

項記号の対応や散乱の計算は難しかったので、自分で手を動かして復習します。

d⁶ 電子の系について、ISではなくHSとLSの混ざった状態だと結論づけいていましたが、スペクトル測定によって前者と後者の区別がつくものなののでしょうか。時間や空間の平均をとるとなると厳しいのではないかと感じます。

散乱理論の解説については、講義内容だけでは理解が難しいと思います。他の本もよく読んで理解を深めてほしいです。軌道運動の球面調和関数のみでなく、平面波 $\exp(ikr)/r$ の伝播に馴染んでくれるとよいと思います。

d⁶ 系の中間スピン状態に興味を持っている人が多いですね。私が XAFS で HS, LS の混合で説明できるとした理由を今度の講義で再度説明します。スペクトルの足し合わせで説明できるからです。確かに、顕微分光などで見るのがよいことと思います。

XAFS のグラフで、縦軸が $\chi(k)$ だったり、 $k^3 \chi(k)$ だったりするのはなぜでしょうか。

EXAFS 振動成分の高波数側は重元素の場合に見えづらいことがあります。そのために、重元素の場合には XAFS 関数 $\chi(k)$ に k, k^2, k^3 などを乗じて解析することがよくあります。

χ^3F が $A_{2+T_1+T_2}$ と表されることについて、計算の際なぜ O_h ではなく O の symmetry table を使用しているのでしょうか。予想としては ungerade のことを考慮しないでいいからだと思うのですが、これは d 軌道は全て gerade だからという認識であっていますでしょうか。逆に、p 軌道で同様のことを考える場合は全て ungerade だと考えて良いということでしょうか。

その通りです。まずは、理解しやすい場合から始めて、深い理解を目指してください。

本日は散乱に関する説明についていけなかったので、勉強して出直します。XPS について元々興味がありましたので、非常に興味深いお話を多く聞けて嬉しかったです。

散乱理論は少し難しいです。文献などを見比べてお勉強してください。XPS, XAFS についてはしっかりと原理を理解した上で、是非とも研究に利用して成果を挙げてください。

自分は高校生の頃から物理が苦手で、正直に申し上げると学士の頃は物理化学に対してはかなり及び腰でした。しかし、岡林先生が非常に楽しそうに授業をされるので、今は自分もある程度前向きになれました。内容は非常に難しくついていくだけでも大変ですが、何とか頑張ってみようと思います。

ありがとうございます。難しく、高度に感じると思います。すべてを理解しようとする前に、ストーリー（論理）と興味のあるところを中心に進めてくれればよいと思います。そのうちに、似た現象に出会ったときに本当に理解できるのかもしれない。

授業の最後の方に、高温高圧力で IS が実現できるのではないかという内容について、理解が追いつかなかったので質問をさせていただきます。

1. 実際に見つけたものは、Intermediate spin state ではなく HS と LS の混合だったということであっていますでしょうか。それとも HS と LS の混合が Intermediate spin state と見なせるということだったのでしょうか

XAFS のスペクトルが HS と LS の足し合わせで説明できるためです。もし IS があれば、スペクトルは HS, LS とは異なる形状になるはずです。今度、説明します。

2. 最後のスライドで圧力をかけるとありますが、どのくらいの圧力か気になりました。

3 MPa くらいで IS が出現することが期待できるシミュレーションです。

前回の授業より、点群に関して、これまで概念的な理解のみで、数式的な理解が疎かになっていたため、今回の授業の手法を参考にしながら、納得するまで勉強します。

点群については、人に習うものではなく、自身で納得するまでいろいろ調べて考える必要があると思います。取っ掛かりの部分はこの講義で説明しましたので、深い理解をして楽しんでください。議論があれば、今後も質問は大歓迎です。

XPS や EXAFS は、今後の研究で確実に測定を行うため、その原理を学ぶことができてよかったです。数式の細かな変形などの完全な追跡はできませんでしたが、各項の意味やそれらが登場する大まかな流れを何となく理解できたと思うので、演習問題を解きながら、よく復習して、理解を深めたいと思います。

その通りです。細かい部分にとらわれず、まずは全体の流れ（何を目指した議論なのか、など）を追ってほしいです。

XAFS と XPS の違いについてはよくわかっていなかったもので、見ているものが光電子か蛍光かの違いがあるというのがわかって測定原理の理解が進みました。

正確には、もう少しいろいろ違いがありますので、文献などで深く理解してほしいです。

When a core level electron is emitted and a higher level electron fills that spot, that ion can either fluoresce or emit an Auger electron. Today you showed us that the fluorescence ratio increases as the atomic number increases, I was wondering why that is the case, why do light ions mostly emit Auger electrons while heavy ones fluoresce? I would be happy if you could explain it. Thank you.

Thank you. Your question is very important. In light ion cases, Auger process is dominant because excited states are mainly p orbitals (C, N, O, ...cases). On the other hand, fluorescence occurs

more heavy element cases through the decay process from photo-excited to ground states with emitting fluorescence. These differences originate from the main quantum number n . For the case of $ns \rightarrow n'p$ ($1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 4s$), if n and n' is close, Auger process becomes dominant. Especially, if $n=n'$, special Auger process is called as Super Coster-Kronig decay. I recommend you to search these spectral processes.

XPS は結晶だけにしか使えないのでしょうか？

単結晶、多結晶、粉末などが主ですが、気体の光電子分光も行われています。液体についてはマニアックにはなりますが、研究があります。その場合は、XPS に限らず XAFS などの方がよいと思います。XPS は基本的には超高真空で行う必要があります。真空準位を超えて出てきた光電子が雰囲気中のガスと散乱して光電子のエネルギーをロスしてはいけません。

XAFS を近々使う予定なので、しっかりと復習したいと思います。禁制遷移と許容遷移の計算も、参考書で一度解いた覚えがあるのですが完全に忘れていました。再度やってみたいと思います。

ラポルテ則も理解しておいてください。ぜひ、XAFS を研究に使って、成果を挙げてください。

XAFS についてはなんとなくしか知りませんでしたが、普段 X 線を使っているユーザーとして、詳しい原理や、ラボの X 線と比べておいしいところなどを聞けてよかったです。また、久しぶりにスピנקロスオーバー錯体の話を聞きましたが、電子遷移の様子を XAFS で取ったデータや、前回習った田辺-菅野ダイヤグラムから説明できるという話がとてもおもしろかったです。モンテカルロ法によるシミュレーションから、低スピン状態と高スピン状態の間の環境では、中間体は基本的に存在せず低スピン状態と高スピン状態の混合物しかないと言う結果が得られたと言う話もなるほどなと思いました。

Fermi の黄金律に関する式変形、証明は難しくてわかりませんでした。

おおよそ私の講義したい内容を理解してくれていてありがたいです。Coulomb 相互作用と TS 図については#1,2 で強調しました。研究に使えるといいですね。XRD では長周期構造のある単結晶での回折がないとできないの対して、EXAFS では特定元素の周囲（元素選択的）の構造（原子間距離、配位数）を決められる利点があります。アモルファスでもできます。#3 の散乱理論の式変形は難しかったと思うので、後回しで構いません。楽しんでください。