

XANESと理論計算による二次電池, 振動, エキシトンおよびvan der Waals力の解析

東京大学
生産技術研究所
溝口照康

謝辞

東大: 宮田智衆, 富田浩太, 勝倉裕貴
日産アーク(久保渕さん, 茂木さん, 今井さん)
大府立大 池野豪一

XANES理論計算の分類

Review: T. Mizoguchi et al., Micron (2010)

- **DFT-LDA/GGA計算 = 一粒子計算**
WIEN2k, CASTEP 等多数

↓ 以外 (e.g. C, N, O, F 等のK端, 金属のK端)

- **BSE (Bethe-Salpeter Equation) 計算 = 二粒子計算**
Exciting, Elk 等

軽元素 (Li 等) のK端 d, f 金属の $L_{2,3}, M_{2,3}$ 端
軽金属元素 (Na ~ Al の100eV以下) の $L_{2,3}$ 端

- **CI計算 = 多粒子計算 → 池野先生**
lkeno code, CTM4XAS(parameterized)

3d遷移金属の $L_{2,3}, M_{2,3}$ 端
ランタノイドの $M_{4,5}$ 端等通称ホワイトライン

日産アークとの共同研究 Li_2MnO_4 : Kubobuchi et al. APL 2015
 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$: Kubobuchi et al. JAP 2016

本日の内容

● XANESにおけるエキシトン効果

低エネルギーXANES (Li-K端及びNa-L_{2,3}端)

高エネルギーXANES (O-K端)

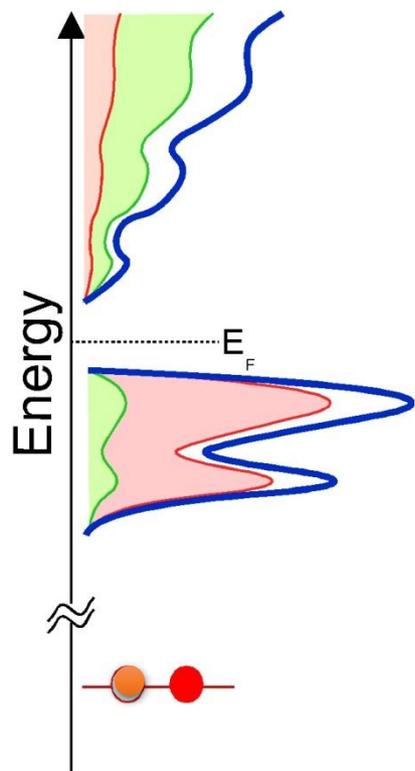
Liイオン電池正極材料におけるエキシトン計算

電池解析
に近い

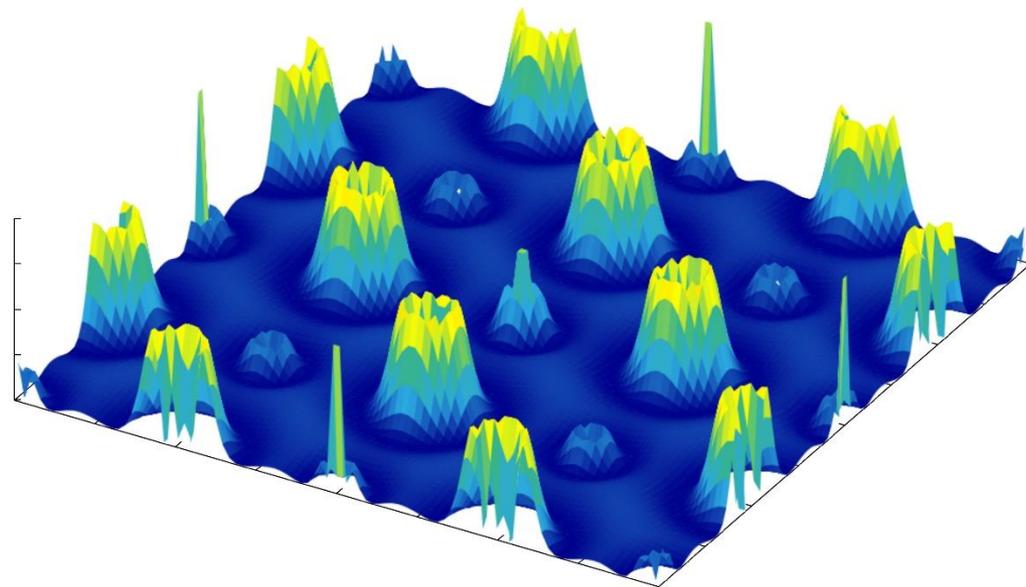
● XANESに現れる分子・格子振動の効果 → 電池解析
に利用できる?

● XANESに現れるvan der Waals力の影響 → 電池解析
に利用できる?

