放射光を利用した先端X 線分光と解析法の開発

Development of Advanced X-ray Spectroscopy Techniques and Analysis Using Synchrotron Radiation

エネルギー・相界面材料科学研究室、池永英司、小川智史、吉田朋子、水牧仁一朗

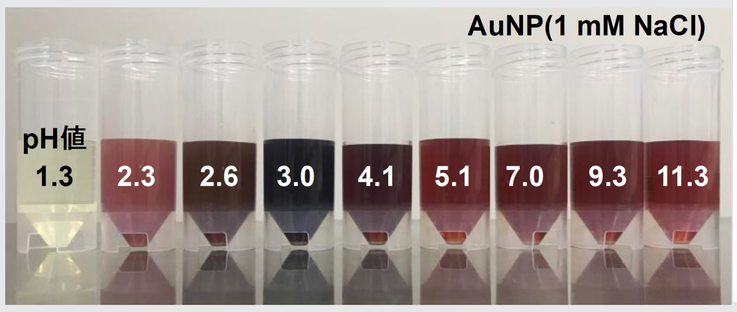
Advanced Measurement Technology Center (AMTC), E. Ikenaga, S. Ogawa, T. Yoshida, M. Mizumaki

本研究グループでは、放射光X線を用いた研究を行っています。放射光はマイクロ波からX線に至る広い範囲の連続スペクトルをもっており、大強度、偏光、高指向性などの特長をもちます。このため、現在の放射光は真空紫外から硬X線に至る波長領域の最も優れた光源として、物質の構造解析や電子物性解析に欠かせないツールとなっています。この放射光,を用いて、とくに “その場” 観測を実現する先端X線分光開発やデータ解析を組み合わせた新たな手法開発を行っています。これらの高度開発を通して、広範な研究分野への適用や異分野融合研究を推進しています。

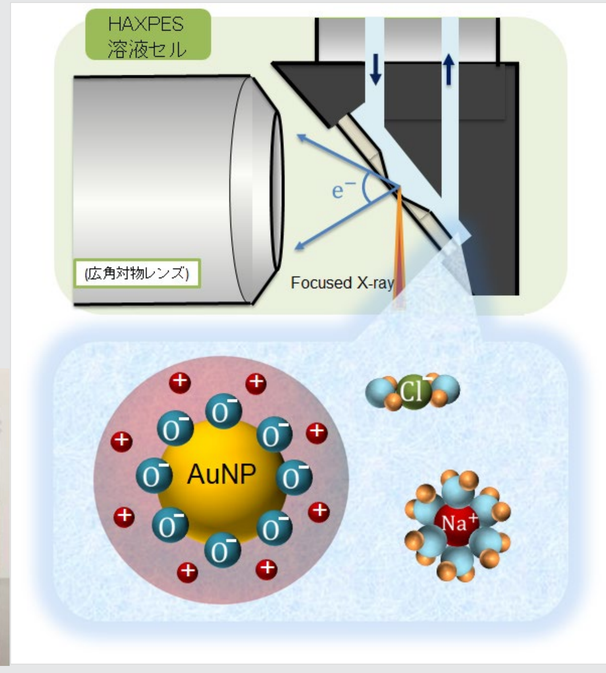
固ー液および固ー気相界面の電子状態探索（大気圧セル開発）

大気圧湿潤環境下の試料に対する電子状態観測を可能にし,フロンティア研究領域である液体（固－液相界面）の“その場”電子状態観測に成功しています。これは硬X線光電子分光（HAXPES）の独自技術を基に、大気圧の部屋（セル）を高真空内に配置し、セル部に備えた10 nm厚の光電子透過窓を隔て高真空を保持しています。

この「大気圧溶液セル」に電気化学（電池やメッキ反応等）研究にも利用を拡大させることができる電圧印加や温度制御機構を加えた高度計測技術の開発を行っています。また光触媒における実反応場を保てる固－気界面セルも新たに開発しています。この開発の波及効果は、固-液および固－気相界面をもつ環境分子・生体科学の“生もの”（電池材、光合成反応、医療、新薬開発）などへの適応と利用の拡大が見込まれ、異分野融合による広範な湿潤な試料界面における研究が促進されることが期待されます。



