

Thorough Search 法による複雑な分子およびナノ材料における EXAFS 解析

○城戸 大貴^{1*}, 上村 洋平², 脇坂 祐輝¹, 三輪(有賀) 寛子³, 高草木 達¹, 朝倉 清高¹

¹北海道大学触媒科学研究所, ²分子科学研究所, ³電気通信大学

Thorough search analysis of extended x-ray absorption fine structure data for complex molecules and nanomaterials applications

○Daiki Kido^{1*}, Yohei Uemura², Yuki Wakisaka¹, Hiroko Ariga-Miwa³,
Satoru Takakusagi¹, and Kiyotaka Asakura¹

¹Institute for Catalysis, Hokkaido University, ²Institute for Molecular Science, ³The University of Electro-Communications

X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) は、X 線吸収原子の価数およびその周辺の局所構造についての情報を与える。特に、吸収端から 50eV 以上の高エネルギー領域に現れる Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) は、X 線吸収原子周辺の局所構造についての情報を与える。EXAFS の解析ではカーブフィッティング (CF) 法が広く使用されている。CF 法では EXAFS の理論式において、主に、配位数、エッジシフト、結合距離、Debye Waller 因子の 4 つをパラメータとし、計算値と実験値の一致度の指標である R-factor を最小とするようなパラメータを最小二乗法により探す。広く使用される CF 法だが、複雑な構造を持つ系の解析では、3 つの問題点が顕著となる¹。1. パラメータ間に相関があるため、物理的に意味のない値に収束してしまう可能性がある。2. 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。3. 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。そこで、複雑な構造を持つ系の解析における問題点を解決するために、Thorough search (TS) 法を開発した。TS 法では、R-factor が最小となるものを探すのではなく、パラメータの組を網羅的に調べ、その中で実験値をよく再現する組をすべて拾い上げる。本手法により、複雑な構造を持つ系の例として、酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS の解析を行った。酸化モリブデンは 6 本の Mo-O 結合が 5 種類の結合距離をもつ。TS 法での解析の結果、Fig. 1 のように 3 本の結合の組み合わせに注目することで、実験値をよく再現する 3 つ

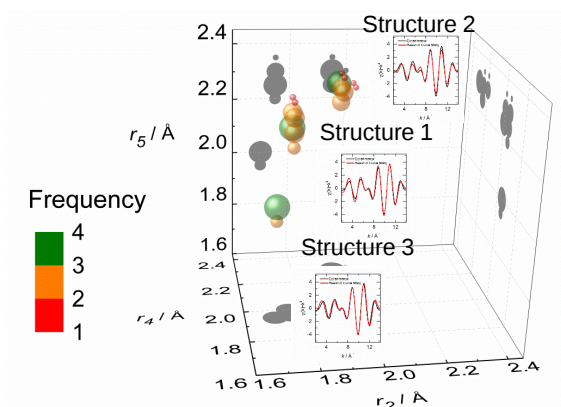


Fig. 1.酸化モリブデンの Mo K-edge EXAFS の解析を TS 法によって行った結果。Mo-O 結合の短い方から 2 番目(r_2)、4 番目(r_4)、5 番目(r_5)の組み合わせに注目し、条件を満たす度数をプロットした。

の構造を得ることができた。EXAFS 解析という観点からは、これら 3 つの中から 1 つの構造に決定することはできない。一方で、パラメータ空間を網羅的に調べたことから、そのパラメータ空間中のその他の構造が、実験値をよく再現する可能性を排除することができる。CF 法では、初期値を変更していくつかの実験値を再現可能な構造を得ることができるが、パラメータ空間中の全ての可能な構造を拾い出していると確実に言うことは難しい。つまり、TS 法にはその他の可能性を排除できるという利点があり、他の実験結果と組み合わせた相補的な構造解析において重要な情報を与える。

文 献

- 1) D. Kido and K. Asakura, Acc. Mater. Surf. Res. 5, 148, (2020).

*E-mail: d-kido@eis.hokudai.ac.jp