

解説

XANESと分子軌道法

中松 博英, 向山 毅

京都大学化学研究所

Molecular Orbital Method for XANES

Hirohide NAKAMATSU and Takeshi MUKOYAMA

Institute for Chemical Research, Kyoto University

On applying the XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) spectra to basic and practical studies of materials, the theoretical framework of XANES is far from the established one. The first-principles calculations such as the molecular orbital calculations reach a stage where semi-quantitative comparison is made between the theoretical spectra and the experimental ones. The results with the DV-X α molecular orbital method and characteristics of the method are reviewed. The wavefunctions obtained with the DV-X α method can assign the peaks in XANES and provide a basis for understanding the production mechanism of XANES. Some discrepancies between the experimental results and the theories are shown. The first-principles methods are expected to make progress in understanding of XANES.

1. はじめに

X線吸収スペクトルを用いた仕事が、盛んに行われている。EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) の報告は、きわめて多いが、それに比べると、低エネルギーに位置にするXANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) の研究報告は、少ないと言ってよいだろう。EXAFSを測るとき同時に、XANESは、測定できてしまうし、XANESに適した、より高い分解能の測定が同一の装置で行えることも多い。発表されない埋もれたデータが、非常に多いように思われる。

XANESは、EXAFSより吸収ピークの強度が大きく、測定しているその場で、類似した試料との相違が分かるくらいである。また、物質の化学変

化に、非常に敏感であることが知られている。これを利用して、試料の構造や化学状態が変わっていないか、その場でできるチェック方法として、EXAFS測定の際に利用されている。

XANESは、X線吸収の測定が基本だが¹⁾、光電子分光²⁾、電子エネルギー損失分光³⁾、X線ラマン分光⁴⁾など種々の測定法⁵⁾でも、同様のスペクトルが採取できる。測定エネルギー範囲、他の現象の混入の除去など、互いに補うあう関係にある。電子のエネルギー損失分光では、分析電子顕微鏡でも、高分解能の測定ができるようになってきており⁶⁾、将来は、材料の微小の領域の様子を知る方向にも発展するように思われる。

このように、XANESは測定法が多く、装置があれば、測定に特別の困難があるわけではないの

で、今後の発展が望まれる。現状は、スペクトルを指紋として利用する用途、つまり、様々な試料のスペクトルの比較から特徴点を見つけだし、解析を行う使い方が、大半を占めているように思われる。構造や化学状態に関する知見が含まれているとして、解析されている。しかし、XANESピークの成因の理解については、研究者間で、未だ隔たりがあるので、慎重な議論が要求される。材料の開発などの応用をめざすときに、解析手段として採用するには、まだ未確立なことが多すぎるといえる。

XANESピークの成因に関して、基本的なところでの議論が続いている。2つの理論が対立しており、いずれに立っても、実験事実をうまく説明するところまでは至っていないのが、現状である。1つは、XANESピークが、原子による、励起電子の散乱から生成するとしてとらえていくもので、もう1つは、原子・分子の周縁部、あるいは、電子が励起された原子から少し離れたところに障壁があり、そこで跳ね返された電子が、XANESに観測されるとするものである。障壁によるXANESピークの生成について、とくに自由分子の場合に、多くの議論が行われている。XANESのピーク位置と、原子間の距離との関係についても、論争が見られる。原子の中心と周縁部のいずれが効くかで、基本方程式が異なってしまう。XANESの生成メカニズムに関して優勢に見える散乱モデルであっても、原子間の距離とスペクトルの関係について、実験事実を説明できているわけではない。この詳細は、本解説の3節と5節で取り上げる。

ピーク生成のメカニズムの議論を脇において、実験スペクトルとの比較に使える理論スペクトルの計算法は、進歩しているところである。多種の方法が試みられているが、その中で、第一原理に基づく計算法(別記「きーワード」、DV-X α 法の項を参照)が重要であろう。どのようなXANESモデルをとるかの考察は不要で、注目する物質の

データを入れると、理論スペクトルが求められる。

電子状態の知見が、XANESの解析に必要なことがあるが、第一原理計算はそれを提供する。例えば、金属と水素が相互作用をした場合、現れるピークは、水素のものであるのか、あるいは、金属の状態が変わって移動してきたものであろうか。また、遷移金属化合物の*d*対称性成分のスペクトルを測定すると、局在した*d*軌道が観察されたり、されなかったりする。どのように考えるべきであろうか。これには、電子構造を解析するための道具が必要である。電子の様子を、文献データを集めて推定するより、計算した方が速くて確実である。計算法と計算機が発達した現在では、百聞は一見にしかずの効き目がある。

X線吸収によって励起された電子を表現する近似法で、計算法の出発点が分かれる。分子軌道法で理論XANESスペクトルを求めることの特徴について、その他の方法と比較しながら、4節で述べる。分子軌道法は、主に、電子が占有した軌道の性質を明らかにするために発達してきたが、XANESで観測される、空の価電子準位、Rydberg準位、準束縛状態を、同じ操作で計算できる。これらは、ずいぶん性質の異なる状態であるが、1種類の分子軌道計算法で求まるので、あらかじめ対象の状態を考察して、それに応じて計算法を替えるようなことはしなくてすむ。

分子軌道法をもちいて、XANESスペクトルを求める背景には、必要な道具がすでにそろっていることもある。物質中の自己無撞着な電子分布、XANESのための波動関数、理論スペクトル、これらの計算のための部品がそろっている。つまり、既存のソフトでも、注意深く用いるか、すこし改造すると、XANESスペクトルの研究の道具となるのである。

本解説では、まず次節で、DV-X α 分子軌道法(きーワード参照)による結果をあげ、XANESの実験スペクトルと比較し、多様な物質にどの程度利用できるか、理論スペクトルの現状を示したい。

3節では、EXAFSとXANESの性質の差の起源、そして、議論が続いている、分子の場合のXANES生成のメカニズムなどの基本的な問題を、分子軌道法の結果を手がかりにして、整理していきたい。4節では、分子軌道をXANESスペクトルに適用するときの特徴と、無限遠方に広がる連続状態を取り扱うときの理論的根拠を明らかにし、5節で、XANESを手段にして分子構造を調べる際の問題点について触れたい。

2. DV- $X\alpha$ 分子軌道法による理論スペクトル

N_2 分子はその構造が単純であるので、種々の実験手法をもって、XANESおよび関連したスペクトルが測定されており、多岐にわたる知見が得られている。また、理論計算も多い。図1に、 N_2 のK吸収スペクトルの理論と実験の比較を示す⁷⁾。ピーク的位置、高さともよい一致が得られている。エネルギーの零点が、イオン化エネルギーである。これより低いところのピークは、シャープな光吸収をする束縛状態であって、ピークAは、空の価電子準位、ピークB-Dは、Rydberg準位からなる。イオン化エネルギー以上のものは、連続状態である。

この計算では、自己無撞着なポテンシャルを得るのに、1sから4fの原子軌道、一方、XANESの波動関数を得るのに、1sから12dまでの原子軌道を用いている。ポテンシャルを得るには、電子分布が自己無撞着になるまで繰り返す、通常分子軌道法計算を行う。これに比べると、12dまで基底を拡張した、XANESのための計算は、上で得られたポテンシャルを用いて、わずかな時間でできる。各々の準位のエネルギーを得て、その波動関数から光吸収振動子強度を求めたものを、図中に棒グラフで示してある。これを、広がりを持ったガウス曲線に置換してスペクトルとしている。