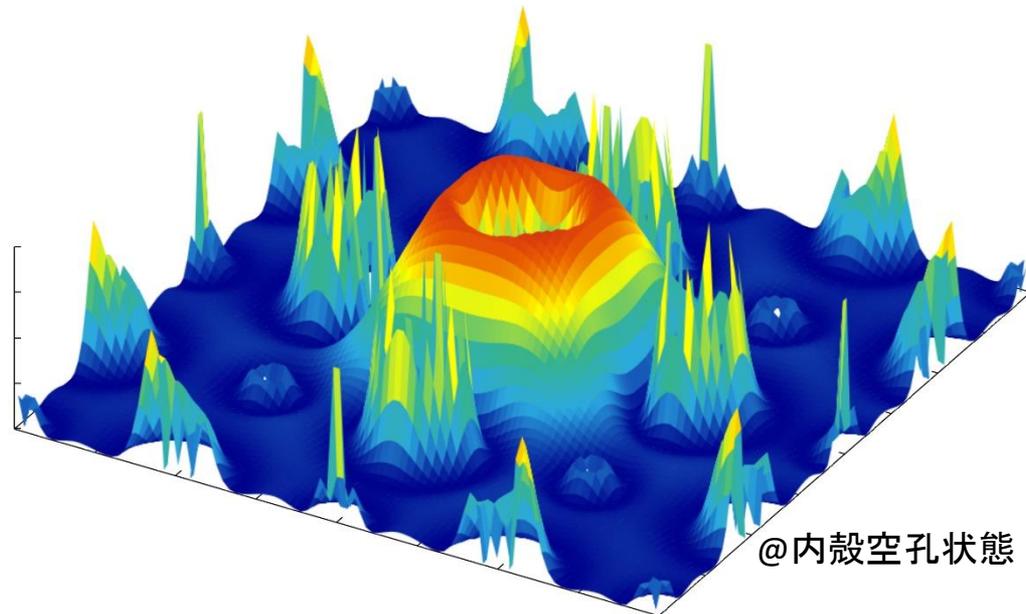
XANES理論計算の基礎



XANESが反映する
内殻空孔状態の電子構造

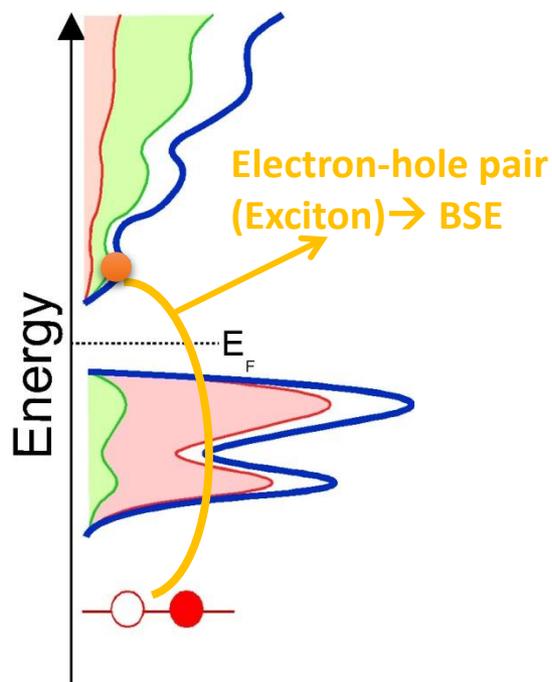


MgO 伝導帯下端の波動関数@基底状態



@内殻空孔状態

エキシトン効果



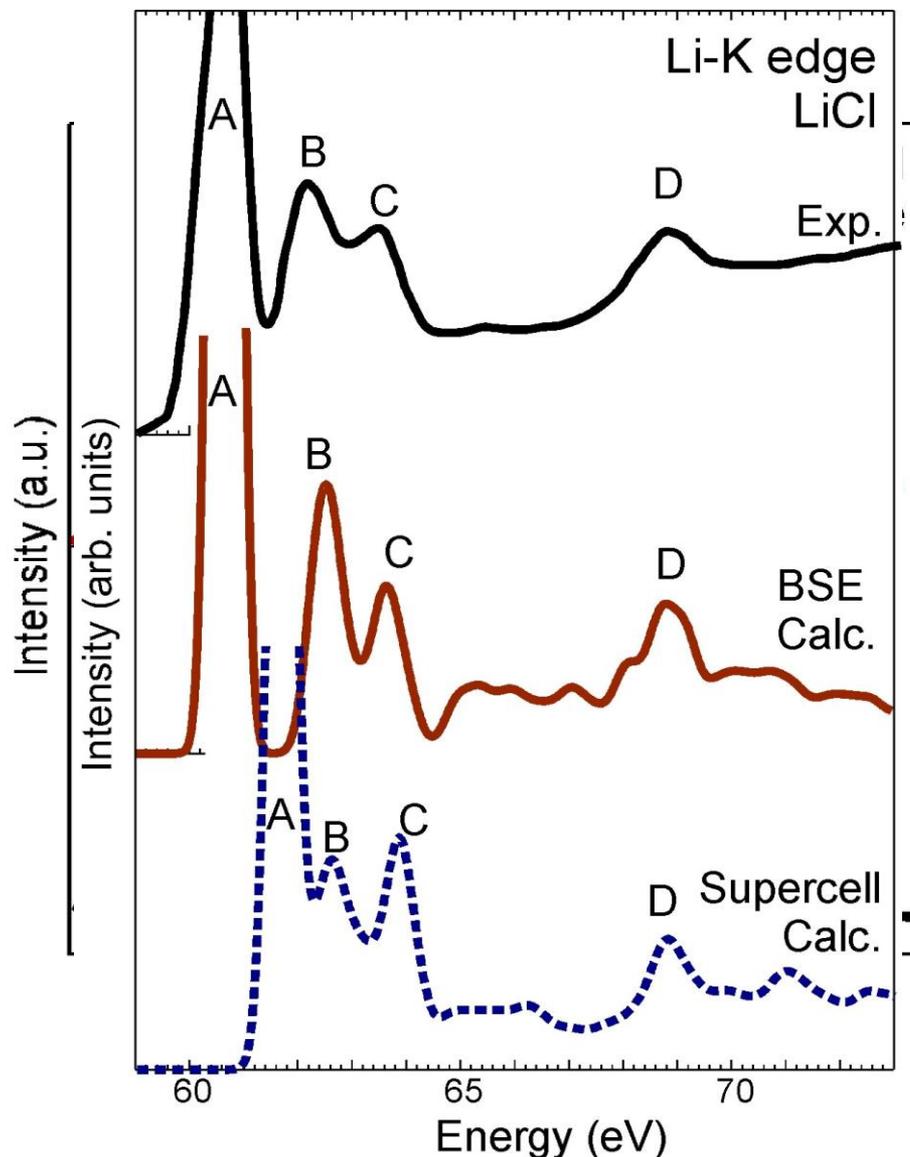
エキシトン効果が顕著な場合は二体間相互作用を正確に計算する必要がある。



Bethe-Salpeter Equation (BSE)

[GGA/LDA \rightarrow 一粒子近似]

