

分析化学総説

X線スペクトルの形状変化とその分子軌道法による解釈

河合 潤^{®*}, 田中 功*, 足立 裕彦*

(1994年8月22日受付)

発光 X 線スペクトル, 吸収 X 線スペクトルの計算方法及び計算に用いる近似方法について説明した。発光 X 線スペクトルは占有軌道の部分電子状態密度の計算とよく一致すること, 吸収 X 線スペクトルは非占有軌道の部分状態密度とよく一致することを示した。X 線スペクトルの測定及びスペクトル計算から引き出せる化学情報について解説した。

1 はじめに

蛍光 X 線分光分析法は, 元素分析法として知られている。蛍光 X 線スペクトルや電子線励起等の発光 X 線スペクトルを測定すると, その測定元素の化学状態に応じて, スペクトル形状が変化する。この形状変化を利用して材料の状態分析を行うことができる。ここで用語について細かい使い分けをすると, 「蛍光 X 線」は一次 X 線によって励起された特性 X 線を意味し, 「発光 X 線」は X 線, 電子線, 粒子線等によって励起された特性 X 線を意味する。通常は X 線スペクトルの形状が化学結合により変化するの, 指紋法的に化学状態分析を行う。しかし, 分子軌道計算によるスペクトル変化の理論的裏付けがあれば, 発光 X 線の形状変化と, その材料の機能・物性発現との相関も考察できる。更にはスペクトル測定によって単に化学状態分析を行うのみならず, その物性を予測し, 機能材料の設計ができる。これは化学状態分析を超えるが, 材料設計を目的として, 本総説では, 発光 X 線スペクトルの計算方法について述べる。本総説で扱う分解能の高いスペクトルの測定には, 半導体検出器を用いたエネルギー分散型分光器は不適當で, 結晶分光器を用いた波長分散型分光器が必要である。

X 線吸収端微細構造 (X-ray absorption near edge structure, XANES, ゼーンズ, 最近では near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS, ネグザフスという用語のほうが広く一般に用いられている) スペクトルはシンクロトロン軌道放射光の実用化とともに, 応

用研究を行う企業の研究者にも手軽に測定が可能となった。しかし NEXAFS の解析に際しては, 従来の解説によると, 光電子の多重散乱による多体効果を考慮する必要があるとされている。このため応用研究者には拡張 X 線吸収微細構造 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS, イグザフス) ほどには使われていない。NEXAFS も発光 X 線スペクトルの計算と同じ方法で計算できるということは案外知られていない事実である。もちろんこの計算では多体効果をあらわに考慮する必要はなく, ハートレー・フォック近似の範囲内で分子軌道計算を行えばよい。そこで NEXAFS の計算方法についても本総説では簡単に触れることにする。ここで EXAFS とは X 線吸収端より 50~1000 eV 高いエネルギーの領域の X 線吸収係数の振動構造を指し, 測定している元素から数 Å (第 2 近接原子) 程度の範囲の固体, 液体等の凝集物の近距離秩序によって散乱される光電子の回折効果 (後方散乱) によるものである。一方 NEXAFS は X 線吸収端前後数十 eV 程度の範囲の吸収係数の微細構造を指す。

なお, 発光 X 線スペクトルに関する総合報告として合志¹⁾, Mazalov ら²⁾のものがある。これらは本報告と目的が類似しており, 本報告と併せ参照されるとよい。まとまった本としては Meisel らの本³⁾及び Kondratenko らの本⁴⁾がある。Meisel らの本³⁾はドイツ語の旧版⁵⁾を改訂・英訳したもので, 5 章 (Investigation of the Valence Electron Structure of Molecules and Isolated Groups in Crystals) 及び 6 章 (X-Ray Spectroscopic Studies of the Band Structure of Solids) が本分析化学総説と類似の目的をもって書かれている。又, Meisel らの本³⁾には 1988 年までを網羅した発光・吸収 X 線スペ

* 京都大学大学院工学研究科材料工学教室: 606-01 京都府京都市左京区吉田本町

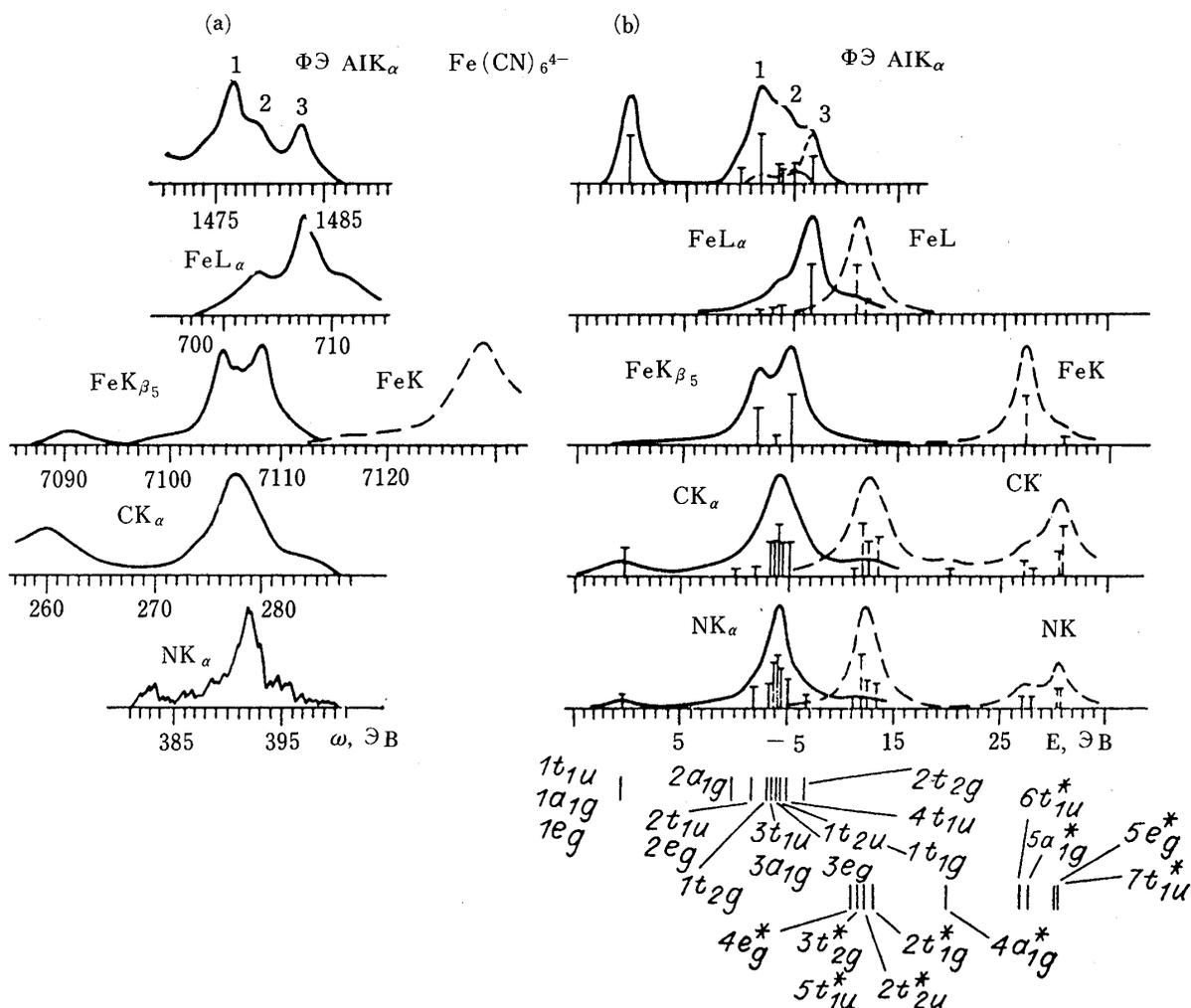


Fig. 1 Theoretical analysis of measured X-ray emission, absorption, and photoelectron spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ taken from Kondratenko and Neiman⁴⁾. (a) Experimental spectra and (b) calculated spectra using the DV- $X\alpha$ method. $\Phi\ominus$: photoelectron spectra

クトルに関する元素別・スペクトル線別の文献リストが付属している。Kondratenko らの本⁴⁾はロシア語で書かれており入手し難いという欠点もあるが、遷移金属化合物・錯体の発光・吸収 X 線スペクトルに関し、文献からトレースした実験スペクトルと、Kondratenko らが $X\alpha$ 分子軌道法⁶⁾によって計算した計算スペクトルとが網羅的に比較されており全 244 ページの力作である。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ のスペクトル解析の一例を Kondratenko らの本から引用して示す (Fig. 1)。a が実験、b が DV- $X\alpha$ 法による計算である。 $\Phi\ominus$ が光電子スペクトル、他は発光・吸収 X 線スペクトルである。DV- $X\alpha$ 法による発光 X 線・X 線吸収スペクトルの計算に関する日本語の解説としては足立らのもの⁷⁾がある。

2 発光 X 線スペクトルで測定できるもの

発光 X 線スペクトル測定と分子軌道計算結果とを比較すると何が明らかになるかを、 B_{12}O_2 を例として具体的に説明する。

Fig. 2 はホウ素酸化物 B_{12}O_2 の $\text{K}\alpha$ 発光 X 線スペクトルの実験と分子軌道計算との比較である⁸⁾。 B_{12}O_2 は純粋かつ大きな単結晶が容易に得られず、実際に得られる試料は、一部結晶化せずアモルファス状態である。このような無機材料は、るつぼの中に塊となって得られることが多く、水にも溶けないので精製は一筋縄ではない。X 線発光分光法はこうした未精製の新奇な材料のキャラクタリゼーションに威力を発揮する。もちろんこの試料の再結晶をなんらかの方法によって行い良質の大

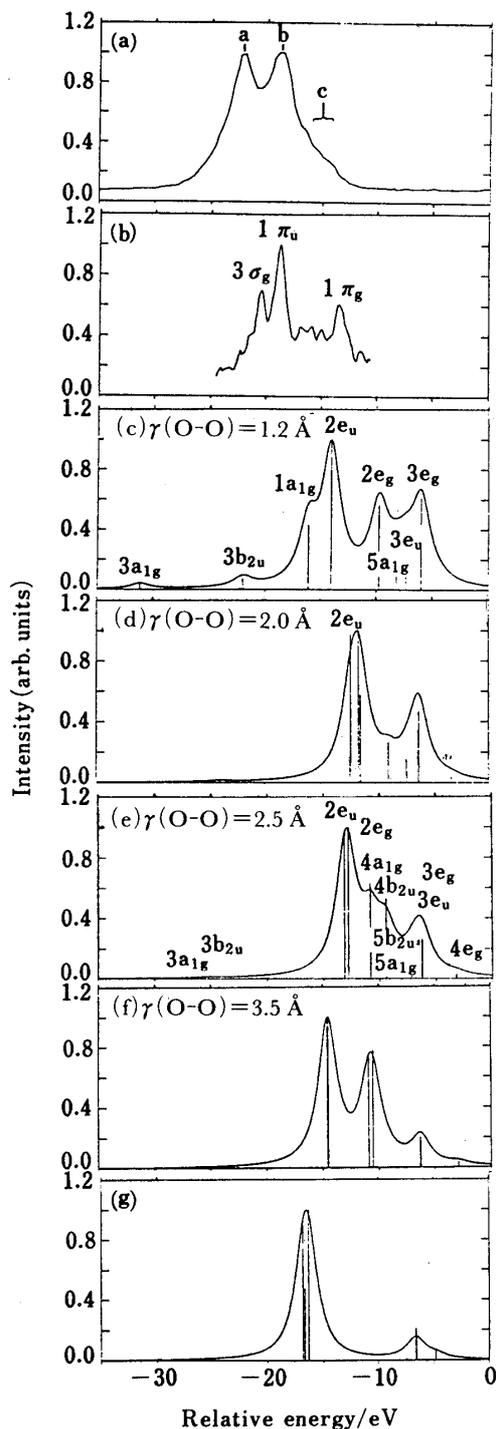


Fig. 2 Comparison of measured OK_{α} X-ray emission spectrum with calculated spectra of various crystal structures taken from Kawai *et al.*⁸⁾

(a) Experimental OK_{α} spectrum of $B_{12}O_2$; (b) experimental spectrum of O_2 (from Ref. 10); (c)~(f) calculated $B_{12}O_2$ spectra with O-O distances ranging from 1.2 to 3.5 Å, and (g) calculated $B_{13}O_2$ spectrum

きな単結晶を得て, X線構造解析を行うという方法がある. しかし再結晶に要する労力は大きい. 又, 目的の化合物がはたして合成されているか否かを労力を要する精製の前にまず簡便に確認し, できればキャラクターゼーションも大ざっぱにしておきたい. こういう目的として, 発光 X線分光が役に立つのである. なぜなら, X線分光では試料の前処理はほとんど必要ないからである. 一般には試料室に入る大きさに切り出せばよい. 又, X線の強度は濃度にほぼ比例するため, 数%程度の不純物によってスペクトルの形状が極端に変化するおそれほとんどない.

