



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 城戸 大貴

審査担当者 主 査 教 授 朝倉 清高
 副 査 教 授 富岡 智
 副 査 教 授 大沼 正人
 副 査 准教授 高草木 達

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 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 線吸収原子に結合した周辺原子の配位数およびその結合距離などの局所構造情報を与える。X 線回折と異なり、試料の長距離秩序は必要なく、透過力の大きな X 線を用いることから反応ガスや溶液共存下のその場測定が容易であり、触媒のその場キャラクタリゼーション法として広く利用されている。EXAFS の解析は 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るフッティングパラメータ数の制限。2. パラメータ間の相関。3. パラメータ初期値依存性である。さらに CF 法の大域的最小値が真の構造と異なる場合があることも CF 法の問題点である。

本研究では、新たな EXAFS 解析法として、Constrained Thorough Search (CTS) 法を開発した。CTS 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。また、フィッティングパラメータの数をパラメータ間に存在する物理的拘束条件を使って制限する。単純な最小値探索法でない CTS 法は、EXAFS から得られるいくつかの可能な構造モデルを与えることから、他の手法と組み合わせ、より正確な構造を決定できるという特徴ももつ。CTS 法により、従来の EXAFS 解析で行われてきた CF 法の抱える諸問題点を解決する。特に、複雑な構造を持つ物質の解析において CTS 法の利点は顕著となる。本論文では CTS 法を利用して、限られた自由度しか利用できない光励起に伴う酸化タングステンの 10 ns の寿命しかない光励起状態の構造を明らかにした。また、白金-ルテニウム合金ナノ粒子燃料電池アノード触媒の構造を明らかにした。以下に各章の概要を述べる。

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。CF 法など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短くなることを明らかにした。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と一致する結果である。

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CTS法で解析した。一般化R因子(フィッティングの度合いを表すもの)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が“Cluster-in-Cluster”構造であることを明らかにした。

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。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)単純にR因子の最小を見つけるCF法と異なり、いくつかの可能なモデル構造をあたえることから、他の手法と組み合わせ、真の構造を導き出せる、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。

以上要するに城戸大貴君は、これまでのCurve fitting解析されてきたEXAFSに対して、独自に開発したConstrained Thorough Search法による解析を加え、これまで難しかった複雑な構造をもつ対象の局所構造を、他の実験データと総合し、より精密に解析できるようにした。これは、量子ビームを用いた物質構造解析に新たな手法を与え、量子理工学の発展に著しく貢献した。博士(工学)の資格があるものと認められる。