XANESスペクトルでは、X線吸収の際にホールが生成するので、基底状態のエネルギーとは異

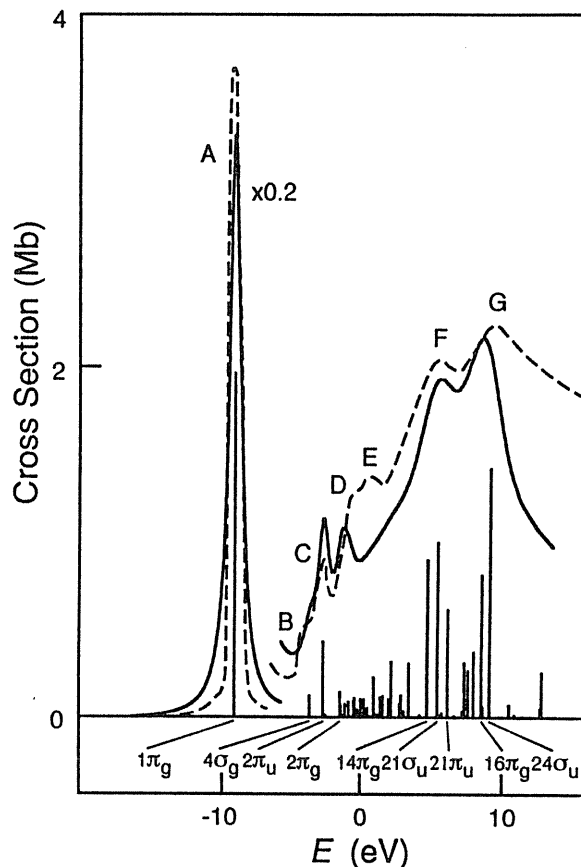


Fig. 1 Theoretical⁷⁾ and experimental⁸⁾ spectra of the N K X-ray absorption for N_2 : the broken line indicates the experimental, the solid line the theoretical and the length of perpendicular bar is proportional to oscillator strength. The zero energy corresponds to the ionization energy.

なる。ホールの+1の電荷の効果も、原子番号が1つ大きい原子を利用して評価することが行われているが($Z+1$ モデル)、DV- $X\alpha$ 法は、ホール生成も計算の中に直接含めることができ、実験とよく一致するエネルギーを与えている。

ピークFは、従来の一電子励起の理論計算では現れず、振動エネルギーに相当する微細構造を持つことから、多電子励起によるものとされている。しかし、DV- $X\alpha$ 法では、一電子励起のピークとして再現されている。実験的には、X線吸収に伴って放出される光電子を観測すれば、実際に電子1個だけが励起されているのか、ほかの電子も同時に励起しているのか、区別がつく。光電子の測定でも、ピークFは、観測されていて、一電子励起の寄与があるが²⁾、分解能が低いこともあって、

通説になっていない。多重励起を裏付けるとされる理論計算は、実験スペクトルを十分再現しておらず、実験では、多重励起の寄与があるとしても、その割合は明らかにされていない。図1の理論スペクトルは、実験スペクトルとの詳細な比較が行える品質であるので、ピークFの帰属について、議論を喚起するものであろう。

従来の計算では、ピークGを中心とするX線吸収の大きな増加には、 σ 型の波動関数のみが寄与する結果になっていたが、図1では、 π 型の寄与も大きい。対称性を分けた光吸収の実験によって、 π 型成分のスペクトルが報告されている⁹⁾。ピークFについて π 型の寄与が大きいことが明らかにされているが、通説に従って、多重励起であると解釈されている。

図2に、SF₆分子のイオウのL_{2,3}吸収スペクトルを示す¹⁰⁾。1966年に発表されて¹²⁾、衝撃を与えたのが、この分子のXANESスペクトルである。量子力学の教科書の記述では、電子が負のエネルギーを持ち、引力ポテンシャル中につかまった束縛状態は、離散したエネルギーで存在しており、

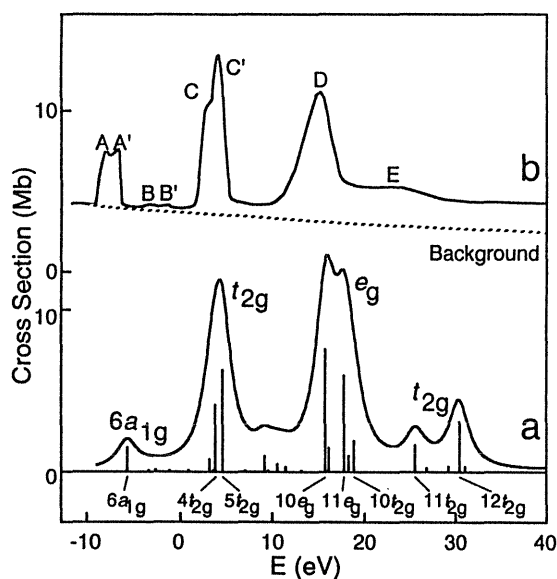


Fig. 2 Sulfur L_{2,3} X-ray absorption spectra for SF₆: (a) theoretical spectra and levels¹⁰⁾ and (c) experimental spectrum¹¹⁾. The vertical bar is proportional to oscillator strength. The zero of energy is the ionization threshold.

正のエネルギーを有する電子は、連続状態にある。SF₆分子のスペクトルは、この説明に反しているように見える。正エネルギーのピークCとDまでも、束縛状態にあるように見える。さらに、SF₆では、自由分子のときと、凝集したときで、XANESスペクトルの差異は、ほとんど認められないことより¹³⁾、隣接分子に影響を受けない、きわめて局在化した状態が、出現していることが分かる。SF₆のように、局在した状態が出現する場合にも、N₂分子のように、離散準位より光吸収がかなり小さく、連続状態に近い場合にも、理論スペクトルは、実験とかなりよく一致している。この結果は、今までに報告されている理論スペクトルと比べると、たいへんよく一致しているといっただろう。

SF₆のスペクトルにみられたような正エネルギー領域のピークは、高い低い差はあるものの、ほとんどすべての分子で観測された。これを解釈するために、正エネルギーを持つ電子を閉じ込める容器、つまり、ポテンシャル障壁という考え方が、提案された⁹⁾。障壁をつくる原子によるクーロン反発なども検討されたが、今までの研究の中を生き残ってきたモデルは、ポテンシャル障壁が遠心力によるものとするものである。

フッ素のK吸収スペクトルを図3に示す。SF₆分子中央の対称性の高いところに位置するイオウよりも、対称性の低い、端のフッ素のほうが、X線吸収の選択則に従って、多くのピークが観測される。図2と3のイオウとフッ素の吸収スペクトルに、共通のピークがある。同じ終状態の波動関数が、イオウとフッ素に、大きなX線吸収断面積を与えている。この2つのスペクトルの対応は、ポテンシャル障壁モデルでは、偶然の一致によると考えるしかないが、これに対して散乱モデルでは、現れるべくして現れていることになる。というのは、原子の周縁の障壁によって生じた状態では、中の各原子のスペクトルに対応関係が現れる必然性はないが、原子によって散乱された電子

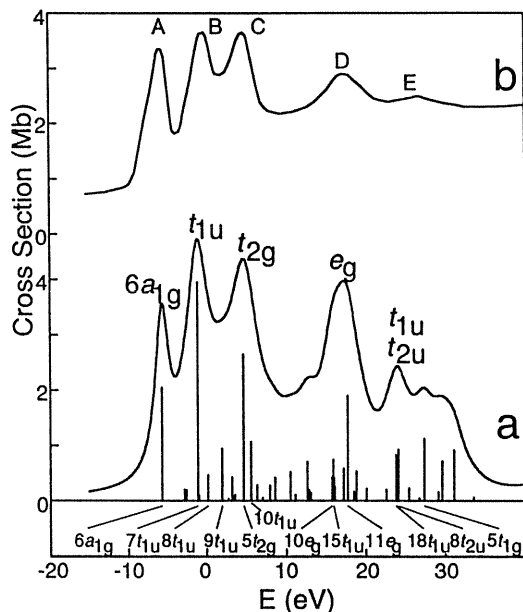


Fig. 3 Fluorine K X-ray absorption spectra for SF_6 : (a) theoretical spectrum and levels,¹⁰⁾ and (b) experimental.¹¹⁾