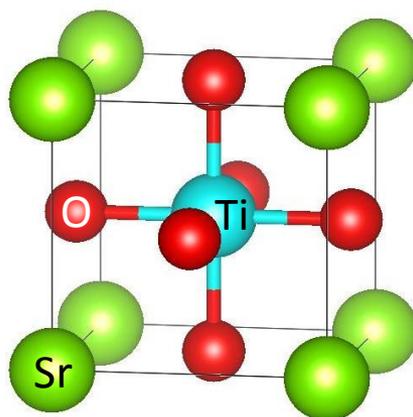
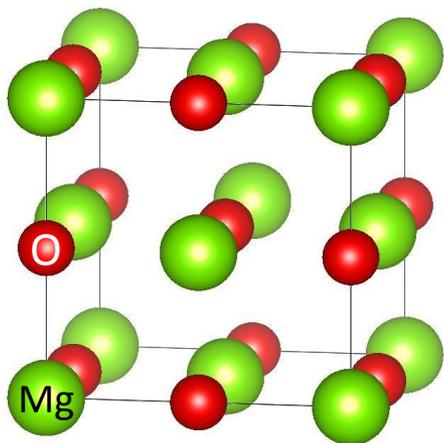
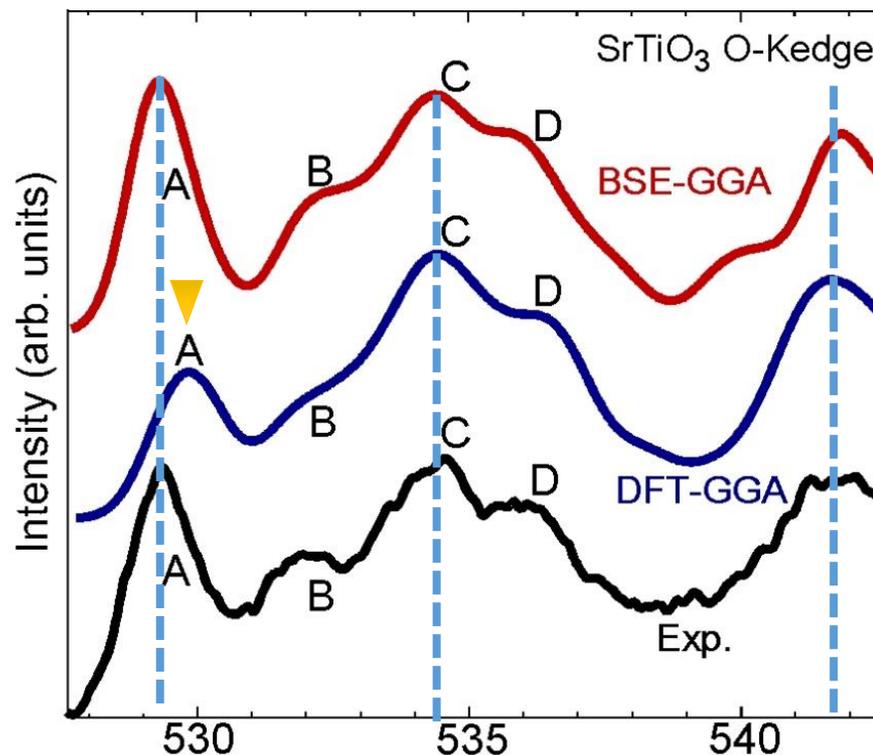
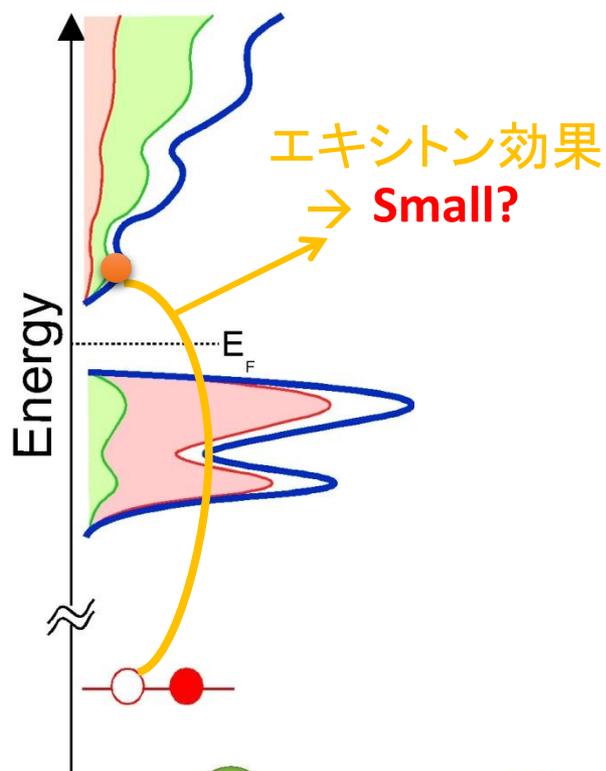
Li-K, Be-K, B-K, Na- $L_{2,3}$,
Mg- $L_{2,3}$, Al- $L_{2,3}$ など **約100eV以下** のXANES



T. Mizoguchi et al. Micron (2010)
K. Tomita et al., J. Phys. Chem. C (2016)

高エネルギー吸収端におけるエキシトン効果

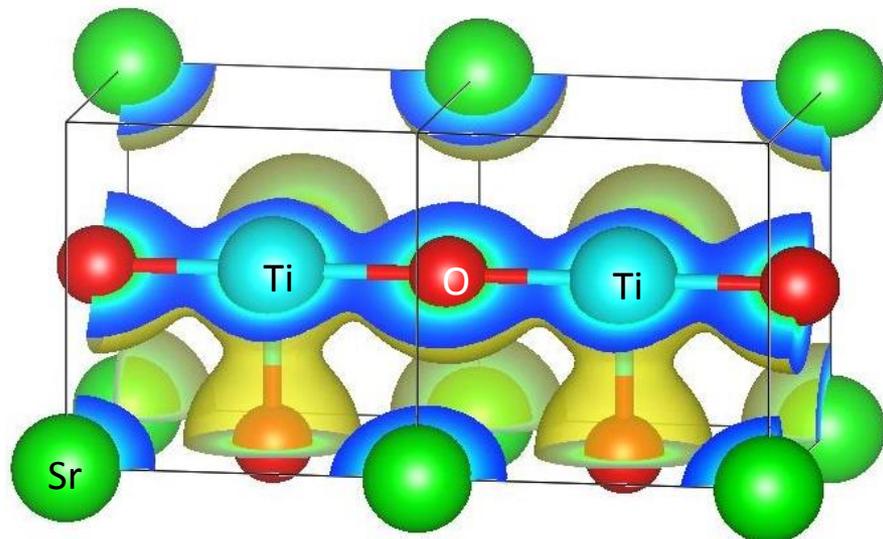
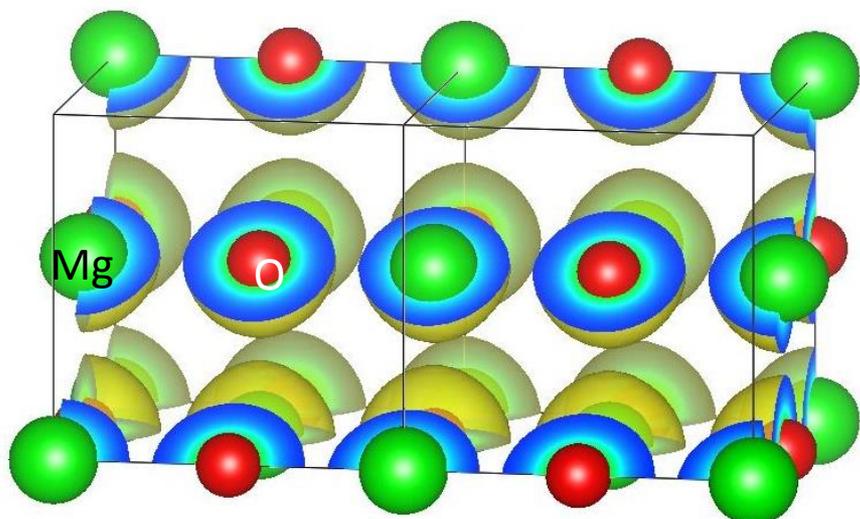
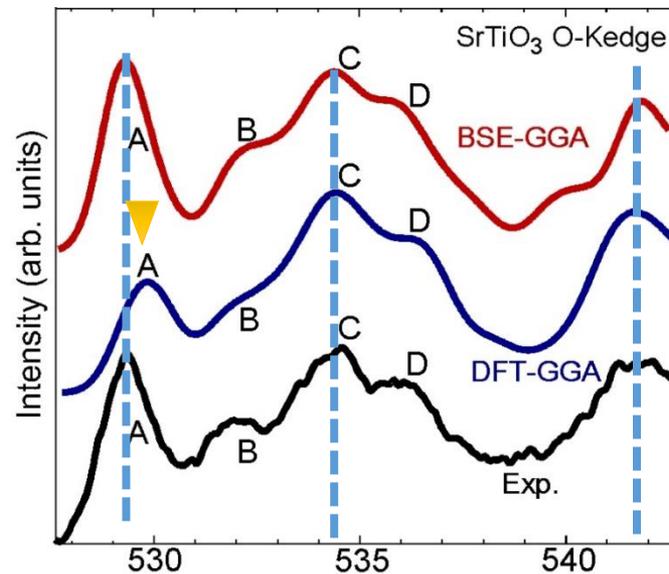
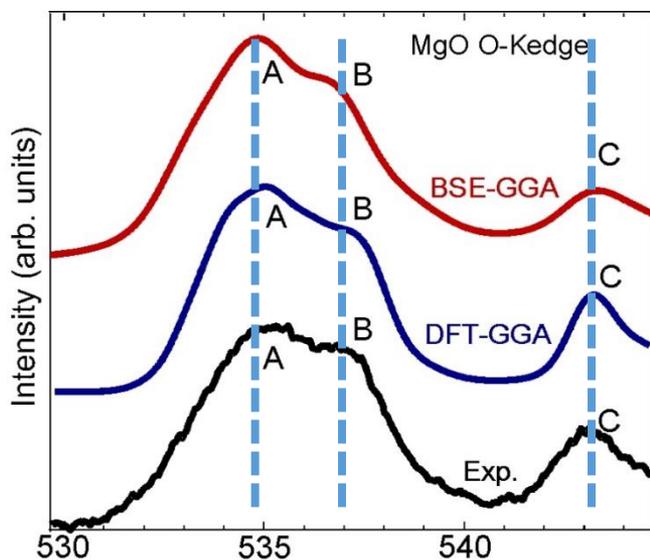
高エネルギー吸収端ではエキシトン効果は現れないか？