さて Fig. 2 に戻る. Fig. 2 の実験スペクトルは電子励起発光 X線スペクトル (酸素 K_{α} 線) である. 実測されたスペクトルはこの化合物に特徴的な形状をしている. すなわち Fig. 2a に示したようにほぼ等しい強度の 2 本 (Fig. 2a のピーク a 及び b) の成分からなる. 酸素 K_{α} 線は後に述べる理由によって, 固体中での酸素の 2p 電子状態密度を反映していると考えられる. そこで, 様々な結晶構造 (この場合は酸素-酸素原子間距離) を仮定して酸素の電子状態密度を分子軌道計算により描いてみる. 酸素-酸素原子間距離 1.2 から 3.5 Å までの計算 (Fig. 2c~f) と実験 (Fig. 2a) スペクトルの形状を比較すると, 酸素-酸素原子間距離が 2.5 より大きく 3.5 Å 以下のとき, 実験と計算の一致が最もよい. この図には示さなかったが, 3.0 Å の計算結果は 3.5 Å の計算結果とほとんど一致していた. 実験スペクトル (Fig. 2a) の横軸を約 8 eV 右へ平行移動すると, Fig. 2a のスペクトルのピーク a, b, c が Fig. 2f の 3 本のピークに一致する. 実験スペクトルのピーク b の強度が計算スペクトルではやや弱いことをのぞけば, 強度についても実験 (Fig. 2a) と計算 (Fig. 2f) の一致は満足できるものである. このことから $B_{12}O_2$ 固体中での酸素-酸素原子間距離は 3.0 ± 0.5 Å であると結論できる. その後 X線回折により詳しい結晶構造解析がなされ, 酸素-酸素原子間距離は, 3.08 Å であることが判明している (Fig. 3)⁹⁾. Fig. 2b には O_2 (酸素分子) の X線スペクトル¹⁰⁾も示したが, $B_{12}O_2$ 固体中で O-O 原子間距離が酸素分子に近いときには, スペクトル形状も酸素分子と似た形状になることが計算により予測できる (Fig. 2b と 2c には $3\sigma_g-1a_{1g}$, $1\pi_u-2e_u$, 及び, $1\pi_g-3e_g$ という対応関係がある). 従来この化合物は B 単体中に酸素分子が分子状に取り込まれたものと考えられていたのであるが (酸素分子の酸素-酸素原子間距離は 1.2 Å), X線スペクトルの解析から $B_{12}O_2$ 固体中の酸素は酸素分子としては存在していないことが分かった

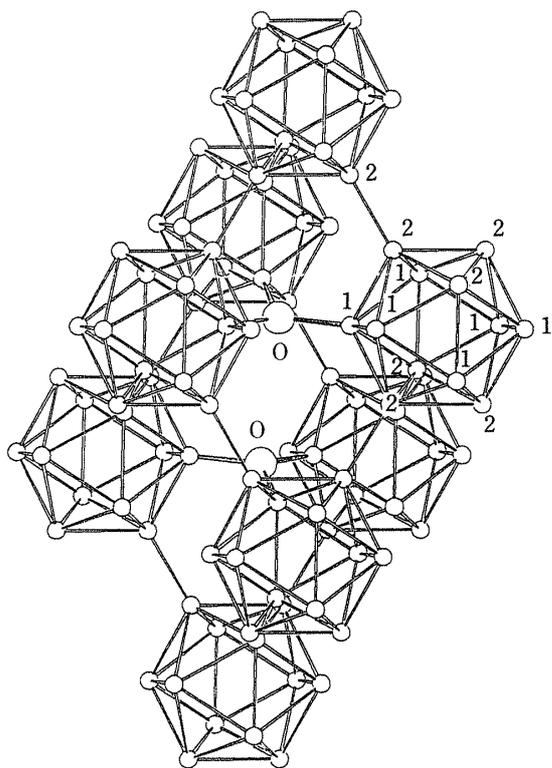


Fig. 3 Crystal structure of $B_{12}O_2$ taken from Kobayashi *et al.*⁹⁾

のである。分子軌道計算結果を詳細に調べて見ると、B原子3個で作る三角形の3中心結合¹¹⁾と酸素との間に化学結合が形成されていることが分かった (Fig. 4)。通称 B_4C (組成式は $B_{13}C_2$, Fig. 5 参照¹²⁾) は $B_{12}O_2$ と類似の結晶構造であるが炭素-炭素間に B が1個余分に存在している。そこで $B_{12}O_2$ の場合にも酸素-酸素間に B を1個余分に入れた $B_{13}O_2$ という結晶構造の可能性の有無が問題となった。そこで、 $B_{13}O_2$ のモデルクラスターの分子軌道計算をしてみると (Fig. 2g) スペクトル形状は実測と著しく異なり、 B_4C 型の結晶構造の可能性は否定されたのである。もちろんその後のリートベルト解析により、この分析結果は支持されている⁹⁾。

以上見てきたように、発光 X 線スペクトルと分子軌道計算との組み合わせにより、新奇な材料に対してかなり踏み込んだ議論まで行えることを理解していただけたと思う。化学状態分析より更に一步進めると、電子状態計算に基づいてバンドギャップやバンド幅等も予測できるので、どのような結晶格子位置にどの原子を入れたとき、あるいははずしたときに、目的とする物性を発現させる物質・材料ができるかを知ることでもできる、いわゆる材料設計が行える。その材料を測定したとき、X 線

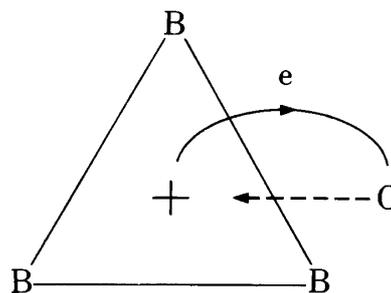


Fig. 4 Schematic illustration of bond formation between boron three-center bond and oxygen

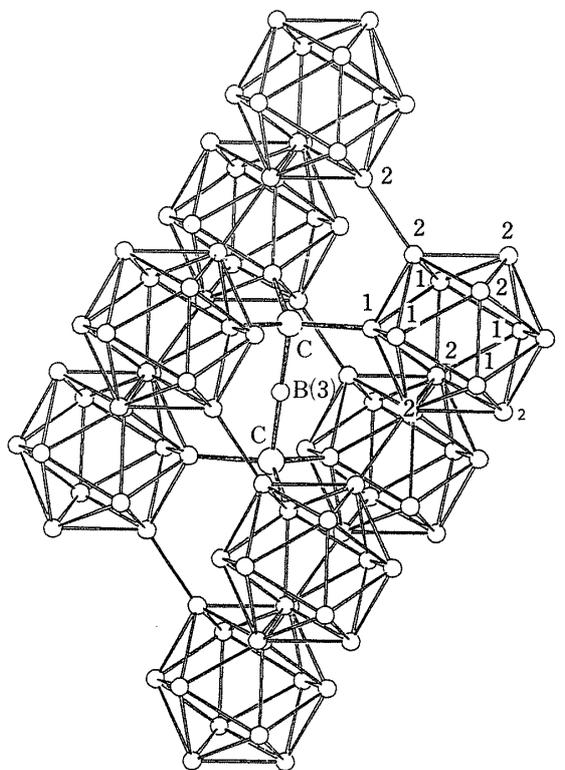


Fig. 5 Crystal structure of $B_{13}C_2$ taken from Higashi *et al.*¹²⁾

スペクトルはどのような形状となるかを、あらかじめ予測しておくことも可能である。

3 発光 X 線スペクトルの計算法

3・1 X 線発光の基礎式

発光 X 線スペクトルの計算方法について詳細に説明

する。一部は以前文献13で簡単に述べた内容である。

X線領域の電子遷移でも、他の光学分野と同様に、光吸収・発光の電子遷移は、電気双極子遷移と考えて良い。特に分析に用いるような強い分析線では、電気四極子遷移と考えられていたもの(遷移金属元素の K_{β_5})でも、分子軌道計算により電気双極子遷移であることが判明している¹⁴⁾。

さて、軌道*i*から軌道*j*への電気双極子遷移確率は¹⁵⁾、

$$I = \Delta E_{ij}^3 \langle j | r | i \rangle^2 \quad (1)$$

と表すことができる。ここで ΔE_{ij} は軌道*i*と*j*の固有エネルギーの差である。文献13)以外は、ここで説明が終わっているため実際の系に適用するにあたり、

$$\langle j | r | i \rangle^2 = \langle j | x + y + z | i \rangle^2 \quad (2)$$

と記述された論文がまれにある。これは誤りである。放たされるX線がたとえば*z*軸に偏光しているとき、

$$\langle j | r | i \rangle^2 = \langle j | z | i \rangle^2 \quad (3)$$

となるので、一般には(例外もあるが)、

$$\langle j | x | i \rangle^2 + \langle j | y | i \rangle^2 + \langle j | z | i \rangle^2 \quad (4)$$

という式によってX線の強度が表される。すなわち足してから二乗するのではなく、二乗してから足さなくてはならない。

任意の方向を*z*軸にとり、*z*軸に偏光したX線を放射する場合のみを考えることにする。式(1)は

$$I = \Delta E_{ij}^3 \langle j | z | i \rangle^2 \quad (5)$$

とすることができる。X線光子1個の放出は、1回の電子遷移に1対1に対応しているので、*x*軸に偏光した光と*z*軸に偏光した光(計2光子)が1回の電子遷移で放射されることはない。第一周期元素(たとえば酸素)の価電子帯の分子軌道を ϕ_k とし、

$$\phi_k = C_{1k} | 1s \rangle + C_{2k} | 2s \rangle + C_{3k} | 2p_x \rangle + C_{4k} | 2p_y \rangle + C_{5k} | 2p_z \rangle + \sum D_{mk} \chi_m \quad (6)$$

から1*s*空孔への電気双極子遷移を考える。ここで C_{mk} は1*s*空孔のある原子の分子軌道係数であり、 D_{mk} は固体又は分子中の他の原子の原子軌道(χ_m)の係数である。式(5)に(6)を代入して、

$$I_k = \Delta E^3 \langle \phi_k | z | i \rangle^2 \quad (7)$$

となる。Manne¹⁶⁾やUrch¹⁷⁾は1*s*空孔のある原子以外

の原子の軌道 χ_m から1*s*への電子遷移は無視できるほど弱いと考えた。すなわち式(7)は

$$I_k = \Delta E^3 \langle C_{1k} | 1s \rangle + C_{2k} | 2s \rangle + C_{3k} | 2p_x \rangle + C_{4k} | 2p_y \rangle + C_{5k} | 2p_z \rangle | z | 1s \rangle^2 \quad (8)$$

と簡略化できる。選択則から $\langle 1s | z | 1s \rangle = \langle 2s | z | 1s \rangle = 0$ であり、*z*偏光により $\langle 2p_x | z | 1s \rangle = \langle 2p_y | z | 1s \rangle = 0$ である。従って、

$$I_k = \Delta E^3 | C_{5k} |^2 \langle 2p_z | z | 1s \rangle^2 \quad (9)$$

となる。他の分子軌道 $\phi_{k'}$ から1*s*への遷移確率は、

$$I_{k'} = \Delta E'^3 | C_{5k'} |^2 \langle 2p_z | z | 1s \rangle^2 \quad (10)$$

となる。通常の計算では相対強度が分かれば十分であるから、式(9)及び(10)の共通因子 $\langle 2p_z | z | 1s \rangle^2$ は省略できる。

ΔE^3 と $\Delta E'^3$ とはほとんど等しい。なぜなら、価電子帯は0~20 eV程度の結合エネルギーであるが、1*s*軌道は酸素で500 eV、炭素で300 eV、ホウ素でも200 eVと大きな値を持つためである。従って分子軌道 ϕ_k と $\phi_{k'}$ とから1*s*軌道への電子遷移によって放射されるX線の相対強度は、

$$I_k : I_{k'} = | C_{5k} |^2 : | C_{5k'} |^2 \quad (11)$$

で表され、そのX線のエネルギー差は ϕ_k と $\phi_{k'}$ の分子軌道エネルギーの差になる。

以上の説明では $\sum D_{mk} \chi_m$ の項を無視した。すなわちクロスオーバー遷移を無視した。これ以外に内殻1*s*空孔による軌道緩和の効果、X線放射後の外殻2*p*空孔による軌道緩和の効果は無視した。

