

解説

XAFS理論の現状

藤川高志

横浜国立大学工学部

Recent Progress in XAFS Theory

Takashi Fujikawa

Faculty of Engineering, Yokohama National University

Several topics in recent progress in XAFS theory are reviewed. The fundamental XAFS theory should be able to handle both extrinsic and intrinsic loss effects explicitly. However, a part of extrinsic loss effects can be absorbed into its optical potential which describes the damping in a solid without *ad hoc* assumption. Hedin's theory is the most suitable for this purpose. When we use the optical potential Σ and site T-matrix expansion to derive EXAFS formula, we have to pay attention to the choice of "the atomic potential". If the atomic potential includes the imaginary part of Σ , an excited photoelectron goes around to a neighboring atom and a part of electron wave is absorbed under the influence of the complex potential. If the atomic potential include only the real part of Σ , a photoelectron wave decays during the travel and is not absorbed at neighboring sites. Some comments are also given on the optical potential, lifetime effects, Debye-Waller factors and spin polarized EXAFS.

1. 序

EXAFSの理論は、Sayersらの論文が出て以来20年間少しずつ洗練され、さらに信頼性の高い理論へと変わってきた。特に球面波効果を取り入れるための工夫について述べた論文は数多い。しかし第一原理の多体理論から出発して首尾一貫したXAFS (EXAFS及びXANESを一まとめにした総称) の理論が提出され始めたのはつい最近のことである。その方面の発展のおかげで光電子の固体中の減衰、およびそれに作用するポテンシャルをどうとるべきかが、*ad hoc*な仮定を導入することなく取り扱えるようになった。従来EXAFSを取り扱う際intrinsicな効果は直接考慮に入れられてい

たが、extrinsicな効果との干渉はその取り扱いが困難なため無視されてきた。しかし基礎となる多体理論の発展のおかげで、そのような効果を完全に量子力学の枠内で理解できるようになった。一方、一電子理論に限っても、今まで完全な球面波効果を取り入れることができたのは空間中に乱雑に配向している系に対してのみであった。しかし最近1回散乱に限れば空間中に固定されている系に対しても完全に球面波効果を取り入れた散乱振幅で表すことができるようになった。そのおかげで単結晶固体表面およびその吸着系のEXAFS解析の精度向上が期待される。もう一つの重要な進展は、基礎理論の枠組みと共に、光電子に作用する

有効ポテンシャル (静的ポテンシャル+光学ポテンシャル) が一意的に決まり, 目標が定まったという点である。ここでは, 以上の発展に主眼をおいて, XAFS理論の現状を解説する。

2. X線吸収の基礎理論

XAFSの理論で一番遅れていたのは, XAFSを第一原理の多体理論から理解しようとする試みであった。しかし, 最近いくつかの試みがなされ, しだいにXAFSの全体像が明らかになってきた。

最初にHedinによって開発されたboson近似を使う方法を紹介する¹⁾。エネルギー ω のX線光子を吸収する吸収強度 $\sigma(\omega)$ は

$$\sigma(\omega) = -\text{Im} \langle \Phi_0 | \Delta' \frac{1}{E_0 + \omega - H + i\eta} \Delta | \Phi_0 \rangle \quad (\eta \rightarrow +0) \quad (1)$$

で与えられる。 Φ_0 は系の始状態でそのエネルギーを E_0 とする。また Δ は電子遷移演算子である。(1)を実際使えるような形にするために次のような電子系のハミルトニアン H を考える。

$$H = H_v + h + V + V_c b b^\dagger + \epsilon_c b^\dagger b \quad (2)$$

ここで H_v は原子価電子に対する多電子ハミルトニアン, h は光電子に対する1電子ハミルトニアン, V および V_c はそれぞれ光電子と原子価電子, 原子価電子と内殻電子との相互作用を表している。 b は内殻電子の消滅演算子である。(2)のハミルトニアンに対して $|\Phi_0\rangle$ はコア電子の部分と原子価電子の部分とに分けられ $|\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle|c\rangle$ となる。また Δ は

$$\Delta = \sum_k (k|p|c) c_k^\dagger b \quad (3)$$

と書ける。 c_k^\dagger は光電子状態 k の生成演算子である。電子のエネルギーが十分大きいと $\sum_k |k\rangle\langle k|$ を1で近似でき, $\sigma(\omega)$ は次のような形で表すことができる。

$$\sigma(\omega) = -\text{Im} \langle c|pG_{MB}(E)p|c\rangle, \quad E = E_0 + \omega \quad (4)$$

$$G_{MB}(E) = \langle \Phi_0 | \frac{1}{E - h - V - H_v^* + i\eta} | \Phi_0 \rangle. \quad (5)$$

(5)で定義される一電子グリーン関数は, 多電子ハミルトニアン $H_v^* = H_v + V_c$ と V から生じる種々の多体効果を取り込める。更に, RPA-boson近似を導入すると²⁾, V は

$$V = \sum_{nk} [(k|V^n|k') a_n^\dagger + h.c.] c_k^\dagger c_k \quad (6)$$

で表される。 n は, エネルギー ω_n の電子-空孔対あるいはプラズモンを表していて, その生成演算子 a_n^\dagger 等は, boson交換関係を満足する。それらの演算子を用いて H_v^* の基底状態 $|0^*\rangle$ と $|0\rangle (= |\Phi_0\rangle)$ とは以下の関係で結ばれる;

$$|0\rangle = e^{-S} |0^*\rangle \\ S = \sum_n \left(g_n a_n^\dagger + \frac{1}{2} |g_n|^2 \right), \quad g_n = \frac{1}{\omega_n} \langle c|V^n|c\rangle \quad (7)$$

(7)を(5)に代入し, $g_n a_n^\dagger$ の二次の項まで取ると(5)は次式で近似される。

$$G_{MB}(E) = e^{-S} \left\{ G_{\infty}(E) - \sum_n [G_{\infty}(E) + G_{n0}(E)] + \sum_{nm} g_n g_m G_{nm}(E) \right\} \quad (8)$$

ここで $G_{\infty}(E) = \langle 0^* | (E - h - V - H_v^* + i\eta)^{-1} | 0^* \rangle$, $G_{n0}(E) = \langle 0^* | (E - h - V - H_v^* + i\eta)^{-1} a_n^\dagger | 0^* \rangle$, $a = \sum_n |g_n|^2$ である。Green演算子に対するvan Hove展開を用い³⁾, 光学ポテンシャルのエネルギーシフト定理⁴⁾を(§4参照)用いると,

$$G_{MB}(E) = e^{-S} \left\{ g(\epsilon) + \sum_n g_n^2 g(\epsilon - \omega_n) - \sum_n g_n g(\epsilon - \omega_n) \langle n^* | V | 0^* \rangle g(\epsilon) - \sum_n g_n g(\epsilon) \langle 0^* | V | n^* \rangle g(\epsilon - \omega_n) \right\} \quad (9)$$

ここで $\epsilon = E_0 + \omega - E_0^*$, g は光学ポテンシャル Σ を余分にくっつけた1粒子グリーン関数

$$g(\epsilon) = (\epsilon - h - \Sigma(\epsilon) + i\eta)^{-1} \quad (10)$$

である。(9)の{ }の中の各項は、それぞれはっきりとした物理的内容を持っている。第1項は通常のX線吸収後の光電子の運動を記述するが、重要な多体効果である電子の減衰、分極ポテンシャルの効果、非エルミートの光学ポテンシャル Σ によって取り入れられている。第2項は、光電子が放出されると同時に ω_n だけのエネルギーをロスし(その確率が g_n^2)、そのエネルギーで固体の中を運動する項を記述する。すなわちintrinsicなロスと、光電子が固体の中を伝播中にエネルギーをロスする(その励起ポテンシャルは $\langle n^*|V|0^* \rangle$ で与えられる)extrinsicなロスとの干渉項である。この理論の枠組では、extrinsicなロスをする非干渉項は $g(\epsilon)$ の中にくりこまれている。すなわち $g(\epsilon)\langle 0^*|V|n^* \rangle g(\epsilon - \omega_n)\langle n^*|V|0^* \rangle g(\epsilon)$ のような項は現れない。もう一つの特徴は、一種類のグリーン関数 g の計算のみで済む点である。励起ポテンシャルは交換項を無視すると、座標表示で

$$\langle n^*|V|0^* \rangle = \int |r-r'|^{-1} \langle n^*|\rho(r')|0^* \rangle dr' \quad (11)$$