が、隣接原子から来たものと位相が合って XANES ピークをつくると考えると、イオウとフッ素のスペクトルが対応することは理解できる。

ここまで述べたような自由分子の XANES に関する研究には、理論的にも実験的にも、精密な方法が採れる。また、自由分子の XANES は、形状共鳴（キーワード参照）ピークと呼ばれることが多い。次に、凝集状態の物質の XANES に移る。

図4に、 CrO_4^{2-} イオンのクロムの K 吸収スペクトルを示した⁷⁾。孤立した CrO_4^{2-} イオンの計算結果であるが、水溶液中のイオンのスペクトルをよく再現している。従来の計算では現れなかった微細構造まで対応している。エネルギーは、一致するように平行移動してある。

図5に、 CrO_4^{2-} イオンの塩素 K 吸収スペクトルを示した¹⁵⁾。 CrO_4^{2-} と同様の四面体構造であるが、実験スペクトルは、固体試料のものであるため、孤立イオンの計算値とはかなり異なる。水溶液中では、 CrO_4^{2-} イオンの周りには、水の水素原子があるが、それは散乱能が非常に小さいので、 CrO_4^{2-} イオンが孤立しているようなスペクトルになる。一方、金属イオンが取り囲む固体では、孤立イオ

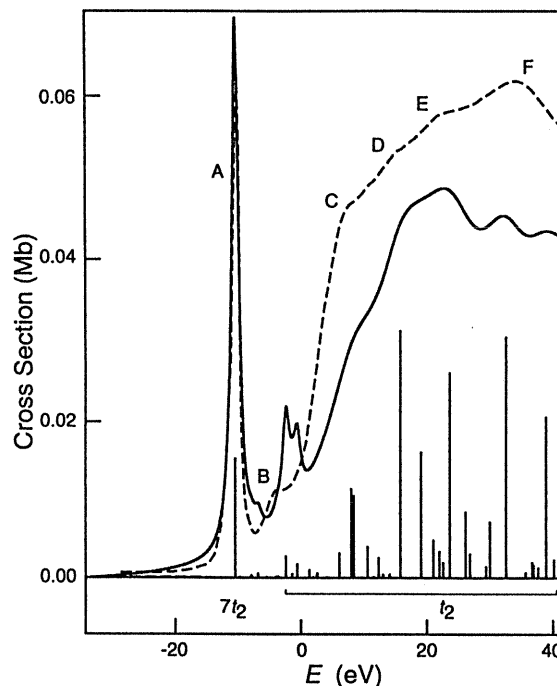


Fig. 4 Theoretical⁷⁾ and experimental¹⁴⁾ spectra of the Cr K X-ray absorption for CrO_4^{2-} . The other captions are the same as Fig. 1.

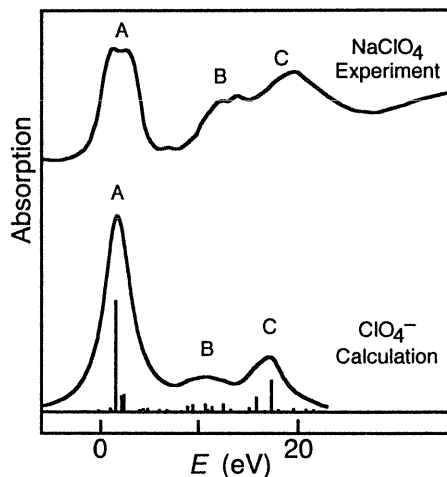


Fig. 5 Chlorine K X-ray absorption spectra: experimental one for NaClO_4 ¹⁶⁾ and theoretical one for ClO_4^- .¹⁵⁾

ンとの差は大きい。実験スペクトルでも、陽イオンの種類によって大きく変化し、ピーク A, B, C が、共通に現れると指摘されている¹⁶⁾。理論スペクトルは、これら特徴的ピークを再現している。

図6に、脇田らによって得られた、銅錯体の銅 K 吸収スペクトルの実験と計算結果を示す¹⁷⁾。このような複雑な構造の錯体でも、よい一致が得られ

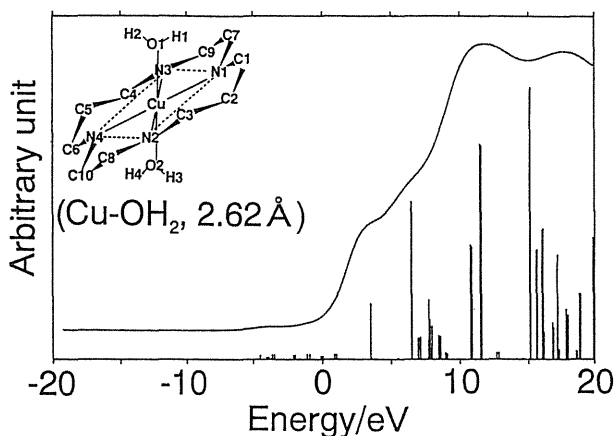


Fig. 6 Cu K-edge spectrum for $[\text{CuL}] \text{Br}_2$ ($L=1, 4, 8, 11$ -tetraazacyclotetradecane) in aqueous solution. Each vertical bar is proportional to oscillator strength.¹⁷⁾

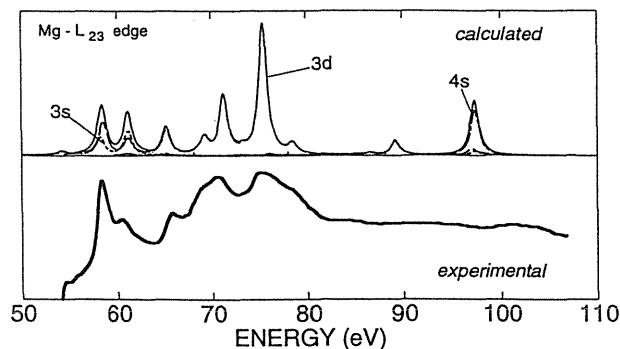


Fig. 8 Calculated Mg- $L_{2,3}$ edge EELNES for MgO^{23} in comparison with experimental spectra.²⁴⁾

ている。銅と上下の水の距離に敏感に、理論スペクトルが変化した。また、数々の類似の銅錯体についても、実験スペクトルに対応した理論スペクトルを得ている¹⁸⁾。種々のコバルト錯体の XANES に応じた計算結果は、佐野によって報告されている¹⁹⁾。石川らは、ハロゲン化シランなどのスペクトルに、計算結果を対応づけている²⁰⁾。

図7に、アルカリ金属の $L_{2,3}$ 吸収スペクトルを示す。池田は、計算によって d 成分のピーク位置を求め、実験に見られる肩と一致していることを明らかにした²¹⁾。

図8に、 MgO の EELNES (Electron-Energy-Loss Near-Edge Structure) と、田中らによって得られた計算結果の比較を示す²³⁾。 $(\text{Mg}_{13}\text{O}_{14})^{2-}$ クラスターの計算をし、双極子遷移により電子のエネ

