

解説

NEXAFS の理論(1)

藤川 高志

千葉大学大学院自然科学研究科*

NEXAFS Theory (1)

Takashi FUJIKAWA

Graduate School for Science, Chiba University

Recent progress in XAFS theory is reviewed, in particular basic many-body theoretical framework, and temperature effects are discussed in detail. We discuss many-body scattering theory and Keldysh Green's function theory approach for the basic framework for the XAFS theory. The latter has an advantage to describe finite temperature XAFS, and the former is flexible to include core-hole effect. As the topics in temperature effects in XAFS we discuss the path-integral centroid method to handle the strongly anharmonic systems. We also discuss the reason why the Franck-Condon factor is not important compared with the Debye-Waller factor. A short discussion on spherical wave thermal effects is also given. Short discussion is also given on the muffin-tin approximation and full potential, and on Hartree-Fock potential and optical potentials.

1. 序

現在使われている EXAFS の理論の原型は Sayers らの論文に遡るが、既に30年近くの歴史を持ち、その間多重散乱、球面波効果、温度効果、多体効果などを取り入れるように理論が洗練され、それとともに得られる情報の質、量ともに飛躍的に増大した。一方、吸収端近傍構造 (XANES あるいは NEXAFS) を解析するための幾つかの理論的方法の相互関係も次第に明らかになってきた。ここでは NEXAFS 理論を中心として XAFS 理論の現状を概観する。なお、スペースの関係で相対論効果および磁気効果などは触れることが出来なかった。

2. X 線吸収の基礎理論¹⁾

最初に散乱理論に基礎を置いた XAFS 理論について概観する。X 線光子 ω の吸収強度 $I(\omega)$ は Fermi の golden rule を用いると

$$I(\omega) = -2 \operatorname{Im} \langle \Phi_0 | H_{ep} (E - H + i\eta)^{-1} H_{ep} | \Phi_0 \rangle, \eta \rightarrow +0 \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $E = E_0 + \omega$ (E_0 は基底状態のエネルギー)、 H は電子系の全ハミルトニアンであり、 $H | \Phi_0 \rangle = E_0 | \Phi_0 \rangle$ を満足する。 H_{ep} は電子-光子相互作用ハ

ミルトニアンで、次のように書き表せる。

$$H_{ep} = \int \psi^\dagger(x) \Delta(\mathbf{r}) \psi(x) dx, \quad x = (\mathbf{r}, \sigma). \quad (2)$$

(1)の表式は多体散乱理論を利用するのに便利な形をしている。X 線の波長が X 線の吸収のおこる内殻軌道の拡がり比べて十分大きい場合、電気双極子近似が成立し、 $\Delta(x) \propto \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$ となる。 \mathbf{e} は入射 X 線の偏光方向を表し、z 方向に線偏光している場合 (3.a)、z 方向に入射し、+あるいは -円偏光している場合は (3.b) で書き表される。

$$\Delta(\mathbf{r}) \propto Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) r \quad (3.a)$$

$$\Delta(\mathbf{r}) \propto Y_{1, \pm 1}(\hat{\mathbf{r}}) r \quad (3.b)$$

内殻過程を取り扱う際よく用いられる電子ハミルトニアンは次の形を取る²⁾。

$$H = H_v + h + V + V_c b b^\dagger + \varepsilon_c b^\dagger b \quad (4)$$

ここで H_v は原子価電子の多体ハミルトニアン、 V_c は core-hole と原子価電子の間の相互作用ハミルトニアンで内殻空孔ができた時のみ作用する。 ε_c は内殻電子のエネル

* 千葉大学自然科学研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
TEL/FAX: 043-290-3699 E-mail: fujikawa@scichem.s.chiba-u.ac.jp

ギーで、その生成、消滅演算子は b^\dagger, b である。 h は光電子に作用する1電子ハミルトニアン、 V は光電子の非弾性散乱を記述する。射影演算子と Hedin の対角 Green 関数展開を用いると³⁾, intrinsic な振幅 $S_n = \langle n_v^* | b | \Phi_0 \rangle$, extrinsic なロス振幅 $V_{nm} = \langle n_v^* | V | m_v^* \rangle$ を用いて X 線吸収強度は次のように書き表せる⁴⁾。ただし、 $|n_v^*\rangle$ はコア空孔生成による空孔ポテンシャルを含んだ原子価ハミルトニアン $H_v^* = H_v + V_c$ の固有解であり、 $H_v^* |n_v^*\rangle = E_n^* |n_v^*\rangle$ を満足する。

$$I(\omega) = -2 |S_0|^2 \text{Im} \langle c | \Delta \hat{g}(\varepsilon) \Delta | c \rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \text{Im} \{ S_n^* S_0 \langle c | \Delta \hat{g}(\varepsilon - \omega_n) \langle n_v^* | V | 0_v^* \rangle \hat{g}(\varepsilon) \Delta | c \rangle + S_n S_0^* \langle c | \Delta \hat{g}(\varepsilon) \langle 0_v^* | V | n_v^* \rangle \hat{g}(\varepsilon - \omega_n) \Delta | c \rangle \} - 2 \sum_{n \neq 0} \text{Im} \langle c | \Delta \hat{g}(\varepsilon - \omega_n) \Delta | c \rangle |S_n|^2 - \dots \quad (5)$$

ここで $\varepsilon = \omega - (E_0^* - E_0)$ はノーマルな空孔状態が作られる時の光電子の運動エネルギー、また $\omega_n = E_n^* - E_0^*$ である。(5)の第1項は extrinsic ロスの効果を1粒子 Green 関数 $\hat{g} = (\varepsilon - h - \Sigma + i\eta)^{-1}$ の光学ポテンシャルに取り込んでいる。第2, 3項は extrinsic ロスと intrinsic ロスとの干渉項、第4項は intrinsic ロスを記述する。EXAFS を記述する際には(5)の第4項までを取り入れれば十分であるが、現在ひろく用いられている理論的な扱いでは、直接考慮に入れているのは第1項+第4項である⁵⁾。