SrTiO₃に加え
CaTiO₃, BaTiO₃, LaAlO₃
→ ペロブスカイト型酸化物
のO-K端において強い
エキシトン効果

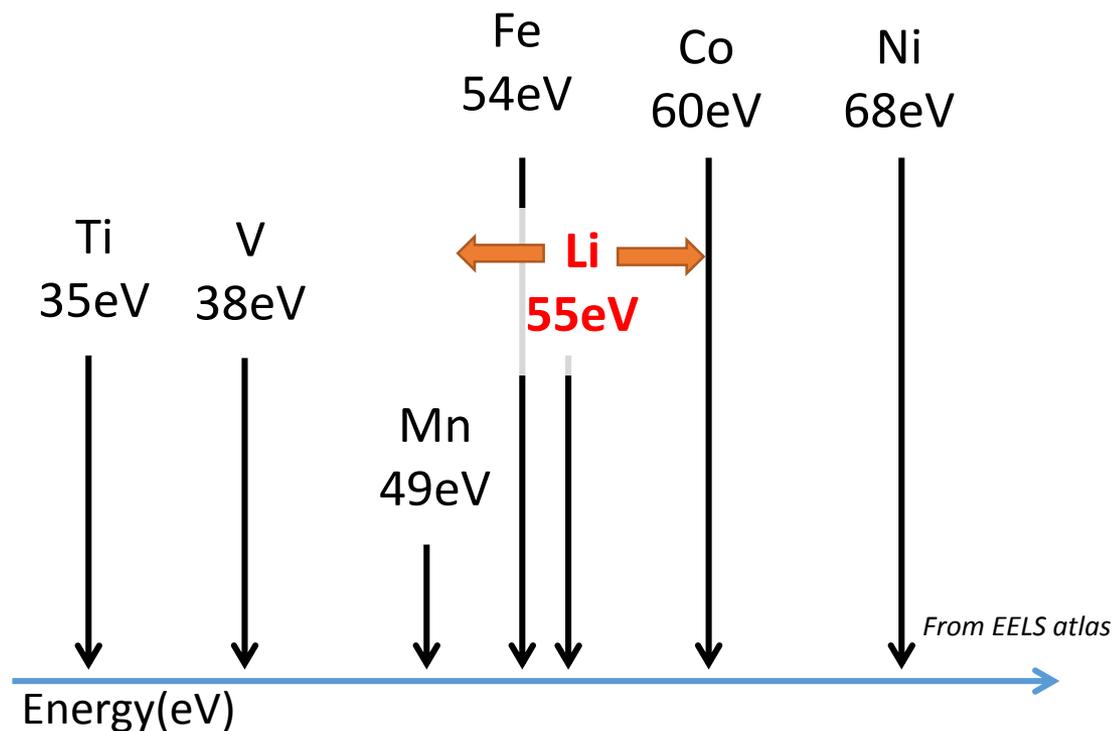
WHY 強いエキシトン効果？

エキシトン → バンドの分散 → 次元 ↓ エキシトン効果 ↑



Liイオン電池におけるBSE計算の注意点

Liイオン電池材料のLi-K端の計算はBSEだけでOK?
→ スペクトル形状に加えてエネルギーの計算も重要



BSE計算

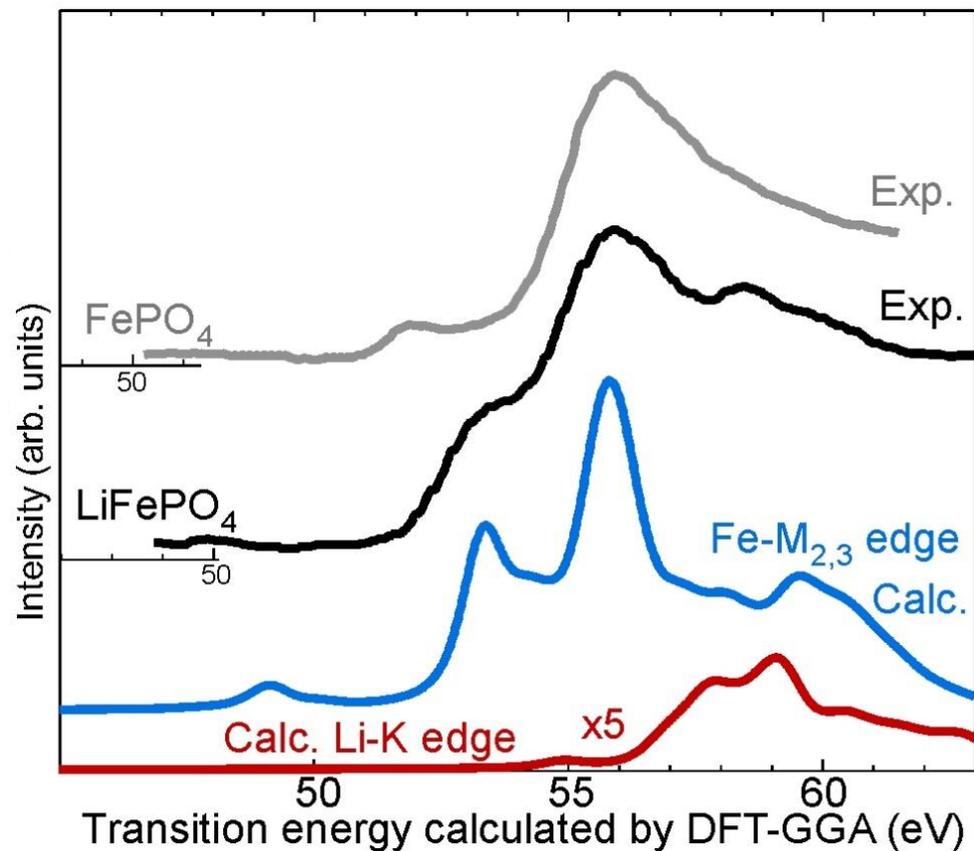
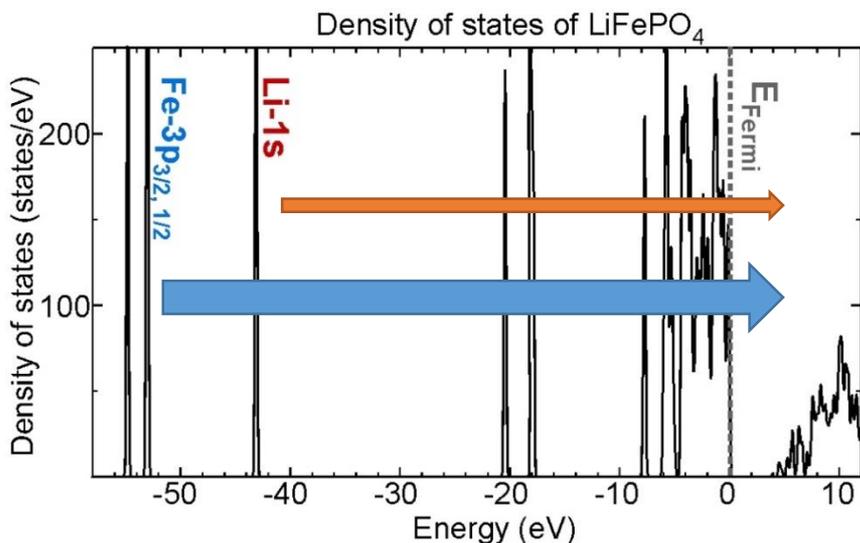
→ 形状 ○

→ 遷移エネルギー ✕

☑ BSE-GW (Noguchi et al.)

☑ DFT-GGAによる計算

DU



Li-K端の方がFe-M_{2,3}端よりも内殻空孔効果が大きく、エネルギー位置が逆転する

● XANESにおけるエキシトン効果

高エネルギーXANES (Li-K端及びNa-L_{2,3}端)

高エネルギーXANES (O-K端)

Liイオン電池正極材料におけるエキシトン計算

電池解析
に近い

● XANESに現れるvan der Waals力の影響



電池解析
に利用できる

● XANESに現れる分子・格子振動の効果

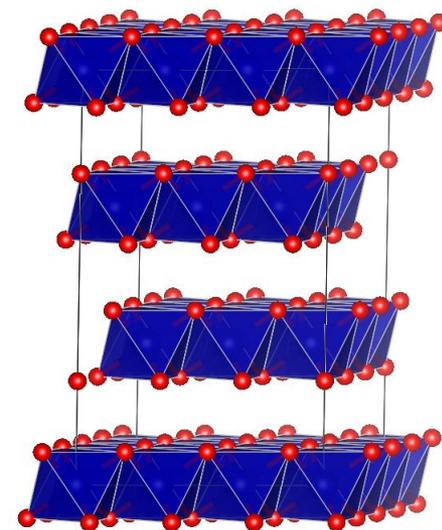


電池解析
に利用できる

XANESでvan der Waals力の検出

van der Waals 力の重要性

- ☑ グラフェン等二次元化合物
- ☑ van der Waals 結晶
- ☑ 熱電材料
- ☑ 炭化ケイ素 (SiC) 多形の安定性
S. Kawanishi and T. Mizoguchi, JAP (2016)
- ☑ Liイオン電池正極材料
→ 層状化合物



van der Waals力の(近似的)計算の発展

Grimme (2006)

元素ごとのパラメーター
(H~Xe)



Tkatchenko & Scheffler (2009)

電荷密度により変化

Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction

STEFAN GRIMME

Theoretische Organische Chemie, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstraße 40, D-48149 Münster, Germany