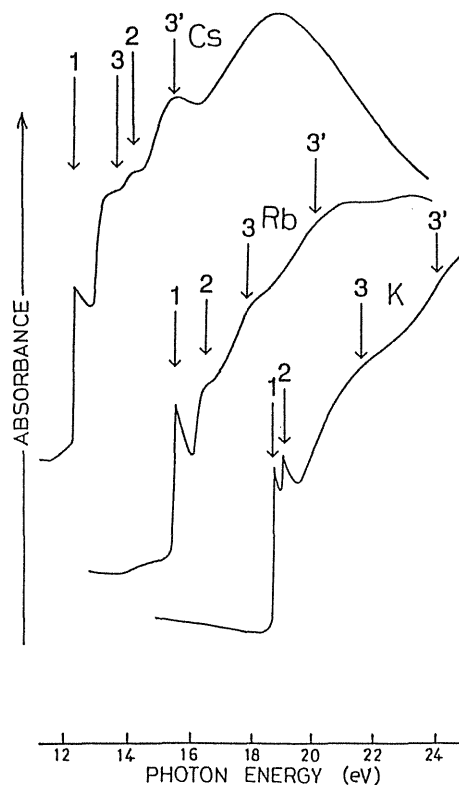


Fig. 7 Experimental X-ray absorption spectra from outermost p shell of K, Rb and Cs.²²⁾ The arrows 3 and 3' indicate the positions of the d state peaks in the density of states which is derived cluster calculations.²¹⁾

ルギー損失を引き起こす、 $\text{Mg}3s$, $3d$ 成分をプロットしてある。ピーク位置に関して、よく実験スペクトルを説明するものとなっている。

3. 波動関数の特徴と XANES ピークの成因

今まで見たように、理論 XANES スペクトルが、実験を再現している。そこで、算出された波動関数に、信頼を置いてよいだろう。分子のポテンシャルとそこに存在する波動関数を調べて、XANES ピークの成因について考察ができる。 N_2 分子の波動関数と、1つの電子が感じるポテンシャルを図9にまとめた⁷⁾。 N_2 分子は、遠心力によるポテンシャル障壁が XANES を生じさせるものとして、最も多く研究が行われているが、はたして、それを支持する結果になっているのだろうか。

図1のピーク F に対応する波動関数の断面である図9bを見ると、 N_2 分子内部で強い定在波、そ

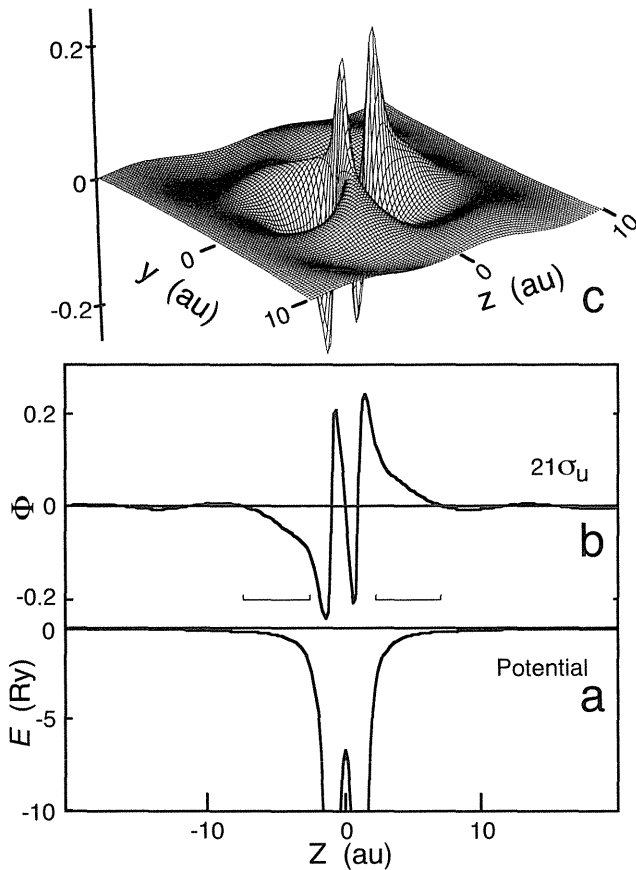


Fig. 9 Cross sectional view of potential (a), Cross sectional view (b) and surface view (c) of $21\sigma_u$ wavefunction for the theoretical N_2 XANES spectrum in Fig. 1. Mark \sqcup indicates area of reverse curvature (see Text).

の外で、散乱波となっている。 SF_6 のXANESピークの波動関数も、同様に、分子内部と外部で性質が一変する。定在波が少し漏れだした形をしているのは、ポテンシャルの形状に共鳴して準定常状態、つまり、準束縛状態が出現しているときの特徴である。

図9の σ 型波動関数は、多重散乱法を用いて求められたもの²⁵⁾と非常に似ており、議論に必要な特徴に関しては、一致している。この波動関数の特徴から、ポテンシャル障壁の存在が支持されている。図10aは、その等高線図だが、2原子からなる分子は、中心から離れたところでは原子1個とみなせる。中央の6枚の花びら状の等高線の間、節面が3枚ある。これは、大きい軌道角運動量子数 $l=3$ を持つ原子の波動関数にあたるこ

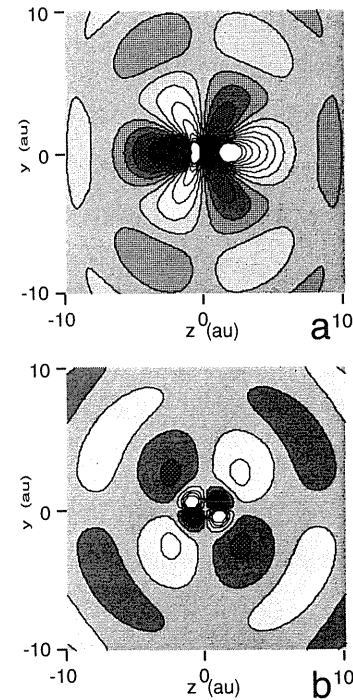


Fig. 10 Contour plots of resonance wavefunctions of $21\sigma_u$ (a) and $14\pi_g$ (b) for the theoretical N_2 XANES spectrum in Fig. 1. The nitrogen atoms are at ± 1 au on the z -axis. The brightest and darkest parts mean the top and bottom of the wavefunctions.

とから、遠心力の効果が大きいと結論されている²⁵⁾。原子とみなすと、図9bは、動径分布関数に相当する。ポテンシャルエネルギーよりも高いエネルギーをもつ波動関数は、内に曲がる曲線となるので、ほとんどの領域で内曲がりとなっているが、 \sqcup の部分で、逆向きである。遠心力ポテンシャルの障壁がこの位置に存在すると考えることができるだろう。

しかし、 π 型の寄与が、図1の理論スペクトルに存在した。図10bに、 π 型の波動関数を示す。これは、節面が2枚の $l=2$ の角運動量しか持たず、遠心力効果を生むには足りない。波動関数の断面を調べても、 σ 型で見られたような遠心力の寄与のある形状は見つからなかった。角運動量子数が3以上でないと遠心力の効果が出ないとされており、ほかの物質でも、角運動量の不足から、遠心力ポテンシャル障壁の存在に疑問が投げ

かけられている²⁶⁾。

図9cの波動関数の立体図で目を引くのは、分子中央の、波動関数の値の大きい部分である。ここに注目すると、もう1つの特徴が見えてくる。 σ 型のものでは、窒素原子を結ぶ直線上で振動しており、 π 型では、2つの窒素原子を含む球面上で振幅が大きい。したがって、 π 型では、実効の原子間距離が長くなる。距離が長いと、長い波長、つまり低いエネルギーで共鳴する。 π 型が、 σ 型に連れ添って、すこし低いエネルギーに現れるので、図1の σ 型と π 型の分布が理解できる。分子中央部に注目すると、隣接の原子間で散乱波の位相が一致して、定在波が生じていると考える方が、障壁モデルよりうまく現象を説明できるように思われる。

