

氏 名	山 口 耕 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2018 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	Wavelet-Galerkin 法による基本XAFS 方程式の正規化

(主査)

論文調査委員 教授 向山 毅 教授 石黒武彦 助教授 八尾 誠

論 文 内 容 の 要 旨

XAFS (X線吸収端微細構造) から物質内局所構造に関する情報を得るための基礎理論はSayers, Stern, Lytleにより1971年に提案された。その基本方程式に基づいたXAFS解析は現在に至るまで主としてFourier変換により行われている。Fourier変換をXAFS解析に用いるための前提として、基本方程式が波数 k に関するsin関数の和として表されることと、Phase Shiftが波数 k の一次関数であること及び窓Fourier変換が適用可能であるといったことが暗黙に仮定されている。しかし単体結晶に対してさえこれらの仮定はしばしば成り立っておらず窓Fourier変換を用いたXAFS解析では第一般位置以外の情報は大きな誤差を伴う場合が多いことが知られている。他にも基本XAFS方程式を導出する際に使用されている散乱電子の平面波近似と一回散乱近似は定量的予測のためにはしばしば不十分であるといった問題点があることが指摘されている。こうした従来のXAFS解析の抱える問題点の内、前者に関する部分はFourier解析の代わりに線形逆問題の手法を適用することにより大きく改善されることがBabanov等により指摘されている。しかしこの方法はこれまで殆ど使用されておらず、現在でもFourier変換に頼ったXAFS解析が主として行われており、より洗練された多重散乱効果等を考慮した理論に基づくXAFS解析はsimulation的にFEFFなどのプログラムを用いて行われている。

本研究ではこの線形逆問題的手法の一つとして最近発展したWavelet-Galerkin法をXAFS解析に応用し新しい解析方法を開発した。この方法は従来のFourier変換を用いた方法と比較すると、Wavelet変換を用いることで窓関数を用いずにXAFSスペクトルを効率よく解析することが可能であること、Phase Shiftに関する線形性の仮定が不必要なことで、非負動径分布関数を解として出力できるといった特徴を持っている。本稿では問題の複雑化を避けるために単体物質に対する基本XAFS方程式をXAFS現象を記述するために一貫して用いている。今回開発した計算方法ではXAFSスペクトルの k 空間を5次のDaubechies waveletで展開し、 r 空間側はcollocation法により離散化することで拘束条件の考慮を簡単にしている。離散化により得られた基本XAFS行列方程式にLandweber-Friedman-Biary逐次正則化法を適用して近似解を求めている。Landweber-Friedman-Biary逐次正則化法を適用するサイクル毎に近似解の負部分を除去することで動径分布関数に関する拘束条件が考慮されている。

今回開発した計算手法をテストするためにモデル計算として銅のモデルXAFSスペクトルが使用されている。このモデルスペクトルは銅の動径原子分布関数に近似したモデル銅動径分布関数を仮定し、これを離散化基本XAFS方程式に入力することで生成している。基本XAFS方程式を離散化する際のwaveletのスケール及び k 空間のレンジを変えて種々の条件で計算を行い、出力される解の精度の依存性を調べている。またノイズを付加した場合の計算も行われている。このモデル計算により、モデルスペクトルを用いた場合には1つのスケールのwavelet空間のみで近似された粗い小さいカーネルを用いた場合でも限られた範囲の動径分布関数を復元するには十分利用できることを示している。また入力スペクトルの k レンジを狭めると一般に全ての範囲にわたって動径分布関数解が歪められるが、ピーク位置は比較的に安定で歪みが少ないことも示している。実験で観測された銅のK吸収端XAFSスペクトルに対しても試験的な計算を行っているが、この場合は基本XAFS

方程式による理論と実験がかなり異なったスペクトルを与えるため第3殻までのピーク位置に関してしか正しい情報を復元できていない。ただこういった場合にも安定な収束解が得られることが示された。

結論として本論文で開発した方法が基本XAFS方程式に基づくXAFS解析に有効であることが述べられている。しかし実験スペクトルに適用してピーク位置のみならず振幅やピーク幅等についても正確な復元を行うには、さらに高精度な多重散乱や球面波近似を含むXAFS理論式に基づいた解析手法を開発する必要があることも指摘されている。

論文審査の結果の要旨

凝縮系物質のX線吸収端に希ガス原子等には無い振動構造が見られ、これが隣接原子からの散乱電子波との干渉によるものであるということは既に1930年代には知られていたが、1970年代になってスペクトル中の振動部分を抽出したものと励起原子近傍の局所構造パラメータを関連付ける理論式をSayers, Stern, Lytleが提出したことからXAFS (X線吸収端微細構造) 解析という分野が生まれることになった。現在このXAFS解析の分野で使われている理論はSayers等の基本XAFS方程式と呼ばれる励起電子の隣接原子による一回散乱に基づいたものか、それらを高精度化した多重散乱に基づいたものとなっており、いずれにしても励起電子の散乱という描像で現象を記述することが主流になっている。

これらの理論式は励起原子付近の局所構造を変数としてX線吸収端スペクトルの振動部分を与えるという形になっているために、実際のスペクトルから局所構造を予言するという実験的応用に直接使用できる形には書かれていない。そのためSayersにより1970年代にPhase Shiftの線形k依存性を仮定した上でのFourier変換による基本XAFS方程式の解法が提案され現在に至るまで広く使われている。しかしこの仮定はしばしば成立せずFourier変換による方法を適用する際の難点となっている。基本XAFS方程式よりも高精度な多重散乱理論に基づくXAFS解析では求めるべき構造パラメータが多すぎることもあって、シミュレーション的に観測スペクトルと理論スペクトルをフィッティングするといった場当たりの方法しか現状では行われていない。最近第三世代の放射光施設の建設や実験技術の進歩により高精度、広範囲のXAFSスペクトルの測定が可能となり、新しい解析手法の開発が期待されている。本研究はこうした欠点を解消するための第一歩として、Babanov等により提案された線形逆問題として基本XAFS方程式を解く方法を、最近提案されたwavelet-Galerkin法によって発展させたものである。

線形逆問題の手法の特徴として拘束条件下での最適解を見出せる点があり、本研究でも示されているとおり理想的スペクトルに対してはFourier解析に頼るよりもはるかに満足な近似解が与えられる。本研究で取り上げたWavelet-Galerkin法によるDaubechies waveletとLandweber-Friedman-Bialy逐次法を用いた正則化では効率よくスペクトルを離散化できることが示されている。またノイズを付加した場合とノイズなしの場合について銅のK吸収端XAFSモデルスペクトルに対する解を求め本研究で開発した方法の有効性を評価している。モデルスペクトルに関しては殆ど正確な動径分布関数を少数のWavelet基底関数を用いて求められることが示されている。

以上のように本研究は従来から用いられているFourier変換によるXAFS解析法の欠点を明らかにし、それに代わる新しい有効な方法としてwavelet-Galerkin法を用いた線形逆問題の手法を開発するとともに、理論スペクトルに対する有効性と実験観測スペクトルに適用した場合の問題点についての評価を行い、こうした手法のXAFS解析への応用の可能性に関する重要な知見を得ている。これはより定量的な多重散乱理論に基づくXAFS解析法を開発する際に活用できると考えられる。よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認められる。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心としこれに関連した研究分野について試問した結果、合格と判定した。