

## 第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE における EELS 計算機能

胡 春平\* 田中 大地\* 岡崎 一行\*\*

## First-Principles Calculation of EELS by Advance/PHASE

Chunping Hu\*, Daichi Tanaka\* and Kazuyuki Okazaki-Maeda\*\*

Advance/PHASE は、密度汎関数理論に基づき、平面波基底と擬ポテンシャル法を用いて物質の電子状態をシミュレーションする第一原理計算プログラムである。擬ポテンシャル法は、価電子状態の計算が得意とされるが、内殻電子励起スペクトルの計算にも適用可能である。本稿では、電子線の照射による EELS (電子エネルギー損失分光) スペクトルについて、第一原理計算での計算方法と応用例を紹介する。

**Key word:** EELS、第一原理計算、密度汎関数理論、平面波基底、擬ポテンシャル法、内殻電子励起、スペクトル

## 1. はじめに

電子線を試料に照射すると、入射電子は非弾性散乱によりエネルギーの一部を失う。この電子エネルギーの損失を測定して、試料の組成や電子状態を調査する手法が EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy ; 電子エネルギー損失分光) である。電子線の損失エネルギーに対する散乱強度は、系に固有のスペクトルとして観測されるので、材料研究・開発の分野において、EELS スペクトルが重要な役割を果たしている。一方、計算機シミュレーションの発展により、このスペクトルを第一原理計算によりシミュレーションする動向はますます注目を浴びている。これは、量子力学の法則に立脚して経験的なパラメーターを使用せずに計算することであり、物理的に解釈を与えることができるので、EELS 結果の解析にも大変有用である。

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE では、EELS スペクトルをシミュレーションする機能が実装されている。従来の電子状態計算の後処理として、内殻軌道の波動関数ファイルおよびコ

ア・ホール擬ポテンシャルを利用して、さまざまな材料の EELS K-edge スペクトルが計算可能である。また、計算効率を図るために、自己無撞着場 (Self-Consistent Field; SCF) 法だけではなく、non-SCF 法でも計算できるようになっている。

本稿では、Advance/PHASE での EELS の第一原理計算手法の原理、およびユーザ側における実際の計算手順を解説して、材料系での EELS 計算例を報告する。

## 2. EELS の計算方法

Advance/PHASE は、密度汎関数理論(DFT)[1,2]に基づいており、交換・相関エネルギー汎関数には局所密度近似(LDA)[3, 4]や一般化勾配近似(GGA)[5]を用いている。また、平面波基底を用いて波動関数や電子密度を展開しており、イオン核のポテンシャルには擬ポテンシャル (ウルトラソフト型および PAW 型) を用いている。これらをベースに EELS 計算が実装されている。

EELS では、入射電子により試料を構成する系の内殻電子が励起され、伝導帯に遷移する。エネルギー保存則に従うと、電子線の損失エネルギー ( $E$ ) は、系の「基底状態」と「内殻電子が伝導帯に遷移した状態」のエネルギー差に等しく

$$E = E_f - E_i \quad (1)$$

\*アドバンスソフト株式会社 第1事業部

1<sup>st</sup> Computational Science and Engineering Group, AdvanceSoft Corporation

\*\*アドバンスソフト株式会社 関西支店

Kansai Branch, AdvanceSoft Corporation

アドバンスシミュレーション 2018.7 Vol.26

と書ける。 $E_i$  は初期状態、つまり基底状態のエネルギー。 $E_f$  は終状態、つまり内殻電子が伝導帯に遷移した状態のエネルギーである。各エネルギーは SCF にて計算可能である。SCF にて計算されたエネルギーの差分を取る方法は  $\Delta$ -SCF 法と呼ばれ、EELS のスペクトルのピーク位置を定量的に再現することが知られている。ただし、 $E_i$  は基底状態における SCF 計算にてエネルギーを求めることができるが、 $E_f$  については通常の SCF 計算では求まらない。擬ポテンシャル法を採用する Advance/PHASE において  $E_f$  の評価には、内殻正孔擬ポテンシャルを用いた SCF 計算が必要である。内殻正孔擬ポテンシャルについては、X 線光電子分光 (XPS) を計算する場合と同様に、擬ポテンシャルファイルを別途用意する必要がある (後述)。

