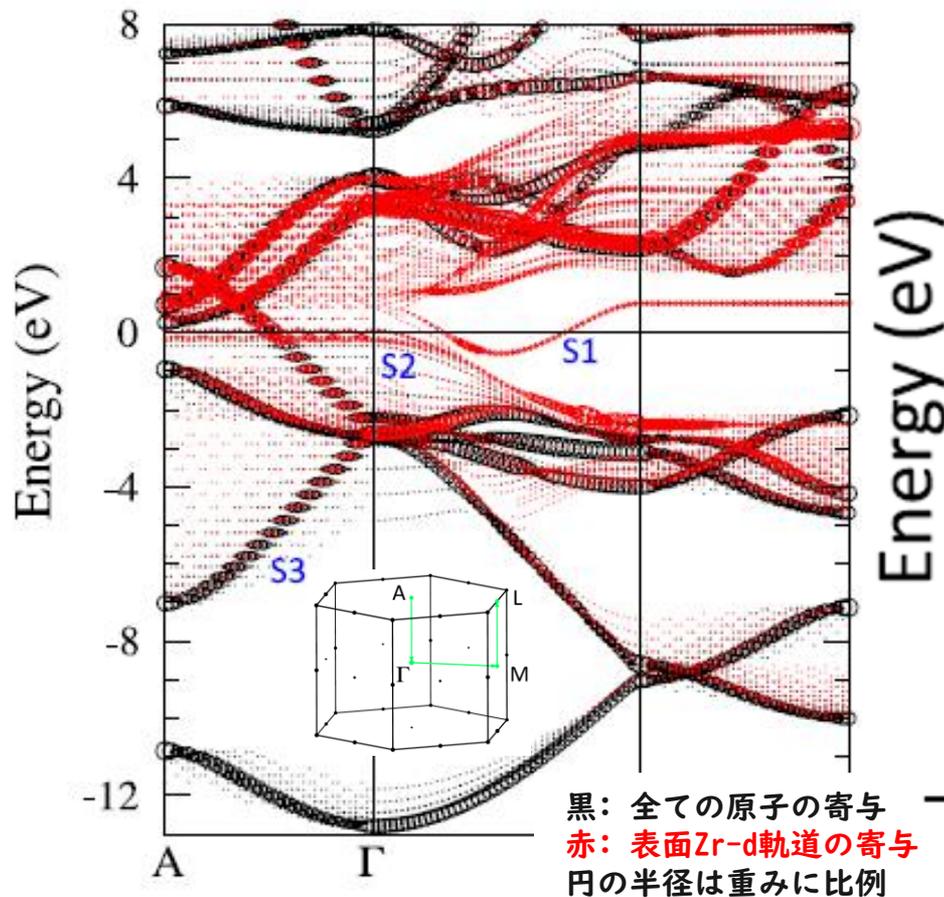


スラブモデルに対するバンド構造をバルクのユニットセルを用いてunfoldingする。

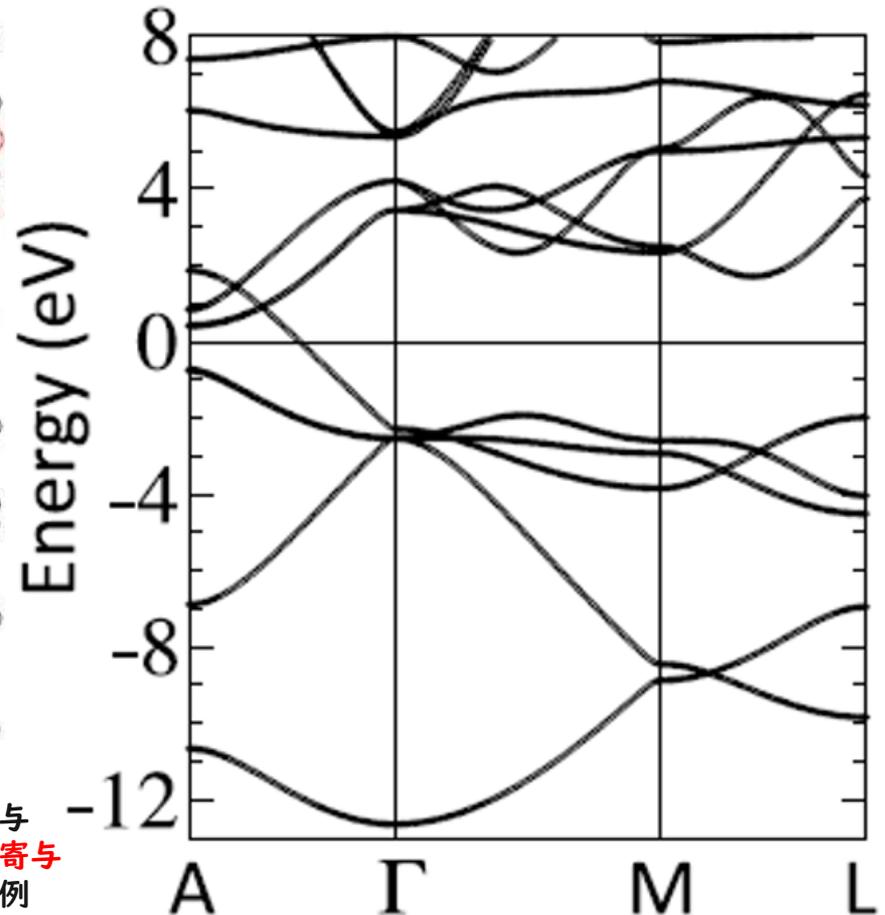
# Unfolding法によるZrB<sub>2</sub>スラブのバンド構造

S1とS2バンがZr-d軌道に由来する表面状態。