XANES 領域を取り扱う際には、光学ポテンシャルがエネルギーによって急激に変化するので、ロスの立ち上がり近くでの X 線吸収強度のエネルギー依存性を議論するのに都合よくない。吸収強度 $I(\omega)$ は次のようにも書ける⁴⁾。

$$I(\omega) = -2 \text{Im} \langle c | \Delta \hat{G}(E) \Delta | c \rangle \quad (6.a)$$

$$\hat{G}(E) = |S_0|^2 \langle 0_v^* | G_0(E) + (G_0 V + X_c^\dagger) \times G(E) (V G_0 + X_c) | 0_v^* \rangle \quad (6.b)$$

$$X_c = \sum_{n \neq 0} |n_v^*\rangle (S_n/S_0) \langle n_v^*|, \quad (6.c)$$

$$G_0(E) = (E - H_v^* - h + i\eta)^{-1}, \quad G(E) = (E - H_v^* - h - V + i\eta)^{-1} \quad (6.d, e)$$

XPS の理論⁷⁾ 及び実験の結果から、 $(V G_0 + X_c) |0_v^*\rangle \Delta |c\rangle$ は $\varepsilon = \omega_n \sim 5\omega_n$ の低エネルギー領域では非常に小さな寄与しか与えない。XANES 領域では複雑な多体効果の微妙な destructive な干渉の結果、再び1電子近似が復活し、減衰しない1電子 Green 関数 $g = (\varepsilon - h + i\eta)^{-1}$ を用いればよいことになる。その結果 X 線吸収強度は簡単な次式で与えられる。

$$I(\omega) = -2 \text{Im} \langle c | \Delta g(\varepsilon) \Delta | c \rangle |S_0|^2 \quad (7)$$

ポテンシャルには光学ポテンシャルを用いる必要もないことに注意しなければならない。

次に散乱理論とは異なる別のアプローチを紹介しよう。密度演算子 $\rho(x) = \psi^\dagger(x)\psi(x)$, $\rho(xt) = \exp(iHt)\rho(x)\exp(-iHt)$ を使い、(1)式は次のように書き換えることができる。ただし、 Δ は(3.a, b)で与えられる。

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle 0 | H_{ep}(t)^\dagger H_{ep} | 0 \rangle \exp(i\omega t) dt = \int dx dx' \Delta(x) \Delta(x') \int_{-\infty}^{\infty} \langle 0 | \rho(xt) \rho(x') | 0 \rangle \times \exp(i\omega t) dt \quad (8)$$

(8)は絶対零度に対する定式化であるが、有限温度に拡張する際には基底状態での平均 $\langle 0 | \dots | 0 \rangle$ を $\text{tr}[\exp\{\beta(F-H)\} \dots]$ に変更すればよい。以下平均は熱平均を意味する。可約分極 $\pi^>(1, 2)$ は密度ゆらぎ演算子 $\delta\rho(1) = \rho(1) - \langle \rho(1) \rangle$ を用いて次のように定義されるので

$$i\pi^>(1, 2) = \langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \rangle = \langle \rho(1) \rho(2) \rangle - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \quad (9)$$

光吸収強度は可約分極と(9)の右辺第二項の寄与の和に書ける。しかし後者は励起を伴わないので、X線吸収には寄与しない。したがってエネルギー ω の X 線吸収強度は(10)のように書ける。

$$I(\omega) = i \int dx dx' \Delta(x) \Delta(x') \times \int_{-\infty}^{\infty} \pi^>(xt, x') \exp(i\omega t) dt \quad (10)$$

可約分極は直接計算するのは困難であるが、計算しやすい既約分極 P を用いて表すことができる。ただし W は遮蔽したクーロン相互作用である。

$$\pi(1, 2) = P(1, 2) + \int P(1, 3) W(3, 4) P(4, 2) d3d4. \quad (11)$$

(11)の第2項の $>$ 成分は、Langreth の定理を用いるか、Keldysh の方法を用いても計算できる。ここまでは事実上 golden rule 以外の近似は導入されていない。

できるだけ多くの相互作用を纏った形で展開すれば、光電子には自動的に光学ポテンシャルが作用し、有限の平均自由行程などが考慮に入ってくる。まず(11)の第1項既約分極 P のスケルトン展開を行う。その最低次の項は Fig. 1 のように書け、それは次式で与えられる。

$$iP^>(xt, x') \sim G^>(xt, x') G^<(x', xt) \quad (12)$$

$G^>$ は励起された電子の伝播を記述し、 $G^<$ は励起の起こ

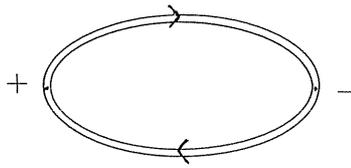


Figure 1. The lowest order skeleton Keldysh diagram for the X-ray absorption intensity. At the two end points it connects to electron-photon interaction operator Δ .

る占有状態を記述する。これらの Green 関数は電子間相互作用は完全に取り込んでいる。内殻励起過程では後者は次のように近似できる。

$$iG^<(x', xt) = -\phi_c(x)^* \phi_c(x') \langle b^\dagger(t) b \rangle \quad (13)$$

ただし ϕ_c は励起の起こる内殻軌道であり、 b はその一粒子状態の消滅演算子である。この式を(12), (10), (9)に代入すると最低次の項からの X 線吸収強度への寄与は、

$$I^{(0)}(\omega) = \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_{XA}^>(\varepsilon) G_c^<(\varepsilon - \omega) \quad (14)$$

$$G_{XA}^>(\varepsilon) = i \int dx dx' \Delta(x) \Delta(x') G^>(x, x'; \varepsilon) \phi_c^*(x) \phi_c(x') \quad (15)$$

$$G_c^<(\omega') = \int \langle b^\dagger(t) b \rangle \exp(i\omega't) dt \quad (16)$$

で与えられる。 $G_{XA}^>$ は内殻空孔の影響を受けないで光電子が伝播していく様子を記述する項で、XAFS の振動はこの項から生じる。空孔が存在しない状況下での熱平均を表しているので、Debye-Waller 因子は $G_{XA}^>$ から自然に現れる。 $G_c^<$ は intrinsic なロスと、空孔が存在することによる平衡位置変化の平均、すなわちフランク-コンドン効果が考慮されている。電子-phonon 相互作用はどちらにも現れうる。

既約分極のスケルトン展開の一次の項は Keldysh ダイアグラムで表すと Fig. 2 に示すような 4 つの項からなる。+, - はそれぞれ反時間順序の leg, 時間順序の leg を表す。(a), (b) のダイアグラムからの寄与は共鳴光電子放出と直接光電子放出項との干渉項で、共鳴エネルギー以外では寄与は小さい。(c), (d) のダイアグラムは intrinsic loss と extrinsic loss との干渉項である。