スペクトルのピーク位置については、 $\Delta$ -SCF 法(式 1) にて計算される。しかしながら、スペクトルの形状については特別な計算が必要である。具体的には、電子線の損失エネルギー  $E$  に対する散乱強度  $I(E)$  を計算すればよい。この  $I(E)$  がスペクトルの形状に相当する情報であり、フェルミの黄金律に従う [6] と、

$$I(E) = \sum_{i,f} | \langle i | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} | f \rangle |^2 \delta(E - (E_f - E_i)) \\ \approx \sum_{i,f} | \langle i | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle |^2 \delta(E - (E_f - E_i)) \quad (2)$$

と書ける。二つ目の等号では、双極子近似を適用している。ここで、 $\mathbf{q}$  は電子線の運動量変化、 $\mathbf{R}$  は座標演算子である。 $|i\rangle$  は始状態、 $|f\rangle$  は終状態を意味する。一電子近似を用いると、 $|i\rangle$  は内殻原子軌道  $|\phi^{core}\rangle$  に等しい。 $|f\rangle$  は、伝導帯の波動関数である。ただし、「内殻電子が伝導帯に遷移した状態」を表現するために、 $|f\rangle$  は内殻正孔擬ポテンシャルを使用した SCF 計算、あるいは SCF 計算で得られた電荷密度に基づいた non-SCF 計算にて作成される。また、正確な波動関数の情報を得るためには、PAW 法の使用が必須である。従って、EELS のスペクトルを計算する場合、利用可能な擬ポテンシャルを PAW 法に限定している。PAW 法の波動関数を  $|\psi^{PAW}\rangle$  (≡  $|f\rangle$ ) とすると、遷移行列は

$$\langle i | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle = \langle \phi^{core} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | \psi^{PAW} \rangle \\ = \langle \phi^{core} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | \psi^{PS} \rangle + \\ \sum_j \langle \phi^{core} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | \phi_j^{AE} \rangle \langle \beta_j | \psi^{PS} \rangle - \\ \sum_j \langle \phi^{core} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | \phi_j^{PS} \rangle \langle \beta_j | \psi^{PS} \rangle \quad (3)$$

と書ける。 $|\psi^{PS}\rangle$  は擬波動関数、 $|\phi_j^{AE}\rangle$  は全電子原子軌道、 $|\phi_j^{PS}\rangle$  は擬原子軌道、 $|\beta_j\rangle$  は射影演算子を意味する。 $|\phi^{core}\rangle$  は原子核近傍つまり擬ポテンシャル半径の内側のみに局在した波動関数であるため、上式の行列要素の演算は擬ポテンシャル半径の内側のみの積分に置き換えてよい。PAW 法の定義に従うと、擬ポテンシャル半径の内側の領域では擬波動関数と擬原子軌道は等しい。従って、遷移行列は最終的に

$$\langle i | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle \approx \sum_j \langle \phi^{core} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | \phi_j^{AE} \rangle \langle \beta_j | \psi^{PS} \rangle \quad (4)$$

と表わされる。つまり、 $|\phi^{core}\rangle$ 、 $|\phi_j^{AE}\rangle$  という原子軌道間の遷移行列のみを計算すればよい。この形式は、EELS のスペクトル形状が局所状態密度と等価な情報を有するという経験則とも合致している。