で与えられるが、 $\rho(r')$ は固体中の電子の密度演算子、これを直接計算で求めるのは容易ではなく、実際には誘電関数の今までの知識から近似的に求めることになるであろう。(9)の第1項、第2項のみならず次節で述べる各原子サイトからの多重散乱を比較的容易に取り入れることができる。この理論の限界は、boson近似を使っているために、集団励起の性格が強い系に限定されるという点である。

その制限を取り除くために、光電子放出の振幅を求めておいて、エネルギー保存の制限つきで k について積分しX線吸収強度を計算することもできる⁵⁾。その場合もX線吸収強度の式は(4)、(9)と

類似したものになる。

Lu, Rehr⁶⁾は、intrinsicな項のみを取り入れた時のX線吸収強度の式⁷⁾

$$\sigma(\omega) = \int d\omega' \sigma^{(0)}(\omega') A_c(\omega' - \omega) \quad (12)$$

を出発点にして、EXAFSにおける多体効果を論じている。 $\sigma^{(0)}$ は1電子近似でのX線吸収強度、 $A_c(t)$ は

$$A_c(t) = (2\pi)^{-1} \langle \Phi_0 | [b(t), b'(0)] | \Phi_0 \rangle \quad (13)$$

で定義されるコアスペクトル関数であり、 $A_c(\omega)$ はそのフーリエ変換 $A_c(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} (dt/2\pi) A_c(t) e^{i\omega t}$ である。彼らは(12)によってextrinsicな効果も入ってくると論じているが、彼らの言っているextrinsicな効果とは、光学ポテンシャルに取り込まれるべき内容のものであり、(9)の第1項、第2項に相当する効果しか考慮に入れられない。更に、彼らは古典的粒子に対する誘電応答から光学ポテンシャルを計算しているが、その近似を後方散乱振幅の計算へ応用することの正当性を評価するのは困難である。何故ならば古典近似が正当化できるのは前方散乱に於てのみである。

Natoliらは配置間相互作用と多重散乱法とを組み合わせた理論を発展させ、量子力学の枠内でE(extrinsic)効果とI(intrinsic)効果を取り扱うことができるようにした⁸⁾。しかし彼らの方法ではSlater行列式の展開を利用しているのでplasmonのような集団励起を取り扱うのが困難である。どちらかといえば、分子を対象に開発された方法であるといえる。

FujikawaによるLow方程式の方法もE効果とI効果を完全に量子力学で扱えるが、光学ポテンシャルを使える形に変形するには、さらに摂動計算、RPA-boson近似を利用しなければならない⁹⁾。

3. 各原子のサイトからの散乱

EXAFSの本質である、光電子の周囲原子からの散乱による干渉効果を取入れるためには、光電子に働くポテンシャルを各原子からの寄与に分解しなければならない。 h に含まれている静的ポテンシャル $V_s(h=T+V_s; T$ は運動エネルギー演電子) だけなら従来の減衰のない一電子近似になる。光学ポテンシャルを加えて $V_s+\Sigma$ を各原子からの寄与に分解するとき、 Σ の虚部を一定値 $-i\Gamma$ でおきかえ、

$$V_s+\text{Re}\Sigma=\sum_q v_q \quad (14a)$$

のように分けるやり方と、光学ポテンシャルの虚部も含めて各原子サイトからの寄与に分解する

$$V_s+\Sigma=\sum_q \tilde{v}_q \quad (14b)$$

のように分けるやり方がある。(14a)のようなわけ方だと、1粒子グリーン関数 $g(\epsilon)$ ((10)式)は

$$g=\tilde{g}_A+\sum_q \tilde{g}_A t_q \tilde{g}_A+\sum_{q\neq\beta} \tilde{g}_A t_q \tilde{g}_\beta t_\beta \tilde{g}_A+\dots \quad (15a)$$

のように展開できる。ただし、 \tilde{g}_A は吸収原子Aでの一電子グリーン関数 $\tilde{g}_A=\tilde{g}_0+\tilde{g}_0 t_A \tilde{g}_0$ 、 \tilde{g}_0 は減衰する自由グリーン関数 $\tilde{g}_0=(\epsilon-T+i\Gamma)^{-1}$ である。 t_α は $t_\alpha=v_\alpha+v_\alpha \tilde{g}_0 t_\alpha$ を満足するサイト α ($\alpha \neq A$) でのT行列である。(15a)は次のような物理を記述する。サイトAから放出された電子は周囲で散乱を受けない(第1項)か、周囲の原子 α によって1回散乱を受ける(第2項)か、 α, β によって2回散乱を受ける(第3項)、…かして元の原子サイトAに戻る。このとき電子波は $i\Gamma$ の影響で伝播の途中で減衰していくが、散乱ポテンシャルには実数ポテンシャルのみが作用する。一方、(14b)の展開のしかたでは、 $g(\epsilon)$ は次のように展開される。

$$g=g_A+\sum_q g_A \tilde{t}_q g_A+\sum_{q\neq\beta} g_A \tilde{t}_q g_\beta \tilde{t}_\beta g_A+\dots \quad (15b)$$

ここで $\tilde{t}_\alpha=\tilde{v}_\alpha+\tilde{v}_\alpha g_\alpha \tilde{t}_\alpha$ 、 $g_A=g_0+g_0 \tilde{t}_A g_0$ 、 g_0 は通常の一粒子自由グリーン関数 $g_0=(\epsilon-T+i\eta)^{-1}$ である。各項の物理的内容は(15a)の対応する項にほぼ同じであるが、(15b)の場合に於いては、X線を吸収した原子Aから周囲原子 α に電子波が伝播する際には減衰せず、原子 α の領域に入ると複素ポテンシャル \tilde{v}_α の影響によって電子波が吸収される。すなわち、この場合には平均自由行程近似による減衰項 $\exp(-2R/\lambda)$ を付け加えると、2重に $\text{Im}\Sigma$ を取り入れたことになる。サイトT行列展開の理論を枠組を(15a)かそれとも(15b)にとるかによって、得られるEXAFSの公式はおのずと定まってくるのである。通常使われているHedin-Lundqvistポテンシャルを使う場合には(15b)の展開を使っていることに注意せねばならない。

周囲の原子を考えに入れられない場合、この時(15b)の第1項のみを取り入れる； $g \approx g_A$ 。 $\text{Im}\langle c|p g_A(\epsilon)p|c\rangle$ を取り扱うときは、これは原子のX線吸収断面積に比例するので、 ϵ についてゆっくりと変化する。(9)で3, 4項を無視し(intrinsic近似)、第2項の $g_A(\epsilon-\omega_n)$ を $g_A(\epsilon)$ で近似すると、 $G_{mb}(E) \approx g_A(E)$ となり、原子の吸収断面積 $\sigma_0 = -\text{Im}\langle c|p g_A(\epsilon)p|c\rangle$ を得る。しかし、周囲原子からの散乱を取り入れると、例えば1回散乱の項 $-\text{Im}\langle c|p g_A(\epsilon-\omega_n)t_q g_A(\epsilon-\omega_n)p|c\rangle$ は ϵ の変化とともに振動するので、 ω_n のずれは残しておかねばならない。これによって、Rehrらによって提案されたEXAFS振幅のintrinsic効果による強度の減少という現象が再び説明付けられる¹⁰⁾。しかし、(9)式は更にintrinsicな効果とextrinsicな効果との干渉項、第3項、第4項も取り入れている。

X線吸収スペクトルの大体の様子はXPSスペクトルの全立体角についての平均で説明がつけられるが、XPSにおけるプラズモンロスに見られるextrinsicなロスとintrinsicなロスとの干渉については、これまで理論的側面^{9, 11-14)} および実験的側

面からかなり詳しく研究されてきた¹⁵⁻¹⁷⁾。それによると、光電子の運動エネルギーがプラズモン励起エネルギーの2~3倍までは干渉効果が強く、プラズモン強度は押さえられてバックグラウンドにうもれてしまうが、しだいにintrinsicな効果が支配的になり、いわゆる「sudden近似」へと近付いていく。EXAFSの光電子の運動エネルギーの領域は、このしだいに「sudden近似」へと近付いていく領域に対応するので、(9)の第3, 4項を直接考慮に入れる必要がある。XANES領域では、XPSの結果を外挿すると、干渉効果によってロスピークがつぶれ、全体のバックグラウンド強度が変化するだけと予想されるが、まだ詳しい結論は得られていない。