図11に、1次元クーロンポテンシャルのもとで現れる共鳴状態の波動関数を示す¹⁰⁾。XANESのような低いエネルギーでは、強く散乱されて、これが、ポテンシャルの形状に共鳴したときには、きわめて強い準定在波が出現する。つまり、分子が持つ引力ポテンシャルは、それによって強く散乱される低速の電子にとっては、容器と等価であり、この容器の形状に合わせて共鳴がおこる。極

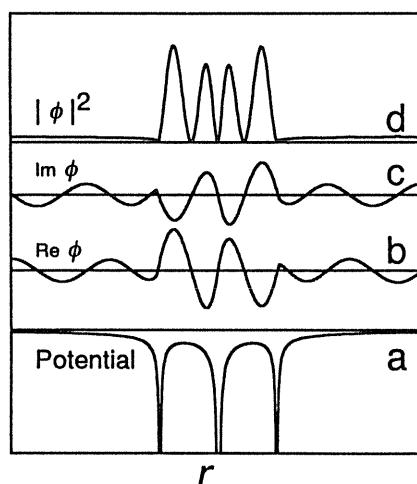


Fig. 11 Resonance in a one-dimensional system with a Coulomb potential: (a) potential, (b) real and (c) imaginary parts of wave function and (d) squared wave function.

端な場合として、 δ 関数型の引力ポテンシャルは、完全な反射をする壁として働くのである。図11は、図9bの N_2 分子の波動関数と似ている。1次元の場合は、角運動量がないので、定在波と進行波の境界がより鮮明に出ている。この結果は、ポテンシャル障壁がなくとも、強い形状共鳴が起こることを示している。DV-X α 法で求めた波動関数を解析する限りは、強い散乱がXANESピークの生成を支配していると考えられる^{7, 10, 15, 27)}。

Stöhrらは、自己無撞着X α 多重散乱法を用い、 N_2 と O_2 分子のXANESは、EXAFSの低エネルギーのピークとみなせることを示した²⁸⁾。Migalは、通例とは逆の変換を行い、実験スペクトルから、分子のポテンシャルを導き出すことを試みている²⁹⁾。分子を、クーロン型のポテンシャルの集まりで近似し、 N_2 分子に関して、原子間距離などのポテンシャルの形状を決めるパラメータを決定した。この2つの報告は、引力ポテンシャルによる散乱モデルに基づいていて、ポテンシャル障壁を仮定していない。しかし、ポテンシャル障壁モデルは、長い歴史を持っており、XANESの特徴をこれで説明してきた研究が多いので⁵⁾、少なくとも、分子のXANESの分野では、依然として議論が続いている。

ここで、散乱モデルが、XANESを説明するのに適していると考えよう。このとき、同じく散乱によって出現するEXAFSと、EXAFSとは極めて異なる実験的特徴を持つXANESとの関係は、どのように理解すればよいのであろうか。

図12に、EXAFSの波動関数とポテンシャルの模式図を描いたので、XANESのものと比較したい¹⁰⁾。EXAFSの図では、電子のエネルギーが大きいことに対応づけて、ポテンシャルのエネルギー軸の倍率を変えてある。EXAFSの波動関数もポテンシャルも、原子内と原子間に分けて考えることができる。励起された電子は、原子中心部で激しく変化するポテンシャルによって散乱されて、位相シフトを受ける。ポテンシャルのほとんど平ら

な原子間では、自由電子とみなすことは、よい近似である。原子間距離に相当する波長を持つとき振幅が大きくなり、X線吸収が大きくなる。

一方、図9のXANESでは、どちらの原子にも属さない、原子間と呼べる平らなポテンシャル、あるいは、原子間で自由電子のように振る舞う波動関数を、みつけることができない。すべてが、いずれかの原子の中であり、EXAFSに関連づけて表現すると、原子内で引き起こされる位相シフトの結果が、隣接原子の位相シフトと適合したとき、X線吸収が大きくなると言える。このように、両者とも散乱によって生じていても、波動関数を特徴づけている因子が、著しく異なっている。低エネルギーの電子は、ポテンシャルの細部の形状を感じて運動するので、XANESは、化学環境の変化に、より敏感であると理解できる。

4. 理論XANESスペクトルを得るための計算手法

前節の議論から、理論スペクトルを求める上で要求される、いくつかの条件が出てくる。化学環境に敏感なXANESを取り扱うには、ポテンシャルの大きなひずみ、波動関数の形状の簡略化などは、避けるべきである。また、連続状態にある波動関数を精度よく表現できなければならない。これらの観点から、しばしば用いられている計算手法を振り返る。

単純なモデルとして、Tiedjeらは、Bragg反射をもとに、結晶のXANESスペクトルを求めている

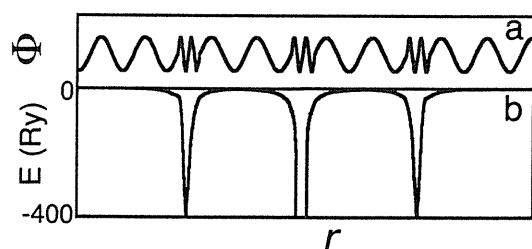


Fig. 12 Schematic diagram of: (a) a wavefunction for EXAFS and (b) a potential.

る³⁰⁾。銅やCaF₂結晶のXANESの、大部分のピーク位置を再現しており、ピークの相対的高さも半定量的に再現している。Bragg反射で、説明できるのは、非常に示唆に富んでいるが、計算に使われた仮定の根拠は、今後、議論されるであろう。このモデルの展開が注目されるが、現在は、第一原理に基づく計算から、理論スペクトルを求めるのが主流である。計算結果の解析の蓄積をもとに、単純なモデルの基盤が導き出されると思われる。

XANESの理論スペクトルの算出方法は、大きく3つに分けることができるだろう。分子軌道法と多重散乱法³¹⁾、そして、結晶全体に周期的に広がっているバンドを計算し、局所現象であるXANESの近似とする方法である³²⁾。多重散乱法を用いた研究の報告が最も多いであろう。励起された電子が準束縛状態となって、XANESのピークが生成する。この励起された状態を記述するために、分子軌道や多重散乱波、伝導帯波動関数が用いられている。励起状態記述の近似法の差ととらえれば、これらの方法に本質的な相違はないといえる。近似の程度、基底関数の効率の良さ、実験スペクトルとの比較が直接的であるかどうかなどが、比較のポイントとなる。

多重散乱法およびバンド計算法は、基底関数の取り方の完全性が高いが、計算の都合で、ポテンシャルをマッフィントン型に近似するのが通例である。マッフィンを焼く、くぼみのついた金属板の形である。図13に、ポテンシャルの形状を実際のものと比較した結果を示す。図から判るようにならざるを得ない。複雑な構造の物質ほど、この段差は著しいものになる。電子の散乱の様子を調べる目的からすると、段差は、不必要な散乱を引き起こすし、ポテンシャル形状の大幅な変形は、誤差の原因である。そこで、マッフィントンをを用いない、より現実的なポテンシャルを用いた多重散乱法の計算が行われているが、まだ、応用例は少ない³³⁾。また、マッフィンティ

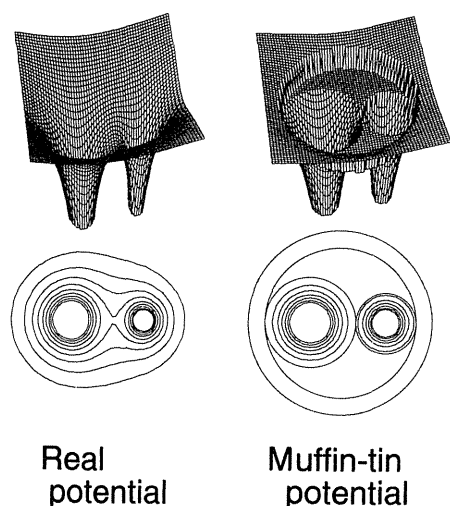


Fig. 13 Surface and contour plots of schematic shapes of a real potential and a muffin-tin potential.

