

解説

NEXAFS の理論(2) 分子軌道法

中松 博英

京都大学化学研究所*

Description of Molecular Orbital Method suitable
for Theoretical NEXAFS Spectra

Hirohide NAKAMATSU

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Fundamental features are described to obtain theoretical NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) spectra by a first-principles molecular orbital method which is extended with the L^2 method. In the L^2 method, square-integrable basis functions are used to represent continuum wave functions in a molecular region. The obtained L^2 levels are discrete states and transformed into a NEXAFS spectrum. Enough amounts of basis functions for the L^2 states provide a stable NEXAFS spectrum which is ideally independent of the basis set. As the L^2 states are derived in the framework of the standard molecular orbital method, the bound states and continua are obtained simultaneously. The wave functions are examined to reveal kinds of states such as valence, Rydberg, continuum, exciton, etc.

DV-X α software uses realistic molecular potentials and efficient numerical basis functions which are suitable to represent electronic states of NEXAFS. Some theoretical spectra for molecules and solids are demonstrated to study the characteristics of the L^2 method.

1. はじめに

NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) の理論スペクトルを求めるため、本解説で説明する分子軌道法を含めて様々な計算法が実行あるいは提案されているが、ブラックボックスとして利用して実用的な理論スペクトルが得られるほど、ソフトウェアがユーザーにわかりやすく仕上がっているわけではない。さらに、物質の情報や現象の理解を得るやり方は明らかとは言い難く、むしろ、混乱が見られる。この状況下で、本解説が一助になることを望んでいる。筆者がみてきたのは、分子軌道法の経験ある人がとまどう姿と、むしろ経験のない人が使いこなしていく姿である。通常分子軌道法を適用する基底状態とは物理的に異なるものを、NEXAFS では対象にしなければならぬからである。一方、分子軌道法は、NEXAFS スペクトルの解析においても構成原子に対応づけられるので、物質の理解に役立つものと期待できる。

ここでは、分子軌道法がどのように拡張されて、理論 NEXAFS スペクトルの計算に利用されるかを明らかにしつつ、計算法の枠組みや流れを解説する。次に、分子軌道法を利用する長所や特徴をまとめ、ひき続いて計算例を説

明するので、理解を深めていただきたい。とくに、理論スペクトルの品質を決定し、しかもそれから情報を引き出すうえで重要な波動関数が、良質に得られることを、全編を通じてみていただきたい。

2. 理論 NEXAFS スペクトルの分子軌道法による計算

NEXAFS スペクトルには、束縛状態と連続状態が含まれているが、まず、連続状態について基本的なことを述べる。それを分子軌道法で求めることは不可能だとする疑問をもつ人が多い点だからである。そしてそれは、束縛状態とともに同時に算出できるものであることを説明したい。

2.1 L^2 法による連続状態の局所化

NEXAFS で観察される状態が、**Fig. 1** に描かれている。この中で、連続状態 (continua) は、イオン化の起こるエネルギー E_I より上にあるために、無限遠方まで波動関数が広がっている。これは、実空間で“波動関数の2乗の積分をとることができない”と特徴づけられ、分子ポテンシャルに閉じこめられた束縛状態と対照的である¹⁾。

* 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄

TEL: 0774-38-3043 FAX: 0774-38-3045 E-mail: nakamatsu@elec.kuicr.kyoto-u.ac.jp http://elec2.kuicr.kyoto-u.ac.jp/

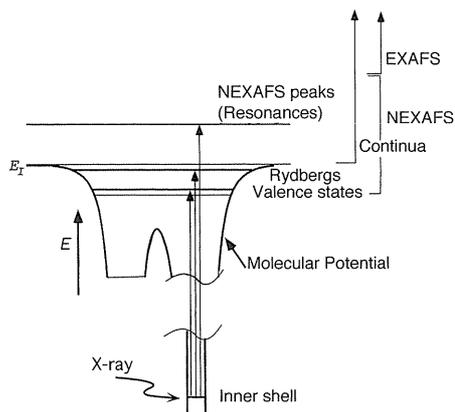


Figure 1. Excited states in the processes of x-ray absorption.

ところで、分子軌道法は、分子内にある波動関数を扱う方法であって、問題の2乗積分は必須の操作であるので、NEXAFSに分子軌道法を用いるのは無謀に見える。そこで、少し観点を変える。

Figure 2に、K殻電子がX線を吸収して、NEXAFSのピークを生じる連続状態に移る場合を考えて、 N_2 分子の波動関数と分子ポテンシャルを描いた。束縛状態の窒素1s軌道が窒素原子内に局在しているのに対して、連続状態では、波動関数が無限遠方へと続いて、分子の外で自由電子の状態に近い。X線吸収断面積(遷移確率)は、光遷移の演算子をこの2つの波動関数ではさんで積分した量で決定される。積分空間は無限遠方まで含んでいるが、実際には、光吸収前の束縛状態に限られた空間にしか存在しないために、分子のサイズ程度の積分範囲で十分である。このように無限遠方の波動関数が必要ないと気がつく、あと少しの工夫でスペクトルを計算できる。

連続状態の波動関数を求める作業を2つに分ける。波動関数の形をまず求め、次に全体の振幅を決めてやるのだ。最初に理解しやすい、原子の場合について、同じく2つの作業から求める過程を述べる。原子の波動関数の形を求めるには、微分形で記述されている波動方程式を解くために、原点から数値的に積分を進める。この計算は、束縛状態も連続状態も同じである。次に振幅を決めるのは、束縛状態であれば波動関数の2乗積分 $\int |\phi|^2 dv$ が1になるように、振幅を一様に拡大あるいは縮小して規格化する。しかし、連続状態はこの積分が実行不可能だから、かわりに、すべての電子状態の確率の和が1であることを使う。実際の計算では²⁾、この規格化をもっと容易な操作で行える。電子は、原子から離れると、残してきた+1イオンの電場を感じるだけの単純な運動をするので、解析解が求まる。原子の中心から外側へと波動関数を解き進めて、原子内の電子雲から離れて、独立に運動できるところまで、つまり、原子の個性がなくなるところまで求めて、解析解と接続する。この接続を行うために、数値的に解いてきた波動関数の振幅を一様に拡大・縮小して、振幅が決