以下、サイト α の散乱ポテンシャル v_α または \tilde{v}_α が球対称であるという近似を採用し、更に電気双極子近似を p に対して用いる($p=z$)。すると、一回散乱の項 $\langle c|p g_{\alpha} t_{\alpha} g_{\alpha} p|c\rangle$ は、

$$\frac{8\pi}{3} \sum_{l'l'} i^{l-l'} \exp(i(\delta_l^+ + \delta_{l'}^+)) G(L_c 10|L) G(L_c 10|L') \times \left[\sum_{l''} G_{L'L''}(-\mathbf{R}_\alpha) t_{l''}^*(k) G_{L'L''}(\mathbf{R}_\alpha) \right] \rho_c(l) \rho_c(l') \quad (16)$$

となる。 δ_l^+ はX線吸収原子Aでの部分波 l の位相のずれ、 $\rho_c(l)$ は内殻軌道 ϕ_c (軌道角運動量 $L_c=(l_c, m_c)$)と波数 k をもつ光電子状態の部分波 l との双極子動径積分、 $G(L_c 10|L)$ はGauntの積分 $\int Y_l^*(\hat{r}) Y_{10}(\hat{r}) Y_{L_c}(\hat{r}) d\hat{r}$ 、 $t_l^*(k) = -\{\exp(2i\delta_l^+) - 1\}/2ik$ である。これらの量はいずれも容易に計算できるが、問題は自由グリーン関数の角運動量成分 $G_{L'L}(\mathbf{R})$ である。それは

$$G_{L'L}(\mathbf{R}_\alpha) = -4\pi i k (-1)^{l-l'} \sum_{l_1} i^{-l_1} h_{l_1}^{(0)}(kR_\alpha) Y_{l_1}(\hat{\mathbf{R}}_\alpha) G(L_1 L|L) \quad (17)$$

で表される。 $h_l^{(0)}$ は第一種の球面ハンケル関数である。(16)の l' についての和はEXAFS領域で10~20までとる必要があり、直接(17)を(16)に

代入して数値計算させるとかなりの計算時間を要する。そこで(17)を、 kR_α が大きいときの近似を用いて簡単化する。その最も粗い近似が $h_l^{(0)}(kR) \sim i^{-l+1} \exp(ikR)/kR$ の漸近形を用いるやり方で、これを(17)に代入すると

$$G_{L'L}(\mathbf{R}_\alpha) \sim -4\pi (e^{i\pi R_\alpha}/kR_\alpha) Y_{l'}^*(\hat{\mathbf{R}}_\alpha) Y_L(\hat{\mathbf{R}}_\alpha) \quad (18)$$

が得られ、 L と L' の部分とが積に分解できる。(18)を(16)の[]の中に代入すると、通常の散乱振幅が現れるので、この近似を「平面波近似」と呼ぶ。

最近この近似をこえるためのいくつかの方法が提案されている。その一つは、(17)を進行方向の軸のまわりで磁気量子数 m について展開するRehrらの方法で、最低次に「small atom近似」が現れる¹⁸⁾。そのときの後方散乱振幅は

$$\tilde{f}_\alpha(\pi) = -\sum_l (-1)^l t_l^*(k) (2l+1) C_l(\rho_\alpha)^2, \quad \rho_\alpha = \frac{i}{2kR_\alpha} \quad (19)$$

で与えられる。 $C_l(\rho_\alpha)$ は球面ハンケル関数と次の関係を持っている ρ_α の l 次の多項式である。

$$h_l^{(0)}(kR_\alpha) = i^{-l+1} (e^{i\pi R_\alpha}/kR_\alpha) C_l(\rho_\alpha) \quad (20)$$

$C_l(\rho_\alpha)$ は $\rho_\alpha \rightarrow 0$ ($kR_\alpha \rightarrow \infty$)の極限で1になるが、(19)でそのような近似を採用すると平面波近似になる。彼らの方法は原理的には厳密な書き換えであり、 $kR_\alpha \gg 1$ では少数の項で済むという利点をもつが、彼らが言っているように、この展開をXANES領域まで使うのは不利だと思われる。何故なら m の増加とともに計算量は急激に増大するし、しかも通常のXANES計算で行われている多重散乱のくりこみができないからである。

一方、Racah代数を駆使し、(16)の[]の中の和を直接計算することもできる^{19, 20)}。例えば、 $L_c=(0,0)$ の内殻軌道を励起させたEXAFS関数は、(16)より

$$\chi(k) = -\sum_a \frac{1}{kR_a^2} \text{Im}[e^{2ikR_a + 2i\delta_a^a} F_a(\pi)], \quad (21)$$

$$F_a(\pi) = F_a^0(\pi) + 2F_a^2(\pi)P_2(\cos\theta_a) \quad (22)$$

と表せる。 θ_a は入射X線の電場ベクトルと \hat{R}_a とのなす角、 $F_a^0(\pi)$ 、 $F_a^2(\pi)$ は $kR_a \rightarrow \infty$ の極限では通常の後方散乱振幅になる kR_a の関数で (20) で定義される C_l を用いて以下に示される形をとる。

$$F_a^0(\pi) = -\sum_l (-1)^l t_l^a(k) \{lC_{l-1}(\rho_a)^2 + (l+1)C_{l+1}(\rho_a)^2\} \quad (23)$$

$$2F_a^2(\pi) = -\sum_l (-1)^l t_l^a(k) \{ (l+1)(l+2)C_{l+1}(\rho_a)^2 + l(l-1)C_{l-1}(\rho_a)^2 + 6l(l+1)C_{l+1}(\rho_a)C_{l-1}(\rho_a) \} / (2l+1) \quad (24)$$

多結晶、非晶質物質等の空間中に乱雑に配向している系では $P_2(\cos\theta_a)$ (2次のLegendre関数) を含む項は平均されて消えてしまう。 $F_a^0(\pi)$ は最近詳しい表が与えられているためにEXAFSの解析によく使われているMcKaleらによる球面波後方散乱振幅になる²¹⁾。異方性のある単結晶試料に対しては F_a^0 をそのまま使うことはできないことに注意。また、 $C_l \sim C_{l+1}$ の近似を行うと、 $F_a^0(\pi)$ 、 $F_a^2(\pi)$ とともに (19) で与えられる「small atom近似」での後方散乱振幅 $\tilde{f}_a(\pi)$ に等しくなる²²⁾。すなわち、K殻励起の場合、 C_{l+1} をその間の C_l で近似していきつつ l の和をとると「small atom近似」が得られる。 $L_{2,3}$ 殻励起の場合は、 C_{l+2} を C_l で近似したときに同じ近似が得られる。その意味において、K殻励起に対して、「small atom近似」を使う方が、 $L_{2,3}$ 励起に対してその近似を用いるより原理的にはよい近似であることがわかる²²⁾。

今、例として1つの散乱体を考える。X線吸収は酸素のK殻でおこり、散乱体は銅(その原子間距離は1.82 Åとする)、酸素から測った銅の位置を R_a とする。X線の偏向ベクトルが丁度 R_a 方向と一致しているときの $\chi(k)$ を $A_1(k)$ 、 R_a と 50° をなしているときのそれを $A_2(k)$ とする。もし、 F_a^0 と F_a^2 が等しければ(例えば、「small atom近似」、

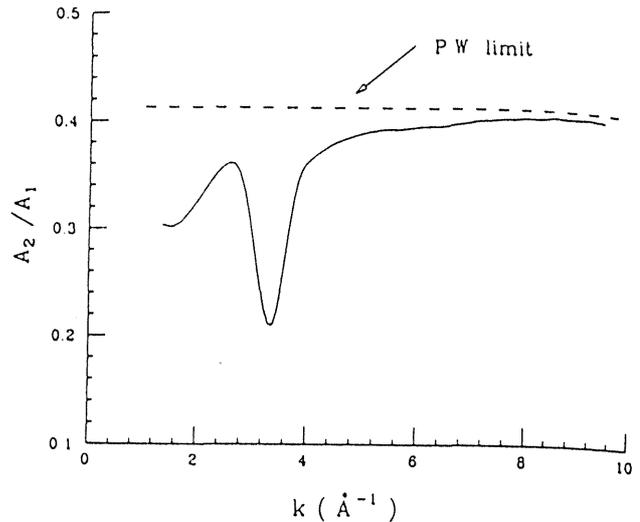


Fig.1 The EXAFS amplitude ratio A_2/A_1 vs k . A_2 is $\chi(k)$ for $\theta = 50^\circ$ while A_1 is for $\theta = 0^\circ$. This calculation refers to the O-K edge absorption of an ideal cluster composed of an oxygen atom and a Cu scatterer located at a distance of 1.82 Å²³⁾.