3.2 クロスオーバー項

中心原子(X線発光の始状態で内殻に空孔のある原子を中心にしたクラスターを考察する場合が多いので、以後こう呼ぶ)以外の原子の価電子→1*s*への遷移の効果は、Mukoyamaら¹⁸⁾によると CK_{α} 線で20%である。又、宇田ら¹⁹⁾が SO_4^{2-} に対して行った計算によると SK_{β} 線では、

$$\langle 1s | r | 3p \rangle^2 : \langle 1s | r | \text{Oxygen} \rangle^2 = 1 : 10^{-4} \quad (12)$$

となってほとんど無視できるが、L線に対する項では、

$$| \langle S2p | r | S3s \rangle | \geq | \langle S2p | r | O2s \rangle | \approx | \langle S2p | r | O2p \rangle | \quad (13)$$

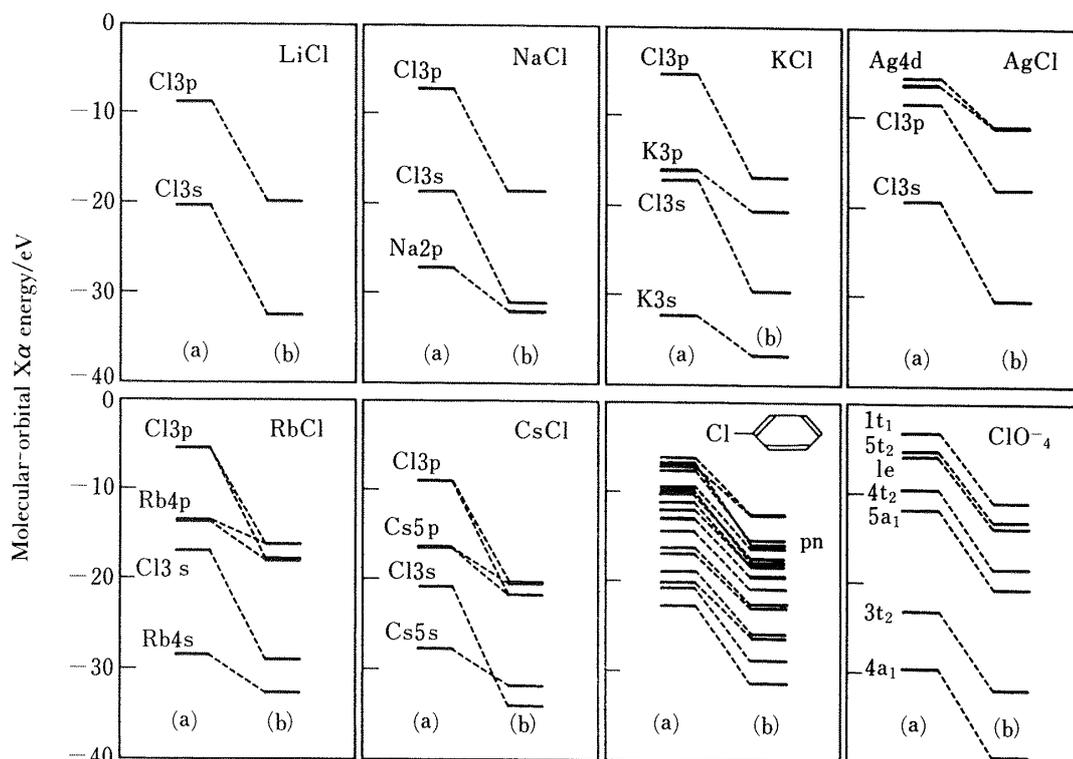


Fig. 6 Core hole relaxation of molecular orbitals for Cl compounds taken from Kawai *et al.*²⁰⁾
 (a) Ground state; (b) $\text{Cl}1s^{-1}$ hole state

という大きさの関係があり必ずしも無視できないことが分かっている。但し $\langle S2p | r | O2s \rangle$ と $\langle S2p | r | O2p \rangle$ とは、絶対値はほぼ等しく符号が逆のため互いに打ち消し合う。この打ち消しは必ずしも常に成立するわけではないが、著者らの経験によると、クロスオーバー項を無視してもたいいていの場合実験を良く再現する計算スペクトルが得られている。式(11)で大体の X 線スペクトル形状を計算したとき、それが実験と極端に違っているときには、たとえクロスオーバー項を考慮しても、計算結果は劇的に改善されることはほとんどない。

3.3 軌道緩和

ここで電子空孔による軌道緩和の効果について考察する。内殻 $1s$ 空孔が生成すると、価電子帯の軌道エネルギーは基底状態に比べ、5~15 eV 程度深くなる。たとえば、塩素化合物の基底状態と $\text{Cl}1s$ 空孔状態の分子軌道エネルギーを DV-X α 分子軌道計算法により計算したものが Fig. 6 である²⁰⁾。共有結合性の分子・固体(塩化ベンゼン、過塩素酸)ではどの分子軌道も一律に 5 eV 程度結合エネルギーが深くなる。塩化ベンゼンでやや大きな緩和エネルギーを示す軌道 (Fig. 6 に pn と

示した軌道)は $3p$ 軌道由来の塩素のローンペアである。各分子軌道が分子・固体中で広がり、どの分子軌道がどの原子に属しているか特定できないために、一律な緩和エネルギーを示す。共有結合性の化合物では、 $1s$ 空孔生成によって軌道エネルギーが分子軌道全体で平行移動する傾向があるため、特に軌道緩和の効果を考慮する必要はない。

イオン結合性の固体 (LiCl, NaCl, KCl, AgCl, RbCl, CsCl) では、中心原子 Cl の軌道は 15 eV ほど深くなるが、周辺原子に局在した分子軌道は、あまり緩和しない。イオン結晶では、中心原子 (この場合 Cl) の分子軌道係数以外は無視できる。従って Fig. 6 に示したように、Cl に局在した分子軌道は、内殻空孔生成によって平行移動するだけである。このためイオン性の化合物でも軌道緩和の効果は考慮する必要はない。すなわち基底状態の分子軌道計算で十分に X 線スペクトルが再現できる。軌道緩和の効果が重要になるのは、空いた分子軌道のエネルギーが電子のつまった分子軌道のエネルギーより深くなる場合である。このときには、つまった軌道から空いた軌道に電子が流れ込む効果を考慮する必要があり、上述の近似式によっては X 線スペクトルの

計算はできない. こうした例外は, 遷移金属化合物²¹⁾²²⁾や希土類化合物²³⁾, 及び多重電離状態²⁴⁾である. 遷移金属や希土類の場合には, 軌道緩和によって, 不完全殻である 3d 軌道や 4f 軌道が, 隣接原子の最外殻軌道よりも深くなる場合があるからである. このため基底状態では非占有軌道 (3d や 4f) に由来する分子軌道が, 内殻空孔状態では占有軌道に変化する. 従って軌道緩和により, 分子軌道係数が大きく変化する. ただし遷移金属酸化物の X 線を計算する場合でも, 酸素の側の X 線スペクトルを計算するときには, 軌道緩和の効果は無視できる.

3・4 X線スペクトルの観測角度依存性

$|C_{5k}|^2$ を価電子帯の分子軌道に該当する全 k について, その分子軌道エネルギーに対してプロットしたものが, 発光 X 線スペクトルの形状を与えるスペクトルとなる. X 線発光分光法による状態分析を行う場合には, 分子性又はイオン性結晶の粉末をプレスしてブリケット状にしたものを測定することが多い. 従ってブリケット中では発光原子はあらゆる方向をランダムに向いていると考えることができるので, x 軸, y 軸方向に偏光した蛍光 X 線も等しく考慮して, 式(6)の係数を使えば,

$$|C_{3k}|^2 + |C_{4k}|^2 + |C_{5k}|^2 \quad (14)$$

を, ϕ_k の固有エネルギー ε_k に対してプロットすれば X 線スペクトルを与える.

等方的な結晶ならば単結晶 1 個についても式(14)は成立するが, グラファイトや MoS_2 のような非等方的な結晶では X 線の観測方向によりスペクトルの形状が変化する. Fig. 7 は Motoyama ら²⁵⁾によって測定されたグラファイト K_α X 線スペクトルである. スペクトルの観測方向によって形状が変化する. こうした一連の研究報告を Table 1 に示した.

この表以外にも偏光 X 線スペクトルに対する Dröger の総合報告がある³⁷⁾.

Fig. 8 に示したのはグラファイトの一つの炭素原子に局在した $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道である. 図示した観測方向からは $2p_x$ 軌道は 100% 見えるが, $2p_y$ と $2p_z$ 軌道は角度 θ の関数として $2p_y^2 \cos^2 \theta + 2p_z^2 \sin^2 \theta$ という成分だけしか見えない. $2p_x$ と $2p_y$ は σ 軌道であり, $2p_z$ は π 軌道である. 発光 X 線スペクトルの強度としては, それぞれの分子軌道係数を C_x , C_y , C_z とすると,

$$I = |C_x|^2 + |C_y|^2 \cos^2 \theta + |C_z|^2 \sin^2 \theta \quad (15)$$

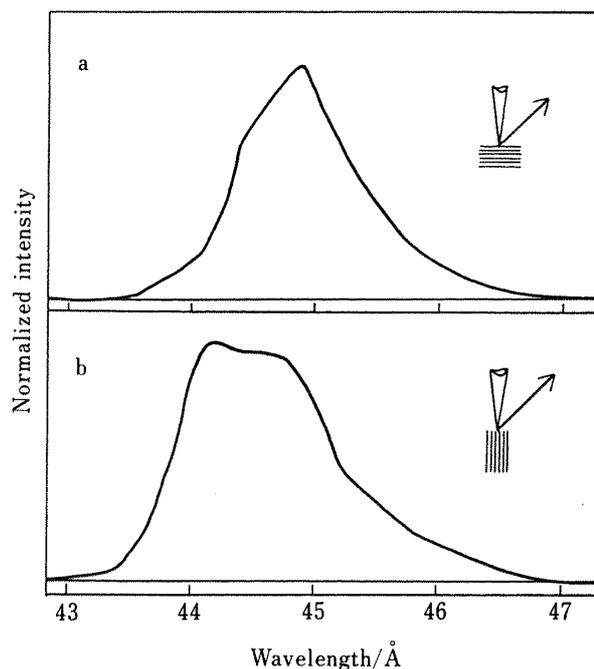


Fig. 7 CK emission band spectra of graphite single crystal obtained by (a) perpendicular and (b) parallel excitations to the basal plane of graphite (taken from Motoyama and Hashizume²⁵⁾)

Table 1 Reports on angle-dependent X-ray emission spectra

Graphite	25) 26)
Graphite fluoride	27)
C_8K , C_{24}K	28)~33)
Graphite Fe	34)
MoS_2 , SnS_2	35)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	36a)
Fe_2O_3	36b)

$$= I_\sigma (1 + \cos^2 \theta) + I_\pi \sin^2 \theta \quad (16)$$

と表すことができる. ここで $|C_x|^2 = |C_y|^2 = I_\sigma$, $|C_z|^2 = I_\pi$ とした.

以上の角度依存性は巨視的な単結晶ばかりではなく, ナノスケールの結晶の集合体でも考慮する必要が生じる場合がある. たとえばグラファイトのような扁平な結晶では, 粉末 X 線回折でよく知られる優位配向性があるため³⁸⁾, 蛍光 X 線スペクトルや EPMA を測定する場合に, 試料を粉碎後プレスすると, 結晶面が一定の方向を向き, スペクトル形状が式(14)で計算したものと食い違うことが多い. この違いを利用して粉末試料の配向度

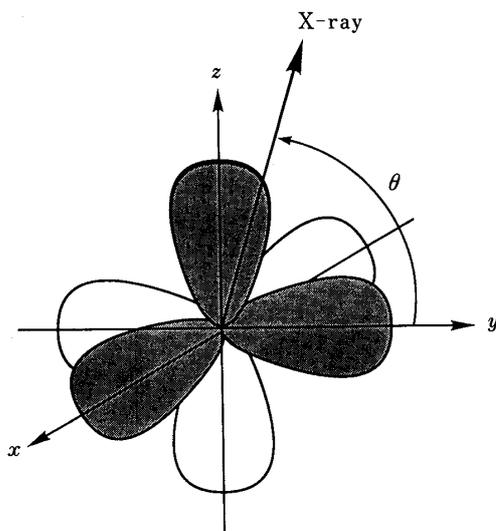


Fig. 8 Schematic illustration of C2p orbital in the graphite carbon

The basal plane is taken in the xy plane.