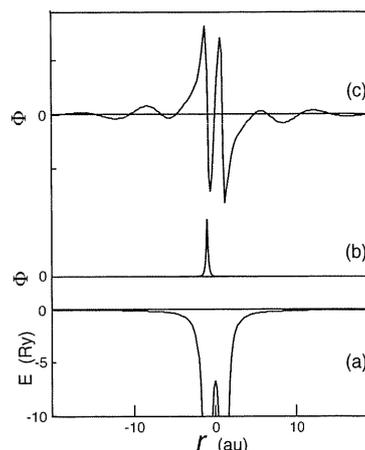


Figure 2. Wave functions and molecular potential for x-ray absorption. Cross-sectional view of potential (a), cross sectional views of N 1s (b) and NEXAFS peak (c) wave functions for N_2 .

まるのである。

分子の場合も、原子同様に、まず波動方程式を解いて、連続状態の形を求める。分子軌道法は、この微分方程式を有限空間で解く方法の1つであり、技術的に確立している道具と考えるとよい。原子軌道の線形結合で波動関数を近似し(LCAO法)、変分法で微分方程式の解を求めるのがその仕組みである。連続状態を表現するのに適した一連の基底関数[きいわ一参照]を追加すると、分子軌道計算のソフトウェアを利用して、連続状態の波動関数の形が求まる。用いた基底関数の空間的広がり範囲内だけであるが、形が求まるのである。

ここで、基底関数はどんな形状のものでもよいが、2乗積分可能であることが要求される。この性質を L^2 と記号で表し、2乗積分可能な基底関数を用いて連続状態スペクトルを求める方法を L^2 法と呼ぶ。筆者は、高い近似効率を期待して、原子の連続状態を L^2 基底関数としてソフトウェアに組み込んでいる。2乗積分可能にするために、有限の距離で連続状態基底関数を打ち切るのである。

原子の連続状態の計算法でも見たように、ここまでの計算操作は、束縛状態を求めるときと全く同じである。つまり、分子軌道法の枠組みをそのまま利用しているので、通常の束縛状態の分子軌道と連続状態を表現する L^2 状態が同一の操作で同時に求められる。そして正エネルギーの領域に、 L^2 準位がとびとびの値をとって現れるが、これのスペクトルへの変換が、次に述べる規格化の段階で行われる。

L^2 状態の規格化は、求めた L^2 波動関数を真の連続状態と結びつける操作である。それには光吸収断面積(振動子強度)を考えて、それが有限であるので、

$$\sum_j \langle \chi_j | P | \phi_i \rangle = \int d\varepsilon \langle \phi(\varepsilon) | P | \phi_i \rangle, \quad (1)$$

となる。ここで、 χ_j は第 j 番の L^2 波動関数、そして、 P は光吸収の演算子、 ϕ_i は励起電子が元々いた準位 i の波動関数、 $\phi(\varepsilon)$ は真の連続状態でエネルギー ε を持つものである。前段の操作で、 L^2 状態 χ_j は形状が連続状態 $\phi(\varepsilon_j)$ に近いものが得られていることを念頭におき、この等式を見ると、積分を数値積分で評価する場合と同じである³⁾。この関係を **Fig. 3** に示した。つまり、 L^2 状態 χ_j を連続状態に直接関係づけられる：

$$\chi_j = \omega_j \phi(\varepsilon_j), \quad (2)$$

ここで ω_j は数値積分の区間幅 (もしくは重み) で、 χ_j の分布する密度の逆数である。したがって、分子軌道法を利用して算出された、 L^2 準位への光吸収断面積に幅を持たせて、隣の L^2 準位の値へとなめらかにつなぐと、実際の連続状態の光吸収スペクトルが求まる。この操作は簡便には、 L^2 光吸収断面積をローレンツ曲線やガウス曲線などに置き換えてやればよく、このたたみこみ操作で、スペクトルへの変換が完了する。

ここで計算の実例を見ていこう。**Figure 4** に、 H_2^+ イオンの連続状態の厳密解と L^2 分子軌道法によるものを比較した⁴⁾。40 au ($\sim 20 \text{ \AA}$) の遠方まで良い一致が得られており、 H_2^+ 分子の外にある、自由電子状態に近い部分と、分子内の、物質固有の波動関数が見分けられよう。NEXAFS スペクトルには、電子占有軌道の存在する分子内の領域で厳密解と一致すれば十分である。本論からはずれるが、分子の外の波動関数も精度良く得られているので、光電子波動関数の精細な検討にも利用できそうである。 H_2^+ の L^2 準位から求めた NEXAFS が厳密解とよく一致していることは、以前の解説記事を参照いただくことにして⁵⁾、 L^2 法の他の側面を見てみよう。

最初に提案された L^2 法⁶⁾ は、スペクトルのプロットが 10 点程度しかとれず、なだらかなスペクトル以外には適用が難しい。ここで紹介した L^2 法³⁾ は、理論スペクトルの分解能が高い。その反面、求めた L^2 状態が連続状態に十分近いことが条件となっている。十分近似されているか

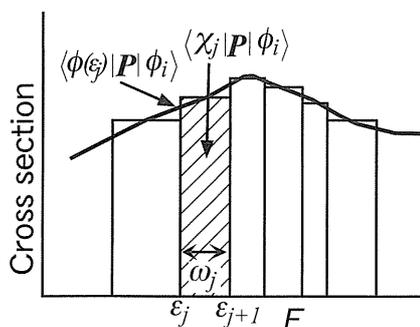


Figure 3. Relation between L^2 local states χ_j and x-ray absorption spectrum. (See the text for the notations).