平面波近似ではそうなる)、 $A_2(k)/A_1(k) = \frac{1}{3}(1 + 2P_2(\cos 50^\circ)) = 0.413$ (一定) となるが、一般には F_a^0 と F_a^2 とは等しくないため、 A_2/A_1 は k によって変化する。Fig. 1には、 A_2/A_1 を k の関数として図示し、それが一定値0.413から、特に k の小さいときに大きくくずれていることを示している²³⁾。

2回散乱以上になると、(21)式のように一般化された散乱振幅で $\chi(k)$ を表すことはまだ不可能で、漸化式を用いねばならない¹⁹⁾。

なお空間中に乱雑に配向している系では最初からそのことを考慮に入れると簡単化が可能になり、数回の多重散乱までを取り入れた厳密な球面波補正の取り扱いが可能となる²⁴⁾。

4. 光学ポテンシャル

EXAFSに於ける重要な多体効果のかなりの部分が光学ポテンシャルに吸収されるのを §2 で見た。光学ポテンシャルは他の電子分光、例えばLEED(電子の弾性散乱を利用)、EELS(電子の非弾性散乱を利用。励起前と後とでは電子の感ずる光学ポテンシャルは異なる)⁴⁾でも重要な役割を果たすので

ここで少し詳しく議論する。

光学ポテンシャルを多体理論から定義するとき主に三つの方法が使われる。一つはHedinらによる方法で^{1,3,4)}, V を光電子と標的との相互作用とすると標的の状態 n に対する光学ポテンシャル Σ_n は

$$\Sigma_n(E) = \langle n | \tilde{V} \tilde{G}(E) \tilde{V} | n \rangle \quad (25)$$

で定義される。ただし $|n\rangle$ は標的の固有状態であり

$$P = |n\rangle\langle n|, \quad Q = 1 - P, \quad \tilde{V} = PVQ + QVP \quad (26)$$

$$\tilde{G}(E) = (E - T - \langle n | V | n \rangle - H_s - QVQ + i\eta)^{-1} \quad (27)$$

ここで H_s は標的の多粒子ハミルトニアンである。(10) に現れた Σ は $|n\rangle$ が内殻空孔状態とすると, (25) を用いて求められる。第二の方法はWatsonらによる“coherent”一電子関数を用いて定義する抽象的なやり方である^{25,26)}。これに基づいて, 電子-原子弾性散乱の問題がByronらによって取り扱われている²⁷⁾。最近, Fujikawa, Hedinによって, (25) において V の中の直接交換相互作用を無視するとこの二つの光学ポテンシャルが同一であることが示された⁴⁾。(25) を用いる大きな利点の一つとして次の事実に注目しなければならない。十分大きな系(固体, 固体表面等)では, 標的の状態 n ($n > 0$) の光学ポテンシャル $\Sigma_n(E)$ と, 状態 0 の光学ポテンシャル $\Sigma_0(E)$ との間には

$$\Sigma_n(E) = \Sigma_0(E - E_n + E) \quad (28)$$

の関係が成立する^{3,4)}。ここで 0 と n は内殻軌道については同じ状況下でなければならない。つまり, ともに内殻が詰まっているか, あるいはともに空になっているかである。この関係を用いると, extrinsicなロスをするたび光電子の感ずる光学ポテンシャルが変わるが, その際, 光学ポテンシャルの計算はいつも Σ_0 の計算に帰着する。(9)

の導出に際してこの関係が用いられている。(25) の形の光学ポテンシャルをもう少し詳しく検討する。再び $\tilde{G}(E)$ に対して van Hove 展開を用いると³⁾, Σ_n は次のように展開できる。

$$\Sigma_n(E) = \sum_{m \neq n} \langle n | V | m \rangle G_{nm}^d(E) \langle m | V | n \rangle + \sum_{l \neq n} \sum_{m \neq n} \langle n | V G_{nm}^d(E) G_{ml}^d(E) V | n \rangle + \dots \quad (29)$$

ここで $G_{nm}^d(E)$ は n の状態を除外したヒルベルト空間での m についての対角グリーン関数, $G_{ml}^d(E)$ は n, m の状態を除外した空間での l についての対角グリーン関数である。例えば G_{nm}^d は次のように書き表わされる。

$$G_{nm}^d(E) = QP_m(E - H_o - \Sigma_{nm}(E) + i\eta)^{-1} \quad (30)$$

$$P_m = |m\rangle\langle m|, \quad H_o = T + H_s + \sum_{m'} P_{m'} V P_{m'} \quad (31)$$

Σ_{nm} は n を除外したヒルベルト空間中での m についての光学ポテンシャルである。十分大きな系では $\Sigma_{nm} \approx \Sigma_n$ と近似できるので⁴⁾, Σ_n を (29) の右辺第一項で近似し, 再び (28) を用いると次式が得られる。

$$\Sigma_n(E) \approx \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | V | m \rangle \langle m | V | n \rangle}{E - E_n - \hbar\omega_n - \Sigma_n(E - E_n + E_n) + i\eta} \quad (32)$$

求めるべき Σ_n が右辺の分母に現れているので, Σ_n についての自己無撞着な非線形方程式が得られた。しかし, それを数値的に求める問題は解決されておらず, (32) の自己無撞着方程式をどのように解くのが今後の大きな課題となる。(32) を直接解くかわりに次のような近似的光学ポテンシャルが電子-原子散乱でよく使われる。特に, Byronらの方法は以下に述べる密度汎関数法と同様に実用的でもあるので少しそれについて紹介する²⁷⁾。まず, (32) の右辺の分母にある $\langle m | V | m \rangle + \Sigma_n$ の項を無視し, その実部を評価する。それを分極ポテンシャルと呼ぶことがある。そのとき, $\text{Re}\Sigma_0(E_0 + \varepsilon) = \Sigma_{\text{pot}}$ は次のように表せる。

$$\Sigma_{\text{pot}}(E_0+\epsilon) = \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0|V|m\rangle \langle m|V|0\rangle}{\epsilon - T - (E_m - E_0)} \quad (33)$$

$E_m - E_0$ を平均励起エネルギー δE でおきかえ、 $k'^2 = k^2 - 2\delta E$ とすると、分極ポテンシャルの座標表示は次のようになる。ただし $\epsilon = k^2/2$

$$\Sigma_{\text{pot}}(E_0+\epsilon) = g_0(k'; r, r') A(r, r') \quad (34)$$

$$A(r, r') = \langle 0|V(X, r)V(X, r')|0\rangle - \langle 0|V(X, r)|0\rangle \langle 0|V(X, r')|0\rangle \quad (35)$$

X は標的の電子スピン座標を一括して表している。このように、上のような近似を導入してもまだ分極ポテンシャルは非局所的で、求めるのは困難であるが、Born 振幅

$$f_B(\mathbf{q}) = -4\pi^2 \langle \phi_{k'}^0, \Sigma_{\text{pot}} \phi_k^0 \rangle, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (36)$$

を媒介にして、 Σ_{pot} を局所化することができる。上式で ϕ_k^0 は平面波 $(2\pi)^{3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ である。(36) の支配的な寄与を求め、それを逆フーリエ変換することによって、 Σ_{pot} を局所化した分極ポテンシャル $V_{\text{pot}}(r)$ を求めることができる。 $V_{\text{pot}}(r)$ は (37) のような解析表示をもち、(38) のような漸近表示をとり、長距離まで及ぶ形をしている。

$$V_{\text{pot}}(r) = -\frac{\pi\alpha}{2ka^3\rho} \left(I_0(\rho) - L_0(\rho) - \frac{1}{\rho} [I_1(\rho) - L_1(\rho)] \right) \quad (37)$$

$$V_{\text{pot}}(r) \sim -\frac{\alpha}{2r^4} \left(1 + \frac{6a^2}{r^2} + \frac{135a^4}{r^4} + \dots \right) \quad (38)$$