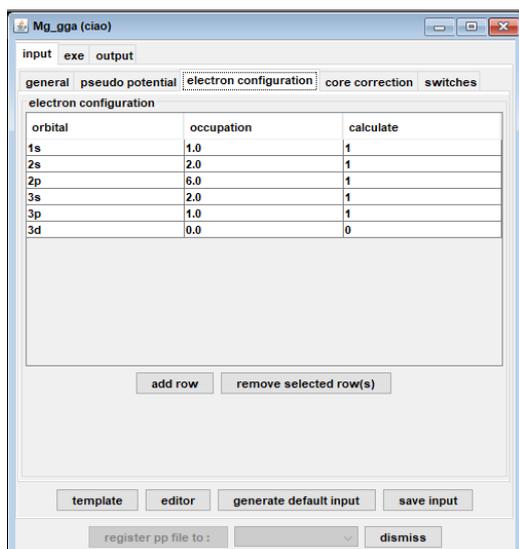
EELS の計算では、周期境界条件を使用しているため、隣接するセルの間で伝導帯に励起された電子同士が影響を及ぼし合う。これにより、計算精度が低下する可能性がある。計算精度を担保するため、スーパーセルを使用することを推奨する。

### 3. 擬ポテンシャルの作成

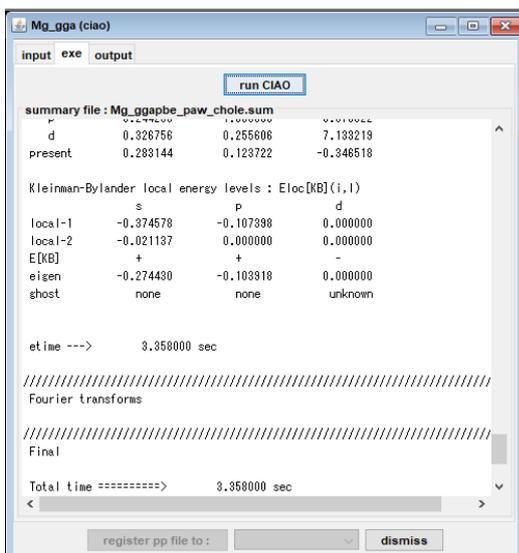
指定原子種の内殻軌道の波動関数ファイルおよび PAW 型の内殻正孔 (コア・ホール) 擬ポテンシャルは、Advance/CIAO を用いて作成可能である。GUI 支援ツールを用いて、擬ポテンシャル作成自体は簡単である。ただし、作成した擬ポテンシャルの可用性・移植性について、綿密なチェックが必要である。

ここでは、Advance/CIAO に関する重要な変更を述べる。EELS の第一原理計算のニーズが増えつつある現状を踏まえて、Advance/PHASE の一層の高性能化を図るために、これまで別売りで

(a)



(b)



(c)

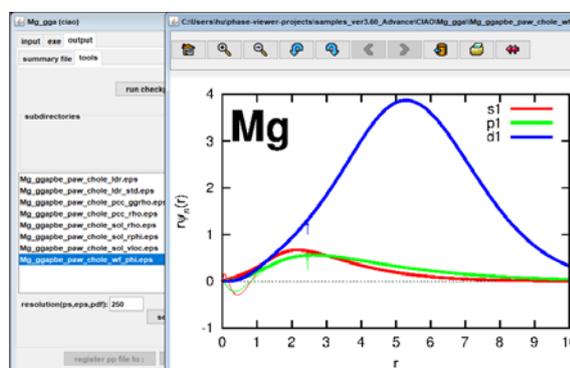


図 1 Advance/PHASE の GUI で Mg の内殻正孔擬ポテンシャル作成画面 (例は 1s → 3p のコア励起) (a) 入力設定画面 (b) ジョブ実行画面 (c) 出力結果解析画面

あった Advance/CIAO は Ver.3.6 のバージョンアップに合わせて、Advance/PHASE に標準搭載とした。図 1 は、Advance/PHASE での CIAO プロジェクトの GUI 画面である。(a)は入力画面、(b)は実行画面、(c)は出力画面。例として、Mg のコア・ホール擬ポテンシャル (1s → 3p の内殻励起に対応)の作成手順を示す。まず、元素名を選択して、通常な擬ポテンシャル作成用のインプットファイルが自動的に生成される。そして、electron configuration に 1s と 3p の占有数を指定して、さらにスピンを設定すれば、内殻励起した状態に対応する擬ポテンシャルが作成できる。ジョブの実行はすぐ終わるので、直ちに擬ポテンシャルに対する各種解析(ghost 状態の有無のチェックなど)ができる。図 1(c)は全電子原子軌道と擬原子軌道の比較を示している。カットオフ半径の外で両者は一致していることや全電子原子軌道 p, d がノードを持つことが分かった。