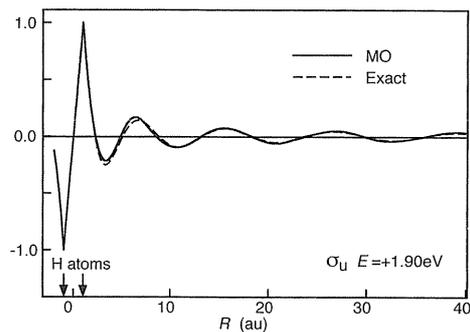


Figure 4. Continuum wave functions for H_2^+ with 1.90 eV above the vacuum level. The solid curve is calculated by the molecular orbital method and the broken curve is the exact solution.

どうかは基底関数の数などを変えて、理論スペクトルが安定に得られるかをチェックするのがよい。

Figure 5 に CO_2 分子の炭素 K 吸収のスペクトルを示した。原子の連続状態を基底関数にしており、**Fig. 5**(d) では、0 と 0.2, 0.4 Hr (1 Hr = 27.2 eV) にある、角運動量 s, p, d, f の基底関数を分子軌道計算に用いており、(c) では 0 から 1.5 Hr の範囲で、0.1 Hr 間隔で、(b) では 0.05 Hr 間隔で、 s, p, d, f 基底関数を用いている。基底関数を多くするほど実験スペクトルに近づいていくようすを見て取れるが、ピーク位置は少数の基底関数のときからうまく求まっている。図中、 L^2 準位の X 線吸収断面積を棒グラフで示してあるのは参考のためであって、これを交換して得たスペクトルが物理的意味を持つ。それで、基底関数セットを変えると L^2 準位は予想のできない変化をするが、それを交換した理論スペクトルは安定である。一方、束縛状態は、**Fig. 5** では、イオン化エネルギーを 0 eV にとっているの、負エネルギーにあらわれる。-7 eV の束縛状態ピークには、基底関数の原子軌道がすでに十分よく働いていて、連続状態型の基底関数が増えたときも変化は少ない。

Figure 1 に示したように、分子が X 線吸収して 1 電子が励起する場合、無限遠に拡がった連続状態と分子のポテンシャル内に拘束されている束縛状態があり、さらに束縛状態は、空の価電子準位と Rydberg 準位がある。これら物理的な性質の異なるものが、**Fig. 5** では同時に得られていることがわかる。分子軌道法に L^2 法を導入すると、1 つの計算手続きで、様々な状態が同時に求まる。実際の計算では、注目するエネルギー範囲に基底関数を集中投下して効率を上げる。すなわち、精度の高い波動関数が得られるエネルギー領域や空間を、研究の目的にふさわしいように選択することがある。しかし、求める波動関数が連続状態であるか否か、あるいはどのような形状や性質を持っているかを、計算に先だって考えておく必要はない。他の理論 NEXAFS を算出する方法では、この点で支障をきたすことがある。

NEXAFS が多重散乱現象であるといわれていること

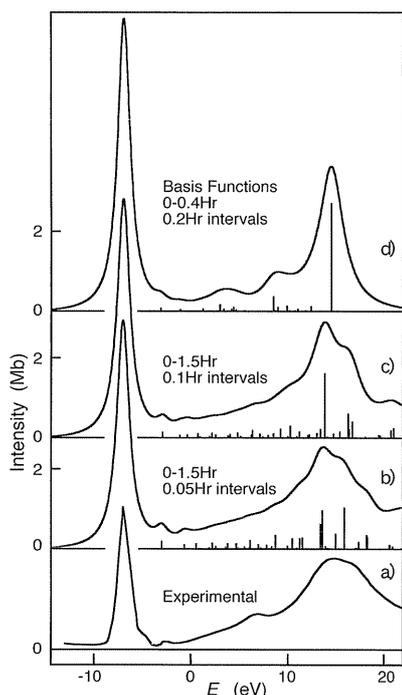


Figure 5. Carbon K NEXAFS for CO_2 molecule. Experimental (a), and theoretical spectra by the L^2 method with various basis functions (b-d). The vertical bars are proportional to oscillator strengths.

と、 L^2 法との関係はどうなっているのだろうか。散乱モデルに基づく、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) が、単純な散乱としてかなりうまく現象を記述できるのに対して、それより低エネルギーのNEXAFSを扱うには、多重散乱項を加えて表現する必要がある。

一般的には、EXAFSとNEXAFSの波動関数を比較すると、両者の性質の差異を説明できる^{5,7)}。要約すると、EXAFSでは、電子の散乱される空間が原子内に限られており、各原子が独立の散乱体に見えるのに対し、NEXAFSの低エネルギーの電子は、分子全体の広い空間で散乱されるために、分子ポテンシャルを各原子に切り分けることができないのである。NEXAFSが、角度も含んだ、周囲の原子の位置関係に敏感であることもこの理由による。このNEXAFSの特質を、1回散乱で扱うことはできない。また、NEXAFSスペクトルで観察されるものは散乱現象だけではなくて、束縛状態や正孔-電子対形成などが含まれている。

L^2 法を組み込んだ分子軌道法では、励起した電子の状態を直接得ており、散乱モデルに依存しない。励起電子のエネルギーの高低や束縛状態か否かにかかわらず、分子領域の電子状態を求めている。その状態がどのようなものかは、計算結果を解析してからわかることなのである。また、通常分子軌道法でもなんらかのスペクトルが得られることから、束縛状態に対して行われた解釈を連続状態に