S3状態はスラブ状態で、量子閉じ込め効果により、gapが見える。

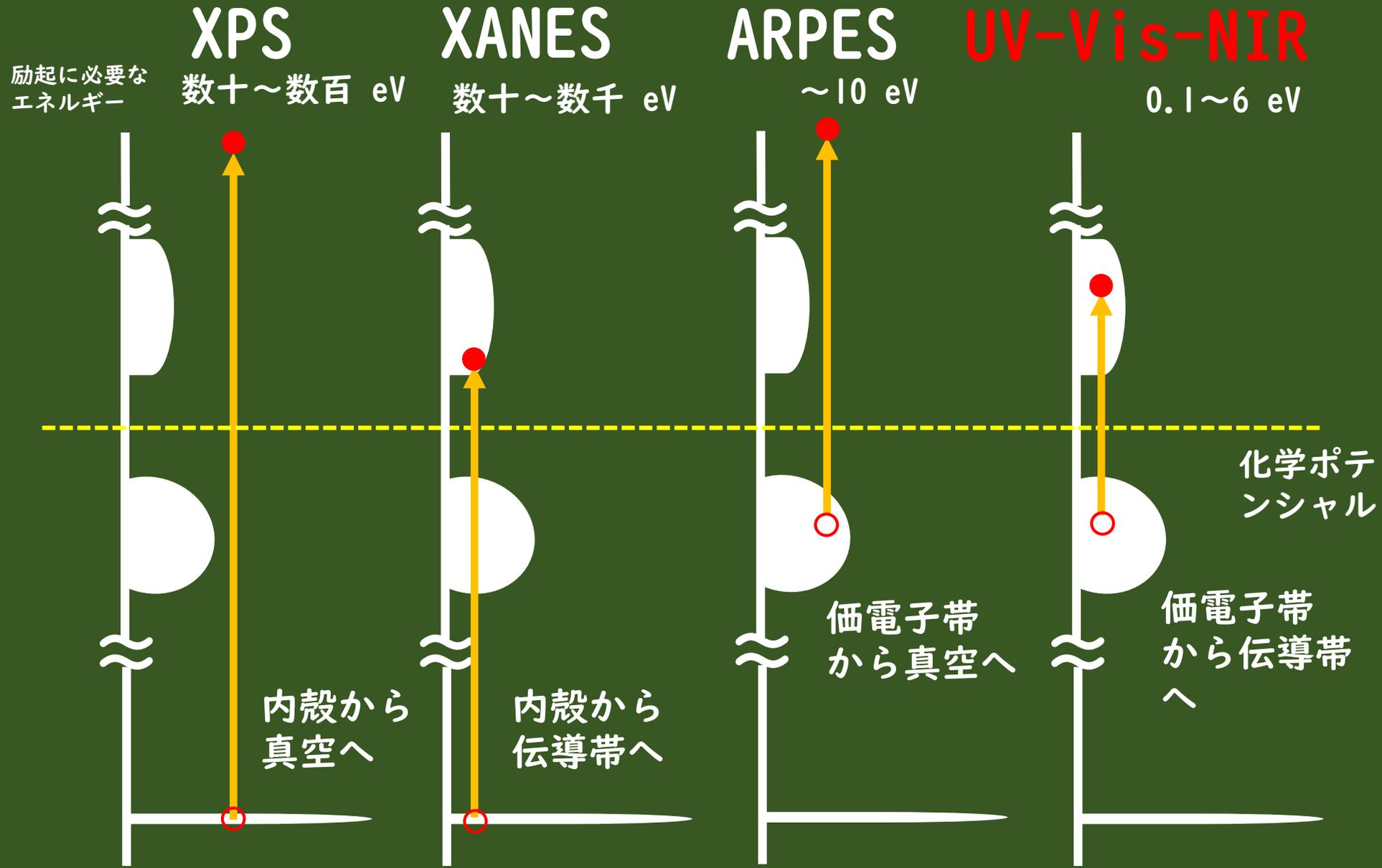
スラブのバンド図



バルクのバンド図



# 4種類の電子遷移



# 複素誘電関数

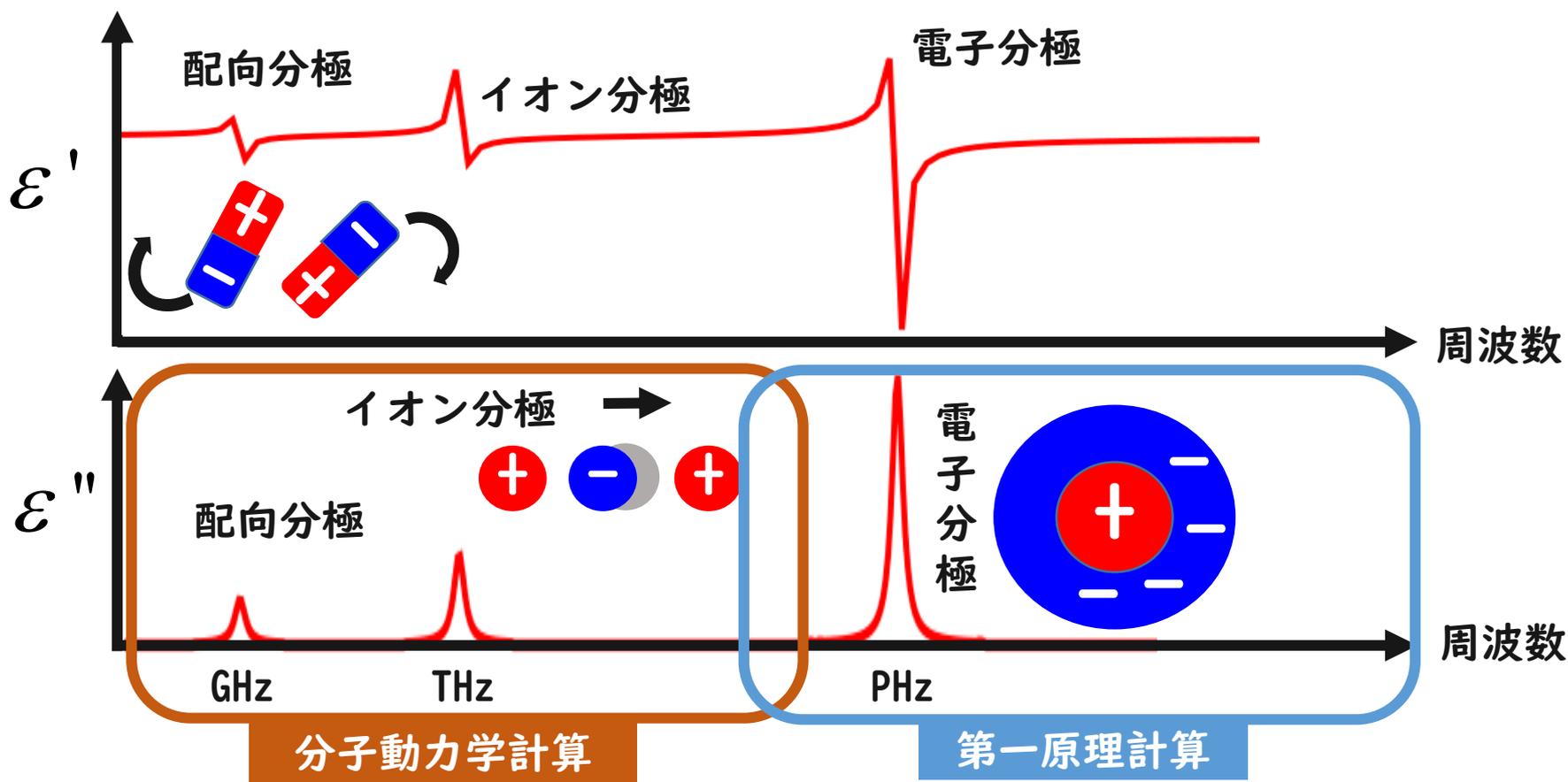
複素誘電関数

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

電気変位Dと電場Eを線形でつなぐ係数

$$D_\alpha(\omega) = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) E_\beta(\omega)$$

$\alpha, \beta$ はx,y,z.



