

## 新博士紹介

1. 氏名 肖 延安
2. 論文提出大学 東京大学大学院
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 1999年3月
5. 題目 Site-Selective Chemical-State Analysis Using Powder Spectro-diffractometry Based on In-Advance Simulations

### 6. 要旨

【目的】材料中の原子の存在状態がその物性に決定的な影響を持つ例は数多いが、特にその原子が複数の状態をとり得る場合は、大きな問題となるので、サイト選択的な分析手法が必要となる。サイト選択的な化学状態分析を実現するために分光回折法を行う。分光回折法は放射光のエネルギー連続可変性と高強度等の特徴を利用して、X線の異常散乱を起こすエネルギーが化学状態により僅かに変化することに着目し、粉末回折とRietveld法による結晶構造分析法を組み合わせることで固体の結晶格子のサイト選択的な非破壊状態分析を行う方法を実現しようとするものである。しかし、今までの粉末分光回折法は、数エネルギー点でほぼ全回折パターンをとるため、長いMachine timeが必要であり、エネルギー点が少ないという欠点がある。そこで、本研究では予めシミュレーションによって、異常散乱に敏感な反射を探し、その少数の反射だけを測定する。その事により1つのエネルギーでの測定時間を大幅に短縮することができ、エネルギー点を多く取ることができるため、さらに精確な化学状態分析ができる。また、サイト選択的なXANESの実現が可能になる。

【分光回折法の原理】原子散乱因子正常部分 ( $f_n$ ) と異常部分 ( $f'$ ,  $f''$ ) を含む。光学定理とKramers-Kronigの関係式から、異常散乱因子  $f'$  と  $f''$  より、X線吸収スペクトルと同様の情報を得ることができる。また、X線回折においては、構造因子の式より、異常散乱因子はサイト選択性があるという利点がある。そして、異常散乱因子は吸収端の近くで大きく変化し、異なる化学状態にある元素は化学シフトを起こすため、吸収端の近くでは異なる化学状態にある元素の異常散乱因子の差は大きくなる。分光回折法ではこの差を利用してエネルギーを変えながら、X線回折によりサイト選択的な  $f'$  と  $f''$  を求めてサイト選択的な化学状態分析を行う。

【RIETANの修正】元のRietveld解析ソフトRIETANは実測パターンから異常散乱因子  $f'$  と  $f''$  を精密化することができないためRIETANを修正した。修正したRIETANは異常散乱因子を精密化できるようになった。

【シミュレーション】本研究のキー・ポイントは予めシミュレーションによって見つけ出された異常散乱に敏感な反射(ピーク)だけを測定して測定時間を大幅に短縮し、より精確なサイト選択的な化学状態分析を可能にすることであ

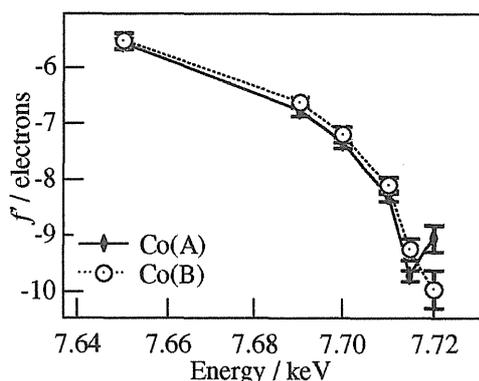


Figure 1.  $f'$  refined from peaks 200, 311, and 400 in the diffraction patterns of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

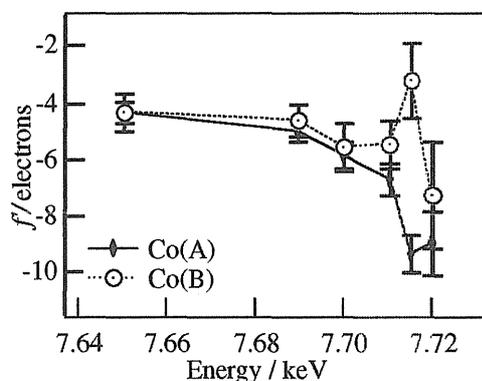


Figure 2.  $f'$  refined from peaks 311, 511 & 333, 440 in the diffraction patterns of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

る。シミュレーションに使用するソフトはRIETANである。方法としては入射X線エネルギーを対象元素の吸収端の下のエネルギーにセットして異なるサイト(例えばAサイトとBサイト)にある対象元素の異常散乱因子を交換する前と後の二つの回折パターンを比較する。比較によって、異常散乱因子の交換に敏感なピークと敏感ではないピークを判別できる。

【実験】測定試料については、通常X線粉末回折法とRietveld精密化によって、結晶の構造パラメーターを決定した。その後、シミュレーションと放射光粉末分光回折実験を行った。入射X線はSi(111)によって単色化され、その分解能は約1 eVである。入射X線の強度はIon Chamberによって記録される。試料の不均一性を除くため試料は面内に回転を行いながら測定を行った。

【結果および考察】例としてCoのK吸収端近くの6エネルギー点で $\text{Co}_3\text{O}_4$ の粉末回折パターンを測定した。同様にFeの吸収端近くの9エネルギー点で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の粉末回折パターンも測定した。測定したパターンから修正したRIETANで精密化された異常散乱因子の実部  $f'$  が求められた。 $f'$ の結果から見ると、(1) AサイトとBサイトの  $f'$

が明瞭に区別できた；(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合，A サイトの  $f'$  が B サイトの  $f'$  より大きい。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の場合，A サイトの  $f'$  が B サイトの  $f'$  より小さい。文献によれば，(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は逆スピネル構造をもって， $\text{Fe}^{3+}$  が A サイトにあり，等量の  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  が B サイトにある。(2)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は正スピネル構造をもって， $\text{Co}^{2+}$  が A サイトにあり， $\text{Co}^{3+}$  が B サイトある。以上より，文献と実験結果のカチオン分布は定性的に一致した。

次に，シミュレーションにより異常分散に敏感なピークを選択する方法について検討を行った。**Fig. 1** に一番強いピーク(311)と二つの散乱因子の交換に敏感なピーク(220, 400)から精密化された結果を示す。この結果は6ピークを用いた結果とほぼ同じであることが判る。よってシミュレーションで選んだ少数のピークからでも  $f'$  を精密化できることが判る。**Fig. 2** に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の一番強いピーク(311)と2つの異常散乱因子の交換に敏感ではないピーク

(511 & 333, 440) から精密化された結果を示す。この場合は6ピークの場合と大きく異なり，誤差も大きくなった。よってピークの選び方の重要性が明らかになった。

【今後の展開】(1)異常散乱因子は格子定数，ピークの非対称性，零点シフト，ピークのプロフィール，配向性などに影響せず，回折ピークの強度のみに影響するので， $2\theta$  をスキャンせず，ピークの積分強度を測定し，多検出器を併用することで，約1万倍のデータ収集効率が期待される。高速コンピューターの利用と第三世代の放射光源を組み合わせることによって，サイト選択性がある XANES の実現をめざす。(2) Rietveld 法と MEM (maximum entropy method) を結合して得られる異常散乱因子の精密化を大幅に増加させる可能性を検討する。

(受付番号 99043)