PRL 102, 073005 (2009)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

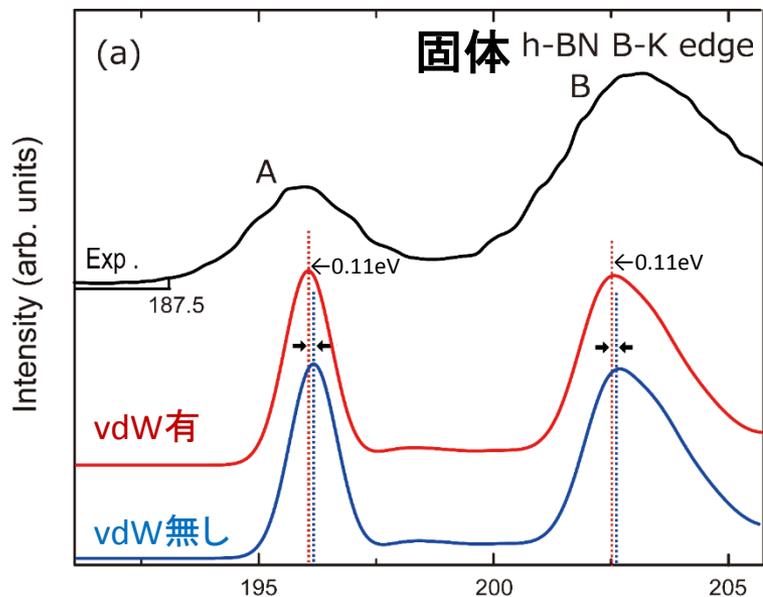
week ending
20 FEBRUARY 2009

Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data

Alexandre Tkatchenko and Matthias Scheffler

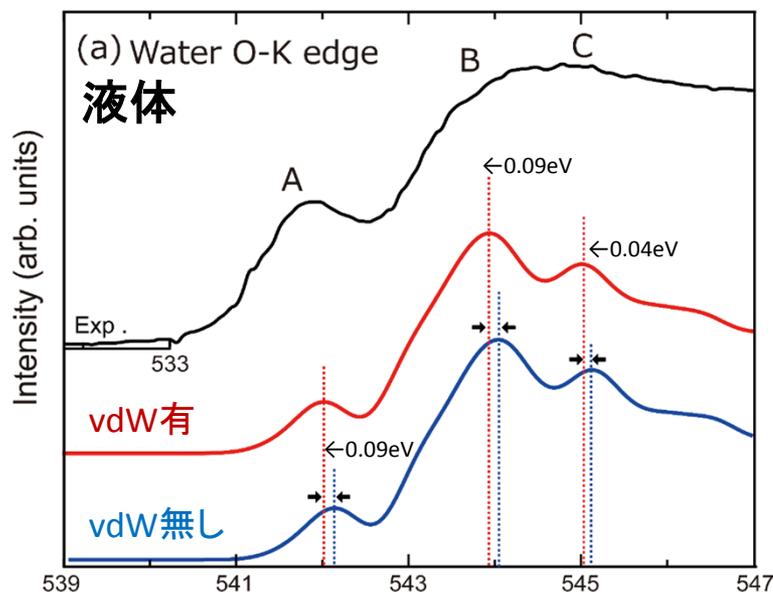
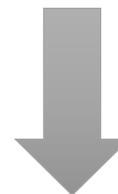
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195, Berlin, Germany
(Received 3 November 2008; published 20 February 2009)