# 物理量間の関係

## 物質中のMaxwell方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi Q n_{\text{ext}}(t) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi \mathbf{j}_{\text{ext}}}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

以下の関係式がMaxwell方程式から導出される。全ての量が複素誘電関数に関係付けられる。

振動数 $\omega$ の振動電場が入射した際  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}$

電流 光学伝導度

$$J_\alpha(\omega) = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_\beta(\omega)$$

誘電率:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega)$$

屈折率:  $N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad \varepsilon'' = 2n\kappa$$

反射率

$$R = \left| \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \right|$$

吸収係数

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c}$$

エネルギー損失関数

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right)$$

誘電正接

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

# Kubo-Greenwoodの式 #1

摂動ポテンシャル下での波動関数を摂動展開

$$\hat{U}(t) = \frac{e}{im\omega} [\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}] e^{-i\omega t} - \frac{e}{im\omega^*} [\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}] e^{i\omega^* t}$$

$$|\tilde{l}(t)\rangle \approx N \left[ e^{-i\hat{H}t/\hbar} |l\rangle + \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar} \frac{\hat{U}^*(t')}{i\hbar} e^{-i\hat{H}(t')/\hbar} |l\rangle \right]$$

摂動展開された波動関数を用いて電流の期待値を計算

$$\mathbf{A} = \frac{c\mathbf{E}}{i\omega} e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \quad \hat{j} = -\frac{e}{m} \left[ \hat{P} + \frac{e}{c} \hat{A} \right]$$

$$J = \langle \tilde{l} | \hat{j} | \tilde{l} \rangle = -\frac{e}{m} \langle \tilde{l} | \hat{P} + \frac{e}{c} \hat{A} | \tilde{l} \rangle$$

その際に一次の摂動項のみを考慮(ボルン近似)

→ Kubo-Greenwood の式

# Kubo-Greenwoodの式 #2

Kubo-Greenwoodの式 [1-3]に基づき、光学伝導度は次式で与えられる。

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = N \frac{ie^2}{\hbar m_e^2 V} \left[ \sum_{K, J, J'} \frac{(f_{J'}^K - f_J^K) \langle KJ | \hat{P}_\alpha | KJ' \rangle \langle KJ' | \hat{P}_\beta | KJ \rangle}{(\omega_J^K - \omega_{J'}^K)(\omega_J^K - \omega_{J'}^K + \omega + i\eta)} \right]$$

where  $V$  is volume,  $f$  is Fermi-Dirac function,  $K$  is index of  $k$  points,  $J$  and  $J'$  are indexes of an occupied state and an unoccupied state, and  $P$  is momentum operator along x/y/z direction.

誘電関数は次式で与えられる。

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma_{\alpha\beta}(\omega)$$

- Kohn-Shamバンドの軌道間遷移による寄与。
- バンドギャップの過小評価をそのまま引きずる。
- エキシトンなどの二体相互作用からの寄与は含まれない。

[1] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 12 (6), 570-586 (1957).

[2] D. A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc.* 71 (4), 585 (1958).

[3] L. Calderin, V. V. Karasiev, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.*, 221, 118 (2017).