#### 4. EELS の計算設定

Advance/PHASE では、EELS を計算する原子 1 個のみを内殻正孔擬ポテンシャルを用いて計算するため、計算セルはスーパーセルを使用する。図 2 は MgO の計算例を示している。2×2×2 のスーパーセルの中に、注目原子(Mg0)のみにコア・ホール擬ポテンシャルを割り当てる。ほかの原子 (Mg と O) に対しては、通常の擬ポテンシャルを使

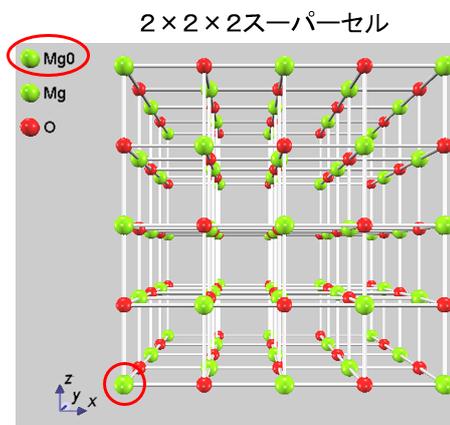


図 2 MgO の 2×2×2 スーパーセル。注目原子(Mg0)にコア・ホール状態の擬ポテンシャルを割り当てる

用する。なお、EELS 計算機能は、PAW 法に対してのみ有効である。

実際の EELS 計算において、各種設定は GUI で簡単に行える。図 3 のように、以下の項目が設定できる：

- (1) スペクトルを作成する際の、ピークのスミアリング法；
- (2) 価電子軌道に対して相対論補正の適用；
- (3) 遷移対象の内殻軌道を含む原子の指定；
- (4) 遷移双極子モーメントを計算する内殻軌道の数、名前、エネルギー；
- (5) 遷移双極子モーメントを計算する価電子軌道のエネルギー範囲；
- (6) 系に含まれる励起電子数（スピングごとに）。

上記設定にて計算を実施すると、電子線の運動量変化について球平均されたスペクトルが出力される。電子線の運動量変化を明示的に指定したい場合、運動量変化の  $x, y, z$  成分を直接に指定することも可能である。

### 5. EELS の計算例

計算例として、まず、酸化マグネシウム (MgO) の EELS スペクトルを示す (図 5)。内殻軌道としては、Mg 原子の  $1S_{1/2}$  軌道を使用している (該当のスペクトルは、K 端と呼称される)。黒線は実測結果[7]、青線は計算結果である。計算は実験値をよく再現している。また、 $k$  点サンプリング