XANESでvan der Waals力の検出



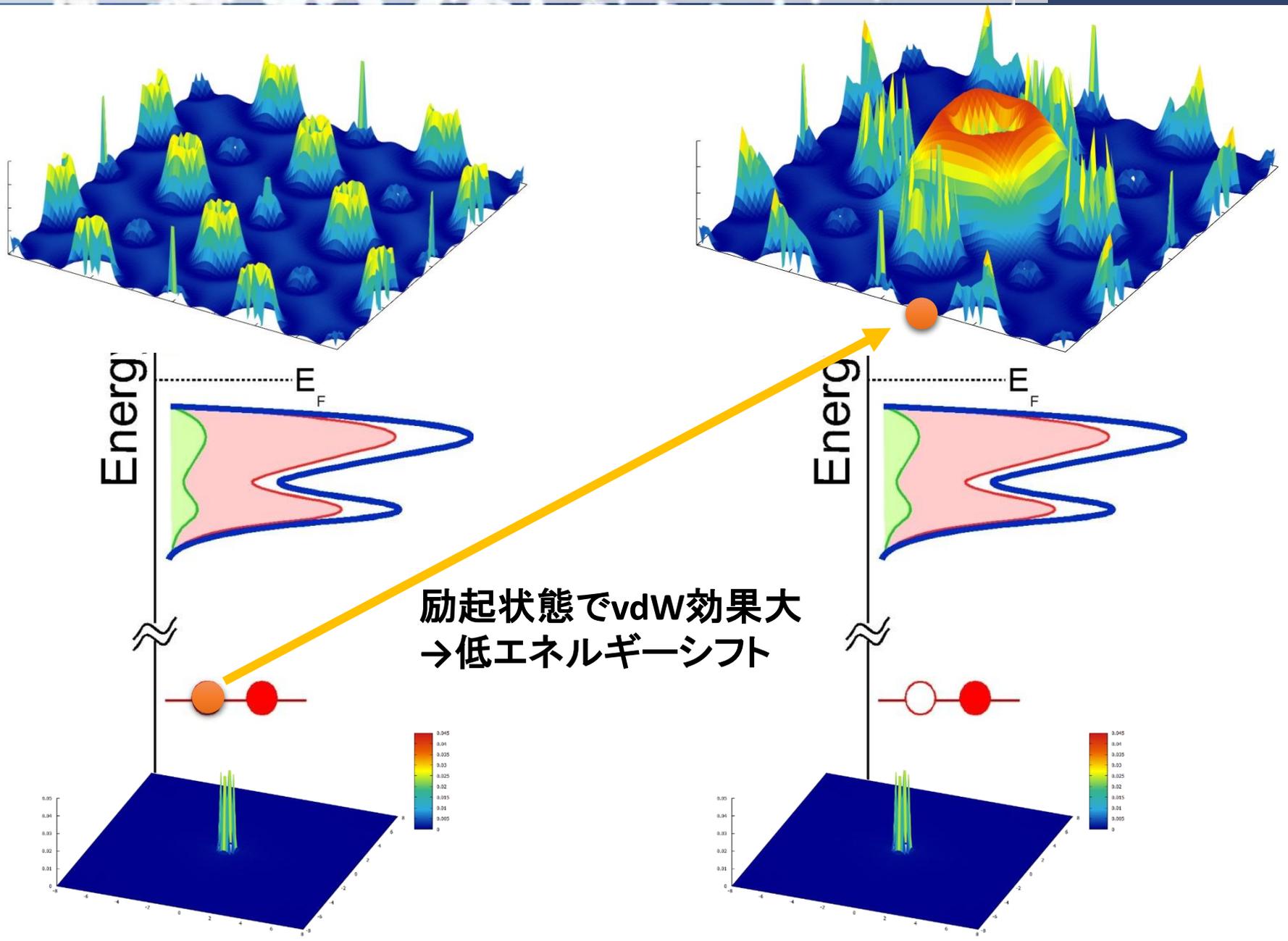
vdWを考慮することで0.1eV弱の
低エネルギー側へのシフト

基底状態 (core holeなし) と
励起状態 (core holeあり) で
相殺されない

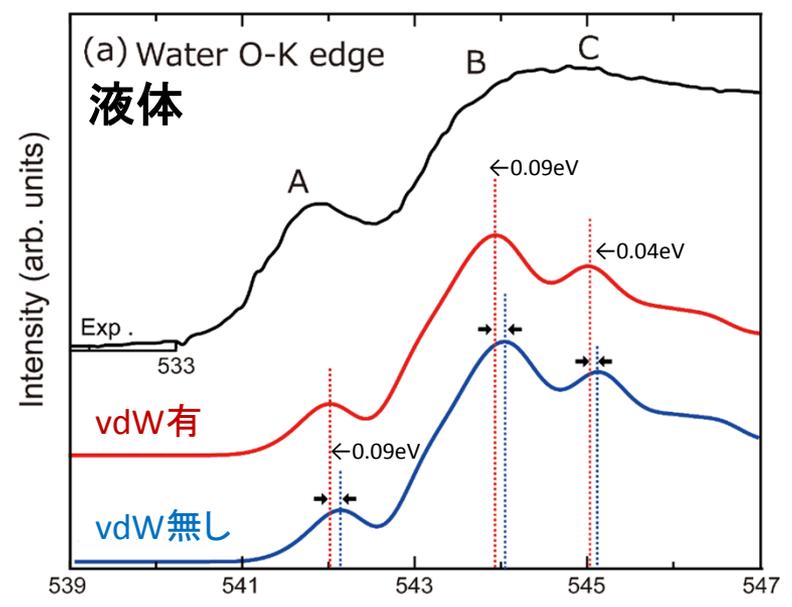
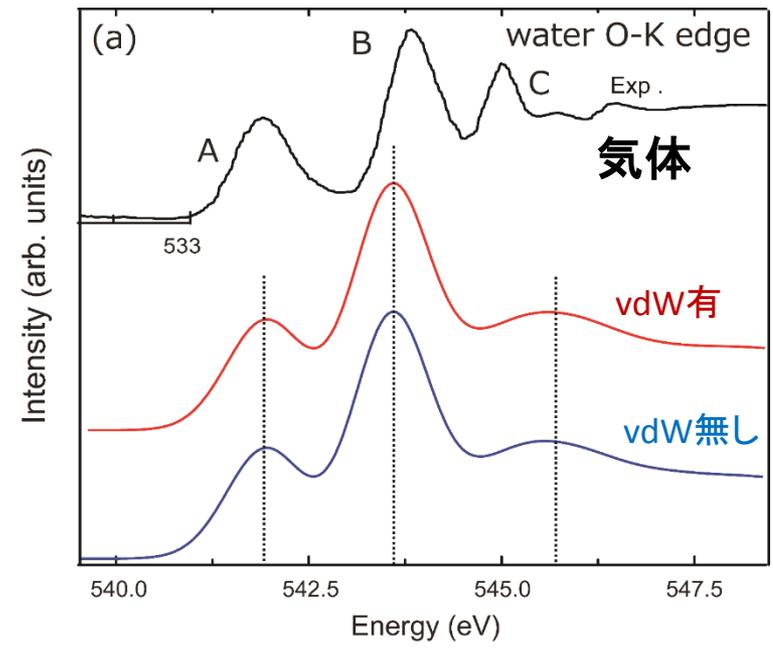
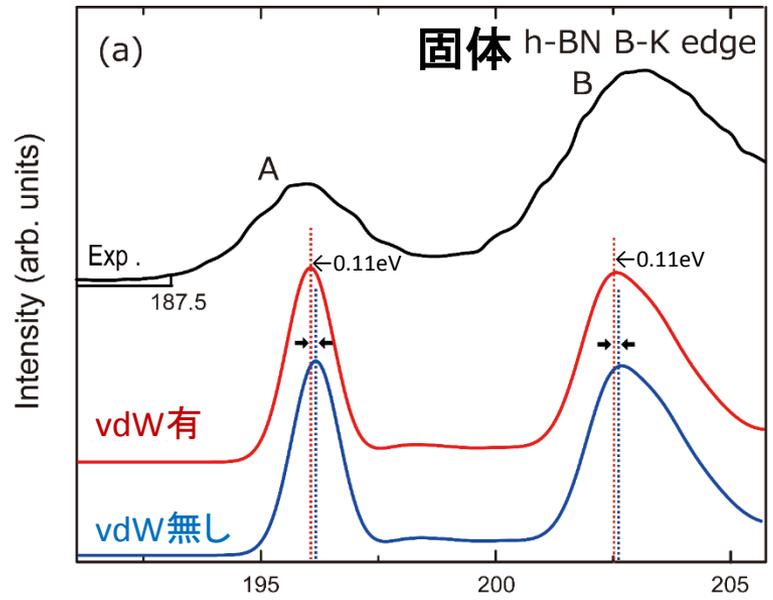


基底状態 (core holeなし) と
励起状態 (core holeあり) で
vdWの大きさが異なることに起因

基底状態と励起状態におけるvdWの違い



ELNESでvan der Waals力の検出



vdWを考慮することで0.1eV弱の低エネルギー側へのシフト