3. 多重散乱 XAFS 理論

2 での議論から、EXAFS では減衰 Green 関数 \hat{g} , XANES の解析には減衰しない Green 関数 g を用いればよいことが分かったが、系の複雑な構造を 1 電子 Green 関数にうまく反映させるためにはサイト T 行列でそれを展開すればよい。以下(7)式に話を限定する。 $g(\varepsilon) = g(\mathbf{r},$

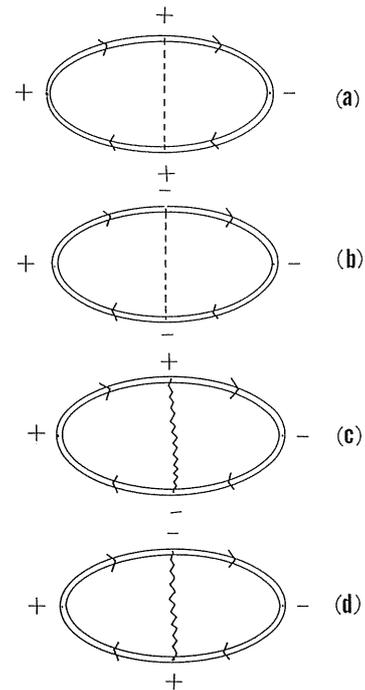


Figure 2. The first order skeleton Keldysh diagrams for the X-ray absorption intensity from P. The diagrams (a) and (b) describe no loss absorption intensity, whereas (c) and (d) are the interference terms between the intrinsic and the extrinsic losses.

$\mathbf{r}'; \varepsilon)$ の \mathbf{r}, \mathbf{r}' はともに X 線を吸収する原子 A の内殻軌道 c の拡がり程度に強く局在化しており、そのことを考慮すると次のように展開できる。

$$g = g_A + \sum_{\alpha(\neq A)} g_A t_\alpha g_A + \sum_{\alpha \neq \beta(\neq A)} g_A t_\beta g_\alpha t_\alpha g_A + \dots \quad (17)$$

第 3 項では α, β 原子ともに吸収原子 A とは異なっている。 g_0 は 1 電子自由 Green 関数, $g_A = g_0 + g_0 t_A g_0$ は原子 A でのポテンシャルを完全に取り入れた 1 電子 Green 関数である。

今入射 X 線が z 軸方向に線偏光していると仮定すれば、(3.a) の形の遷移演算子を用いることができる。各サイトでのポテンシャルを球平均し (muffin-tin potential), (17) の展開を利用すれば、光電子の周囲原子による無限回散乱を取り込んだ X 線吸収強度を表す式

$$I(\omega) = -\frac{8}{3} \text{Im} \left\{ \sum_{LL'} i^{l-l'} \exp\{i(\delta_l^A + \delta_{l'}^A)\} \times \rho(l) \rho(l') \right. \\ \left. \times G(L_c 10 | L) G(L_c 10 | L') (t^{-1})_{LL}^{AA} [(1-X)^{-1}]_{LL}^{AA} \right\} \quad (18)$$

を得る⁶⁾。ここで $\rho(l)$ は原子 A での内殻軌道 c と角運動量 l の部分波との双極子動径積分である。 $G(L_c 10 | L)$ は

Gaunt 積分 $\int Y_{L_c}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}$ であり、 t_{β}^{α} はサイト α でのサイト T 行列の角運動量表示である。球対称ポテンシャルに対しては対角化されており、位相シフト δ_{β}^{α} を用いて、 $t_{\beta}^{\alpha} = -[\exp(2i\delta_{\beta}^{\alpha}) - 1]/(2ik)$ によって表せる。 X は次式で定義される量で、角運動量 L' で β 原子から出ている光電子波が原子 α に角運動量 L で到達し、そこで球対称ポテンシャルによって角運動量を保存したまま散乱される振幅を記述する。

$$X_{LL'}^{\alpha\beta} = t_{\beta}^{\alpha} G_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) (1 - \delta_{\alpha\beta}) \quad (19)$$

ただし $G_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})$ は 1 電子自由 Green 関数の角運動量表示である。位相シフトは α 原子の電子状態を反映しているが、 $G_{LL'}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})$ は幾何構造を反映している。

XANES 領域では光電子の運動エネルギーが小さく、周囲の原子による散乱が強く(18)のように無限回の多重散乱を取り入れる必要がある。 X の次元がどれくらいになるか見てみよう。考慮する部分波の最大の角運動量 l_{\max} を 3 (f 波) までとり、50 原子のクラスターを考慮に入れると、 X の次元は $16 \times 50 = 800$ にもなり、このような大きな次元の逆行列の計算には多くの時間を要する。

しかし、(18)式から分かるように XAFS では大きな次元の逆行列の内ほんの一部しか計算する必要がない。この特徴を利用し、 $(1-X)^{-1}$ の計算で重要な多重散乱は無限回取り入れるが、重要でない散乱は近似的にしか考慮しない方法が開発された⁶⁾。最近その方法が幾つかの系に応用され、原子が密に詰まった鉄などの系では計算時間が約 1/20 程に短縮された⁸⁾。

形式的には(18)式は光電子の運動エネルギーが大きな EXAFS にも応用できる。しかしながら、 $l_{\max} = 20$ とすると、X 線吸収原子の他に 1 つの原子を考慮するだけで行列 X の次元は 882 にもなる。実用的な面からすれば(18)をそのまま EXAFS の解析に用いることはできない。一方光電子のエネルギーが大きくなると原子からの散乱は弱くなり有限回の散乱を考えるだけで十分になる。すなわち、 $(1-X)^{-1}$ の X に関する展開が速く収束する。

$$(1-X)^{-1} = 1 + X + X^2 + X^3 + \dots \quad (20)$$

ただし X の 1 次の項は(19)の $1 - \delta_{\alpha\beta}$ の制限のために 0 になってしまう。すなわち EXAFS での「1 回散乱」項は X^2 の項であり、光電子回折の「2 回散乱」項に相当する^{9,10)}。