まで適用する試みもあるが、実際には、電子状態ははなはだ異質なものであるため注意が必要であろう。

2.2 L^2 法によるNEXAFS計算の流れと特徴

分子軌道法では束縛状態と連続状態が同時に得られることがわかったところで、計算の手順に話を移そう。理論NEXAFSスペクトルを得る計算は、3つのステップに分けることができる。まず、X線吸収時の電子空孔を含んだ電荷分布を、目的の分子あるいは固体について求め、次の段階で、基底関数を増やして L^2 準位を含むエネルギー準位と波動関数を計算し、最後に、波動関数から光吸収断面積を求めて理論スペクトルを描く。

初段で求める電荷分布は、自己無撞着になるまで、つまり、分子軌道計算の出発時の電荷分布が、計算結果の電荷分布と一致するまで繰り返して計算するので、時間のかかる部分である。次の L^2 準位は、その電荷分布上に存在するものを求めるだけであるので、繰り返し計算の必要がない点で計算量が少なく、その分、基底関数をたくさん入れられる。光吸収振動子強度 f_{ij} は、次の積分を行って求める：

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

ω は光のエネルギーである。光励起は、通常ほとんどの寄与が双極子遷移で算出される。

最初のステップの電荷分布は、いねいに求めておく必要がある。NEXAFSの低エネルギーの励起電子は、分子の電荷分布を敏感に感じる。それに応じて、連続状態のために加える基底関数系は、たいへん表現力に富むようにするので、電荷分布の計算に荒いところがあるとその影響が結果に現れてしまう。さらに、NEXAFSの電荷分布は、X線吸収により電子が励起されるため、基底状態と異なっている。この効果はスペクトルに明白に反映されるので、計算法を以下に説明する。

第*i*番の準位の電子を励起してイオン化するときのエネルギー ΔE_i は

$$\Delta E_i = E(n_i^0 - 1) - E(n_i^0), \quad (4)$$

ここで、右辺第一項は、X線吸収して光電子が飛び出した後の分子の全エネルギー、第二項は基底状態の全エネルギーであり、基底状態の第*i*番の準位の初期電子数 n_i^0 の関数となっている。X α 法では、全エネルギー E と第*i*番の準位のエネルギー ε_i が次の関係をもつ。

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (5)$$

したがって、 ΔE_i を級数展開すると2次の精度で、

$$\Delta E_i = -\varepsilon_i(n_i^0 - 0.5), \quad (6)$$

となる⁸⁾。この関係を **Fig. 6** に図示した。つまり、式(6)では、電子1個が遷移するときのエネルギー差を、まるで中間状態であるかのような $n_i^0 - 0.5$ の電荷分布をもつときの準位エネルギーを求めればよいことを示しており、遷移状態法と呼ばれている。L² 状態はイオン化状態を表現しているのだから、1度、内殻に0.5個の空孔を含んだ電荷分布を求めるだけで、すべてのL² 準位への遷移エネルギーが求まる。

空孔を含んだ計算は、X線吸収によって局所的状態が発生することを表現している。たとえば、CaF₂ 結晶中のすべてのフッ素原子は等価であるが、X線吸収で生じた空孔によって、他の原子とは異なる電荷分布を持つようになったフッ素原子が、実質、不純物原子として働き、局所的な電子状態を発生させる。空孔生成によって原子間で電子移動が起こり、このときの電荷の再分布は物質固有で、励起される準位にも依存している。その効果は $n_i^0 - 0.5$ 状態として計算できて、しかも計算結果からその効果のおよぶ程度や範囲を容易に把握できる。

空の価電子軌道などの、局在している軌道に電子が励起されるときも遷移状態法によると、軌道 j への励起エネルギー $\Delta E_{i \rightarrow j}$ は、

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = E(n_i^0 - 1, n_j^0 + 1) - E(n_i^0, n_j^0), \quad (7)$$

$$= \varepsilon_j(n_i^0 - 0.5, n_j^0 + 0.5) - \varepsilon_i(n_i^0 - 0.5, n_j^0 + 0.5), \quad (8)$$

と計算できる。

以上のように、分子軌道法で用意されている道具を使いながら、L² 法の考え方を導入することで、電子空孔の効果も含めて理論 NEXAFS スペクトルが得られることがわかった。ここで分子軌道法を用いるときの特徴や注意点を整理しておこう。

電荷分布の計算をていねいに行う必要を述べたが、これ

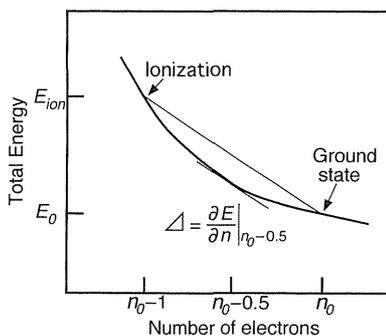


Figure 6. Calculation of ionization energy by the transition state method.

は実験を行っていても気づくことである。つまり、物質の構造や化学状態に敏感にスペクトルが変化することに対応している。配位構造の角度の変化にも敏感に結果が変わるのである。NEXAFS で観測される、連続状態中のピークは、物理現象としては EXAFS 同様に光電子の散乱と考えてよいが、光電子のエネルギーが低いために、分子のポテンシャルすなわち電荷分布を敏感に感じてスペクトルに映し出す^{5,7)}。計算でも同じく敏感であるので、計算の実行にあたって入れた近似の程度が問われる。電荷分布に問題があると、計算結果の波動関数を作図すれば、段差やしわ寄せが見える。

理論 NEXAFS スペクトルを求めるために使われる、もう一つの方法である多重散乱法やバンド計算法では、マッフィン・ティン型に変形したポテンシャルを通常用いるので、その影響を小さくする工夫が必要である。**Figure 7** に Cr(CO)₆ 分子のマッフィン・ティン型ポテンシャルの断面図の1例をあげる。**Figure 1** の例のように、実際の分子ポテンシャルがなめらかな形状を持つことと比べて、大きく変形していることがわかる。球形ポテンシャルを組み合わせて分子ポテンシャルを作るマッフィン・ティン近似には技術と経験が必要で、近似によって生じたポテンシャルの段差は人為的な散乱を作るおそれがある。分子軌道法では、なめらかなリアルなポテンシャルが使われる^{5,9)}。