 基底状態 (core hole無し) と励起状態 (core holeあり)
 でvdWの大きさが異なることに起因

vdWの効果は固体, 液体のみ. 気体は出ない
 分子間距離が大きいいため

● XANESにおけるエキシトン効果

高エネルギーXANES (Li-K端及びNa-L_{2,3}端)

高エネルギーXANES (O-K端)

Liイオン電池正極材料におけるエキシトン計算

電池解析
に近い

● XANESに現れるvan der Waals力の影響



電池解析
に利用できる

● XANESに現れる分子・格子振動の効果

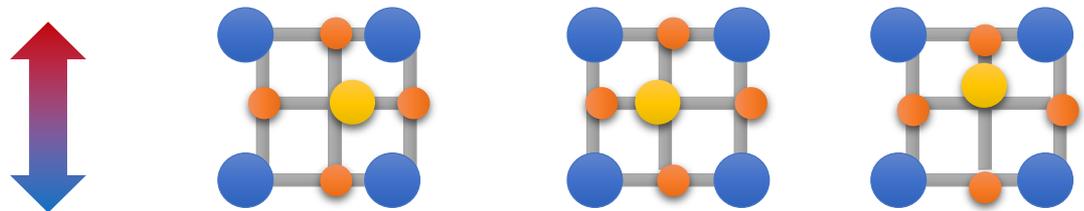


電池解析
に利用できる

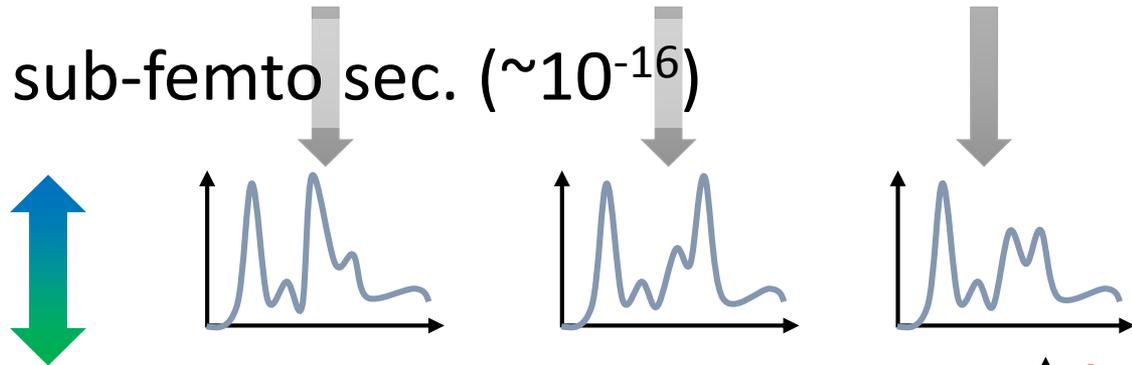
Why can we obtain dynamic information from XANES?