を決定することも可能であろう³⁹⁾。分析への応用例として、元山ら⁴⁰⁾は、化学蒸着 (CVD) 法によって作製した炭素膜の配向度をスペクトル形状の変化から決定している。

3・5 スペクトルの線幅

発光 X 線スペクトルは、始状態の内殻空孔と終状態の外殻空孔の寿命の和によって決まるエネルギーの広がり (ハイゼンベルグの不確定性原理による) を半値幅とするローレンツ関数の形状を持つ。一方、分光器の装置関数はガウス関数に近い形状をもつ。そこで計算と実験とを比較するためには、適当な半値幅のローレンツ又はガウス関数あるいはその混合関数を用いて式(14)を広げることが多い。C₆₀ の発光 X 線スペクトルに対して 0.5 eV 幅のローレンツ曲線を畳み込んだ例を Fig. 9⁴¹⁾ に示した。なお自然幅は Krause⁴²⁾ の表が参考になる。

価電子帯の各分子軌道の自然幅は、浅い準位から深い準位になるにつれて徐々に広がる傾向がある。最も浅い準位の空孔は、より浅い準位からの電子遷移が起こらないので空孔寿命は長く従って線幅は狭い。準位が深くなるほど、その準位より浅い軌道の数が多くなるので、浅い軌道からの電子遷移の寄与により、寿命は短くなり、線幅は広がる。細かな議論の場合にはこうした効果も重要ではあろうが、多くの場合には価電子帯の各軌道に対して一律に同じ線幅のローレンツ関数を畳み込んでおけば実験をよく再現できる。

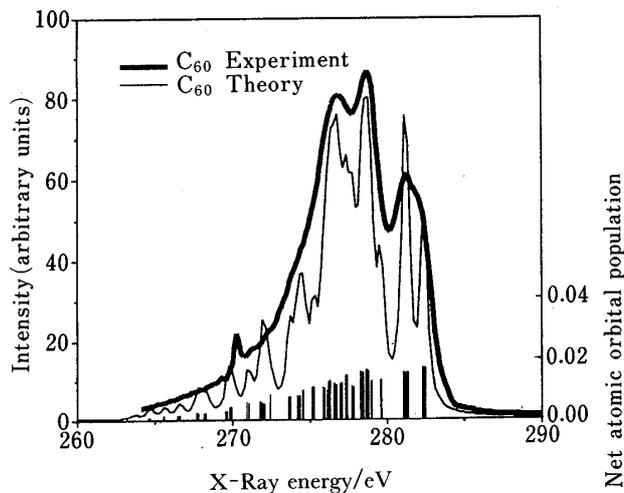


Fig. 9 Comparison between measured and calculated X-ray emission spectra of C₆₀ taken from Kawai and Motoyama⁴¹⁾

Heavy solid line: measured spectrum. Small peak at 270 eV is the 11th-order reflection of aluminium. Vertical line: carbon 2p net atomic orbital population. Thin solid line: the vertical line spectrum is broadened by a 0.5-eV FWHM Lorentzian function.

3・6 発光 X 線スペクトルの意味

式(14)を分子軌道エネルギーに対してプロットしたものは X 線を発光する原子 (局所) の 2p 軌道 (部分) の状態密度 (density of states, DOS) を表している。換言すれば、各分子軌道中に、目的とする原子に属する電子を見出す確率である。化学の言葉では Mulliken の net atomic orbital population⁴³⁾ である。X 線スペクトルと状態密度との対応は、Fig. 10⁴⁴⁾ を見ると理解しやすい (SiO₄ の図であるため SiK_β 線は Si3p 電子状態密度によって表されている)。

式(14)は各原子に局在した電子のみを数え挙げており、原子と原子の間の結合に関与する電子を含んでいない。結合に関与する電子をその結合の両側の原子で 2 等分し式(14)に加えてやると、これは全原子についての和がその分子軌道に属する電子数 (の 1/2) と一致する (加減則を満たす)。これは Mulliken の gross atomic orbital population と呼ばれる。

X 線スペクトルと分子軌道計算を比較する場合 net か gross かという議論はあるが⁴⁵⁾、著者らの経験ではどちらでも大差ない。net のほうが計算は容易である。

これまでは発光 X 線スペクトルについて説明してき

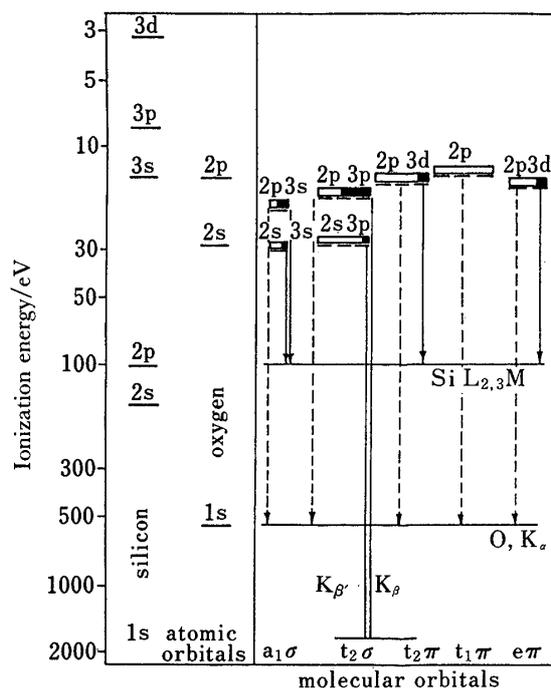


Fig. 10 Molecular orbital energy level diagram for a tetrahedral complex such as SiO_4

Possible X-ray transitions for oxygen are shown as dashed lines, those for silicon as solid lines. The vertical scale is logarithmic (taken from Urch⁴⁴)

たが, 吸収 X 線スペクトルについても電子の遷移の向きが逆であることを除いて同様に計算できる. 吸収端近傍の微細構造 (NEXAFS) を計算するのは, 伝導帯の局所部分状態密度 (非占有分子軌道のポピュレーション) を計算することと等価だからである. ただし吸収の場合には式 (1) において ΔE^3 の代わりに ΔE とする点に原理的な違いがあるので注意を要する.

価電子/伝導帯が関与する X 線発光/吸収スペクトルは, 不完全殻を持たない元素に関する限り, 基底状態の局所・部分電子状態密度に一致するとみなすことができる, 言い替えればこれらの X 線スペクトルは物質の電子状態密度の測定方法であると言えることができる. しかし, 触媒, 磁性, 超伝導等近年興味を持たれている物質の機能・物性発現には, 3d 不完全殻の寄与が大きく, 遷移金属化合物の X 線スペクトルの計算には配置間相互作用を考慮する必要がある²²⁾.

3・7 分子軌道計算プログラム

分子軌道係数 C_{ij} を計算によって求められれば電子状態密度がプロットできるので, LCAO (linear combina-

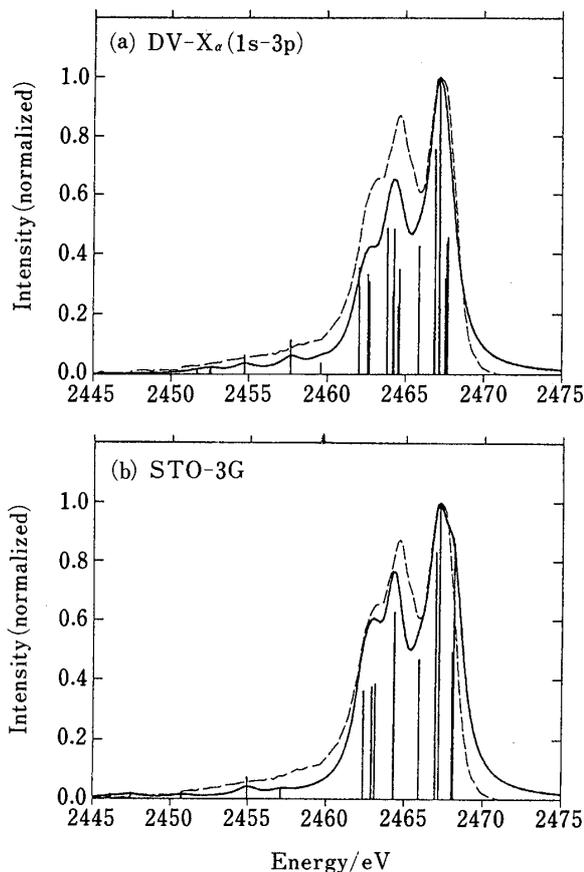


Fig. 11 Calculated K_{β} spectra of S_8 taken from Kawai and Hashimoto¹³⁾

(a) Comparison between experimental (dashed) and DV- X_{α} calculation; (b) comparison between experimental (dashed) and GAUSSIAN (STO-3G) calculation

tions of atomic orbitals) 近似の MO (molecular orbital) 法ならば (場合によっては LCAO 以外のバンド計算法でも), X 線スペクトルは計算可能と思われる. しかし, 経験的パラメータを用いる分子軌道法では, パラメータによって計算結果に任意性が生じる. 分析を目的とする場合には, できるだけしい (恣意) 的パラメータを除外したいので, 非経験的 (ab initio, 第一原理) 分子軌道法が適している. DOS を求める限りにおいては ab initio 分子軌道法ならばどのようなプログラムを用いても得られる結果に大差ない. Fig. 11 は $\text{S}_8 K_{\beta}$ 線の計算において DV- X_{α} 法と GAUSSIAN 90 とによって計算した S_{3p} DOS を比較したものである¹³⁾. GAUSSIAN 90 の場合には STO-3G という小さな基底で十分に実験スペクトルを再現できるし, DV- X_{α} 法の場合にもやはり 1s-3p 軌道のような最小基底を用いればよい.

ただし X 線スペクトル強度を求める段になって厳密な取り扱いをしようとしたとき、ガウス関数基底と DV- X_α 法の数値基底関数とを比較すると差が生じる。S₈K_β 線の計算の場合には価電子帯分子軌道は主に S3p からなっているが、ガウス関数基底で計算すると S2p 成分の寄与も無視できない。水素原子の電子遷移確率は式(17)~(20)で表されるので⁴⁶⁾、 $|\langle 2p | r | 1s \rangle|^2$ は $|\langle 3p | r | 1s \rangle|^2$ に比べて 1 けた程度大きい。2p 軌道成分が数% 価電子帯に混入しても大きな誤差となる。

$$|\langle 1s | r | np \rangle|^2 = \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} \quad (17)$$

$$|\langle 2s | r | np \rangle|^2 = \frac{2^{17} n^7 (n^2-1)(n-1)^{2n-6}}{(n+2)^{2n+6}} \quad (18)$$

$$|\langle 2p | r | nd \rangle|^2 = \frac{2^{19} n^9 (n^2-1)(n-2)^{2n-7}}{3(n+2)^{2n+7}} \quad (19)$$

$$|\langle 2p | r | ns \rangle|^2 = \frac{2^{15} n^9 (n-2)^{2n-6}}{3(n+2)^{2n+6}} \quad (20)$$

DV- X_α 法では基底となる原子軌道が化学結合による軌道緩和に応じて変化するようにプログラムされているため、2p 軌道の混成は無視できる。一方ガウス基底関数では、原子軌道は固定しており、変分原理によって低いエネルギーの固有関数を求めるためには、2p 軌道を混成させる必要がある。このためガウス基底のプログラムでは不必要な 2p 軌道の寄与が大きくなる。

DV- X_α 法で用いる数値基底関数と GAUSSIAN 90 で用いるガウス基底関数を中松⁴⁷⁾が比較している (Fig. 12)。この図の関数はともに 2s 軌道である。ガウス基底では原子核に近い部分の波動関数のふるまいが良くない。2s 軌道関数の値=0 となる節点がガウス関数では省略されているからである。DV- X_α 法を用いて式(7)における $\langle \phi_k | z | i \rangle^2$ を第一原理から計算するのは意味があるが、ガウス基底の分子軌道法では行列要素 $\langle \phi_k | z | i \rangle$ を真面目に計算しても物理的に意味がある量は得られない。

Fig. 13 に様々な分子軌道法で計算した SCN⁻ の SK_β スペクトルを示す⁴⁸⁾。実験及び DV- X_α 法以外の計算は Mazalov ら⁴⁹⁾の論文から引用した。この図から判断すると、DOS を求める限りにおいてはプログラム間の差異は無視できると考えて良いであろう。