ただし $a = k/2\delta E$, $\alpha = a \langle 0|Z^2|0\rangle$, $\rho = r/a$ で与えられ、 I_n は n 次の変形ベッセル関数、 L_n は n 次の変形 Struve 関数である。 δE が唯一のフィットパラメーターであるが、 δE の変化に $V_{\text{pot}}(r)$ はそれほど敏感でないので大きな問題は生じない²⁷⁾。

Fig. 2(a)(b) にはそれぞれ 200, 700eV の電子が Ne 原子から散乱される際の微分断面積の散乱角依存性を示している²⁷⁾。そこでは実験値 (丸, または

四角, 三角) と, 三つの計算方法, すなわち光学ポテンシャルを利用した Glauber 近似 (実線), 静的ポテンシャルのみを用いた Glauber 近似 (点線), 一次 Born 近似 (破線) が比較されている。光学ポテンシャルを用いると小さな散乱角において大幅な改善がなされていることがこれらの図を見るとわかる。散乱角が大きくなると, 光学ポテンシャルの影響は小さいこともわかる。この方法は, 独立した原子に対して提案された方法であるので, まだ固体の効果をどのようにして取り入れればよいのか等まだ未解決の問題を残しているが, 高いエネルギーの弾性散乱をかなり高い精度で計算できるものと期待される。

第三の方法は, 場の量子論で使われる 1 粒子グリーン関数の自己エネルギーが光学ポテンシャルになることを利用するやり方である²⁸⁾。この方法を用い, 実際の計算へ応用するには, 通常密度汎関数 (DF) 近似を利用する。すなわち, 電子ガスモデルで自己エネルギー Σ を計算し, Σ を電子密度 n の関数 $\Sigma(n, \epsilon)$ で表す。次に n を実際の電子密度 $n(r)$ で置きかえ, $\Sigma(n(r), \epsilon)$ を求める。電子ガスモデルに plasmon 極近似を用い, $\Sigma(n(r), \epsilon)$ を求める処理方法は Hedin-Lundqvist ポテンシャルとしてひろく利用されている^{29, 30)}。この種の DF 近似を採用した際には, 必然的に (14b) (15b) の展開が用いられることになる。

一方, XANES 領域のスペクトルが, ポテンシャルのとり方にどのように依存するかを調べた例があるのでそれを紹介する。Natoli のグループは, NaCl の NaK 吸収端 XANES を, クーロンポテンシャルに加えて, 次の三つの異なる交換-相関ポテンシャルを用いて計算した³¹⁾。; X_α 交換ポテンシャル (X_α), Dirac-Hara のエネルギーに依存する交換ポテンシャル (DH), Hedin-Lundqvist ポテンシャル (HL)。クラスターは 9 番目の殻まで考慮に入れて (123 原子を考慮) おり, その中で多重散乱は完全に考慮した。Fig. 3 にはそれらの計算スペクトルと実測値が比較され

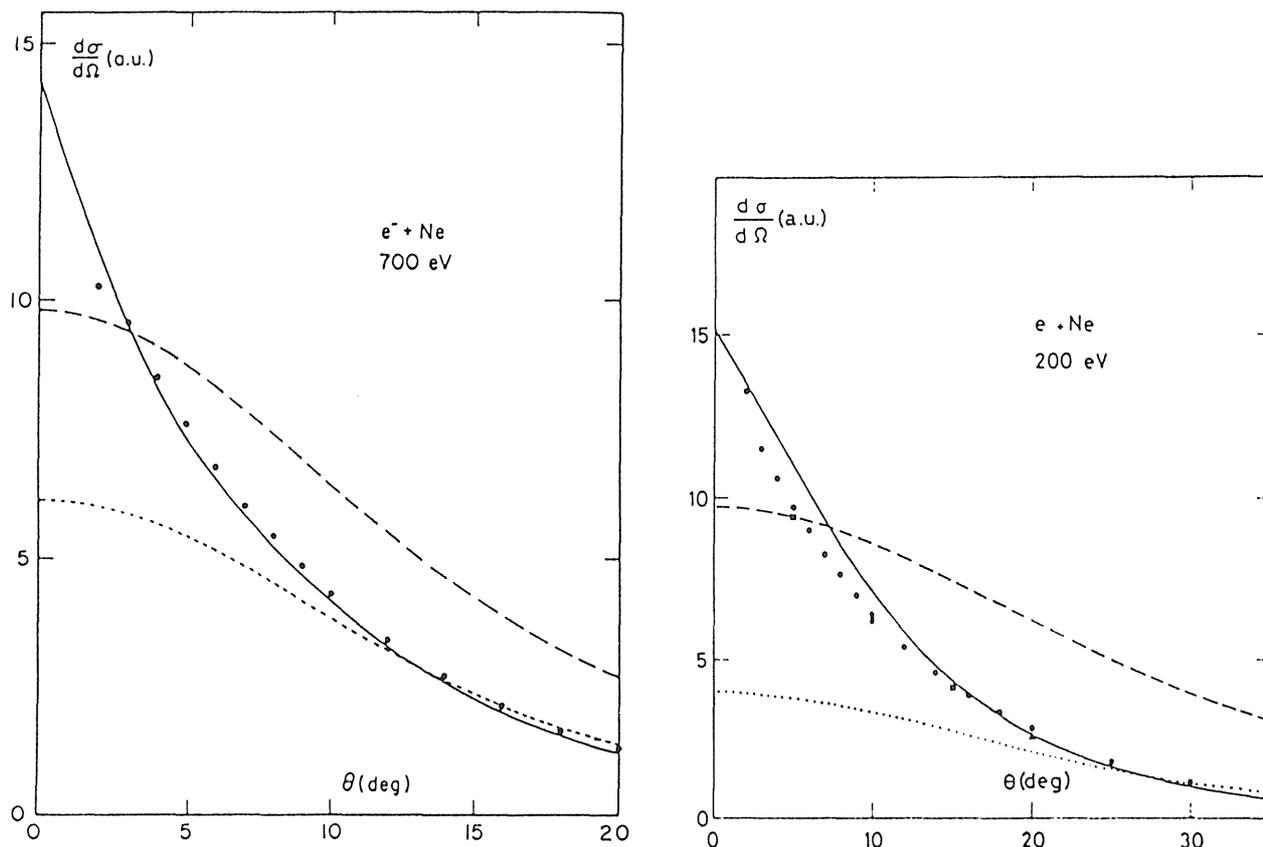


Fig.2 Small-angle differential cross section for the elastic scattering of 700 eV (a) and 200 eV (b) electrons by neon. The solid curve is the optical model result, the dashed curve is the first Born approximation and the dotted curve is the result obtained by using only static potential. The filled circles, squares and triangles represent the experimental results. The intensities are in arbitrary units²⁷⁾.

ていて、それを見ると全般的に理論と実験との対応は良好であるが、特に Hedin-Lundqvist ポテンシャルの一致は素晴らしいことが分かる。XANES 領域で光学ポテンシャルの虚部を一定にすることは粗い近似なので、(15b) の展開を利用する方が望ましい。

Hedin-Lundqvist ポテンシャルを更に簡単化して求める方法が Chouらによって提案されている³²⁾。この方法では、 Σ が運動量 p 、フェルミ波数 k_F で解析的に表示されているので応用に便利である。

Byronの方法、及び上述のDF近似の様々な方法とも、内殻空孔の効果は取り入れられていない。この効果の光学ポテンシャルへの影響は今後検討すべき重要な問題の一つであろう。

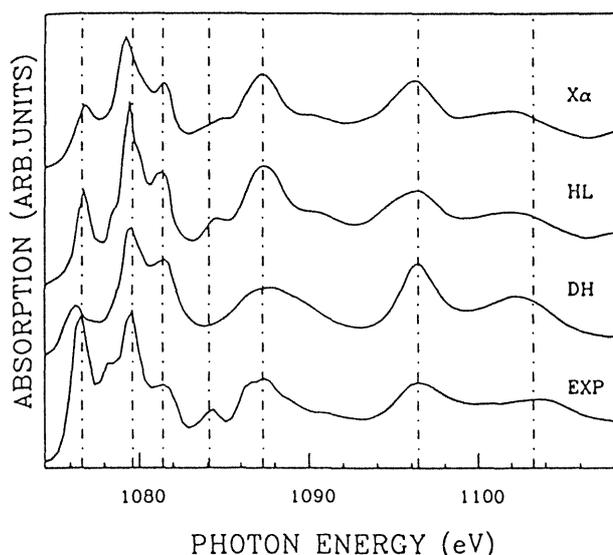


Fig.3 Na K-edge XANES of NaCl. Different choices for the potential (X_α , Hedin-Lundqvist, Dirac-Hara) for a nine³¹⁾ shell cluster and comparison with the experiment.