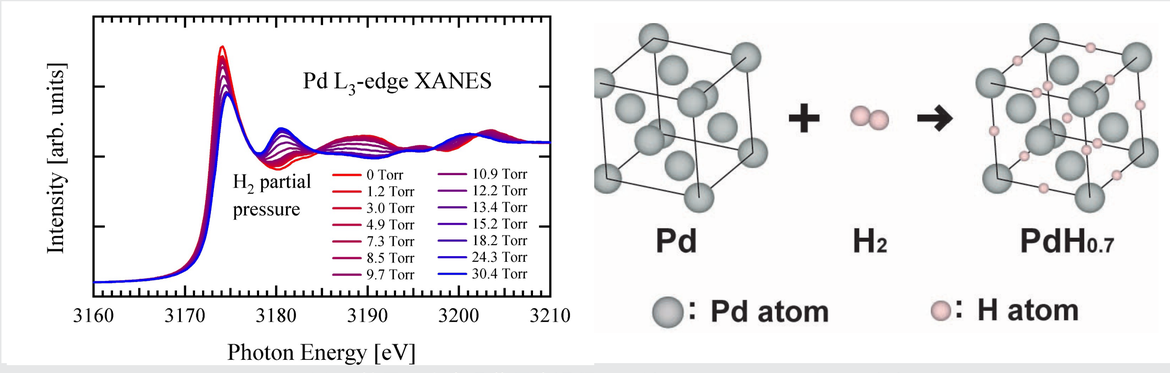
Auナノ粒子コロイド溶液のpH依存による呈色変化



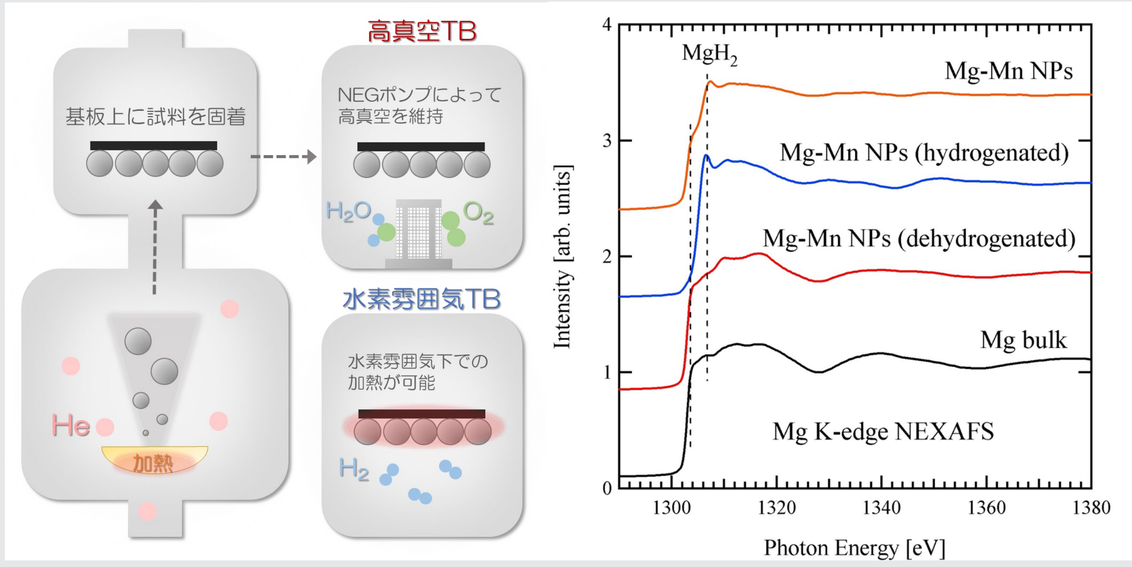
開発したHAXPES溶液セルの概要と
Auナノ粒子コロイド溶液の分散状態

反応の動的挙動解明のためのin-situ/operand XAFS分析

X線吸収微細構造（XAFS）は元素選択的に化学状態の決定および配位環境の分析が可能なため、これを応用したその場分析（in-situ/operand）によって、様々な反応の動的挙動解析が可能です。また、酸化による影響の大きいナノ材料などの試料運搬を目的として、高真空雰囲気を保てるトランスファーベッセル（TB）や水素雰囲気での加熱が可能なTBなども制作しています。