3・8 内殻空孔を置いた計算

DOS による近似を行わず発光 X 線スペクトルを第一原理から計算したほうが正しい結果が得られると考えら

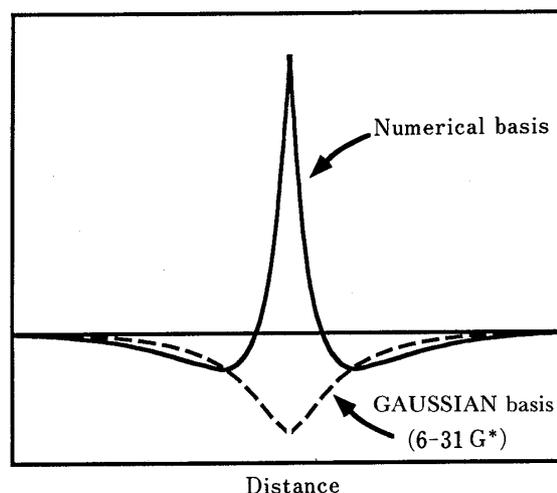


Fig. 12 Comparison of atomic basis function of Si 2s used in the DV- X_α method (numerical) and GAUSSIAN (6-31G^{*}) taken from Nakamatsu⁴⁷⁾

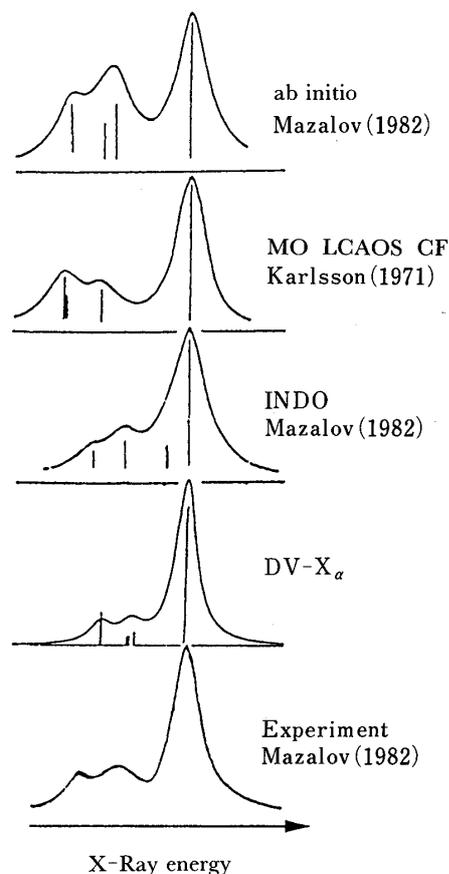


Fig. 13 Comparison of KSCN sulfur K_β spectra among various calculational methods (taken from Kawai⁴⁸⁾)

れる。DV-X α 法の場合に、内殻空孔や外殻空孔の効果はそれぞれの軌道に0.5個の電子空孔を置いてSCF計算することにより、良い近似で取り込むことができる(Slaterの遷移状態定理⁶⁾⁷⁾¹⁵⁾。従ってSK β 線の計算を第一原理によって計算する場合には、 $1s^{-0.5}\phi_k^{-0.5}$ という電子配置ですべての価電子帯に属する k に対してスペクトル

$$I(E) = \sum_k \langle 1s | r | \phi_k \rangle^2 \delta(E - \epsilon_k) \quad (21)$$

を計算すればよい。この計算の場合、 $|1s\rangle$ も ϕ_k もそれぞれの k ごとにSCF計算する必要があり、計算の労力は、(基底状態のDOSを求める労力)×(分子軌道数)という莫大なものになる。しかし、原理的には不可能ではないので、豊富な計算機時間がとれるときには、この第一原理の計算のほうが信頼できると考えられてきた。Fig. 14a⁵⁰⁾は第一原理計算によって求められたS β SK β スペクトルである。比較のためにFig. 11のスペクトルをFig. 14bとして同一スケールで示したが¹³⁾⁵¹⁾、実験との一致は、基底状態のDOSのほうが良い。第一原理計算では価電子帯分子軌道エネルギーが非常に接近しているため、内殻に空孔をあけたことによって分子軌道の交差及び交差回避²²⁾が複雑に起こり、計算誤差が増大する。この例に示したように、分子軌道計算誤差の蓄積のため、第一原理的に空孔状態からX線スペクトルを計算しても正しい結果に到達できない場合もある。分子軌道数が少なく、高い対称性のクラスター分子の場合には(SO $_4^{2-}$ など)正しい結果が得られる。

$1s$ に空孔をあけてDOSを計算するほうが、基底状態のDOS計算よりX線スペクトルの実験結果により近くなるのではないかという指摘もある。Fig. 15⁵²⁾はS $_8$ 分子中の1個のS原子に $1s^{-1.0}$ 空孔を局在させたときの硫黄の3pDOSである。 $1s$ 軌道に1.0個の空孔をあけるのは空けすぎである印象を受けるが、0.5個とするのは理論的根拠に乏しい。Fig. 15のピークBは結合性軌道、Cはローンペアを反映している。Fig. 11aとFig. 15とを比較すると、内殻空孔によるクーロン引力のために結合性電子が隣接原子から中心原子へと引き寄せられていることがうかがえる。発光X線スペクトルは基底状態の物質の電子状態密度を測定する方法であると割り切って、基底状態の計算と比較したほうが、物質情報としても多くのものを引き出すことができる。

3・9 固体のクラスター近似

これまでの発光X線スペクトル計算法の説明では、

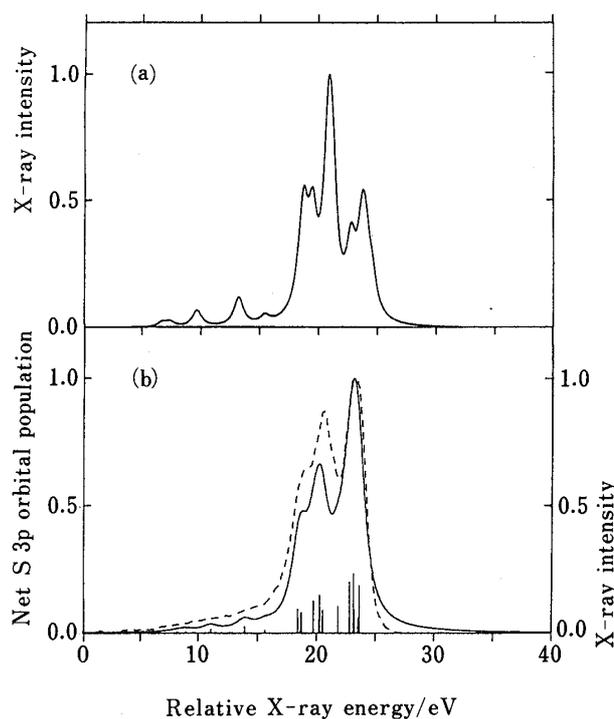


Fig. 14 Comparison between (a) first principle X-ray transition calculation⁵⁰⁾ and (b) S3p electron density of state calculation for sulfur K β X-ray spectra of S $_8$ (from Ref. 13)

Vertical lines: sulfur 3p net population; Solid line: calculated spectrum convoluted with a Lorentzian function of 1.5 eV FWHM; Dashed line: measured K β X-ray fluorescence spectrum of α -S $_8$

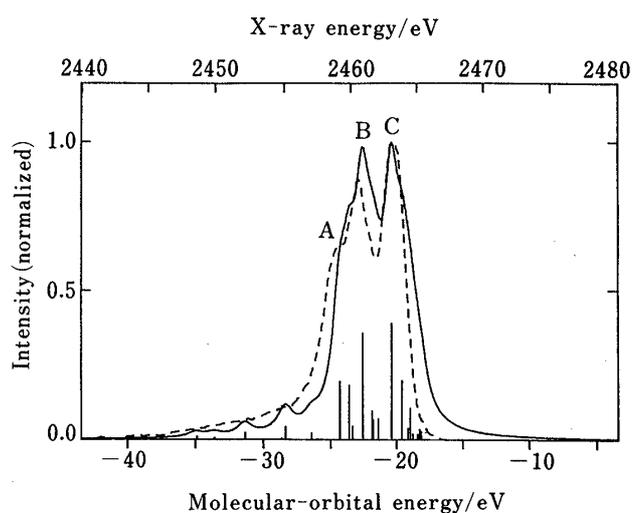


Fig. 15 Sulfur K β spectra of S $_8$

Vertical lines: net 3p orbital population in the $1s^{-1}$ hole state; Solid line: convoluted with 1.2 eV Lorentzian function; Dashed line: measured X-ray fluorescence spectrum

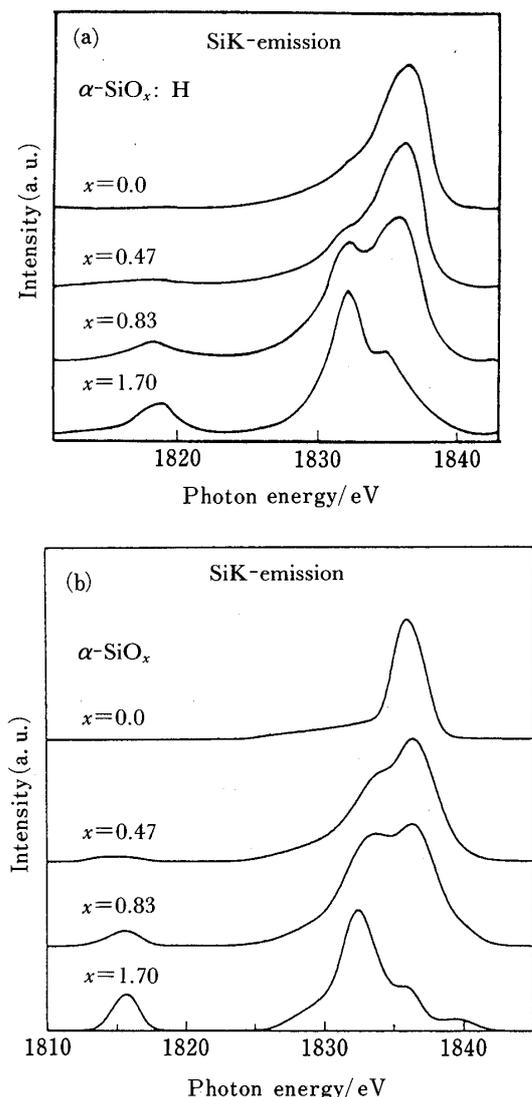


Fig. 16 SiK emission bands of $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$ as a function of the photon energy for several oxygen concentrations taken from Ordejon *et al.*⁶⁵⁾

(a) Experiment and (b) calculation. The calculated spectra are obtained taking into account the 1s core level shift for each of the Si ($\text{Si}_{4-n}\text{O}_n$) configuration.