ン型のポテンシャルに近似するとき、いくつかのパラメーターが導入されるが、そのパラメーターによって、敏感に理論スペクトルが変化してしまう³⁴⁾。化学環境、つまり、ポテンシャルの変化を敏感に感じている実験事実からすると、当然とも言える。より合理的にパラメーターを決めるために、DV- $X\alpha$ 法で求めたポテンシャルを参照して、良い結果を得ている例もある^{35, 36)}。

DV- $X\alpha$ 分子軌道法は、物質の電子構造の研究に用いられており、様々な応用例がまとめられている³⁷⁾。同計算法の技術的側面について、文献38に要約されている。また、X線の吸収・放出や光電子のスペクトルへの、同方法の応用について、文献39にまとめられている。ガウス型基底関数を利用する分子軌道法のXANESへの応用は、文献40に解説がある。DV- $X\alpha$ 法をXANESの研究に用いるときの特徴・留意点について述べたい。

DV- $X\alpha$ 法をXANESの研究に用いるときの特徴の1つは、原子に対する数値解を、基底関数に用いていることである。そのため、ガウス型やその他の解析的に表された基底関数のように、大きな近似や変形を施していないので、波動関数の精度が高く、効率も良い。3節で見たように、XANESのポテンシャルは、原子のものの重ね合

わせと見たほうが近い。原子軌道を基底関数に用いると波動関数を近似する効率が高くなることが期待できる。実際、 SF_6 のように、きわめて強く束縛された状態のXANESの場合、少ない数の原子軌道でよい結果が得られるし、準束縛状態の中に原子の性質が色濃く残っている²⁷⁾。

DV- $X\alpha$ 法で算出される自己無撞着のポテンシャルは、マッフィンティン型のような変形をうけずに、かなり現実に近いものになっている。基底関数やポテンシャルの性質の良さが、重要であろう。

束縛されていない状態は、通常の計算よりも基底関数の数を増やすと算出される。十分に大きな基底が用意されているかどうか、理論スペクトルの品質を決める。基底関数の数があまり多くなくても、X線吸収断面積の大きいピークや低いエネルギーのピークは算出できる。基底を拡張していくと、断面積の小さいピークが現れ、断面積の大きいピークは変化しなくなる¹⁰⁾。原子軌道を基底に用いるので、電子の占有した軌道は、安定に計算できるが、XANESスペクトルに関しては、基底関数の数や形の変化に左右されない範囲のスペクトルが、有意である。

分子軌道法で連続状態を記述できることの説明に移りたい。XANESスペクトルは、 SF_6 や $SiCl_4$ の場合、固体と自由分子の差が少なく、波動関数は局在化している^{13, 41)}。このような分子のXANESを、分子軌道で取り扱う場合には、問題が少ない。しかし、局在化の程度が小さく、自由電子に近い場合もあろう。分子軌道は、有限空間の波動関数を取り扱っており、無限遠に広がった連続状態の波動関数を表現するのに適当であろうか？通常のX線吸収スペクトルを考えるうえでは、限られた空間の波動関数でうまく記述できることを述べたい。

分子軌道法で求める波動関数が、どの程度良質であるかを調べるために、極めて散乱能の弱い H_2^+ イオンの連続状態について、図14に示すように、

高精度の解と比較した⁴²⁾。この場合も、原子の波動関数の数値解を基底にして、連続状態を求めている。実線が、DV- $X\alpha$ 法のソフトウェアで求めたもの、破線が、J. Rankinらのソフトウェア⁴³⁾によって求めた厳密解であり、20 Å程度 (40au) までの距離で、両者は、よく一致している。20au (原子単位) 以上では、わずかの位相誤差で、無限遠を含む漸近解と接続できることが明らかとなった。つまり、無限遠方までの波動関数を求めたことと同値である。

光吸収断面積は、振動子強度に比例しており、波動関数 ϕ_i から波動関数 ϕ_j に励起する場合の振動子強度は、双極子近似のもとで、

$$f_{ij} = \frac{2}{3} \omega \left| \langle \phi_j | r | \phi_i \rangle \right|^2 \quad (1)$$

と表され、 ω は光のエネルギーである。XANESでは、通常 ϕ_i は内殻であるので、たいへん小さい空間領域での積分が値を決めている。電子が励起した状態 ϕ_j が無限遠に広がっていても、光吸収に寄与するのは、内殻軌道 ϕ_i と重なり合う部分でしかない。

X線吸収スペクトルを取り扱う上では、内殻の

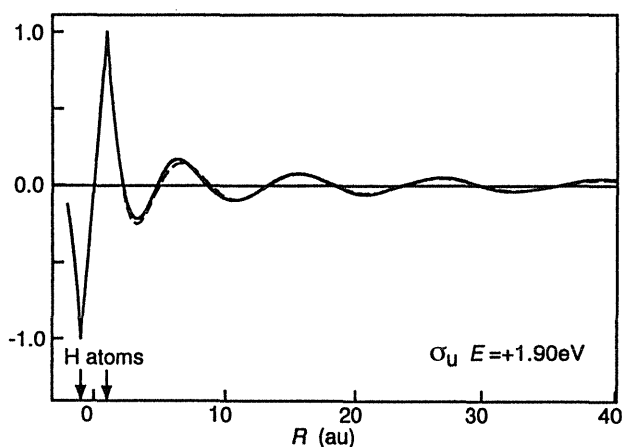


Fig. 14 Continuum wavefunctions of σ_u for H_2^+ with 1.90 eV above the vacuum level.⁴²⁾ The solid curve is calculated by the molecular orbital method and the broken curve is the exact solution. The positions of hydrogen nuclei are indicated with arrows.

波動関数の広がり範囲内の波動関数が重要である。さらに、分子がおよそ球とみなせる距離まで、連続状態の波動関数を求めれば、分子の特徴はこの中に収まっている。その距離では、無限遠に広がる単純な解と接続できることを、 H_2^+ イオンを例に述べた。分子の外の波動関数を含めなくとも、理論スペクトルに必要な波動関数の形は得られるのである。

波動関数の規格化の問題が、まだ残っている。分子軌道の規格化は、有限の空間に対して行われているので、無限遠まで続く漸近解に一致するように、振幅に定数を掛ける必要がある。では、分子軌道だけで振幅を決定するには、どうするとよいだろうか。離散した準位から得られる X線吸収振動子強度の総和は、X線吸収断面積の積分値と一致するので、

$$\sum_j \langle \chi_j | r | \phi_i \rangle = \int dE \langle \phi_j | r | \phi_i \rangle \quad (2)$$

となる。ここで、 χ_j は、分子軌道、 ϕ_j は、それと等しいエネルギーを持つ連続状態波動関数である。この等式を数学の観点から見ると、数値積分を和によって求める形であるので、 $\chi_j = \omega_j \phi_j$ である。さらに、内殻軌道 ϕ_i が有効な値を持つ空間で、 χ_j が ϕ_j に一致しているとき、波動関数の規格化に関わる因子 ω_j は、 χ_j がエネルギー的に分布している密度の逆数となる。この重み ω_j をおおよそ表すのに、分子軌道を用いた研究でよく使われているのが、準位をガウス曲線などの幅のあるもので置き換える簡便法である。一般の 2乗積分可能な関数系を基底にした場合に、 χ_j が ϕ_j に一致しなくとも、スペクトルを求める方法を、Langhoffらが開発している⁴⁴⁾。