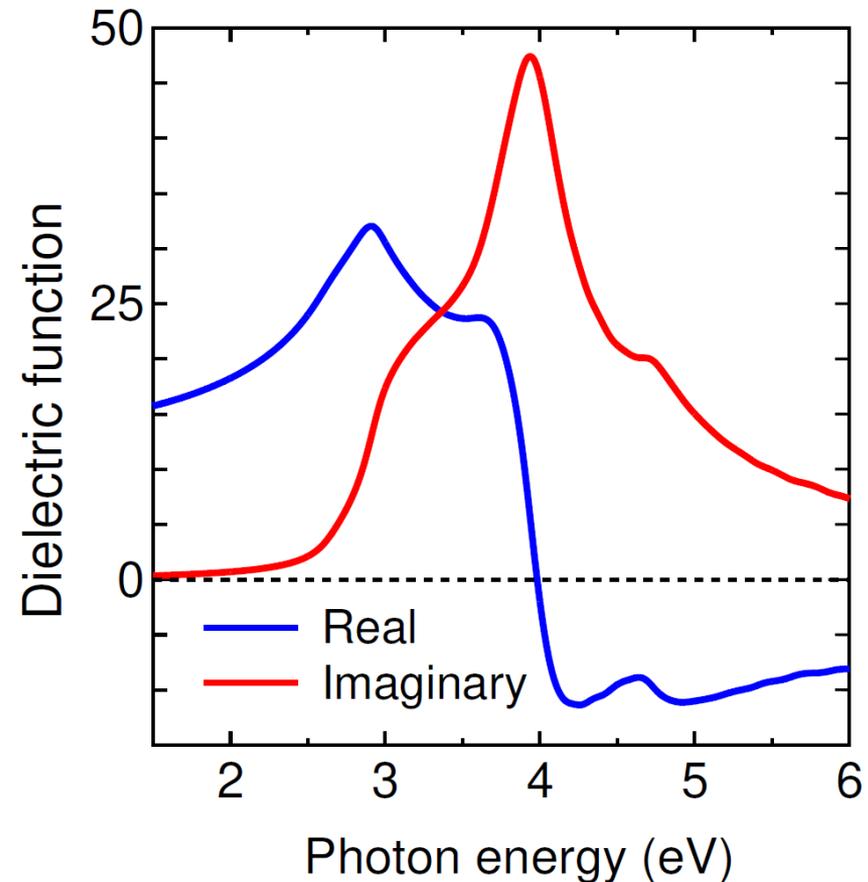
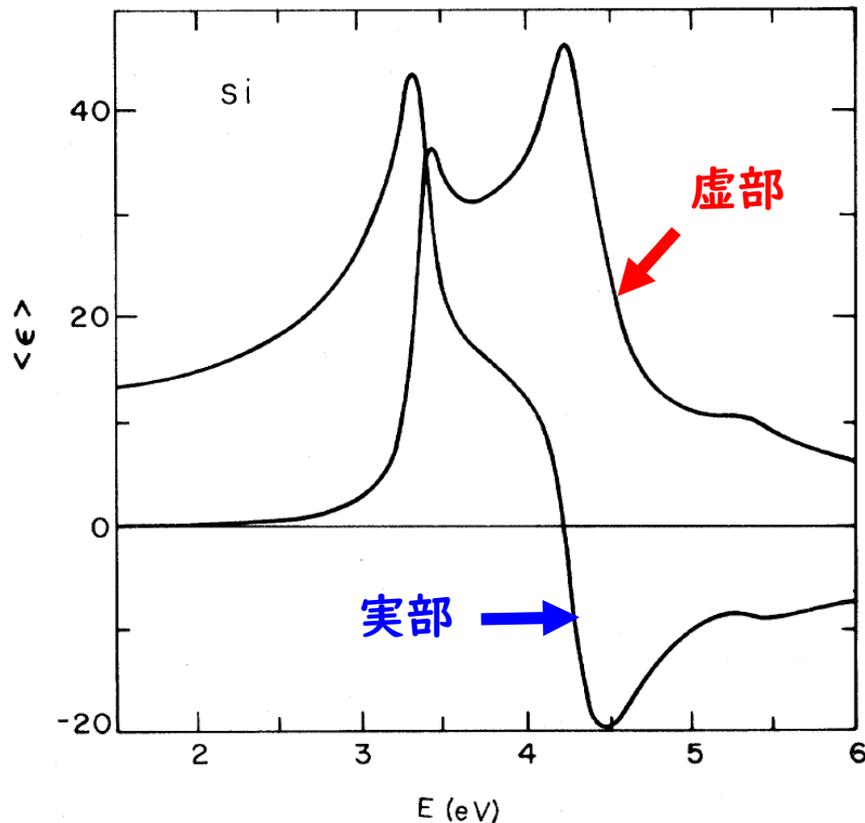
# Siの誘電関数： 実験と計算の比較

実験

D.E. Aspnes and A.A. Studna,  
PRB 27, 985 (1983).

OpenMX

GGA-PBE



概形は一致。ただしギャップを過小評価している。  
また虚部の第一ピークが小さい→エキシトン効果の欠如