5. 内殻寿命, 原子振動の効果

XAFSにおける内殻寿命の効果を実験的に検討した最初の論文はStearnsの論文と思われる³⁹⁾。ここではけい光放出のみを2次の摂動で考慮している。EXAFS関数 $\chi(\epsilon)$ は、 ∞ の寿命に対して求められたEXAFS関数 $\chi_0(\epsilon)$ と寿命の分布を与えるローレンツ関数とのたたみこみで与えられる。

$$\chi(\epsilon) = \frac{\Gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_0(\xi) d\xi}{-\epsilon - \xi + i\Gamma/2} \quad (39)$$

内殻寿命 Γ が一定ならこの積分は容易に評価でき、次のように表される。

$$\chi(\epsilon) = \chi_0(\epsilon + i\Gamma/2) \quad (40)$$

内部ポテンシャル E_0 から測った光電子のエネルギー ϵ が Γ に比べて十分大きい際には、 $k^2/2 = \epsilon - E_0$ 、 $\epsilon + i\Gamma/2$ に対応する k を k' とすると、 $k'^2/2 = \epsilon - E_0 + i\Gamma/2$ が成り立つので、 $k' \approx k + i\Gamma/2k$ の関係を得る。(40)はエネルギーのスケールで表されているから、 k の表示にすると次のようになる。

$$\chi(k) = \chi_0(k + i\Gamma/2k) \quad (41)$$

例えば、EXAFSの主要な因子 $\exp(2ikR_0)$ は $\exp(2ikR_0)\exp(-\Gamma R_0/k)$ のように変更を受ける。すなわち寿命効果は平均自由行程と同じような減衰項を与える。それとともに位相関数、後方散乱振幅を $k + i\Gamma/2k$ で評価したものに変えるが、虚数でのそれらの値の評価は容易ではない。Fig. 4には金属銀に対して直接(39)から計算した(a) EXAFS関数 χ と(b)そのフーリエ変換を示している³⁹⁾。 Γ の増大とともに振幅は小さくなり、フーリエ変換したピークの高さも減少している。ただしピークの位置は殆ど動いていない。

Auger放出、けい光放出を両方とも取り入れ、さらにその崩壊過程を2次以上完全に取り入れても $\chi(\epsilon)$ は(39)の形に書けることが示されてい

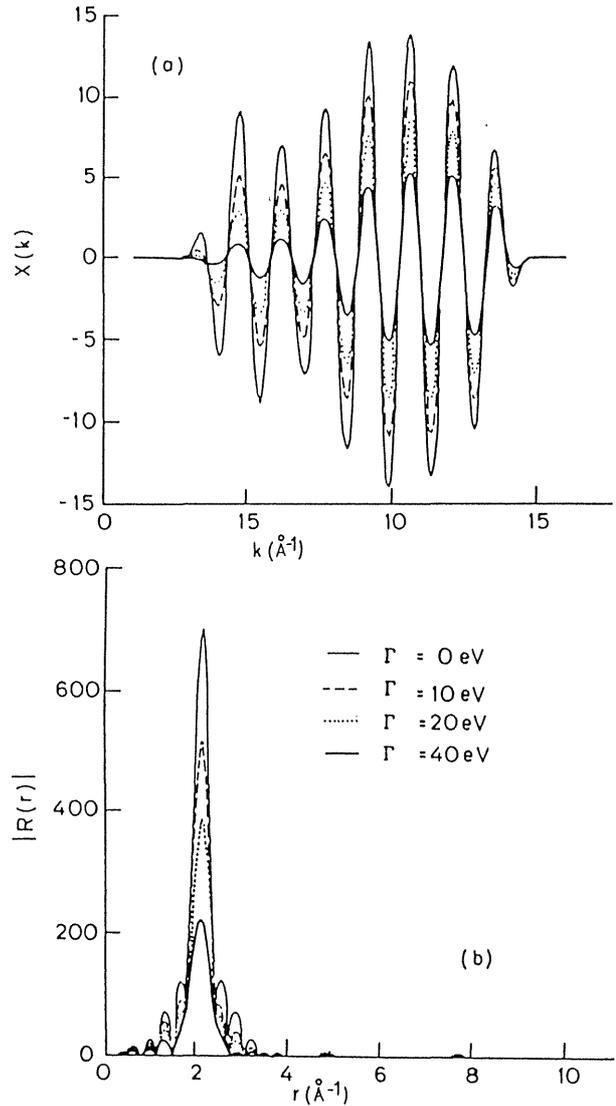


Fig. 4 (a) Calculated silver EXAFS spectra with different lifetime parameters Γ and (b) their Fourier transforms³⁹⁾.

る⁹⁾。寿命についてのより詳細な議論はref. 7に与えられているのでこれ以上立ち入らないことにする。唯、X線吸収端近傍、すなわちXANES領域では Γ を一定とする近似は正当化されていない点だけを指摘しておく⁷⁾。

格子振動の一回散乱EXAFSに及ぼす効果は、調和近似を用いると $\exp(-2k^2\sigma_0^2)$ の形で入ってくることはよく知られている。ここで σ_0 はDebye-Waller因子と呼ばれる量であり、X線、中性子回折で用いられているものとは異なって、2乗平均相対変位(MSRD)の意味を持っている。すなわ

ち

$$\sigma_s(T)^2 = \langle [u_\alpha - u_A] \hat{R}_{\alpha A}]^2 \rangle_0 \quad (42)$$

で定義される。ただし $\langle \dots \rangle_0$ は調和振動子近似での熱平均を表している。 u_α, u_A は周囲原子 α 及び X 線吸収原子 A の平衡位置 R_α, R_A からの変位, $\hat{R}_{\alpha A}$ は $R_{\alpha A} = R_\alpha - R_A$ の方向を向いた単位ベクトルを表す。

単原子 Bravais 格子の場合, σ_s は

$$\sigma_s(T)^2 = \frac{\hbar}{NM} \sum_{\alpha} |e(q\lambda) \cdot \hat{R}_{\alpha A}|^2 \frac{1 - \cos(q \cdot R_{\alpha A})}{\omega_s(q)} \coth\left(\frac{\hbar\omega_s(q)}{2kT}\right) \quad (43)$$

のようにそれぞれの分枝 λ の phonon のスペクトル $\omega_s(q)$ を用いて書き表される³⁴⁾。ここで $e(q\lambda)$ は $q\lambda$ モードの固有ベクトルである。(43) は $\omega_s(q)$ の詳細な q 依存性が分かれば直接計算できる。Sevillano らは Fe, Cu, Pt に対し直接計算から $\sigma_s(T)$ を求め, 典型的なパラメーターを用いた Debye 近似, Einstein 近似からの結果と比較した³⁵⁾。いずれの方法を用いても実験値とオーダー的には一致していた。

単位胞に複数の原子を含むもっと複雑な系に対して直接 (42) を計算するのは困難なので, X 線を吸収する原子のまわりの小さな分子の固有振動

数を求め, Einstein モデルで σ_s を計算する方法がよく使われている³⁶⁾。しかしこのモデルでは結晶の低温での熱的挙動を正しく記述できないことは周知の事実である。そこで Dalba らは音響フォノンの分枝には Debye 近似, 分散の小さな光学フォノンの分枝には Einstein モデルを用い, AgI の IL₃E XAFS で得られた実測の σ_s と良い一致を得た³⁷⁾。Table 1 にはこの系に対して得られた実測の MSRD, MSD (回折実験で得られる Debye-Waller 因子), Debye モデルで原子間相関を取り入れない場合と, 取り入れた場合の MSRD, および上述の Debye, Einstein モデルを共用したときの MSRD の 292K に於ける値と 50K に於ける値との差を示している。実測の $\Delta\sigma_s^2$ と最も良い一致を示すのは最後の計算方法であることが, この表から分かる。