一方、基底関数については、よく普及した分子軌道法では計算の手間を減らすために不完全な形状のものを用いることが多く、通常の用途にも、基底関数の選択に経験的要素が必要である¹⁰⁾。もし、NEXAFS 計算に必要な、表現力に富んだ基底関数を入れると、膨大なデータ量となって、計算機の運転技術上の工夫が要求されるほどになる。

筆者は、DV-X α 分子軌道法 [きいわーど参照] を用いており^{9,11)}、これは、実験値を組み込む必要のない第一原理計算法であり、基底関数やポテンシャルの形状に制限がないのが特徴である。それで、目的に応じたバランスのとれた近似の基底関数やポテンシャルを採用できる。

基底関数には、数値解を利用しており、分子のポテンシャルから切り出した原子状ポテンシャルに対して原子軌道を求め、基底関数とする。したがって、分子軌道を近似する効率が高く、内殻軌道では分子ポテンシャルの解を直接とり入れたことと等価である。たとえば、LiF と CaF₂ の

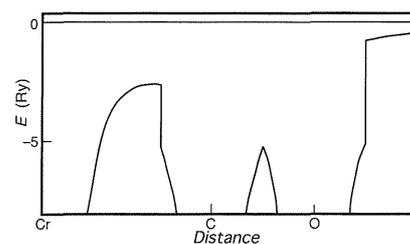


Figure 7. Cross-sectional view of muffin-tin potential for Cr(CO)₆ molecule.

フッ素原子軌道は異なっていて、分子ポテンシャルに応じてそれぞれが自動的に最適化されている。文献9では、ガウス型基底関数との比較を、シリコン2s軌道について行っている。また、基底関数が自動的に計算されるので、束縛状態でも連続状態でも望みの基底関数を容易に追加できる。

分子ポテンシャルは自己無撞着なものを、X線吸収による電子空孔も含めて求める。空孔をあけると障害が発生するタイプの分子軌道法では、核荷電を1つ増やして空孔を表現する便法 ($Z+1$ 近似) を使うが、 $DV-X\alpha$ 法では直接空孔を取り入れて精度高く扱える。また、多重散乱法では、別途、ポテンシャルを得て、マッフィン・ティン近似を施すが、分子軌道法では、分子ポテンシャルを無修正でNEXAFSスペクトルの計算に使用する。

ここで、一層技術的な話になるが、計算の進行には必要であるので触れておく。分子軌道を原子軌道で表現していくとき、基底関数系を原子ごとにとって、大きく拡張すると、線形従属が起こる。これを除去する機能が不可欠である。1つの原子位置で原子軌道や原子連続状態を多数発生させると、任意の波形を表現することができる。この関数セットを各原子に置くと1つの波形を表現するのに複数の組み合わせが存在してしまい、線形従属となる。これを除去する機能を働かせなくてはならない点で、基底状態の分子軌道計算とは異なるので、留意しなくてはならない。線形従属の除去は、数学的には容易であるが、実際のソフトウェアでは計算精度とのかねあいが問題となることがある。先人たちも、融合原子と分離原子の準位相関図を求めるときに慎重に扱ってきた点である¹²⁾。

3. いくつかの計算例

理論スペクトルを信頼性高く得られるようになってきているので、どのような知見を計算結果から引き出すかが、今後の研究で注力されるべき点である。そこで、解析法や得られる知見の系統的説明は別の機会にゆずり、以下にいくつかの計算結果をあげ、どの程度の理論スペクトルが得られているかを中心に見ていこう。まず、分子の結果を示し、つぎに固体への適用例に移る。

Figure 8 は、 SF_6 と H_2S の理論 XANES を示す。 H_2S 分子では、観察されるピークは Rydberg 状態によるもので、イオン化エネルギー (=0 eV) をこえると、連続状態へ遷移する光吸収がなだらかに続いている。一方、 SF_6 分子では、連続状態の中にもシャープなピークがあらわれている。この SF_6 分子の実験スペクトルが明らかにされたとき¹³⁾、研究者たちは衝撃を受けるほど理解に苦しんだが、ピーク発生メカニズムに関する議論は以前の解説をご覧ください(5)にすることにする⁵⁾。実験スペクトルと比較すると、**Fig. 8** の理論スペクトルはかなりよく実際のスペクトルを再現しており、得られた波動関数は信頼できると考えられる。そこで、波動関数を調べて、NEXAFS スペク

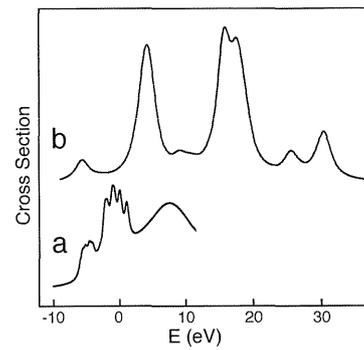
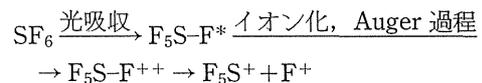


Figure 8. Theoretical spectra of sulfur $L_{2,3}$ x-ray absorption for (a) H_2S and (b) SF_6 . The ionization energy of L_2 is set to 0 eV.

