



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Constrained Thorough Search法による複雑な系におけるEXAFS解析の研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	城戸, 大貴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14303号
Issue Date	2020-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/80246
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kido_Daiki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 城戸 大貴

学 位 論 文 題 名

Constrained Thorough Search 法による複雑な系における EXAFS 解析の研究
(Study on analysis for EXAFS data of complex structures using constrained thorough search method)

XAFS(X-ray Absorption Fine Structure) は、X 線吸収原子の電子状態および X 線吸収原子周辺の構造についての情報を与える。XAFS は吸収端周辺に現れる構造である XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) と吸収端より 50 eV 以上の高エネルギーに現れる EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) とに分かれる。EXAFS は、主に X 線吸収原子の配位数および配位種との結合距離などの局所構造情報を含んでいる。X 線回折のような試料の結晶性は必要なく、透過力の大きな X 線を用いることから雰囲気制限が少なく、*in situ* や *operando* といったその場測定が容易であるなどの利点がある。つまり、触媒のキャラクタリゼーションやその反応中における変化を観察することが可能である。EXAFS の解析は理論的に導出された EXAFS の式を用いて Curve Fitting(CF) 法により行われている。しかし、CF 法には 3 つの大きな問題点がある。1. Nyquist の定理により規定される自由度によって、解析に用いることのできるパラメータ数が制限される。2. パラメータ間の相関があるため、物理的に意味のない値に収束してしまう可能性や発散してしまい結果が得られない可能性がある。3. パラメータ空間に複数の局所的な極小値が存在する場合、CF 法を開始する初期値によって収束する値が異なり、パラメータ空間中での大域的な最小値に到達できない可能性がある。さらに、問題を複雑にしているのは、この大域的な最小値が、パラメータの相関のために真の構造と一致しない場合もあるという事実である。この場合には、複数存在する極小値の一つが真の構造の可能性もある。こうした場合には、EXAFS だけで構造を決めるのではなく、その他の実験結果と比較することが重要である。

本研究では、新たな EXAFS 解析法として、Thorough Search (TS) 法を開発した。TS 法は、EXAFS 解析に関わる各パラメータをステップ状に動かしていき、パラメータ空間を網羅的に調べる手法である。網羅的に調べることで、初期値依存性の問題を解決し、さらには、パラメータの相関を可視化することができる。そして、パラメータ空間から実験データをよく再現する構造の候補が複数存在する場合に、それらを全て抽出することができる。つまり、TS 法はパラメータを網羅的に調べることで、解析に要する時間が増大するものの、従来の EXAFS 解析が抱えている問題点を解決することができる手法である。この利点は、複雑な構造を持つ物質の解析において顕著となる。一方で、すべてのパラメータをある程度の分解能で調べようとすると、パラメータ数を n とすると、 n 次元空間の可能な点を調べる必要があり、天文学的な数値になる。限られた資源の中で、有限の時間内に計算を終わろうとすると、パラメータ空間に制限を加え、次元を下げる工夫が必要である。本研究では、パラメータ間に制約を加え、理論的に有意な領域に限定する、Constrained Thorough Search(CTS) 法を開発した。CTS 法を利用して、限られたパラメータで光励起に伴う EXAFS の変化を解析することによって酸化タングステンの光励起状態の構造を明らかにした。また、白金-ルテニウム合金から得られた白金およびルテニウムの 2 つの EXAFS を、両者のパラメータ間に拘束条件を加えて解析することにより、合金ナノ粒子の構造を明らかにした。本論文におい

ては、CTS 法についてその利点と欠点、将来の可能性について論じる。

第 1 章の序論では、触媒の構造解析における EXAFS の有用性について、EXAFS の原理と主要な測定手法と共に述べた。そして、CF 法をはじめとする主要な EXAFS の解析手法を述べ、EXAFS の解析における問題点について明らかにし、CTS 法の必要性を論じた。

第 2 章では、EXAFS の測定に関わる実験法や一般的な解析法について述べた。また、今回開発した CTS 法に関わるソフトウェアやハードウェアについて述べた。

第 3 章では、CTS 法の概要および実例を述べた。まず、従来の解析手法である CF 法と比較して、パラメータ空間中でのパラメータの動かし方の違いなどを示し、CTS 法の概要を述べた。標準試料として白金 foil の Pt L₃-edge EXAFS と複雑な系の代表として酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS を CTS 法で解析した。それらのスペクトルは、すでに CF 法および micro-Reverse Monte Carlo 法での解析結果が報告されている。他の手法での解析結果との比較から、CTS 法の利点と欠点を述べた。

第 4 章では、CTS 法を用いて、酸化タングステンの光励起状態の構造を明らかにした。酸化タングステンの光励起状態については、フェムト秒およびピコ秒時間分解能の XAFS 測定により、光励起直後に W イオンの 6 価から 5 価への価数変化、その後、200 ピコ秒にかけて構造変化を伴い準安定状態となり、緩和することが報告されている。そこで、ピコ秒時間分解 EXAFS により、酸化タングステンの準安定状態の構造を、W L₃-edge EXAFS の光励起に伴う変化を解析することで明らかにした。解析の結果、酸化タングステンは準安定状態において、一番短い W-O 結合が 0.09 Å 短くなることが明らかとなった。この構造変化はフェムト秒時間分解 W L₁-edge XANES の変化において、W イオン周りの対称性をさらに悪くするような構造変化が生じるという報告を支持する結果であった。

第 5 章では、CTS 法によって、白金-ルテニウム合金ナノ粒子の構造を明らかにした。合金の EXAFS 解析においては、2 つの吸収端 (Pt L₃-edge および Ru K-edge) の EXAFS を、パラメータ間の拘束条件を用いて解析した。CF 法において、拘束条件下で 2 つ吸収端の EXAFS を同時に解析することは難しい。そこで、それぞれの EXAFS を CTS 法で解析した後に、評価関数を用いて拘束条件下でパラメータを抽出することにより、合金ナノ粒子の構造を明らかにした。

第 6 章では、本文の総括を述べた。この CTS 法の特徴と問題点を明らかにし、将来の展望を述べた。

以上のように、本研究では、複雑な構造を持つ系で顕著となる、従来の EXAFS 解析手法における問題点を解決するために、新規解析手法である CTS 法の開発を行った。CTS 法は、単純な TS 法と比べて、大幅に解析に要する時間を短縮できた。大量のデータを扱う必要があるものの、1) パラメータ空間を網羅して検索するためにパラメータの初期値依存性はない、2) パラメータの相関を図示することができる、3) パラメータ空間における局所的な極小値となる構造を拾い集めて評価することができる、などの利点をもつ。よって、CTS 法は、今後の触媒化学やナノマテリアルの分野の発展に、EXAFS 解析という側面から大きく貢献することが期待される。