(20)の展開をただ用いただけでは計算は楽にならない。Rehr らはグリーン関数 $G_{LL'}$ に対し、次のような分離表示を求め、その主要項のみを利用して球面波効果を正しく取り入れた EXAFS の多重散乱公式を導出した¹¹⁾。

$$G_{LL'}(\mathbf{R}) = \frac{\exp(ikR)}{kR} \sum_{\mu\nu} \tilde{\Gamma}_{\mu\nu}^L(z) \Gamma_{\mu\nu}^{L'}(z)^*, \quad (21)$$

$$z = (2ikR)^{-1}$$

ここで β は $\hat{\mathbf{R}}$ を z 軸に一致するように座標軸を回転させる Euler 角であり、それに対応する回転行列 D を用いて $\Gamma, \tilde{\Gamma}$ は、

$$\tilde{\Gamma}_{\mu\nu}^L(z) = D_{\mu\mu}^L(\beta) \tilde{\gamma}_{\mu\nu}^L(z), \quad \Gamma_{\mu\nu}^{L'}(z) = D_{\mu\mu}^{L'}(\beta)^* \gamma_{\mu\nu}^{L'}(z) \quad (22)$$

となる。 $\gamma, \tilde{\gamma}$ の具体的な形は文献11)に掲載されている。(21)の展開で大切な点は、 $kR \gg 1$ の場合最も重要な寄与を与えるのは $\mu = \nu = 0$ の項であることである。必要であれば $(kR)^{-1}$ の補正を含んだ次の項を取り入れていけばよい。 $\mu = \nu = 0$ の項でもすでに球面波効果を取り込んでいる点に注意しなければならない。この項への補正は R 方向へ進行するヘリカルな成分になっている。少数の μ, ν 成分しか考慮しなければ $l_{\max} = 20$ でも容易に L, L' についての和を計算でき、平面波近似の場合と大きな計算時間の差がなくなる。Rehr らはこの方法を用いて、有限回の光電子の多重散乱を効率よく計算する FEFF と呼ばれる EXAFS 解析プログラムを開発した。それは現在世界で最もよく使われている EXAFS 解析プログラムとなっている。(21)において $\mu = \nu = 0$ の項のみを考慮し、さらに $kR \gg 1$ の極限表示を用いると通常の平面波 EXAFS の多重散乱公式が得られる。

4. 温度効果

干渉効果を利用した散乱強度に見られる振動現象は、一般に原子の熱振動、あるいは静的乱れによって振幅が小さくなる。そのような物理現象を記述する因子が Debye-Waller 因子で、XAFS ばかりでなく X 線、中性子回折でも現れる。XAFS の Debye-Waller 因子には X 線吸収原子と周囲原子との相対変位の振動が効いてくるが、回折現象では個々の原子の振動が別々に効いてくるという差がある。

EXAFS の熱因子を最初に理論的に取り扱ったのは Beni と Platzman で、原子振動を調和近似で近似した¹²⁾。EXAFS の原子の位置の情報は $\exp(2ikR_{\alpha})$ の形で含まれている。ただし、 $R_{\alpha} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_A|$ である。これを、平衡原子間距離 R_{α}^0 と \mathbf{R}_{α}^0 方向に射影した相対変位 $\Delta_{\alpha} = \hat{\mathbf{R}}_{\alpha}^0 \cdot (\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}_A)$ とに分ける。 $\mathbf{u}_{\alpha}, \mathbf{u}_A$ は原子 α, A (X 線吸収原子) での平衡位置からの変位を表す。従って熱振動の影響の平均を取ればよいのは $\exp(2ik\Delta_{\alpha})$ の部分である。調和近似では Mermin の定理が利用でき¹³⁾、

$$\langle \exp(2ik\Delta_{\alpha}) \rangle = \exp(-2k^2 \langle \Delta_{\alpha}^2 \rangle) \quad (23)$$

の関係が成り立つ。

非調和振動の効果が入ってくると(23)の左辺の平均がどのように表されるかを最初に cumulant 展開を用いて系統的に解析したのは Stern らであった¹⁴⁾。この展開を用いると¹⁵⁾,

$$\langle \exp(2ik\Delta_\alpha) \rangle = \exp \left(\sum_{n=1} \frac{(2ik)^n}{n!} \langle \Delta_\alpha^n \rangle_c \right) \quad (24)$$

と書ける。ここで $\langle \Delta_\alpha^n \rangle_c$ は n 次の cumulant である。cumulant 展開も一種の摂動法で、非調和性が強いと(24)の右辺の展開は収束しないことも起こりうる¹⁶⁾。EXAFS の解析で cumulant 解析が特に優れているのは、次の2点である。(i)(23)からわかるように、最も重要な調和振動からの寄与は2次の cumulant にのみ現れる、(ii)各次数の cumulant は異なる k 依存性を示し、実験結果の解析から別々に各次数の cumulant $\langle \Delta_\alpha^n \rangle_c$ を求めることができる、という点である。各次数の cumulant は、結晶に対しては温度グリーン関数を用いた多体摂動法^{17,18)}、有限の系では密度行列に対する摂動展開¹⁹⁾を用いて具体的な計算が行われている。

上で述べたように非調和性が大きい2重井戸型ポテンシャルのような系ではそもそも cumulant 展開が使えるかどうか問題となる。最近 Fujikawa, Miyanaga らは経路積分を用いた self-consistent な有効ポテンシャルを用いてこの問題を検討した^{16,20,21)}。この方法では、局所演算子 A の期待値 $\langle A \rangle$ は古典統計力学での期待値の計算に用いられる確率密度 $P(q)$ が温度に依存するようになるが、同じ形

$$\langle A \rangle = \int A(q) P(q) dq \quad (25)$$

で表される。ただし、 $P(q)$ には重要な量子効果を取り込まれていて、温度に依存する有効ポテンシャル $V_L(q)$ を用いて次の形で表される。 $N(\beta)$ は規格化因子である。

$$P(q) = N(\beta) \exp[-\beta V_L(q)] \quad (26)$$

高温での極限では $V_L(q)$ は元の原子間ポテンシャル $V(q)$ になり古典近似が再現される。低温では有効ポテンシャル $V_L(q)$ は量子効果のためにポテンシャル $V(q)$ とは大きく異なっている。この理論解析によって明らかになった重要な点は、「EXAFS の解析によって直接求められるのは元の原子間ポテンシャル $V(q)$ ではなく、量子効果の衣を着た有効ポテンシャル $V_L(q)$ である」という点である。

2重井戸型ポテンシャルに対する1次元系の熱因子 $\langle \exp(2ikq) \rangle$ は、cumulant 解析が使える限りにおいて正になる。それにもかかわらず経路積分から求めた確率密度 $P(q)$ を用いてこの平均値を計算すると Fig. 3 に示すよう