$H_2^+ 1s \sigma_g$ の光吸収スペクトルを図 15 に示す。厳密解に比べ、5~15%低い吸収断面積を与えている。連続状態を表現するとき、かけ離れた形状の波動関数は、高いエネルギーにはじきだされる。もっと基底関数の数を増やすと、それらは広いエ

エネルギーに分布して、低いエネルギーにも寄与すると考えられる。この基底関数の不足に相当して、理論スペクトルの光吸収断面積が小さいと考えられる。基底関数の数を増やしたときの、スペクトルの改善の様子は、 SF_6 分子の場合について、文献10に図示されている。

5. XANES と原子間距離

1984年に、Hitchcockらが、XANESの実験データを整理し、 σ 対称性の波動関数を持つとされるピークの位置と原子間距離に、明白な相関があることを報告した^{46, 47)}。B原子やC, N, O, F原子からなる気体分子の測定結果を整理して、ピークのエネルギー E_r と原子間距離 R は、

$$E_r = a - bR \quad (3)$$

の関係があることを明らかにした。a, bは定数である。距離を考えている両端の原子の原子番号の和をとり、それが等しい一群の化合物について、(3)式の直線関係があることを示したのである。

ここで、ポテンシャル障壁の立場から反論がある⁴⁸⁾。遠心力によるポテンシャル障壁がXANES

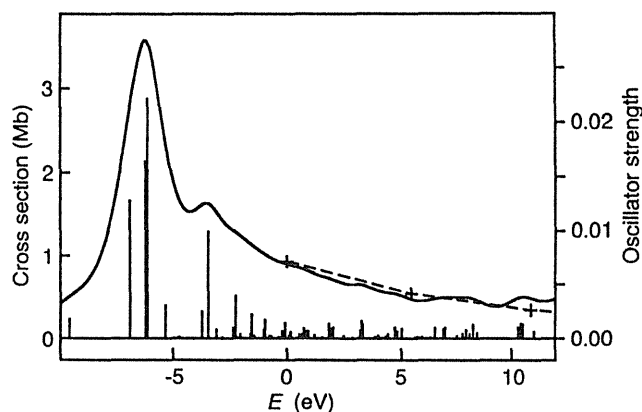


Fig. 15 Photoabsorption spectrum of excitation from $(1s \sigma_g)^1$ of H_2^+ .⁴²⁾ The abscissa indicates the excitation energy and the ionization threshold energy is set to zero. The vertical lines are oscillator strength for the discrete levels obtained by the molecular orbital method and converted to the photoabsorption cross sections drawn with the rigid curve. The marks + are the exact values calculated by Richards et al.⁴⁵⁾ and joined with the broken line.

を生じさせているとすると、原子間の距離ではなく、分子の周縁に存在する障壁の間の距離を考えなくてはならない。もし、EXAFSのような散乱モデルを考えると、1種類の原子間距離しか持たない分子が、複数のXANESピークを持つのは、説明できないことを指摘した。XANESスペクトルの主要なピークとして注目しているのは、形状共鳴によるものであるが、ほかの現象によるピークではないことを確かめるため、2つの判断基準を提案した。光電子分光の光エネルギーを変えて測定し、形状共鳴に対応するところで、強度が増加すること、かつ、理論計算で、形状共鳴ピークの現れることが示されていること、この2つの基準を設けて、実験データを選択した。これを満たす分子のみで整理すると、(3)式の関係は、明らかではなくなってしまう。その後も、論争が続いたが^{49, 50)}、直線関係が報告されたときに、例外扱いされた CO_2 分子を、反論者は重要視していることが、結論を分けている。

ここで、Hitchcockらのデータ整理が正しいとしよう。(3)式の経験式は、どの理論で説明できるのであろうか。先ほどの反論にあったように、ポテンシャル障壁では、かなり難しい。では、散乱モデルでは、どうであろうか。Gustafssonらによって⁵¹⁾、EXAFSとの類推から、Natoliによって²⁶⁾、散乱モデルに基づいて提出された関係式は、

$$(E_r - V_0) R^2 = \text{constant} \quad (4)$$

である。 V_0 は、原子間において平均したポテンシャルである。これは、実験データに基づいて引き出した(3)式と全く異なるものに見える。(4)式の関係に基づいて、XANESの実験から、距離を見積もっている研究が多い^{1, 6)}。

V_0 が登場することから分かるように、(4)式は、図12のEXAFSのような波動関数の形状を仮定しており、共鳴で生じた定在波が、原子間における形状で特徴づけられる場合に成り立つ。波長が原子間距離に相当するときに、XANESピーク

が生じるとして、波長をエネルギーに書き換える
と(4)式になる。実際は図9のように、原子内部
の位相シフトで、波動関数が特徴づけられること
をみてきた。実験式を説明するためには、理論の
新展開が必要であることは、明らかである。

EXAFSに比べて、XANESは、基礎理論および
理論スペクトルの計算方法が遅れていたために、
実験の結果が利用できなかった。しかし、近年、
スペクトル計算法の急速な進歩により、新しい展
開が期待できるようになってきた。本解説では、
DV-X α 分子軌道法を用いた理論スペクトルは、
実験との比較や、その解析に使うことのできるレ
ベルに達しつつあることを示した。計算結果は、
波動関数やポテンシャルについても信頼が置ける
ものである。分子軌道法や多重散乱法などの間
に、重大な差異は見受けられない。目的に応じ
て、適切な手法を選択することが重要に思われる。
一方、XANESピークの成因に関しては、EXAFS
の延長に位置して、引力ポテンシャルによる散乱
であるとする見方と、低エネルギー特有のポテン
シャル障壁の存在によるものであるとする見解が
ある。両者は相いれず、決着がついたわけではな
い。第一原理計算による結果の解析は、XANES
の基本的な理解のための光を投げかけるであろう。