固体・分子の区別はしなかった。これは発光 X 線スペクトルが X 線を発光する原子（中心原子）のごく近傍の電子状態を反映し、この意味では固体のバンド構造を計算する必要はないからである。発光原子とその周りの少数の原子からなるクラスター分子（原子団）を抜き出して電子状態を計算すれば、固体の X 線スペクトル測定結果と極めてよく一致する。ここで発光 X 線スペクトルを計算する場合のクラスター近似について述べる。

LCAO 近似の分子軌道法では、無限に大きい固体を計算することは不可能である。

固体の計算には従来バンド計算法が用いられていたが、固体中の不純物元素、格子欠陥、表面吸着等の電子状態を計算するに際してはバンド計算では様々な技巧を用いる必要があり、限界が感じられていた。バンド計算では周期的構造を仮定する必要があるためである。こうした背景のもとに 1970 年代から盛んに使われ出した電子状態計算法が、クラスター近似による分子軌道計算である。クラスター近似では、無限に大きい固体中から興味ある部分を抜き出した数個～数十個の原子からなるクラスター分子あるいはクラスターイオンの電子状態を LCAO 近似で計算する。表面や結晶中の不純物等の系に応用されて成功を収めている⁵³⁾。X 線の発光・吸収においても、発光・吸収原子だけが固体中の他の原子と異なる内殻空孔を持つ。従って発光・吸収原子は不純物原子とみなすことができる。クラスター近似を用いて固体の電子状態を計算する場合、X 線スペクトルを再現するためにはいったいどの程度の大きさのクラスターを計算すればよいかという点が問題となる。Kondratenko らの本⁴⁾ではこの問題は、金属錯体を選ぶことによってうまく回避されていた。すなわち金属錯体では例えば K_2CrO_4 から CrO_4^{2-} という原子団を抜き出せばよい。しかし MgO , SiO_2 , NaCl のような結晶では、X 線スペクトルの計算にどの程度の大きさのクラスターを切り出すかという点は自明でない。Sakai ら⁵⁴⁾は、銅酸化物や酸化マグネシウムについて大きさの異なるクラスターの電子状態を計算し、X 線スペクトルと比較した。この結果、陽イオンから放射される発光 X 線スペクトルを計算する場合には、第一近接原子までを含んだクラスターで十分である (NaCl のとき NaCl_6^{5-}) ことを示した。又、陰イオンの計算の場合には第二近接原子（たいていは陰イオン）まで含む必要がある (MgO のとき $\text{OMg}_6\text{O}_{12}^{14-}$) ことを示した。陰イオンの波動関数は隣接する陽イオンを超えて第二近接原子にまで広がっているからである。例えば LiCl 結晶の場合には Cl_2 分子の間に Li^+ イオンが+の電荷として挟まっているようなイメージのほうが、 Li-Cl 間に化学結合があるとするイメージよりは現実に近い。

4 発光 X 線スペクトル計算の適用例

Si の発光 X 線スペクトルの理論解析に関する論文を Table 2 に示した。X 線スペクトルの形状変化を分子軌道を用いて解釈した最初の論文は、Si に関する Dodd と Gren^{55)~57)} の一連の論文であった。

Table 2 Papers on Si X-ray emission spectral calculation

Urch (1970) ⁵⁸⁾	Mg から Cl までの第 3 周期元素酸化物 K_{β}' の量子化学的解釈 (経験的分子軌道法).
Tossell (1973) ⁵⁹⁾	SiO_2 K_{β} のエネルギー計算 (SW-X α 法). 実験と計算の一致はあまりよくないが, 軌道の対称性を利用して K_{β} と K_{β}' の対応する分子軌道を正しく帰属している.
Pantelides (1976) ⁶⁰⁾	SiO_2 K_{β} , $L_{2,3}$ とバンド計算との比較. 実験と計算の一致はあまりよくない.
Tossell (1977) ⁶¹⁾	SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- (SW-X α 法) の軌道エネルギー計算. SiO_4^{4-} と L スペクトルの比較. エネルギーに関して実験と計算の一致はよい.
Brytov (1979) ⁶²⁾	$\alpha-Al_2O_3$, $Al(OH)_3$, stishovite, α -quartz の K_{β} , $L_{2,3}$ と軌道エネルギー計算 (CNDO/2). 実験と計算の一致はよい.
Wiech (1985) ⁶³⁾	結晶・ガラス状シリカ K_{β} , $L_{2,3}$ スペクトルとバンド計算 (文献) の比較. 実験と計算の一致はあまりよくない.
Weijs (1990) ⁶⁴⁾	$TiSi_2$, $CrSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi_2$ SiK_{β} , $L_{2,3}$ と ALSW 計算との比較. 一致は極めてよい.
Ordejón (1992) ⁶⁵⁾	α - SiO_2 K_{β} と理論計算 (Pseudopotential Hartree-Fock) の比較. x が小さいときには単なる DOS では X 線スペクトルを再現できないが, 酸素配位数の相違による 1s 軌道エネルギーのケミカルシフトを考慮すれば, 実験をよく再現する. 実験と計算の一致は極めてよい (Fig. 16).
Kawai (1993) ⁶⁶⁾	stishovite, α -quartz K_{β} の計算 (DV-X α 法). 実験と計算の一致はよい.
Simunek (1993) ⁶⁷⁾	stishovite, α -quartz K_{β} , $L_{2,3}$ と計算 (Pseudopotential plane wave) の比較. 実験と計算の一致はよい.
Wiech (1993) ⁶⁸⁾	α - SiO_2 K_{β} , $L_{2,3}$ と計算 (Pseudopotential plane wave) の比較. 実験と計算の一致は極めてよい.

Table 3 Papers on sulfur X-ray experiment

Sugiura (1972) ⁷⁰⁾	$MnS(NaCl, ZnS, NiAs)$ 型 K_{β}
Dolenko (1973) ⁷¹⁾	SF_6 L, K_{β}
Sugiura (1974) ⁷²⁾	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 硫化物 K_{β}
Dolenko (1976) ⁷³⁾	Ph-S-(S)-Ph K_{β} (Ph; フェニル基)
安田誠二 (1979) ⁷⁴⁾	無機・有機硫黄化合物 K_{β}
Yasuda (1979) ⁷⁵⁾	有機硫黄化合物 K_{β}
Dolenko (1979) ⁷⁶⁾	SCH ₃ 基を含む化合物 K_{β}
Dolenko (1980) ⁷⁷⁾	NSO 基を含む有機化合物 K_{β}
Sugiura (1981) ⁷⁸⁾	CoAsS K_{β}
Sugiura (1981) ⁷⁹⁾	Cu ₆ K_{β}
Voronkov (1983) ⁸⁰⁾	芳香環についての有機硫黄化合物 K_{β}
Dolenko (1987) ⁸¹⁾	NCS 無機化合物 K_{β}
Horn (1987) ⁸²⁾	SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3H^- , SO_3^- , $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ 等 無機・有機硫黄化合物 K_{β}
Dolenko (1989) ⁸³⁾	NCS 有機化合物 K_{β}

Si 化合物の X 線スペクトルの計算方法には, バンド計算とクラスター計算があるが, 文献の Si 化合物ではバンド計算の報告数が圧倒的に多い. これは Si の単結

晶のバンドギャップをクラスター計算によって求めようとするとき, クラスターサイズとして Si_{1000} のように大きなものを必要とする⁶⁹⁾こととも関係があるようである. しかし, X 線スペクトルの計算においては, Si とその第一近接原子からなる小さなクラスターでも, 十分に実験を再現できる⁶⁶⁾. 1970 年代には計算は実験を十分再現できなかったが, 1980 年代以降実験と計算の一致は極めてよくなっているのが Table 2 からうかがえる.

硫黄は無機及び有機化合物を構成し, 形式酸化数も -2 から +6 までの広い範囲にわたって安定な化合物として存在する. このため K_{β} 線及び $L_{2,3}$ 線の形状変化は多様性に富む. 従って高分解能発光 X 線スペクトルの測定に限っても Table 3 に示したように多くの報告がある. 又, 指紋法やパターン認識により化学環境を推定するための数学的方法も幾つか提案されている⁸⁴⁾⁸⁵⁾.

これら実験スペクトルのみの報告以外に, 実験と計算の比較による電子状態の研究が数多く報告されている (Table 4).

又, 硫黄 K_{α} 線は硫黄の有効電荷に応じて大きなケミカルシフトがあるので, 硫黄の持つ実際の電荷を理論化学的に求めようとする試みもなされている^{103)~105)}.

Table 4 Papers on the calculation of sulfur X-ray emission spectra

Andermann (1971) ⁸⁶⁾ Karlsson (1971) ⁸⁷⁾	SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ -L _{2,3} , Henke の計算に基づいたピークの帰属. SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻ K _β (CNDO, EHM, ab initio の比較). エネルギー, 強度ともに実験と計算の一致はあまり良くない.
Szargan (1972) ⁸⁸⁾	SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ K _β (CNDO). エネルギー, 強度ともに実験と計算の一致はあまり良くない.
Kortela (1973) ⁸⁹⁾	K ₂ S ₂ O ₅ , KHSO ₄ K _β (CNDO, EHM の比較). CNDO は実験と計算の一致がやや良い.
Aksela (1973) ⁹⁰⁾	SO ₃ ²⁻ , SO ₃ F ⁻ K _β (CNDO, EHM, ab initio の比較). エネルギー, 強度ともに実験と計算の一致はあまり良くない.
Dolenko (1974) ⁹¹⁾ Henke (1976) ⁹²⁾	SO ₄ ²⁻ K _β と文献の C _{ij} ² の比較 SO ₄ ²⁻ -L _{2,3} (CNDO, ab initio の比較). CNDO より ab initio のほうが強度の一致は良い.
Taniguchi (1976) ⁹³⁾ Vadash (1979) ⁹⁴⁾	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₄ H ₄ S, H ₂ S, SO ₂ , SF ₆ L _{2,3} (CNDO/2, ab initio の比較). (CH ₃) ₂ SO, PdCl ₂ [(CH ₃) ₂ SO] ₂ K _β , L _{2,3} (INDO/77). スペクトル形状に関し実験と計算の一致は良い.
Kosuch (1980) ⁹⁵⁾ Dolenko (1981) ⁹⁶⁾	Aksela ⁹⁰⁾ , Taniguchi ⁹⁴⁾ の計算と OK _α (実験スペクトル) の関係を議論. S ₄ N ₄ K _β (X _α と CNDO/S の比較). X _α 法はスペクトル形状を良く再現している.
Mazalov (1982) ⁴⁹⁾ Mikhailova (1982) ⁹⁷⁾	SCN-各種化合物の K _β (ab initio, CNDO, INDO の比較). グリーン関数法によるバンド計算と CaSK _β , L _{2,3} の比較. K _β の実験計算の一致は良いが, L _{2,3} は一致が悪い.
Freidman (1983) ⁹⁸⁾	MnS, FeS, CoS, NiS (金属の K _β と DV-X _α の比較). 一致は良い.
Perera (1984) ⁹⁹⁾ Perera (1986) ¹⁰⁰⁾ Timonova (1989) ¹⁰¹⁾ Dolenko (1991) ¹⁰²⁾	SCO, CS ₂ K _β (MNDO, STO-3G の比較). 一致は良い. C ₄ H ₄ S K _β (MNDO, STO-3G の比較). 一致は良い. SO ₂ の多電子励起を含んだ計算 C ₆ H ₅ SAIk の立体配座とスペクトル形状の計算 (MINDO/3, MNDO, CNDO/2, CNDO/S, INDO の比較).
Kawai (1992) ¹³⁾ Uda (1993) ⁵¹⁾	S ₈ K _β (DV-X _α と GAUSSIAN90 の比較) SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , S ₈ (DV-X _α と各種計算法の比較)

Table 2 の Si 化合物と Table 4 の S 化合物を比較すると, Si ではバンド計算が優勢であり, S では分子軌道計算が優勢である. これは扱う対象が固体か分子かに大まかに分類できるからであろうが, こうした先入観にとられることなく, クラスタ近似の分子軌道計算によって, 固体・分子いずれの場合も実験を良く再現するスペクトルを計算することができる. 従って最新のバージョンの計算プログラムを使う限りにおいては, もし実験と計算が一致しない場合には, 計算プログラムを疑うより, 計算に用いたモデルに問題があると考えたほうがよさそうである. たとえば仮定している分子構造や結晶構造が, 測定した現実の構造とは異なっている場合が原因の一つとして考えられる.

Si や S 以外の典型元素, 例えば, Na, Mg, Al, P, Cl については, Meisel の本³⁾に詳しくリストされている.