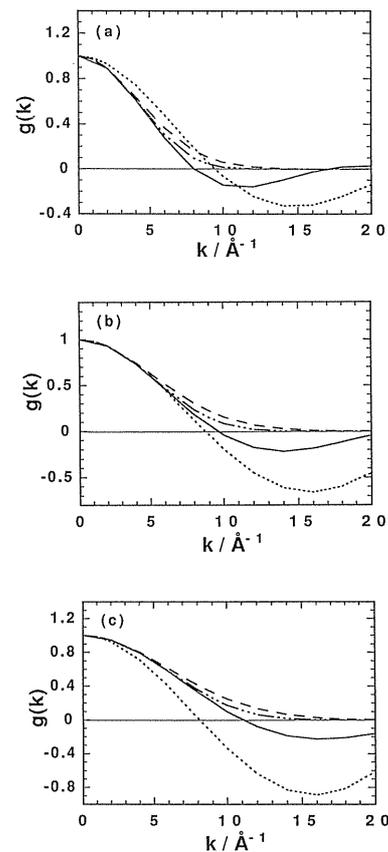


Figure 3. The classical (dotted line) and quantum (solid line) damping function $g(k)$ for Cu-O system with the double-well potential at (a) $T=300$ K, (b) 80 K and (c) 30 K. The cumulant expansion for $g(k)$ are also shown up to the second order (dashed lines) and fourth order (three-dots-dashed lines). The parameters for Cu-O in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ are used which are proposed by Mustre de Leon *et al.*, $\varepsilon\sigma^4=200 k_B$, $\sigma=0.1 \text{ \AA}$ and $\theta_E=523 \text{ K}$ by Crozier *et al.* From these values we have $\bar{g}=2.615$. They are compared with the damping function $g(k)$ in up to second (long dashed line) and up to fourth order (three-dots-dashed line) cumulant expansion¹⁶⁾.

にこれが負になるエネルギー領域が現れ、cumulant 解析の破綻を示している¹⁶⁾。経路積分を用いた大変興味深い EXAFS 熱因子の研究として、Yokoyama による仕事がある^{22,23)}。上述の経路積分で求めた有効ポテンシャルを原子間ポテンシャルに用い、古典的モンテカルロシミュレーション法から各々の次数の cumulant を計算している。

XAFS では内殻励起を伴っているの、いわゆる Franck-Condon 因子も考慮に入れなければならない。最近 XAFS に及ぼす Debye-Waller 因子、Franck-Condon 因子が理論的に検討された。従来このような問題は散乱理論を基礎にしてその相対的重要性が議論された⁴⁴⁾。その理論的枠組みでは具体的な議論は1回散乱の EXAFS しか応用できない。Keldysh Green 関数 (非平衡 Green 関数) の方法では、これら2つの因子はたたみ込みの形で表されており、取り扱いが便利である¹⁾。(15), (16)式で考慮されている全体のハミルトニアン (ハイゼンベルク表示で入ってくる) は phonon 効果を含む一般的な形で

なければならない。そのようなハミルトニアンは断熱近似では次のようにして2段階で作られる。最初に次のような電子ハミルトニアンを考える。

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (27)$$

ここで T_e は電子の運動エネルギー、 V_{en} は電子と核との相互作用、 V_{ee} は電子間、 V_{nn} は核の間の相互作用エネルギーである。全体のハミルトニアンは

$$H = H_e + T_n = H_e - \langle H_e \rangle + T_n + \langle H_e \rangle \quad (28)$$

と書ける。ここで T_n は核の運動エネルギーである。核の運動に対しては、断熱ポテンシャル $\langle H_e \rangle$ を平衡位置 \mathbf{Q}_0 の周りで展開して求める事ができる：

$$\begin{aligned} \langle H_e \rangle &= \langle H_e \rangle_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0)_i \frac{\partial^2 \langle H_e \rangle}{\partial Q_i \partial Q_j} (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0)_j + \dots \\ &= \langle H_e \rangle_0 + V_0(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0) \end{aligned} \quad (29)$$

一方、X線を吸収してコアに空孔ができた後は、 H は空孔のあるハミルトニアン H_v^* を用いて

$$H = H_v^* - \langle H_v^* \rangle_c + T_n + \langle H_v^* \rangle_c \quad (30)$$

と書ける。 $\langle H_v^* \rangle_c$ はコアに空孔のあるノーマルな状態 $|0^*\rangle$ での平均値を表す。コアに空孔ができた後すぐに局所的な平衡状態が作られるが、その核の平衡位置 \mathbf{Q}_c は元の平衡位置 \mathbf{Q}_0 とは若干異なっている。(29)と同様にして、次式を得る。

$$\langle H_v^* \rangle_c = \langle H_v^* \rangle_c^0 + V_c(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_c) \quad (31)$$

最初の期待値をそれぞれの平衡位置での期待値に置き換えると、全ハミルトニアンはコアに空孔があるかないかで2通りに書ける。

$$H = H_e + H_{vib}^0 = H_v^* + H_{vib}^c \quad (32)$$

ただし、 H_{vib}^0 , H_{vib}^c はそれぞれコアに空孔がないとき、あるときの振動ハミルトニアンである。このハミルトニアンを用いて(16)の $G_c^<(\omega)$ は、コア電子のスペクトル関数 $A_c(\omega)$ と phonon スペクトル関数 $D_{ph}(\omega)$ のたたみこみで表すことができる；

$$\begin{aligned} G_c^<(\omega) &= \int d\varepsilon A_c(\varepsilon) D_{ph}(\omega - \varepsilon) \\ D_{ph}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \exp(iH_{vib}^c t) \exp(-iH_{vib}^0 t) \rangle \end{aligned} \quad (33)$$

$$\times \exp(i\omega t). \quad (34)$$

変位 $\mathbf{Q}_c - \mathbf{Q}_0$ の1次までを考慮して、 $D_{ph}(t)$ を正確にSchwingerの方法で計算する。その結果、多重散乱が効いてきても、しきい値近傍の white line の形状を議論する場合を除き、Franck-Condon効果は重要でなく、Debye-Waller因子のみを考慮に入れば十分であることが分かった¹⁾。

3節で述べた球面波効果は、原子振動を考慮する場合もXAFSの理論において重要な役割を果たす。このような球面波熱効果の生じる理由は、原子振動により散乱球面波の曲率が変化したり、ヘリカルな成分が混じってきたりするためである。球面波熱効果を取り入れる方法は基本的には角運動量表示のGreen関数に対する次の公式を利用している²⁴⁻²⁶⁾。

$$G_{LL'}(k\mathbf{R}^0 + k\mathbf{u}) = \sum_{L''} G_{LL''}(k\mathbf{R}^0) J_{L'L''}(k\mathbf{u}) \quad (35)$$

$$\begin{aligned} J_{L'L''}(k\mathbf{u}) &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{u} \cdot \mathbf{M}) \\ &= \int Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{k}}) \exp(i\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{k}}) d\hat{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (36)$$