文献

- 1) A. Bianconi: Chem. Anal. **92**, 573 (1988).
- 2) D. W. Lindle, C. M. Truesdale, P. H. Kobrin, T. A. Ferrett, P. A. Heimann, U. Becher, H. G. Kerkhoff and D. A. Shirley: J. Chem. Phys. **81**, 5375 (1984).
- 3) A. P. Hitchcock and C. E. Brion: Chem. Phys. **33**, 55 (1978).
- 4) 宇田川康夫, 田路和幸: 日本放射光学会誌, **2**, 35 (1989).
- 5) J. L. Dehmer, A. C. Parr and S. H. Southworth: in "Handbook on Synchrotron Radiation" edited by G. V. Marr (North-Holland, Amsterdam, 1987) p. 243.
- 6) H. Kurata, E. Lefèvre, C. Colliex and R. Brydson: Phys. Rev. **B47**, 13763 (1993).
- 7) H. Nakamatsu, T. Mukoyama and H. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, suppl. 32-2 23 (1993).
- 8) A. Bianconi, H. Petersen, F. C. Brown and R. Z. Bachrach: Phys. Rev. **A17**, 1907 (1978).
- 9) E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita: Phys. Rev. **A45**, 2915 (1992).
- 10) H. Nakamatsu, T. Mukoyama and H. Adachi: J. Chem. Phys. **95**, 3167 (1991).
- 11) T. M. Zimkina and A. S. Vinogradov: J. Phys. Paris Colloq. **32**, C4-3 (1971).
- 12) T. M. Zimkina and V. A. Fomichev: Dokl. Akad. Nauk SSSR **169**, 1304 (1966) [Sov. Phys. Dokl. **11**, 726 (1967)].
- 13) D. Blechschmidt, R. Haensel, E. E. Koch, U. Nielsen and T. Sagawa: Chem. Phys. Lett. **14**, 33 (1972).
- 14) F. W. Kutzler, C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach and K. O. Hodgson: J. Chem. Phys. **73**, 3274 (1980).
- 15) H. Nakamatsu: to be published.
- 16) C. Sugiura, Y. Fujino and S. Kiyono: Technol. Reports, Tohoku Univ. **34**, 107 (1969).
- 17) H. Wakita and S. Matsuo: to be published.
- 18) H. Wakita, T. Yamaguchi, N. Yoshida and M. Fujiwara: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, suppl. 32-2 836 (1993).
- 19) M. Sano: Inorg. Chem. **27**, 4249 (1988).
- 20) H. Ishikawa, K. Fujima, H. Adachi, E. Miyauchi and T. Fujii: J. Chem. Phys. **94**, 6740 (1991).
- 21) T. Ikeda: to be published.
- 22) T. Ishii, Y. Sakisaka, S. Yamaguchi, T. Hanyu and H. Ishii: J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 876 (1977).
- 23) I. Tanaka, J. Kawai and H. Adachi: to be published.
- 24) T. Linder, H. Sauer, W. Engel and K. Kambe: Phys. Rev. **B33**, 22 (1986).
- 25) D. Loomba, S. Wallace, D. Dill and J. L. Dehmer: J. Chem. Phys. **75**, 4546 (1981).
- 26) C. R. Natoli, in "EXAFS and Near Edge Structure" edited by A. Bianconi, L. Incoccia and S. Stipcic (Springer, Berlin, 1983) p.43.
- 27) H. Nakamatsu, T. Mukoyama and H. Adachi: Chem. Phys. **143**, 221 (1990).
- 28) J. Stöhr and K. R. Bauchspiess: Phys. Rev. Lett. **24**, 3376 (1991).
- 29) Y. F. Migal: J. Phys. **B27**, 1515 (1994).
- 30) T. Tiedje, J. R. Dahn, Y. Gao, K. M. Colbow, E. D. Crozier, D. T. Jiang and W. Eberhardt: Solid State Commun. **85**, 161 (1993).
- 31) T. Fujikawa, T. Okazawa, K. Yamasaki, J. Tang, T. Murata, T. Matsukawa and S. Naoe: J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2952 (1989).
- 32) A. Kisiel, P. M. Lee, E. Burattini, G. Dalba, P. Fornasini and W. Giriat: Solid State Commun. **81**, 151 (1992).
- 33) D. L. Foulis, R. F. Pettifer, C. R. Natoli and M. Benfatto: Phys. Rev. **A41**, 6922 (1990).
- 34) C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach and F. W. Kutzler: Phys. Rev. **A22**, 1104 (1980).
- 35) H. Sato, M. Kimura and K. Fujima: Chem. Phys. Lett. **145**, 21 (1988).
- 36) D. Guo, D. E. Ellis, G. L. Goodman, E. E. Alp, L. Soderholm and G. K. Shenoy: Phys. Rev. **B41**, 82 (1990).
- 37) 足立裕彦: 量子材料化学入門 (三共出版, 1991).
- 38) 中松博英: 応用物理, **62**, 1138(1993).
- 39) 足立裕彦, 中松博英, 向山毅: X線分析の進歩, **23**, 19(1992).
- 40) 小杉信博: 日本放射光学会誌, **6**, 73 (1993).
- 41) H. Friedrich, B. Pittel, P. Rabe, W. H. E. Schwarz and B. Sonntag: J. Phys. **B13**, 25 (1980).

- 42) H. Nakamatsu, H. Adachi and T. Mukoyama: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **72**, 45 (1994).
- 43) J. Rankin and W. R. Thorson: J. Comp. Phys. **32**, 437 (1979).
- 44) P. W. Langhoff, J. Sims and C. T. Corcoran: Phys. Rev. **A10**, 840 (1974).
- 45) J. A. Richards and F. P. Larkins: J. Phys. **B19**, 1945 (1986).
- 46) A. P. Hitchcock, S. Beaulieu, T. Steel, J. Stöhr and F. Sette: J. Chem. Phys. **80**, 3927 (1984).
- 47) F. Sette, J. Stöhr and A. P. Hitchcock: J. Chem. Phys. **81**, 4906 (1984).
- 48) M. N. Piancastelli, D. W. Lindle, T. A. Ferrett and D. A. Shirley: J. Chem. Phys. **86**, 2765 (1987).
- 49) A. P. Hitchcock and J. Stöhr: J. Chem. Phys. **87**, 3253 (1987).
- 50) M. N. Piancastelli, D. W. Lindle, T. A. Ferrett and D. A. Shirley: J. Chem. Phys. **87**, 3255 (1987).
- 51) T. Gustafsson and H. Levinson: Chem. Phys. Lett. **78**, 28 (1981).

キーワード

DV-X α 法

水素からアクチノイドまでの全元素の化合物について、困難なく計算を実行できる第一原理計算法である。実験値を取り入れる半経験的計算法とは対照的に、第一原理から出発して計算が構成されているものを第一原理計算法と呼ぶ。通常は、Schrödinger方程式に基づいたDV-X α 法を用い、重原子を含む化合物には、相対論的波動方程式に基づくDV-X α 法も利用される。固体には、クラスター法を使って、等価な電子構造を得る。

DV-X α 法の分子軌道は、基底関数である原子軌道の線型結合(LCAO)で表される。このとき解くべき永年方程式の行列要素を、Discrete variational (DV)法では、サンプル点における被積分関数の値の和をとって評価できる。そのため、基底関数やポテンシャルの形に制限を課さないのが利点である。基底の原子軌道の計算では、まず、目的の分子のポテンシャルから、原子状のポテンシャルを切り出し、次に、そのポテンシャル中にある原子軌道の数値解を求める。したがって、分子軌道を表現する効率や精度が高い。

一電子ハミルトニアン中の、計算の厄介な交換項は、SlaterのX α 法で算出されて、短時間で求められる。入力電子分布と計算結果の電子分布が一致するまで、計算が繰り返され、自己無撞着の電子分布やポテンシャルを得る。

形状共鳴

広X線吸収の際に共鳴が起こると、励起された電子は、イオン化エネルギーより高いときでも、一時的に準束縛状態につかまり、しだいに逃げていく。波動関数が一時的に局在化するので、遷移確率が上昇し、スペクトル中に大きなピークとして現れる。イオン化エネルギーに満たない場合も観察されており、共鳴による局在化によってピークが生じ、寿命が短いので、離散準位より幅広いピークとなる。

X線吸収にみられる共鳴現象は、2種類に分類できるであろう。形状共鳴は、電子が運動するときのポテンシャルの形状によって共鳴が起こるもので、ポテンシャル共鳴とも呼ばれる。もう1つのFeschbach共鳴は、同時にほかの電子を励起するときのように、複数の状態が関与して起こる。いずれの共鳴も、もともと、核の崩壊や原子核の衝突の研究から、特徴や挙動が明らかにされてきた。

XANESなどのイオン化のかかわる研究分野での形状共鳴は、U. Fanoらが、原子について詳細に研究した。重原子で角運動量が大い場合、遠心力のつくるポテンシャル障壁が、形状共鳴を発生させることを明らかにした。しかし、分子のXANESスペクトルに見られる形状共鳴の場合、生成メカニズムの議論が続いている。重原子と同じく、遠心力のポテンシャル障壁を考える研究者と、EXAFSのようにポテンシャルの散乱が引き起こす共鳴と考える研究者がいる。