トルに現れる、物質の性質が議論されている⁷⁾。

さらに、偏光を用いた実験で、X線吸収の角度依存を調べて、波動関数の特徴が明らかにされている¹⁴⁾。**Figure 9** に測定の際の位置関係を示したが、X線吸収に引き続いて生じる解離イオンを検出して、励起先の波動関数の異方性を明らかにするものである。フッ素イオンを検出するに至る反応は、次のように考えられている。



光を吸収するフッ素原子がある S-F 軸に対して平行と垂直の直線偏光を照射したときの、解離フッ素イオンの生成スペクトルを **Fig. 10** に示した。フッ素の 1s を励起しているため、双極子遷移が起こるとすると、励起状態の p 成分を観察することになる。このとき、偏光の電場ベクトルに平行な p 成分が見え、垂直な p 成分へは電子が遷移できない。それで、平行 ($//$) と垂直 (\perp) を分離して観察できる。理論スペクトルでは、ピーク A で平行成分、ピーク C で垂直成分だけが見えるのに対して、実験スペクトルでは異なる成分が混入する。励起フッ素原子に生じた正電荷は、他のフッ素原子に移動し、そのフッ素原子が解離することがあるために、異なる方向の p 成分が励起されたものも一部混入して観測される。正電荷が元の原子にとどまる確率を $3/8$ とするとよく一致することが結論されている。このように波動関数の詳細についても分子軌道

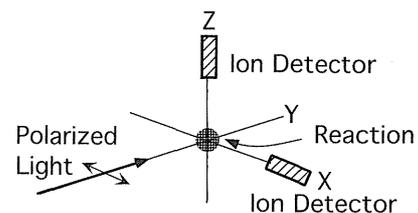


Figure 9. Setup for F^+ ion yield spectra of SF_6 excited by polarized x-ray.

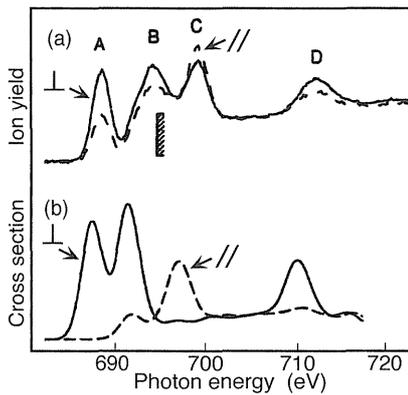


Figure 10. Anisotropy of photofragmentation for SF_6 . (a) Measured photoion yield spectra in the perpendicular (solid curve) and parallel (dashed curve) directions to the polarization vector of the incident x-ray, and (b) calculated NEXAFS for the polarized x-ray.

計算はよい結果を与え、現象の解析に貢献している。

X線吸収エネルギーの数千 eV を、分子軌道法で 1 eV 以下の誤差で求めることは困難である。分子の場合、イオン化エネルギーを基準にすると実験とうまく比較できる。このようにすると、数十 eV オーダーのエネルギーを比較するだけでよいので計算誤差は小さい。一方、固体では、測定しやすい参照エネルギーがないため、物質どうしを比較して相対値を議論するとよい。たとえば、 Na_2SO_4 と K_2SO_4 であれば、S や O の NEXAFS スペクトルのシフト量を計算から求めると、役立つ数値となる。また、特徴の同じピークを取り出し、ピーク間隔を比較する例が、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- イオンの比較など、原子間距離の変化を調べるのに用いられている¹⁵⁾。そして、NEXAFS ピーク位置と原子間距離の関係式や、それを簡略化した実用的な関係式が明らかにされている。

Figure 11 に CaF_2 のフッ素原子の K 吸収 NEXAFS スペクトルを示す。多くのピークが見られるこの化合物で、 FSr_4F_6 クラスタについて計算して、実験とよい一致が得られ、 CaF_2 や BaF_2 でも同じくよい結果が得られている¹⁷⁾。また、Fig. 12 にあるようにカチオン側を調べた、 BaF_2 のバリウム $\text{O}_{2,3}$ ($5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$) 蛍光 NEXAFS スペクトルも実験とよく一致し、Auger-free 蛍光の議論が行われている¹⁹⁾。

Figure 13 に、 CeO_2 結晶のセリウム K 吸収 NEXAFS スペクトルが示されている²⁰⁾。実験スペクトル中のピーク D はサテライトで、計算で得られる 1 電子励起スペクトルには現れなくてよい。ピーク A, B, C は酸素-酸素原子間あるいはセリウム-酸素原子間の散乱によるもので、Fig. 14 の波動関数からそれが明らかとなる。Figure 14(a) は、ピーク A を生じる波動関数の、酸素原子を含む面での断面図であって、O-O 間で振幅が大きく、酸素の格子のポテンシャルに共鳴していることがわかる。共鳴波動関数の一部がセリウム原子にもかかっており、光吸収

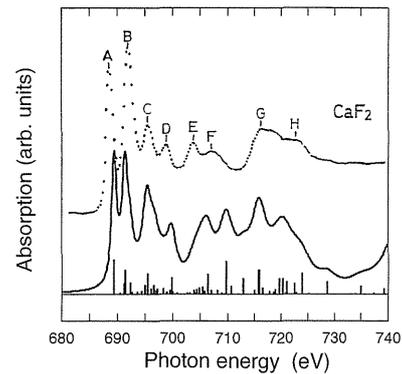


Figure 11. Fluorine K NEXAFS for CaF_2 : experimental (dotted curve)¹⁶⁾ and theoretical (solid curve) spectra.

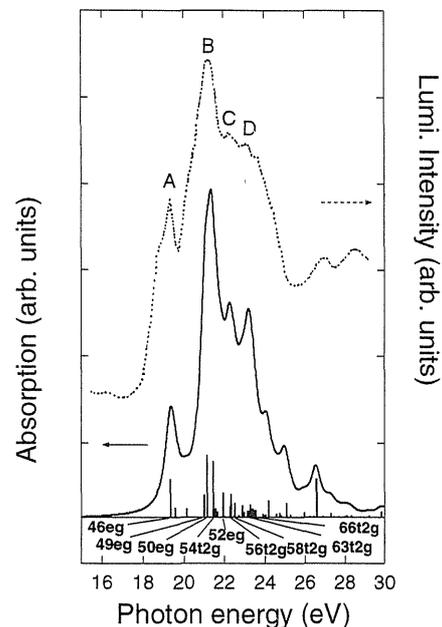


Figure 12. Theoretical barium $\text{O}_{2,3}$ NEXAFS and experimental excitation spectrum¹⁸⁾ of luminescence at 5.6 eV for BaF_2 . The vertical bars are proportional to oscillator strengths.