ここで \mathbf{M} は各成分が行列で表されるが、0以外の行列要素はわずかしかない。この展開式を利用して、1回散乱のEXAFSを \mathbf{M} のべき級数で表す方法^{24,27)}、変位を含むGaunt積分表示を用いる方法^{25,26)}、部分和を取って平面波熱効果と球面波熱効果とに分ける方法などが提案されている^{28,29)}。しかしこれらの方法は多重散乱EXAFSあるいはXANESの解析に拡張するのは困難である。最近、近似的に球面波熱効果を精度良く取り扱う方法が開発され、XANESの温度効果の解析にも応用された^{30,31)}。この近似では、(19)式の行列 X は温度に依存するようになり次のように書ける。

$$\begin{aligned} X^{\alpha\beta}(T) &= X^{\alpha\beta} \{1 - k^2(\mathbf{M} - \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta}^0) \cdot U^{\alpha\beta} \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta}^0\} \\ &\quad \times \exp(-k^2 \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta}^0 \cdot U^{\alpha\beta} \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta}^0 / 2) \end{aligned} \quad (37)$$

ここで温度に依存するテンソル $U^{\alpha\beta}$ は次式によって定義されている。

$$U_{ij}^{\alpha\beta} = \langle (u_\alpha - u_\beta)_i (u_\alpha - u_\beta)_j \rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (38)$$

XANES領域では光電子の波数ベクトル \mathbf{k} の大きさは小さいので、熱振動効果は通常小さい。しかし、超臨界流体系のような揺らぎの大きな系ではXANESスペクトルにも熱振動効果は重要な役割を果たすようになる。例として、超臨界キセノン流体中に溶解したブロムナフタレンの臭素K-XANESスペクトルのBr-Xe間のDebye-Waller因子 σ 依存性を **Fig. 4** に示している³²⁾。Xeは臭素の周

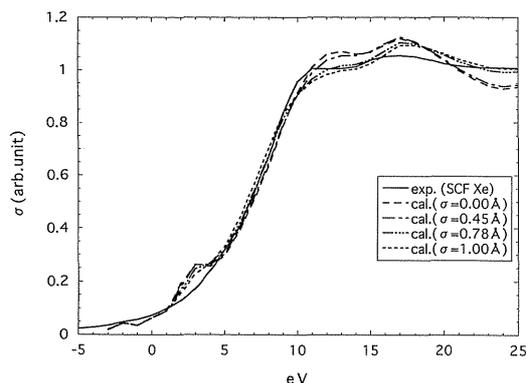


Figure 4. Calculated Br K-edge XANES spectra for six Xe coordination model (Br-Xe=4.85 Å) compared with the measured spectrum. The XAFS Debye-Waller Factor σ between the Br-Xe pair is changed from 0.0 Å to 1.0 Å³².

りに4.85 Åの距離に6配位していると仮定され、 σ は0.0 Åから1.0 Åまで変化させている。小さなDebye-Waller因子に対しては実験で観測されている11, 16 eV付近のピークが大きすぎるが、その値を大きくすると実測との一致が改善されている。

5. ポテンシャル

1節で大部分の多体効果は光学ポテンシャルの形で取り込まれることを見た。ポテンシャルはXAFS理論の根幹をなしていることがわかる。ポテンシャルの扱いに関して大別して2つの問題が存在する。1つはポテンシャルの形状に関する問題である。もう1つは光学ポテンシャルを

いかにして出来るだけ正確に計算するかである。

最初にポテンシャルの形状について考える。各原子の周りの半径 a の球内ではポテンシャルは球対称で、それ以外では一定の値 E_0 となるようなポテンシャル、いわゆるmuffin-tin (MT) ポテンシャルがXAFSの解析にひろく用いられてきた。この扱いでは、サイトT行列の角運動量表示には非対角成分が現れないので、XANESの式も(18)のように比較的簡単な形を取る。fcc金属のような充填率の大きな系では一定ポテンシャルの領域が小さいためにMTポテンシャル近似は良い近似となっているが、ダイヤモンドのようなすき間の大きい方向性をもった結合をしているような系ではあまり良い近似だとはいえない。MT近似を越える1つのやり方としては、重なりを許すやり方があり、バンド計算などでは改善が見られる場合もあるがその方法の理論的な根拠を正当化する事は困難である。もう1つのやり方としては、MTポテンシャルの一定ポテンシャルの制限を取り払うやりかたで、fullポテンシャルの方法と呼ばれている。そのようなポテンシャルを用いてXAFSの計算を行うための幾つかの方法が提案されている。中でもNatoliらの方法を用いて³³⁾、FoullisらはCl₂³⁴⁾、HCl³⁵⁾へ応用して、non-MTポテンシャルの効果がどの程度XANESスペクトルの計算に効いてくるかを検討している。後で述べる X_α ポテンシャルを用い、彼らはHClの塩素K-吸収XANESスペクトルをMTおよびfullポテンシャルで計算して比較を行った。Figure 5にはその結果が示してあるが、(a)、(b)は自由原子の電荷密度を用いてそれぞれMT, fullポテンシャルを作り、それをもとにして計算したスペクトルである。