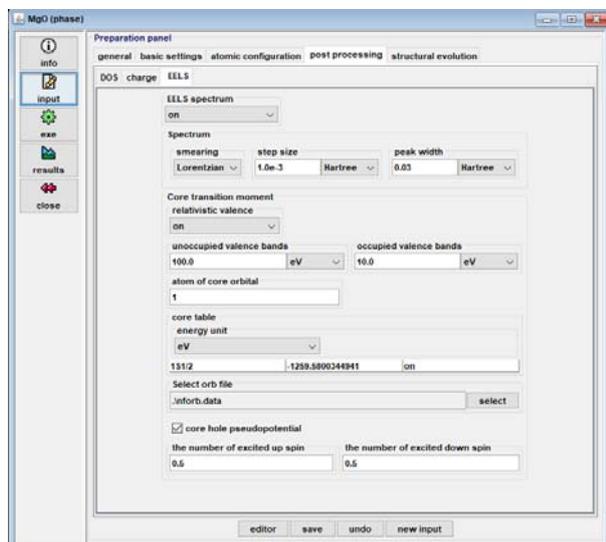


図 3 MgO の EELS 計算の入力設定パネル

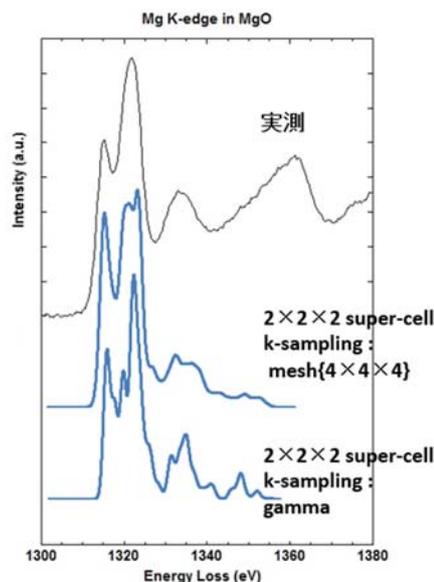


図 4 MgO の EELS (黒線は実測結果、青線は計算結果)

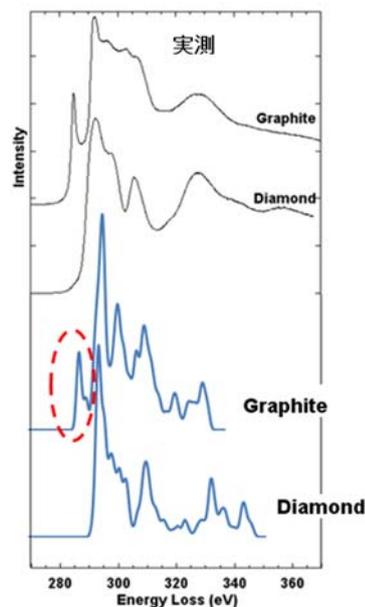


図 5 グラファイトとダイヤモンドの EELS (黒線は実測結果、青線は計算結果)

の数によりスペクトル形状が変わることが分かった (non-SCF 計算により  $k$  点依存性をチェックできる)。

次は、炭素材料であるグラファイトとダイヤモンドの EELS 計算結果を示す。実測結果[8]のように、グラファイトのほうに特徴的なピーク(赤の点線で囲むもの)があることを計算でよく再現している。射影状態密度の解析により、これは  $\pi^*$  状態による吸収であること (隣接原子との化学結合を反映した情報) が分かった。

## 6. まとめ

Advance/PHASE では、密度汎関数理論に基づき、平面波基底と擬ポテンシャル（内殻正孔擬ポテンシャルとの併用）を用いた第一原理計算では、電子線の照射による EELS（電子エネルギー損失分光）スペクトルを精度よくシミュレーションできる。Advance/CIAO の標準搭載により、一層の高性能化ができて、さまざまな材料の EELS K-edge スペクトルが計算可能となった。また、non-SCF 法でも EELS の計算ができるようになっているので、計算の利便性・効率性の向上が期待されている。

Advance/PHASE は、文部科学省の国家プロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」[9]とそれに続く「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」[10]によって開発された第一原理計算ソフトウェアを基に、アドバンスソフト株式会社が独自に改良・開発し、販売をしているソフトウェアである。まだまだ発展途中の計算ソフトであり、これからもさらなるバージョンアップを行い、より使いやすく、より広い分野の材料開発に適用できる第一原理計算ソフトウェアを目指している。

## 参考文献

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [3] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [6] V S. P. Gao, C. J. Pickard, M. C. Payne, J. Zhu, J. Yuan, Phys. Rev. B 77 (2008) 115122.
- [7] Th. Lindner, H. Sauer, W. Engel, and K. Kambe, Phys. Rev. B 33 (1986) 22.
- [8] [http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/View/C\\_Diamond\\_Graphite.html](http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/View/C_Diamond_Graphite.html)
- [9] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/index.html>

[10] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html>

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイルがダウンロードできます。（ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。）