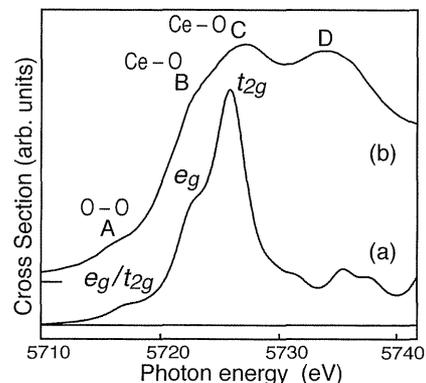


Figure 13. Cerium L_3 x-ray absorption spectra for CeO_2 : (a) theoretical and (b) experimental spectra²¹⁾.

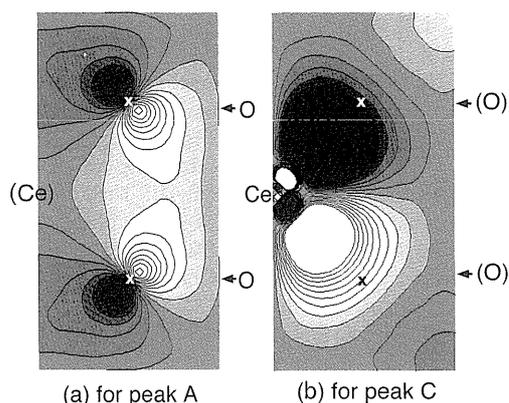


Figure 14. Sectional views of wave functions for NEXAFS peaks obtained for CeO_2 . A half of X-Y plane; (a) including O_4 atoms for peak A and (b) including Ce for peak C in Fig. 13. Shading is a measure of the wave function value at each location. The brightest and darkest parts mean the top and bottom. The X marks indicate locations of O in (a) and intersections with lines connecting two O atoms in (b).

断面積の小さいピーク A が生じている。ピーク C を生じる波動関数が Fig. 14(b) に描かれていて、セリウム原子と酸素原子との間に発生した定在波が観測されている。ポテンシャル構造に共鳴して生じているので、Ce-O の配置に敏感なピークであろうことがわかる。また、この理論スペクトルは最近接原子だけを考えた CeO_8 クラスタで得られており、NEXAFS スペクトルが局所的な構造および電荷分布で決定されていることがわかる。さらに、酸素の格子欠陥を含むときの理論スペクトルが求められて、実験スペクトルとの比較と、欠陥によるスペクトル変化の理由が述べられている。

Figure 15 に、 SO_4^{2-} 酸素酸イオンを含む化合物のイオウ K 吸収 NEXAFS スペクトルを示す。 Na_2SO_4 結晶と K_2SO_4 結晶の構造中の SO_4^{2-} イオンだけの計算であるが、構造の歪みが K_2SO_4 でわずかに大きく、両結晶のスペクトルは大きく異なっている。歪みの程度を Table 1 にまとめたが、構造の差に敏感な NEXAFS の特徴が見える。

最後に、LiF の NEXAFS スペクトルをあげる²²⁾。充電式電池の材料としてリチウム化合物の研究は盛んであり、局所構造や電子状態を解明できる NEXAFS に期待が寄せられている。Figure 16 の理論スペクトルは $\text{LiF}_6\text{Li}_{12}$ クラスタで得られたもので、散乱能の小さいリチウムのためには今後クラスタを大きくする必要がある。しかしすでに、ピークの特徴をとらえており、波動関数から、低エネルギーのピークが自縛励起子によるもの、高エネルギーのピークが Li-F 間のポテンシャル共鳴であることがわかっている。他のリチウム化合物との比較を行った後、複雑な材料の局所構造の解析に応用していくことが期待できる。

4. おわりに

分子軌道法の道具立ては、理論 NEXAFS スペクトルを

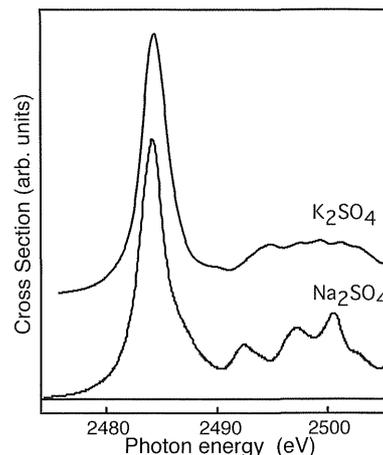


Figure 15. Theoretical sulfur K NEXAFS for SO_4^{2-} ions in Na_2SO_4 and K_2SO_4 .

Table 1. Structural difference between SO_4 in Na_2SO_4 and K_2SO_4

| | Na_2SO_4 | K_2SO_4 |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| S-O (Å) | 1.493 | 1.463 1.463 1.506 1.534 |
| $\angle\text{O-S-O}$ (°) | 108.3~110.7 | 106.8~112.3 |

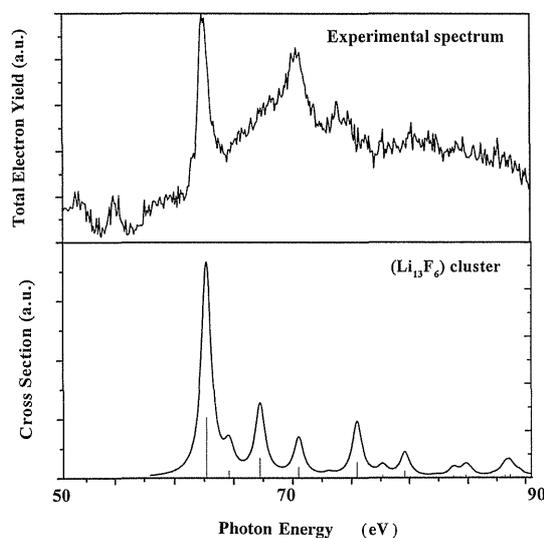


Figure 16. Theoretical lithium K NEXAFS for LiF.