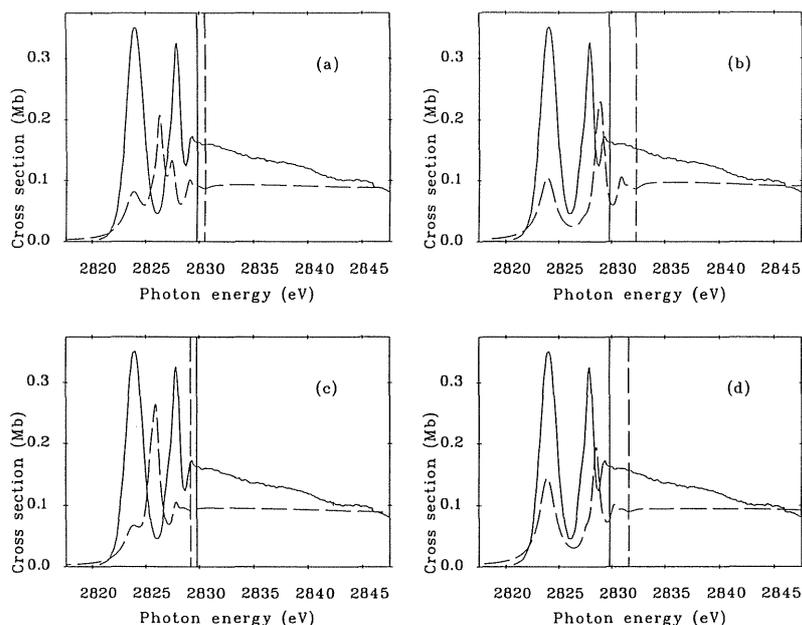


Figure 5. Comparison between theory (broken lines) and experiment (solid lines) for HCl: (a) MT OFA, (b) FP OFA, (c) MT SCF, and (d) FP SCF. Theoretical curves are shifted in energy to align the first peak with experiment by (a) 3.0, (b) 4.8, (c) 1.7, and (d) 4.1 eV. Vertical lines mark the continuum threshold³⁵⁾.

(c), (d)では SCF で計算した分子内の電荷密度を用いてそれぞれ MT, full ポテンシャルを作り, それをもとにして計算したスペクトルである。連続吸収の立ち上がりより低エネルギー側の構造は MT か full かで大きく異なっている。また, 電荷分布の取り方でかなり変わってくる。

次に理論の枠組みによって定まるポテンシャルの近似であるが, これも大別して光電子と標的との動的な, すなわち光電子の運動エネルギーに依存する相互作用を取り入れた光学ポテンシャルと, 静的な相互作用しか含まないポテンシャルとに分類される。後者の代表は Hartree-Fock ポテンシャルである。前者の近似では光電子波の減衰が自動的に取り込まれる。

Hartree-Fock ポテンシャルでは, 非局所な交換ポテンシャルをそのまま計算するのであるが, これを簡単にして局所近似で置き換える幾つかの方法も提案されている。その中でも代表的な方法の一つとして前述の X_α ポテンシャルがある。この場合, 交換ポテンシャルはエネルギーに依存しない局所電荷密度 $\rho(r)$ の $1/3$ 乗に比例する項で近似されている。このポテンシャルを用いて束縛状態の電子状態を計算するとかなり良い結果が得られることが多いが, 高エネルギー電子散乱を計算する際には本質的な欠点がある。高エネルギー電子散乱の散乱振幅への交換ポテンシャルの寄与は, 激しく振動する積分によって支配され, その効果は小さくなる。一方, X_α ポテンシャルはエネルギーに依存せず, 高エネルギー散乱でも依然大きな寄与を与える。そのような欠点を改善したのが, エネルギーに依存する局所密度交換ポテンシャルである Dirac-Hara のポテンシャルであり, ひろいエネルギー範囲での電子の散乱を記述するのに便利である³⁶⁾。

次に近似の精度上げて多体効果を取り入れる。光電子に働く光学ポテンシャルは 1 電子 Green 関数の自己エネルギー Σ と同値であることが示されているので³⁷⁾, Σ に対する様々な近似を利用できる。例えばコアの分極は価電子の分極に比べてずっと小さいので次のような Hedin の展開を用いることが出来る³⁸⁾。 W は動的に遮蔽されたクーロンポテンシャルである。(1 節を参照)

$$\Sigma = G^v W^v + V_{ex}^c + G^v W^v P^c W^v + \dots \quad (39)$$

ここで, $G^v W^v$ は原子価電子からの自己エネルギー, V_{ex}^c はコア電子からの交換ポテンシャル, $G^v W^v P^c W^v$ は遮蔽された分極ポテンシャルである。Hedin と Lundqvist はこの展開を用いずに, 電子ガスに対する

$$\Sigma \sim G_0 W \quad (40)$$

の近似に更にプラズモン極近似を用いて単純化し, それに対して局所密度近似を採用した³⁹⁾。この近似的な光学ポテンシャルを用いて, Lee と Beni は EXAFS スペクトル

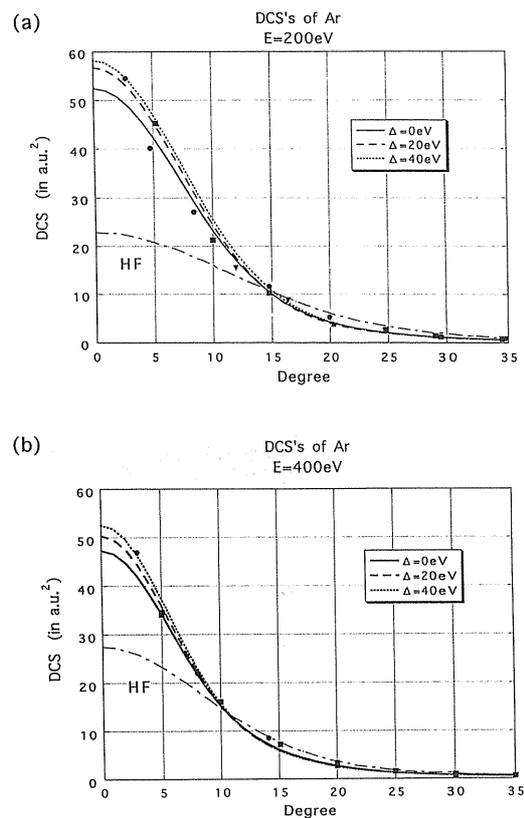


Figure 6. Differential cross section (DCS) in a.u.² as a function of scattering angle for electron elastic scattering from Ar at: (a) 200 eV and (b) 400 eV. The solid line shows the result for the parameter, $\Delta = 0$ eV, the dashed line $\Delta = 20$ eV and the dotted line $\Delta = 40$ eV. Some experimental results, and also the calculated result by the Hartree-Fock approximation are shown for comparison⁴³⁾.