固体表面吸着系³⁸⁾, 非晶質系³⁹⁾ の σ_s を計算する方法も提案されている。前者では phonon グリーン関数の連分数展開の利用法が述べられ, 後者では Debye, Einstein モデルの比較が行われている。

XANES 領域では, 短距離秩序で無限回の多重散乱を取り入れているので, Debye-Waller 因子の形で熱運動を取り入れることは困難だし, $\exp(-2k^2\sigma_s^2)$ の形から類推して, k の小さい領域

Table 1 Comparison between the EXAFS mean square relative displacements (MSRD) for the first and second coordination shells of iodine in AgI, the mean square displacements (MSD) calculated from phonon spectra, and the results of the approximate models utilized in this work. The comparison is made for the difference between the values at 292 and 50 K. The values are in \AA^2 .³⁷⁾

	$\Delta\sigma^2 = \sigma_{292\text{K}}^2 - \sigma_{50\text{K}}^2$	
	I-Ag	I-I
MSRD from EXAFS	0.010	0.043
MSD from phonon spectra	0.115	0.090
Debye uncorrelated model	0.025	0.025
Debye correlated model	0.010	0.017
Hybrid Debye + Einstein model	0.015	0.050

(XANES 領域) では熱運動による強度減少は小さいと思われる。しかしこの方面の研究はまだ行われていない。

この節で述べた効果についての理論的研究はまだ非常に少ないが、直接理論から Γ , σ を求めなくてもフィットパラメーターとして扱えるので、さしあたって実験データの解析に際しては困難はない。

6. 磁気 XAFS

最近、シンクロトロン放射光を右、左円偏向に分け、それから得られる磁氣的化合物の X 線吸収スペクトルの相違、いわゆる磁気円二色性 (MCD) が、磁気系のスピンも含めた電子状態の研究に有効であることが、多くの実験および理論の研究で明らかになってきた。その中で、特に EXAFS の MCD、すなわちスピン分極 EXAFS を取り扱った、多重散乱に基礎を置いた Brouder らの一電子理論をここで紹介しておく⁴⁰⁾。

K 殻からと L_{II} 殻からの X 線 MCD の取り扱いが大きく異なっている。K 殻ではスピン軌道相互作用は存在せず、放出された光電子がスピン軌道相互作用により分極するのに対し、 L_{II} 殻では始状態に於て既にスピン軌道相互作用が重要な役割を果たしている。勿論後者の場合でも終状態のスピン軌道相互作用があるが、始状態のその大きさに比べれば通常無視できる。以下、 L_{II} X 線 MCD のみを考える。 $|jm_j\rangle (m_j = -j, \dots, j)$ 軌道からの X 線吸収断面積は、 $p = \hat{\epsilon} \cdot r$, (9) の第 1 項のみを用い、 $a = 0$, $\Sigma = 0$ として (一電子近似を用い) ,

$$\sigma(\omega) = -\text{Im} \sum_{m_j} \langle jm_j | p^\dagger G^s(\epsilon) p | jm_j \rangle, \quad \epsilon = E_0 + \omega - E_0^* \quad (44)$$

と書ける。 $G^s(\epsilon)$ はスピン $s (= \pm \frac{1}{2})$ の光電子の固体中の伝播を記述するグリーン関数 $G^s(\epsilon) = (\epsilon - h_s + i\eta)^{-1}$ である。磁氣的系では、光電子のスピン向きによって固体中の原子との相互作用が異なる。円偏

光をスピン分極の方向 (z 方向) に入射したとすると、電気双極子演電子は $p^\dagger = \mp (4\pi/3)^{1/2} r Y_{1\pm 1}(\hat{r})$ となる。以下 $+$ を左、 $-$ を右円偏光と呼ぶ。 G^s はスピンの向きに依存し、 p は $Y_{1\pm 1}$ で表されているので、スピン軌道相互作用を受けた固有状態 $|jm_j\rangle$ を L, S の固有状態で展開することが重要になる。

$$|jm_j\rangle = \sum_{m_s} \langle lm - \frac{1}{2} s | jm_j \rangle R_{l\nu}(r) Y_{lm}(\hat{r}) |s\rangle \quad (45)$$

ここで $R_{l\nu}(r)$ は内殻軌道の動径部分である。対象とする試料が空間中に乱雑に配向している系では、(45) を (44) に代入し、 L_{II} , L_{III} 吸収端の X 線吸収強度が偏光の \pm に応じて次のように表される。

$$\sigma_{II}^+ = \sigma^+(2, 1/2) + 3\sigma^+(2, 1/2) + 2\sigma^+(0, 1/2) \quad (46)$$

$$\sigma_{II}^- = 3\sigma^+(2, 1/2) + \sigma^+(2, 1/2) + 2\sigma^+(0, 1/2) \quad (47)$$

$$\sigma_{III}^+ = 5\sigma^+(2, 3/2) + 3\sigma^+(2, 3/2) + \sigma^+(0, 3/2) + 3\sigma^+(0, 3/2) \quad (48)$$

$$\sigma_{III}^- = 3\sigma^+(2, 3/2) + 5\sigma^+(2, 3/2) + 3\sigma^+(0, 3/2) + \sigma^+(0, 3/2) \quad (49)$$

ここで $\sigma^+(l, j)$ はスピン上向きをもつ軌道角運動量 l の終状態へ遷移する確率を表している。スピン分極 EXAFS は $(\sigma^+ - \sigma^-) / (\sigma^+ + \sigma^-)$ に対応する。Schütz らは $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Gd 系に対して次の事実を見出している⁴¹⁾。 L_{II} で観測されるスピン分極 EXAFS $\delta\chi_{II}$ と、 L_{III} 吸収端で観測される $\delta\chi_{III}$ との間に

$$\delta\chi(k)_{III} \approx -2\delta\chi(k)_{II} \quad (50)$$

の関係が成立する。それを説明するために、先ずよく知られているように s 終状態への遷移強度は d 終状態へのそれと比較して十分に小さいので、無視する； $\sigma^+(0, j) \ll \sigma^s(2, j)$ 。次に $j=1/2$ と $j=3/2$ の内殻 p 軌道の動径関数を等しいと近似する。すると $\sigma^+(2, 3/2) \approx \sigma^+(2, 1/2) = \sigma^+$ 。この時 L_{II} 吸収端で、 $\sigma^+ + \sigma^- = 4(\sigma^+ + \sigma^-)$, $\sigma^+ - \sigma^- = -2(\sigma^+ - \sigma^-)$ 。 L_{III} 吸収端では、 $\sigma^+ + \sigma^- = 8(\sigma^+ + \sigma^-)$, $\sigma^+ - \sigma^- = 2(\sigma^+ - \sigma^-)$ 。従って、

上の (50) の関係が成立している。ここで、 $\delta\chi(k)_{\parallel} = (\sigma^+ - \sigma^-) / 4(\sigma^+ + \sigma^-)$ 。

次にスピン分極 EXAFS $\delta\chi(k) = (\sigma^+ - \sigma^-) / (\sigma^+ + \sigma^-)$ の具体的な表示を求める。スピン分極のある系では内部ポテンシャルエネルギーの値が上向きスピン、下向きスピンで異なるので、波数ベクトルがそれに対応して異なる。

$$k' = k + s\Delta k \quad (s = \pm \frac{1}{2}) \quad (51)$$

また散乱の位相のずれも上向きと下向きで異なるので

$$\delta_i' = \delta_i + s\Delta\delta_i \quad (52)$$

と書ける。これを通常の EXAFS の k, δ_i に代入して、 $\chi'(k')$ が求まるが、 $\Delta k, \Delta\delta_i$ の一次まで考慮すると、「平面波」近似で、 $\delta\chi$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} \delta\chi(k) = & \chi^+ - \chi^- = -\frac{\Delta k}{k} \chi(k) + 2(\Delta k R_a + \Delta\delta_1') \chi_c(k) \\ & + \sum_l \frac{1}{(kR_a)^2} \sum_l \Delta\delta_l' (-1)^l (2l+1) \sin(2kR_a + 2\delta_2' + 2\delta_l') \end{aligned} \quad (53)$$