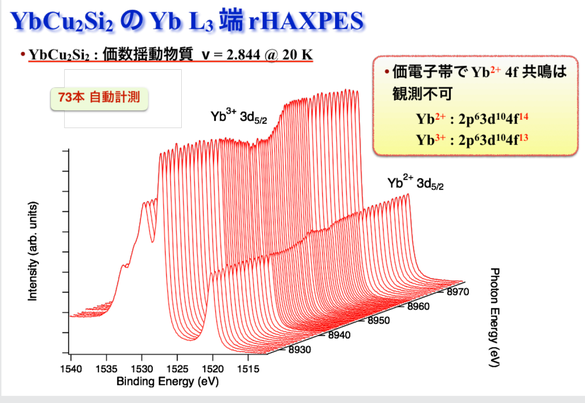
Pdナノ粒子の水素吸蔵反応過程におけるin-situ XANESスペクトル



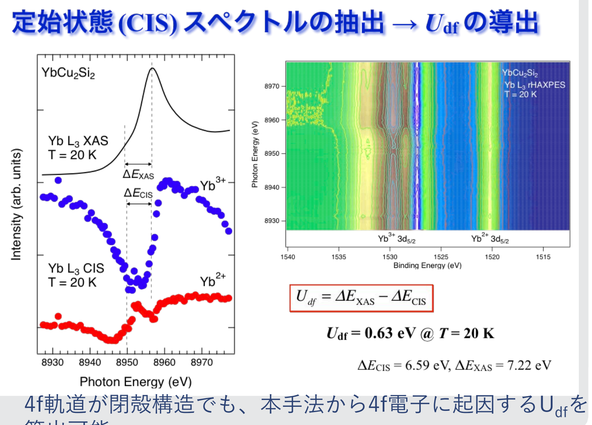
高真空トランスファーベッセル（TB）と水素雰囲気TBによって運搬したMg-Mnナノ粒子のXANESスペクトル

複合分光・共鳴硬X線分光開発

HAXPESおよび蛍光収量によるX線吸収分光（XAS）との複合計測化を達成しました。この共鳴HAXPES（rHAXPES)は、内殻吸収端近傍で励起エネルギーを掃引することで、光電子放出過程に対する共鳴効果を観測できる強力な実験手法です。



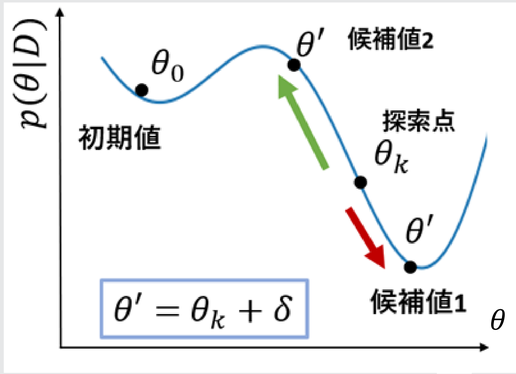
rHAXPESならば$4f^{14}$のYb^{2+} 3d内殻で共鳴現象を観測可能



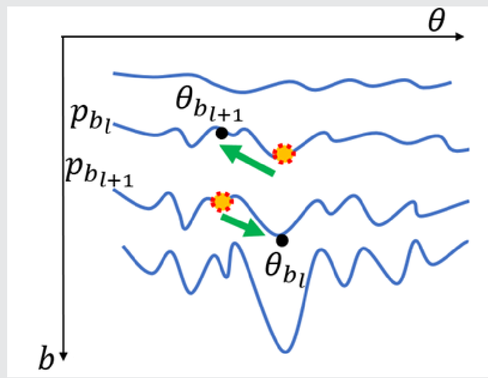
4f軌道が閉殻構造でも、本手法から4f電子に起因するU_{df}を算出可能

ベイズ推定によるデータ解析

正確なパラメータの探索手法として、ベイズ推定に新たに「レプリカ交換モンテカルロ法」を導入し、新たな解析法としてコード開発しました。本解析では優れた指標として、ベイズの自由エネルギーを利用するため精度が高いスペクトル解析が可能です。



メトロポリス法の概要



レプリカ交換法の概要図。隣り合うレプリカのパラメータを交換することで効率的に探索を行う