を計算し, 大きな成功を収めた⁴⁰⁾。この方法の最大の欠点は, コア電子のように空間的に激しく変化する電子分布に局所密度近似を用いた点と, 集団励起には関与しない電子までもプラズモン極近似で扱った点にあると思われる。

最近, 著者らは(39)の第1項は局所密度近似(Hedin-Lundqvistポテンシャル)を用いるが, 第2, 3項に対しては非局所かつself-consistentに計算する方法を開発した。それを希ガス-電子弾性散乱に応用し非常によい結果を得た⁴¹⁻⁴³⁾。Figure 6には電子-Ar弾性散乱の200 (a), 400 eV (b)でのこの方法で計算した微分断面積を, 実験結果およびHartree-Fock近似を用いた計算結果と比較している⁴³⁾。図中の Δ はこの理論で唯一用いられているパラメーター「平均励起エネルギー」であるが, 結果はパラメーターの値に敏感ではなく, よく実験結果を再現している。一方Hartree-Fock近似では, 特に前方散乱で100%以上の誤差を与えている。

参考文献

- 1) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2444 (1999).
- 2) C-O. Almbladh and L. Hedin: *Handbook on Synchrotron Radi-*

- ation, ed. E-E. Koch (North-Holland, 1983) Vol. 1b, p607.
- 3) L. Hedin: *Recent Progress in Many-Body Theories*, ed. A. J. Kallio, E. Pajanne and R. F. Bishop (Plenum, 1988) Vol. 1, p. 307.
 - 4) T. Fujikawa: *XAFS for Catalysts and Surfaces*, ed. Y. Iwasawa (World Scientific, 1996) p. 77.
 - 5) J. J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin and E. R. Davidson: *Phys. Rev.* **B17**, 560 (1978).
 - 6) T. Fujikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2155 (1993).
 - 7) J. J. Rehr, W. Bardyszewski and L. Hedin: *J. de Phys. IV* **7**, C2, 97 (1977).
 - 8) T. Fujikawa, R. Yanagisawa, N. Yiwata and K. Ohtani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 257 (1997).
 - 9) P. A. Lee: *Phys. Rev.* **B13**, 5206 (1976).
 - 10) T. Fujikawa: *J. Elect. Spect.* **26**, 79 (1982).
 - 11) J. J. Rehr and R. C. Albers: *Phys. Rev.* **B41**, 8139 (1990).
 - 12) G. Beni and P. M. Platzman: *Phys. Rev.* **B14**, 1514 (1976).
 - 13) N. D. Mermin: *J. Math Phys.* **7**, 1038 (1966).
 - 14) E. A. Stern and S. M. Heald: ref. [2] p. 955.
 - 15) R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1100 (1962).
 - 16) T. Fujikawa, T. Miyanaga and T. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2897 (1997).
 - 17) T. Fujikawa and T. Miyanaga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4108 (1993).
 - 18) T. Miyanaga and T. Fujikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1036 and 3683 (1994).
 - 19) T. Yokoyama, Y. Yonamoto, T. Ohta and A. Ugawa: *Phys. Rev.* **B54**, 6921 (1996).
 - 20) T. Miyanaga and T. Fujikawa: *J. Elect. Spec.* **88-91**, 523 (1998).
 - 21) T. Miyanaga and T. Fujikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 2930 (1998).
 - 22) T. Yokoyama: *Phys. Rev.* **B57**, 3423 (1998).
 - 23) T. Yokoyama: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 323 (1999).
 - 24) C. Brouder and J. Goulon: *Physica* **B158**, 351 (1989).
 - 25) P. J. Rennert: *J. Phys. Condens. Matt.* **4**, 4315 (1993).
 - 26) P. J. Rennert: *Jpn. J. Appl. Phys.* **S32-2**, 79 (1993).
 - 27) C. Brouder: *J. Phys.* **C21**, 5075 (1988).
 - 28) T. Fujikawa, M. Yimagawa and T. Miyanaga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2047 (1995).
 - 29) M. Yimagawa and T. Fujikawa: *J. Elect. Spect.* **79**, 29 (1996).
 - 30) T. Fujikawa, J. J. Rehr, Y. Wada and S. Nagamatsu: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 317 (1999).
 - 31) T. Fujikawa, J. J. Rehr, Y. Wada and S. Nagamatsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1259 (1999).
 - 32) K. Hayakawa, K. Kato, T. Fujikawa, T. Murata and K. Nakagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6423 (1999).
 - 33) C. R. Natoli, M. Benfatto and S. Doniach: *Phys. Rev.* **A34**, 4682 (1986).
 - 34) D. L. Foulis, R. F. Pettifer and P. Sherwood: *Europhys. Lett.* **29**, 647 (1995).
 - 35) D. L. Foulis, R. F. Pettifer and P. Sherwood: *Physica* **B208/209**, 68 (1995).
 - 36) S. Hara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 710 (1967).
 - 37) T. Fujikawa and L. Hedin: *Phys. Rev.* **B40**, 11507 (1989).
 - 38) L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics*, Vol. 23, p. 1 (ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic Press, 1969).
 - 39) L. Hedin and B. I. Lunqvist: *J. Phys.* **C4**, 2064 (1971).
 - 40) P. A. Lee and G. Beni: *Phys. Rev.* **B15**, 2862 (1977).
 - 41) T. Fujikawa, A. Saito and L. Hedin: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32S-2**, 18 (1993).
 - 42) T. Fujikawa, T. Yikegaki and L. Hedin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2351 (1995).
 - 43) T. Fujikawa, K. Hatada, T. Yikegaki and L. Hedin: *J. Elect. Spect.* **88-91**, 649 (1998).
 - 44) T. Fujikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 87 (1996).

きいワード

光学ポテンシャル

あるエネルギーの粒子が弾性散乱を受けるときにその粒子に働く多体効果を取り入れたポテンシャル。系が励起のチャンネルをもっていれば、粒子が系を通り過ぎていく際に非弾性散乱を受けるが、中間状態として $0 \rightarrow n \rightarrow 0 \rightarrow n \rightarrow 0$ のような過程を経ると、それが弾性散乱をうける粒子にポテンシャルとして作用するようになる。このポテンシャルは非局所、非エルミートであり、かつエネルギーに依存するようになる。非エルミートであるから、弾性散乱を受ける粒子の波束は減衰する。そのエネルギーの粒子に注目していれば、非弾性散乱によってその粒子が消えてしまうことに相当する。これが、平均自由行程の生じるわけである。

球面波効果

ある原子サイトから光電子が放出され、周囲の原子へと散乱波が拡がって行く際、光電子の波長に比べて、周囲原子までの距離が小さければ、光電子波の拡がっていく球面波の曲率を無視できなくなる。その効果が球面波効果で、XAFS や XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) などで光電子の運動エネルギーが小さくなると無視できなくなる。それには、原子が静止しているときしか生じない、静的な効果と、原子が熱振動していて、曲率変化、ヘリカル成分の混じりによって生じる温度に依存する動的な効果とがある。