5 NEXAFS の計算法と実験との比較

NEXAFS は, 放出光電子の固体中での多重散乱に由来する多体効果を反映すると言われており, その解析には多重散乱法やグリーン関数法を用いる必要のあることが従来多くの解説で説かれている¹⁰⁶⁾¹⁰⁷⁾. 実際にも多重散乱理論を用いた解析法が用いられている¹⁰⁸⁾. しかし, Kosugi ら¹⁰⁹⁾によるガウス基底の CuK 吸収端の計算, Chou ら¹¹⁰⁾, Kondratenko ら¹¹¹⁾, Nemanova ら¹¹²⁾, Sano¹¹³⁾による遷移金属化合物の吸収端の計算 (これらは Kondratenko の本⁴⁾にまとめられている), Nakamatsu ら¹¹⁴⁾¹¹⁵⁾による分子の NEXAFS スペクトル計算の成功により, 多重散乱という複雑な現象をあらわに考慮しなくとも, クラスタの非占有分子軌道の状態密度をプロットすれば X 線吸収スペクトルが得られるということが分かってきた. Fig. 17, 18 は Nakamatsu ら¹¹⁵⁾の計算した SF₆ の L_{2,3} 吸収及び K 吸収スペクトルとその実験スペクトルとの比較である. Nakamatsu らはこれ

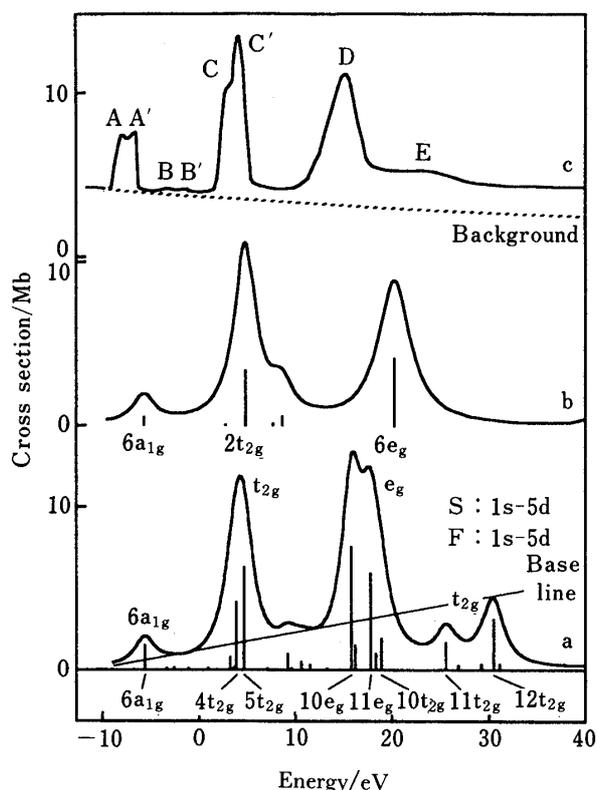


Fig. 17 Sulfur $L_{2,3}$ X-ray absorption spectra for SF_6 taken from Nakamatsu *et al.*¹¹⁴⁾

Theoretical spectra and levels for (a) larger basis set and (b) smaller basis set. (c) Experimental spectrum. Vertical bars: oscillator strength; Origin: the ionization threshold

らの吸収スペクトルの計算に当たって、基底関数に特殊な工夫をこらしており、一般に手にはいる分子軌道計算プログラムではまねできない精度の良い計算を行っている。しかし、Fig. 19¹¹⁶⁾に示したように、通常のプログラムをデフォルトを用いて計算を行ってみると分かるように、分子に限らず固体に対しても十分に実験を再現できるスペクトルの計算が可能である。発光X線スペクトルと同様に、クラスター近似を用いれば、バンド計算が適していると思われる SiO_2 や Al_2O_3 などの固体についても、実験を再現するスペクトルが得られている (Fig. 20¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾。

6 おわりに

分光分析においてはスペクトルの物理的な意味を知ることなく、スペクトルのピーク位置や強度から、定性分析や定量分析を行えるのが望ましい。スペクトルの物理的意味に関する知識を使って物質の物性について議論し

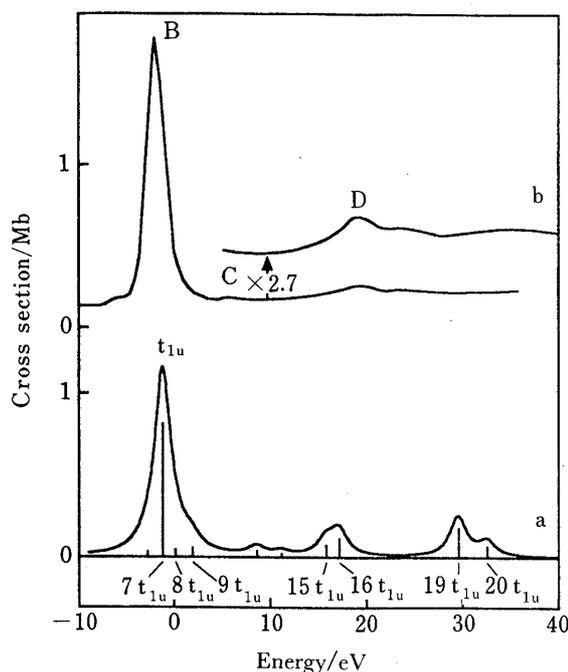


Fig. 18 Sulfur K X-ray absorption spectrum of SF_6 taken from Nakamatsu *et al.*¹¹⁴⁾

(a) theoretical and (b) experimental spectra

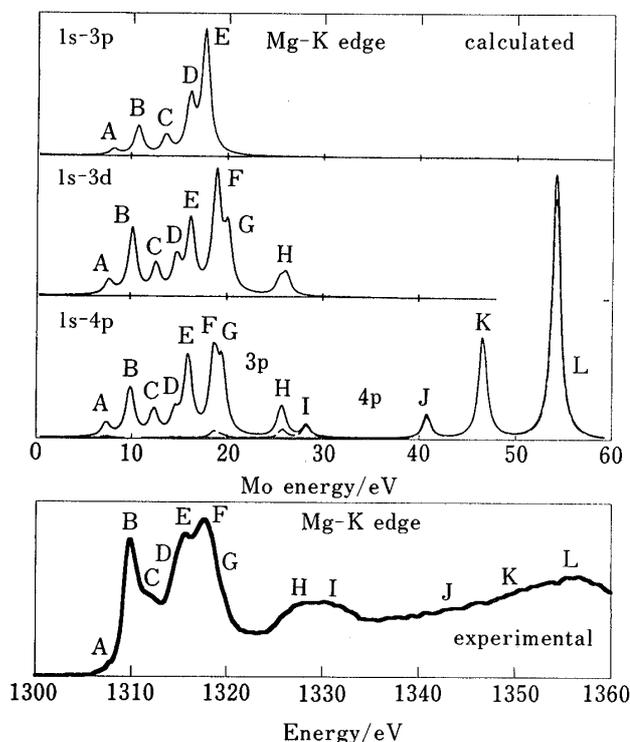


Fig. 19 Effect of basis set size on the calculated Mg K edge NEXAFS of solid MgO taken from Tanaka *et al.*¹¹⁶⁾

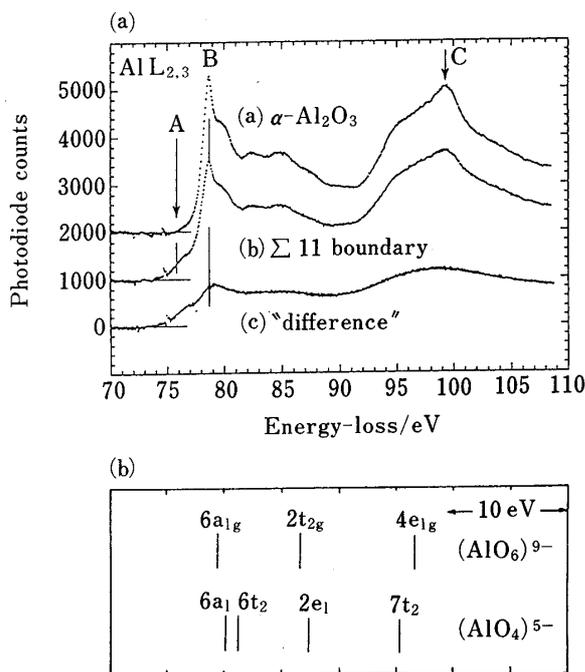


Fig. 20 Comparison between (a) measured ELNES (energy loss near edge structure) of twin $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ subnanocrystal¹¹⁷⁾, which has four and six fold oxides, and (b) DV- $X\alpha$ calculation¹¹⁸⁾

その結果として定性分析ができるというのは、従来の分析法としては例外の部類に入ると考えられてきた。しかし、コンピュータの発達によって、あるいは新機能材料の発見によって、従来の分析化学の枠内では対応しきれない物質、材料の分析をしなければならない場合が多くなりつつある。分析化学の目指すものは、従来は、分析対象を再構築するための必要かつ十分な情報を取得するという意味でのキャラクターゼーションであったが、現代にあってはこれだけでは不十分であり、その物質の物性を探る、あるいはその物性・機能発現のための仕組みにまで迫る分析方法、あるいは材料を設計・開発するための指針を与えることも分析化学の使命であると考えられる。いわば、物質の情報を収集して材料設計を行うことまでも含んでいる(物質情報工学¹¹⁹⁾)。ただし他のたとえば物性科学と区別されるべきは、あくまで目的はその分析情報を用いた物質の再構築、もしくは材料の評価であるから、迅速、簡便な分析方法の開発を目的とすべきであろう。しかも非破壊性など分析目的に応じて必要な機能を具備していればなおよい。X線分析法は、こうした特徴を持った物質の電子状態(すなわち物性の一部)の簡便な測定方法の一つである。

図版の複製にあたり多くの著作権所有者及び原著者の好意ある許可をいただいた。ここに列挙して謝意を表する[小林雅義氏(Figs. 3,4), 元山宗之氏(Fig. 7), Dr. D. S. Urch(Figs. 10), 中松博英氏(Figs. 12, 17, 18), Elsevier Science Ltd(Fig. 16), Dr. J. Bruley及び les édition de physique(Fig. 20)].

文 献

- 1) 合志陽一, ぶんせき, **1982**, 646.
- 2) L. N. Mazalov, B. A. Treiger: *J. Struct. Chem.*, **24**, 276 (1983); [*Zh. Strukt. Khim.*, **24**, 128 (1983)].
- 3) A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan: "*X-Ray Spectra and Chemical Binding*", Springer Series in Chemical Physics 37, (1989), (Springer, Berlin).
- 4) A. V. Kondratenko, K. M. Neiman: "*Kvantovaya Khimiya i Spektroskopiya Vysokovozbuzhdennykh Sostoyanii, Koodinatsionnye soedineniya perekhodnykh metallov*", (1990), (Izdatel'stvo NAUKA, Novosibirsk) (現在和訳の出版計画あり).
- 5) A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan: "*Röntgenspektren und Chemische Bindung*", (1977), (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig).
- 6) 足立裕彦: "量子材料化学入門, DV- $X\alpha$ 法からのアプローチ", (1991), (三共出版).
- 7) 足立裕彦, 中松博英, 向山 毅: X線分析の進歩, **23**, 19 (1992).
- 8) J. Kawai, K. Maeda, I. Higashi, M. Takami, Y. Hayashi, M. Uda: *Phys. Rev.*, **B42**, 5693 (1990).
- 9) M. Kobayashi, I. Higashi, C. Brodhag, F. Thévenot: *J. Mater. Sci.*, **28**, 2129 (1993).
- 10) J. Nordgren, H. Ågren, C. Nordling, K. Siegbahn: *J. Phys.*, **B10**, L511 (1977).
- 11) W. N. Lipscomb: *Science* (Washington, D. C.), **196**, 1047 (1977).
- 12) I. Higashi, M. Kobayashi, C. Brodhag, F. Thévenot: Proc. 10th Intern. Symp. of Boron, Borides and Related Compounds, Albuquerque, New Mexico, August, 1990.
- 13) 河合 潤, 橋本健朗: X線分析の進歩, **23**, 151 (1992).
- 14) J. Kawai: *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1096 (1992).
- 15) 谷口一雄, 足立裕彦: X線分析の進歩, **14**, 131 (1983).
- 16) R. Manne: *J. Chem. Phys.*, **52**, 5733 (1970).
- 17) D. S. Urch: *J. Phys.*, **C3**, 1275 (1970).
- 18) T. Mukoyama, K. Taniguchi, H. Adachi: *Phys. Rev.*, **B41**, 8118 (1990).
- 19) 宇田応之, 茂木昌都: "1992年度 DV- $X\alpha$ 研究会報告集", (1992), (東京) p. 2-1; M. Mogi, A. Ota, S. Ebihara, M. Tachibana, M. Uda: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B75**, 20 (1993).
- 20) J. Kawai, C. Satoko, Y. Gohshi: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 745 (1987).
- 21) 河合 潤, 奥 正興, 二瓶好正: X線分析の進歩, **21**, 149 (1990).
- 22) 河合 潤: 放射線化学, **56**, 2 (1993).
- 23) 河合 潤: X線分析の進歩, **22**, 145 (1991).