● 原子・分子振動 → sub-nano~pico sec. ($\sim 10^{-10} \sim 10^{-13}$)

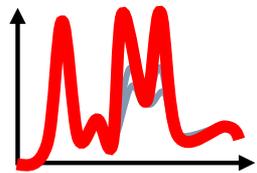
From the time-scale of electron transition, the movement of atoms in materials looks like frame-by-frame movie.



● 電子遷移 → sub-femto sec. ($\sim 10^{-16}$)



● 測定時間 → milli~ tens sec. ($\sim 10^{-3} \sim 10^3$)

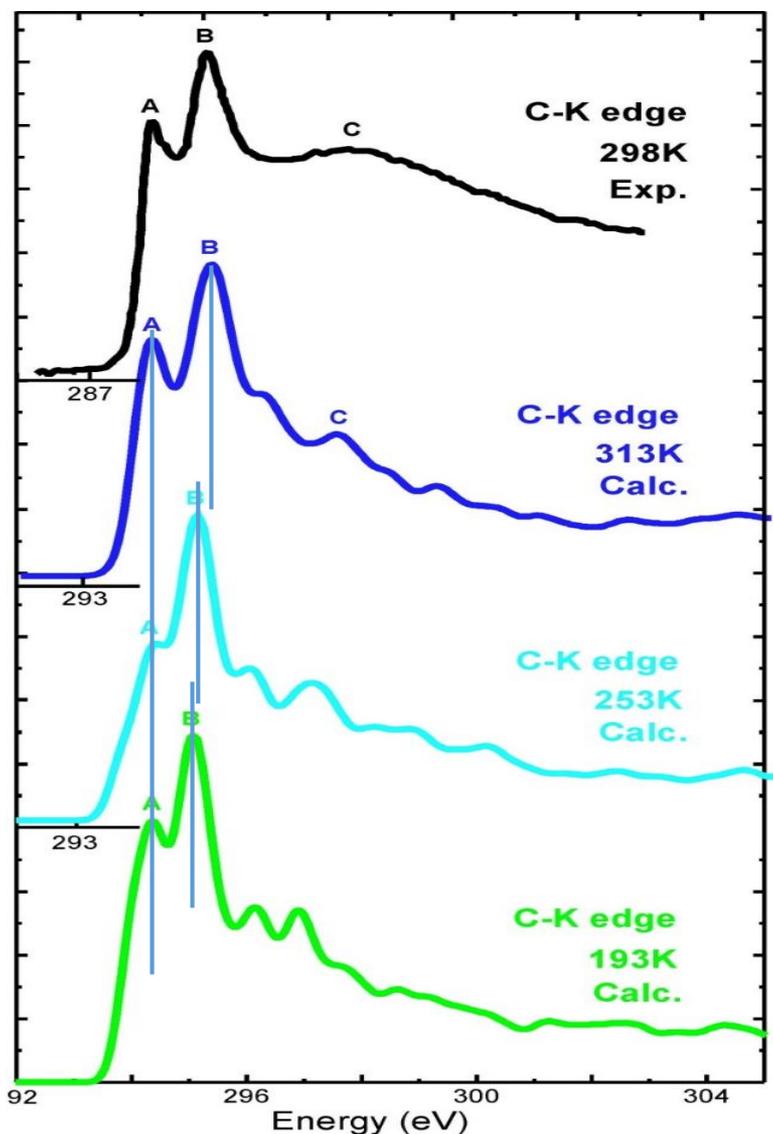


Due to large difference in the time scales of each phenomenon, the spectral features reflect the **average** spectra of multiple-structures.

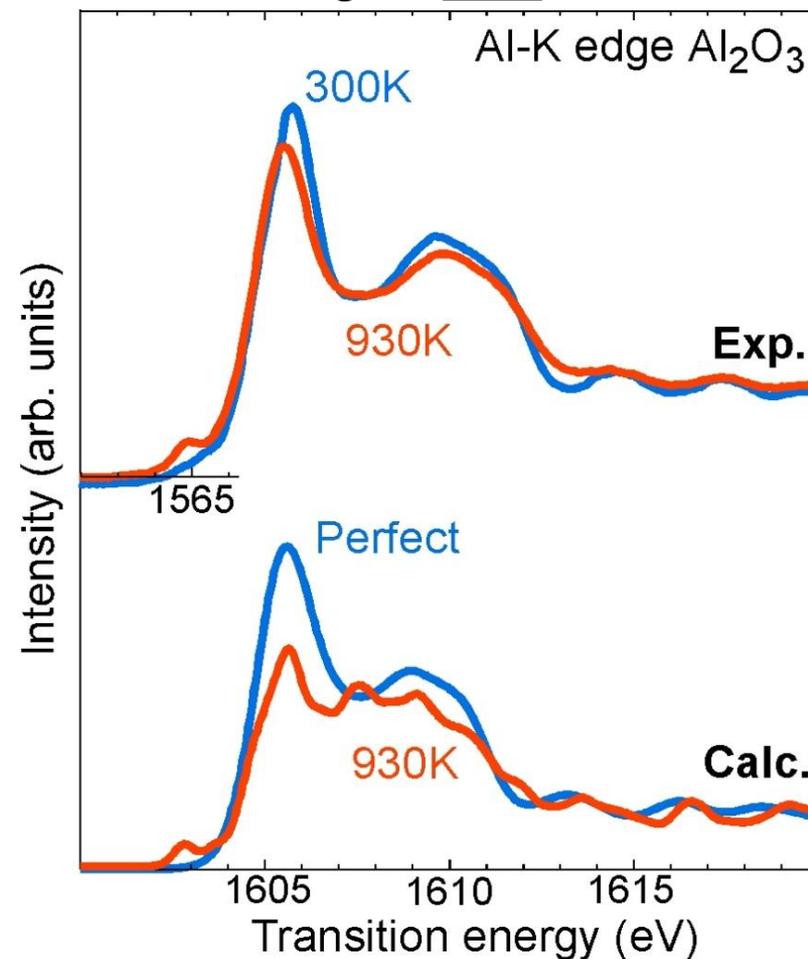
→ XANES should have information on the dynamic behaviors of atoms.

XANESに存在する分子・原子の振動情報の取得

C-K edge of **Liquid** Methanol



O-K edge of **Solid** Alumina



高温下における格子振動により, Symmetry breakingが生じスペクトル形状が変化

XANES理論計算

- XANESにおけるエキシトン効果
 - 高エネルギーXANES (Li-K端及びNa-L_{2,3}端)
 - 高エネルギーXANES (O-K端)
 - Liイオン電池正極材料におけるエキシトン計算
- XANESに現れるvan der Waals力の影響
- XANESに現れる分子・格子振動の効果

ガラスの原子分解能解析 (電池→電解質)

液体の原子分解能計測 (電池応用 イオン液体)

界面インフォマティクス (電池応用 粒界構造等)