

XAFS 理論の最近の進歩

藤川 高志
千葉大学融合科学研究科

当初は、我々の最近の XAFS 理論の成果の紹介を予定していた。最近、XFEL パルスによる光電子放出、レーザーによるポンプパルス励起を併用した超高速光電子分光の理論を新たに開発したので、本研究会の趣旨にもそっているので、この理論の概要について紹介し、それに関するコメントを期待する。

これまでのポンププローブ超高速光電子分光理論はいわゆる *intrinsic* 近似の枠内でしか与えられていない [1,2]。その為に光電子分光解析で重要な *extrinsic loss* (非弾性散乱)、共鳴効果などを取り入れることができない。ここでは、非平衡グリーン関数理論を用いて、2つの電子-光子相互作用 (ポンプパルス、XFEL からの X 線プローブパルス) を同時に考慮に入れた光電子放出強度の式を非平衡グリーン関数理論を用いて導出した。その際ポンプパルスは強い相互作用として繰り込むが、X 線パルスとの相互作用は 2 次、4 次,...として拾い上げた。ポンプパルスの影響は強いので非摂動的扱いで取り入れるために、時間に依存する Dyson 軌道の方法を用いた。その方法を用いて、パルス照射後の非平衡ダイナミクス、ポンプ光による励起状態の重ね合わせを記述できるようにした。光電子のエネルギーが高くなるとポンプ励起している個別の状態よりは、緩和している途中の分子構造、表面構造を反映した光電子回折を測定できるようになる [3,4,5]。

高速 EXAFS の解析については、これまで殆ど研究されてこなかった。Brown らは振動波動関数の重みを考慮した簡単な取扱を示しただけで、ポンプ光によって引き起こされる非平衡ダイナミクスを直接は考慮していない [6]。ここでも非平衡グリーン関数を用いた、ポンププローブ超高速 XAFS 理論を提案し、ポンプ励起後の非平衡ダイナミクスを直接取り入れることに成功した。その際、前と同様にポンプパルスは強い相互作用として繰り込むが、X 線パルスとの相互作用は 2 次、4 次,...として拾い上げた。X 線吸収強度は可約分極関数を用いて表されている。EXAFS は電子状態の違いに敏感でないので、緩和している局所構造の変化を追跡できるが、XANES 領域ではより詳細な非平衡ダイナミクスが情報として含まれるが、解析は非常に複雑であろう。

[1] J.K. Freericks, H. R. Krishnamurthy, Th. Pruschke, Phys. Rev. Let. 102 (2009) 13640.

[2] B. Moritz, T. P. Devereaux, J. K. Freericks, Phys. Rev. B81 (2010) 165112.

[3] M. Kazama, J. Adachi, H. Shinotsuka, M. Yamazaki, Y. Otori, A. Yagishita, T. Fujikawa, Chem Phys. 373 (2010) 261.

[4] M. Kazama, T. Fujikawa, N. kishimoto, T. Mizuno, J. Adachi, A. Yagishita, Phys. Rev. A 87 (2013) 063417.

[5] D. Rolles, et al. J. Phys. B 47 (2014) 124035 (12pp).

[6] F. L. H. Brown, K. R. Wilson, J. Cao, J. Chem. Phys. 111 (1999) 6238.