- 24) 河合 潤, 合志陽一, 二瓶好正: X線分析の進歩, **19**, 1 (1988).
- 25) M. Motoyama, G. Hashizume: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **29**, 92 (1980).
- 26) J. Muller, K. Feser, G. Wiech, A. Faessler: *Phys. Lett.*, **44A**, 263 (1973).
- 27) M. Motoyama, T. Nakajima, N. Watanabe: *Solid State Ionics*, **13**, 227 (1984).
- 28) R. Eisberg, P. Josuks, G. Wiech, R. Schlögl: *Solid State Commun.*, **60**, 827 (1986).
- 29) A. Simunek, G. Wiech: *J. Phys. (Paris), Colloq.*, **48**, C9-1129 (1987).
- 30) R. Eisberg, G. Wiech: *J. Phys. (Paris), Colloq.*, **48**, C9-1133 (1987).
- 31) A. Mansour, S. E. Schnatterly, J. J. Ritsko: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 614 (1987).
- 32) A. Simunek, G. Wiech: *Solid State Commun.*, **64**, 1375 (1987).
- 33) A. Simunek, G. Wiech: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1140 (1988).
- 34) A. T. Shuvaev, V. A. Kondakov, V. N. Uvarov, K. Khal'maier, N. D. Lapkina, V. A. Postnikov, Yu. N. Novikov, M. E. Vol'pin: *J. Struct. Chem.*, **20**, 624 (1979); [*Zh. Strukt. Khim.*, **20**, 736 (1979).]
- 35) A. Simunek, G. Wiech: *Phys. Rev.*, **B30**, 923 (1984).
- 36a) G. Dröger, J. A. Leiro: *Phys. Rev.*, **B41**, 12919 (1990).
- 36b) G. Dröger, W. Czolbe, J. A. Leiro: *Phys. Rev.*, **B45**, 8283 (1992).
- 37) G. Dröger: "X-Ray and Inner-Shell Processes", Edited by T. A. Carlson, M. O. Krause, S. T. Manson, AIP Conference Proceedings 215, p. 710 (1990), (American Institute of Physics, New York).
- 38) M. Uda, Y. Sasa: *J. Solid State Chem.*, **46**, 121 (1983).
- 39) 河合 潤, 前田邦子, 元山宗之: 日本化学会第 61 春期年会講演予稿集, p. I-630 (1991).
- 40) 元山宗之, 石間健市: X線分析の進歩, **21**, 85 (1990).
- 41) J. Kawai, M. Motoyama: *Phys. Rev.*, **B47**, 12988 (1993).
- 42) M. O. Krause: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 307 (1979).
- 43) R. S. Mulliken: *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- 44) D. S. Urch: *Quart. Rev.*, **25**, 343 (1971).
- 45) H. Ågren, J. Nordgren: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **58**, 111 (1981).
- 46) V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii: "Quantum Electrodynamics", Landau and Lifshitz Course of Theoretical Physics, Vol. 4, 2nd Ed., p. 193 (1982), (Pergamon, Oxford).
- 47) 中松博英: 応用物理, **62**, 1138 (1993).
- 48) J. Kawai: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B75**, 3 (1993).
- 49) L. N. Mazalov, A. A. Voityuk, G. K. Parygina: *Zh. Strukt. Khim.*, **23**, 48 (1982).
- 50) 福島 整, 飯田厚夫, 合志陽一: X線分析の進歩, **15**, 189 (1984).
- 51) E. Uda, J. Kawai, M. Uda: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B75**, 24 (1993).
- 52) 宇田英一郎: 早稲田大学修士論文 (1993).
- 53a) 足立裕彦: "無機量子化学", 日本化学会編, 化学総説 13, p. 13 (1991), (学会出版センター).
- 53b) 里子允敏, 大西猶平: "密度汎関数法とその応用, 分子・クラスターの電子状態", (1994), (講談社).
- 54) M. Sakai, S. Hayakawa, J. Kawai, Y. Gohshi: *Adv. X-Ray Anal.*, **36**, 65 (1993).
- 55) C. G. Dodd, G. L. Glen: *J. Appl. Phys.*, **39**, 5377 (1968).
- 56) C. G. Dodd, G. L. Glen: *Amer. Mineral.*, **54**, 1299 (1969).
- 57) C. G. Dodd, G. L. Glen: *J. Amer. Ceramic Soc.*, **53**, 322 (1970).
- 58) D. S. Urch: *Adv. X-Ray Anal.*, **14**, 250 (1971).
- 59) J. A. Tossell, D. J. Vaughan, K. H. Johnson: *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 329 (1973).
- 60) S. T. Pantelides, W. A. Harrison: *Phys. Rev.*, **B13**, 2667 (1976).
- 61) J. A. Tossell: *Amer. Mineral.*, **62**, 136 (1977).
- 62) I. A. Brytov, Yu. N. Romashchenko, B. F. Shchegolev: *J. Struct. Chem.*, **20**, 190 (1979).
- 63) G. Wiech: *Solid State Commun.*, **52**, 807 (1984).
- 64) P. J. W. Weijss, G. Wiech, W. Zahorowski, W. Speier, J. B. Goedkoop, M. Czyzyk, J. F. van Acker, E. van Leuken, R. A. de Groot, G. van der Laan, D. D. Sarma, L. Kumar, K. H. J. Buschhow, J. C. Fuggle: *Phys. Scr.*, **41**, 629 (1990).
- 65) P. Ordejón: *Solid State Commun.*, **83**, 175 (1992).
- 66) J. Kawai, E. Uda, M. Uda: "Computer Aided Innovation of New Materials II", Edited by M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka, R. Yamamoto, p. 229 (1993), (Elsevier, Amsterdam).
- 67) A. Simunek, J. Vackar, G. Wiech: *J. Phys. Cond. Matter*, **5**, 867 (1993).
- 68) G. Wiech, H.-O. Feldhütter, A. Simunek: *Phys. Rev.*, **B47**, 6981 (1993).
- 69) H. Kimura, S. Imanaga, Y. Hayafuji, H. Adachi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 2663 (1993).
- 70) S. Sugiura, Y. Gohshi, I. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 911 (1972).
- 71) G. N. Dolenko, A. P. Sadovskii, L. N. Mazalov, E. S. Gluskii, V. A. Kochubei: *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR*, No. 14, 123 (1973).
- 72) S. Sugiura, Y. Gohshi, I. Suzuki: *Phys. Rev.*, **B10**, 338 (1974).
- 73) G. N. Dolenko, L. I. Nasonova, L. N. Mazalov, G. G. Furin, G. G. Yakobson: *Zh. Strukt. Khim.*, **17**, 435 (1976).
- 74) 安田誠二, 垣山仁夫: X線分析の進歩, **11**, 1 (1979).
- 75) S. Yasuda, H. Kakiyama: *Spectrochim. Acta*, **35A**, 485 (1979).
- 76) G. N. Dolenko, L. N. Mazalov, M. F. Mogilevki-

- na, L. I. Nasonova, G. K. Paryguna, G. F. Khudorozhko: *Zh. Neorgan. Khim.*, **24**, 2463 (1979).
- 77) G. N. Dolenko, A. V. Zibarev, S. A. Krupoder, G. G. Furin, G. G. Yakobson: *Izv. Sibirs. Otdel. Akad. Nauk. SSSR*, No. 14, 74 (1980).
- 78) C. Sugiura, J. Kashiwakura, K. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 669 (1981).
- 79) C. Sugiura, Y. Gohshi: *J. Chem. Phys.*, **74**, 4204 (1981).
- 80) M. G. Voronkov, G. N. Dolenko, É. N. Deryagina, S. A. Krupoder, G. G. Furin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **273**, 1406 (1983).
- 81) G. N. Dolenko, O. Kh. Poleshchuk, L. P. Eremin, V. A. Luk'yanova: *Koord. Khim.*, **13**, 293 (1987).
- 82) R. Horn, D. S. Urch: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 1177 (1987).
- 83) G. N. Dolenko, V. P. Egin, A. L. Litvin, O. Kh. Poleshchuk, E. V. Dolenko: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khimi.*, 2519 (1989).
- 84) R. G. Hurley, E. W. White: *Anal. Chem.*, **46**, 2234 (1974).
- 85) B. A. Treiger, L. N. Mazalov, G. N. Dolenko, T. I. Guzhavina: *Computer Enhanced Spectrosc.*, **3**, 153 (1986).
- 86) G. Andermann, H. C. Whitehead: *Adv. X-Ray Anal.*, **14**, 453 (1971).
- 87) G. Karlsson, R. Manne: *Phys. Scr.*, **4**, 119 (1971).
- 88) R. Szargan, H. J. Köhler, A. Meisel: *Spectrochim. Acta*, **27B**, 43 (1972).
- 89) E.-K. Kortela, M. Karras: *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1293 (1973).
- 90) S. Aksela, M. Karras: *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 356 (1973).
- 91) G. N. Dolenko, A. P. Sabovskii, L. N. Mazalov, E. C. Gluskii, V. A. Kotzudei: *Zh. Strukt. Khim.*, **15**, 418 (1974).
- 92) B. L. Henke, K. Taniguchi: *Adv. X-Ray Anal.*, **19**, 627 (1976).
- 93) K. Taniguchi, B. L. Henke: *J. Chem. Phys.*, **64**, 3021 (1976).
- 94) P. I. Vadash, L. N. Mazalov, A. P. Zeif, G. F. Khudorozhko: *Zh. Strukt. Khim.*, **20**, 31 (1979).
- 95) N. Kosuch, G. Wiech, A. Faessler: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **20**, 11 (1980).
- 96) G. N. Dolenko, A. V. Zibarev, V. Z. Pi: *Zh. Neorgan. Khim.*, **26**, 1476 (1981).
- 97) S. S. Mikhailova, G. V. Vol'f, I. V. Gribov, L. D. Finkel'shtein: *Zh. Strukt. Khim.*, **23**, 83 (1982).
- 98) S. P. Freidman, V. A. Gubanov: *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 187 (1983).
- 99) R. C. C. Perera, R. E. LaVilla: *J. Chem. Phys.*, **81**, 3375 (1984).
- 100) R. C. C. Perera, R. E. LaVilla: *J. Chem. Phys.*, **84**, 4228 (1986).
- 101) I. N. Timonova, V. V. Murakhtanov, L. N. Mazalov: *Zh. Strukt. Khim.*, **30**, 80 (1989).
- 102) G. N. Dolenko, A. L. Litvin: *J. Mol. Struct.*, **251**, 1 (1991).
- 103) S. H. Nilar, C. Zerner, R. Manne: *Chem. Phys. Lett.*, **168**, 260 (1990).
- 104) G. N. Dolenko, A. L. Litvin, V. P. Elin: *Heteroatom Chem.*, **3**, 311 (1992).
- 105) G. N. Dolenko: *J. Mol. Struct.*, **291**, 23 (1993).
- 106) P. J. Durham: "EXAFS and Near Edge Structure, Proc. Int. Conf. Frascati, 1982", p. 37 (1983), (Springer, Berlin).
- 107) J. J. Rehr: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, (Suppl. 32-2), 8 (1993).
- 108) T. Akai, Y. Koike, M. Yimagawa, T. Fujikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, (Suppl. 32-2), 35 (1993).
- 109) N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, H. Kuroda: *Chem. Phys.*, **91**, 249 (1984).
- 110) S.-H. Chou, J. Guo, D. E. Ellis: *Phys. Rev.*, **B34**, 12 (1986).
- 111) A. V. Kondratenko, V. I. Nemanova, S. F. Ruzankin, N. V. Bausk, G. M. Zhidomirov, L. N. Mazalov: *Zh. Strukt. Khim.*, **28**, 16 (1987).
- 112) V. I. Nemanova, A. V. Kondratenko, S. F. Ruzankin, N. V. Bausk, G. M. Zhidomirov, L. N. Mazalov: *Zh. Strukt. Khim.*, **29**, 68 (1988).
- 113) M. Sano: *Inorg. Chem.*, **27**, 4249 (1988).
- 114) H. Nakamatsu, T. Mukoyama, H. Adachi: *J. Chem. Phys.*, **95**, 3167 (1991).
- 115) H. Nakamatsu, T. Mukoyama, H. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, (Suppl. 32-2), 23 (1993).
- 116) I. Tanaka, J. Kawai, H. Adachi: *Solid State Commun.* **93**, 533 (1995).
- 117) J. Bruley: *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **4**, 23 (1993).
- 118) 田中 功, 河合 潤, 足立裕彦: セラミックス界面の電子状態の理論化と設計: 分子軌道計算 (未発表資料).
- 119) 二瓶好正: 私信.



Profile changes of X-ray spectra and their interpretation using the molecular-orbital method (Review). Jun KAWAI, Isao TANAKA and Hirohiko ADACHI (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-01)

Approximations for calculating X-ray emission spectra and X-ray absorption spectra of solids and molecules are described. It is shown that the X-ray emission spectral profiles are well reproduced by the partial electron density of states calculations, and the X-ray absorption spectral profiles are well reproduced by the unoccupied electron densities for solids and molecules. Information contained in the X-ray spectra is discussed.

(Received August 22, 1994)

Keyword phrases

X-ray emission spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy; X-ray absorption spectroscopy; XANES; XAFS; electronic structure calculation; molecular-orbital method; Hartree-Fock-Slater method; DV-X α method.