求めるのに有効かつ便利であることを見てきた。本稿で述べた計算の流れに沿って進めると、電荷分布や基底関数にくせのない特長をいかして、よい理論スペクトルを得ることができる。そして、そのとき得た波動関数から、物質の特徴や、X線吸収にともなう現象、スペクトルを整理して応用に役立てるための情報を得ることができる。

今のところ、理論 NEXAFS スペクトルを求める計算方法について、長所欠点が議論されることが多いが、理論スペクトルを得たのちには、計算結果から望みの情報を得る

のが容易か否かが問われる。計算結果の解析方法も計算方法に依存しているのである。発表や論文、実際に行っている研究者にあたって、目的にふさわしい情報を取り出す手段が用意されているかをおさえてから取り組むのが肝要と思われる。

参考文献

- 1) ランダウ, リフシッツ: 量子力学 (東京図書, 1983) 第1章.
- 2) B. Griebes and D. Dunn: *Comp. Phys. Commun.* **77**, 313 (1993).
- 3) W. P. Reinhardt: *Comp. Phys. Commun.* **17**, 1 (1979).
- 4) H. Nakamatsu, H. Adachi and T. Mukoyama: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **72**, 45 (1994).
- 5) 中松博英, 向山 毅: *放射光* **7**, 289 (1994).
- 6) P. W. Langhoff, J. Sims and C. T. Corcoran: *Phys. Rev.* **A10**, 840 (1974).
- 7) H. Nakamatsu, T. Mukoyama and H. Adachi: *J. Chem. Phys.* **95**, 3167 (1991).
- 8) J. C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals* (John Wiley & Sons, New York, 1979) Ch. 7.
- 9) 中松博英: *応用物理* **62**, 1138 (1993).
- 10) 藤永 茂: 入門分子軌道法 (講談社サイエンティフィック, 1990) 第13章.
- 11) 足立裕彦: 量子材料化学入門 (三共出版, 1991).
- 12) R. S. Mulliken: *Chem. Phys. Lett.* **14**, 137 (1972).
- 13) T. M. Zimkina and V. A. Fomichev: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **169**, 1304 (1966) [*Sov. Phys. Dokl.* **11**, 726 (1967)].
- 14) K. Ueda, Y. Shimizu, H. Chiba, M. Okunishi, K. Ohmori, J. B. West, Y. Sato, T. Hayashi, H. Nakamatsu and T. Mukoyama: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3371 (1997).
- 15) H. Nakamatsu: *Chem. Phys.* **200**, 49 (1995).
- 16) H. Oizumi, T. Fujikawa, M. Ohashi, H. Maezawa and S. Nakai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4027 (1985).
- 17) T. Ikeda: Thesis, Tokyo Inst. Tech., (Dec. 1996) Ch. 4.
- 18) A. Ejiri, S. Kubota, A. Hatano and K. Yahagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1484 (1995).
- 19) T. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Ohmura, H. Nakamatsu and T. Mukoyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1079 (1997).
- 20) H. Nakamatsu and T. Mukoyama: *Adv. Quantum Chem.*, 印刷中.
- 21) K. R. Bauchspiess, W. Boksich, E. Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott and D. Wohlleben: in "Valence Fluctuations in Solids" edited by L. M. Falicov, W. Hanke and M. B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 417.
- 22) 辻 淳一, 小島一男, 池田重良, 中松博英, 向山 毅, 谷口一雄: *X線分析の進歩* (2000) 印刷中.

キーワード

基底関数

分子軌道法では、波動関数を基底関数の線形結合で近似する。原子の1s軌道に似せたスレーター型関数や、積分を実行しやすいガウス型関数などの解析関数を使う場合と、原子軌道を求めて各位置の数値で表現した数値解関数を使う場合がある。いずれも、基底関数セットを、分子を構成する各原子に配置する。また、散乱波を基底関数に用いるSW (scattered wave) 法もしくはMS (multiple scattering) 法も分子軌道法に適用されている。

基底関数の精度や取り扱いやすさが、それを組み込んだ分子軌道法の得意な適用分野を決めている面があり、計算結果の確度や精度、理論スペクトルや物理量の算出に必要な領域を表現しているかなどを検討して、基底関数系を選択する。分子軌道を基底関数を用いて解くのはRoothaan法と呼ばれ、波動方程式の解法を、多原子でも解きやすい行列の固有値問題に変換しているのである。

DV-X α 法 (Discrete variational X α method)

実験値を内部に組み込まずに、第一原理から出発して計算を行う第一原理計算法である。通常は、Schrödinger方程式に基づいており、重原子を含む化合物には、相対論的波動方程式も利用される。数値積分を用いるため、基底関数やポテンシャルの形に制限を課さないのが長所である。基底関数は、対象物質に適応したものが自動的に算出され、分子軌道を表現する効率や精度が高い。原子状ポテンシャルを、目的分子のポテンシャルから切り出し、その中に存在する原子軌道の数値解を求めるのである。

計算の厄介な交換項は、X α 法で算出されて、短時間で求められる。X α ポテンシャルは密度汎関数のもっとも単純な表現にあたる。最近では、全エネルギーを精度良く与える密度汎関数が種々利用されているが、波動関数や軌道エネルギーの精度については、X α 法を含めて実用的な密度汎関数の間に差は見つけにくく、密度汎関数の今後の発展が待たれる。