ここで χ は通常の EXAFS 関数、 χ_c は χ の sin を cos に変えたものである。EXAFS の領域では $\Delta k/k$ は (53) の第 2, 第 3 項に比べて 1 桁以上小さいので無視できる。第 2, 第 3 項は通常の EXAFS の式とかなり異なっているのでスピン分極 EXAFS を直接解析して最近接原子間距離を求めるときには注意が必要である。第 2 項は散乱原子がスピン分極していなくても現れるが、第 3 項は散乱原子がスピン分極しているときにのみ生じる項である。Schütz らの実験事実をうまく説明するためには (53) の第 3 項が支配的でなければならない。いずれにしても、スピン分極 EXAFS を利用していくためには、今後 $\Delta\delta_i, \Delta k$ を正しく評価することが必要となる。なおここでは紹介しなかった吸収端近傍

の MCD に関しては、国内ですぐれた研究がでていることを触れておかねばならないだろう⁴²⁾。

7. 結論

EXAFS の理論は一見完成したとを感じる人が多いかもしれないが、ここに述べたようにまだ解決すべき多くの点がある。その一つは extrinsic, intrinsic 効果の干渉を直接計算することであり、もう一つは信頼できる光学ポテンシャルの計算方法の開発である。それに加えて注意すべき事は、光学ポテンシャルを採用したときには、(14a) のタイプの展開を利用するか、それとも (14b) のタイプの展開を利用するのかが問題になる。つぎはぎだらけの理論でなく、首尾一貫した取り扱いが大切であることをもう一度強調しておく。

XANES 理論に関しては、多重散乱形式は完成されているが、内殻寿命のエネルギー依存性の問題、格子振動の効果等多くの解決すべき問題が残されている。また XANES 領域では光電子がポテンシャルの形状に敏感であるので muffin-tin 近似を越えた取り扱いが、技術的な問題ではあるが、必要になる可能性もある。

謝辞

EXAFS の基礎理論について討論して下さった Lars Hedin 教授に、また原稿作成に協力して下さった横浜国大・工 齊藤聡氏に感謝いたします。

文献

- 1) L. Hedin; *Physica* **B158**, 344(1989).
- 2) T. Fujikawa; *Solid State Commun.* **44**, 527(1982).
- 3) L. Hedin; "Recent Progress in Many - Body Theories", Vol. 1, p307(Eds. Kallio, Pajanne and Bishop)Plenum Press,1988.
- 4) T. Fujikawa and L. Hedin; *Phys. Rev.* **B40**, 11507 (1989).
- 5) T. Fujikawa; unpublished work.
- 6) Dan Lu and J.J. Rehr; *Phys. Rev.* **B37**, 6126 (1988).
- 7) C - O. Almbladh and L. Hedin; *Handbook in Synchrotron Radiation*, ed. E.E. Koch(North - Holland) Vol. 1b (1983) p607.
- 8) C.R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M.F. Lopez and D.L. Foulis; *Phys. Rev.* **B42**, 1944 (1990).
- 9) T. Fujikawa; *Z. Phys.* **B54**, 215 (1984); **B67**, 111 (1987).
- 10) J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin and E.R. Davidson; *Phys. Rev.* **B17**, 560 (1978)
- 11) J.E. Inglesfield; *J. Phys.* **C16**, 403 (1983)
- 12) W. Bardyszewski and L. Hedin; *Phys. Scr.* **32**, 439 (1985)
- 13) T. Fujikawa; *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3244 (1986)
- 14) T. Fujikawa; *Core - Level Spectroscopy in Condensed Systems*, p213 (ed. by J. Kanamori and A. Kotani) Springer, 1988.
- 15) R.S. Williams, P.S. Wehner, G. Apai, J. Stöhr, D.A. Shirley and S.P. Kowalczyk; *J. Elect.Spect.* **12**, 477 (1977)
- 16) R.J. Baird, C.S. Fadley, S.M. Goldberg, P.J. Feibelman and M. Sunjic; *Surf. Sci.* **72**, 485 (1978)
- 17) R.Z. Bachrach and A. Bianconi; *Solid State Commun.* **42**, 529 (1982)
- 18) J.J. Rehr and R.C. Albers; *Phys. Rev.* **B41**, 8139 (1990).
- 19) C. Brouder, M.F. Lopez, R.F. Pettifer, M.Benfatto and C.R. Natoli; *Phys. Rev.* **B39**, 1488 (1989)
- 20) C. Brouder; *J. Phys. Cond. Matt.* **2**, 701(1990)
- 21) A.G. McKale, B.W. Veal, A.P. Paulikas, S.K. Chan and G.S. Knapp; *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988)
- 22) T. Fujikawa and K. Asakura; unpublished work.
- 23) M. Benfatto, C.R. Natoli, C. Brouder, R.F. Pettifer and M.F. Ruiz Lopez; *Phys. Rev.* **B39**, 1936 (1989)
- 24) S.J. Gurman, N. Binsted and I. Ross; *J. Phys.* **C19**, 1845 (1986).
- 25) A.L. Fetter and K.M. Watson; *Advances in Theoret. Physics* Vol. 1, p115 (ed. by K.A. Brueckner) Academic Press, 1965.
- 26) P.H. Dederichs; *Solid State Phys.* (ed. by H. Ehrenreich et al.) Vol. 27, p115, 1972.
- 27) F.W. Byron, Jr and C.J. Joachain; *Phys. Rev.* **A9**, 2559 (1974); **A15**, 128 (1977).
- 28) J.S. Bell and E.J. Squires; *Phys. Rev. Lett.* **3**, 96 (1959).
- 29) L. Hedin and B.I. Lundqvist; *J. Phys.* **C4**, 2347 (1971).
- 30) P.A. Lee and G. Beni; *Phys. Rev.* **B15**, 2862 (1977).
- 31) R. Gunnella, M. Benfatto, A. Marcelli and C.R. Natoli; *Solid State Commun.* **76**, 109 (1990).
- 32) S.H. Chou, J.J. Rehr, E.A. Stern and E.R. Davidson; *Phys. Rev.* **B35**, 2604 (1987).
- 33) D.G. Stearns; *Philos. Mag.* **B49**, 541 (1984).
- 34) G.Beni and P.M. Platzman; *Phys. Rev.* **B14**, 4908 (1976).
- 35) E. Sevillano, H. Meuth and J.J. Rehr; *Phys. Rev.* **B20**, 4908 (1979).
- 36) J.J. Boland and J.D. Baldeschwieler; *J. Chem. Phys.* **80**, 3005 (1984), **81**, 1145 (1984).
- 37) G. Dalba, P.Fornasini, F. Rocca and S. Mobilio; *Phys. Rev.* **B41**, 9668 (1990).
- 38) M - C. Desjonqueres and Guy Treglia; *Phys. Rev.*

B34, 6662 (1986).

39) P.P. Lottici; Phys. Rev. B35, 1236 (1987).

40) C. Brouder and M. Hikam; Phys. Rev. B43, 3809 (1991).

41) G. Schütz, R. Frahm, P. Mautner, R. Wienke, W. Wagner, W. Wielhelm and P. Kienle; Phys. Rev. Lett. 62, 2620 (1989).

42) S. Imada and T. Jo; J. Phys. Soc. Jpn. 59, 3358 (1990).

きいわーど

extrinsic, intrinsic ロス

内殻からX線によってたたき上げられた光電子波は固体の中を伝播し始めるが、その際に同時に固体の系を励起させるロス過程をintrinsicロスと呼ぶ。これはshake upあるいはoffとも呼ばれる。一方、その励起を受けずに動き回って、その際中にロスを受ける効果をextrinsicロスと呼ぶ。量子力学的にはその過程を分けられないので、強く干渉する。

boson 近似

電子励起（電子-空孔対生成）は、電子がフェルミ粒子であるために、同一占有軌道から同一空軌道へ二重励起するようなことはない。しかし、電子相関のためにこれらの軌道が強く混じり合って、電子励起がPauliの排他律の制限をほとんど受けなくなる場合が生じる。このとき電子励起を記述する演電子はboson交換関係を近似的に満足するようになる。その代表例がプラスモンで、高速電子を金属に入射して観察される多重プラスモンロス強度分布がポアソン分布に従うという事実がそれを示している。

